

---

# Les complexes au molybdène pour la métathèse des oléfines des systèmes catalytiques formés in situ aux carbènes de Schrock bien définis

---

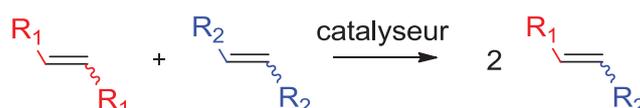
« Arrêter d'apprendre, c'est arrêter de vivre. »

Daniel Desbiens

## I. Introduction

### A. La réaction de métathèse

La réaction de métathèse consiste en la redistribution des chaînes carbonées des oléfines par rupture de la double liaison carbone-carbone<sup>1</sup> (Schéma 1). Elle fut découverte en 1956<sup>2</sup> par Eleuterio et ainsi nommée en 1967.<sup>3</sup> Cette réaction a connu un nombre conséquent de développements dans des domaines tels que la pétrochimie, les polymères, l'oléo-chimie et la chimie fine.<sup>4</sup>



**Schéma 1** : Représentation simplifiée de la métathèse

Les principales réactions sont la fermeture de cycle par métathèse (RCM pour *Ring-Closing Metathesis*), la polymérisation par métathèse de diènes acycliques (ADMET pour *Acyclic Diene METathesis*), la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP pour *Ring-Opening Metathesis Polymerisation*), la métathèse croisée (CM pour *Cross-Metathesis*) et la métathèse par ouverture de cycle (ROM pour *Ring-Opening Metathesis*),

---

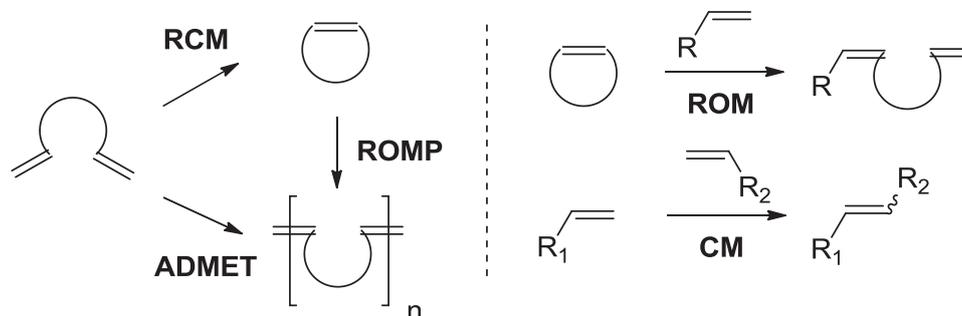
<sup>1</sup> Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42.

<sup>2</sup> Rouhi, A. M. *Chem. Eng. News* (Washington) **2002**, 80, 34.

<sup>3</sup> Calderon, N. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 127.

<sup>4</sup> (a) Bailey, G. C. *Catal. Rev.* **1969**, 3, 37. (b) Ivin, K.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Ed. San Diego : Academic Press **1997**.

cette liste n'étant pas exhaustive (Schéma 2). La métathèse permet ainsi, de part cette diversité, d'accéder à une grande variété de molécules insaturées difficiles à préparer autrement.



**Schéma 2** : Quelques réactions classiques de métathèse

Les premiers complexes utilisés sont dits "mal définis", c'est-à-dire que leur structure et leur mécanisme d'action ne sont pas totalement connus. Certains catalyseurs furent utilisés pendant des années sans même qu'on sache pourquoi ils étaient actifs, et l'émergence des premiers complexes à haut degré d'oxydation à base de tantale<sup>5</sup> issue des travaux de Schrock n'y a rien changé.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour cette réaction. Calderon a envisagé le passage par un intermédiaire cyclobutane complexé sur le métal en 1968.<sup>6</sup> En 1971, Pettit a émis l'hypothèse d'un complexe intermédiaire de type tétraméthylène pour expliquer la réaction.<sup>7</sup> Grubbs a également proposé une approche reposant sur la formation et le réarrangement d'un metallacyclopentane,<sup>8</sup> (Schéma 3). Seul le mécanisme proposé par Chauvin et Hérisson<sup>9</sup> en 1971 a pu être démontré.<sup>10</sup>

<sup>5</sup> (a) Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796. (b) Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6577.

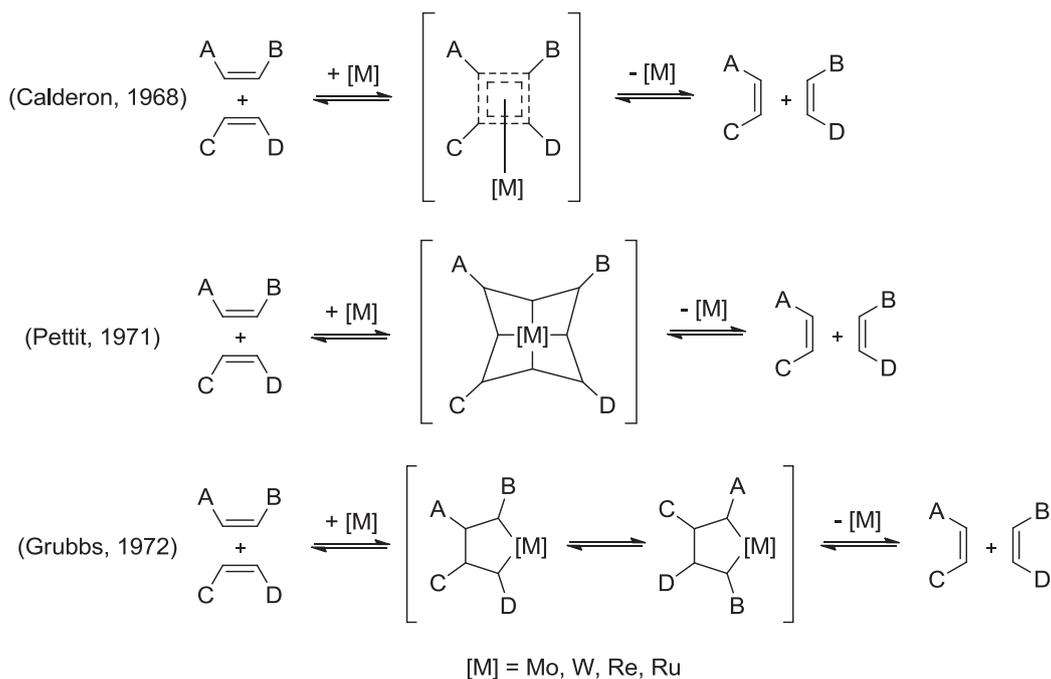
<sup>6</sup> Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P. Allen Judy, W.; Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133.

<sup>7</sup> Lewandos, G. S.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7087.

<sup>8</sup> Biefeld, C. G.; Eick, H. A.; Grubbs, R. H. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2166.

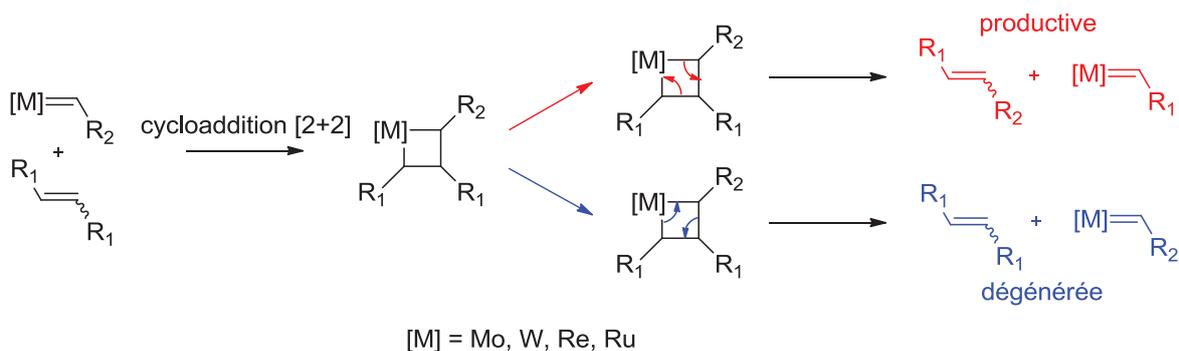
<sup>9</sup> Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.

<sup>10</sup> Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1, pp. 4-7.



**Schéma 3** : Mécanismes proposés pour la métathèse

Il consiste en une cycloaddition [2+2] après coordination de l'oléfine sur le métal. Le métallacyclobutane formé peut se réarranger de deux manières : soit en produisant une nouvelle oléfine et un nouveau complexe carbénique (métathèse productive), soit de façon à récupérer l'oléfine et le complexe carbénique de départ (métathèse dégénérée) (Schéma 4).



**Schéma 4** : Mécanisme accepté proposé par Chauvin en 1971

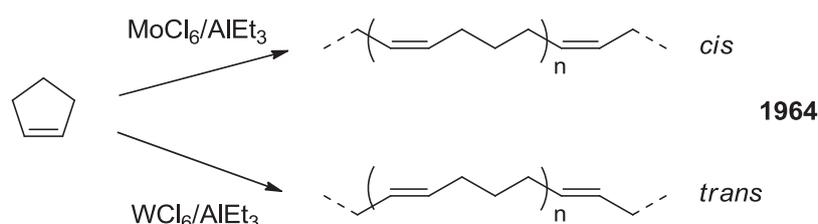
## B. Les principaux types de catalyseurs

### 1. Catalyseurs homogènes

#### a) Les catalyseurs formés *in situ* (type Ziegler-Natta)

Les catalyseurs homogènes de métathèse sont dits « de type Ziegler-Natta », lorsque le système catalytique est formé *in situ* par réaction entre un pré-catalyseur et un co-catalyseur.<sup>11</sup> Les espèces catalytiques actives formées ne sont pas isolées : on parle alors de catalyseurs « mal définis ».

Les premiers systèmes catalytiques de ce type ont été décrits par Natta en 1964.<sup>12</sup> Ils ont permis d'observer la polymérisation *cis* et *trans* du cyclopentène en présence de  $\text{MoCl}_6/\text{AlEt}_3$  ou  $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_3$  (Schéma 5). De nombreux systèmes catalytiques ont été développés à partir de cet exemple ( $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_3$ ,  $\text{WCl}_6/\text{SnBu}_4$ ,  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}, \dots$ ).<sup>3,13</sup>



**Schéma 5** : Polymérisation du cyclopentène en présence de  $\text{MoCl}_6/\text{AlEt}_3$  ou  $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_3$

D'autres systèmes catalytiques ont été générés *in situ* par addition d'alkylaluminium sur des dérivés au molybdène ou au tungstène nitrosyles à bas degré d'oxydation avec des alkylaluminium (Schéma 6).<sup>14</sup> Ces systèmes sont actifs pour la métathèse d'oléfines linéaires terminales<sup>15</sup> (pentène-1, octène-1) et internes<sup>16</sup> (heptène-2, pentène-2, nonène-4).

<sup>11</sup> Hoff, R.; Mathers, R. T. *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts* **2010** (Ed.: John Wiley & Sons).

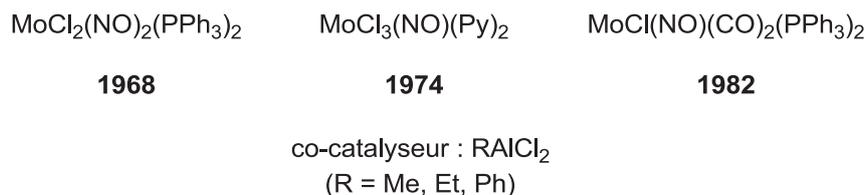
<sup>12</sup> Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *11*, 723.

<sup>13</sup> (a) Calderon, N.; Chem, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327. (b) Leconte, M.; Basset, J.-M. *ChemTech*, **1980**, *10*, 762. (c) Quignard, F.; Larroche, C.; Leconte, M.; Basset, J.-M. *Mechanistic aspects of the olefin mechanism reaction* (Ed.: Braterman), Plenum press, **1983**. (d) Copéret, C.; Lefebvre, F.; Basset, J.-M. *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1, pp. 33-44.

<sup>14</sup> Pour un article décrivant les complexes nitrosyles actifs en métathèse : Seyferth, K.; Taube, R. *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 53.

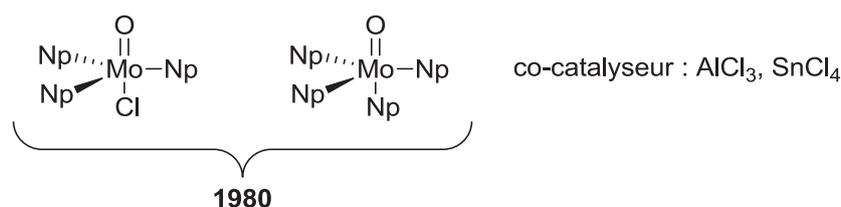
<sup>15</sup> (a) Zuech, E. A. *Chem. Commun.* **1968**, 1182. (b) Zuech, E. A.; Hughes, W. B.; Kubicek, D. H.; Kittleman, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 528.

<sup>16</sup> Hughes, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 532.



**Schéma 6** : Exemples de pré-catalyseurs nitrosyles au Mo(0) et (II)

Au début des années 80, des espèces de type oxo-Mo(VI) et oxo-W(VI) portant des ligands néopentyles (Schéma 7) ont été développées par Osborn.<sup>17</sup> Ces complexes à haut degré d'oxydation se sont révélés actifs en métathèse en présence d'acides de Lewis comme co-catalyseurs ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,...).<sup>18</sup> Ils ont permis de réaliser la métathèse d'oléfines linéaire internes (pentène-2), cycliques (cyclooctène, cyclodécène) et polyfonctionnalisées (1,6-diacétoxyhex-3-ène, 3-hexène-1,6-dioate de méthyle).<sup>19</sup>



**Schéma 7** : Les complexes oxo-alkyles au Mo(VI)

Au même moment, les complexes oxo alkylidène à base de W(VI) ont été découverts par l'équipe de Schrock (Schéma 8).<sup>20</sup> Ce sont les premiers complexes de type métal-carbène à générer un système catalytique actif en métathèse. Ces pré-catalyseurs à haut degré d'oxydation sont actifs pour l'homométathèse du pentène-2 et la ROMP<sup>21</sup> du cyclooctène et du norbornène en présence d' $\text{AlCl}_3$ . Un exemple d'activation d'un initiateur de polymérisation du 5,6-dicarbométhoxynorbornadiène (5,6-DCMNBD) en présence de tris(pentafluorophényl)borane  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  a récemment été décrit<sup>22</sup> (voir Schéma 8, 2012).

<sup>17</sup> Kress, J. R. M.; Russell, M. J. M.; Wesolek, M. G.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 431.

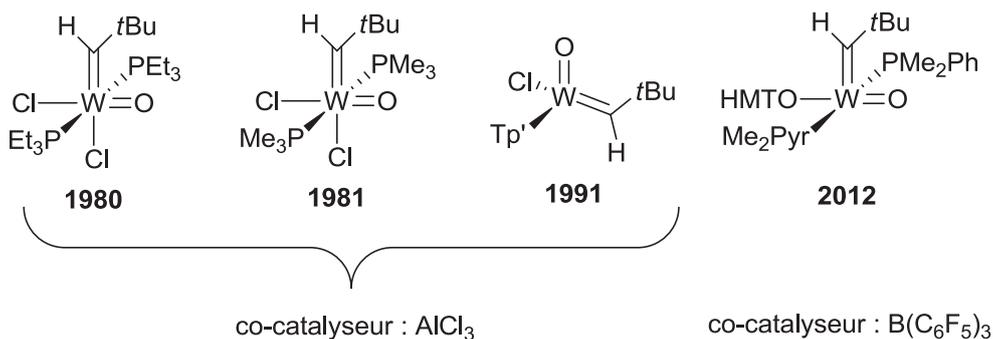
<sup>18</sup> Kress, J.; Wesolek, M.; Le Ny, J. P.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1039.

<sup>19</sup> Kress, J. R. M.; Osborn, J. A.; Wesolek, M. G. **1981**, FR2499083

<sup>20</sup> (a) Wengrovius, J.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515. (b) Churchill, M. R.; Rheingold, A. L.; Youngs, W.; Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *1*, 148.

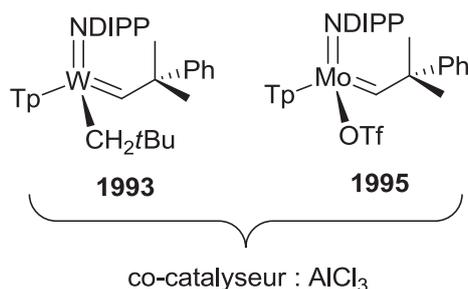
<sup>21</sup> Bloch, L. L.; Abboud, K.; Boncella, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (18), 7066.

<sup>22</sup> Peryshkov, D. V.; Schrock, R. R.; Takase, M. K.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20754.



**Schéma 8 :** Quelques exemples de pré-catalyseurs oxo alkylidène au W(VI)

Plusieurs exemples de complexes imido alkylidène de type Ziegler-Natta au Mo(VI) et W(VI) ont été décrits dans les années 90 (Schéma 9).<sup>23</sup> Ces pré-catalyseurs, stabilisés par un ligand Tp (trishydro(1-pyrazolyl)-borate) très riches, montrent une activité pour la ROMP du cyclooctène, du norbornylène, et l'ADMET<sup>24</sup> du 1,9-décadiène en présence d'AlCl<sub>3</sub> comme co-catalyseur.



**Schéma 9 :** Quelques exemples de pré-catalyseurs imido alkylidène au W(VI) et au Mo(VI)

#### b) Les complexes bien définis (type Schrock-Grubbs)

Les premiers complexes au W(VI) et Mo(VI) « bien définis » ont été découverts au milieu des années 80.<sup>25</sup> Ils sont plus connus sous le nom de « catalyseurs de Schrock ». <sup>26</sup> Ils se déclinent en trois générations (Schéma 10). Les complexes Schrock I sont par exemple

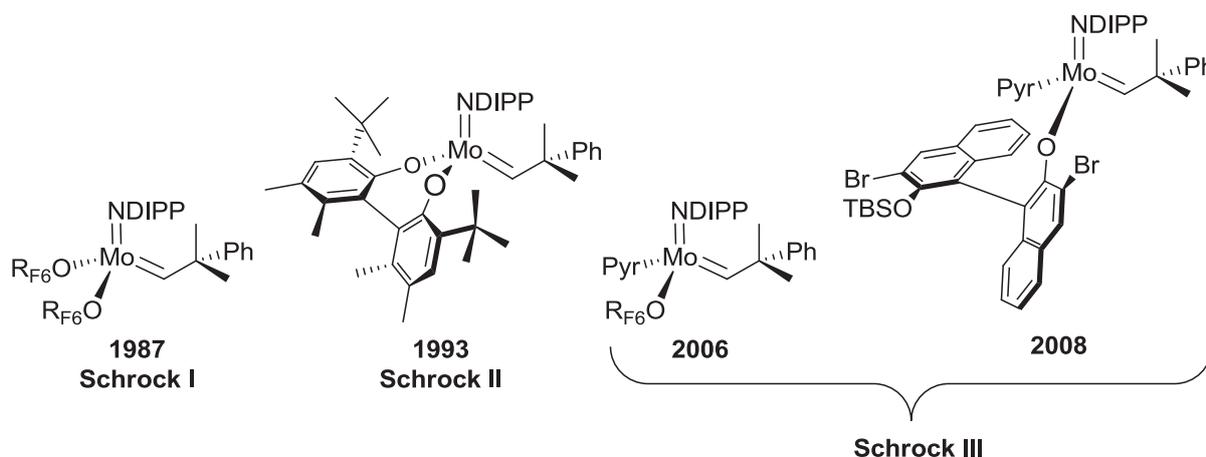
<sup>23</sup> (a) Gamble, A. S.; Boncella, J. M. *Organometallics* **1993**, *12*, 2814. (b) Vaughan, W. M.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 37.

<sup>24</sup> (a) Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G.; Duttweiler, R. P.; Hillmyer, M. A. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 365. (b) Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G.; Duttweiler, R. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649.

<sup>25</sup> (a) Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771. (b) Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1373.

<sup>26</sup> Revues portant sur le développement de catalyseurs de Schrock au Mo et leurs applications en métathèse : (a) Feldman, J.; Schrock, R. R. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1. (b) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145. (c) Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592. (d) Schrock, R. R.; Czekelius, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55. (e) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211.

actifs pour la métathèse d'oléfines internes<sup>27</sup> (*cis*-pentène-2,...), tout particulièrement s'ils portent des ligands alkoxy attracteurs. Ils sont également capables de réaliser la RCM, la ROMP du norbornène et la polymérisation du 2,3-bis(trifluorométhyle)norbornadiène (NBDF<sub>6</sub>). Les complexes Schrock II sont, entre autres, actifs pour la RCM et la ARCM de diènes substitués.<sup>28</sup> Et Enfin, les complexes Schrock III trouvent leurs applications en ARCM de cycles à six chaînons (92-99 % e.e.) et de produits naturels ((+)-quebrachamine : 92-96 % e.e.) jusqu'à trente fois mieux que les complexes de première génération.



**Schéma 10** : Exemples de complexes de Schrock I, II et III

Parallèlement, les premiers complexes alkylidène au ruthénium actifs en métathèse ont préparés par Grubbs au début des années 90.<sup>29</sup> Ces complexes, plus connus en tant que « complexes de Grubbs », se déclinent en deux générations (Schéma 11).<sup>30</sup> Les complexes Grubbs I sont actifs en ROMP du norbornène,<sup>31</sup> ainsi que pour la RCM de diènes fonctionnalisés. Les complexes Grubbs II sont décrits comme actifs en ROMP<sup>32</sup> et RCM.<sup>33</sup> Le ruthénium étant moins oxophile que le molybdène, ces complexes sont connus pour leur tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels (esters, alcools,...).

<sup>27</sup> (a) Schrock, R. R. *Topics in Organometallic Chemistry. Alkene Metathesis in Organic Synthesis, Vol. 1* (Ed.: A. Fürstner), Springer, Berlin, **1998**, pp. 1-36. (b) Schrock, R. R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141.

<sup>28</sup> (a) Alexander, J. B.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041. (b) Tsang, W. C. P.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5658.

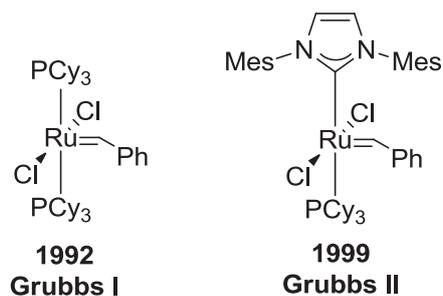
<sup>29</sup> (a) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974. (b) Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856. (c) Roper, W. R., *Handbook of Metathesis*, (Ed.: R. H. Grubbs) Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 1, pp. 86-94.

<sup>30</sup> Pour une revue sur les catalyseurs de métathèse au Ru : Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.

<sup>31</sup> Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

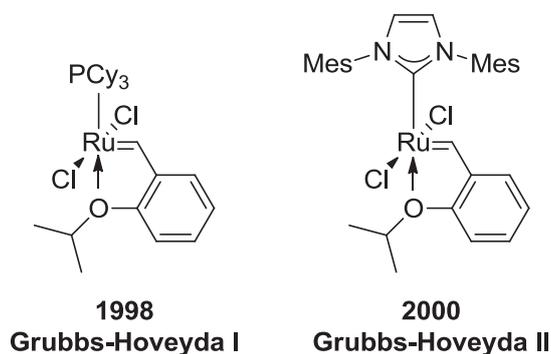
<sup>32</sup> Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.

<sup>33</sup> Bielawski, C.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.



**Schéma 11** : Exemples de complexes de Grubbs I et II

Les modifications apportées par Hoveyda ont conduit à la découverte de complexes similaires quelques années plus tard.<sup>34</sup> Elles consistent en la substitution d'une phosphine par un ligand isopropoxystyrène. Ces nouveaux complexes, connus sous le nom de « complexes de Grubbs-Hoveyda », se déclinent en deux générations (Schéma 12). Les complexes Grubbs-Hoveyda I catalysent, entre autres, la RCM de diènes cycliques et la ROMP du cyclooctène. Les complexes Grubbs-Hoveyda II permettent par exemple d'accéder à des alcènes tri-substitués par RCM et de réaliser la CM d'oléfines pauvres en électrons.<sup>35</sup>



**Schéma 12** : Exemples de complexes de Grubbs-Hoveyda I et II

## 2. Catalyseurs hétérogènes

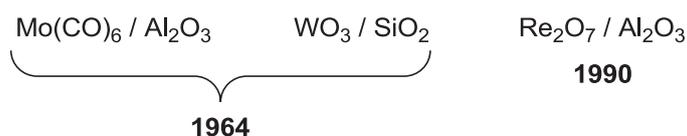
L'un des premiers exemples décrit l'utilisation de  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ) supporté sur alumine pour la synthèse de l'éthylène et du butène-2 à partir de propylène (procédé *Triolefin*).<sup>36</sup> Ce sont le plus souvent des oxydes de molybdène, tungstène ou rhénium supportés sur silice ou alumine (Schéma 13). Ils sont principalement impliqués dans la

<sup>34</sup> (a) Harrity, J. P. A.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Visser, M. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2343. (b) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.

<sup>35</sup> Connon, S. J.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900.

<sup>36</sup> Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Int. Eng. Prod. Dev.* **1964**, *3*, 170.

synthèse du propylène à partir d'éthylène et de butène-2 (procédés OCT, Méta-4,...). Ces catalyseurs sont beaucoup moins coûteux que leurs homologues homogènes et peuvent être recyclés. 80 % des procédés industriels emploient des catalyseurs hétérogènes, tout particulièrement en pétrochimie.<sup>3</sup> Ils sont cependant peu sélectifs comparé aux systèmes homogènes. De plus, leur intolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels et les conditions d'utilisation drastiques qu'ils impliquent (35-260 °C, 30-60 bars) limitent leur utilisation en synthèse organique.



**Schéma 13:** Exemples de systèmes catalytiques hétérogènes

Combiner synthèse organométallique et utilisation de supports a permis de développer un nouveau type de catalyseurs hétérogènes pour la métathèse. Ces complexes SOMC (*Surface Organometallic Metathesis Complex*) se déclinent en trois générations<sup>37</sup> (Schéma 14). Les complexes SOMC I, formés *in situ*, sont actifs pour la métathèse du propylène et de l'octène-1 à très basse concentration (1 ppm) avec des TOFs jusqu'à 2000 fois supérieurs à ceux des catalyseurs hétérogènes classiques).<sup>38</sup> Les catalyseurs SOMC II bien définis réalisent la métathèse du propylène à hauteur de 10 ppm avec des TOFs trois fois plus faibles que les SOMC I mais à 25 °C (70 °C pour les SOMC I).<sup>39</sup> Les complexes SOMC III, développés à partir des complexes Schrock III, ont montré une activité pour la métathèse de l'octène-1 à 1% mol. (TOFs = 0,04 – 0,06 s<sup>-1</sup> après 5 minutes de réaction).<sup>40</sup> Ils se sont également révélés très actifs pour la métathèse du propylène (TOFs = 5,2 – 13,2 s<sup>-1</sup>, TONs = 62 000 – 231 000) et de l'oléate d'éthyle (TOFs = 0,04 – 1,2 s<sup>-1</sup>, TONs = 0,5 – 3),<sup>41</sup> ainsi qu'en RCM.<sup>42</sup> L'encombrement du support, qui a pour effet de freiner la dégradation des SOMC III par rapport aux Schrock III, est en partie responsable de ces activités.

<sup>37</sup> Pour une revue sur les catalyseurs SOMC : Copéret, C.; Chabanas, M.; Petroff Saint-Arroman R. Basset, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.

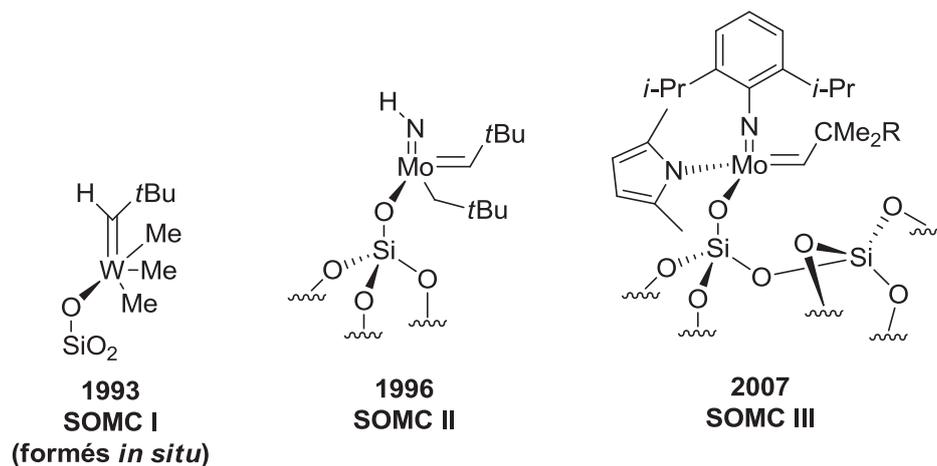
<sup>38</sup> Weiss, K.; Loessel, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 62.

<sup>39</sup> (a) Herrmann, W. A.; Stumpf, A. W.; Priermeier, T.; Bogdanovic, S.; Dufaus, V.; Basset, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2803. (b) Chabanas, M.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2062.

<sup>40</sup> Blanc, F.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Lesage, A.; Emsley, L.; Sinha, A.; Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1216.

<sup>41</sup> (a) Blanc, F.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M.; Copéret, C.; Hock, A. S.; Tonzetich, Z. J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (5), 1044. (b) Blanc, F.; Berthoud, R.; Salameh, A.; Basset, J. M.; Copéret, C.; Singh, R.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8434.

<sup>42</sup> Rendon, N.; Berthoud, R.; Blanc, F.; Gajan, D.; Maishal, T.; Basset, J. M.; Copéret, C.; Lesage, A.; Emsley, L.; Marinescu, S. C.; Singh, R.; Schrock, R. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5083.



**Schéma 14** : Exemples de catalyseurs hétérogènes SOMC I, II et III

## C. Applications clés

### 1. Pétrochimie

De nombreux procédés industriels axés sur la pétrochimie et les polymères mettent en jeu la métathèse (Tableau 1).<sup>43</sup>

Le procédé Phillips *Triolefin*,<sup>36</sup> basé sur la réaction du propylène en présence de  $WO_3$  supporté sur silice à haute température,<sup>44</sup> fut utilisé entre 1966 et 1972 pour produire de l'éthylène en raison de la forte demande en polyéthylène (PE) et polybutadiène. Des catalyseurs au tungstène et au rhénium ont également été développés. Cependant, la demande en propylène a subitement explosé à partir de 1974. Il constitue aujourd'hui l'une des matières premières les plus importantes de l'industrie chimique. On l'utilise principalement pour produire du polypropylène, de l'acroléine, ainsi que de nombreux dérivés acryliques destinés à la production de parfums, de matières plastiques ou encore de peintures.

De nouvelles technologies ont été développées pour faire face au renversement brutal du marché.<sup>45</sup> Le procédé de production de propylène par métathèse le plus important à ce jour est le procédé OCT (*Olefins Conversion Technology*) licencié par Lummus Technology (Houston, USA). Il consiste à produire du propylène à partir de 2-butène et d'éthylène par catalyse hétérogène ( $WO_3/SiO_2$ ).<sup>46</sup>

<sup>43</sup> Pour une revue détaillant les applications industrielles de la métathèse des oléfines : Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 39.

<sup>44</sup> Streck, R. *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 359.

<sup>45</sup> Wittcoff, H. A.; Reuben, B. G.; Plotkin, J. S. *Industrial Organic Chemicals (Second Edition)*, Wiley-Interscience, **2004**, p I-XXXI.

<sup>46</sup> Parkinson, G. *Chem. Eng.* **2001**, 108, 27.

**Tableau 1** : Principaux procédés industriels mettant en jeux la métathèse des oléfines (**He** : hétérogène, **Ho** : homogène)

Produit	Procédé	Compagnie	Production (Ktonnes/an)	Système catalytique (phase)
Propylène	<b>OCT</b>	Lummus Technology	4 200	WO <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> ( <b>He</b> )
Neodene <sup>®</sup>	<b>SHOP</b>	SHELL	1 190	(Mo ?) <sup>47</sup> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <b>He</b> )
Vestenamer <sup>®</sup> 8012 (polyocténylène)	ROMP	Degussa-Hüls AG	3 <sup>48</sup>	WCl <sub>6</sub> ( <b>Ho</b> ) EtAlCl <sub>2</sub> (co-catalyseur)
Norsorex <sup>®</sup> (polynorbornène)	ROMP	CdF - Chimie	5	RuCl <sub>3</sub> / HCl ( <b>Ho</b> )
Polydicyclopentadiène	RIM		20 (total)	
Metton <sup>®</sup>		Hercules Inc.		WCl <sub>6</sub> + WOCl <sub>4</sub> ( <b>Ho</b> ) EtAlCl <sub>2</sub> (co-catalyseur)
Telene <sup>®</sup>		BFGoodrich Co.		4(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>3</sub> NH[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] EtAlCl <sub>2</sub> / SiCl <sub>4</sub> (co-catalyseur) ( <b>Ho</b> )
Prometa <sup>®</sup>		Materia		(Cy <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ru=CHPh ( <b>Ho</b> )

Il s'agit de la réaction inverse du procédé *Triolefin*. Il couvre près de 6 % (4,2 Mtonnes/an) de la consommation mondiale en propylène (75 Mtonnes/an en 2008). Le reste est produit par vapocraquage des coupes pétrolières *naphtha* ainsi que par craquage catalytique (FCC) lors de la production de gazole (84 % au total). Les 10 % restant sont obtenus par déshydrogénation du propane (4,9 Mtonnes/an) ou lors de la synthèse de pétrole brut par traitement du charbon (procédé Fischer-Tropsch : 2,1 Mtonnes/an).

Le procédé SHOP,<sup>49</sup> industrialisé en 1977, permet de produire des oléfines linéaires à partir d'éthylène par oligomérisation puis métathèse. L'éthylène est d'abord oligomérisé pour donner un mélange d' $\alpha$ -oléfines linéaires de C<sub>4</sub> à C<sub>40</sub>. La fraction C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> est récupérée et les

<sup>47</sup> Structure non communiquée.

<sup>48</sup> Frenzel, U.; Nyuken, O. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2895.

<sup>49</sup> (a) Freitas, E. R.; Gum, C. R. *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73. (b) Sherwood, M. *Chem. Ind.*, **1982**, 994.

fractions restantes sont isomérisées puis transformées par métathèse afin de redistribuer le nombre de leurs carbones et accéder à la gamme désirée (C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>).

Plusieurs procédés ont été développés pour la synthèse des polymères.<sup>50</sup> Degussa-Hüls AG produit aujourd'hui le *trans*-poly(octénylène) (commercialisé sous le nom de Vestenamer<sup>®</sup> 8012) par métathèse ROMP du cyclooctène catalysée au WCl<sub>6</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>. Ce polymère améliore les propriétés de nombreux mélanges d'élastomères. La réaction du norbornène selon le procédé développé par CdF-Chimie se déroule à l'air libre par catalyse au RuCl<sub>3</sub>/HCl dans le butanol et conduit au polynorbornène par métathèse ROMP. Ce composé, commercialisé sous le nom de Norsorex<sup>®</sup>, est principalement utilisé pour contrer les marées noires ou pour insonoriser les trains. En 1988, Hercules a lancé la production de poly(dicyclopentadiène) par catalyse au tungstène sous le nom de Metton<sup>®</sup>. BFGoodrich Co. a également investi ce marché en ayant recours à un catalyseur homogène au molybdène (Telene<sup>®</sup>). La compagnie Materia produit également le polydicyclopentadiène (commercialisé sous le nom de Prometa<sup>®</sup>) par polymérisation en phase homogène en présence d'un catalyseur Grubbs I.

## 2. Oléochimie

La métathèse trouve également des applications en oléochimie<sup>51</sup> au travers de la valorisation des huiles végétales et de leurs dérivés. De nouveaux produits (diesters insaturés, acides carboxyliques, polymères,...)<sup>52</sup> sont accessibles par métathèse ou éthénolyse (CM entre l'éthylène et une oléfine interne) avec une très bonne sélectivité à partir de ressources renouvelables. L'éthénolyse de l'oléate de méthyle (*cis*-octadécénoate de méthyle) constitue un bon exemple de valorisation.

Cet ester méthylique, qui peut être produit industriellement (Procédés Esterfip,<sup>53</sup> Esterfip-H), subit l'éthénolyse en présence d'un catalyseur Grubbs I ou II pour conduire qui conduit au 1-décène et au 9-décénoate de méthyle. Le 9-octadécène et le diméthyl-9-octadécène-1,18-dioate, sous-produits issus de l'homométathèse de l'oléate de méthyle, peuvent également se former (Schéma 15). Le 1-décène est utilisé pour produire des poly-

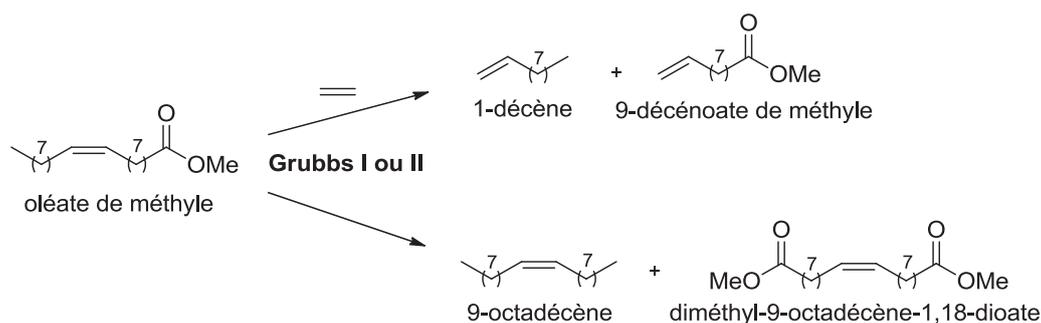
<sup>50</sup> Doledec, G. *Métathèse des oléfines, synthèse et propriétés des modèles homogènes du catalyseur Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, **1999**.

<sup>51</sup> (a) Poels, E. K.; Moulijn, J. A.; Sibeijn, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 553. (b) Mol, J. C. *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 97.

<sup>52</sup> Warwel, S. Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Rüschen-Klaas, M. *Chemosphere* **2001**, *43*, 39.

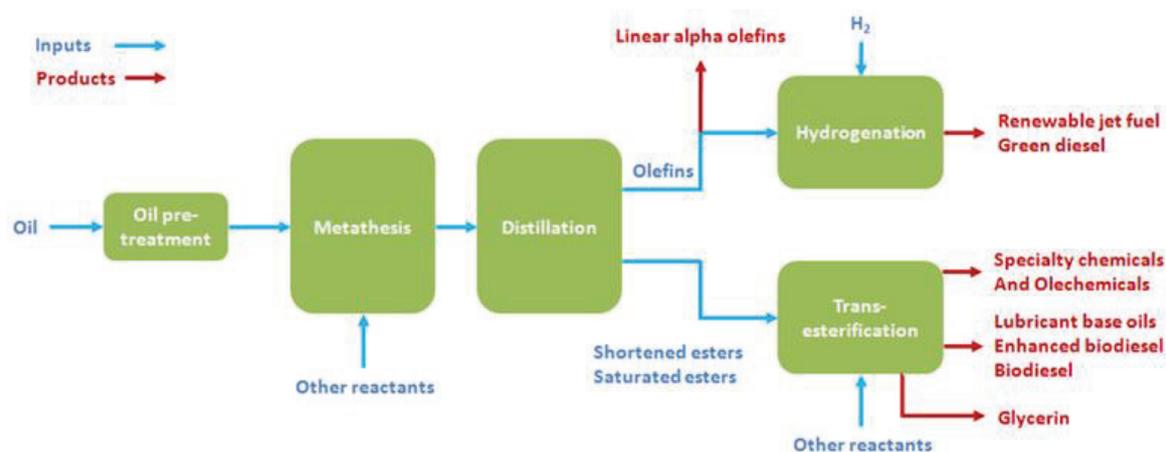
<sup>53</sup> Ballerini, D.; Hillion, G. *L'actualité Chimique* **2002**, 258-259, 64.

alpha-oléfines qui trouvent leurs applications dans le domaine des huiles moteurs et des lubrifiants industriels. Le 9-décénoate de méthyle est un précurseur de la synthèse des polyamides (nylon-10) qui peut également être converti en acide décanoïque ou en décanol qui sont utilisés comme lubrifiant ou plastifiant. Le 9-octadécène produit par métathèse sert à produire des lubrifiants, et le diméthyl-9-octadécène-1,18-dioate est impliqué dans la fabrication de polyamides ou de polyesters.



**Schéma 15** : Produits d'éthénolyse et d'homométathèse de l'oléate de méthyle

Elevance a annoncé en 2010 la construction d'une bioraffinerie (capacité : 180 Ktonnes/an) en Indonésie destinée à valoriser les huiles végétales (huile de palme, de jatropha,...) de cette façon (Schéma 16). Elevance a acheté des licences à Evonik et XiMo lui permettant d'exploiter des catalyseurs Grubbs I/II ou Schrock II/III pour cette bio raffinerie. Aucune information n'est disponible sur le catalyseur utilisé pour l'instant.

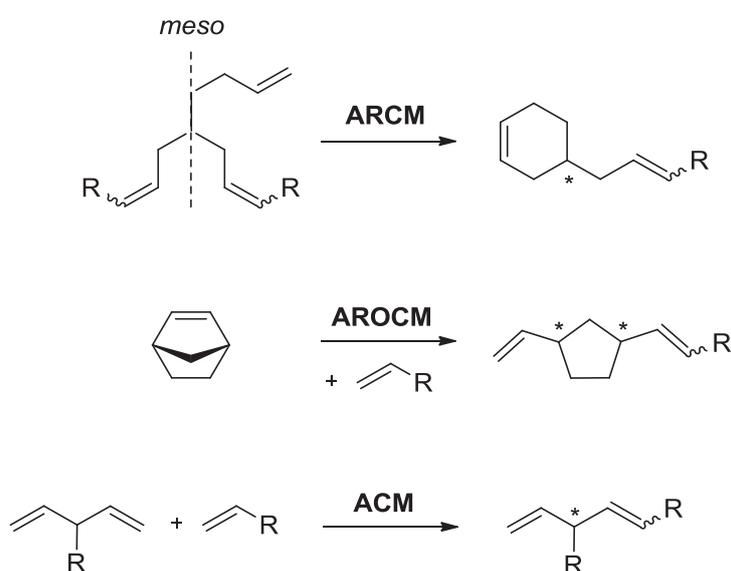


**Schéma 16** : Représentation schématique de la bio raffinerie d'Elevance<sup>54</sup>

<sup>54</sup> Reproduit d'après [www.elevance.com/technology/biorefinery](http://www.elevance.com/technology/biorefinery)

3. Synthèse asymétrique et chimie fine

Les catalyseurs homogènes bien définis (Schrock II et III, Grubbs I et II, Grubbs-Hoveyda I et II, voir Schémas 10, 11 et 12) sont très utilisés en synthèse asymétrique.<sup>55</sup> Ils permettent d'accéder en une seule étape à des composés chiraux à partir de substrat *meso* prochiraux par des réactions de fermeture de cycle asymétrique (ARCM pour *Asymmetric Ring-Closing Metathesis*), de métathèse croisée par ouverture de cycle (AROCM pour *Asymmetric Ring-Opening Cross Metathesis*) et de métathèse croisée asymétrique (ACM pour *Asymmetric Cross Metathesis*) (Schéma 17).

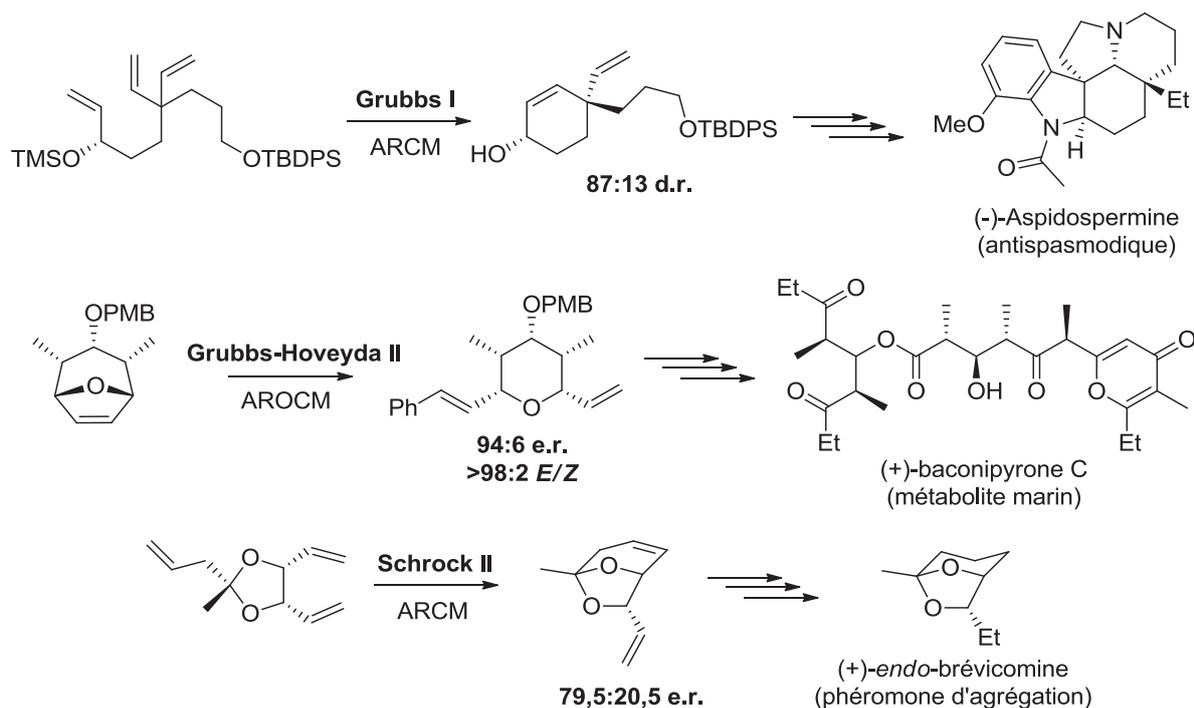


**Schéma 17:** Exemples de désymétrisation d'oléfines pro-chirales par métathèse asymétrique

De ce fait, ils sont impliqués dans certaines étapes clés de la synthèse de nombreux produits naturels (Schéma 18).<sup>56</sup> Leur utilisation permet d'accéder aux produits recherchés par métathèse stéréosélective sans induire d'épimérisation des substrats.

<sup>55</sup> Pour une revue récente sur les catalyseurs de métathèse chiraux et leurs applications en synthèse asymétrique : Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc.Rev.* **2012**, *41*, 4389.

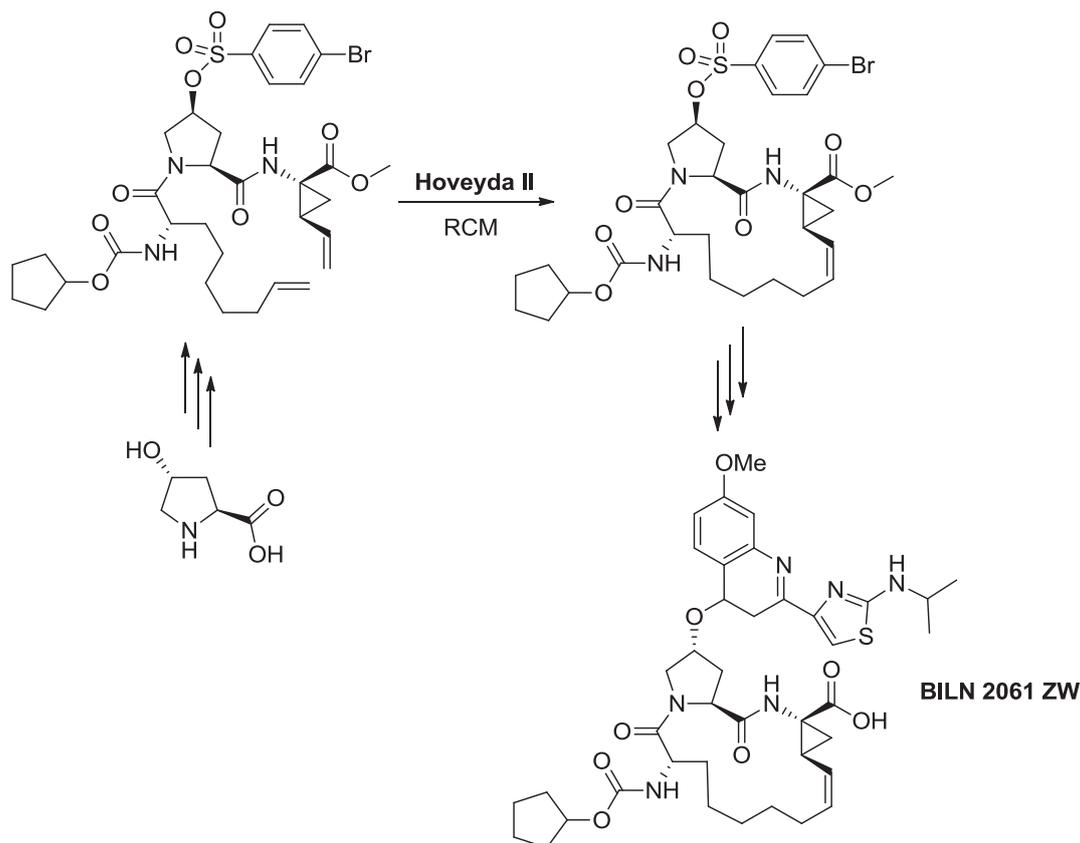
<sup>56</sup> Pour des revues sur les applications de la métathèse asymétrique à la synthèse de produits naturels : (a) Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R. *Nature* **2007**, *450*, 243. (b) Hoveyda, A. H.; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Zhugralin, A. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 34.



**Schéma 18** : Quelques produits naturels accessibles grâce à la métathèse stéréosélective

Un exemple récent décrit même une synthèse à l'échelle de la demi-tonne du BILN 2061 ZW,<sup>57</sup> un principe actif contre l'hépatite C, par l'entreprise Boehringer Ingelheim Pharma en Allemagne. Cette synthèse comporte une étape de métathèse RCM catalysée par un complexe Hoveyda II (Schéma 19). Il s'agit de la toute première production d'un intermédiaire pharmaceutique par métathèse à cette échelle.

<sup>57</sup> Nicola, T.; Brenner, M.; Donsbach, K.; Kreye, P. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 513.



**Schéma 19** : Illustration de l'étape de métathèse RCM de la synthèse du BILN 2061 ZW

## II. Systèmes catalytiques au molybdène formés *in situ*

### A. Les complexes de type nitrosyle à base de Mo(0), (II) et (VI)<sup>58</sup>

Trois voies de synthèse ont été décrites pour les complexes de type  $\text{Mo}^0(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  (L = ligand donnant deux électrons). En 1964, Cotton et Johnson décrivent la synthèse de ces complexes par traitement d'un intermédiaire  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  avec divers ligands L dans le benzène ou l'acétone au reflux.<sup>59</sup> Les complexes  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$  **1**,  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$  **2** et  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(p\text{-toluidine})_2$  **3** ont été isolés avec des rendements de 70 %, 71 % et 94 %. (Schéma 20). Yang et Su publièrent en 1976 une nouvelle voie de synthèse<sup>60</sup> faisant intervenir un intermédiaire  $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (voir Schéma 20). Elle a permis d'isoler, en plus des complexes connus, un nouveau complexe **4** portant une amine bidente (rendement non précisé). Une troisième voie de synthèse<sup>14</sup> a permis d'accéder aux complexes **5** à **8** à partir du

<sup>58</sup> Le ligand NO est assimilé à un ligand  $\text{LX}^+$  (et non  $\text{X}^-$ ) pour ces complexes dans la littérature.

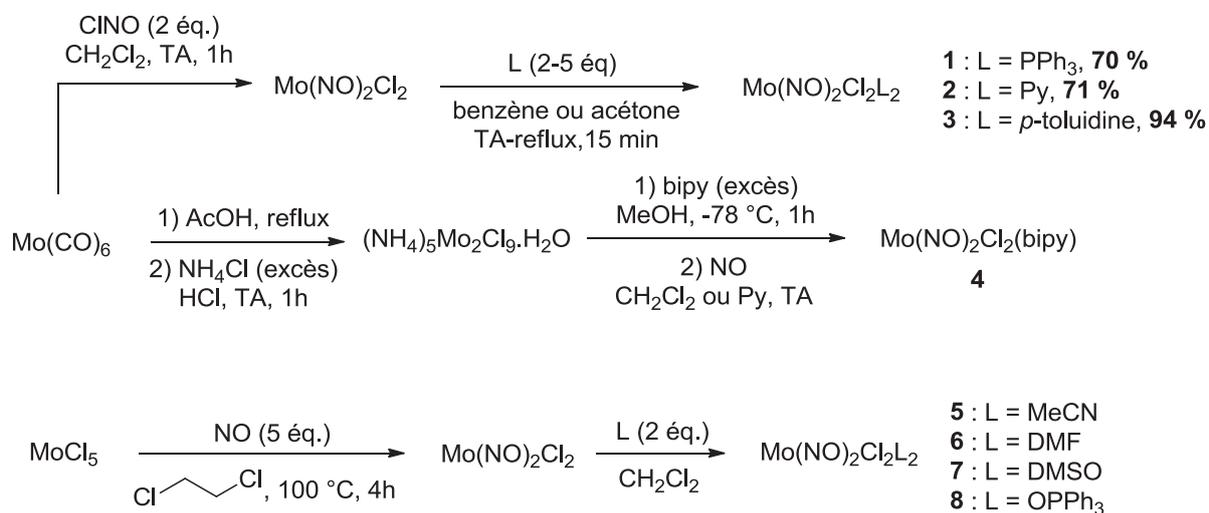
<sup>59</sup> Cotton, F. A.; Johnson, B. F. G. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1609.

<sup>60</sup> Yang, D. L.; Su, C.-C. *Bull. Inst. Chem., Academia Sinica* **1976**, *23*, 66.

MoCl<sub>5</sub> par exposition au monoxyde d'azote suivie d'une mise en réaction avec différents ligands L (rendements non précisés).

**1**, de configuration *trans* pour les ligands PPh<sub>3</sub>, s'est révélé très stable à l'air (conservé plusieurs semaines à température ambiante avant dégradation).<sup>61</sup> La plupart de ces complexes peuvent être brièvement manipulés à l'air sans dégradation. Ils sont principalement caractérisés par infrarouge (vibration des liaisons N–O, C–O et Mo–Cl), RPE et XPS.<sup>62</sup>

En présence d'alkylaluminiums (EtAlCl<sub>2</sub> ou Me<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) comme co-catalyseur, les complexes **1** et **2** ont montré une activité pour la métathèse du pentène-2 (ratio [Mo]/Al/pentène-2 = 1:10:1000, solvant = chlorobenzène, t = 1h30).<sup>14</sup> L'équilibre thermodynamique (correspondant à 54 % de conversion du pentène-2) a été atteint entre 10 et 30 min après le début de la réaction. **2** réalise également la métathèse d'oléfines terminales. En présence d'EtAlCl<sub>2</sub> dans le chlorobenzène à 50 °C, il réagit avec le pentène-1 (52 % de conversion) et l'octène-1 (75 % de conversion) en 25 min pour conduire aux produits d'homométathèse correspondants (conditions : 1 % mol. catalyseur, 30 % mol. EtAlCl<sub>2</sub>).<sup>15b</sup> **1** est également actif pour l'éthénolyse de diènes cycliques (cyclooctène, cyclodécène : 17 % de conversion) ainsi que pour la ROMP de dérivés du norbornadiène (conditions : 1% mol. catalyseur, 25 °C, 24h, 95 % de rendement).<sup>63</sup>



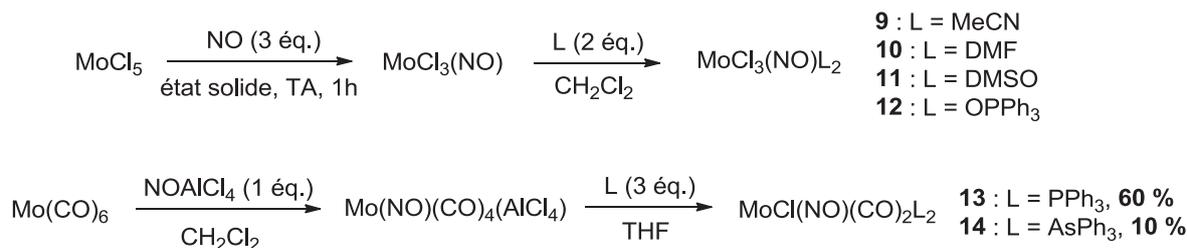
**Schéma 20** : Les différentes voies de synthèse des complexes Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>

<sup>61</sup> Hughes, W. B.; Zuech, E. A. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 471.

<sup>62</sup> Salin, I.; Nefedov, V. I.; Taube, R.; Seyferth, K. *Koord. Chim.* **1977**, *3*, 1530.

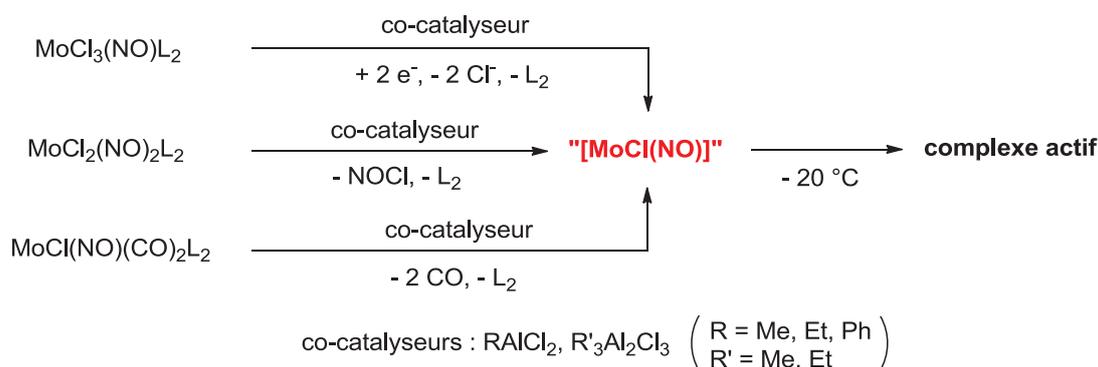
<sup>63</sup> Sen, A.; Thomas, R. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 1251.

Les complexes nitrosyle  $\text{Mo}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})\text{L}_2$  **9** à **12** (rendements non précisés) et  $\text{Mo}^0\text{Cl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$  **13** et **14** ont également été synthétisés à partir de  $\text{MoCl}_5$  et  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (Schéma 21).<sup>64</sup> Ces espèces ont été caractérisées par les mêmes techniques que celles évoquées précédemment (IR, RPE, XPS). **12** et **13** ont montré une activité pour la métathèse du pentène-2 à 25 °C (jusqu'à 55 % et 51 % de conversion en une minute, respectivement) en présence d' $\text{EtAlCl}_2$  (ratio  $[\text{Mo}]/\text{Al}/\text{pentène-2} = 1:6:1000$ ).



**Schéma 21** : Synthèse des complexes  $\text{MoCl}_3(\text{NO})\text{L}_2$  et  $\text{MoCl}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}_2$

La réaction de ces espèces avec du  $\text{EtAlCl}_2$  engendre un intermédiaire "[MoCl(NO)]" très réactif (Schéma 22).<sup>65</sup> Une étude portant sur la formation et la consommation de cet intermédiaire en fonction du temps et de la température<sup>66</sup> afin de mieux appréhender les mécanismes de la réaction. L'intermédiaire "[MoCl(NO)]" a été formé puis piégé par du monoxyde de carbone ou du dithiocarbamate (dtc) pour donner des complexes plus stables et détectables par spectroscopie IR. Il a ainsi été possible de mesurer indirectement la quantité d'intermédiaire formée au cours de la réaction.



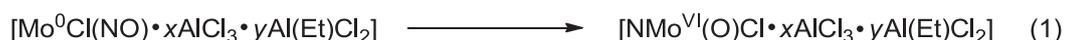
**Schéma 22** : Formation de l'intermédiaire "[MoCl(NO)]" en présence d'un co-catalyseur

<sup>64</sup> (a) Taube, R.; Seyferth, K. *Z. Chem.* **1974**, *14*, 284. (b) Taube, R.; Seyferth, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 213. (c) Taube, R.; Seyferth, K. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 257

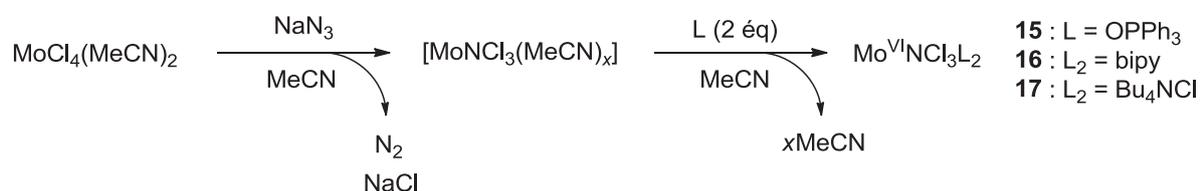
<sup>65</sup> (a) Seyferth, K.; Taube, R.; Bencze, L.; Markó, L. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 275. (b) Taube, R.; Seyferth, K. *Proc. XIX ICCO, Prague* **1978**, 103. (c) Seyferth, K.; Taube, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 191.

<sup>66</sup> Seyferth, K.; Taube, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 155.

Il ressort de cette étude que l'intermédiaire se forme en grande quantité mais est totalement consommé au bout de 24h. Le système catalytique obtenu reste cependant actif pendant plusieurs jours. La température n'a pas d'influence sur la formation de l'intermédiaire mais sur sa conversion en espèce active, et donc sur la réaction de métathèse (aucune conversion observée à -30 °C). Les résultats obtenus suggèrent que le "[MoCl(NO)]" se décomposerait en un azoture de Mo(VI) *in situ* selon l'équation (1). Aucun mécanisme n'a cependant été décrit.



Les azotures de Mo(VI)<sup>67</sup> **15** à **17** ont pu être synthétisés en deux étapes à partir de MoCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub> (Schéma 23).<sup>68</sup> **15** et **17** sont capables de convertir respectivement jusqu'à 53 % et 50 % du pentène-2 à 25 °C en présence d'EtAlCl<sub>2</sub> en 30 minutes (ratio [Mo]/Al/pentène-2 = 1:6:1000).<sup>14</sup> **15** s'est même montré actif à -40 °C pour la métathèse du pentène-2 (49 % de conversion en 5 minutes, ratio [Mo]/Al/pentène-2 = 1:12:1000). L'azoture permet un équilibre et un amorçage de l'activité du complexe très rapide, mais celui-ci devient inactif après 24h.



**Schéma 23** : Synthèse des pré-catalyseurs de type azotures de Mo(VI)

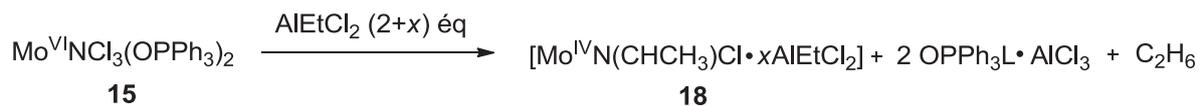
Plusieurs études théoriques<sup>69</sup> laissent supposer que l'espèce catalytique active serait un carbène.<sup>70</sup> Sa formation résulterait de l'action d'EtAlCl<sub>2</sub> sur **15** selon une réaction d'éthylation/ $\alpha$ -élimination pour conduire au complexe carbénique de Mo(IV) **18** (Schéma 24) qui serait capable de réaliser la métathèse. Le mécanisme de cette réaction n'a cependant pas pu être démontré.

<sup>67</sup> (a) Dehnicke, K.; Strähle, J. *Z. Anorg. All. Chem.* **1965**, 339, 171. (b) Dehnicke, K.; Weiher, U.; Strähle, J. *Z. Naturforsch. Teil B* **1977**, 32, 1484. (c) Chatt, J.; Dilworth, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 983.

<sup>68</sup> Taube, R.; Seyferth, K. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, C19.

<sup>69</sup> (a) Rappé, A. K.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 448. (b) Taube, R.; Seyferth, K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 365.

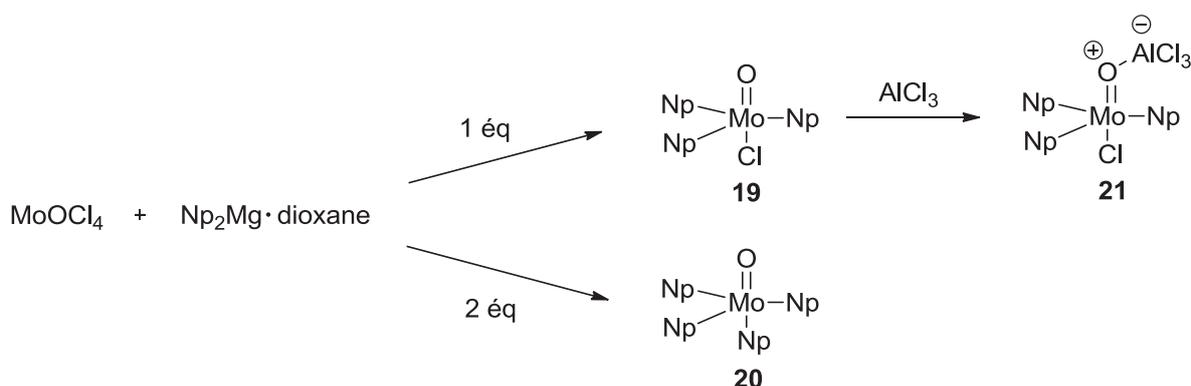
<sup>70</sup> (a) Katz, T. *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 283. (b) Grubbs, R. H. *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, 24, 1 (c) Grimm, P. *Thèse de doctorat*, **1983**.



**Schéma 24** : Illustration de l'interaction entre **15** et  $\text{AlEtCl}_2$

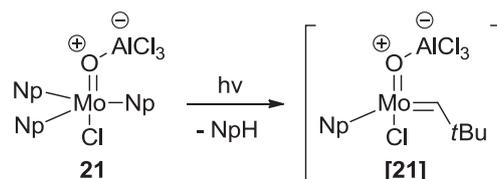
## B. Les complexes oxo au Mo(VI)

Osborn fut le premier à isoler les complexes oxo au Mo(VI) **19** et **20** de ce type à partir de  $\text{MoOCl}_4$  par addition magnésienne (Schéma 25, rendements non précisés).<sup>17</sup> Ces complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et IR (vibration des liaisons  $\text{Mo}=\text{O}$  et  $\text{Mo}-\text{Cl}$ ). L'addition d'un acide de Lewis (e. g.  $\text{AlCl}_3$ ) sur **19** conduit à l'adduit **21** qui a pu être isolé et caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ , IR et DRX.<sup>18</sup>



**Schéma 25** : Préparation de complexes oxo au Mo(VI) et formation de l'adduit **21**

Sous l'action de la lumière, **21** libère un équivalent de néopentane en solution et devient actif pour la métathèse. En accord avec la théorie,<sup>71</sup> les résultats d'une série d'expériences RMN  $^1\text{H}$  suggèrent l'intervention d'un carbène [**21**].<sup>72</sup> Il serait généré par  $\alpha$ -élimination d'un proton d'un des ligands néopentyles (Schéma 26). Ce carbène n'a cependant pas pu être isolé.



**Schéma 26** : Formation de l'intermédiaire carbène [**21**] postulé à partir de **21**

<sup>71</sup> Rappé, A. K.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5114.

<sup>72</sup> Kress, J.; Wesolek, M.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 514.

Des pré-catalyseurs de type **19** et **20**, mis en présence d'un acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,...) dans le chlorobenzène, se sont montrés actifs pour la métathèse après activation thermique. 0,2 % mol. de complexe suffisent à réaliser la métathèse du pentène-2 en 30 minutes (atteinte de l'équilibre thermodynamique). Ils réalisent également la métathèse d'oléfines fonctionnalisées (2-penténoate de méthyle) ou cycliques (cyclooctène, cyclodécène) avec des activités allant jusqu'à 2000 moles/minute et des ratios oléfine/complexe allant jusqu'à  $10^7$ .<sup>19</sup> Les solutions catalytiques obtenues n'étaient que très peu sensibles à l'air du fait de l'emploi d'oxydes de Mo(VI) et de W(VI). Les intermédiaires comme **21** étant particulièrement électrophiles, l'activité de ces complexes est cependant limitée par une tendance à la décomposition bimoléculaire en solution.

### C. Les complexes imido alkylidène au Mo(VI) stabilisés par effet donneur

L'équipe de Boncella a réussi à préparer les premiers complexes imido alkylidène à base de  $\text{Mo}^{23b,73}$  stabilisés par un ligand  $\text{L}_2\text{X}$  trishydro(1-pyrazolyl)-borate<sup>74</sup> (Tp) fortement donneur (Schéma 27). Le complexe  $\text{TpMo}^{\text{VI}}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NDIPP})(\text{OTf})$  **22** a été préparé avec un rendement de 86 % par addition de  $\text{KTp}$  sur le précurseur de Schrock  $\text{Mo}(\text{NDIPP})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{dme})$ .<sup>75</sup> L'addition d'iodure de méthyle sur **22** permet de déplacer le ligand triflate OTf pour conduire au complexe  $\text{TpMo}^{\text{VI}}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NDIPP})\text{Me}$  **23** avec un rendement de 75 %.

Ces complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  ( $H_\alpha(\mathbf{22}) = 14,73$  ppm;  $H_\alpha(\mathbf{23}) = 13,11$  ppm) et  $^{13}\text{C}$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , IR, analyse élémentaire et DRX. **22** s'est révélé très stable à l'air (aucunes traces de dégradation par RMN  $^1\text{H}$  après un mois d'exposition) et à la chaleur (décomposition thermique à 155 °C). **23** ne craint ni l'air ni l'humidité et est stable jusqu'à 80 °C (décomposition en produits non identifiés). Cette stabilité s'explique par l'augmentation de la densité électronique et de l'encombrement stérique sur le molybdène due au ligand Tp.

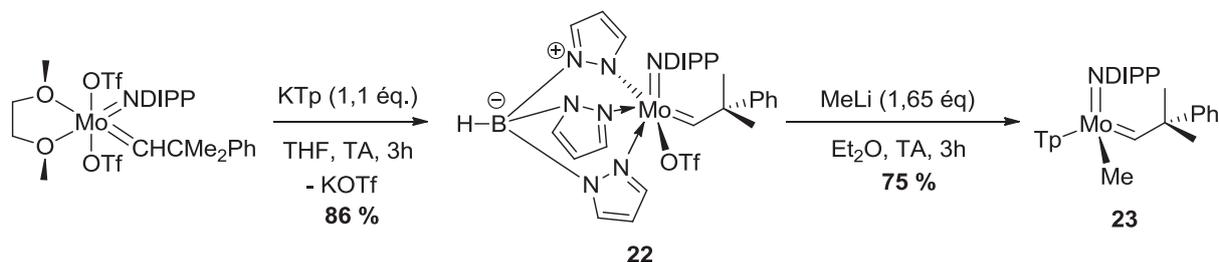
En présence d' $\text{AlCl}_3$  comme co-catalyseur, **22** et **23** réalisent respectivement la ROMP du cyclooctène et du norbornylène avec des rendements quantitatifs (**22**/Al/cyclooctène = 1:6:500; **23**/Al/norbornylène = 1:7:500). Ces systèmes catalytiques ont également montré une

<sup>73</sup> Vaughan, W. M.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 1567.

<sup>74</sup> Pour des revues sur le ligand Tp et ses dérivés : (a) Trofimenko, S. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 17. (b) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.

<sup>75</sup> Ce composé est décrit avec précision plus loin (voir Schéma 33).

faible activité pour l'ADMET du 1,9-décadiène (rendement < 10 %, [Mo]/Al/1,9-décadiène = 1:5:500).



**Schéma 27:** Préparation des premiers complexes imido alkylidène au Mo(VI) portant un ligand Tp

Il n'a pas été possible d'isoler ou de caractériser ces systèmes catalytiques. L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de ces systèmes a mis en évidence la présence de pyrazole libre dans le mélange après plusieurs jours. Ces observations suggèrent un passage par un intermédiaire tétravalent lors de l'addition d' $\text{AlCl}_3$  sur **22** et **23**. Il serait formé par élimination du ligand OTf (**22**) ou Me (**23**) et du pyrazole du ligand Tp lié au molybdène de façon covalente. Ce mécanisme n'a cependant pas pu être démontré.

### III. Les complexes imido alkylidène de Schrock au Mo(VI) bien définis

#### A. Première génération : complexes symétriques à ligands achiraux

##### 1. Les complexes bisalkoxy et bisaryloxy

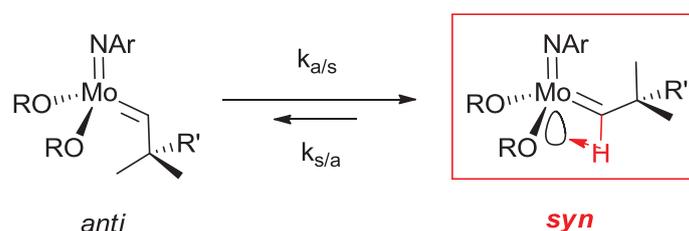
Tous les complexes de type imido alkylidène du molybdène de coordination 4 sont présents sous forme de deux isomères (ou rotamères) *syn* et *anti* (Schéma 28). En effet, le ligand imido est lié au métal par une pseudo-triple liaison. Il en résulte un angle Mo-N-C<sub>ipso</sub> d'environ  $180^\circ$  et une orbitale *d* impliquée dans la formation de la liaison Mo=C perpendiculaire au plan N/Mo/C.<sup>76</sup> L'isomère *syn* est celui qu'on observe le plus souvent. Cette prédominance viendrait d'une interaction de type agostique entre le métal et la paire d'électrons fournie par la liaison C-H ( $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mo-N}}$ ).<sup>77</sup>

Cette interaction diminue la constante de couplage  $J_{\text{CH}}$  du carbène et augmente la valeur de l'angle Mo=C. De ce fait, l'isomère *syn* présente très souvent une valeur  $J_{\text{CH}}$  plus faible que celle de l'isomère *anti*. Cette différence est utilisée pour identifier formellement la

<sup>76</sup> Wu, Y.-D.; Peng, Z.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8043-8049.

<sup>77</sup> Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.

configuration des complexes par RMN  $^1\text{H}$  ( $J_{\text{CH}}(\text{syn}) = 110 - 125$  Hz et  $J_{\text{CH}}(\text{anti}) = 130 - 150$  Hz le plus souvent).<sup>26c</sup> L'interaction agostique diminue également le caractère acide de Lewis du molybdène, ce qui laisse supposer que l'isomère *anti* serait plus actif en métathèse. Les isomères *syn* et *anti* peuvent s'inter-converter, la vitesse d'inter-conversion dépendant de la nature des ligands (jusqu'à  $10^5$  fois accélérée par les ligands alkoxy  $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$  attracteurs).<sup>78</sup> Si la vitesse d'inter-conversion est suffisamment lente, il est possible d'observer les deux isomères en solution. Des analyses RMN  $^1\text{H}$  à température variable<sup>79</sup> ont permis de mettre en évidence le passage d'un isomère à l'autre par rotation autour de la liaison  $\text{Mo}=\text{C}$ .



**Schéma 28** : Équilibre d'isomérisation entre les formes *syn* et *anti* des complexes imido alkylidène

La première synthèse a été décrite en 1987 par Schrock (Schéma 29).<sup>25b</sup> Les complexes  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OtBu})_2$  **25**,  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$  **26** et  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NDIPP})(\text{CH-}t\text{Bu})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$  **27** ont été isolés à partir du  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{C-}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$  avec des rendements compris entre 24 % et 33 % sur trois étapes.

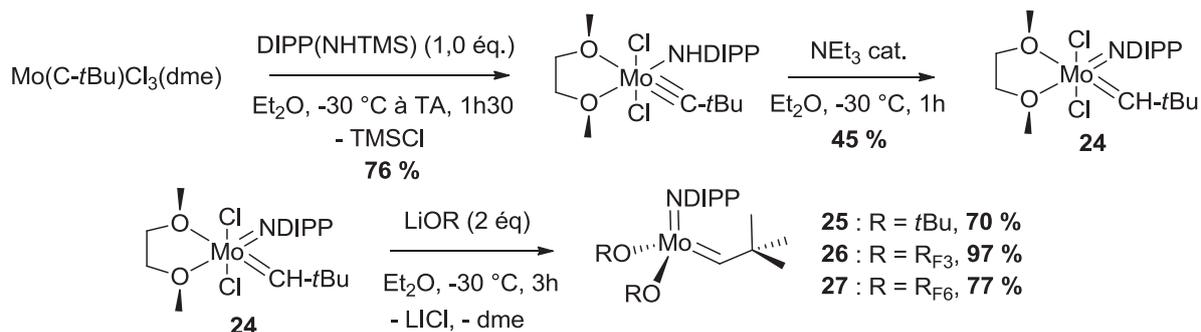
Ces complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  ( $H_\alpha(\mathbf{25}) = 12,06$  ppm ( $J_{\text{CH}} = 117$  Hz, *syn*);  $H_\alpha(\mathbf{26}) = 11,61$  ppm ( $J_{\text{CH}} = 118$  Hz, *syn*);  $H_\alpha(\mathbf{27}) = 11,23$  ppm ( $J_{\text{CH}} = 117$  Hz, *syn*)),  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{25}) = 288,2$  ppm;  $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{26}) = 276,8$  ppm;  $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{27}) = 265,8$  ppm) dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ainsi que par analyse élémentaire. Ils sont très sensibles à l'air et à l'humidité (décomposition en quelques minutes).

Ce sont les premiers complexes bien définis au  $\text{Mo}(\text{VI})$  actifs pour la métathèse des oléfines. 0,2 % mol. de **27** ont permis de réaliser la métathèse du pentène-2 (TOF =  $250 \text{ min}^{-1}$ ). **25** n'a montré aucune activité pour la métathèse du pentène-2. Il réalise cependant la ROMP du benzonorbadiène, du 2,3-DCMNBD et du NBDF<sub>6</sub> avec des rendements respectifs de 94 %, 91 % et 94 % pour une concentration de 1 % mol.<sup>80</sup>

<sup>78</sup> Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831.

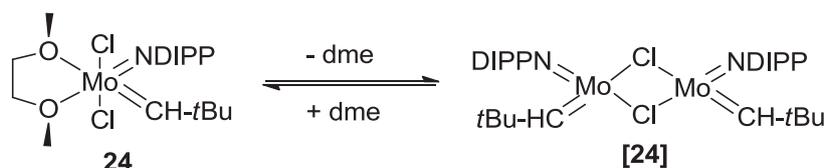
<sup>79</sup> Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7588.

<sup>80</sup> Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; Oregan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.



**Schéma 29** : Synthèse des premiers complexes imido alkylidène bisalkoxy au Mo(VI) bien définis

L'intermédiaire **24** est cependant trop instable pour être préparé en grande quantité.<sup>81</sup> Il se décompose en perdant son ligand dme pour conduire au dimère [**24**] selon une réaction réversible, ce qui explique la limitation du rendement pour la deuxième étape (Schéma 30). De plus, le  $\text{Mo}(\text{C-}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{dme})$  n'est pas commercial. Il est préparé par traitement du  $\text{Mo}(\text{C-}t\text{Bu})(\text{CH}_2-t\text{Bu})_3$  avec de l'acide chlorhydrique (3 éq.) dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  avec un faible rendement qu'il n'a pas été possible d'optimiser.



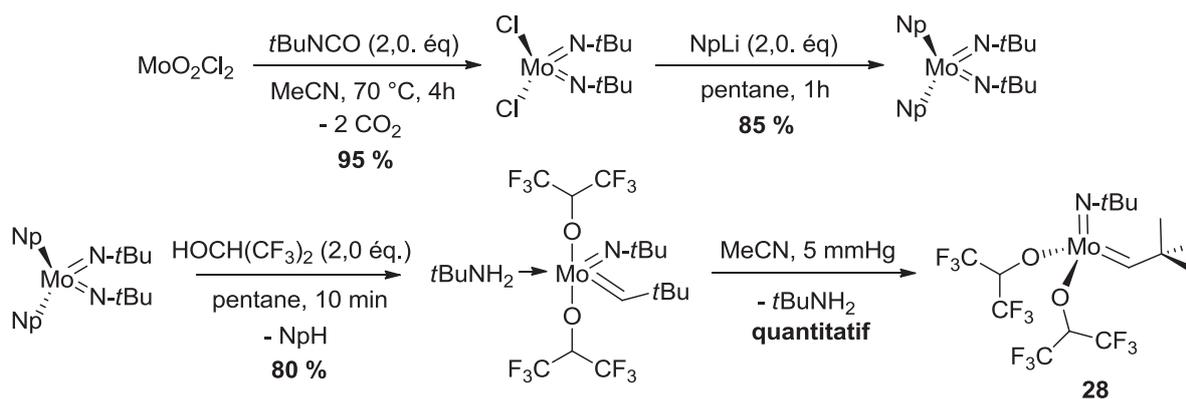
**Schéma 30** : Equilibre d'inter-conversion entre **24** et [**24**]

La deuxième synthèse a été décrite par Osborn en 1989.<sup>82</sup> Elle a permis d'isoler le complexe  $\text{Mo}(\text{N-}t\text{Bu})(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)(\text{CH-}t\text{Bu})$  **28** en quatre étapes à partir du  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  commercial avec un rendement global de 65 % (Schéma 31). **28** a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  ( $H_\alpha(\mathbf{28}) = 12,73 \text{ ppm}$ ) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{28}) = 301,6 \text{ ppm}$  ( $J_{\text{CH}} = 119 \text{ Hz}$ , *syn*)) dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , IR, ainsi que tous les intermédiaires de synthèse. Seul **28** a pu être obtenu par cette voie de synthèse, les alcools moins acides ( $\text{MeOH}$ ,  $t\text{BuOH}$ ,...) et les dérivés du phénol ne réagissant pas avec le  $\text{Mo}(\text{N-}t\text{Bu})_2(\text{Np})_2$  pour former le carbène correspondant.

Le complexe **28** est actif pour la métathèse du pentène-2 à 1 % mol. à température ambiante (atteinte de l'équilibre thermodynamique en quelques minutes). Il est cependant moins performant que le complexe **27** précédemment décrit (voir Schéma 29).

<sup>81</sup> McCullough, L. G.; Schrock, R. R.; Dewan, J. C.; Murdzek, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987.

<sup>82</sup> Schoettel, G.; Kress, J.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062.



**Schéma 31** : Synthèse du complexe bisalkoxy **28** selon le mode opératoire d'Osborn

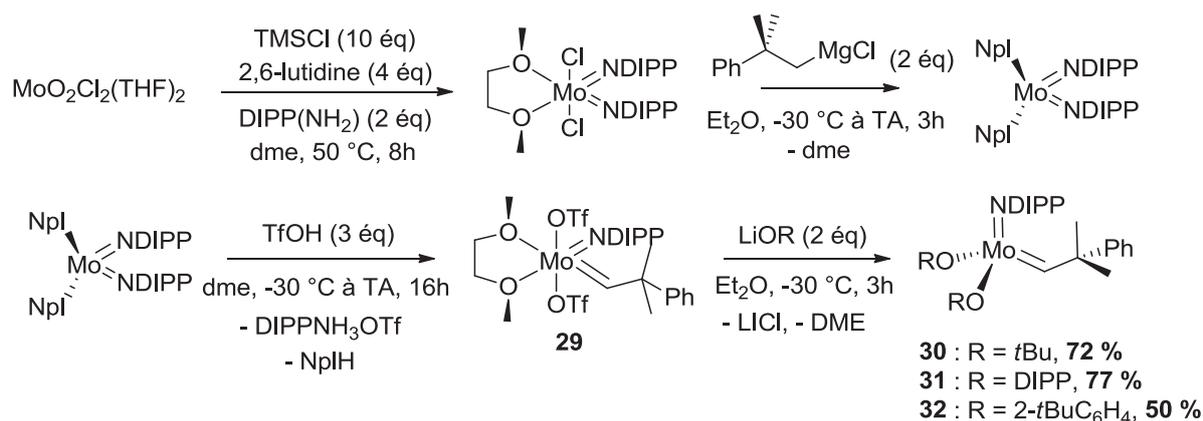
La troisième synthèse a été décrite en 1990 par l'équipe de Schrock<sup>83</sup> (Schéma 32). Les complexes **30** à **32** aryloxy ont été isolés en trois étapes à partir du  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  préalablement traité dans le THF avec des rendements compris entre 50 % et 72 %. L'utilisation de  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_2\text{O}_7$  comme précurseur de départ est envisageable.<sup>84</sup> L'intermédiaire bistriflate **29** à 18 électrons, aujourd'hui commercial, est un très bon précurseur pour la synthèse des complexes bisalkoxy. Il est stable vis-à-vis de l'acide triflique mais réagit très bien avec les alcoolates de lithium peu nucléophiles pour former les complexes **30** à **32**. Cette méthode de synthèse reste la plus privilégiée en vertu de son efficacité et de son coût.

Les complexes **30** à **32** ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  ( $H_\alpha(\mathbf{30}) = 11,34$  ppm;  $H_\alpha(\mathbf{31}) = 11,77$  ppm (92 %, *syn*) et 12,74 ppm (8 %, *anti*);  $H_\alpha(\mathbf{32}) = 11,79$  ppm (94 %, *syn*) et 13,36 ppm (6 %, *anti*)) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{30}) =$  non déterminé;  $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{31}) = 184,9$  ppm ( $J_{\text{CH}} = 125$  Hz, *syn*),  $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{32}) = 276,5$  ppm ( $J_{\text{CH}} = 121$  Hz, *syn*)) dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ainsi que par analyse élémentaire. L'intermédiaire **29** a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  ( $H_\alpha(\mathbf{29}) = 14,45$  ppm) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{29}) = 328,4$  ppm) dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , et par analyse élémentaire et par DRX.

S'il n'a qu'une activité modérée pour la métathèse du *cis*-pentène-2, **30** permet de réaliser la ROMP du 7-oxabenzonorbornadiène avec 90% de rendement pour une concentration de 0,0001 % mol. Aucune application en métathèse impliquant les complexes **31** et **32** n'a été décrite dans la littérature.

<sup>83</sup> Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; Oregan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

<sup>84</sup> Fox, H. H.; Yap, K. B.; Robbins, J.; Cai, S.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287.



**Schéma 32** : Synthèse des complexes bisalkoxy selon le mode opératoire de Schrock

Ces complexes à haut degré d'oxydation constituent un bon compromis entre réactivité stimulée par un déficit électronique sur le métal (complexes à 14 électrons) et une stabilité suffisante pour les caractériser de façon efficace.<sup>26</sup> Ils furent les premiers de tous ceux préparés à partir de molybdène à tolérer de façon suffisante les groupes fonctionnels (alcools protégés, éthers, aldéhydes, amines...), ouvrant ainsi la voie de la synthèse organique de composés hautement fonctionnalisés par métathèse.

La structure polyvalente de ce type de complexe a permis de synthétiser un très grand nombre de composés en faisant varier les ligands alkoxy et imido.<sup>85</sup> Les complexes **33** à **40** ont pu être isolés par addition de nouveaux ligands alkoxy avec des rendements compris entre 25 % et 76 %. Ces complexes ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ainsi que par analyse élémentaire (Tableau 2).

**Tableau 2** : Rendements de synthèse et déplacement chimique des carbènes des complexes **33** à **40** en RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

Complexe	Ligand alkoxy	Rendement global (%)	$\delta^1\text{H}_a$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_a$ (ppm)	$J_{\text{CH}}$ (Hz)
<b>33</b>	OCe <sub>3</sub>	47	11,17	261,8	119
<b>34</b>	O-1-adamantyl	35	11,33	262,2	119
<b>35</b>	OCMe <sub>2</sub> ( <i>t</i> Bu)	31	11,29	236,4	119
<b>36</b>	OCHMe <sub>2</sub>	34	11,24	- <sup>a</sup>	N/A <sup>b</sup>

<sup>85</sup> 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), 185-198

<b>37</b>	OR <sub>F3</sub>	25	11,68	273,9	120
<b>38</b>	OR <sub>F6</sub>	76	12,12	284,9	120
<b>39</b>	OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	37	12,87	298,6	122
<b>40</b>	OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	32	12,92	299,6	122

<sup>a</sup> Spectre RMN <sup>13</sup>C non obtenu pour des raisons de solubilité. <sup>b</sup> N/A = non indiqué.

Seuls les complexes **37** et **38** ont été testés en métathèse. Ils se sont montrés actifs pour la métathèse du *cis*-pentène-2. Avec 0,1 mol. % de catalyseur, l'équilibre thermodynamique a été atteint au minimum après cinq minutes de réaction à 25 °C. **38**, qui porte des ligands alkoxy plus attracteurs que **37**, est bien plus actif (*e. g.* métathèse du *cis*-pentène-2 avec 2 % mol. de complexe : TOF(**38**) = 250 min<sup>-1</sup>, TOF(**37**) = 5h<sup>-1</sup>), mais se désactive cependant beaucoup plus rapidement (**38** : inactif après 2h, **37** : actif jusqu'à 24h). Les ligands alkoxy attracteurs stimulent le caractère acide de Lewis du molybdène et renforcent ainsi l'interaction entre l'oléfine et la liaison Mo=CHR.<sup>86</sup> Ce caractère attracteur semble cependant entraîner la dégradation prématurée des catalyseurs.

Le complexe **38** est également impliqué dans une étape de RCM clé de la synthèse totale du Fluvirucin-B<sub>1</sub><sup>87</sup> (fongicide naturel; 20 % mol., 91 % de rendement, 10h) et de la (+)-québrachamine (bloqueur des récepteurs de l'adrénaline; 30 % mol., 59 % de rendement, 2h). L'équipe de Grubbs<sup>88</sup> a également décrit la synthèse de plusieurs hétérocycles par RCM de diènes fonctionnalisés *via* **38** avec des rendements compris entre 71 % et 93 %. Ce complexe est également impliqué dans plusieurs applications en ROMP.<sup>89</sup>

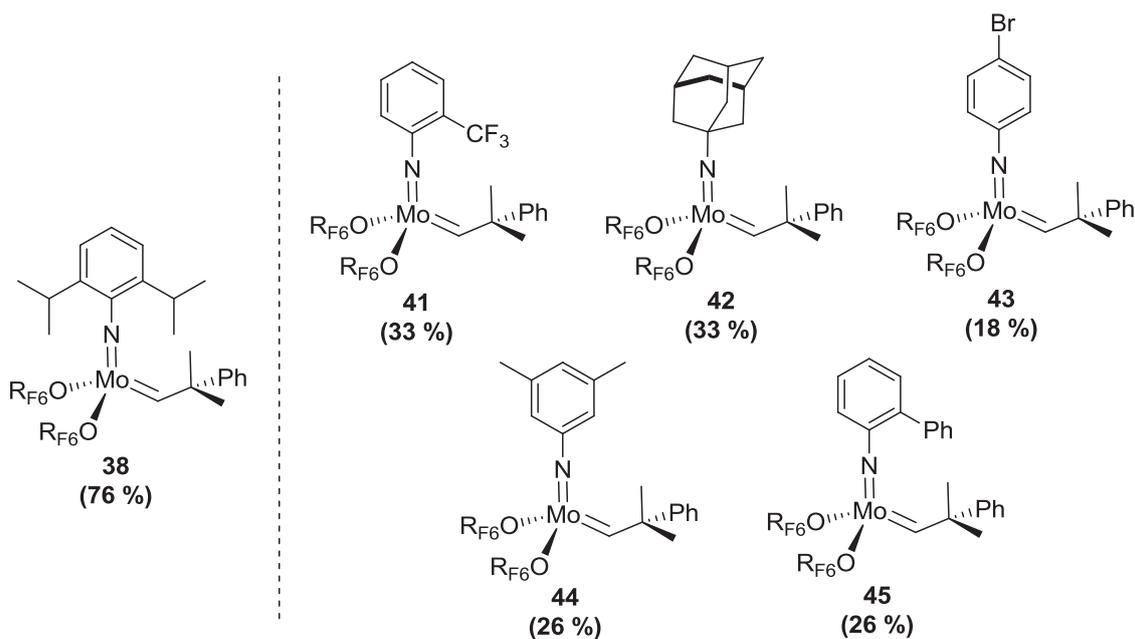
L'introduction de divers ligands imido a permis d'isoler les espèces **41** à **45** selon la synthèse de Schrock précédemment décrite (voir Schéma 32) avec des rendements compris entre 18 % et 33 % (Schéma 33). Le meilleur rendement global de synthèse étant obtenu pour le complexe **38** décrit plus haut (voir Tableau 2) portant le ligand imido DIPP (= 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

<sup>86</sup> Pour une revue détaillée sur les complexes bisalkoxy de Schrock : Schrock, R. R. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177.

<sup>87</sup> Hourri, A. F.; Xu, Z. M.; Cogan, D. A.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2943.

<sup>88</sup> (a) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426. (b) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324.

<sup>89</sup> Pour quelques exemples des applications en ROMP du complexe **27** : (a) Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H.-N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899. (b) Sunaga, T.; Ivin, K. J.; Hofmeister, G. E.; Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4043. (c) O'dell, R.; McConville, D. H.; Hofmeister, G. E.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3414.



**Schéma 33** : Exemples de variations sur le ligand imido et rendement global pour la synthèse des complexes

Ces complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ainsi que par analyse élémentaire. Les déplacements chimiques des protons et carbone de l'alkylidène, ainsi que les constantes de couplages  $J_{\text{CH}}$  associées sont indiqués ci-dessous (Tableau 3). Aucun exemple d'application en métathèse impliquant les complexes **41** à **45** n'a cependant été décrit.

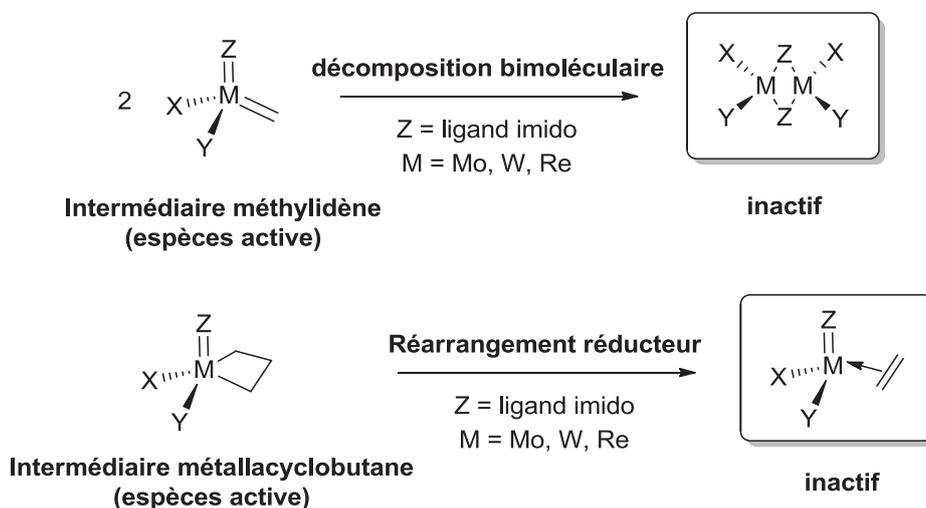
**Tableau 3** : Déplacement chimique des carbènes des complexes **41** à **45** en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_\alpha$ (ppm)	$J_{\text{CH}}$ (Hz)
<b>41</b>	11,93	284,7	121
<b>42</b>	11,84 (90 %, <i>syn</i> ); 13,10 (10%, <i>anti</i> )	278,3	120 ( <i>syn</i> )
<b>43</b>	12,01	284,9	121
<b>44</b>	11,91	<sup>a</sup>	N/A <sup>b</sup>
<b>45</b>	11,81	287,0	117

<sup>a</sup> Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  non obtenu pour des raisons de solubilité. <sup>b</sup> N/A = non indiqué.

Le ligand DIPP encombré permet de freiner efficacement la « décomposition bimoléculaire » du complexe. Ce phénomène consiste en la réaction d'une molécule de complexe actif sur une autre ayant pour conséquence la formation d'une espèce bimoléculaire

et la destruction du carbène, désactivant le catalyseur. C'est la cause principale de désactivation prématurée des complexes de métathèse juste avant la réduction du Mo(VI) en Mo(IV) par réarrangement d'un métallacyclobutane, (Schéma 34).

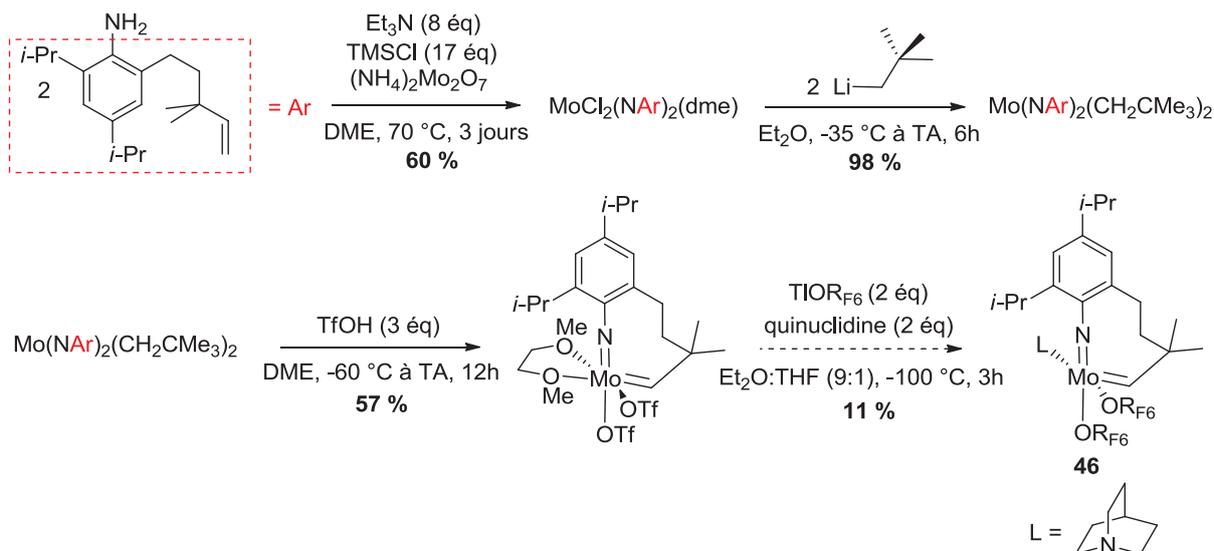


**Schéma 34** : Les voies de dégradation des complexes carbéniques : réduction du molybdène par réarrangement et décomposition bimoléculaire

L'équipe d'Odom a effectué des variations sur le ligand imido auxiliaire en liant celui-ci au carbène par une chaîne aliphatique.<sup>90</sup> Le but recherché était de limiter la décomposition bimoléculaire des catalyseurs en piégeant les intermédiaires méthylidène.

Le complexe bisalkoxy **46** a été synthétisé en quatre étapes avec un rendement global de 37 % (Schéma 35). Il a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H ( $H_{\alpha}(\mathbf{46}) = 13,10$  ppm (50 %,  $J_{CH} = 139$  Hz, *anti*) et 12,40 ppm (50%,  $J_{CH} = 121$  Hz, *syn*)) et <sup>13</sup>C (Mo=CH(**46**) = 311,0 ppm (*anti*) et 298,8 ppm (*syn*)) dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ainsi que par analyse élémentaire et DRX. La liaison entre le carbène et le ligand imido a pour effet de réduire l'interaction agostique stabilisant la forme *syn* du complexe, d'où le ratio *syn/anti* de 50/50 (100/0 pour le même complexe sans liaison carbène-imido). Ce complexe ne présente cependant aucune activité pour la métathèse.

<sup>90</sup> (a) Ciszewski, J. T.; Xie, B. H.; Cao, C. S.; Odom, A. L. *Dalton Trans.* **2003**, 4226. (b) Lokare, K. S.; Staples, R. J.; Odom, A. L. *Organometallics* **2008**, *27*, 5130.

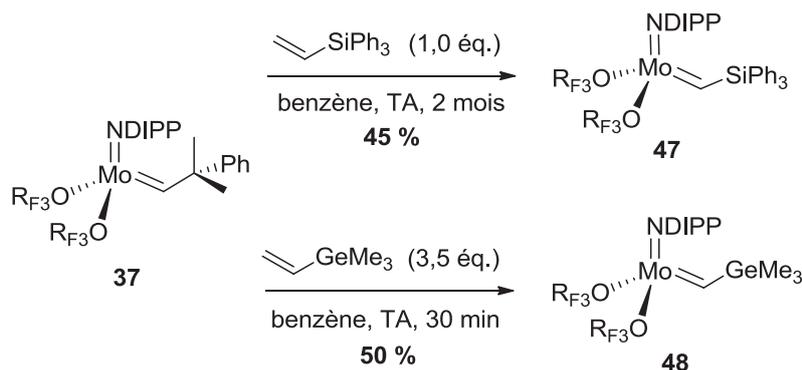


**Schéma 35** : Un exemple de complexe bisalkoxy portant un ligand imido attaché au carbène

En plus des carbènes néopentylidène (=  $-\text{CH}-t\text{Bu}$ , voir Schéma 29 et 31) et néophylidène (=  $-\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ , voir Schéma 32) déjà décrits, plusieurs variations ont été explorées sur le ligand alkyldène. Le groupe de Bochkarev a décrit la synthèse de complexes imido alkyldène comportant une liaison carbène-silicium et carbène-germanium (*e. g.* les complexes **47** et **48**, Schéma 36).<sup>91</sup> Ces complexes ont été obtenus par addition de triphénylvinylsilane et de triméthylvinylgermane sur le complexe bisalkoxy **37** précédemment décrit (voir Tableau 2) avec des rendements de 45 % et 50 %.

**47** et **48** ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  ( $H_\alpha(\mathbf{47}) = 13,29 \text{ ppm}$  (66 %, *syn*) et 12,87 ppm (33 %, *anti*);  $H_\alpha(\mathbf{48}) = 13,34 \text{ ppm}$  ( $J_{\text{CH}}$  indéterminée)) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{47}) = 261,1 \text{ ppm}$  ( $J_{\text{CH}} = 112,4 \text{ Hz}$ , *anti*) et 256,6 ppm ( $J_{\text{CH}} = 112,9 \text{ Hz}$ , *syn*);  $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{48}) = 261,6 \text{ ppm}$ ) dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ainsi que par analyse élémentaire et DRX. **47** est le premier complexe à présenter une constante de couplage  $J_{\text{CH}}$  plus élevée pour l'isomère *syn* que pour l'isomère *anti*. Il s'est révélé actif pour la métathèse de l'héxène-1 (30 % de conversion à TA après trois minutes avec 0,3 % mol. de catalyseur). Aucun exemple d'application en métathèse impliquant **48** n'a été décrit.

<sup>91</sup> (a) Bochkarev, L. N.; Begantsova, Y. E.; Shcherbakov, V. I.; Stolyarova, N. E.; Grigorieva, I. K.; Malysheva, I. P.; Basova, G. V.; Bochkarev, A. L.; Barinova, Y. P.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Kurskii, Y. A.; Abakumov, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24-25), 5720. (b) Begantsova, Y. E.; Bochkarev, L. N.; Barinova, Y. P.; Basova, G. V.; Stolyarova, N. E.; Grigorieva, I. K.; Malysheva, I. P.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Kurskii, Y. A.; Abakumov, G. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56 (2), 255. (c) Bochkarev, L. N.; Nikitinskii, A. V.; Begantsova, Y. E.; Shcherbakov, V. I.; Stolyarova, N. E.; Grigorieva, I. K.; Malysheva, I. P.; Basova, G. V.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Kurskii, Y. A.; Abakumov, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (13), 3212. (d) Barinova, Y. P.; Bochkarev, A. L.; Begantsova, Y. E.; Bochkarev, L. N.; Kurskii, Y. A.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Abakumov, G. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, 80, 1945.

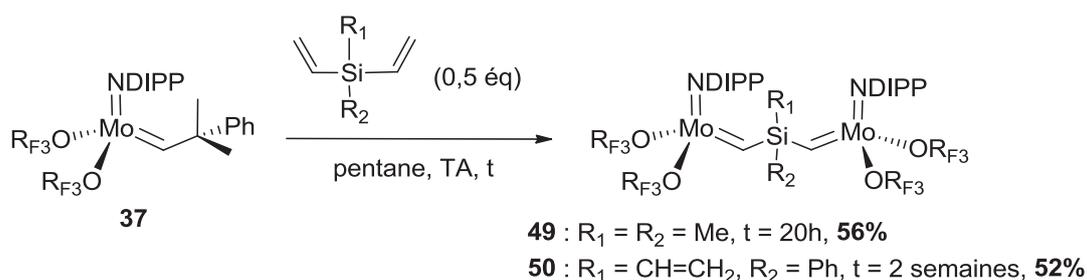


**Schéma 36** : Exemples de complexes imido alkylidène comportant une liaison carbène-silicium ou carbène germanium

Récemment, il a été possible d'isoler et de caractériser des complexes bimétalliques contenant du silicium (Schéma 37).<sup>92</sup> Ils sont préparés par addition d'un dérivé de type divinylsilane sur le complexe **37** précédemment décrit (voir Tableau 2). Les complexes **49** et **50** ont été isolés avec des rendements de 56 % et 52 %.

Ces espèces ont été caractérisées par RMN <sup>1</sup>H ( $H_{\alpha}(\mathbf{49}) = 13,13$  ppm ( $J_{\text{CH}}$  indéterminée);  $H_{\alpha}(\mathbf{50}) = 13,13$  ppm ( $J_{\text{CH}}$  indéterminée)) et <sup>13</sup>C (Mo=CH(**49**) = 270,2 ppm; Mo=CH(**50**) = 263,9 ppm) dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ainsi que par analyse élémentaire et DRX.

Ces complexes présentent une activité pour la ROMP du cyclooctène. 0,3 % mol. de **49** et **50** permettent respectivement d'accéder au polycyclooctène à dominante *trans* et *cis* avec 97 % de rendement après 1h30 de réaction.



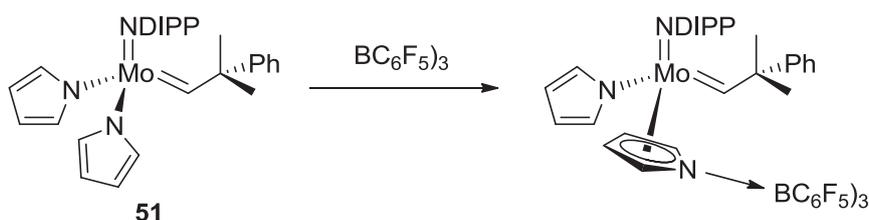
**Schéma 37** : Exemples de complexes imido alkylidène bimétalliques contenant du silicium

<sup>92</sup> Barinova, Y. P.; Begantsova, Y. E.; Stolyarova, N. E.; Grigorieva, I. K.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Kurskii, Y. A.; Bochkarev, L. N.; Abakumov, G. A. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2313.

2. Les complexes bispyrrolure

Le premier complexe **51** bispyrrolure a été isolé en 2006 par Schrock et Hoveyda.<sup>93</sup> En ayant recours à des lithiens moins basiques, l'idée serait de limiter la déprotonation de l'alkylidène conduisant à l'alkylidyne d'une part et obtenir des dérivés du pyrrole comme sous produits de réactions d'autre part, facilement séparables des catalyseurs par recristallisation. Le complexe **51** a été obtenu par addition de pyrrole lithié préalablement isolé sur le précurseur bistriflate **29** précédemment décrit (voir Schéma 32) avec un rendement de 80 % sur une étape. Il a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H ( $H_{\alpha}(\mathbf{51}) = 13,18$  ppm) et <sup>13</sup>C ( $Mo=CH(\mathbf{51}) = 313,9$  ppm ( $J_{CH} = 123$  Hz, *syn*)) dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ainsi que par analyse élémentaire et DRX. L'analyse de la structure DRX de **51** a montré qu'il se présentait sous forme d'un dimère dissymétrique  $\{Mo(NDIPP)(CHCMe_2Ph)(NC_4H_4)_2\}_2$  avec des ligands pyrrole liés en  $\eta^1$  et en  $\eta^5$  au sein du monomère. Cette liaison de type  $\eta^5$  permet une meilleure stabilisation du complexe par effet donneur.

L'addition de PMe<sub>3</sub> sur **51** conduit à la formation de l'adduit pentavalent Mo(NDIPP)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)( $\eta^1$ -NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>) [**51**] de configuration *syn* qui a pu être caractérisé par RMN <sup>1</sup>H ( $H_{\alpha}([\mathbf{51}]) = 12,49$  ppm ( $J_{HP} = 5,0$  Hz)) et DRX. L'acide de Lewis B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> réagit également avec **51** pour conduire à un produit qui n'a pu être isolé mais pour lequel une structure a pu être proposée (Schéma 38). **51** ne présente pas d'activité pour la métathèse, probablement en raison de l'effet donneur important des ligands pyrroles qui stabilise le centre métallique.

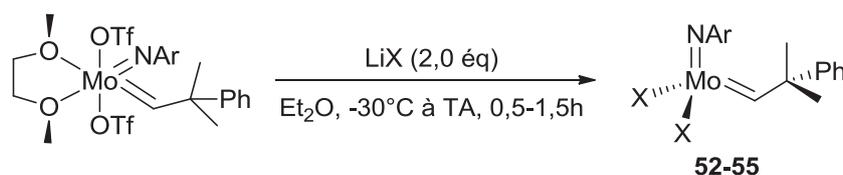


**Schéma 38** : Structure proposée pour le produit résultant de l'addition de B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sur **51**

Peu de temps après, les complexes **52** à **55** ont été isolés avec des rendements compris entre 23 % et 90 % selon un protocole de synthèse identique (Tableau 4). La réaction se déroule indépendamment de l'encombrement stérique engendré par le groupement aromatique du ligand imido. De plus on n'observe peu ou pas de déprotonation compétitive de l'alkylidène

<sup>93</sup> Hock, A. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16373.

dans chacun de ces cas. Ces complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Tableau 4), par analyse élémentaire et par DRX. Une étude RMN  $^1\text{H}$  à température variable a révélé que la structure la plus stable pour les complexes **52** et **54** correspondait à celle comportant un ligand lié en  $\eta^1$  et un ligand en  $\eta^5$ , très probablement pour des raisons d'encombrement stérique. A l'instar de **51**, ces complexes **52** à **55** ne présentent pas d'activité pour la métathèse, probablement en raison de la stabilisation du centre métallique par les ligands dérivés du pyrrole riches en électrons.



**Tableau 4** : Principaux complexes bispyrrolure et déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$

X	Substrat	Rendement isolé (%)	$\delta^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_\alpha$ (ppm)	$J_{\text{CH}}$ (Hz)	Complexe isolé
	Ar = DIPP ( <b>29</b> )	90	13,30	315,16	120	<b>52</b> <sup>94</sup>
	Ar = 1-Ad	86	12,94	306,9	120	<b>53</b> <sup>94</sup>
	Ar = DIPP ( <b>29</b> )	23	12,51	305,0	125	<b>54</b> <sup>95</sup>
	Ar = DIPP ( <b>29</b> )	83	13,58	305,8	124	<b>55</b> <sup>95</sup>

## B. Deuxième génération : complexes symétriques à ligands chiraux

Les premiers complexes énantiomériquement purs **56** et **57** de ce type ont été décrits par l'équipe de Schrock en 1993.<sup>96</sup> Ils ont été isolés en une seule étape par réaction entre le précurseur **29** précédemment décrit (voir Schéma 32) et des diols de symétrie  $\text{C}_2$  dérivés du tartrate et du BINOL (= 1,1'-binaphtalène-2,2'-diol) avec des rendements de 69 % et 70 % (Schéma 39). **57** est isolé sous forme d'adduit comportant une molécule de THF.

<sup>94</sup> Singh, R.; Czekelius, C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *Organometallics*, **2007**, *26*, 2528.

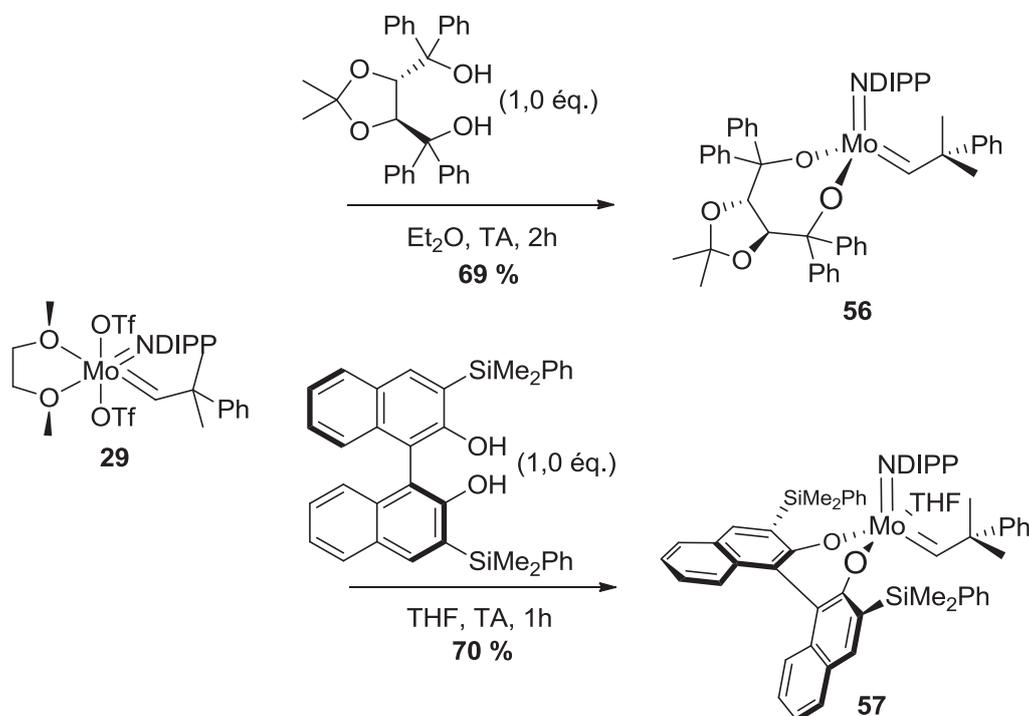
<sup>95</sup> Marinescu, S. C.; Singh, R.; Hock, A. S.; Wampler, K. M.; Schrock, R. R.; Muller, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 6570.

<sup>96</sup> McConville, D. H.; Wolf, J. R.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4413.

Ces complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  ( $H_\alpha(\mathbf{56}) = 12,15$  ppm;  $H_\alpha(\mathbf{57}) = 10,71$  ppm (33 %, *syn*) et 13,31 ppm (66 %, *anti*)) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{56}) = 286,3$  ppm;  $\text{Mo}=\text{CH}(\mathbf{57}) = 281,4$  ppm ( $J_{\text{CH}} = 118$  Hz, *syn*) et 293,7 ( $J_{\text{CH}} = 146$  Hz, *anti*)) dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$  et par analyse élémentaire.

**56** et **57** réalisent la ROMP du NBDF<sub>6</sub> avec des rendements respectifs de 95 % et 87 % pour une concentration de 1 % mol (polymères jusqu'à 98 % *cis* et 88 % *cis*-tactiques). Ils polymérisent également le 2,3-DCMNBD à 1 % mol. avec des rendements de 85 % et 94 %, respectivement (polymères jusqu'à 93 % *cis* et 97 % *cis*-tactiques).

L'utilisation de ligands chiraux a permis de différencier les deux faces de la liaison Mo=C et d'induire une sélectivité dans la ROMP, d'où l'obtention de polymères à haute tacticité.

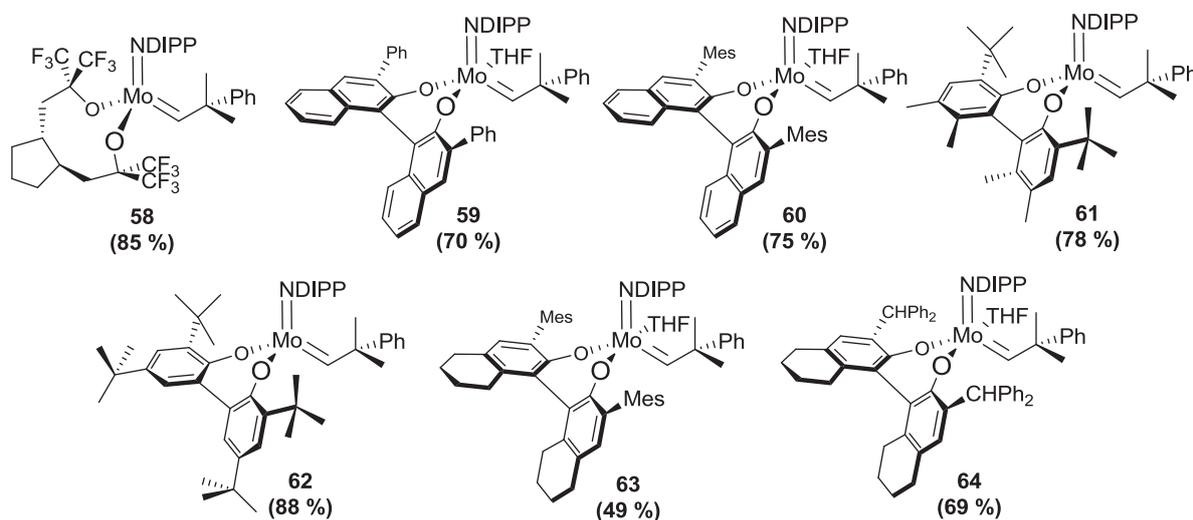


**Schéma 39** : Synthèse des premiers complexes chiraux énantiomériquement purs **56** et **57**

Beaucoup d'autres complexes chiraux ont pu être préparé selon cette stratégie de synthèse par addition de nouveaux ligands.<sup>97</sup> Quelques exemples sont représentés sur le Schéma 40 (complexes **58** à **64**). Trois familles supplémentaires de complexes sont distinguées : les complexes à ligand dérivé du TBEC (= 1,2-Bis(2-hydroxy-2,2-

<sup>97</sup> Pour une revue sur les catalyseurs de métathèse chiraux au molybdène : Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592 et les références citées.

bis(trifluorométhyl)éthyl)cyclopentane, *e. g.* **58**), les complexes à ligand dérivé du BIPHEN (= 3,3'-di-*tert*-butyl-5,5',6,6'-tétraméthyl-1,1'-biphényl-2,2'-diol, *e. g.* **61**) et ceux qui portent un ligand dérivé du BITET (= 5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphtalène-2,2'-diol, *e. g.* **63**).



**Schéma 40** : Quelques exemples de catalyseurs à ligands chiraux développés entre 1996 et 2003 et leurs rendements isolés

Ces complexes **58** à **64** ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$  ou le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ainsi que par analyse élémentaire et DRX. Les déplacements chimiques des protons et carbone du ligand alkylidène, les constantes de couplages  $J_{\text{CH}}$  associées et la description d'un exemple d'application en métathèse sont indiqués ci-dessous pour chacun de ces complexes (Tableau 5).

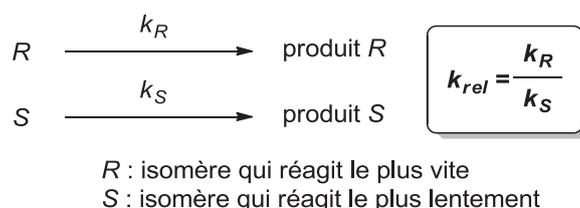
**Tableau 5** : Déplacement chimique des carbènes en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ou  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), constantes de couplage  $J_{\text{CH}}$  et exemple d'application en métathèse pour les complexes **58** à **64**

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_\alpha$ (ppm)	$J_{\text{CH}}$ (Hz)	Exemple d'application
<b>58</b>	12,51	291,2	N/A <sup>a</sup>	ROMP cyclooctadiène (1 % mol., 10 min, TA, <b>90 %</b> , 86 % <i>trans</i> )
<b>59</b>	10,85 (20 %, <i>syn</i> )	315,0	122 ( <i>syn</i> )	ARCM diènes fonctionnalisés (5 % mol., 30 min, TA, <b>90 %</b> , 75 % e.e.)
	13,65 (80%, <i>anti</i> )		150 ( <i>anti</i> )	
<b>60</b>	12,07 (20 %, <i>syn</i> )	298,0	115 ( <i>syn</i> )	ARCM diènes fonctionnalisés (0,01 % mol., 30 min, TA, <b>94 %</b> , 94 % e.e.)
	13,87 (80%, <i>anti</i> )		315,4	
<b>61</b>	10,98 (N/A, <i>syn</i> )	277,1	123 ( <i>syn</i> )	AROM triènes fonctionnalisés (5 %

	12,77 (N/A, <i>anti</i> )	N/A	146 ( <i>anti</i> )	mol., 1h, TA, <b>68 %</b> , 92 % e.e.)
<b>62</b>	11,14 ( <i>syn</i> )	N/A	N/A	ROMP NBDF <sub>6</sub> (1 % mol., 1h, TA, <b>95 %</b> , 96 % <i>cis</i> , > 99 % isotactique)
<b>63</b>	11,16 (66 %, <i>syn</i> ) 14,07 (33 %, <i>anti</i> )	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	ARCM diènes fonctionnalisés (5 % mol., 2h, TA, > <b>95 %</b> , 93 % e.e.)
<b>64</b>	11,60 (44 %, <i>syn</i> ) 13,80 (56 %, <i>anti</i> )	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	ARCM diènes fonctionnalisés (5 % mol., 3h, TA, <b>84 %</b> , 93 % e.e.)

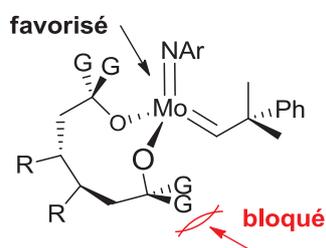
<sup>a</sup> N/A = non indiqué. <sup>b</sup> Complexe observé et testé *in situ*.

Le complexe **58**, qui porte un ligand dérivé du TBEC, est également utilisé pour le dédoublement cinétique de diènes-1,6 fonctionnalisés<sup>98</sup> ( $k_{rel} < 3$ ,  $k_{rel}$  étant le rapport des vitesses de réaction des deux énantiomères avec le complexe (Schéma 41)<sup>99</sup>).



**Schéma 41** : Illustration de la constante de vitesse relative  $k_{rel}$

Les ligands de type TBEC est un chélate à neuf membres qui bloque l'une des faces de la liaison Mo=C, ce qui rend le dédoublement cinétique possible par attaque préférentielle de la face la moins encombrée (Schéma 42).

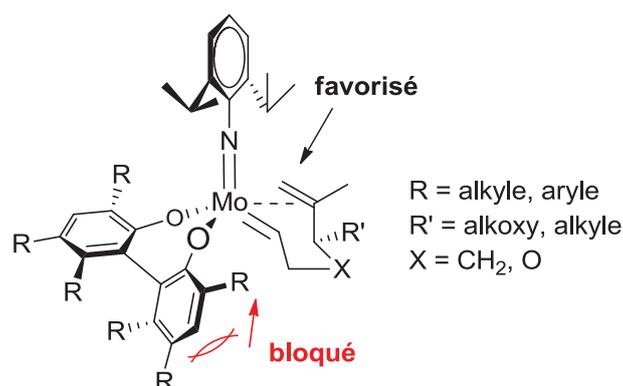


**Schéma 42** : Illustration de l'encombrement des faces des ligands type TBEC

<sup>98</sup> (a) Fujimura, O.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *118*, 2499. (b) Fujimura, O.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *118*, 2499.

<sup>99</sup> Kagan, H. B.; Fiaud, J. C. *Top. Stereochem.* **1988**, *53*, 708.

Les complexes de type BIPHEN (*e. g.* **61** et **62**) sont plus efficaces que les complexes portant un ligand TBEC pour le dédoublement cinétique des diènes-1,6 fonctionnalisés (jusqu'à  $k_{rel} > 25$ ).<sup>28a, 100</sup> Le ligand BIPHEN encombré induit une attaque préférentielle du côté opposé sur la face C/N/O (Schéma 43). Cette attaque engendre un intermédiaire *anti*, plus réactif que l'isomère *syn*, ce qui explique la différence d'efficacité entre les complexes BIPHEN et TBEC. L'encombrement du ligand BIPHEN permettant de stabiliser les complexes vis-à-vis de la décomposition bimoléculaire, la majorité de ces complexes peut être conservé indéfiniment sous atmosphère inerte.



**Schéma 43** : Illustration de l'encombrement des faces des ligands type BIPHEN

Les complexes de type BINOL (*e. g.* **59** et **60**) sont isolés sous forme d'adduits en présence de THF. Il a été démontré par RMN <sup>1</sup>H que la formation de ce type d'adduit entraîne, par la suppression de l'interaction agostique, la prépondérance de l'isomère *anti* plus réactif. Ainsi, ces complexes réalisent l'ARCM de diènes-1,7 fonctionnalisés avec une très bonne sélectivité (jusqu'à  $k_{rel} > 25$ ).<sup>101</sup> Cette sélectivité repose sur le même principe que pour les ligands BIPHEN. A l'instar des complexes BIPHEN, la plupart des complexes BINOL peuvent être conservés indéfiniment sous atmosphère inerte.

Les complexes de type BITET (*e. g.* **63** et **64**) présentent la particularité d'être exclusivement préparés et testés *in situ* sans recours à une atmosphère inerte. Une fois formées, ces espèces peuvent être stockées en solution à l'air pendant deux semaines sans

<sup>100</sup> La, D. S.; Alexander, J. B.; Cefalo, D. R.; Graf, D. D.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041.

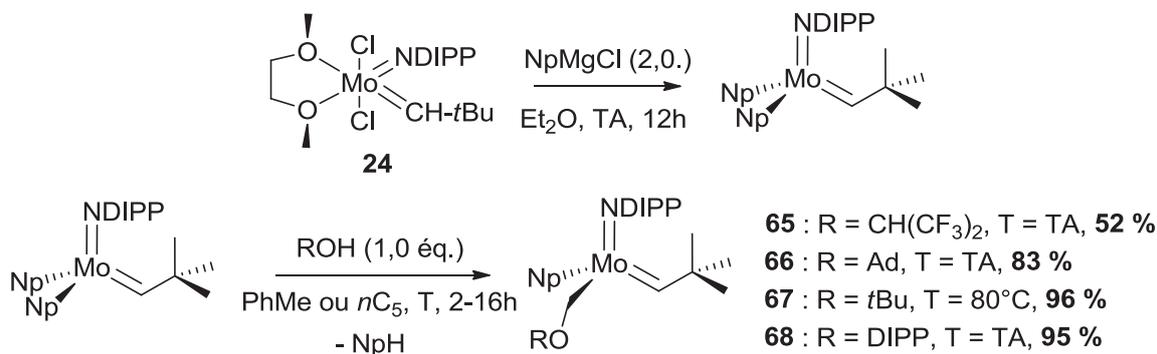
<sup>101</sup> Zhu, S. S.; Cefalo, D. R.; La, D. S.; Jamieson, J. Y.; Davis, W. M.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (36), 8251-8259

perte d'activité ni de sélectivité.<sup>102</sup> Tout comme les complexes BIPHEN et BINOL, les complexes BITET doivent leur stabilité en solution à l'encombrement stérique du ligand introduit qui permet de freiner la décomposition bimoléculaire.

### C. Troisième génération : complexes dissymétriques

#### 1. Les complexes mono alkoxy/aryloxy néopentyle

Au milieu des années 2000, Schrock et son équipe ont réussi à isoler les premières espèces monoalkoxy et monoaryloxy néopentyle (Schéma 44).<sup>103</sup> Les complexes **65** à **68** ont été préparés par addition d'un ligand alkoxy ou aryloxy sur un précurseur bisnéopentyle préalablement synthétisé à partir du complexe **24** précédemment décrit (voir Schéma 29). Ils ont été isolés avec des rendements compris entre 52 % et 96 %. L'intérêt principal de cette approche réside dans la dissymétrie des complexes susceptible d'induire une approche préférentielle de l'oléfine en *trans* de l'un des ligands.



**Schéma 44** : Quelques exemples de complexes monoalkoxy néopentyle préparés à partir de **24**

Ces espèces ont été caractérisées par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ou le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, par analyse élémentaire et par DRX. Les déplacements chimiques des protons et carbone du ligand alkyldène et les constantes de couplages J<sub>CH</sub> caractéristiques de ces complexes sont indiqués ci-dessous (Tableau 6).

<sup>102</sup> Aeilts, S. L.; Cefalo, D. R.; Bonitatebus, P. J.; Houser, J. H.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (8), 1452.

<sup>103</sup> (a) Sinha, A.; Schrock, R. R. *Organometallics* **2004**, 23 (8), 1643. (b) Sinha, A.; Lopez, L. P. H.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Muller, P. *Organometallics* **2006**, 25 (6), 1412.

**Tableau 6** : Déplacement chimique des carbènes en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ou  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) et constantes de couplage  $J_{\text{CH}}$  pour les complexes **65** à **68**

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_\alpha$ (ppm)	$J_{\text{CH}}$ (Hz)
<b>65</b>	11,80	284,5	116
<b>66</b>	11,71	275,7	115
<b>67</b>	11,63	275,9	115
<b>68</b>	11,99	277,7	116

Testés *in situ* (en tube RMN dans le  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), ces complexes présentent une très bonne activité pour la RCM de l'éther diallyliques à température ambiante (Tableau 7). À 5 % mol., ils permettent de convertir entre 79 % et 93 % de l'éther introduit, les meilleurs résultats étant observés avec le complexe **68** (probablement grâce au ligand aryloxy fortement attracteur). **67** est également très efficace (92 % de conversion à 5 % mol.) et reste actif jusqu'à 2h après le début de la réaction. La présence d'un ligand aryloxy encombré protège l'intermédiaire alkylidène formé et freine la décomposition de **67** en solution. D'autres exemples de RCM de diènes fonctionnalisés dans les mêmes conditions ont été décrits dans la littérature avec des rendements similaires.<sup>104</sup>

**Tableau 7** : RCM de l'éther diallylique par les complexes **65** à **68** à température ambiante

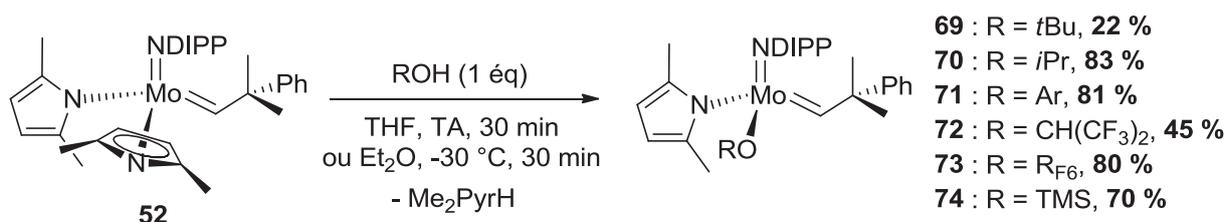
Complexe	Concentration (mol. %)	Temps de réaction (h)	Conv. (%)
<b>65</b>	2,5	17,5	52
	5	6,5	88
<b>66</b>	2,5	17,5	48
	5	6,5	79
<b>67</b>	2,5	0,2	88
	5	0,1	92
<b>68</b>	2,5	0,2	85
	5	0,1	93

<sup>104</sup> (a) Dolman, S. J.; Sattely, E. S.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6991. (b) Dolman, S. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4899.

Contrairement aux attentes, l'introduction de la dissymétrie sur le métal (molybdène stéréogène) n'a pas permis d'induire une approche préférentielle de l'oléfine d'un côté ou de l'autre de la face C/N/O des complexes. Ces complexes monoalkoxy/aryloxy néopentyle sont cependant plus actifs en métathèse que leurs homologues bisalkoxy et bisaryloxy.

## 2. Les complexes Mono Alkoxy Pyrrolures (MAP)

Les complexes MAP (= Mono Alkoxy Pyrrolure) ont été synthétisés pour la première fois par l'équipe de Schrock en 2007.<sup>105</sup> Ils sont isolés par addition d'un ligand alkoxy sur les précurseurs bispyrrolure précédemment décrits (*e. g.*, les complexes **51** et **52**, voir Schéma 38 et Tableau 4). L'utilisation de ligands alkoxy et aryloxy variés a conduit aux complexes **69** à **74** avec des rendements compris entre 45 % et 83 % (Schéma 45).



**Schéma 45** : Synthèse de quelques complexes MAP à partir du précurseur **52**

Ces complexes ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>19</sup>F dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ou le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, par analyse élémentaire et par DRX. Les déplacements chimiques des protons et carbone de l'alkylidène et les constantes de couplages J<sub>CH</sub> associées de ces complexes sont décrits ci-dessous (Tableau 8). Aucune résonance de proton caractéristique de l'isomère *anti* n'est observée pour ces complexes. Les ligands Me<sub>2</sub>Pyr sont tous de type η<sup>1</sup>, probablement pour des raisons d'encombrement stérique). Tous les complexes sont obtenus sous forme de mélange racémique.

<sup>105</sup> (a) Singh, R.; Schrock, R. R.; Muller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12654. (b) Wampler, K. M.; Schrock, R. R.; Hock, A. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 6674.

**Tableau 8** : Déplacement chimique des carbènes en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ou  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) et constantes de couplage  $J_{\text{CH}}$  pour les complexes **69** à **74**

Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_\alpha$ (ppm)	$J_{\text{CH}}$ (Hz)
<b>69</b>	12,24	284,3	120
<b>70</b>	12,04	283,8	119
<b>71</b>	12,29	292,2	120
<b>72</b>	12,34	298,9	120
<b>73</b>	12,45	291,8	120
<b>74</b>	12,69	285,3	118

Les complexes **69** à **73** furent les de ce type à montrer une activité *in situ* pour la RCM des énynes-1,6 à 5 % mol. (entre 68 % et 83 % de rendement pour des temps de réactions compris entre 15 min et 12h), les meilleurs résultats étant obtenus avec **72** (83 % de rendement en 20 min). Sachant que le complexe bispyrrolure **52** est inactif en métathèse, les traces éventuelles de ce précurseur ne faussent pas les résultats des tests *in situ*.

Tout comme le complexe **38** bisalkoxy correspondant précédemment décrit (voir Schéma 33), **73** catalyse la RCM d'un intermédiaire de la (+)-québrachamine. Le complexe MAP est réalisée cependant cette réaction de façon bien plus efficace (1 % mol., 79 % de rendement, 1h, *in situ*) que son homologue bisalkoxy (30 % mol., 59 % de rendement, 2h, isolé). Cette réaction ne fonctionne pas avec des catalyseurs TBEC, BIPHEN, BINOL ou BITET (< 5 % de conversion avec 50 % mol. de complexe). Aucun exemple d'application en métathèse impliquant le complexe **74** n'a été décrit dans la littérature.

Plusieurs études théoriques<sup>106</sup> suggèrent que l'activité des complexes de Schrock serait favorisée par la présence de ligands aux propriétés électroniques opposées. La présence d'un ligand accepteur (A) renforcerait le caractère acide de Lewis du métal (meilleure interaction avec l'oléfine), tandis qu'un ligand donneur (D) se lierait à l'orbitale du métal la plus disponible et provoquerait une distorsion dissymétrique du complexe tétraédrique, rendant le site de coordination énergétiquement plus accessible.

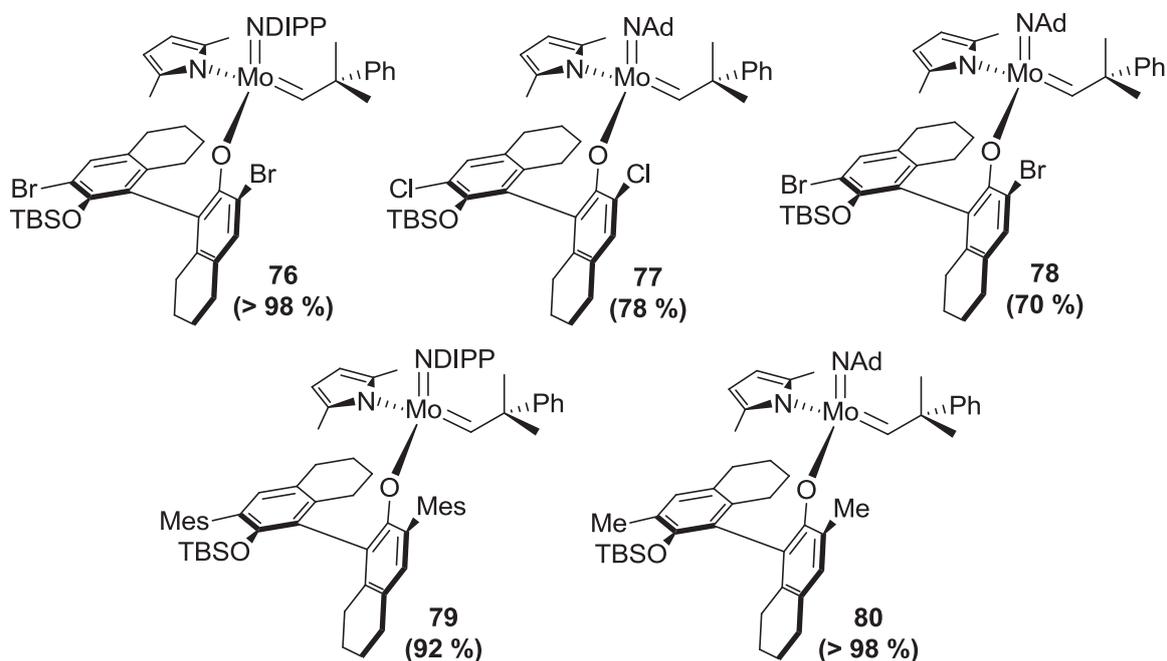
Lors de la distorsion dissymétrique, un site de coordination devient vacant en *trans* du groupement D au sein de l'intermédiaire **II**, l'étape d'association entre l'oléfine et le complexe

<sup>106</sup> (a) Solans-Monfort, X.; Clot, E.; Copéret, C.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14015. (b) Poater, A.; Solans-Monfort, X.; Clot, E.; Copéret, C.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207.



Les mélanges *R/S* d'isomères de complexes MAP présentant la même activité en métathèse que chacun des isomères séparés, les catalyseurs sont testés *in situ* sous forme de mélange et on peut s'affranchir de la notation *R/S*. Tout comme les espèces bisalkoxy **38** et MAP racémique **74** (voir Schémas 33 et 45), **75** est actif pour la synthèse d'un intermédiaire de la (+)-québrachamine. Il catalyse cependant la réaction de façon énantiosélective (ARCM), contrairement à ses analogues bisalkoxy et racémiques, avec 84 % de rendement et 96 % d'e.e. (d.r. = 98:2).<sup>108</sup>

Beaucoup d'autres complexes de ce type ont pu être préparé selon cette stratégie de synthèse par addition de nouveaux ligands.<sup>109</sup> Quelques exemples sont représentés sur le Schéma 48 (complexes **76** à **80**). Tous ces complexes ont été générés *in situ* par addition des ligands BITET correspondant (entre 70 % et 98 % de conversion dans chaque cas). En plus du complexe mono aryloxy attendu, l'espèce bisaryloxy correspondante est susceptible de se former *in situ* (e. g. **77** : 56 % mono / 22 % bis / 22 % bispyrrolure et **78** : 62 % mono / 8 % bis / 30 % bispyrrolure). L'activité de ces complexes *in situ* ne sera donc pas équivalente à celle des espèces isolées.



**Schéma 48** : Quelques exemples de complexes MAP développés entre 2008 et 2011

<sup>108</sup> Sattely, E. S.; Meek, S. J.; Malcolmson, S. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943.

<sup>109</sup> Pour une revue sur les catalyseurs MAP à ligands encombrés et leurs applications en métathèse asymétrique : Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389 et les références citées.

Les complexes ont été caractérisés *in situ* par RMN  $^1\text{H}$ . Les déplacements chimiques des protons des ligands alkylidènes ainsi qu'un exemple d'application en métathèse sont indiqués ci-dessous pour chacun de ces complexes (Tableau 9). Ces espèces trouvent leurs applications dans des domaines très variés et permettent d'accéder aux isomères *Z* thermodynamiquement défavorisés des produits recherchés avec des sélectivités comprises entre 70 % et 98 %.

**Tableau 9** : Déplacement chimique des carbènes en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ou  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) et exemple d'application en métathèse pour les complexes **76** à **80**

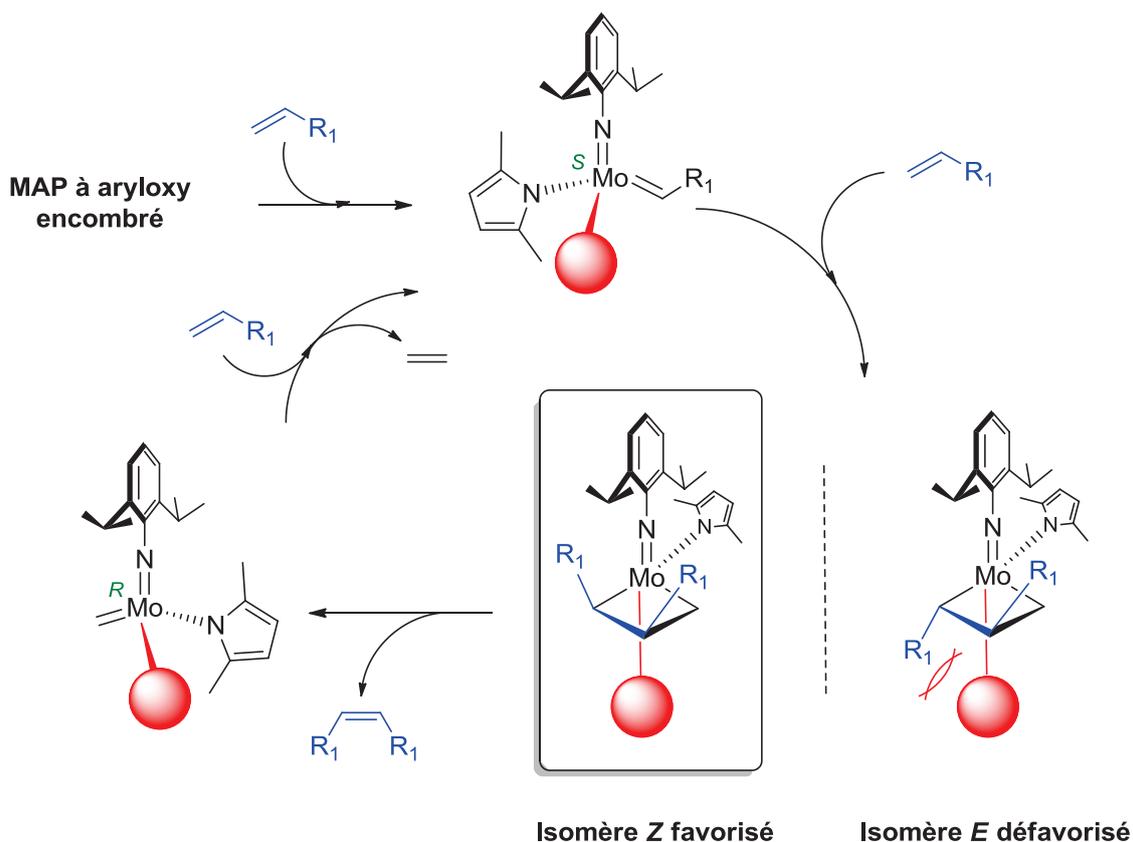
Complexe	$\delta \text{ } ^1\text{H}_\alpha$ (ppm)	Exemple d'application
<b>76</b>	12,92	CM <i>Z</i> -sélective d'éthers (2,5 % mol., 2h, TA, <b>47 %</b> , 98 % <i>Z</i> )
	11,58	
<b>77</b>	N/A <sup>a</sup>	ROCM hétérocyles (1 % mol., 30 min, TA, <b>80 %</b> , 98 % <i>Z</i> )
<b>78</b>	N/A	Ethénolyse <i>Z</i> -sélective octène-4 (0,4 % mol., 15 min, 4 atm, TA, <b>78 %</b> , 98 % <i>E</i> )
<b>79</b>	11,20	Métathèse <i>Z</i> -sélective octène-1 (4 % mol., 15 min, TA, <b>58 %</b> , 70 % <i>Z</i> )
<b>80</b>	12,24 (47 %)	ROMP <i>Z</i> -sélective 5,6-DCMNBD (2 % mol., 1h, TA, <b>95 %</b> , 96 % <i>cis</i> , > 99 % syndiotactique)
	11,80 (53 %)	

<sup>a</sup>N/A = non indiqué.

Un modèle mécanistique expliquant cette sélectivité a pu être établi.<sup>110</sup> Lors de la réaction, l'oléfine approche le complexe en *trans* par rapport au pyrrole. Un intermédiaire molybdacyclobutane dont tous les ligands pointent vers l'imido (plus favorable que vers l'aryloxy encombré) est ainsi obtenu. La formation du produit *Z* est donc favorisée (Schéma 49). Ce cycle fait intervenir un changement de configuration du complexe entre le début de la réaction et la régénération de l'intermédiaire réactionnel. D'autres exemples décrivant l'addition de ligands aryloxy extrêmement encombrés (HMT = hexaméthylterphénol, HITP = hexaisopropylterphénol, TPP = tétraphénylphénol) ont été décrits dans la littérature, les complexes résultant également de réaliser la métathèse *Z*-sélective.<sup>111</sup>

<sup>110</sup> Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (12), 2085.

<sup>111</sup> Pour quelques exemples : (a) Marinescu, S. C.; Schrock, R. R.; Muller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10840. (b) Jiang, A. J.; Zhao, Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16630. (c) Townsend, E. M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11334.



**Schéma 49** : Modèle explicitant l'influence de l'encombrement sur le caractère Z-sélectif de la métathèse

#### D. Stabilisation par des amines bidentes : vers une quatrième génération ?

Récemment, Fürstner est parvenu, en s'inspirant des méthodes utilisées par Schrock pour isoler les intermédiaires méthylidènes,<sup>112</sup> à stabiliser les complexes de Schrock sous forme d'adduits pseudo-octaédriques à 18 électrons en les faisant réagir avec différentes imines bidentes.<sup>113</sup> Les adduits **81** à **83** ont été isolés par l'addition de 2,2'-bipyridine (bipy) et de 1,10-phénantroline sur les complexes **38** et **61** précédemment décrits (voir Schémas 33 et 40) avec des rendements compris entre 74 % et 95 % (Schéma 50).

**81**, **82** et **83** ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H ( $H_{\alpha}$ (**81**) = 13,74 ppm ( $J_{CH}$  indéterminée);  $H_{\alpha}$ (**82**) = 13,88 ppm ( $J_{CH}$  indéterminée);  $H_{\alpha}$ (**83**) = 13,03 ppm ( $J_{CH}$  indéterminée)), <sup>13</sup>C (Mo=CH(**81**) = 309,0 ppm; Mo=CH(**82**) = 309,6 ppm; Mo=CH(**83**) = 305,3 ppm) et <sup>19</sup>F dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ainsi que par IR et analyse élémentaire. Ces déplacements chimiques sont

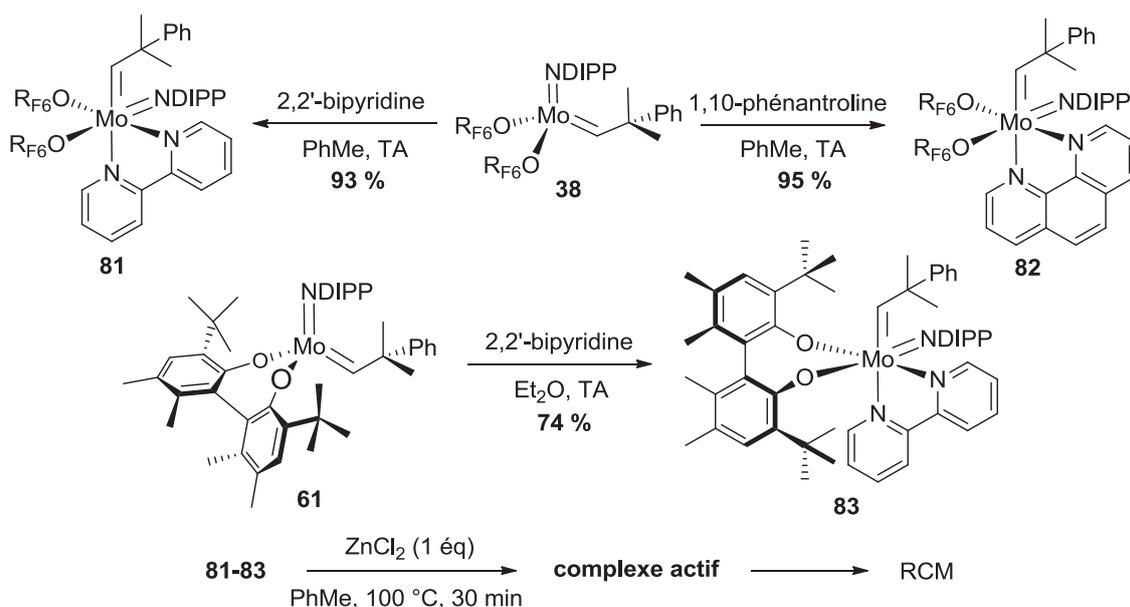
<sup>112</sup> Fox, H. H.; Lee, J. K.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1993**, 12 (3), 759.

<sup>113</sup> Heppkeausen, J.; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7829.

relativement différents de ceux observé pour les complexes libres (+/- 2 ppm en proton, +/- 25 ppm en carbone).

Ils se sont révélés inactifs pour la métathèse tel quels mais particulièrement stable vis-à-vis de l'air et l'humidité ambiante (5 % de dégradation après plusieurs semaines à l'air). Traiter ces adduits par du  $\text{ZnCl}_2$  dans le toluène à 100 °C permet de réactiver les complexes avant d'ajouter le substrat. L'acide de Lewis piégeant les diimines libres sous forme d'un précipité stable et inerte, le mélange n'a même pas besoin d'être filtré. Ainsi libéré, les complexes **38** et **61** retrouvent une activité pour la métathèse identique à celle des espèces libres.

Cette technique de stabilisation permet d'utiliser des complexes particulièrement efficaces pour la métathèse en s'affranchissant du même coup des inconvénients liés à leur sensibilité. Elle peut également être employée à des fins de purification par précipitation sélective ou de synthèse sélective de complexes.<sup>114</sup>



**Schéma 50** : Synthèse des adduits stables à l'air de Fürstner via l'utilisation d'amine bidentes et réactivation des complexes

<sup>114</sup> Lichtscheidl, A. G.; Ng, V. W. L.; Müller, P.; Takase, M. K.; Schrock, R. R. *Organometallics* **2012**, *31*, 4558.

#### IV. Conclusion

Depuis la découverte de la réaction de métathèse catalysée par des catalyseurs de type Ziegler-Natta activés par un co-catalyseur, l'identification du mécanisme et de l'espèce active associée ont permis de développer des catalyseurs bien définis ne nécessitant pas l'ajout d'un activateur. Hormis le fait que l'absence d'activateur ait autorisé l'utilisation de la réaction de métathèse en synthèse organique pour la préparation de molécules complexes et fonctionnalisées, notamment pour des applications pharmaceutiques, ces complexes parfaitement définis sont modulés par les ligands environnant le centre métallique pour conduire à des catalyseurs toujours plus actifs, plus stables et plus sélectifs.

La découverte des catalyseurs imido alkylidène de Schrock à la fin des années 80 a provoqué un bouleversement important dans le domaine de la métathèse. Leur structure polyvalente a accéléré la diversification des complexes de métathèse. L'activité de ces complexes pour la métathèse a pu être optimisée *via* l'utilisation de ligands attracteurs. L'émergence des complexes mono alkoxy pyrrolure (MAP) portant des ligands aux propriétés électroniques opposées a conduit à des résultats encore meilleurs en termes d'activité. Enfin, l'utilisation de ligands encombrés a permis d'isoler des espèces catalytiques plus stables et particulièrement sélectives.

Il est cependant difficile de trouver un compromis entre stabilité et activité pour ces complexes. En dépit de tous les progrès réalisés, leur stabilité reste très limitée à l'état solide et en solution. Seuls les adduits formés à partir de 2,2'-bipyridine ou de 1,10-phénantroline isolés par Fürstner se sont montrés stables après plusieurs semaines d'exposition à l'air. Le recours à des ligands possédant à la fois un effet attracteur activant et un encombrement stérique suffisant pour stabiliser les catalyseurs permettrait de réaliser ce compromis. Une autre technique consisterait à utiliser des ligands attracteurs fonctionnalisés par des groupements donneurs pour conduire à des complexes chélates stabilisés et activables *in situ*.