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

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

Albert Einstein

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

I. Introduction

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

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

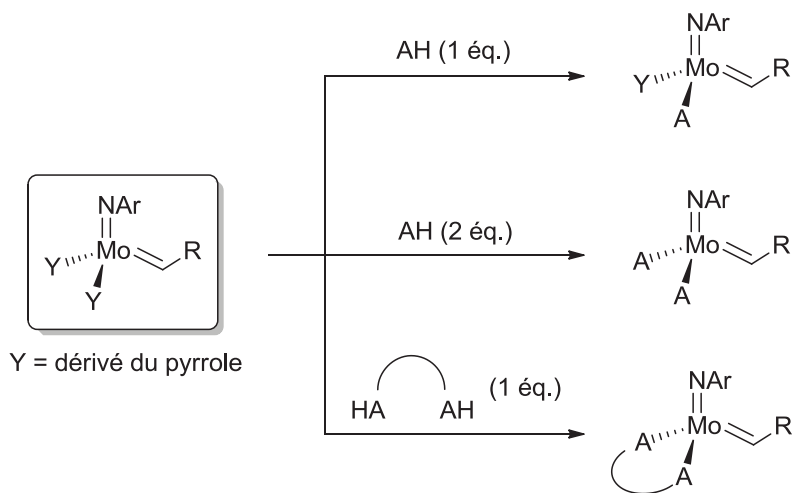


Schéma 1 : Synthèses de complexes de métathèse au molybdène à partir d'un précurseur bispyrrolure

¹ Schaverien, S. C.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2771.

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

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

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

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

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

II. Stratégie de synthèse et préparation du précurseur bispyrrolure

A. Les différentes voies de synthèse

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

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

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

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

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

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

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

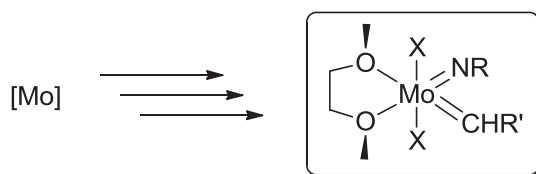


Tableau 1 : Intermédiaires $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHR})(\text{X})_2(\text{dme})$ décrits dans la littérature

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

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

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

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

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

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

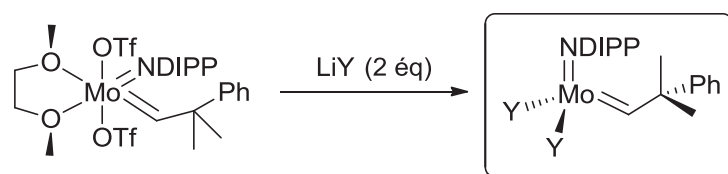
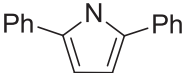


Tableau 2 : Principaux précurseurs des complexes de métathèse accessibles à partir du Mo(NDIPP)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂(dme)

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

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

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

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

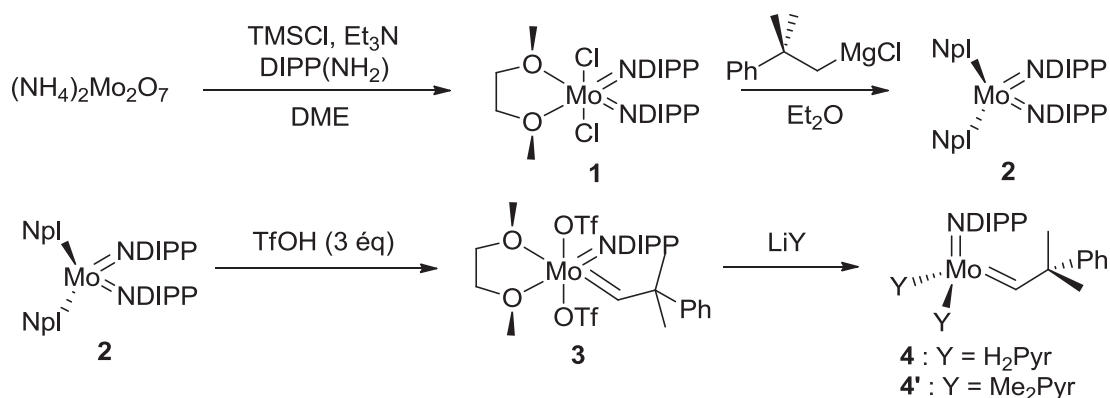


Schéma 2 : Schéma de la synthèse retenue

B. Préparation et caractérisation du complexe

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

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

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

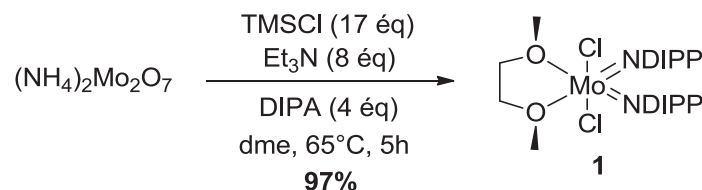


Schéma 3 : Préparation du complexe **1** à partir du $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

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

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

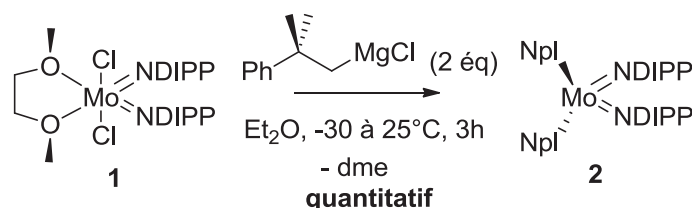


Schéma 4 : Synthèse du composé **2** par addition magnésienne

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

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

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

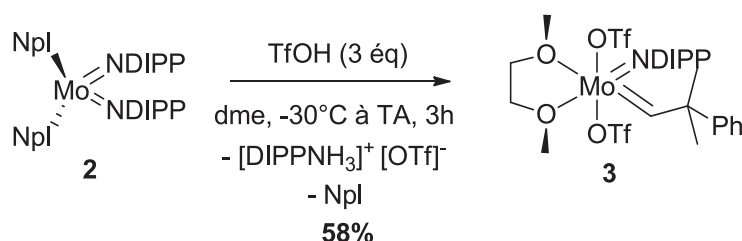


Schéma 5 : Préparation du complexe carbénique **3** par α -abstraction en milieu acide

La dernière étape consiste à mettre le complexe bistriflate **3** en présence de dérivés lithiés (2 équ.) dans l'éther diéthylique à -30 °C pour conduire aux précurseurs bispyrrolures correspondants. La littérature décrit une procédure type qui consiste en l'addition du lithien solide préalablement synthétisé¹³ sur le complexe bistriflate **3**.³ L'addition de H₂PyrLi ou de Me₂PyrLi (2 équ.) à une solution de **3** à -30 °C selon ce mode opératoire n'a pas permis d'observer la formation des complexes bispyrrolure attendus.

L'utilisation d'une procédure non décrite dans la littérature, consistant en l'addition de **3** sur une solution à -30 °C de PyrLi (préparée *in situ* par addition de *n*-BuLi sur le pyrrole) en boîte à gants, a permis d'observer la formation du complexe **4** par RMN ^1H après 30 minutes de réaction (Schéma 6). Cependant, toutes les tentatives d'isolement de **4** ont conduit à la dégradation du mélange. En revanche, le complexe **4'** (portant des ligands Me₂Pyr) a pu être

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

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

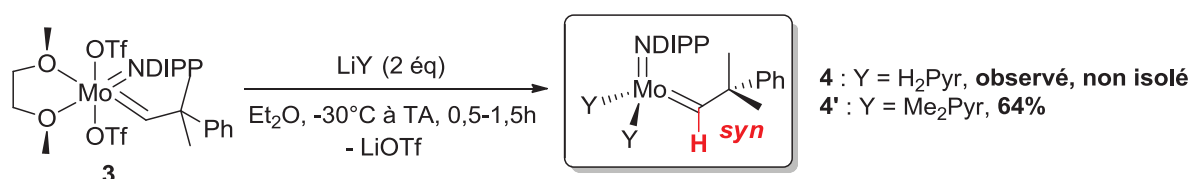


Schéma 6 : Synthèse des complexes bispyrrolure **4** et **4'** via l'addition de dérivés lithiés sur **3**

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

¹⁴ Voir Chapitre I, partie III.A.1

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

A. Le molybdène en RMN

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

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

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

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

B. Calibrage des impulsions

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

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

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

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

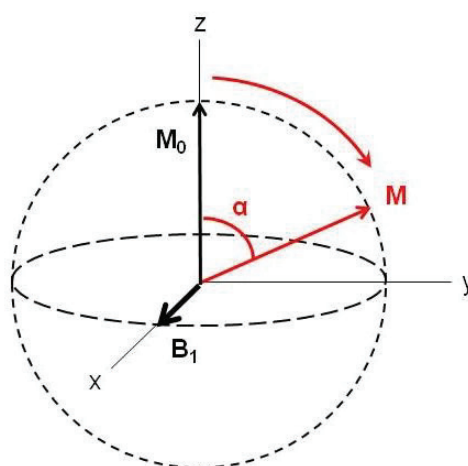


Schéma 9 : Illustration de l'effet du champ radiofréquence B_1 sur l'aimantation M_0

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

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

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

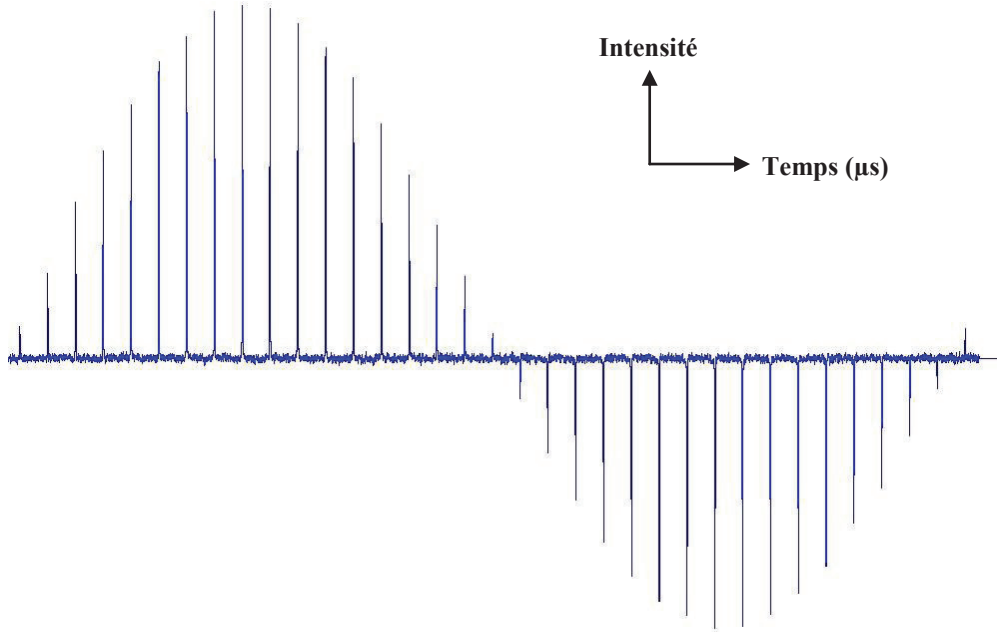


Figure 1. Courbe de calibration pour une puissance de 0 dB (Na_2MoO_4 2M dans le D_2O , incrémentation : 2 μs , 35 incrémentations)

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

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

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

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

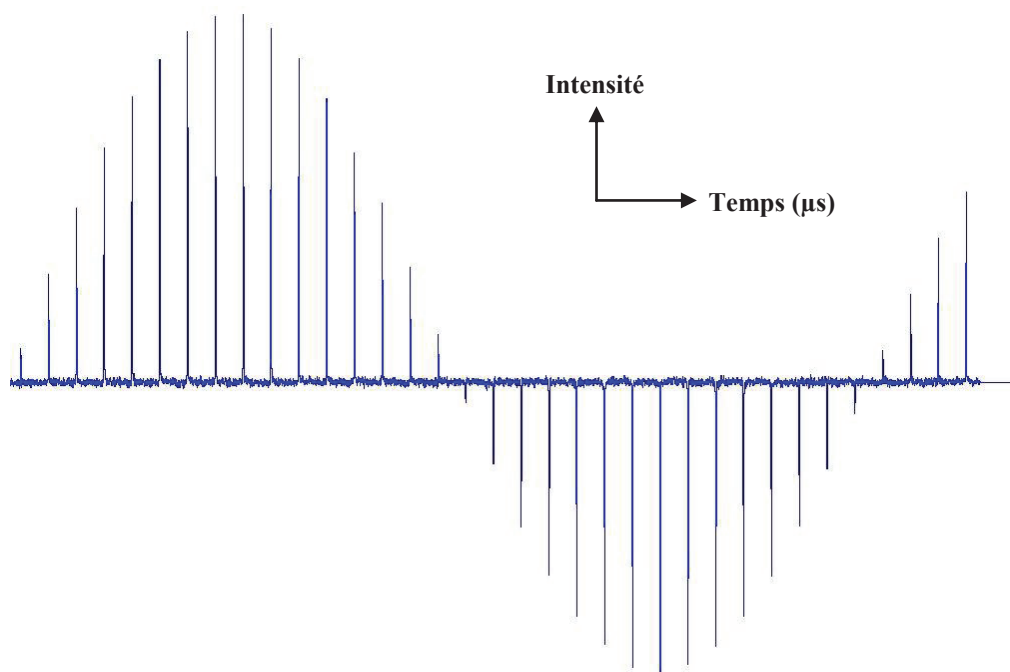


Figure 2. Courbe de calibration pour une puissance de -2 dB (Na_2MoO_4 2M dans le D_2O , incrémentation : 2 μs , 35 incréments)

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

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

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

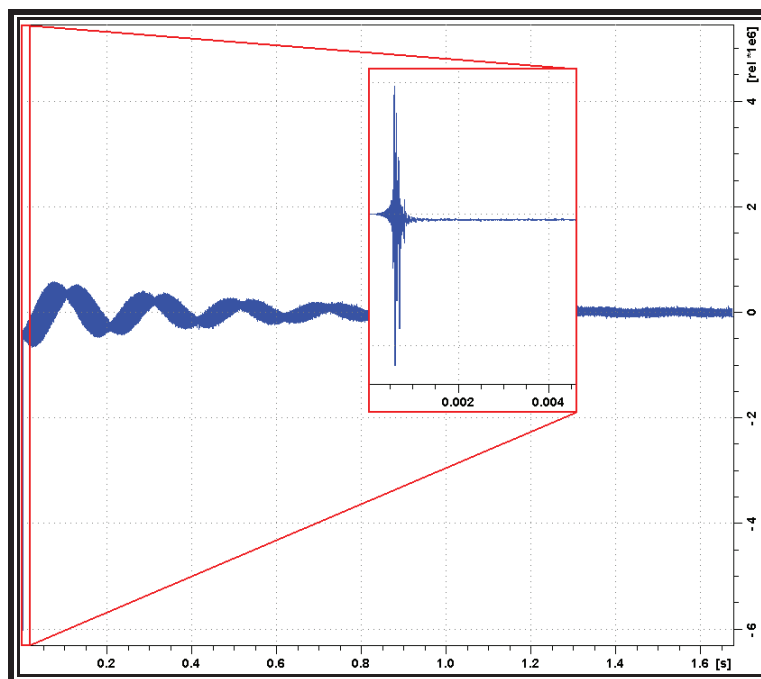


Figure 3. Agrandissement du signal parasite de la FID du Na_2MoO_4

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

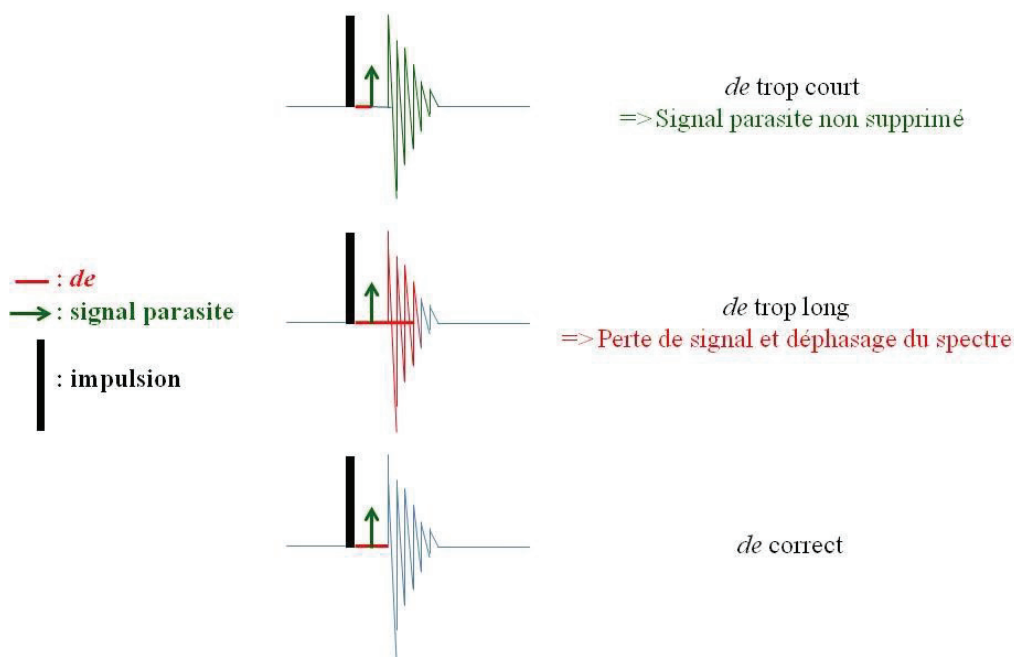


Schéma 10 : Les différents délais de pré-scan possibles et leurs effets sur l'acquisition du signal

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

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

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

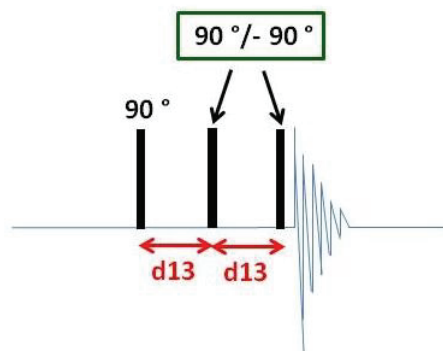


Schéma 11 : Séquence d'impulsions « aring »

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

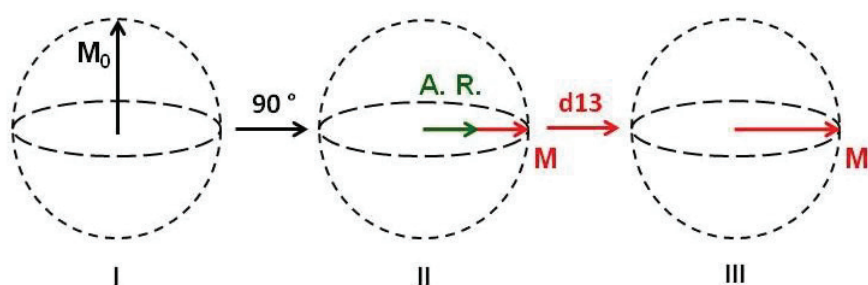


Schéma 12 : Effet de la première impulsion 90° de la séquence « aring » sur l'aimantation M_0

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

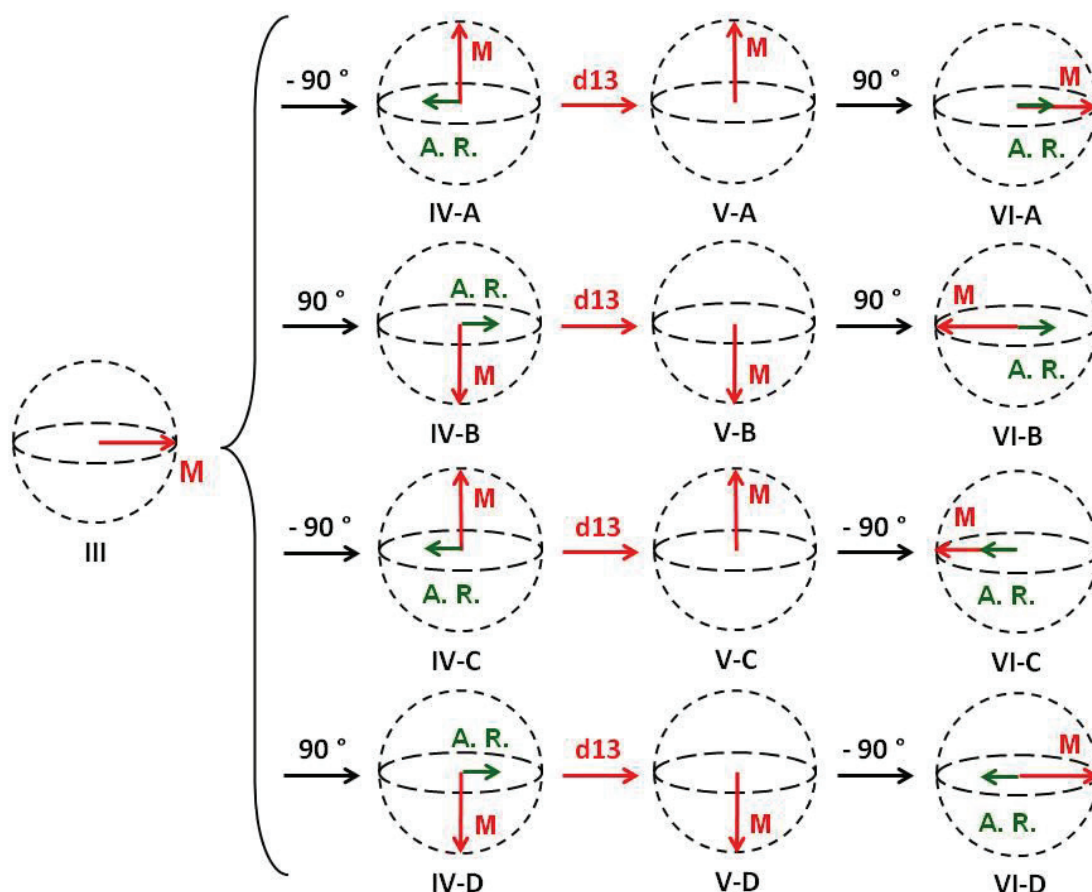


Schéma 13 : Effet de l'alternance $90^\circ/-90^\circ$ des impulsions sur l'aimantation M_0

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

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

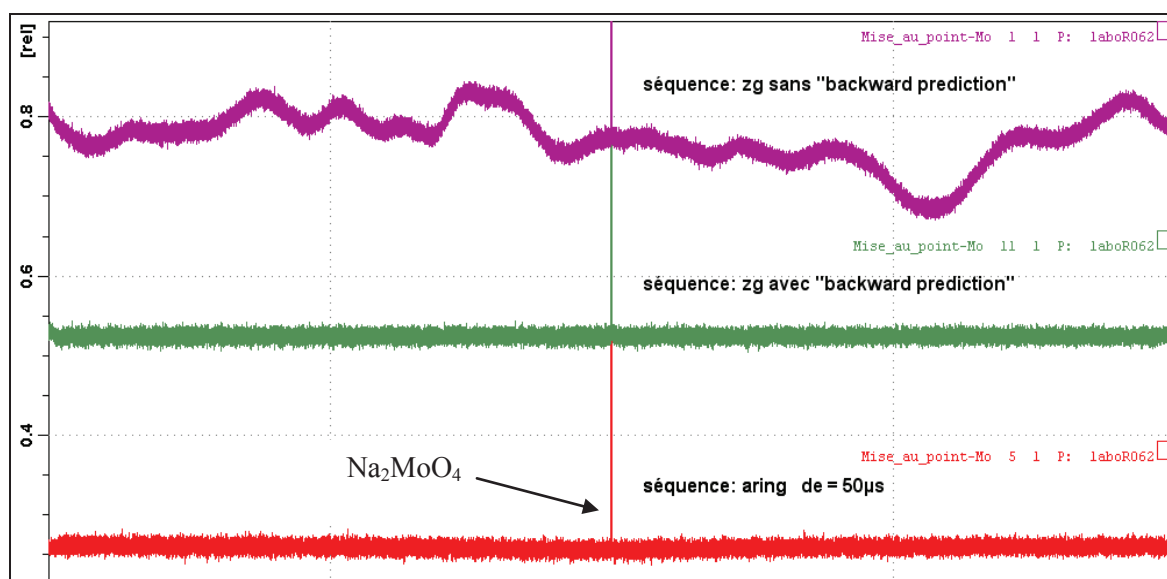


Figure 4. Comparaison des effets de la prédiction linéaire et de la séquence « aring » optimisée sur le signal (produit : Na_2MoO_4)

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

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

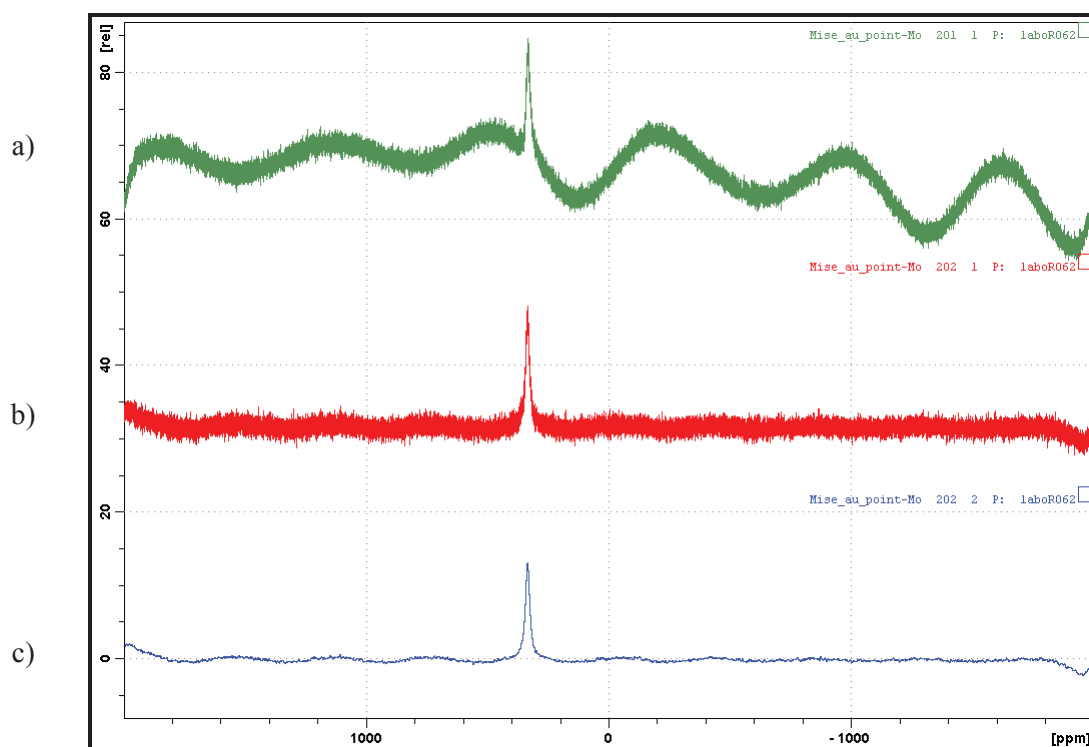


Figure 5. Comparaison des effets de la fonction d'apodisation sur le signal (produit : $\text{Mo}(\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$). a) séquence aring sans prédiction linéaire. b) séquence aring avec prédiction linéaire, $lb = 1\text{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

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

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

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

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

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

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

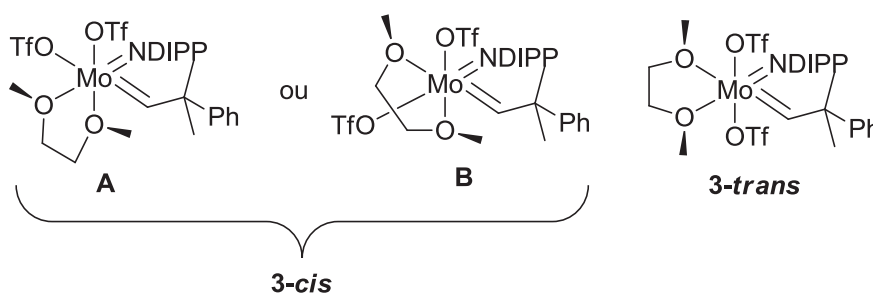


Schéma 14 : Isomères **3-cis** et **3-trans** du complexe $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{dme})$

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

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

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

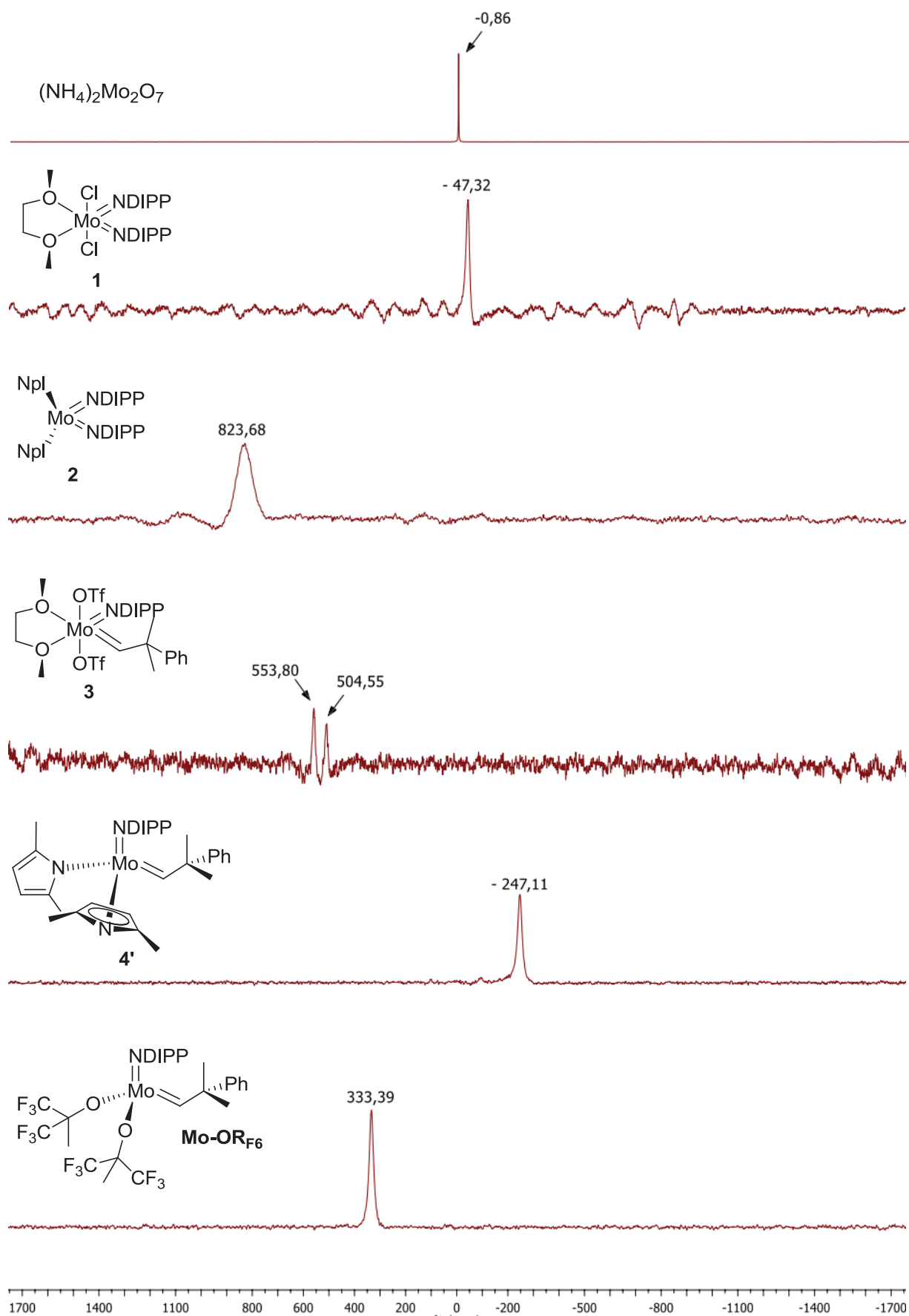


Figure 6. Spectres RMN ^{95}Mo retraités obtenus via la séquence aring

IV. Conclusion

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

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

V. Partie expérimentale

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁹F NMR (282 MHz, C₆D₆) δ -76,91 (s).

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

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

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

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

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

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