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

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

Gaston Bachelard

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

I. Introduction

Les premiers complexes imido alkylidène au molybdène actifs pour la métathèse ont été synthétisés en 1987.¹ L'intensification des recherches² a conduit au développement des complexes monoalkoxy/aryloxy pyrrolure³ (MAP) du type Mo(NR)(CHR')(Pyr)(OR''), où Pyr est un ligand dérivé du pyrrole et OR'' un ligand alkoxy ou aryloxy. Des études théoriques⁴ ont montré que les catalyseurs Mo(NR)(CHR')(X)(Y) dissymétrique ($X \neq Y$) portant des ligands aux propriétés électroniques opposées présentaient une réactivité accrue pour la métathèse des oléfines. Les complexes MAP portant des ligands alkoxy stériquement encombrés se sont avérés très actifs pour la métathèse asymétrique (AROM, ARCM,...) et Z-sélective des oléfines,⁵ ainsi que pour l'éthénolyse.⁶

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A. Synthèse et caractérisation du complexe

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

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

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

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

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

¹¹ Voir Chapitre II.

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

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



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

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

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

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

longueur de la liaison B–O ne varie pas de façon notable par rapport à l'acide borinique (1.367 Å),⁹ le complexe **1** présente une liaison Mo–O plus longue (1,956(2) Å) que celles décrites par Cole et ses collègues (1,870(5) – 1,9089(16) Å)⁹ ou pour le complexe MAP correspondant (1,9145(10) Å).^{3a} Ces observations sont en accord avec une possible délocalisation des électrons de l'oxygène vers le bore. La courte distance observée entre le bore et le molybdène (3,033 Å), due à un angle Mo–O2–B3 réduit (131,4(1)°), permet de supposer que le bore pourrait interagir avec la sphère de coordination du molybdène (somme des rayons de Van der Waals Mo/B = 3.80 Å),¹⁵ stimulant ainsi l'activité du complexe pour la métathèse.

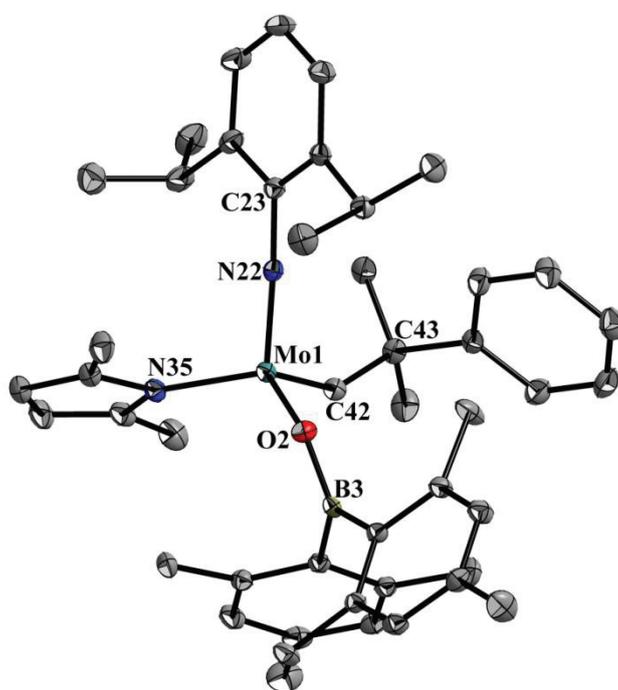


Figure 1. ORTEP du complexe Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OB(Mes)₂) (**1**). Niveau de probabilité des ellipsoïdes thermiques : 30 %. Dans un souci de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas affichés. Longueurs de liaisons notables (Å): Mo–N22 = 1,726(2), Mo–N35 = 2,024(2), Mo–C42 = 1,875(2), Mo–O2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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

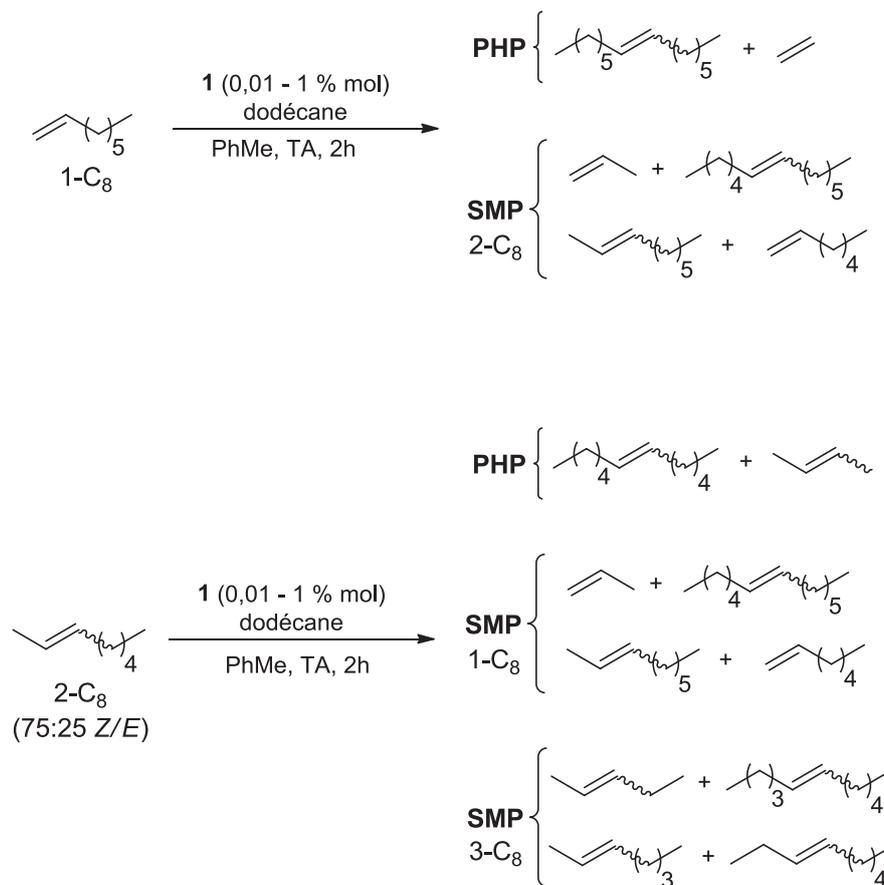


Schéma 2 : Réactions de métathèse observées, produits primaires et secondaires

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

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

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

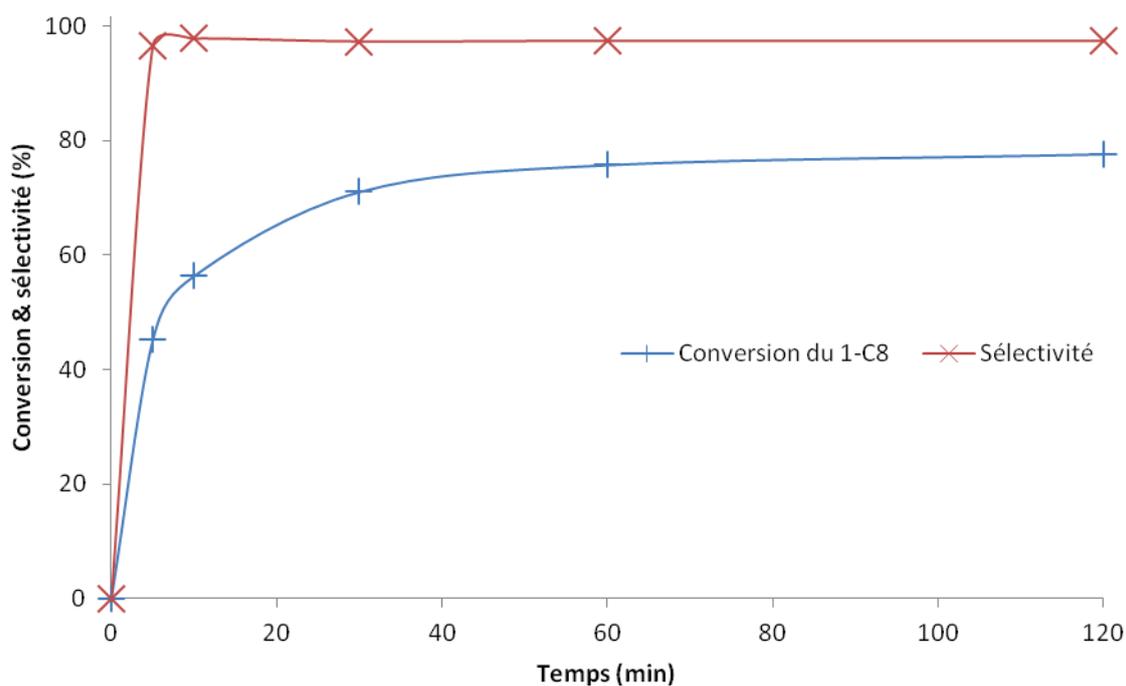


Figure 2. Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)

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

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

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

^a Conditions expérimentales: dodécane (étalon interne), 0,5 mL de toluène sec, 1 atm, 2h, n(oléfine) = 13 mmol.

^b Valeurs en % mol déterminées par analyse GC et calculs (voir Partie Expérimentale). ^c Pour le 1-C₈: pourcentage de 2-C₈; pour le 2-C₈: pourcentage de 3-C₈ après 2h. ^d Sélectivité pour les produits d'homométathèse primaire. ^e Isomères Z/E non distinguables pour cause de recouvrement des pics en GC. ^f Essai réalisé dans le 1-C₈ pur.

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

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

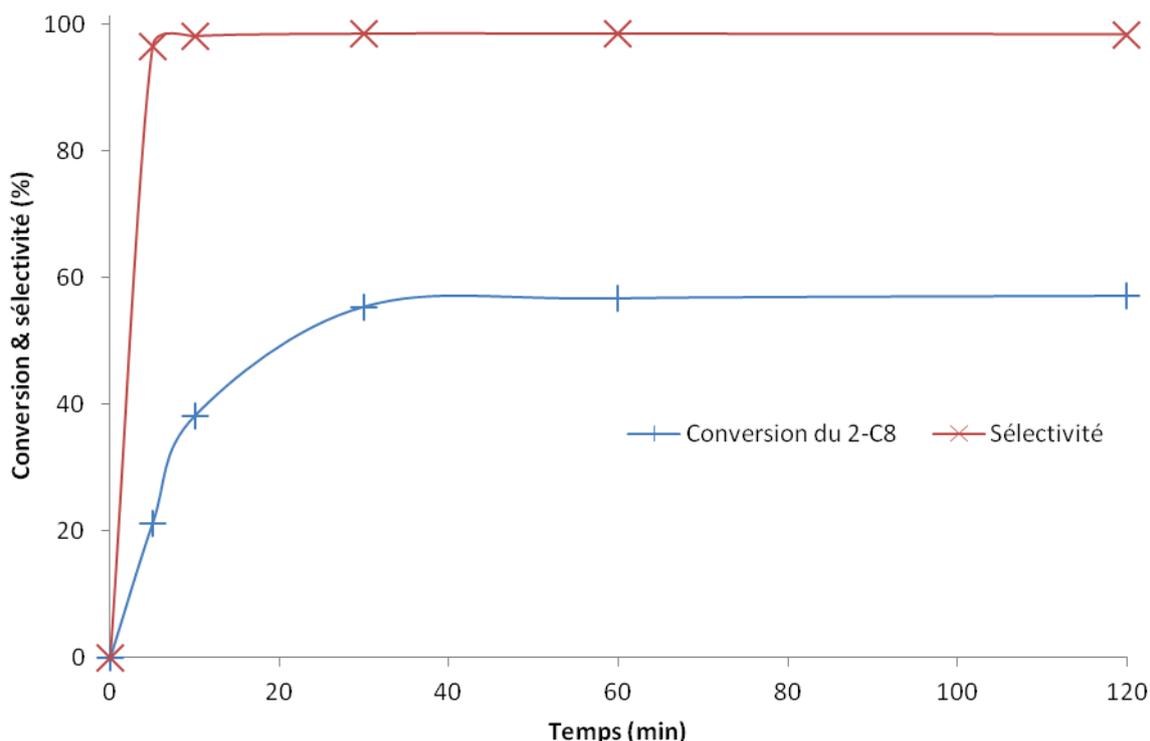


Figure 3. Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)

III. Généralisation du concept à d'autres acides boriniques

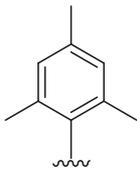
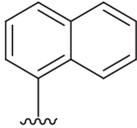
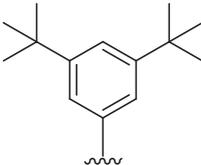
A. Synthèse et caractérisation des complexes

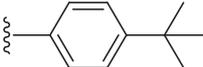
Les nouveaux complexes MBP ont été synthétisés in situ à partir de différents acides arylboriniques préalablement préparés.¹⁹ Le précurseur bispyrrolure Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ a été dissout dans le C₆D₆ et la solution refroidie à -35 °C. Les acides arylboriniques ont ensuite été additionnés pour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

¹⁹ Voir Chapitre II.

du précurseur bispyrrolure ($H_\alpha = 13,30$ ppm) et l'apparition d'un nouveau signal typique d'un carbène ont été suivis par RMN ^1H (Tableau 2). Pour tous les complexes synthétisés, l'analyse des spectres RMN ^1H a révélé que la réaction n'évoluait plus après 24h. Sans surprise, la réaction de l'acide bis(mésityl)borinique avec le précurseur a conduit au complexe **1**, précédemment décrit ($H_\alpha = 11,56$ ppm), avec une conversion totale (Tableau 2, entrée 1). Des traces du précurseur bispyrrolure ont été détectées (singulet à 13,30 ppm en RMN ^1H) lors de la synthèse de **2** par addition de l'acide bis(naphtyl)borinique, même après prolongation de la réaction ou chauffage de la solution à 50 °C (Tableau 2, entrée 2). La réaction du bispyrrolure avec les acides bis(3,5-ditBuPh)borinique et bis(p-tBuPh)borinique a conduit aux complexes **3** ($H_\alpha = 12,41$ ppm) et **4** ($H_\alpha = 12,29$ ppm) attendus avec 60 % et 50 % de conversion, respectivement (Tableau 2, entrée 3-4). L'analyse *in situ* par RMN ^1H a permis d'observer l'apparition de signaux à 11,71 ppm, 12,41 ppm et 12,29 ppm pour les complexes **2**, **3** et **4**, respectivement. Ces déplacements chimiques correspondent bien à la formation de nouveaux carbènes. Les espèces **2-4** et le précurseur bispyrrolure ayant des propriétés physico-chimiques similaires, toutes les tentatives d'isolement de ces nouveaux complexes ont conduit à la dégradation du mélange.

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

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

4		4	50	12.29
---	---	---	----	-------

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

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

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

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

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

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

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

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

IV. Conclusion

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

V. Partie Expérimentale

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

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

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

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

²⁰ Voir Chapitre III, partie II.

²¹ Voir Chapitre II.

²² Voir Chapitre III, partie expérimentale

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Métathèse de l'octène-1

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

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

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

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

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

- Métathèse de l'octène-2

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

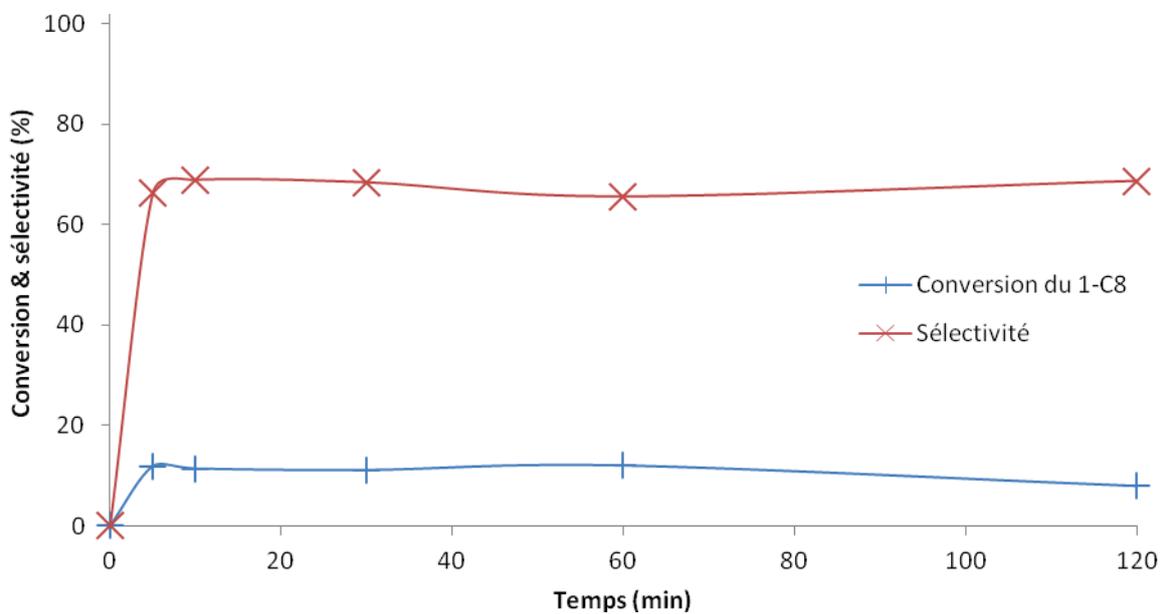
$$\text{Produits d'homométathèse primaire / PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{12}}}{n_{C_8} + 2 \sum n_{C_{9-14}}} \times 100$$

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

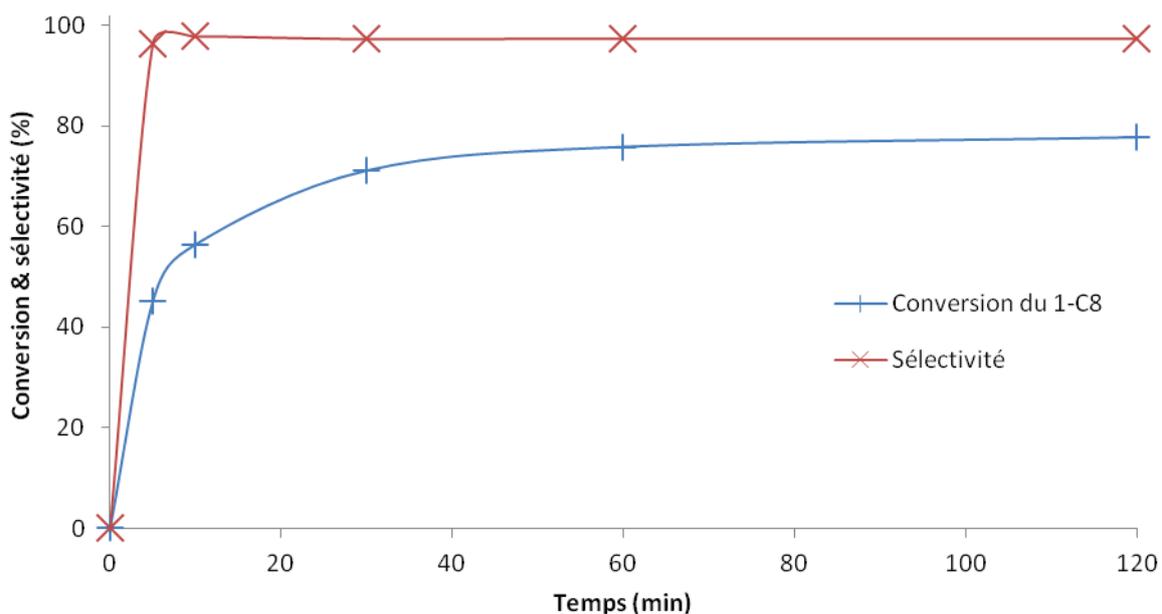
$$\text{Sélectivité PHP (\%)} = \frac{2n_{C_{14}}}{n_{C_8\text{isomères}} + n_{2C_8\text{consommé}}} \times 100$$

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

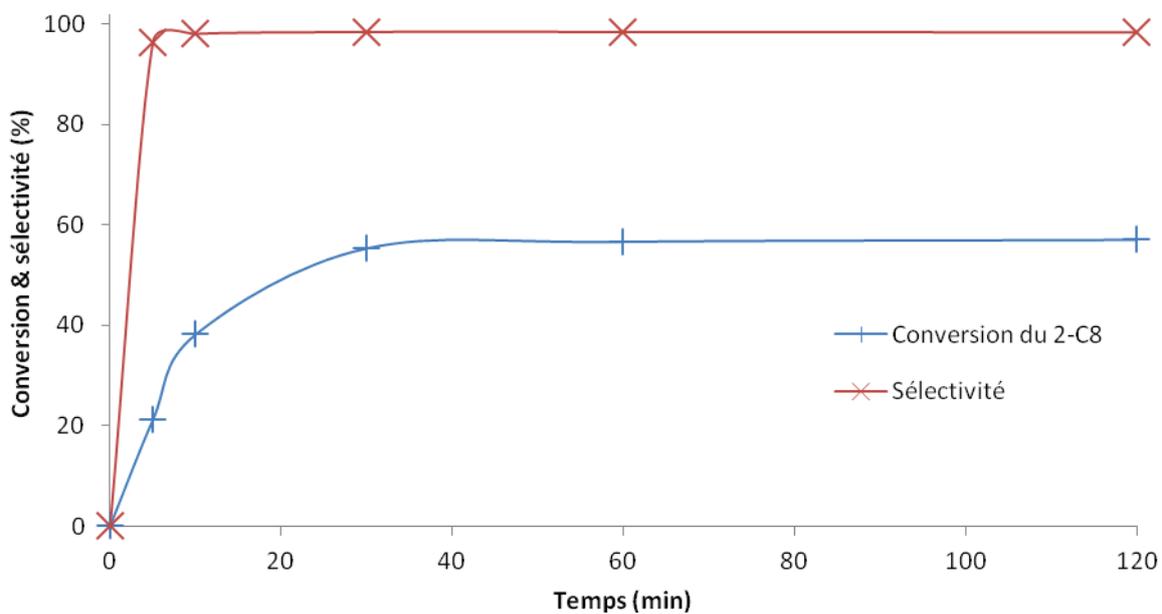
Profil d'évolution de la conversion et de la sélectivité pour la métathèse du 1-C₈ et du 2-C₈ par les complexes 1, 2, 3 et 4



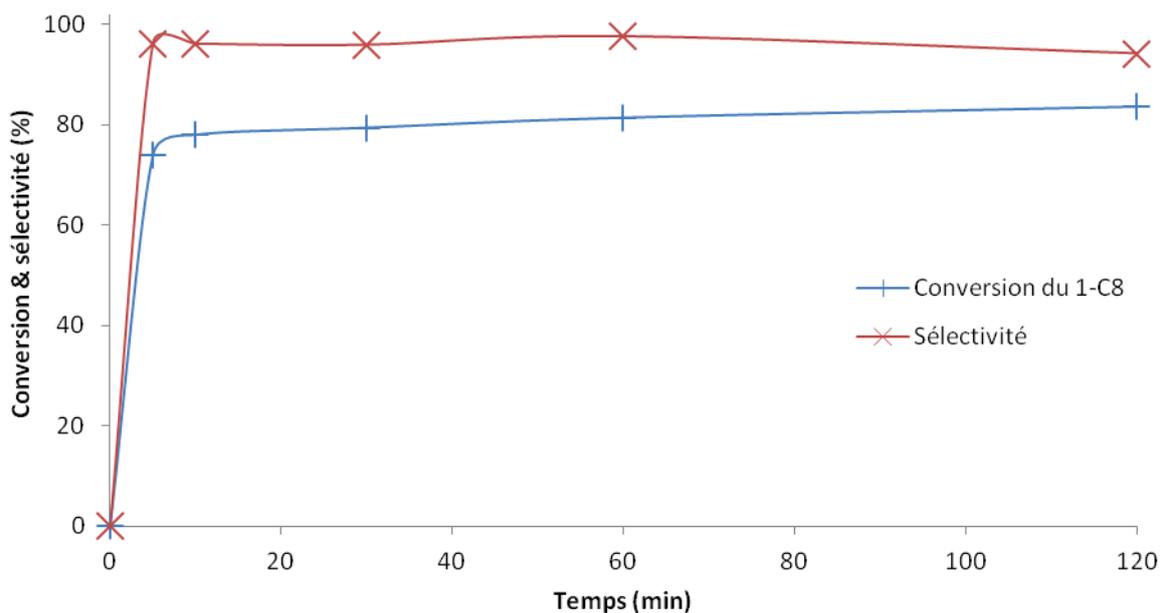
Courbe 1 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,01 % mol de **1** (25 °C)



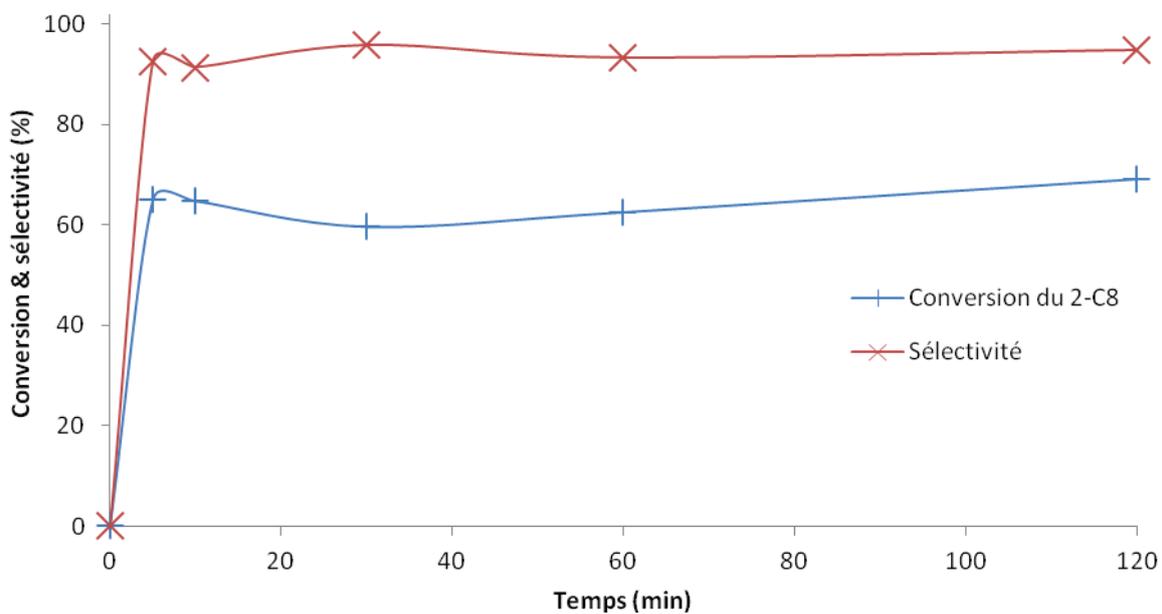
Courbe 2 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)



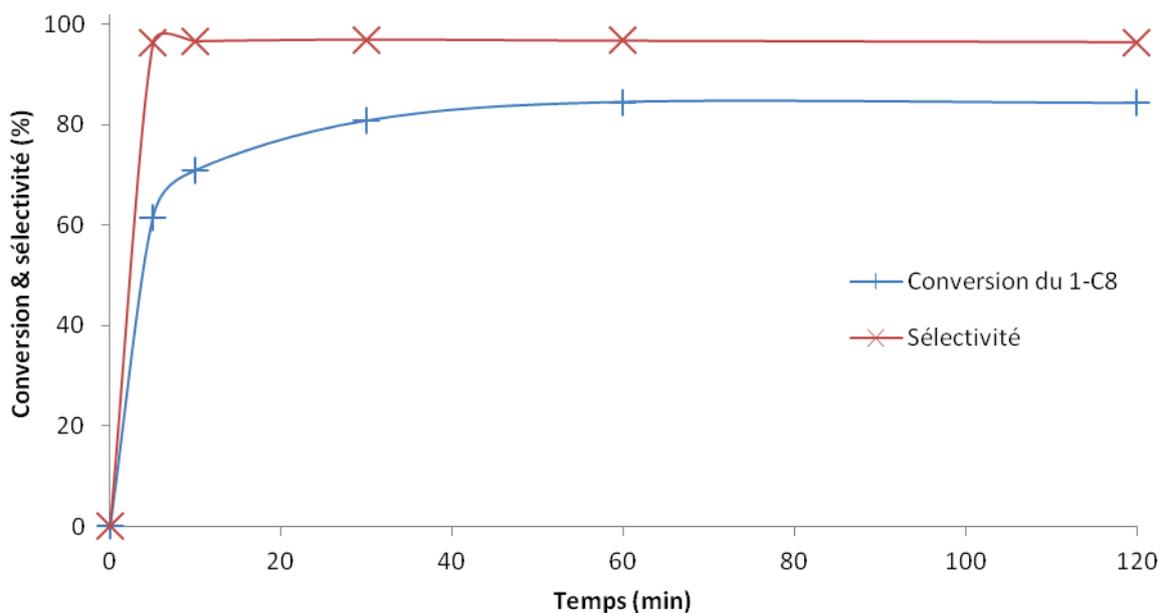
Courbe 3 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)



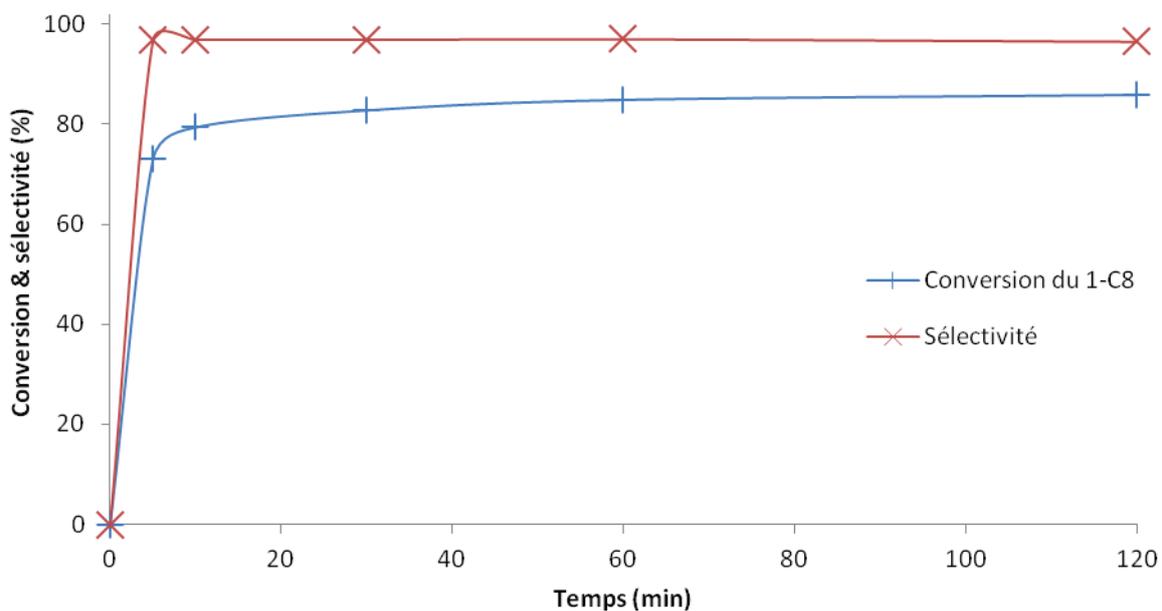
Courbe 4 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 1 % mol de **1** (25 °C)



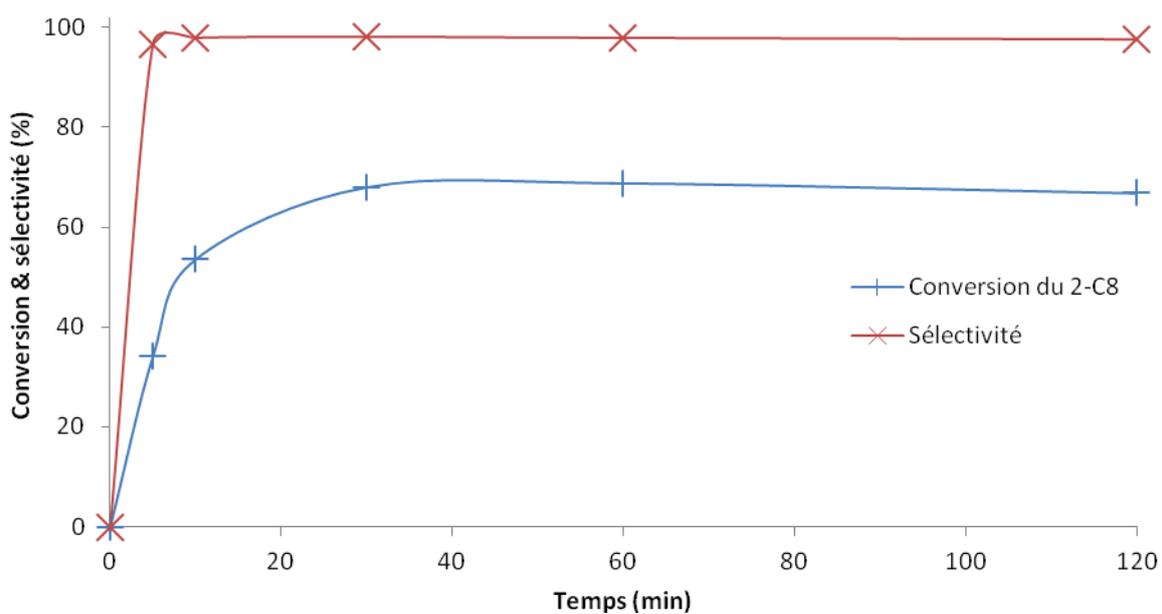
Courbe 5 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 1 % mol de **1** (25 °C)



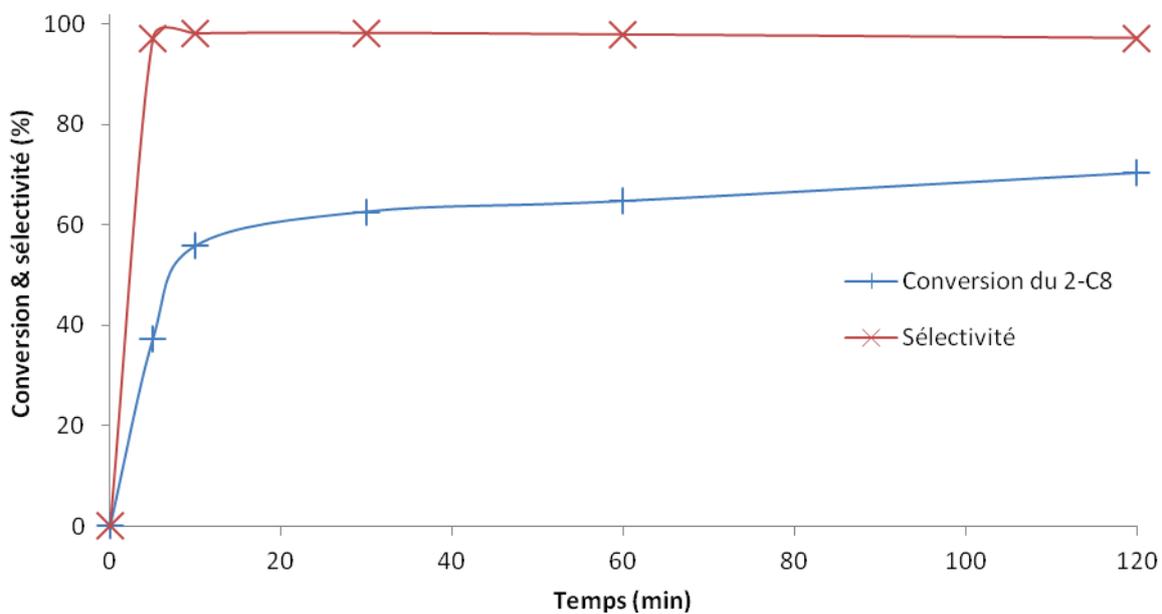
Courbe 6 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (40 °C)



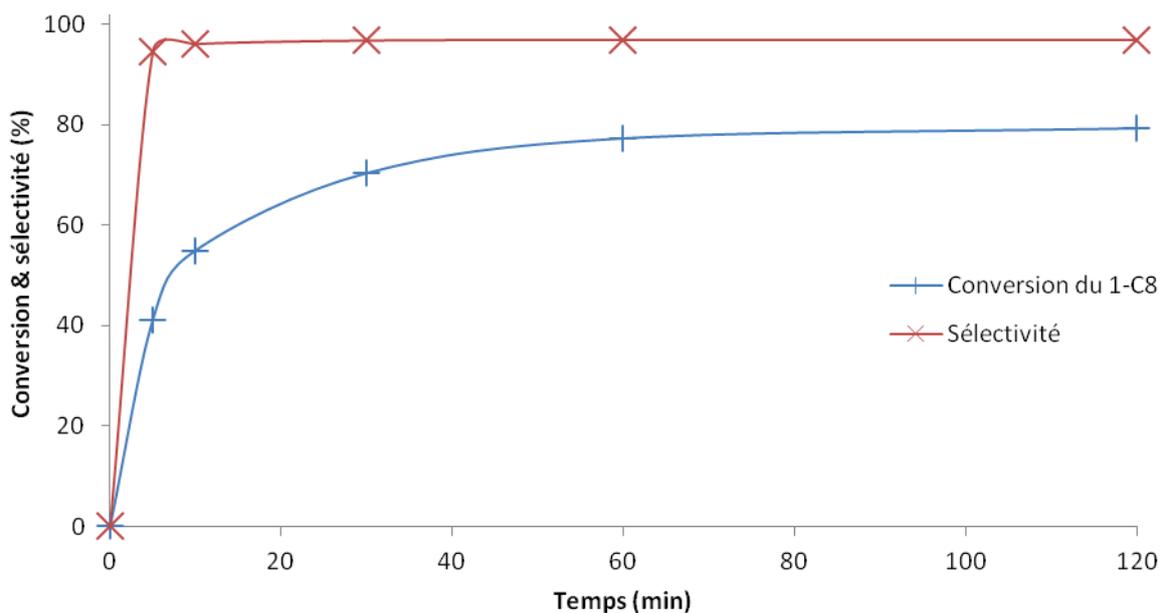
Courbe 7 : Suivi cinétique de la métathèse du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (70 °C)



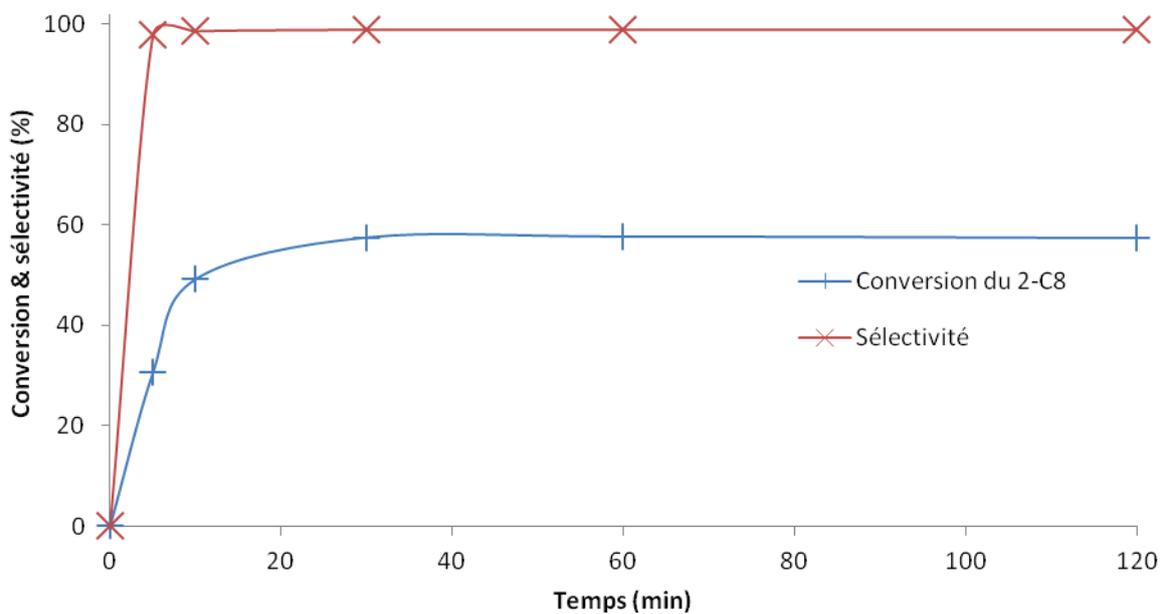
Courbe 8 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (40 °C)



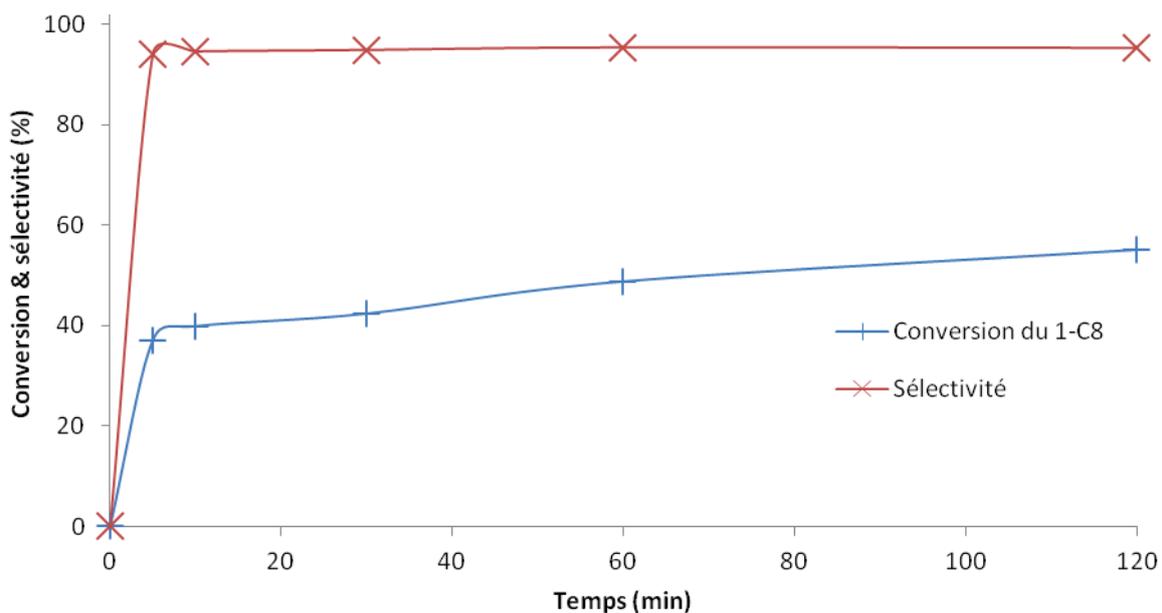
Courbe 9 : Suivi cinétique de la métathèse du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (70 °C)



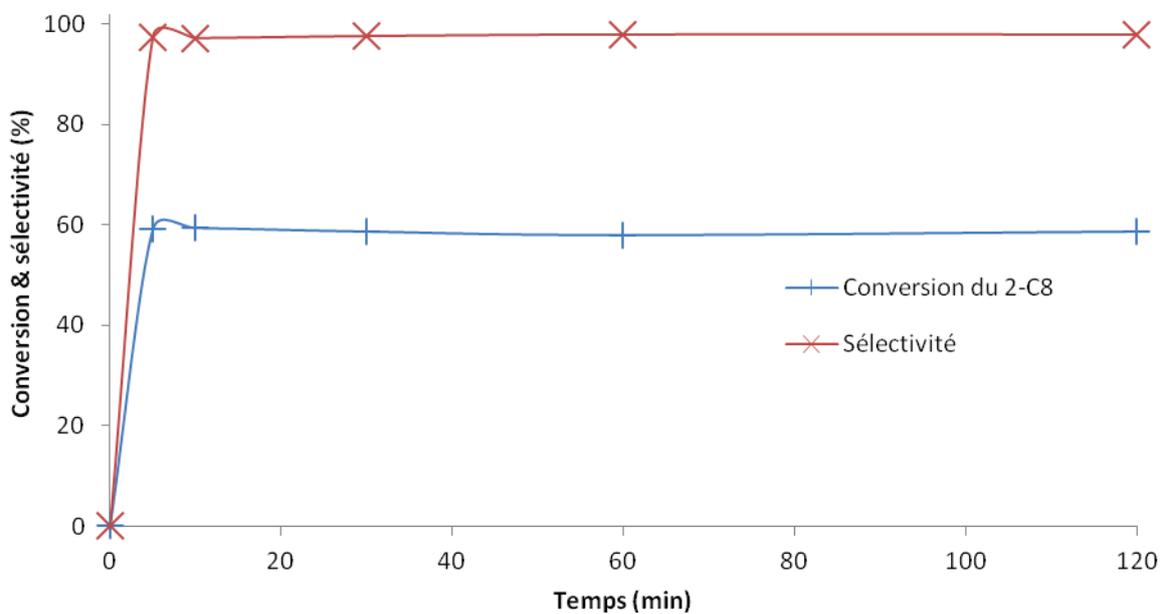
Courbe 10 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **1** (25 °C)



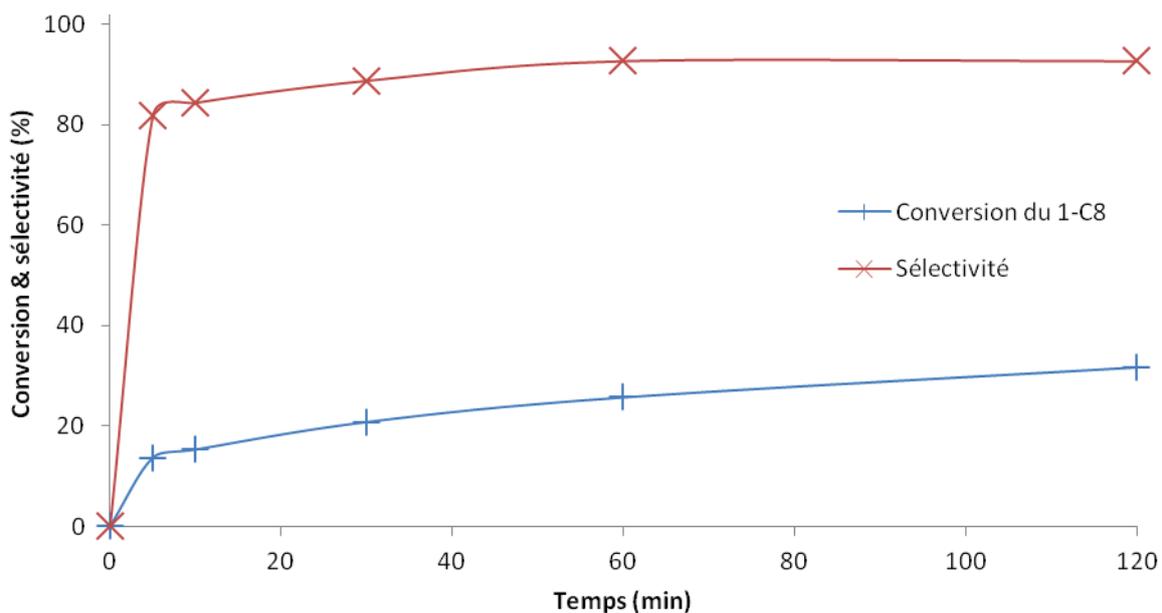
Courbe 11 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C₈ avec 0,1 % mol de 1 (25 °C)



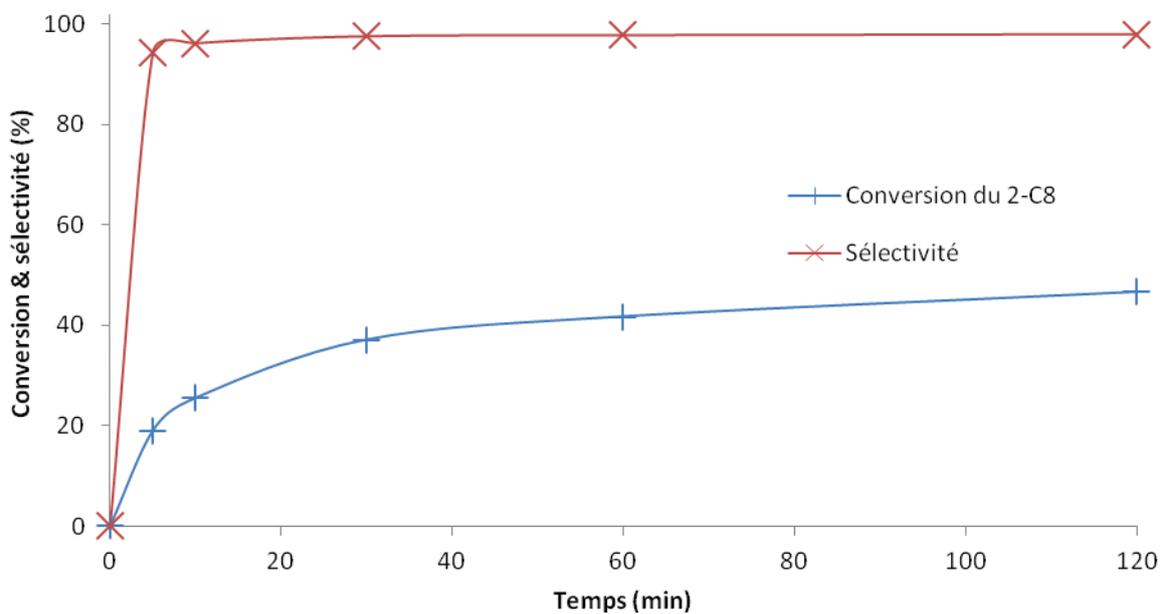
Courbe 12 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de 2 (25 °C)



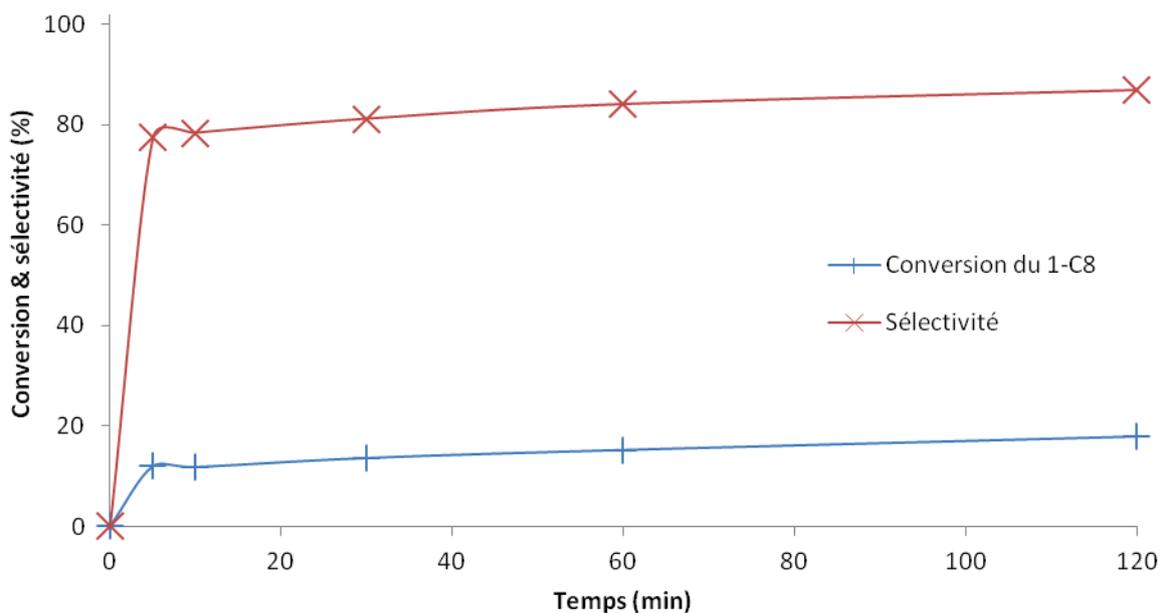
Courbe 13 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **2** (25 °C)



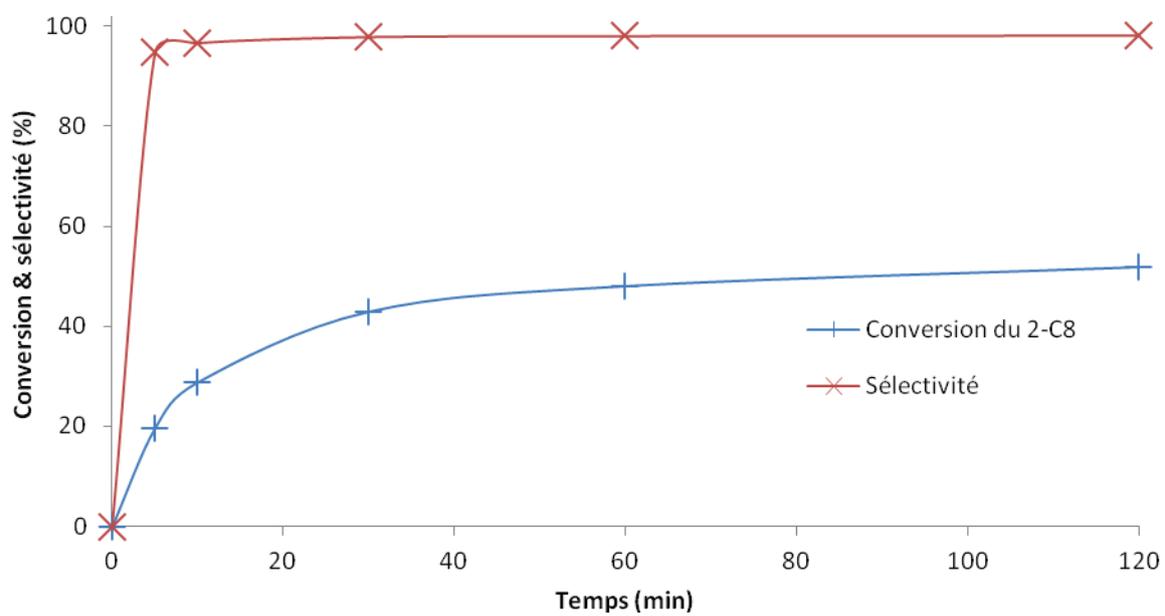
Courbe 14 : Suivi cinétique de la métathèse *in situ* du 1-C₈ avec 0,1 % mol de **3** (25 °C)



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



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

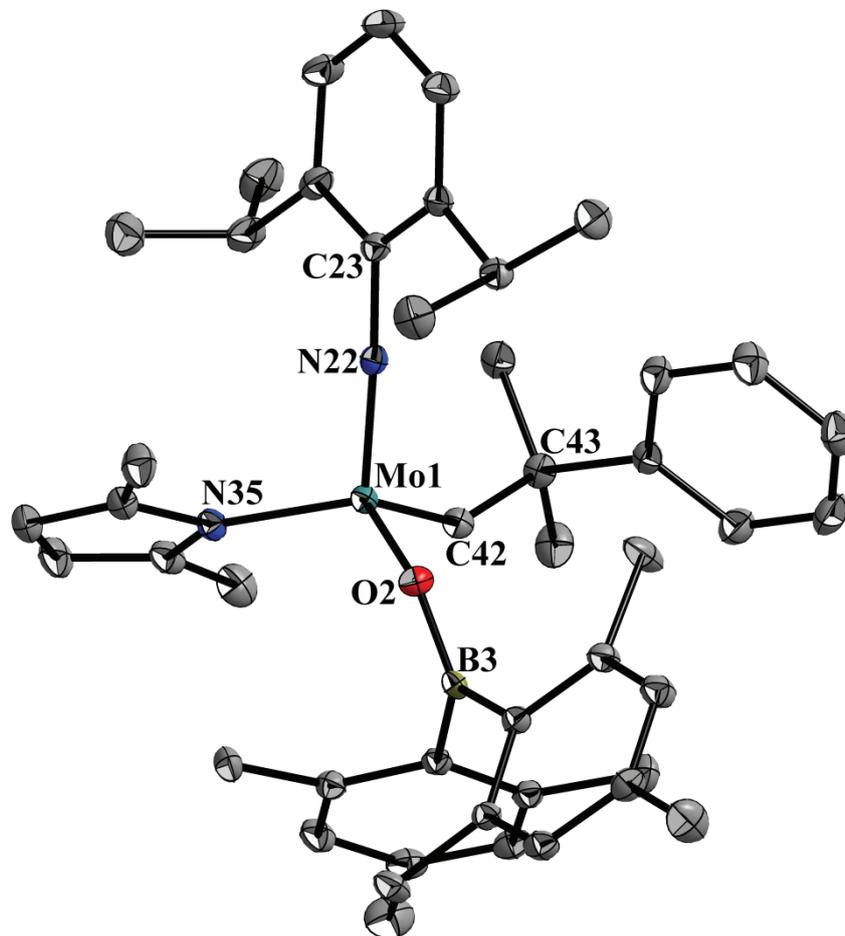


Courbe 17 : Suivi cinétique de la métathèse in situ du 2-C₈ avec 0,1 % mol de **4** (25 °C)

Données DRX et détails de l'affinement pour le Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)(OB(Mes)₂) 1

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

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



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