

**NOUVEAUX LIGANDS POUR LES
CATALYSEURS DE MÉTATHÈSE**

SOMMAIRE DU CHAPITRE V

I	INTRODUCTION	227
II	LE FLUORÉNYLIDÈNE	229
II.1	SYNTHÈSE DU 9-DIAZOFLUORÈNE	230
II.2	INTRODUCTION DU FLUORÉNYLIDÈNE SUR LE RUTHÉNIUM.....	231
II.3	CONCLUSION	235
III	LES SILYLÈNES	235
III.1	SYNTHÈSE DU SILYLÈNE	238
III.2	INTRODUCTION DU SILYLÈNE SUR LE RUTHÉNIUM	240
III.3	CONCLUSION	242
IV	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	243

I Introduction

Au cours du premier chapitre, nous avons suivi l'évolution des catalyseurs de métathèse d'oléfines à base de ruthénium. La supériorité des ligands carbènes N-hétérocycliques relativement à la tricyclohexylphosphine, a été maintes fois démontrée. Nous avons ensuite comparé les performances des catalyseurs les plus prometteurs de la littérature vis-à-vis de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle afin d'estimer les effets des ligands présents dans la sphère de coordination du ruthénium.

L'évaluation des relations structure-activité des catalyseurs a dévoilé l'intérêt d'utiliser les carbènes NHC. En effet, l'introduction des carbènes N-hétérocycliques considérés comme des ligands meilleurs σ -donneur fort et π -accepteur plus faible que la PCy_3 , a permis d'accroître les performances des systèmes. En dépit d'une faible sélectivité à température ambiante, les systèmes Ru-NHC qui présentent une bonne stabilité thermique, sont très actifs en éthénolyse à 70°C, sous 10 bar d'éthylène.

Le Chapitre III a ensuite révélé la supériorité des carbènes aminoalkyle cycliques (CAAC). Ces ligands associés au ruthénium présentent une bonne activité et une excellente sélectivité vis à vis de notre réaction cible à 50°C. Les CAAC portant un seul atome d'azote sur le cycle possèdent un caractère σ -donneur plus fort que celui des NHC. De plus, leur encombrement stérique particulier permet de protéger davantage le centre métallique des réactions de self-métathèse. Nous avons par la suite modifié les complexes Ru-CAAC pour faciliter leur immobilisation dans une phase liquide ionique et les recycler.

Récemment, d'autres ligands carbènes possédant un caractère nucléophile supérieur à celui des NHC ont été préparés (Figure 1), par exemple, les carbènes NHC *remote*, les diphosphinocarbenes et les carbodiphosphoranes.

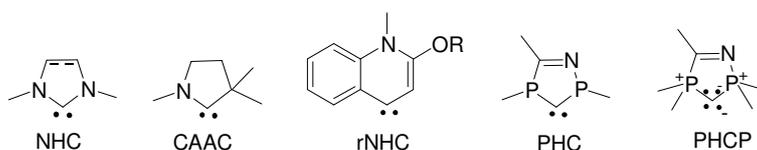


Figure 1 : Ligands carbène hétérocycles

Contrairement au NHC classiques, les NHC *remote* n'ont pas d'hétéroatomes adjacents directement liés à l'atome de carbone carbénique¹. A ce jour aucun ligand carbénique *r*NHC libre n'a pu être isolé. Des calculs² ont montré que la liaison métal-carbone dans des complexes métallique d¹⁰ est plus forte comparativement à celle des complexes portant un diaminocarbène cyclique.

Les carbodisphoranes cycliques (PHCP) cumulent deux fonctions ylures et un atome central carbénique divalent possédant deux charges négatives qui stabilisent les deux groupements phosphonio. Ces composés sont potentiellement attractifs grâce à leur nucléophilicité supérieure à celle des ligands NHC et diphosphinocarbènes (PHC), qui a été confirmée par spectroscopie IR³. Des complexes de palladium et de rhodium ont été synthétisés mais leur efficacité en catalyse homogène est en cours d'étude.

La préparation des CAAC par Bertrand et *al.* a démontré qu'un seul atome d'azote dans l'hétérocycle est suffisant pour stabiliser le centre carbénique. Nous avons souhaité remplacer le dernier atome d'azote du carbène cyclique par un groupement électrodonneur. Ce ligand pourrait conduire à des systèmes plus actifs sous réserve de la stabilité du carbène formé.

Par ailleurs, des études en chimie quantique⁴ se sont attachées à déterminer les structures électroniques des carbènes portant un hétéroatome en position C₂, comme indiqué sur la Figure 2.

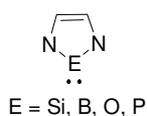


Figure 2 : *Stabilisation des carbènes par des hétéroatomes*

En effet, les recherches actuelles tendent à remplacer les azotes des NHC par d'autres atomes tels que le carbone, le bore mais également à substituer l'atome de carbone en C₂ pour améliorer le caractère nucléophile de ces espèces.

Au cours de ce dernier chapitre, nous décrirons la synthèse d'un carbène dépourvu d'hétéroatome mais aussi d'un ligand silylène. La complexation de ces ligands sur le ruthénium sera ensuite abordée.

II Le fluorénylidène

Nous avons souhaité diversifier les ligands neutres des catalyseurs de métathèse à base de ruthénium. Le fluorénylidène, peu exploité en chimie de coordination, nous a semblé être un ligand original. De plus, la fonctionnalisation du ligand est a priori possible, ce qui accroît leur intérêt.

Le fluorénylidène est préparé par photolyse du 9-diazo-fluorène **L29**. Il se forme un mélange d'espèces à l'état triplet et singulet qui ne sont pas en équilibre. Les états triplet et singulet peuvent être différenciés par réaction avec le 1,1 dicyclopropyléthylène, où le singulet forme le cyclopropane attendu mais le triplet, conduit de plus, au réarrangement de diène.

Aucun complexe fluorénylidène n'a été rapporté à ce jour dans la littérature. Seuls des complexes diazoalcane à base de rhodium^{5,6} et de nickel⁷ ont été décrits (Figure 3). Ils sont synthétisés à partir du 9-diazo-fluorène **L29** et d'un complexe bimétallique $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$. Le diazo-fluorène est coordonné au rhodium via l'atome d'azote terminal ou par π -coordination au centre métallique de nickel qui préfère dans ce cas agir comme un donneur d'électron.

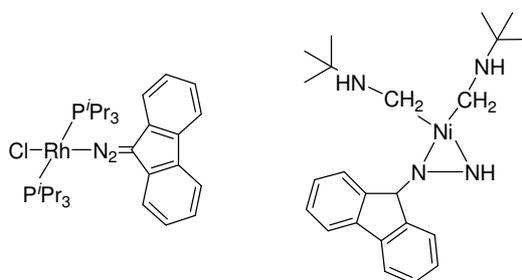


Figure 3 : Complexes diazoalcane

Le fluorénylidène **L30** est obtenu par photolyse du 9-diazo-fluorène **L29**, ce dernier étant préparé par oxydation de la fluorénone hydrazone **L31**.

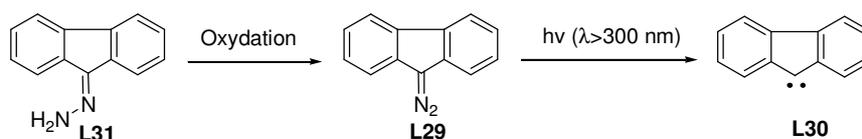


Schéma 1 : Synthèse du fluorénylidène **L30**

II.1 Synthèse du 9-diazofluorène

La fluorénone hydrazone **L31** étant commerciale, nous nous sommes concentrés sur la préparation du 9-diazofluorène **L29**. La première synthèse de **L29** remonte à 1951⁸. La méthode de synthèse impliquait l'utilisation d'oxyde de mercure, hautement toxique. En 1995, Tomioka a relaté l'oxydation plus rapide de **L31** avec de l'oxyde de manganèse sur silice⁹. Nous avons donc préparé cet agent oxydant en suivant leur mode opératoire (page 268). Le traitement de la fluorénone hydrazone **L31** par $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ à l'abri de la lumière, conduit à la disparition du signal correspondant à l'amine primaire NH_2 à 5.6 ppm, mais à l'apparition d'un pic vers 9 ppm, en RMN ^1H .

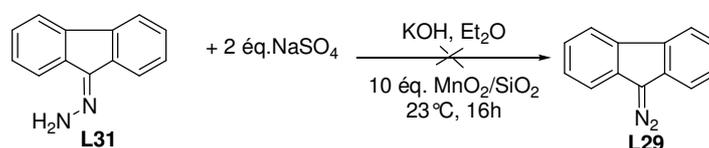


Schéma 2 : Formation du 9-diazofluorène **L29** avec $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$

L'oxydation n'étant pas totale après une nuit, nous nous sommes ensuite inspirés du protocole utilisé pour synthétiser le phényldiazométhane (page 251). L'hydrazone **L31** est placée en milieu soude/toluène en présence d'un catalyseur de transfert de phase.

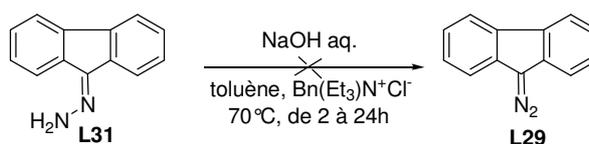


Schéma 3 : Formation du 9-diazofluorène **L29** par la méthode de synthèse du phényldiazométhane

Comme précédemment, nous observons toujours le signal caractéristique de l'amine, même après 24h d'agitation du milieu réactionnel à 70°C.

Milstein décrivant la synthèse de nouveaux complexes $\text{Ru-}\eta^1$ -diazofluorène¹⁰, a mentionné la formation du ligand **L29** en présence d'oxyde de mercure⁸. Nous avons donc décidé de suivre ce protocole en dépit de la forte toxicité d' HgO . Du sulfate de sodium permettant d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction ainsi que de l'hydroxyde de potassium pour accélérer l'oxydation, sont employés (Schéma 4).

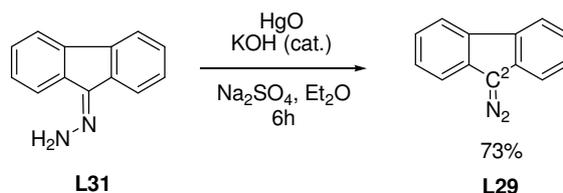


Schéma 4 : Formation du 9-diazofluorène **L29** avec HgO

Dans ces conditions, le pic de l'amine NH_2 de l'hydrazoné disparaît complètement et on remarque un déplacement du signal du carbone C_2 vers les champs forts (δ ppm 144.5 (**L31**), 141.9 (**L29**)). Le composé rouge **L29** stable à l'air, a été isolé et caractérisé par RMN et DRX (pages 268 et 273). En GC-MS, un ion au rapport m/z 328 correspondant au dimère est observé mais la bande à 2049 cm^{-1} en infra-rouge confirme la présence de la liaison imine.

II.2 Introduction du fluorénylidène sur le ruthénium

Le carbène fluorénylidène **L30** est habituellement formé par photolyse^{11,12}. La perte du diazo est fortement dépendante de la longueur d'onde d'irradiation. Elle est nettement plus efficace sous ultraviolet qu'à la lumière visible. Des tests d'irradiation ont donc été effectués avec une lampe au mercure ($\lambda > 300$ nm).

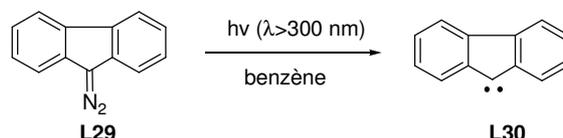


Schéma 5 : Formation du fluorénylidène **L30** par irradiation de **L29**

N'observant pas de différence significative en RMN après 20 minutes d'irradiation, nous avons essayé de capturer le fluorénylidène avec les complexes $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ **C3** et le catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération **C5** (Schéma 6). Nous avons opéré à température ambiante car le fluorénylidène est sensible à la température¹².

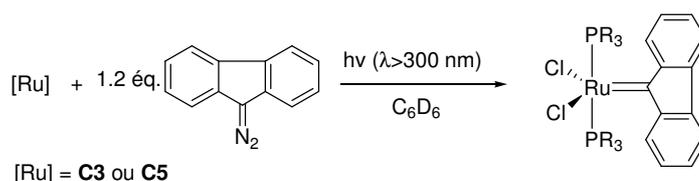


Schéma 6 : Tentative de synthèse Ru-fluorénylidène *in situ*

L29 en présence du précurseur **C3** forme rapidement, avant l'irradiation, deux nouveaux composés phosphorés à 31.1 et 6 ppm, comme l'indique la RMN du phosphore. Après une dizaine de minutes d'irradiation, le milieu réactionnel révèle l'augmentation de l'intensité de ces nouveaux signaux. Le pic attribué au complexe **C3** disparaît complètement lorsque **C3** est laissé au contact du 9-diazo-fluorène pendant 24h dans un tube RMN.

Bien que Grubbs n'observait aucune réaction entre le précurseur **C3** et le diazofluorène à température ambiante¹³, ici, les analyses suggèrent la formation d'un nouveau complexe. De plus, la photolyse ne semble pas être indispensable pour générer le carbène, elle n'a aucune répercussion sur l'avancement de la réaction.

Nous avons réalisé en parallèle, l'irradiation d'un mélange **C5** avec 1.2 équivalent de **L29**. Après 10 minutes d'irradiation, il n'y a pas de déplacement du signal du carbène (Ru=CH, 20.6 ppm) de **C5**, ce qui indique la non complexation de **L29** sur le ruthénium. De plus, en RMN du phosphore, la tricyclohexylphosphine est libérée en faible quantité et le complexe initial est largement majoritaire (83%). On voit apparaître néanmoins un pic fin à 27 ppm. D'autre part, le système n'évolue pas après la seconde irradiation.

Le fluorénylidène doit probablement se former, mais la présence du benzylidène et des ligands phosphines encombrées doivent empêcher sa coordination au centre métallique.

Par ailleurs, à l'état fondamental, le fluorénylidène est à l'état triplet¹⁴. Ceci implique qu'il pourra davantage se coordonner au ruthénium en tant que ligand carbénique « acteur » (Ru=CR₂). En effet, les ligands carbènes généralement utilisés tels que les NHC ou plus récemment les CAAC possèdent un état singulet de plus basse énergie que l'état triplet¹⁵. Ce sont des carbènes « spectateurs » dans la sphère de coordination du ruthénium. Ils n'interviennent pas dans la formation du métallacyclobutane par cycloaddition [2+2].

De plus, Milstein a très récemment publié la synthèse de complexes stables diazofluorène et carbène de ruthénium à partir du même précurseur, selon la méthode de synthèse employée¹⁰.

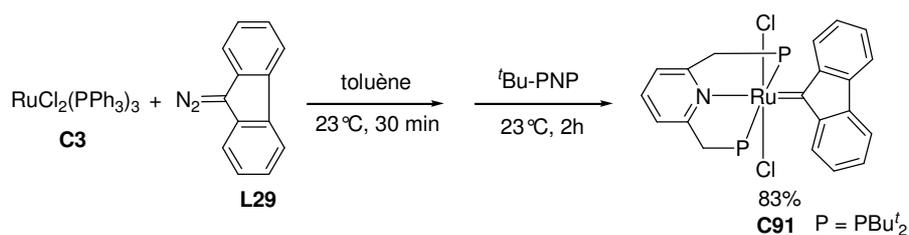


Schéma 7 : Synthèse du complexe Ru-dérivé carbène diazofluorène **C91**

Le traitement de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ **C3** par 1 équivalent de 9-diazo-fluorène **L29** à température ambiante pendant 30 minutes (Schéma 7), suivi de l'addition de la 2,6-bis (di-*tert*-butylphosphinométhyl)pyridine (*t*Bu-PNP) mène au complexe **C91** Ru(II) carbène.

Le spectre RMN ^{31}P révèle un singulet à 49.5 ppm, indiquant que les deux atomes de phosphore de *t*Bu-PNP sont équivalents. La présence du signal fortement déblindé à 316.8 ppm atteste la présence du carbène en RMN ^{13}C .

En revanche, l'ajout de *t*Bu-PNP à **C3**, à reflux dans le THF¹⁶ (Schéma 8), suivi de la réaction du complexe **C92** formé avec 2 équivalents de **L29** dans le benzène à température ambiante, ne conduit pas à la formation du complexe carbène, mais au complexe diazofluorène **C93**.

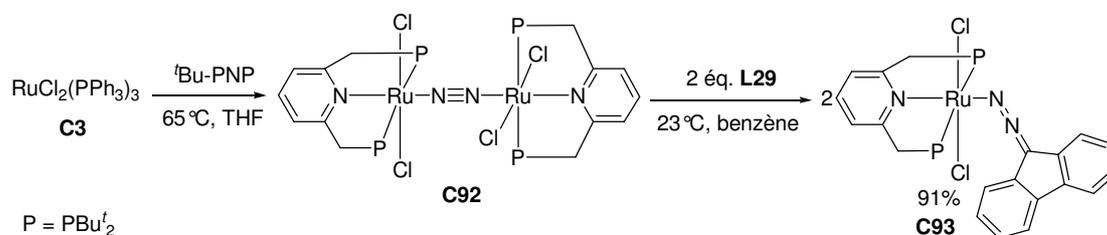


Schéma 8 : Synthèse du complexe Ru-diazofluorène **C93**

L'analyse RMN ^{31}P de **C93** révèle un singulet à 65.8 ppm. Le signal à 67.8 ppm en RMN ^{13}C est attribué à l'atome de carbone C₉ de l'unité fluorène lié au groupe diazo. Le manque de signal autour de 300 ppm indique l'absence d'espèce carbène. Le diazofluorène est coordonné au ruthénium dans un mode $\eta^1\text{-N}_2\text{C}$ d'après la forte bande d'absorption observée à 2054 cm^{-1} sur le spectre infrarouge.

Nous avons établi un protocole semblable à celui de Milstein pour former le complexe Ru-fluorénylidène (Schéma 7), mais au lieu d'utiliser le ligand tenaille *t*Bu-PNP nous avons utilisé la PCy_3 , phosphine la plus riche en électrons et encombrée du laboratoire.

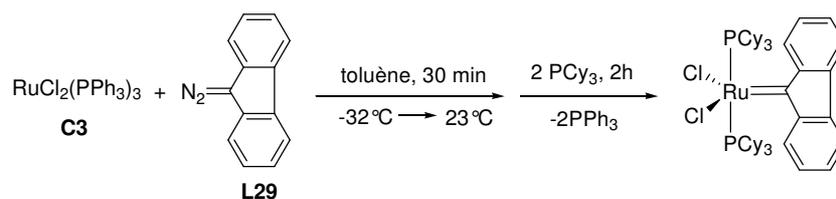


Schéma 9 : Synthèse du complexe $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ -fluorénylidène

Comme lors de notre tentative d'introduction de **L29** sur **C3** (Schéma 6), nous avons observé avant l'ajout de la PCy_3 , la formation de deux nouveaux composés phosphorés à 31.1 et 6 ppm. L'addition de la tricyclohexylphosphine au milieu réactionnel entraîne la disparition du singulet à 31.1 ppm et l'apparition d'un pic à 27 ppm dont l'intensité est égale à celle de la PPh_3 libre en solution.

Malheureusement, un brevet revendiquant la préparation d'une série de complexes Ru-fluorénylidène ainsi que leur application en RCM et ROMP a été publié depuis peu¹⁷.

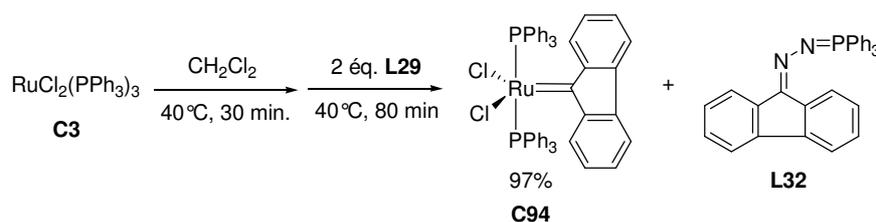


Schéma 10 : Méthode de synthèse de **C94** d'après le brevet

La caractérisation du complexe **C94** décrit dans ce brevet indique que nous avons bien formé le système Ru-fluorénylidène (Schéma 6). En effet, un singulet à 6.9 ppm attribué au sous-produit de la réaction, le fluorénylidènetriphénylphosphine **L32**, et un second singulet à 32.2 ppm correspondant au complexe Ru-fluorénylidène **C94**, ont été observés en RMN ³¹P.

Les autres systèmes formés en plusieurs étapes à partir de **C3**, illustrés ci-dessous, sont plus efficaces que les complexes de Grubbs de 2^{ème} génération (**C9**) et de 3^{ème} génération (**C72**) en RCM de substrats classiques (DEDAM, diallylmalononitrile) et en ROMP.

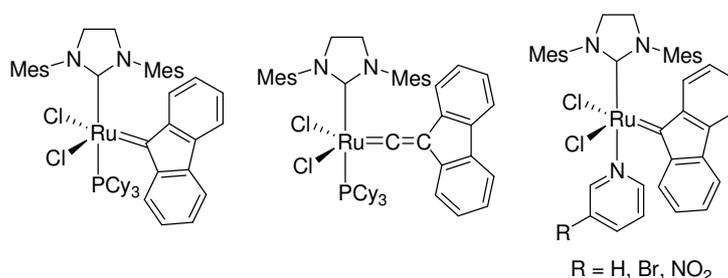


Figure 4 : Complexes Ru-fluorenylidène brevetés

De plus, les tests catalytiques réalisés en présence du mélange du complexe fluorénylidène et du sous-produit **L32** sont équivalents à ceux réalisés uniquement en présence du complexe Ru-fluorénylidène, hormis pour quelques exemples.

II.3 Conclusion

En dépit de ce brevet, il serait intéressant d'examiner le comportement du fluorénylidène en présence du catalyseur d'Hoveyda de 1^{ère} génération **C15**, puis de substituer la phosphine de **C15** par un ligand CAAC. Si l'échange benzylidène/fluorénylidène ne se produit pas, la formation du complexe fluorénylidène pourra être envisagée en présence d'éthylène pour amorcer la substitution du benzylidène. Une autre alternative serait de former le complexe **C94** qui est probablement plus stable que le complexe de Grubbs de 1^{ère} génération **C5** pour introduire les CAAC. D'autre part, la fonctionnalisation du ligand pourrait permettre sa complexation sur le ruthénium en tant que ligand spectateur.

Par ailleurs, d'un point de vue pratique, le 9-diazo-fluorène **L29** pourrait être préparé à partir de la fluorénone tosylhydrazone, via la méthode développée par Joncyk faisant intervenir de la soude¹⁸. Cette voie permettrait sa synthèse à l'échelle industrielle.

III Les silylènes

Depuis quelques années, les silylènes sont considérés comme des analogues des carbènes. Ces espèces ont été simplement observées par des méthodes spectroscopiques en phase gaz ou dans des matrices à basse température en raison de leur courte durée de vie¹⁹. Récemment des silylènes N-hétérocycliques stables, analogues silicone des carbènes N-hétérocycliques d'Arduengo, ont été reportés.

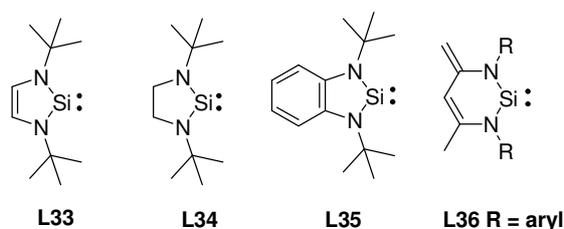


Figure 5 : Silylènes stables de la littérature

Le premier silylène stable thermiquement a été synthétisé et caractérisé par West en 1994, plusieurs silylènes ont alors suivi²⁰. Ces complexes **L33**, **L34**²¹, **L35**²² et **L36**²³ sont stables à température ambiante sous atmosphère inerte²⁴. Comme pour les carbènes NHC, la stabilité des silylènes peut être expliquée par la donation d'électron π des azotes dans l'orbitale p vide du silicone ($N \rightarrow Si$), et par la délocalisation aromatique dans les cas de **L33** et **L34**¹⁹. Cependant, alors que pour les carbènes, les états électroniques singulet et triplet sont en équilibre et dépendent fortement des substituants voisins, pour les silylènes, l'état singulet est largement majoritaire. Cette propriété fait potentiellement des silylènes d'excellents ligands ancillaires.

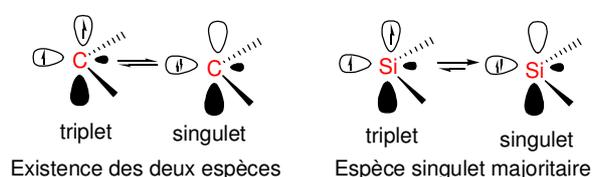


Figure 6 : État de spin du NHC et du silylène

Contrairement aux autres silylènes, ces silylènes N-hétérocycliques ne sont pas de bons électrophiles, les orbitales 3p du silicone étant occupées par les électrons de l'azote. Ces complexes possèdent un pouvoir σ -donneur supérieur à leur homologue NHC. Ce caractère donneur accrue est dû à la prépondérance de l'état singulet des silylènes. Ils ne montrent pas de caractère acide de Lewis (mauvais accepteurs π). Les structures et les réactivités de ces complexes avec différents substrats sont bien rapportées²⁵. Ces composés sont d'un grand intérêt du fait de leur bonne stabilité et de la possibilité qu'ils deviennent une nouvelle classe de ligands en analogie avec les carbènes N-hétérocycliques.

De récents efforts de synthèse de complexes ont montré l'utilisation possible des silylènes N-hétérocyclique. Complexés aux métaux de transition, les silylènes **L33**, **L34** et **L35** sont de bons ligands avec une forte liaison σ du silicone vers le métal ($Si \rightarrow M$), mais une faible liaison π ($M \rightarrow Si$). Les complexes silylènes avec des ligands silylènes N-hétérocycliques n'ont pas besoin d'une stabilisation supplémentaire par une base de Lewis coordonnée au silicone, puisque le centre silicone est stabilisé par la donation d'électron π des azotes. En 1994, West et *al.* ont isolé le complexe bis-silylène $Ni(CO)_2(L33)_2$, par coordination du silylène libre sur $Ni(CO)_4$ ²⁶. Plusieurs complexes silylènes métal (0) ont été rapportés par West^{27,26}, Hermann²⁸, et Lappert²⁹, tels que les systèmes carbonyles $M(CO)_4(L)_2$, avec M (d^6)

= Cr, Mo, W et **L** = **L33**, **L34**; et $M(\text{CO})_3(\text{L33})_2$ avec $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ainsi que des complexes à base de nickel et palladium tri-ou tétracoordinés par le ligand.

Lappert et *al.* ont rapporté la génération de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{L35})_3]$ et $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)(\text{L35})]$ par déplacement d'une phosphine tertiaire avec **L35** à partir de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ et $\text{CuI}(\text{PPh}_3)_3$. De plus le traitement de **L35** avec $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) donne les complexes silylènes plan carré d⁸.

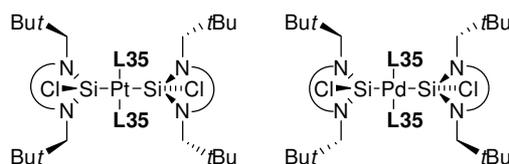


Figure 7 : Complexes silylène plan carré de platine et de palladium

Récemment, West, Fogg et *al.* ont rapporté la synthèse de $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-dcypb})(\text{L33})]$ **C95**, avec dcypb : bis(dicyclohexyl)-1,4-phosphinobutane), à partir du dimère ruthénium trichloropontant et de 4 équivalents de **L33**³⁰.

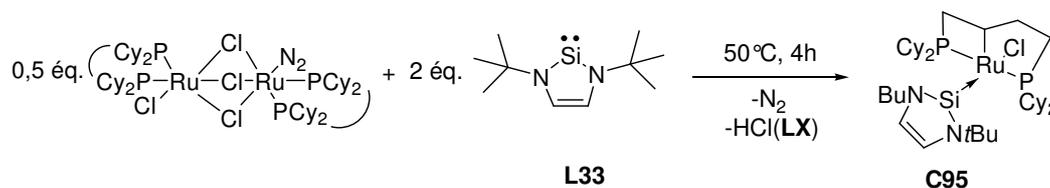


Figure 8 : Complexe $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-dcypb})(\text{L33})]$

La longueur de la liaison Ru-Si du complexe obtenu est de 2.2264 Å. C'est une des plus courtes liaisons Ru-Si connue. Cette courte distance peut être expliquée par la forte interaction électrostatique entre le ligand et le centre métallique. La réactivité de **C95** vis-à-vis de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ et CO a été étudiée. Le silylène est facilement déplacé par CO à température ambiante, donnant l'accès aux complexes $\text{Ru}(\eta^3\text{-dcypb})(\text{CO})$. L'hydrolyse et l'hydrogénation de **C95** mène au complexe $\text{Ru}(\eta^2\text{-dcypb})$, avec la transformation du silylène en siloxane ($\text{Si}(\text{H})\text{OH}$).

A ce jour, aucun complexe métallique de ruthénium avec les silylènes n'a été utilisé en métathèse des oléfines. Nous pensons qu'il est possible de synthétiser un tel complexe métallique qui devrait avoir des propriétés très intéressantes pour des applications en métathèse.

III.1 Synthèse du silylène

Nous avons donc synthétisé un des composés silicones divalents **L36** décrit par l'équipe de Driess²³. Le silylène est préparé en 3 grandes étapes.

Dans une première phase, la β -diimine **L37** est obtenue par condensation de la 2,4-pentanedione sur la 2,6-diisopropylaniline en milieu alcoolique³¹.

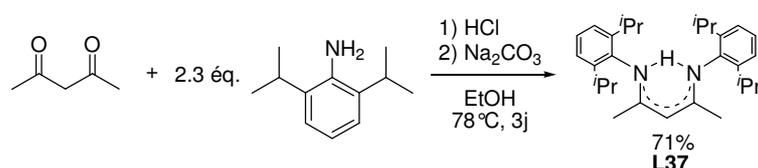


Schéma 11 : Synthèse β -diimine **L37**

La modulation des propriétés stériques et électroniques du ligand nous est offerte en variant l'amine utilisée à cette étape. De plus, la β -diimine peut être produite efficacement et à grande échelle, à partir de réactifs peu chers.

Le lithien β -diketiminato **L38** est ensuite préparé en faisant réagir la diimine **L37** avec le méthyl-lithium³².

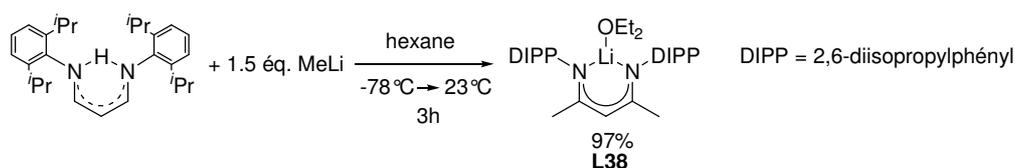


Schéma 12 : Formation du lithien β -diketiminato **L38**

Il est nécessaire d'utiliser un léger excès de lithien (1.5 éq.) pour transformer complètement la diimine. Des dosages systématiques du méthyl-lithium sont donc réalisés avant son utilisation, pour s'assurer de sa concentration dans l'éther.

Les signaux caractéristiques du groupe OEt₂ sous forme de quintet et triplet (page 269), ainsi que le déplacement des signaux vers les champs forts en RMN ¹³C confirment la formation du composé **L38**.

Le composé dibromé silylé **L39** est ensuite préparé par addition de tétrabromure de silicium à **L38** dans l'éther diéthylique en présence de TMEDA (Schéma 13)²³. En absence de ce dernier, un mélange de produits insolubles non identifiés est obtenu. Le TMEDA doit former un complexe $\text{SiBr}_4(\text{TMEDA})$ crucial pour l'obtention de **L39**, puis servir de base pour la déhydrobromination de l'intermédiaire hypothétique tribromosilyl LSiBr_3 .

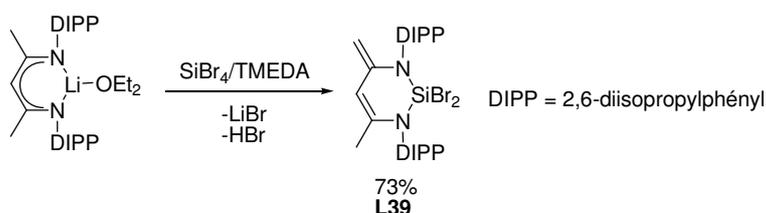


Schéma 13 : Synthèse du complexe dibromosilyl **L39**

La formation du composé a été confirmée par RMN ^1H et ^{13}C en solution et par RMN du ^{29}Si à l'état solide.

En dépit d'une abondance supérieure à celle du carbone (4.68% contre 1.108%), le rapport gyromagnétique négatif ($-5,32 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$) du silicium empêche l'amélioration du rapport signal sur bruit par découplage des spectres, contrairement au carbone. De plus, le noyau silicium est peu sensible à cause de sa fréquence (79.46 Hz).

Par ailleurs, le signal relaxe plus vite à l'état solide qu'en solution, l'analyse de **L39** sera donc plus aisément réalisée.

Le signal du composé attendu à -52.7 ppm a été observé après 2 jours d'acquisition en RMN ^{29}Si .

Enfin, du potassium graphite a été synthétisé par addition, sous atmosphère inerte, de 8 équivalents de carbone graphite à du potassium jusqu'à coloration bronze de la poudre à 150°C ³³. La débromination de **L39** en présence de 2 équivalents de KC_8 , fraîchement préparé, mène au silylène **L36**²³.

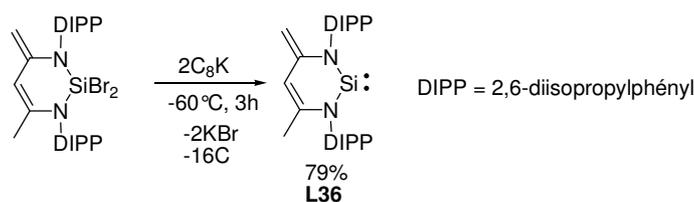


Schéma 14 : Synthèse du silylène **L36**

Seuls des produits de dégradation vers -22 et -39 ppm ont été observés en RMN du silicium, probablement du à une dégradation du produit pendant la longue période d'acquisition. Cependant, nous avons observé un léger déplacement des pics caractéristiques vers les champs forts en RMN ^1H et ^{13}C attestant la formation du produit désiré.

III.2 Introduction du silylène sur le ruthénium

Les tests de complexation ont été réalisés avec le complexe d'Hoveyda de 1^{ère} génération **C15**, connue pour sa bonne stabilité en solution.

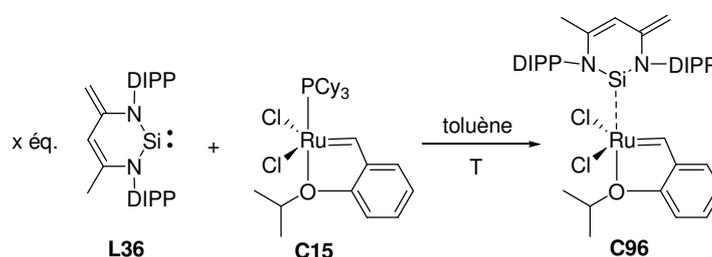


Schéma 15 : Complexation du silylène **L36** sur le complexe d'Hoveyda **C15**

Tableau 1 : Essais de complexation de **L36** sur **C15**

Entrée	Quantité de silylène L36	T (°C)
1	1.25 éq.	23
2	2 éq.	50
3	2 éq. + CuCl	50
4	2 éq	23

Notre première tentative d'introduction du silylène a été réalisée à température ambiante (Entrée 1), ne connaissant pas la stabilité du ligand. L'avancement de la réaction a été suivi par RMN ^1H et ^{31}P .

Après 4h d'agitation, un large singulet apparaît à 12.5 ppm. Cependant, le doublet caractéristique du complexe initial **C15** ($\text{Ru}=\text{CH}$) est toujours présent à 17.5 ppm. La RMN du phosphore confirme la présence de **C15** à 60 ppm à hauteur de 52% mais il n'y a pas de tricyclohexylphosphine libre en solution à 10 ppm. Ces observations suggèrent la formation d'un produit de dégradation et/ou l'existence de deux complexes en solution.

Une deuxième expérience a été conduite à 50°C car nous avons remarqué suite au premier essai :

- une diminution de l'intensité du signal correspondant à la phosphine complexée à cette température, d'après le spectre RMN ^{31}P .
- la formation d'un nouveau composé en faible quantité sous la forme d'un singulet à 15.6 ppm en RMN ^1H .

De plus, deux équivalents de silylène ont été ajoutés, dans le but de favoriser la substitution de la phosphine (Entrée 2).

Après 4h d'agitation à 50°C, le milieu est constitué majoritairement du composé résonnant à 12.5 ppm, le complexe d'Hoveyda **C15** n'étant observé qu'à hauteur de 15 %. De façon surprenante, aucun signal laissant penser à la formation d'un nouveau complexe Ru-alkylidène vers 15 ppm n'a été remarqué après 7h.

La réaction a été ensuite exécutée dans les mêmes conditions que pour l'entrée 2 mais en présence du piègeur de phosphine : le chlorure de cuivre (Entrée 3). Après une nuit d'agitation à 50°C, seul le signal attribué à la phosphine du complexe initial **C15** est présent. Le chlorure de cuivre n'a certainement pas piégé la tricyclohexylphosphine car il n'y a pas d'autres signaux en RMN ^{31}P . En revanche, nous observons toujours le singulet à 12.5 ppm de façon majoritaire, en RMN ^1H . Il s'agit peut être d'une espèce de dégradation.

Nous nous sommes donc interrogés sur la nature des produits susceptibles de se former. Les composés silylène-Ru-benzylidène, PCy_3 -Ru-silylène et bis(silylène) peuvent être obtenus. Dans les deux derniers cas, on devrait voir un déplacement du septuplet du CH de l'isopropoxy suite à la libération du benzylidène mais aucune modification du spectre dans cette zone n'a été observée.

Par ailleurs, l'addition de **L36** au complexe de Grubbs de 1^{ère} génération **C5** à température ambiante a mené également à l'apparition du signal à 12.5 ppm. Il s'agit donc d'un produit de dégradation car deux complexes de structures différentes ne peuvent posséder les mêmes déplacements chimiques.

Le dernier test a été effectué à 23°C sans CuCl (Entrée 4, Tableau 1). Après 17h d'agitation, **C15** a totalement disparu. On remarque à nouveau, le singulet à 15.6 ppm laissant penser à la formation d'un nouveau complexe alkylidène. Cependant, le pic à 12.5 ppm est largement majoritaire (80%). Nous avons tenté d'isoler le produit formé après des lavages successifs à l'hexane. Le précipité vert obtenu ne contient pas d'espèce ruthénium-alkylidène. Le filtrat rouge contient à la fois les signaux à 15.6 et 12.5 ppm en RMN ¹H. L'analyse en phosphore montre de nouveaux pics à 55.3, 46 et 36.7 ppm. Le signal à 46 ppm correspondant à de l'oxyde de phosphine est minoritaire.

Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir de cristaux pour définir la structure des composés contenus dans le filtrat dans nos conditions de cristallisation (CH₂Cl₂/hexane). D'autres solvants devront être utilisés pour isoler le complexe.

III.3 Conclusion

Au cours des différentes tentatives de complexation du silylène sur le complexe d'Hoveyda **C15** mais aussi de Grubbs de 1^{ère} génération **C5**, nous avons observé la formation d'un nouveau composé à 12.5 ppm en RMN ¹H. Il doit probablement s'agir d'un produit de dégradation du silylène. La formation de silane SiH₂, siloxane SiHOH ou de silanol SiOH par action de l'eau résiduelle et de l'oxygène des solvants peut être envisagée, mais ces espèces résonnent davantage entre 0 à 3 ppm.

Toutefois, nous avons mis en évidence la formation d'un nouveau système dont le déplacement chimique se trouve dans la zone de résonance des espèces Ru-alkylidènes. Les premières tentatives de cristallisation ne nous ont pas permis de définir la structure de ce supposé nouveau complexe. L'analyse RMN ²⁹Si pourrait peut être nous donner des indices sur l'environnement du silicium. Enfin, d'autres expériences devront être réalisées pour favoriser la formation du système qui résonne à 15.6 ppm, notamment en variant le solvant réactionnel.

IV Références bibliographiques

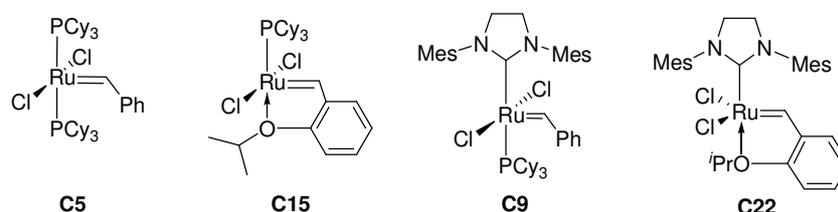
1. Meyer, W. H., Deetlefs, M., Pohlmann, M. et al. *Dalton Trans.* **2004**, 413
2. Raubenheimer, H. G. and Cronje, S. *Dalton Trans.* **2008**, 1265
3. Marrot, S., Kato, T., Gornitzka, H., Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2598
4. Tuononen, H. M., Roesler, R., Dutton, J. L., Ragona, P. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693
5. Werner, H., Mahr, N., Wolf, J. et al. *Organometallics* **2003**, *22*, 3566
6. Werner, H., Schwab, P., Bleuel, E. et al. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375
7. Nakamura, A., Yoshida, T., Cowie, M., Otsuka, S., Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2108
8. Schönberg, A., Awad, I. W., Latif, N. *J. Chem. Soc.* **1951**, *305*, 1368
9. Tomioka, H., Kawasaki, H., Kobayashi, N., Katsuyuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4483
10. Zhang, J., Gandelman, M., Shimon, L. J. W., Milstein, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 3526
11. Moss, R. A. and Joyce, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *14*, 4475
12. Li, Y-Z. and Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3975
13. Schwab, P., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100
14. Grasse, P. B., Brauer, B. E., Zupancic, J. J., Kaufmann, K. J., Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6833
15. Lavallo, V., "Stable cyclic carbenes : similarities and differences" **2009**, http://organicdivision.org/essays_2007/Lavallo.pdf
16. Zhang, J., Gandelman, M., Shimon, L. J. W., Rozenberg, H., Milstein, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 4026
17. Meca, L., Triscikova, L., Berke, H. et al. (Lanxess Deutschland GmbH), **2009**, EP 2027920 A1
18. Jonczyk, A. and Wlostowska, J. *Synth. Commun.* **1978**, *8*, 569
19. Gaspar, P. P. and West, R., *The chemistry of organosilicon Compounds*, Ed Wiley: New York, **1998**
20. Denk, M., Lennon, R., Hayshi, R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691

21. West, R. and Denk, M. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785
22. Gerhhus, B., Lappert, M. F., Heinicke, J., Boese, R., Blaeser, D. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1995**, 1931
23. Driess, M., Yao, S., Brym, M., Van Wüllen, C., Lentz, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628
24. Zeller, A., Bielert, F., Haerter, P., Herrmann, W. A., Strassner, T. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *690*, 3292
25. Hill, N. J. and West, R. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165
26. Denk, M., Hayashi, R. K., West, R. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1994**, 33
27. Schmedake, T. A., Haaf, M., Paradise, B. J. et al. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17
28. Herrmann, W. A., Härter, P., Gstöttmayr, C. W. K. et al. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 141
29. Avent, A. G., Gehrus, B., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Maciejewski, H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 321
30. Amoroso, D., Haaf, M., Yap, G. P. A., West, R., Fogg, D. E. *Organometallics* **2002**, *21*, 534
31. Feldman, J., McLain, S. J., Parthasarathy, A., Marshall, W. J., Calabrese, J. C. *Organometallics* **1997**, *16*, 1514
32. Ding, Y., Roesky, H. R., Noltemeyer, M., Schmidt, H-G. *Organometallics* **2001**, *20*, 1190
33. Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 164

La synthèse de nouveaux catalyseurs au ruthénium, plus tolérants vis-à-vis des groupements fonctionnels, a relancé l'intérêt porté à la réaction de métathèse des huiles végétales.

Cependant, les systèmes catalytiques actuels ne permettent pas le développement de procédés en raison de leur coût élevé et de leur efficacité limitée par leur manque de stabilité. L'objectif de la thèse est de concevoir de nouveaux complexes à base de ruthénium efficaces et stables en éthénolyse de l'oléate de méthyle.

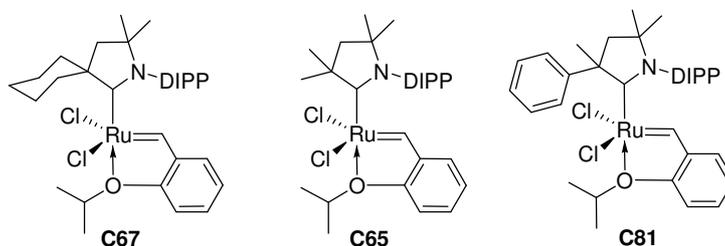
A ce jour, aucune étude n'avait été consacrée à la comparaison des catalyseurs dans les mêmes conditions expérimentales afin d'établir des corrélations entre les variations des ligands et les performances des systèmes.



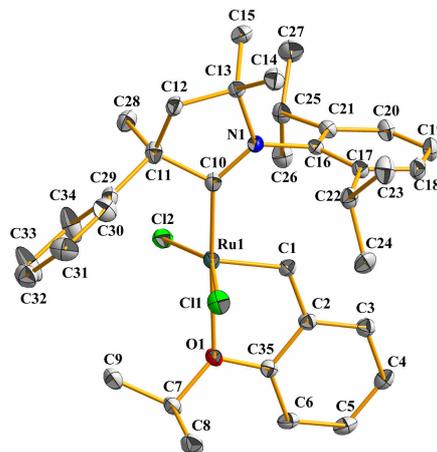
Nous avons montré que les catalyseurs de 1^{ère} génération **C5** et **C15** sont moyennement actifs mais très sélectifs dans des conditions douces (23°C, 10 bar éthylène, $\leq 0.1\%$ mol. Ru). Cette excellente sélectivité vis-à-vis des produits d'éthénolyse a été attribuée à la protection du centre métallique par la tricyclohexylphosphine volumineuse. La substitution de la phosphine par un carbène N-hétérocyclique (NHC) a mené à la formation des complexes de 2^{ème} génération **C9** et **C22**, peu actifs et peu sélectifs à température ambiante. Il nous a été possible de modifier les performances de **C9** en modulant les conditions opératoires (pression, température) mais aussi par l'emploi d'additifs. Quelques molécules et liquides ioniques, utilisés pour la première fois en éthénolyse, ont révélé leur capacité à améliorer l'activité et la sélectivité du complexe. Ces premiers résultats sont encourageants mais le mécanisme d'action de ces additifs reste encore à déterminer.

Il apparaît que la réactivité des systèmes en éthénolyse est principalement gouvernée par la stabilisation de l'espèce ruthénacyclobutane électrodéficente. Par ailleurs, il ressort de cette étude que la concentration en éthylène dans le milieu est un paramètre critique car elle influe sur la formation de l'espèce méthylidène, connue pour sa faible stabilité.

Afin de stabiliser le métallacyclobutane à 14 électrons, nous avons envisagé la complexation des ligands carbènes aminoalkyle cycliques (CAAC), meilleurs σ -donneurs que les NHC. Ces complexes se sont avérés très actifs en éthénolyse et ont une sélectivité comparable à celle des catalyseurs de 1^{ère} génération.



Bien que les complexes **C65** et **C67** aient été récemment décrits par Grubbs en éthénolyse, nous avons décrit pour la première fois le catalyseur **C81** qui porte un nouveau ligand carbène. L'optimisation des conditions réactionnelles et les études cinétiques ont indiqué que les systèmes CAAC nécessitent une activation thermique en éthénolyse mais sont moins sensibles vis-à-vis de l'éthylène que **C9** et sont donc plus stables. Par ailleurs, ces nouveaux complexes possèdent une excellente sélectivité quelque soit les conditions de pression et de température. Afin d'expliquer cette remarquable réactivité, **C81** a été complètement caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, diffraction des rayons-X, analyse élémentaire et spectroscopie de masse.

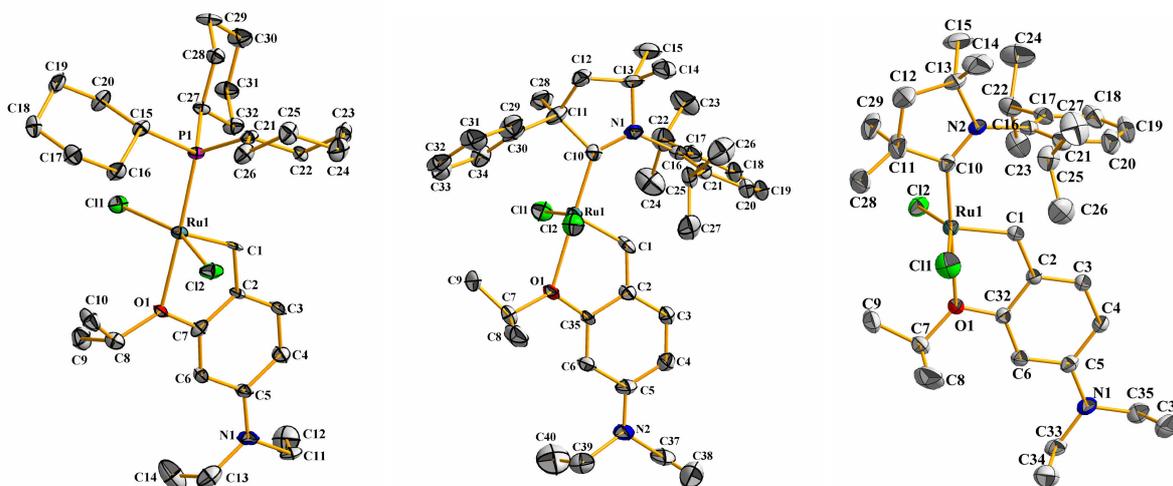


Le volume occupé par le ligand neutre (PCy_3 , NHC, CAAC) dans les complexes du type Hoveyda a été modélisé et comparé à partir des analyses cristallographiques. Il apparaît que les CAACs sont plus encombrés que les ligands SIMes et PCy_3 , ils empêchent la formation de produits de self-métathèse. Par ailleurs, le carbène avec les substituants méthyle phényle, ligand le plus volumineux de la série, fournit les meilleurs résultats catalytiques.

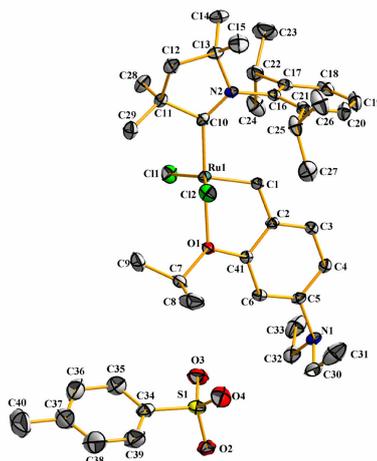
Le caractère électronique des substituants des CAACs semble avoir également une répercussion sur la réactivité des composés. L'efficacité supérieure de **C81** doit résulter de l'effet mésomère donneur du noyau phényle qui accroît la densité électronique du centre métallique d'après la RMN ^{13}C . Par conséquent, les espèces méthylidène et métallacyclobutane formées au cours du cycle catalytique sont davantage stabilisées.

Ces résultats très prometteurs nous ont encouragé à effectuer des variations structurales et électroniques sur les complexes CAAC pour accroître leurs performances et si possible les recycler dans les liquides ioniques.

Nous avons mis au point deux grandes voies de synthèse de nouveaux systèmes portant un groupement diéthylamino en position *para* du fragment benzylidène. La première fait intervenir une réaction de métathèse croisée entre le complexe de Grubbs de 1^{ère} génération **C5** et le 4-diéthylamino-2-isopropoxy-propenylbenzène, puis est suivie de la substitution du ligand phosphine par un carbène amino alkyle cyclique. La deuxième stratégie est originale et permet d'échanger directement le ligand styrényle éther des complexes du type Hoveyda porteur de CAAC (**C65-C81**) par le ligand diéthylamino en présence d'éthylène.



L'addition d'acide de Brønsted fort aux deux complexes de droite illustrés ci-dessus, a conduit à la formation du groupement ammonium électroattracteur. Alors que les catalyseurs CAAC-diéthylamino sont peu actifs, les complexes ammonium correspondants montrent une bonne efficacité. Bien qu'ils conservent l'excellente sélectivité intrinsèque des complexes CAAC, ces systèmes sont légèrement moins performants que leurs analogues non substitués.



Nous supposons que le caractère électroattracteur du ligand ammonium accélère l'étape d'initiation. Des progrès restent à faire sur la compréhension de l'activation des catalyseurs car nous n'avons pas pu établir, à ce jour, de corrélation entre la réactivité de ces nouveaux systèmes et leur structure.

L'introduction du groupement polaire ammonium n'a pas permis uniquement d'améliorer la réactivité du précurseur diéthylamino mais a rendu possible l'immobilisation de ces systèmes dans le liquide ionique BMP.NTf₂. Les premiers tests de recyclage se sont révélés infructueux mais le catalyseur semble intégralement retenu dans la phase liquide ionique. Il conviendra d'étudier l'efficacité et la stabilité du système dans un procédé continu pour déterminer les raisons de cet échec.

Enfin, nous avons tenté de façonner des systèmes originaux avec les ligands fluorénylidène et silylène. La formation d'un complexe [RuCl₂(PPh₃)₂(fluorenylidène)] à partir de [RuCl₂(PPh₃)₂] a été mise en évidence. Malencontreusement, ce système a été récemment décrit dans un brevet.

Nos tentatives d'introduction du silylène sur les complexes de Grubbs et d'Hoveyda de 1^{ère} génération n'ont pas abouti à l'isolement des systèmes catalytiques désirés. Toutefois, l'analyse RMN ¹H a indiqué l'apparition d'un nouveau complexe alkylidène en faible proportion à partir du précurseur **C15**. Certaines difficultés expérimentales restent à surmonter en raison de la sensibilité du silylène.

Perspectives :

Le travail effectué montre qu'il est encore possible d'améliorer les performances catalytiques des complexes de ruthénium pour l'éthénolyse des esters méthyliques d'huiles végétales.

Comme nous l'avons constaté, les ligands CAACs et styrényl éther offrent des possibilités de variation considérable des structures. Dans un premier temps, la modularité du squelette du CAAC pourra être exploitée par des études théoriques, notamment en introduisant des substituants électrodonneurs différents. La fonctionnalisation du fragment benzyldène des complexes par des groupes électroattracteurs ioniques sera envisagée, sous réserve de la stabilité des complexes formés.

Cette dernière famille de ligand ouvre des perspectives intéressantes vis-à-vis de l'immobilisation des complexes de ruthénium. Des études complémentaires sur le mécanisme d'action des complexes en milieu biphasique liquide ionique pourraient guider la conception de nouveaux systèmes catalytiques. Du point de vue expérimental, le choix du liquide ionique ainsi que la mise en œuvre des tests catalytiques seront à prendre en considération pour la bonne réussite du recyclage et/ou de la régénération des catalyseurs.

En effet, l'effet bénéfique des additifs liquides ioniques a suscité de nombreuses questions. La détermination des propriétés physico-chimiques responsables de l'amélioration des performances des catalyseurs et la compréhension des interactions liquide ionique-Ru pourraient nous apporter des éléments de réponse.

Outre l'optimisation des ligands CAAC et styrényl éther, il serait intéressant d'envisager la complexation des CAACs sur d'autres précurseurs stables que **C15**. La réaction de transfert de carbène, à partir d'adduit de carbène ou d'agent de transfert de carbène, pourra être mise à profit pour la synthèse de complexes CAAC originaux.

Par ailleurs, d'autres essais d'introduction du silylène devront être effectués à partir du complexe d'Hoveyda de 1^{ère} génération. La séparation et l'analyse des deux produits de la réaction par RMN 2-D devrait apporter davantage d'informations sur la structure du supposé complexe Ru-silylène obtenu. Enfin, d'autres conditions expérimentales et des sources alternatives de ruthénium pourront être envisagées.