

LA MÉTATHÈSE DES OLÉFINES ET LES CATALYSEURS DE LA MÉTATHÈSE DES OLÉFINES

II.1	LES PREMIERS SYSTÈMES CATALYTIQUES.....	19
II.2	LES CATALYSEURS DE RUTHÉNIUM POUR LA MÉTATHÈSE DES OLÉFINES.....	21
II.2.1	Le catalyseur de Grubbs de 1 ^{ère} génération	22
II.2.2	Le catalyseur de Grubbs de 2 ^{ème} génération	26
II.2.3	Le catalyseur d'Hoveyda de 1 ^{ère} génération.....	29
II.2.4	Le catalyseur d'Hoveyda de 2 ^{ème} génération.....	31
II.2.5	Conclusion	37
II.3	DÉCLINAISON DES LIGANDS.....	38
II.3.1	Variation du ligand anionique	38
II.3.2	Variation du ligand alkylidène	41
II.3.3	Conclusion	44
II.3.4	Variation du ligand neutre	44
II.3.4.1	Les ligands phosphorés.....	45
II.3.4.2	Les ligands carbéniques.....	46
II.3.4.3	Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) ¹³⁵	47
II.3.4.4	Les carbènes aminoalkyle cycliques (CAAC).....	59
II.3.4.5	Conclusion	62

III MÉCANISME64

III.1	LES CATALYSEURS DE 1 ^{ÈRE} GÉNÉRATION	64
III.1.1	Les effets des ligands	68
III.1.2	Particularités mécanistiques des catalyseurs de 1 ^{ère} génération	70
III.2	LES CATALYSEURS DE 2 ^{ÈME} GÉNÉRATION.....	73
III.2.1	Les effets des ligands	74
III.2.2	Particularités mécanistiques des catalyseurs de 2 ^{ème} génération.....	76
III.3	LA GÉOMÉTRIE DES INTERMÉDIAIRES	77
III.4	CONCLUSION	79

IV DÉCOMPOSITION DES CATALYSEURS À BASE DE RUTHÉNIUM.....80

IV.1	DÉCOMPOSITION INDUITE PAR LES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.....	81
IV.2	DÉCOMPOSITION THERMIQUE	85
IV.3	LES ADDITIFS.....	87
IV.4	CONCLUSION	89

V TRANSFORMATION DES HUILES VÉGÉTALES PAR LA MÉTATHÈSE DES OLÉFINES90

V.1	LA SELF-MÉTATHÈSE D'ESTERS MÉTHYLIQUES D'HUILES VÉGÉTALES (EMHV).....	92
V.2	L'ÉTHÉNOLYSE D'ESTERS MÉTHYLIQUES D'HUILES VÉGÉTALES (EMHV)	99

V.3	CONCLUSION	105
VI	CONCLUSION.....	107
VII	OBJECTIFS	109
VIII	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

I La Métathèse des Oléfines

La métathèse des oléfines est une réaction catalytique de transformation d'oléfines qui consiste à échanger les groupements alkylidène des oléfines de départ.

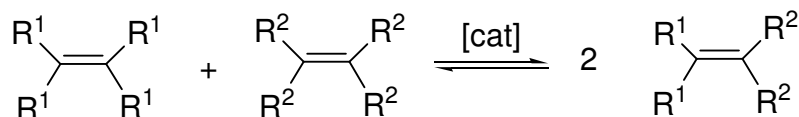


Figure 1 : Représentation simplifiée de la métathèse des alcènes

Ce procédé particulier a connu un développement considérable ces dernières années¹ et est devenu un outil important pour la formation de liaison carbone-carbone dans les domaines de la pétrochimie, des polymères, de l'oléo-chimie et de la chimie fine^{2,3,4}.

En fonction des substrats, la réaction de métathèse peut avoir de nombreuses applications, telles que la fermeture de cycle par métathèse, **RCM** ou « Ring Closing Metathesis » ; la polymérisation par métathèse de diènes acycliques, **ADMET** ou « Acyclic Diene Metathesis Polymerization » ; la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse, **ROMP** ou « Ring Opening Metathesis Polymerization » ; la métathèse croisée, **CM** ou « Cross Metathesis » ; la métathèse par ouverture de cycle, **ROM** ou « Ring Opening Metathesis ».

La réaction de métathèse permet donc d'accéder à une grande variété de molécules insaturées qu'il eût été difficile, voire impossible, de préparer par d'autres voies de synthèse.

II Les Catalyseurs de la Métathèse des Oléfines

II.1 Les premiers systèmes catalytiques

La réaction de métathèse peut se produire en présence d'une grande variété de catalyseurs, le plus souvent à base de métaux de transition des groupes IVA à VIII. Les premiers systèmes étaient générés in situ à partir d'un dérivé de métaux de transition (WCl_6 , WCl_4O , Re_2O_7) et d'un agent alkylant (SnMe_4 , MgMe_2). En raison de la toxicité des agents alkylants, ces systèmes ont laissé la place à des catalyseurs mieux définis. Dans les années 90, des complexes homogènes à base de métal carbène ont fait leur apparition, le métal étant le

tungstène ou le molybdène. Les catalyseurs de formule générale $(NAr)(OR')_2M=CHR$ développés principalement par Schrock⁵ et Basset⁶ montrent une forte réactivité mais présentent plusieurs inconvénients.

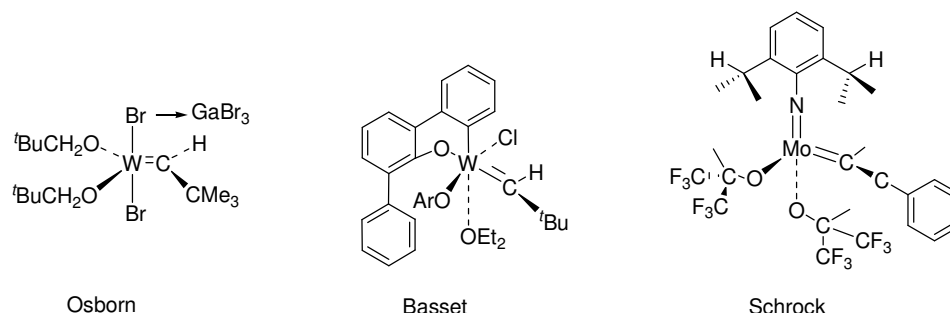


Figure 2 : Principales famille de complexes alkylidènes du molybdène et du tungstène

Ces complexes sont fortement sensibles à l'humidité et au dioxygène et nécessitent donc des conditions de préparation et d'utilisation rigoureuses. En effet, ce type de catalyseurs est basé sur des métaux de transition qui se caractérisent par une tolérance faible à modérée pour de nombreux groupements fonctionnels. Leur usage est donc limité à un nombre restreint de substrats.

En effet, les groupements fonctionnels des substrats ou des solvants (contenant de l'eau et de l'oxygène) peuvent interférer avec l'activité catalytique de nombreuses façons. Ils ont la possibilité de se lier compétitivement au centre métallique actif et de désactiver le catalyseur, ou ils peuvent réagir directement avec le centre métallique et détruire l'espèce active.

L'apparition de catalyseurs ne nécessitant pas d'activateurs, a permis de définir de façon plus claire, les relations entre la structure et la réactivité. Ces catalyseurs réagissent de manière plus sélective avec les oléfines pour les métaux de transition variant de la gauche vers la droite comme illustré dans le Tableau 1.

Tableau 1: Tolérance des catalyseurs⁷

Titane	Tungstène	Molybdène	Ruthénium	
acides	acides	acides	<i>oléfines</i>	Réactivité croissante
alcools, eau	alcools, eau	alcools, eau	acides	
aldéhydes	aldéhydes	aldéhydes	alcools, eau	
cétones	cétones	<i>oléfines</i>	aldéhydes	
esters, amides	<i>oléfines</i>	cétones	cétones	
<i>oléfines</i>	esters, amides	esters, amides	esters, amides	

Les catalyseurs de titane et de tungstène, à gauche du Tableau 1 sont plus fortement disposés à réagir avec les alcools et acides. Les catalyseurs de molybdène sont plus réactifs vis à vis des oléfines, bien qu'ils réagissent aussi avec les aldéhydes et autres fonctions polaires et protiques. Le ruthénium, à droite du tableau périodique, possède une grande affinité avec la double liaison carbone-carbone par rapport à la plupart des autres espèces, ce qui rend ces catalyseurs exceptionnellement stables vis à vis des alcools, amides, aldéhydes et acide carboxyliques. En raison de cette tendance, il est possible d'améliorer la tolérance aux groupements fonctionnels des catalyseurs de métathèse des oléfines en se focalisant sur un métal de transition de la droite, tel que le ruthénium.

II.2 Les Catalyseurs de Ruthénium pour la Métathèse des Oléfines

L'évolution des catalyseurs de ruthénium a commencée au début des années 1990, après la synthèse du premier ruthénium alkylidène⁸ par Grubbs. Il s'agissait d'un complexe Ru(II)-vinylcarbène **C1** (Schéma 1) préparé à partir de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ et du diphenylcyclopropène. Ce dernier étant instable et difficile à préparer, d'autres voies ont été mises en œuvre en faisant intervenir du chlorure propargylique⁹ et de l'alcool propargylique¹⁰.

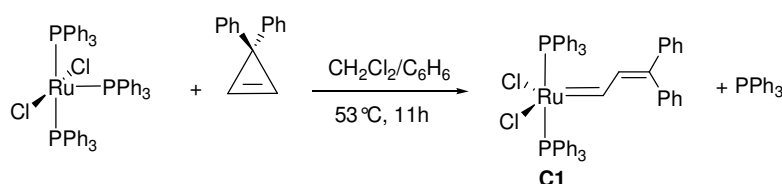


Schéma 1 : Synthèse du premier ruthénium alkylidène

C1 est actif en ROMP d'oléfines cycliques rigides comme le norbornène et inactif vis-à-vis d'oléfines acycliques. Les tentatives d'amélioration de l'activité de **C1** en remplaçant les chlorures par d'autres halogénures n'ont pas donné les résultats escomptés. Cependant, la substitution des PPh_3 ¹¹ par des phosphines plus basiques (PCy_3 **C2**, P^iPr_3) améliore les performances du catalyseur. En effet, ces derniers complexes catalysent la métathèse du *cis*-2 pentène¹² mais aussi la RCM de diènes fonctionnalisés. Or, l'initiation de **C2** est moins rapide que dans le cas de **C1**. L'augmentation de l'activité peut donc être expliquée par une meilleure stabilisation du metallacyclobutane au degré d'oxydation (IV) par des ligands très σ -donneur. Par conséquent, la formation de cet intermédiaire est probablement l'étape limitante du cycle catalytique.

C1 a été le 1^{er} exemple de catalyseur à base de ruthénium supporté pour la métathèse des oléfines¹³. Grubbs et *al.* ont utilisé des résines polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB) pour immobiliser les catalyseurs vinylcarbène.

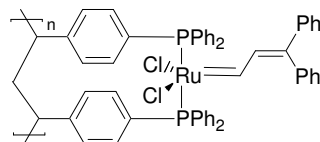


Schéma 2 : Immobilisation de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CH}=\text{CH}=\text{CPh}_2)$

Les catalyseurs supportés montrent une réduction significative de l'activité catalytique à la fois en métathèse du *cis*-2-pentène et en polymérisation du norborn-2-ène. La substitution partielle des phosphines, les effets de chélation des phosphines mais aussi, la limitation diffusionnelle de l'oléfine dans les cavités de ces catalyseurs hétérogènes, ont été tenus pour responsable de la diminution de l'activité.

II.2.1 Le catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération

En 1995, recherchant une synthèse plus robuste, Grubbs a préparé un nouveau type de ruthénium-carbène en utilisant du phényldiazométhane¹⁴ comme source alternative d'alkylidène.

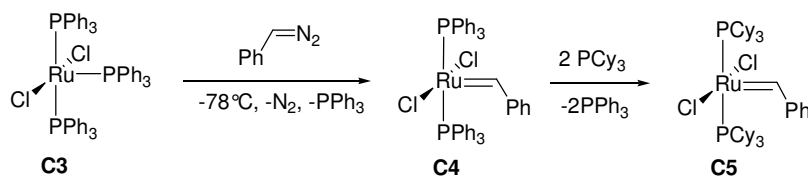


Schéma 3 : Synthèse du catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération

Du traitement de **C4** avec 2 éq. de tricyclohexylphosphine, il résulte la formation du complexe $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ **C5**. Cette méthode de synthèse est utilisée pour produire le catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération qui est commercialisé. Ces complexes montrent une meilleure activité en ROMP que **C2** grâce à l'initiation 1000 fois plus rapide¹⁵, en raison du manque de conjugaison du carbène. Ils sont également plus réactifs que leurs prédécesseurs en RCM.

Du fait de l'instabilité des composés diazoalcanes et des risques liés à leur manipulation, d'autres voies de synthèse ont été développées. Diverses sources de ruthénium ont été utilisées, on peut citer l'utilisation du complexe de Chaudret $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]^9$, de l'espèce polymère $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n^{16}$ ou encore l'emploi direct de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{17}$.

Plus récemment, Milstein a utilisé un ylure de soufre^{18,19} comme précurseur de carbène en présence de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Par ailleurs, Nolan²⁰ a démontré la possibilité de synthétiser **C5** par métathèse croisée entre le catalyseur du type indénylidène et le styrène. Cette procédure en 2 étapes menant à 88% de rendement, permet également d'éviter l'utilisation de phényldiazométhane.

C5 a été immobilisé par les trois types de ligands de sa sphère de coordination : le ligand neutre, le ligand anionique et par l'espèce akylidène.

Pour la première stratégie, nous avons vu précédemment (II.2, page 21) que la liaison des deux ligands neutres au support tend à réduire l'activité catalytique puisque la perte d'un ligand auxiliaire est nécessaire pour l'activation du catalyseur.

L'immobilisation sur de la silice via un ligand neutre potentiellement labile (Figure 3) augmente le risque de perte du catalyseur. En effet, la phosfine non liée comme la phosphine liée au support, peuvent se dissocier du centre métallique, menant à la perte du système catalytique. De plus, en raison des limitations diffusionnelles, la polydispersité en ROMP²¹ augmente avec le système **C5** immobilisé.

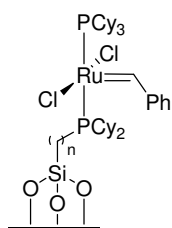


Figure 3 : *C5 immobilisé via un ligand neutre sur une matrice mésoporeuse*

Un seul article décrivant la deuxième stratégie a été publié par Mol et Buchowicz en 2001²². Le catalyseur **C5** immobilisé par le ligand carboxylate sur un support polymérique (Figure 4) est actif en self-métathèse d'oléfines internes et en RCM.

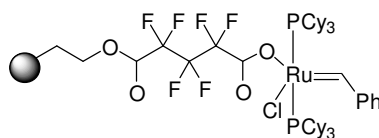


Figure 4 : Catalyseur PS-DVB-CH₂OCO(CF₂)₂-CF₂COORuCl(PCy₃)₂(=CHPh)

Il est facilement séparé des produits de la réaction mais une diminution de la réactivité est observée au cours des cycles en RCM. Donc, la perte et la détérioration du catalyseur interviennent rapidement.

L'équipe de Barrett a décrit l'immobilisation de **C5** par l'échange de l'alkylidène avec un support poly(vinylstyrène-divinylbenzene)²³. Le catalyseur supporté résultant, a été étudié en ROMP et en RCM en tant que catalyseur « boomerang »²⁴.

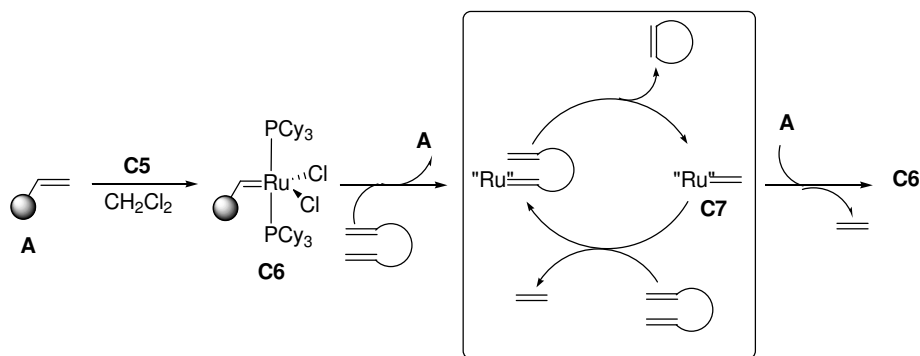


Figure 5 : Synthèse et mécanisme de **C6**

Le mécanisme proposé révèle la formation du carbène [RuCl₂(PCy₃)₂(=CH₂)] **C7**. L'instabilité inhérente de l'espèce méthylidène **C7** est un obstacle à la réalisation du concept « boomerang ». L'idée de supporter un système agissant en solution et retournant sur le support est très attractive mais la décomposition unimoléculaire de l'espèce de propagation²⁵ peut dominer avant le retour du système sur la résine. Pour retarder la décomposition de **C6**, des agents stabilisants (styrène ou de diol) additionnés au milieu, ont permis d'accroître la longévité du système²⁶.

L'immobilisation de **C5** dans une phase liquide telle que l'eau ou les liquides ioniques a été également explorée.

Grâce à ses nombreux avantages, solvant non toxique, peu onéreux, non inflammable, l'eau a été utilisée dans de nombreux procédés industriels^{27,28,29}. Quelques références décrivent la synthèse de catalyseurs à base de ruthénium solubles dans l'eau.

Afin d'effectuer la ROMP du norbornène en milieu aqueux, des groupements ammonium³⁰ ont été introduits sur les substituants du phosphore de **C5**. Mais ces systèmes ne sont pas très performants. La structure et l'activité de ces complexes doivent être directement affectées par les réactions d'échange des ligands chlorures avec d'autres anions de la solution protique employée (méthanol, eau, émulsions aqueuses).

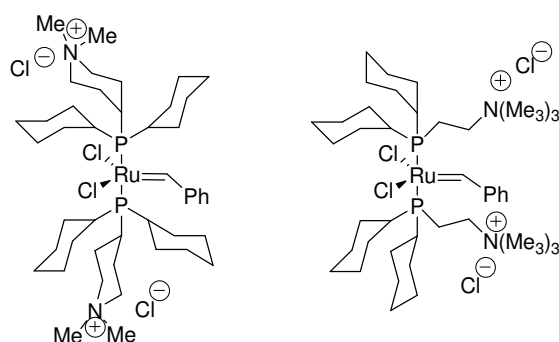


Figure 6 : Catalyseurs solubilisés dans l'eau par des fonctions ammonium

L'échange de l'alkylidène du complexe de Grubbs de 1^{ère} génération **C5** a conduit à la formation de nouveaux catalyseurs solubles dans l'eau du type $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}-(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-X})]$ avec $\text{X} = \text{CH}_2\text{-P}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$, CH_2NMe_2 qui sont actifs en ROMP contrôlé d'oléfines cycliques tendues³¹.

Par ailleurs, **C5** a été solubilisé dans le liquide ionique, 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (BMI.PF_6), afin de le recycler et d'éliminer le ruthénium des produits de la réaction.

Les travaux de Buijsman et *al.*³² ont montré que de faibles conversions sont obtenues après le 3^{ème} cycle à cause de l'extraction du catalyseur dans la phase organique. Mauduit a également essayé de recycler ce système pour des réactions de RCM, dans le même liquide ionique. Néanmoins, de faibles conversions (inférieures à 40%) sont obtenues dès le deuxième cycle³³. Nous pouvons suggérer que ces tentatives de recyclage dans le milieu ionique échouent en raison du caractère neutre du complexe **C5** et de sa décomposition progressive au cours des cycles.

II.2.2 Le catalyseur de Grubbs de 2^{ème} génération

Dans le but d'améliorer les performances catalytiques de **C5**, le groupe d'Herrmann³⁴ a utilisé un ligand carbène N-hétérocyclique (NHC) nucléophile³⁵. Les ligands NHC peu volumineux ont conduit à la formation de complexes bis(aminocarbène)³⁴, qui montrent peu d'amélioration en terme d'activité comparativement à **C5** en ROMP³⁶. En effet, la réactivité de ces précurseurs est limitée par la dissociation d'un ligand NHC pendant le cycle catalytique.

Les groupes de Nolan, Grubbs et Herrmann^{37,38,39}, ont alors décrit la synthèse de ligands NHC encombrés comme le 1,3-bis (2,4,6-triméthylphényle)-imidazol-2-ylidène (IMes) qui ont permis la formation de complexes mixtes phosphine/NHC, par substitution d'une seule phosphine de **C5** par un ligand carbène. Les complexes mono (NHC) résultants se sont avérés être radicalement supérieurs aux complexes bis(phosphine) et bis(NHC) en métathèse. Grubbs a démontré que l'utilisation du ligand plus électrodonneur 1,3-bis (2,4,6-triméthylphényle)-imidazolin-2-ylidène (SIMes) est bénéfique pour la réactivité⁴⁰.

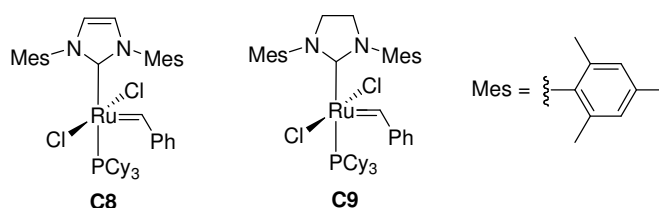


Figure 7 : Catalyseurs de Grubbs de 2^{ème} génération insaturé **C8** et saturé **C9**

Dans de nombreux cas, ce nouveau catalyseur **C9** appelé "catalyseur de Grubbs de 2^{ème} génération" s'avère être plus actif que les systèmes au molybdène en ROMP⁴⁰ et RCM⁴¹.

Le complexe **C9** facilement synthétisé ($\Delta H_{\text{exp}} \approx -5$ kcal/mol), se caractérise par une bonne stabilité à l'eau, à l'air mais également aux températures élevées. Par exemple, **C9** a été récemment utilisé pour des réactions de RCM⁴² et d'hydrosilylation⁴³ en milieu aqueux.

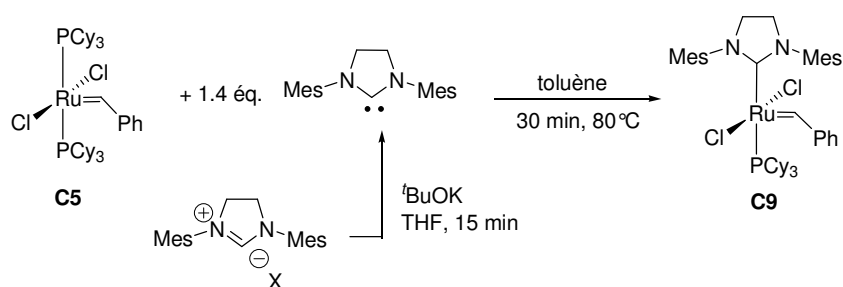


Schéma 4 : Synthèse du Catalyseur de Grubbs de 2^{ème} génération saturé **C9**

En dépit d'une bonne activité, l'initiation est en réalité plus lente qu'avec **C5**. De plus, le complexe monophosphine-NHC catalyse également des réactions secondaires comme l'isomérisation en CM et en RCM.

Alors que **C9** manque de sélectivité dans les solvants organiques en self métathèse, la formation de produits secondaires d'isomérisation est inhibée en présence du BMI.PF₆⁴⁴. Une tendance similaire est observée en présence de faibles quantités de liquide ionique (100 éq. /Ru) dans le milieu.

Néanmoins, les catalyseurs de Grubbs de 2^{ème} génération, portant un NHC saturé ou insaturé, exposent des activités 100 à 1000 fois supérieures à celle du complexe bisphosphine^{39,38,37}.

Les versions supportées de **C9**^{45,46} ont été préparées en immobilisant le système soit par l'alkylidène, le ligand anionique ou directement par le ligand NHC.

Des résultats similaires ont été obtenus par les équipes de Barrett⁴⁷ et de Nolan⁴⁸ lorsqu'ils ont utilisé les complexes [RuCl₂(PCy₃)(SIMes)(=CHPh)] **C9** et [RuCl₂(PCy₃)(IMes)(=CHPh)] **C8**, respectivement, à la place de [RuCl₂(PCy₃)₂(=CHPh)] **C5** (Figure 5).

Leur immobilisation sur des polymères insolubles via le benzylidène permet d'obtenir des conversions quantitatives en RCM pendant les 3 premiers cycles. Avec ces nouveaux catalyseurs, les niveaux de contamination au ruthénium sont diminués par un facteur 10.

Le 1^{er} catalyseur à base de ruthénium immobilisé par le carbène N-hétérocyclique (Figure 8) a été décrit par Blechert et al.⁴⁹.

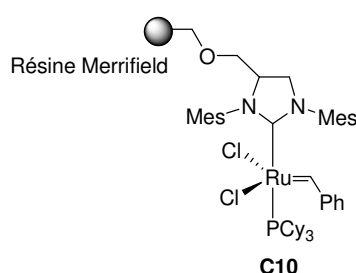


Figure 8 : Catalyseur **C9 supporté sur PS-DVB**

C10 réalise avec succès les réactions de RCM et de métathèse d'énynes⁵⁰. De plus, il est facilement manipulable. Cependant, l'utilisation de support du type Merrifield nécessite des temps de réactions plus longs car les transformations sont contrôlées par la diffusion. Pour surmonter ce problème, les supports monolithiques non poreux ont été employés par l'équipe

de Buchmeiser, qui a largement contribué au développement des catalyseurs supportés pour la métathèse d'oléfines.

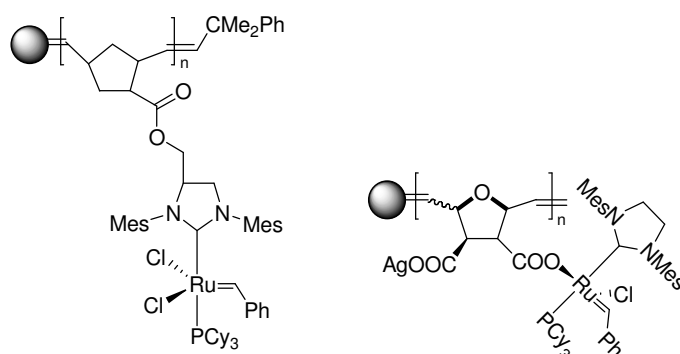


Figure 9 : Catalyseur de Grubbs de 2^{ème} génération immobilisé sur un support monolithique

La stabilité et l'activité de ces systèmes immobilisés^{51,52} sur un support monolithique les rendent attractifs en chimie combinatoire et pour des applications industrielles à grande échelle (ROMP du cyclooctène, RCM).

L'utilisation d'agents de transfert de chaînes²⁶ a permis d'augmenter la durée de vie du centre catalytique en réduisant la concentration moyenne d'espèces Ru-méthylidène, et donc, de prolonger l'utilisation de ces systèmes.

Fürstner⁵³ et ses collègues ont synthétisé des versions de **C8** immobilisées sur de la silice (Figure 10). Ce support offre des avantages considérables comparativement aux autres matériaux grâce à son faible coût, sa stabilité thermique, sa compatibilité avec de nombreux solvants et sa facilité de manipulation. Bien que des temps de réaction plus longs soient nécessaires pour atteindre la conversion totale en RCM, les rendements sont comparables avec ceux obtenus avec les analogues homogènes.

Par ailleurs, l'utilisation du support dérivé acide perfluoroglutarique poly(styrène-co-divinylbenzène) (PS-DVB) a mené à la synthèse de **C13** (Figure 10) qui présente une activité élevée, comparable aussi, à celle de son analogue homogène en RCM⁵⁴. De plus, la perte du catalyseur dans le milieu réactionnel est plus faible (< 85 ng g⁻¹).

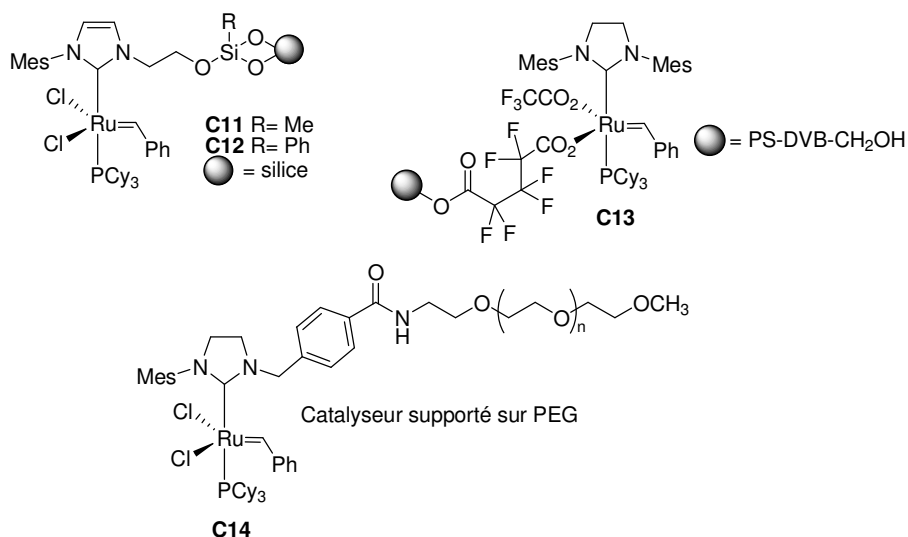


Figure 10 : Complexes Ru-NHC immobilisés

Grubbs a préparé un catalyseur soluble dans l'eau **C14** (Figure 10), par introduction d'un ligand NHC conjugué poly(éthylène glycol) (PEG) sur **C5**. Le catalyseur est plus actif en polymérisation de monomères encombrés que les systèmes solubles dans l'eau précédemment décrits (Figure 6)⁵⁵. De plus, **C14** catalyse la ROMP d'oléfines cycliques tendues à la fois dans l'eau et dans le méthanol, mais aussi la RCM de substrats organiques dans le méthanol.

Du point de vue stratégique, l'immobilisation du catalyseur par un ligand non labile de **C9**, permet d'augmenter les chances de retenir le complexe métallique sur le support. Avec ce scénario, le recyclage du complexe ainsi que l'élimination du métal des produits de la réaction sont facilités, car seule la phosphine est en principe déplacée pendant le cycle catalytique.

II.2.3 Le catalyseur d'Hoveyda de 1^{ère} génération

En 1997, Hoveyda observe que les réactions de ROMP d'octadiène avec le complexe de Grubbs **C5** sont inhibées en présence de 2-isopropoxyvinyl-éther⁵⁶, il suppose alors la présence du complexe [RuCl₂PCy₃(=CH-OⁱPr-C₆H₄)]. Celui ci est préparé par métathèse croisée entre le 1-isopropoxy-2-vinyl-benzène et le complexe de Grubbs 1^{ère} génération⁵⁷.

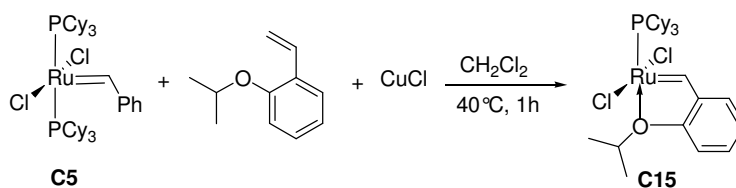


Figure 11 : Synthèse du catalyseur d'Hoveyda de 1^{ère} génération

Une procédure plus efficace⁵⁸ et moins coûteuse faisant intervenir $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$ **C3** et l'aryldiazométhane a été développée. Cette voie permet de s'affranchir de l'utilisation de **C5** mais nécessite plusieurs étapes.

Le complexe d'Hoveyda est décrit comme étant si robuste qu'il peut être recyclé par chromatographie sur colonne de gel de silice après avoir réagi. La présence du ligand chélate lui confère une grande stabilité mais son étape d'activation est beaucoup plus lente.

La nature de l'éther est critique pour la stabilité et l'activité du complexe. La substitution de l'éther isopropylique par l'éther méthylique entraîne la formation d'un dimère dichloro-pontant inactif qui a été isolé et caractérisé par cristallographie aux rayons-X⁵⁹. La stabilité de cette espèce non désirée confirme la nécessité de ligands encombrés autour du ruthénium.

Dans le but de recycler les catalyseurs du type Hoveyda, Yao⁶⁰ et Lamaty⁶¹ ont décrit le greffage du système robuste **C15** à une chaîne poly(éthylène glycole) pour des réactions de RCM.

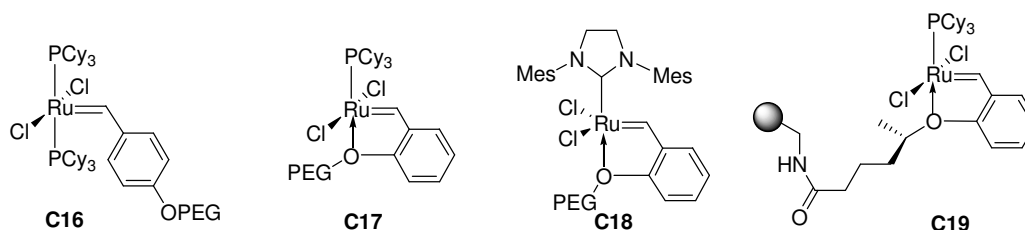


Figure 12 : Complexes immobilisés par un polymère

Alors que le catalyseur greffé **C16** ne peut être recyclé, les systèmes d'Hoveyda **C17** et **C18** sont recyclables au moins 4 fois (Figure 12). De même, le système **C19** immobilisé sur le support aminométhyl-PS-DVB, préparé par Dowden et *al.*⁶² montre une activité persistante en RCM.

Suite à sa thèse en collaboration avec l'IFP, Thurier, C. a publié la synthèse de deux nouveaux catalyseurs ioniques **C20** et **C21**⁶³ pour des applications dans les liquides ioniques (Figure 13).

Les équipes de Blechert et de Grela, ont modifié et amélioré la synthèse du complexe **C22** en intégrant des substituants sur le noyau aromatique du benzyldène⁶⁸. L'encombrement stérique proche de la partie chélate^{69,70} et l'introduction de substituants électroattracteurs^{71,64,72} favorisent l'initiation du cycle catalytique et donc l'accès à l'intermédiaire actif à 14 électrons. Les résultats en catalyse montrent que l'effet stérique a un impact plus important sur l'activité catalytique. En effet, pour la réaction de RCM du diallyltosylamine⁷², l'introduction de groupement nitro conduit à un catalyseur trois fois plus actif que **C22** alors qu'un complexe très encombré **C25** est 100 fois plus rapide.

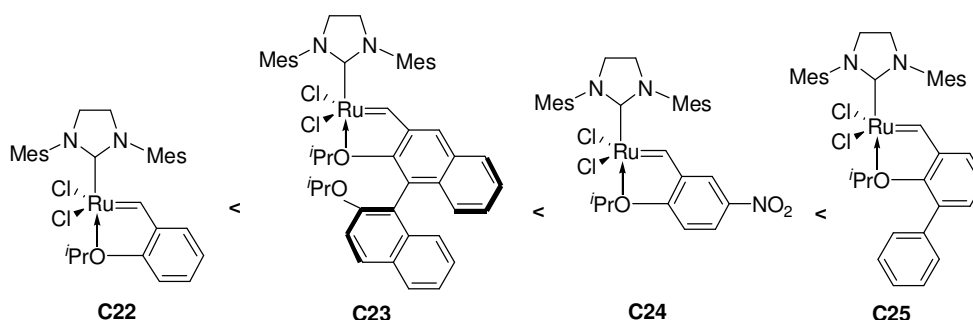


Figure 14: Comparatif de l'activité des catalyseurs du type Hoveyda II en RCM de diènes

Une seconde série de catalyseurs (Figure 15) a été préparée par Blechert pour examiner les facteurs qui influencent l'initiation catalytique des systèmes. Les substituants qui accentuent le caractère électrophile du noyau benzyldène ou du groupement isopropoxy mène à des réactions rapides, l'électrodensité de Ru=CH étant le facteur dominant⁷³. L'ordre de l'activité catalytique en RCM est le suivant :

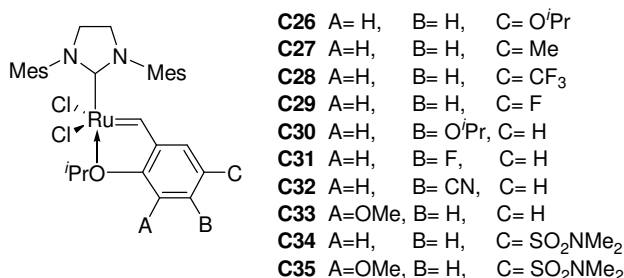


Figure 15 : Catalyseurs analogues à **C22**

Récemment, Zhan a aussi examiné l'effet des substituants du noyau benzyldène⁷⁴. Il apparaît que les groupements électroattracteurs en position *ortho* (A) du ligand 2-

isopropoxybenzylidène ont un effet significatif sur la stabilité. Ils aboutissent à la décomposition des complexes désirés pendant leur préparation.

Les complexes **C34** et **C35** portant les groupements 5-diméthylaminosulfonyle et 5-(N-hétéroarylsulfonyl) sont plus actifs en RCM (Schéma 5) que les catalyseurs de Grubbs, d'Hoveyda et du système nitro **C24** de Grela.

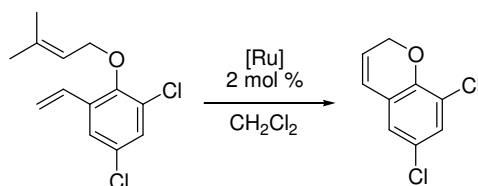


Schéma 5 : RCM de substrat électrodéficient et encombré

Néanmoins, **C35** qui est le catalyseur le plus actif, n'est pas aussi stable que les catalyseurs contenant un seul groupement en *para* (C) de l'isopropoxy. Ce manque de stabilité peut résulter de la fonctionnalisation en *ortho* (A) ou provenir de l'équilibre stabilité/réactivité généralement observé.

Par ailleurs, en combinant les deux modes d'activation, stérique et électronique, les propriétés des complexes sont grandement modifiés, ils deviennent généralement instables⁷⁵.

Les systèmes du type Hoveyda de 2^{ème} génération ont été souvent supportés grâce à leur excellente stabilité⁷⁶. Les méthodologies utilisées pour l'immobilisation de **C9** et **C22** ont été employées pour la préparation des analogues supportés de **C22**^{77,45,46} (Figure 16) par le NHC ou le ligand styrène.

Les complexes greffés sur silice ont montré de bonnes activités après les recyclages^{78,79}. Cependant, il est possible que l'activité constante soit le résultat d'une faible quantité d'espèce active libérée au cours du premier cycle qui se propage rapidement. En raison de l'initiation lente du catalyseur, ces systèmes peuvent être considérés comme un réservoir d'espèce active.

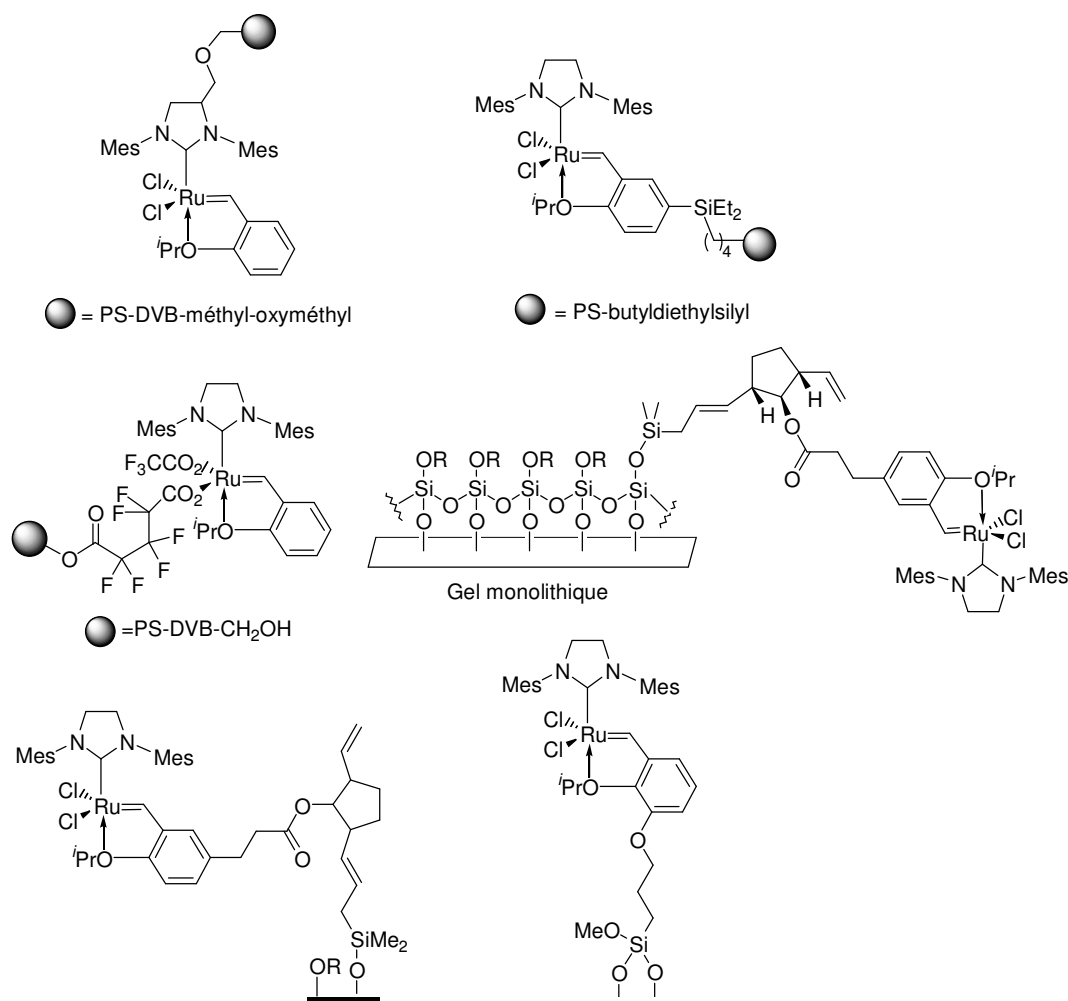


Figure 16 : Exemples de complexes d'Hoveyda de 2^{ème} génération immobilisés

Des sol-gels inorganiques ont été utilisés pour immobiliser **C22**. L'activité du catalyseur, pour la formation d'oléfines tri-substituées, est maintenue après 15 cycles et permet l'obtention de produits d'une grande pureté⁸⁰.

La fonctionnalisation du noyau imidazole par du poly(éthylène glycole) (PEG)^{81,61} dans les complexes de 2^{ème} génération a permis l'obtention de catalyseurs actifs en RCM, ROMP, CM dans l'eau (Figure 17).

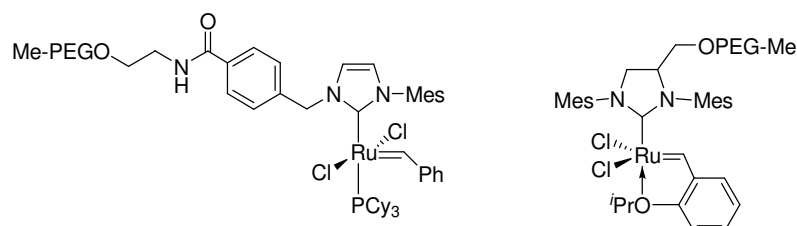


Figure 17 : Catalyseurs solubilisés dans l'eau par des groupements PEG

Une étude de Bannwarth⁸² a comparé les performances de **C22** attaché par une liaison amide à 4 supports solides différents (matériau silice hybride, Hypogel 400 : polystyrène portant des unités oligo(éthylène glycol) à faible poids moléculaire, PEGA: poly(acrylamide) inter-espacé par du poly(éthylène glycol) et un gel de silice modifié par de l'aminopropyl : Ttrisoperl) . La réactivité du catalyseur immobilisé dépend fortement de la nature du support. Les meilleurs résultats en RCM et CM ont été obtenus sur un support de silice hybride greffé par une couche ultrafine de copolymères de poly(styrène) et de poly(acrylamide), préparé par leur soin.

De la même façon qu'avec **C5**, des complexes polaires pour la métathèse des oléfines ont été développés à partir du motif **C22**⁸³. L'introduction de groupements ammonium quaternaires électroattracteurs n'active pas uniquement, électroniquement, le catalyseur mais tend également à le rendre plus hydrophile⁸⁴. Ces systèmes ont été étudiés pour des réactions de ROMP, RCM et CM de nombreux substrats dans l'eau et en milieu alcoolique⁸⁵.

Néanmoins, ces catalyseurs présentent une stabilité modérée en milieu aqueux. L'utilisation de l'eau reste donc limitée car ce solvant protique coordinant peut dégrader facilement les complexes organométalliques par protolyse d'une liaison métal-halogène ou réaction avec une liaison métal-carbone. De plus, les substrats organiques y sont faiblement solubles.

Les équipes de recherche de Yao⁸⁶, Guillemin⁸⁷ et de Mauduit⁸⁸ se sont focalisées sur le développement de catalyseurs solubles dans les liquides ioniques. Ils ont fonctionnalisé le groupement benzyldène du complexe d'Hoveyda de 2^{ème} génération par une chaîne alkyle imidazolium puis évalué la possibilité de recycler ces catalyseurs pour la RCM de la *N,N*-diallytosylamine (Figure 18).

Les complexes ioniques **C37** et **C39** (5 mol % Ru) ont pu être recyclés une dizaine de fois avec une conversion supérieure à 95% en RCM de diènes. Les autres systèmes sont également actifs après plusieurs cycles en dépit d'une légère diminution de l'activité.

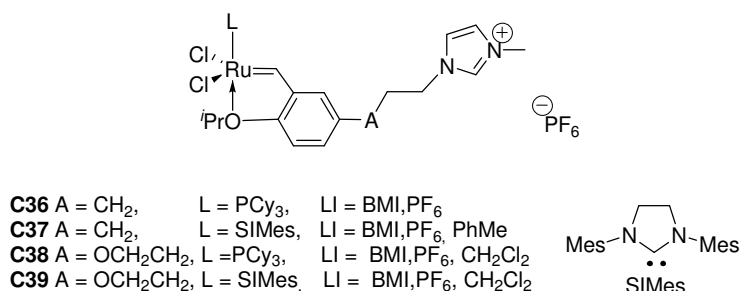


Figure 18 : Catalyseurs d'Hoveyda modifiés utilisés dans les liquides ioniques

Par ailleurs, la diminution du taux résiduel de métal (7.3 ppm en moyenne mesurée par ICP-MS) suite à la catalyse biphasique est d'un grand intérêt pour des applications biomédicales.

Une nouvelle famille de catalyseurs portant un cation pyridinium a été développée conjointement par les groupes de Grela et de Mauduit pour la métathèse dans les liquides ioniques du type pyridinium et imidazolium⁸⁹. Le *tag* pyridinium est attaché à l'espèce benzyldène de l'Hoveyda 2^{ème} génération.

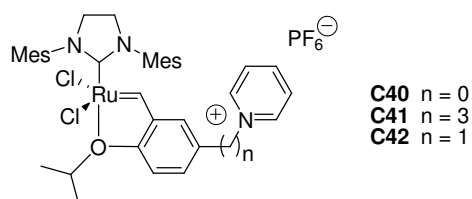


Figure 19 : Catalyseurs pyridinium

Le catalyseur pyridinium activé **C40** est de loin le catalyseur fonctionnalisé qui réagit le plus rapidement en RCM⁹⁰ mais il n'est pas facilement récupérable. En effet, c'est le catalyseur non activé **C41** qui est le plus efficacement récupéré relativement au système activé **C40**.

L'espèce de propagation à 14 électrons doit migrer dans la phase organique à cause de l'emploi du styrène substitué faiblement coordonnant. Par ailleurs, l'introduction d'un *spacer* méthylène **C42** entre le *tag* ionique et le benzyldène permet d'obtenir le meilleur compromis entre l'activité et la recyclabilité du catalyseur.

II.2.5 Conclusion

Au cours de cette première partie sur les catalyseurs pour la métathèse d'oléfines, nous avons mis en évidence la supériorité des complexes bien définis, à base de ruthénium, grâce à leur caractère peu oxophile. L'utilisation du ruthénium a mené à la formation de précurseurs performants pour diverses réactions métathétiques (ROMP, RCM et CM).

Les premiers systèmes Ru-vinylcarbène portant deux ligands phosphines était principalement réactifs vis-à-vis d'oléfines cycliques. La substitution du ligand triphénylphosphine par la tricyclohexylphosphine plus basique et volumineuse a permis d'effectuer la métathèse de substrats acycliques.

Dans un deuxième temps, l'initiation des systèmes Ru-vinylcarbène a été améliorée par la présence d'un ligand alkylidène dans le complexe de Grubbs de 1^{ère} génération.

Le remplacement d'un ligand tricyclohexylphosphine par un carbène N-hétérocyclique est une des avancées majeures dans le développement des catalyseurs au ruthénium. Les complexes de 2^{ème} génération synthétisés par Hermann, Nolan et Grubbs présentent à la fois une meilleure réactivité et une meilleure stabilité que son prédécesseur. Le complexe contenant un carbène N-hétérocyclique saturé (SIMes) s'avère plus réactif que son analogue insaturé (IMes) ainsi que le complexe de molybdène, généralement utilisé en RCM.

Outre leur meilleure réactivité, les complexes de 2^{ème} génération sont généralement stables à l'eau et aux hautes températures. Pour une meilleure utilisation de ces systèmes et éliminer le ruthénium des produits de la réaction, des analogues supportés ont été immobilisés via les différents ligands de la sphère de coordination. Ces catalyseurs immobilisés présentent généralement des activités moindres ou égales à celles de leur équivalent homogène au cours des premiers cycles mais ne sont pas convenablement recyclés.

L'introduction d'un ligand chélate isopropoxybenzylidène par Hoveyda a conduit à la formation de complexes très stables. En effet, ces systèmes robustes ont l'avantage d'être recyclables par chromatographie sur colonne et offrent donc l'opportunité de les recycler.

La fonctionnalisation du ligand chélate ou du carbène-N-hétérocyclique a permis son immobilisation dans l'eau et les liquides ioniques. De nombreux supports (silice, polymère, sols gels inorganiques) ont été étudiés pour maintenir une activité élevée pendant de nombreux cycles.

Cependant, les essais d'immobilisation avec les complexes au ruthénium sont majoritairement réalisés avec des concentrations en catalyseur élevées (de 2.5 à 6 % mol Ru). La conversion du substrat peut donc rester quasiment constante lors des premiers cycles grâce à un "surplus" de catalyseur engagé au départ et non à un "vrai" recyclage du catalyseur. En effet, plus on introduit de catalyseur, plus on a de chance d'en conserver une partie active dans le liquide ionique lors du recyclage suivant.

D'autres études ont été réalisées par Blechert, Zhan et Grela, dans le but d'accélérer l'étape d'initiation des précurseurs d'Hoveyda. La diminution de la densité électronique et l'augmentation de l'encombrement stérique adjacent de l'isopropoxy augmentent considérablement la réactivité de **C22** en RCM.

Nous allons aborder dans les paragraphes suivants, les nombreuses variations structurales qui ont été ensuite réalisées sur les complexes de Grubbs et d'Hoveyda de 1^{ère} et de 2^{ème} génération dans le but d'accroître leurs performances catalytiques^{91,92,93}.

II.3 Déclinaison des ligands

II.3.1 Variation du ligand anionique

Des ligands anioniques autres que les halogénures ont été utilisés pour la synthèse de catalyseurs actifs (Figure 20).

Grubbs a remplacé les chlorures du Ru-vinylcarbène **C2** par des ligands trifluoroacétates électroattracteurs¹². Cependant, en rendant le centre métallique plus électrophile, comme l'avait fait Schrock, il n'améliore pas l'activité pour la métathèse d'oléfines acycliques.

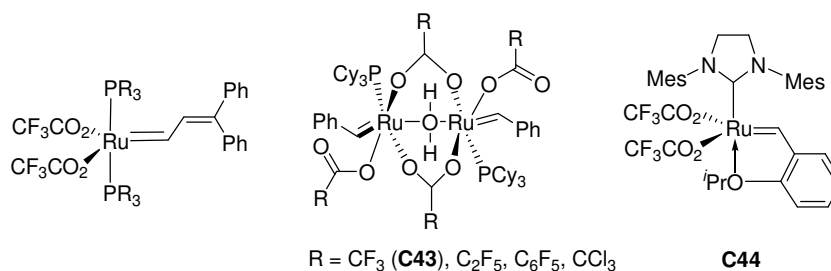


Figure 20 : Complexes portant des ligands carboxylates fluorés

Mol a également substitué les chlorures du complexe **C5** par des carboxylates⁹⁴. Tandis que les dimères (R= CF₃ (**C43**), C₂F₅) sont actifs en homométathèse de l'oléate de méthyle, le complexe contenant le ligand C₆F₅CO₂, qui appauvrit fortement le centre métallique, est inactif en métathèse d'oléfines internes.

De bons résultats ont été obtenus pour la ROMP du norbornène fonctionnalisé avec le complexe d'Hoveyda de 2^{ème} génération portant ce même type de ligand.

Une famille de complexes portant un ligand base de Schiff (fonction chélate imine et aryloxy) stables dans les solvants polaires et protiques a été décrite⁹⁵. Ils sont préparés à partir de sels d'argent⁹⁶ ou de thallium de l'aryloxy en présence du complexe de Grubbs de 1^{ère} génération.

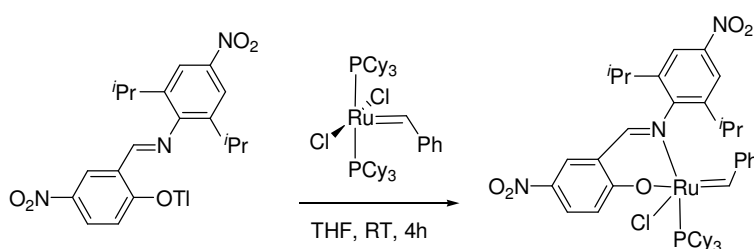


Schéma 6 : Utilisation de ligands base de Schiff

A température ambiante, ces complexes sont moins efficaces que **C5** en RCM, mais leur réactivité croît à haute température. Selon Verpoort, leur initiation lente résulte de la dissociation défavorable de l'imine en raison de l'effet chélate^{97,98}.

Des complexes très robustes portant à la fois un ligand bidentate salicylaldimine et un carbène NHC ont été également préparés⁹⁹ pour améliorer la réactivité des analogues phosphines.

Verpoort a immobilisé le complexe Ru-arène-base de Schiff⁹⁷ sur une matrice mésoporeuse¹⁰⁰ pour effectuer la ROMP du norborn-2-ène et du cyclooctène et également la RCM de nombreux diènes (Figure 21). Cependant, de faibles TON ont été obtenus.

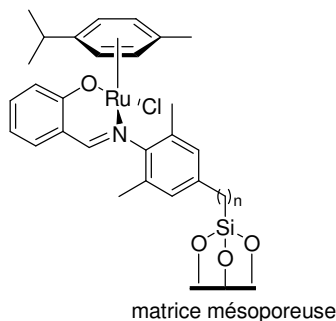


Figure 21 : Catalyseur base de Schiff supporté sur MCM-41

Herrmann a synthétisé des complexes possédant un ligand alkoxy lié à une pyridine¹⁰¹ avec la même approche que Verpoort. Les performances de ces catalyseurs sont comparables à celle de **C9** en ROMP du norbornène et du cyclooctène lorsqu'ils sont soumis à une température élevée.

Vosloo a utilisé ce type de ligand hémilabile pour préparer des complexes actifs en homométathèse du 1-octène à haute température. Il observe une diminution de la formation des produits secondaires de métathèse et d'isomérisation¹⁰².

Une série de Ru-alkylidène neutre et cationique contenant un ligand tris(pyrazolyl)borate (Tp) a été décrite¹⁰³. Tp stabilise fortement les métaux de transition de gauche, il est considéré comme un ligand L_2X .

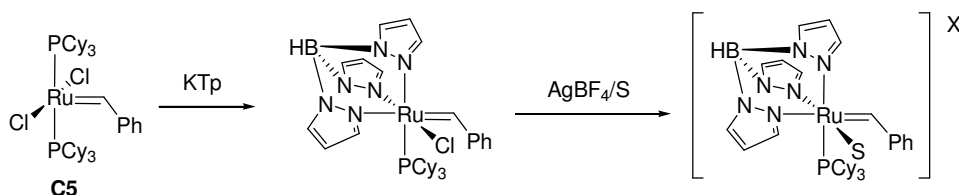


Schéma 7 : Utilisation de ligand tris(pyrazolyl)borate

Ces complexes sont inactifs en raison de leur grande stabilité en solution. Cependant, les précurseurs neutres peuvent être activés pour la RCM en présence d'un cocatalyseur.

L'activation par l'acide de Brønsted HCl est plus efficace que celle avec le piègeur de phosphine CuCl ou l'acide de Lewis AlCl₃.

Des systèmes avec des ligands aryloxyde^{104,105} ont été développés par Fogg pour éviter la décomposition bimoléculaire^{25,106} permise par la présence des ligands chlorures, omniprésents dans les catalyseurs au ruthénium. A de faibles concentrations (5.10⁻⁴ mol %), le catalyseur chlorophénoxyde est plus réactif que **C9** en RCM^{107,104,108}. L'activité croît avec les pyridines labiles moins électrodéficientes.

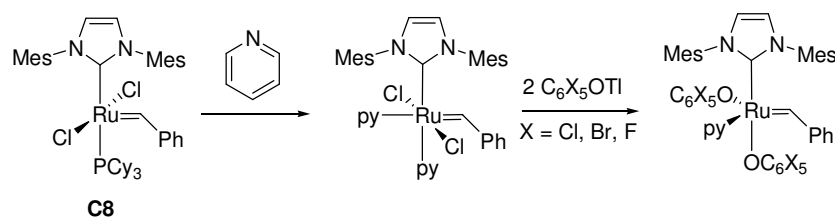


Schéma 8 : Utilisation de ligands aryloxy

II.3.2 Variation du ligand alkylidène

Dixneuf et Fürstner ont décrit en 1998, la synthèse et l'utilisation en RCM de complexes ruthénium allénylidène ioniques¹⁰⁹.

Ils sont préparés à partir de [RuCl₂(*p*-cymène)]₂ (Schéma 9) en deux ou trois étapes, selon le contre ion souhaité¹¹⁰. La réaction du métal avec un alcool propargylique conduit à la formation de l'allénylidène.

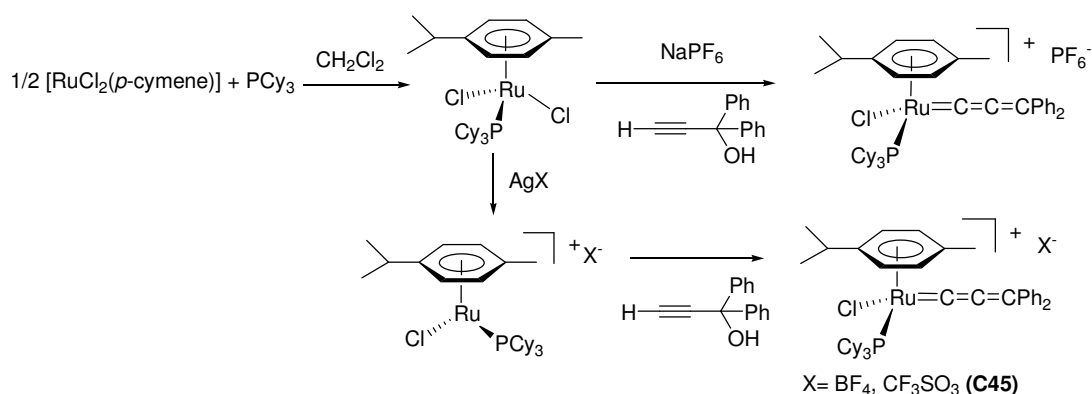


Schéma 9 : Synthèse des systèmes ruthénium allénylidène cationiques

Comme pour le catalyseur de Grubbs **C5**, la supériorité des phosphines basiques et encombrées a été démontrée.

L'activité et la sélectivité dépendent fortement de la nature de l'anion. Le complexe cationique triflate **C45** a révélé une excellente réactivité en RCM à température ambiante et en métathèse d'ényne.

Des méthodes d'activation telles que l'ajout d'acide de Lewis¹¹⁰ ou l'irradiation UV¹¹¹ ont permis d'atteindre avec ces précurseurs une activité comparable à celle de **C5**.

Des recherches¹¹² visant à élucider le mécanisme du ruthénium-allénylidène en présence d'acides forts ont montré la formation d'une espèce ruthénium carbyne dicationique qui évolue vers une entité indénylidène (Schéma 10).

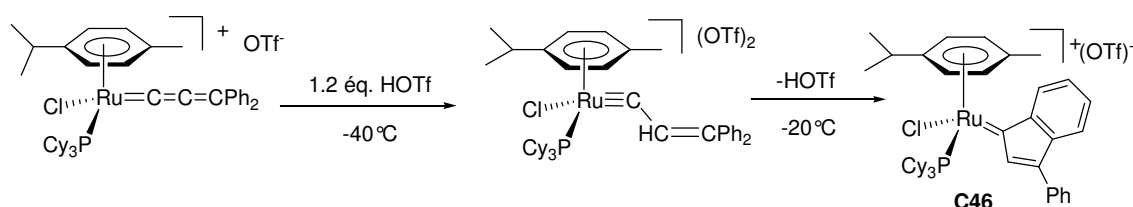


Schéma 10 : Synthèse du ruthénium indénylidène

Ce nouveau complexe ionique **C46** possédant un carbène indénylidène encombré est très actif même à 0°C. Ces performances en ROMP du cyclopentène sont supérieures à celles des catalyseurs de Grubbs **C5** et **C9**. Il est également actif en RCM, ADMET et son activité dépasse celle de l'indénylidène bisphosphine neutre, probablement grâce à la libération aisée du ligand *p*-cymène¹¹³.

En effet, les pré-catalyseurs Ru-allénylidène **C45** et Ru-indénylidène **C46** sont des espèces ioniques à 18 électrons. Pour devenir actifs, ils doivent être coordinativement insaturés pour permettre au substrat d'entrer dans la sphère de coordination¹¹³. La présence de la phosphine doit être essentielle dans l'espèce de propagation, étant donné que la nature de celle-ci modifie fortement l'activité catalytique de **C46**. De plus, le ligand *p*-cymène, faiblement coordonné, peut être facilement déplacé. En effet, au cours de l'activation de **C45** par lumière UV, le *p*-cymène libre a toujours été observé par RMN ¹H et chromatographie en phase gaz. La décooordination du ligand η⁶-arène génère une espèce insaturée à 12 électrons qui peut être stabilisée par l'anion triflate coordinant (Schéma 11).

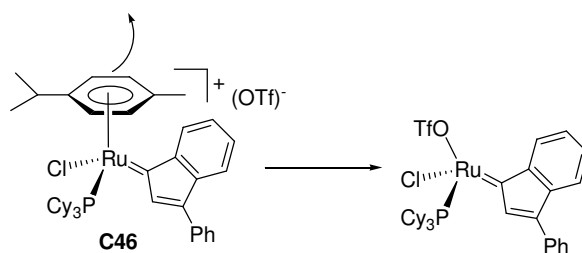


Schéma 11 : Formation de l'espèce active

Ces précurseurs font la RCM dans les liquides ioniques 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMI.X avec $X = \text{PF}_6, \text{OTf}, \text{BF}_4$), grâce à leur nature cationique qui les rendent parfaitement solubles¹¹⁴. L'influence de l'anion du catalyseur et du liquide ionique a été observée. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le précurseur ruthénium triflate dans le solvant triflate (BMI.OTf) mais la décomposition du système conduit à une perte d'activité dès le deuxième cycle.

Kobayashi et *al.* ont supporté le complexe Ru-allénylidène sur du polystyrène pour des réactions de RCM¹¹⁵. La version immobilisée peut être recyclée au moins 3 fois sans perte d'activité.

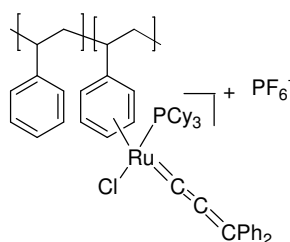


Figure 22 : Catalyseur allénylidène supporté sur PS

Depuis quelques années, le groupe de Nolan travaille intensivement avec le carbène indénylidène^{116,117}. Ils ont proposé une grande variété de nouveaux complexes, particulièrement pour la RCM¹¹⁸ et la métathèse d'enyne.

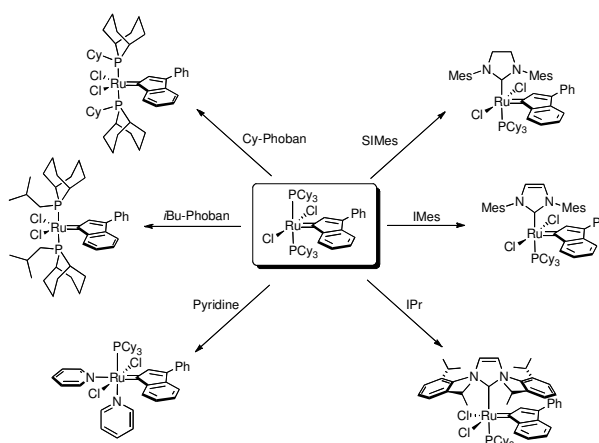


Figure 23 : Les complexes Ru-indénylidènes

Les indénylidènes qui avaient été jusqu'ici peu étudiés, se sont révélés être des pré-catalyseurs efficaces, notamment en RCM d'oléfines tétrasubstituées. De plus, ils sont moins sensibles aux conditions classiques de la métathèse des oléfines.

L'étape d'activation des complexes indénylidène pyridine est extrêmement rapide¹¹⁹. L'espèce active se dégrade rapidement. Néanmoins, ce sont de bons précurseurs en RCM et en polymérisation.

II.3.3 Conclusion

Nous avons vu au cours de cette deuxième partie l'évolution des catalyseurs au ruthénium pour la métathèse des oléfines. Les premiers systèmes développés principalement pour des réactions de RCM et ROMP, ont été modifiés pour des applications spécifiques en métathèse.

La modification des ligands anioniques chlorures présents dans la majorité des complexes au ruthénium, ne conduit pas couramment à une amélioration de l'activité.

Néanmoins, l'utilisation de ligand trifluoroacétate permet l'immobilisation du complexe et peut limiter grâce à l'isolement du site actif les réactions secondaires.

L'emploi de ligands hémilabiles (base de Schiff) tend à réduire aux premiers abords, l'activité du complexe, mais ils peuvent être activés par chauffage ou addition d'acide. La vitesse d'initiation de la ROMP peut être ainsi contrôlée.

La sélectivité des systèmes catalytiques est améliorée lorsque le ligand carbène protège le centre métallique. Les complexes phénylindénylidène ont l'avantage d'être plus stables que leurs analogues benzylidène, néanmoins ils ne sont pas aussi actifs en métathèse de substrats volumineux. Ils sont appréciés pour effectuer la métathèse de substrats électrodéficients grâce à la délocalisation des électrons du phényl-indénylidène.

II.3.4 Variation du ligand neutre

Les variations de la sphère de coordination ont fréquemment porté sur la modification du ligand neutre. Des phosphines possédant des encombrements stériques et des propriétés électroniques variés et de nombreux carbènes ont été introduits sur le ruthénium.

II.3.4.1 Les ligands phosphorés

Le catalyseur "Phobcat" **C47** a été développé par Sasol Technology R&D¹²⁰. Ici, un ligand très basique, le 2-phosphabicyclononane (phobane), semblable à celui employé en hydroformylation¹²¹, a été utilisé pour maximiser l'encombrement stérique autour du centre métallique.

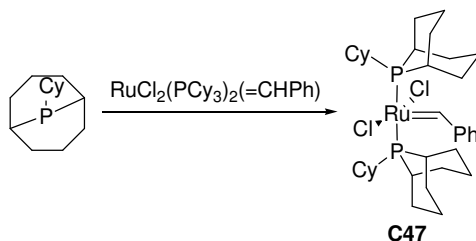


Schéma 12 : Catalyseur Phobcat de Sasol

C47 est employé aussi bien en CM, RCM qu'en ROMP (Schéma 12). Par ailleurs, très peu d'isomérisation est observée en métathèse croisée avec ce système. Le remplacement des chlorures par des bromures résulte en un ralentissement de l'initiation alors que la stabilité du précurseur est améliorée. Le Phobcat bénéficie d'une plus longue durée de vie que **C5** à 50°C et l'espèce Phobcat méthylidène s'avère plus stable que $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}_2)]$.

Les catalyseurs classiques de Grubbs s'initient souvent lentement. Afin de résoudre ce problème, Piers s'est inspiré des travaux de Heppert pour préparer un complexe phosphonium cationique.¹²² Pour ce composé, la barrière énergétique de la coordination de l'oléfine est plus basse ; la réaction de métathèse ultérieure libère $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{PCy}_3][\text{BX}_4]$. Ainsi, l'accès à l'espèce de propagation est rapide et l'absence de phosphine libre dans le milieu permet d'éviter toute interférence avec le catalyseur (Schéma 13).

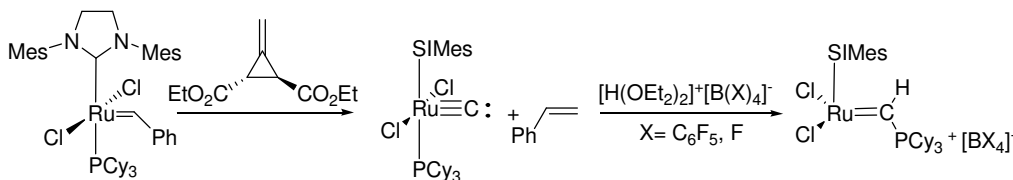


Schéma 13 : Synthèse du ruthénium phosphonium

Les travaux de Piers ont permis de confirmer le mécanisme dissociatif de la métathèse des oléfines, qui implique dans une première étape le départ de la phosphine. En 2005, l'espèce

ruthénacyclobutane a été observée par RMN pour la première fois, le métallacyclobutane¹²³ est donc un intermédiaire réactionnel et non un état de transition. En revanche, les complexes de 1^{ère} génération portant une phosphine à la place du carbène SIMes, ne forment pas de métallacyclobutanes suffisamment stables pour être analysés.

Ce composé mène à de meilleurs résultats que **C9** et **C22** en éthénolyse de l'oléate de méthyle¹²⁴ dans les mêmes conditions grâce à l'absence de phosphine ou d'espèce chélate sur le précurseur. Par ailleurs, l'analogue portant un ligand carbène aminoalkyle cyclique^{125,126} est davantage sélectif vis à vis de l'éthénolyse.

II.3.4.2 Les ligands carbéniques

L'évolution des ligands carbènes N-hétérocycliques des complexes à base de ruthénium, est certainement la modification la plus répandue. On peut citer, l'introduction de substituants électroattracteurs pour favoriser la dissociation de la phosphine, l'ajout de *tag* ionique pour immobiliser le complexe dans une phase ou le recycler¹²⁷, l'emploi de carbènes chiraux¹²⁸ pour des réactions organiques asymétriques¹²⁹.

Les carbènes sont des espèces neutres, où l'atome de carbone n'est lié qu'à 2 substituants et n'est entouré que de 6 électrons de valence. Les 2 électrons non liants (car non impliqués dans les liaisons σ avec les substituants) doivent alors se répartir dans les 2 orbitales restantes, communément appelées $n\sigma$ et $p\pi$. Deux électrons pour deux orbitales, donc la distribution peut se faire de deux manières différentes :

- Un électron dans chacune des deux orbitales, le carbène est alors dans un état dit "triplet" (hybridation sp)



- Les deux électrons dans la même orbitale $n\sigma$, le carbène est alors dans un état dit "singulet" (hybridation sp^2)



Cette répartition dépend de l'écart énergétique entre l'orbitale $n\sigma$ et $p\pi$, essentiellement contrôlé par la nature des substituants portés par le centre carbénique. Les carbènes ne respectent donc pas la règle de l'octet et sont par conséquent des espèces extrêmement réactives.

Longtemps considérés comme des intermédiaires réactionnels impossibles à isoler, les carbènes sont des synthons de choix. Alors que les complexes carbéniques de Schrock et de Fischer étaient connus depuis les années 60-70, ce n'est qu'à la fin des années 80 que le premier carbène stable à l'état libre (c'est-à-dire non complexé à un métal) a été synthétisé dans le laboratoire de Bertrand¹³⁰.

La synthèse de carbènes stables¹³¹ permet une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels faisant intervenir ces intermédiaires hautement réactifs, même s'il faut toutefois préciser que la réactivité des carbènes stables peut être parfois différente de celle des carbènes non isolables.

L'intérêt pour ces molécules n'a donc cessé de croître¹³² et les chimistes sont sans cesse à la recherche de nouveaux modèles de carbènes stables pour des applications en synthèse organique¹³³, métathèse catalysée par le ruthénium^{45,117} et des réactions de couplage croisée en présence de palladium¹³⁴.

Nous allons aborder dans cette partie, les différents carbènes qui sont susceptibles d'améliorer les performances des catalyseurs au ruthénium.

II.3.4.3 Les carbènes N-hétérocycliques (NHC)¹³⁵

Depuis leur apparition¹³⁶, les NHC sont comparés aux phosphines à cause de leur encombrement particulier et leur caractère σ -donneur. Plusieurs revues récentes retracent les nombreuses utilisations des NHC¹⁸⁴, notamment complexés au ruthénium^{45,137,138}.

Les principales structures des ligands NHC de la littérature sont représentées sur la Figure 24.

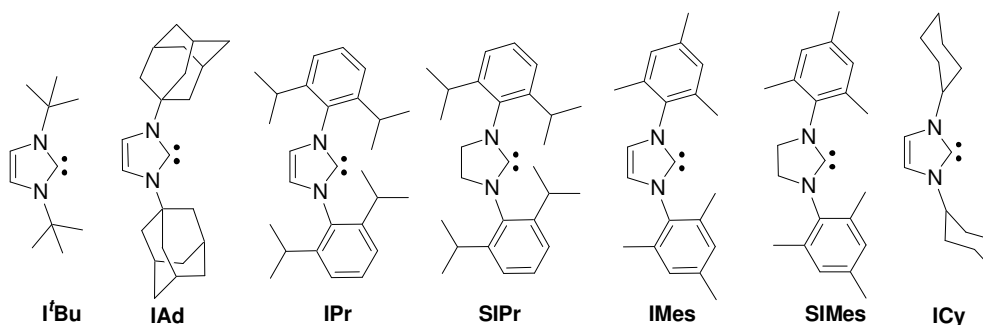


Figure 24 : Les ligands NHC usuels et leurs noms triviaux

L'objectif, ici, est d'évaluer les propriétés des NHC (stérique et électronique) à partir des études théoriques et expérimentales et de les comparer avec celle des PR_3 . Nous serons ainsi en mesure de comprendre l'influence des paramètres qui gouvernent la stabilité et l'activité des complexes en métathèse des oléfines.

➤ Propriétés électroniques

Le carbène étant une espèce déficiente en électrons, la présence d'un hétéroatome mésomère donneur permet la stabilisation de cette lacune. Le mode de stabilisation des carbènes NHC de type "datif-datif" s'appuie essentiellement sur le comblement de la lacune électronique à l'aide de 2 substituants mésomères donneurs.

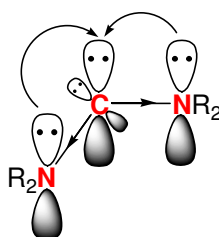


Figure 25 : Effet électronique du diaminocarbène

Par ailleurs, l'azote a une électronégativité supérieure à celle du carbone. On observe alors une stabilisation supplémentaire due à l'effet inductif attracteur de cet hétéroélément, permettant ainsi la délocalisation d'une partie de la charge électronique portée par le centre carbénique.

La structure électronique des carbènes singulets leur confère une double instabilité, rappelant à la fois celle des carbocations (présence d'une lacune électronique) et celle des carbanions (présence d'un doublet libre).

Contrairement au carbène de Fischer dans lesquels ils peuvent être classés en première approche, IMes et SIMes se lient au métal principalement par σ -donation, la π -rétrodonation étant négligeable. En effet, cette propriété particulière est facilement compréhensible puisque l'énergie de l'orbitale vacante du centre carbénique est considérablement augmentée par la forte π donation N $\rightarrow$ C. Le caractère π accepteur des diaminocarbènes se situe entre celui des nitriles et des pyridines.

Des informations intéressantes sur les propriétés électroniques des ligands NHC ont été obtenues en mesurant par infra rouge, les fréquences de vibration symétriques (A_1) et asymétriques (E) des ligands carbonyles des complexes mixtes $[MXL(CO)_n]$.

Tolman a comparé les fréquences d'absorption des CO des systèmes $[Ni(L)(CO)_3]$ pour évaluer les propriétés donneurs des phosphines tertiaires¹³⁹. Il a ainsi défini le paramètre électronique de Tolman (TEP).

Afin de comparer les NHC avec une échelle unique, $[RhCl(L)(CO)_2]$ et $[M(L)(CO)_5]$ avec M= Cr, Mo, W¹⁴⁰ ont été considérés. Crabtree a utilisé le système $[IrCl(L)(CO)_2]$ qui fait appel à un précurseur moins toxique que dans le cas du nickel¹⁴¹. Une grande variété de complexes Ir(NHC) a été très récemment synthétisée par l'équipe de Nolan pour approfondir les corrélations existantes entre la TEP et les fréquences de vibration de CO¹⁴².

Tableau 2 : Comparaison des fréquences d'absorption CO des complexes $[IrCl(L)(CO)_2]$ dans le CH_2Cl_2 ¹⁴²

Ligand	vCO (cm ⁻¹)		ΔvCO (cm ⁻¹)
	A ₁	E	
PPh ₃	2085	2002	2043.5
P ⁱ PR ₃	2077	1986	2031.5
PCy ₃	2072	1984	2028
IMes	2066.4	1979.8	2023.1
SIMes	2068	1981.2	2024.6
IPr	2066.8	1981	2023.9
SIPr	2068	1981.8	2024.9
I ^t Bu	2064.6	1980	2022.3

En examinant les ν_{CO} des complexes Ir-NHC, nous observons une différence importante entre les NHC et les phosphines. ν_{CO} correspondant à la phosphine la plus basique (PCy_3) est plus élevée que celle des NHC, l'écart étant de 4 cm^{-1} .

De simples modifications du noyau imidazole altèrent les propriétés électroniques des NHC. Comme attendu, les NHC substitués par des alkyles (I^tBu) sont de meilleurs donneurs que leurs équivalents aryles. Le NHC saturé (SIMes) est légèrement moins donneur que son analogue insaturé IMes, de même pour IPr et SIPr. Cependant, il n'y a pas de différence notable entre les substituants mésityle et diisopropylphényle.

De plus, les fréquences carbonyles déterminées par DFT¹⁴³ sont en adéquation avec les calculs expérimentaux. Pourtant, l'efficacité supérieure du complexe Ru-SIMes est souvent attribuée à son caractère σ -donneur fort. Il est probable que dans les complexes NHC saturés, la rétrodonation $d \rightarrow \pi^*$ (NHC) soit plus forte, en conséquence, la rétrodonation $d \rightarrow \pi^*$ (CO) est affaiblie. Or les carbènes NHC, sont de faibles π accepteurs donc cette hypothèse ne peut être complètement validée.

A partir d'expériences calorimétriques, une échelle d'enthalpie relative a été établie pour une série de ligands carbènes coordonnés à l'espèce Cp^*RuCl ¹⁴⁴.

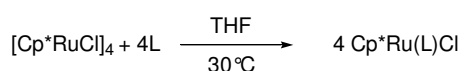


Tableau 3 : Enthalpie relative de dissociation des complexes $\text{RuClCp}^*(\text{L})$

Ligand	Complexe	$-\Delta H_{\text{exp}}$ (kcal/mol)	Énergie de dissociation relative (kcal/mol)
P^iPR_3	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{PR}_3)\text{Cl}$	37.4	9.4
PCy_3	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$	41.9	10.5
IMes	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{IMes})\text{Cl}$	62.6	15.6
SIMes	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SIMes})\text{Cl}$	66.6	16.6

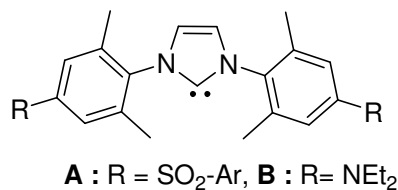
La comparaison des enthalpies relatives des carbènes N-hétérocycliques avec celles des phosphines classiques a également démontré la basicité supérieure des NHC, qui se lient donc plus fortement au ruthénium. La différence d'énergie dissociative de liaison est faible entre

IMes et SIMes. Cette expérience n'explique pas les disparités catalytiques entre les complexes correspondants.

Alternativement, la détermination des potentiels rédox des complexes permet d'évaluer les propriétés électroniques des NHC¹⁴⁵. En effet, les propriétés électrochimiques des complexes de Ru sont sensibles aux variations de ligands. Plenio et *al.* ont rapporté les données électroniques des complexes de Grubbs et d'Hoveyda de 2^{ème} génération¹⁴⁶. Ils ont révélés que les NHC ne sont pas exclusivement σ -donneur, le transfert de densité électronique entre le carbène Ru=CHR et le noyau phényle doit être aussi pris en compte. La méthode de voltammétrie cyclique semble être plus précise que l'infra rouge. En effet, certaines données infra rouge sont à considérer avec précaution, particulièrement pour les différences électroniques entre les NHC saturés et insaturés.

Tableau 4 : Potentiels rédox de $[IrCl(cod)(L)]$ dans le CH_2Cl_2 , avec ΔE : différence entre les potentiels anodiques et cathodiques.

Ligand	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)
PCy ₃	0.948	94
IMes	0.765	80
SIMes	0.735	76
A	0.920	80
B	0.648	80



Les potentiels rédox des NHC saturés introduits dans les complexes sont plus faibles que leurs analogues insaturés (Tableau 4). Donc, les ligands NHC saturés sont meilleurs σ -donneurs, bien que les différences semblent être faibles. Si l'on considère le caractère plus électrodonneur des atomes de carbones sp³ par rapport aux carbones sp² dans les ligands NHC saturés contre insaturés, cette tendance est raisonnable. Les NHC avec des substituants électroattracteur (A) en position 4, ont presque le même caractère donneur que la PCy₃; tandis que le ligand substitué par un groupement NEt₂ avec un encombrement similaire montre des potentiels rédox plus cathodiques, donc une augmentation du caractère donneur du NHC.

Une étude récente par EXAFS¹⁴⁷ réalisée par Kennepohl et *al.* tend à nuancer le caractère meilleur σ -donneur des NHC relativement aux phosphines, généralement admis. L'atome de

ruthénium dans le complexe portant un NHC **C9**, a une charge positive plus élevée que dans le complexe phosphine **C5**. Donc, ils ont concluent que les NHC sont de plus pauvres donneurs d'électrons que les phosphines bien qu'ils forment des liaisons plus fortes. L'auteur a suggéré que la plus faible électrodensité du centre métallique pour les complexes NHC, également observée avec les complexes de Piers $[\text{RuCl}_2\text{L}(=\text{CH}-\text{PCy}_3^+)]$, doit jouer un rôle important dans la définition des réactivités relatives.

D'un autre côté, l'encombrement stérique apporté par les substituants, doit avoir également une importance cruciale. L'effet stérique pourrait notamment expliquer les performances de certains systèmes catalytiques.

➤ Propriétés stériques

La structure des NHC est habituellement élucidée par diffraction aux rayons X. Les angles observés du centre carbénique ($100\text{-}110^\circ$) correspondent à ceux des carbènes singulets. De nombreuses études *ab initio*¹⁴⁸ ont été accomplies pour déterminer l'état fondamental du carbène. Il semble que les données structurales calculées pour l'état singulet concordent avec celles déterminées expérimentalement¹³¹.

Du point de vue structural, les atomes d'azote des groupes amino sont souvent dans un environnement plan et les liaisons N-C sont plutôt courtes. Les distances M-NHC (2.07-2.12 Å) suggèrent la présence de liaisons- σ ¹⁴⁹. La longueur de liaison Ir-C_{NHC} est plus longue dans le cas de SIMes (2.121 Å) comparativement à IMes (2.108 Å). Ces données sous entendent la meilleure donation du ligand vers le métal pour le NHC insaturé, ce qui est en accord avec les expériences d'IR. Mais cette tendance ne peut être généralisée puisque la distance Ir-C_{SIPr} est plus courte (2.071 Å) si la version est saturée que pour l'analogue insaturé Ir-C_{IPr} (2.079 Å).

Du fait de la gêne stérique des NHC, la rotation autour de la liaison carbénique n'est pas toujours réalisable, les paramètres stériques ne peuvent donc pas être définis par un angle de cône, comme dans le cas des PR₃. C'est pourquoi, Nolan a quantifié les facteurs stériques par %V_{Bur}, correspondant au volume d'une sphère centrée sur le métal, occupé par les atomes du NHC¹⁴³. Le volume de cette sphère représenterait l'espace autour de l'atome métallique qui doit être partagé par les ligands de la sphère de coordination.

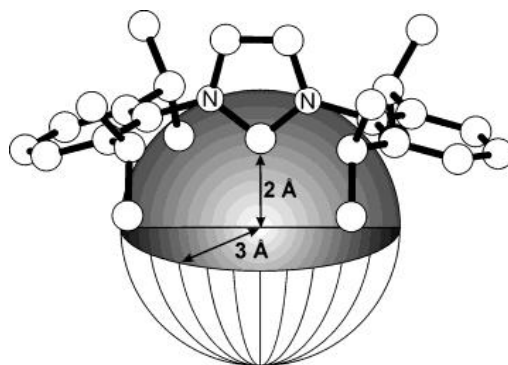


Figure 26 : *Modèle sphérique de détermination des paramètres stériques des NHC*

Ce modèle simple est seulement un point de départ pour essayer de comprendre les exigences stériques des ligands NHC non symétriques. Il permet des comparaisons avec des phosphines symétriques.

Tableau 5 : *%V_{Bur} par le ligand*

Ligand	% V _{Bur}	Ligand	% V _{Bur}
PCy ₃	32	P ^t PR ₃	32
IMes	26	IPr	28
SIMes	27	SIPr	29

Les phosphines sont plus encombrées que les NHC. Il apparaît que SIMes occupe un plus grand espace autour du ruthénium que son analogue insaturé. Dans le cas de SIMes, une torsion est possible alors qu'IMes est généralement plan. Les substituants diisopropylphényle de SIPr et IPr accentuent l'encombrement, ils ont donc un effet plus prononcé du point de vue stérique. Ainsi, le centre métallique est davantage protégé, les catalyseurs sont plus sélectifs.

Ces études mettent en évidence que les facteurs électroniques n'expliquent pas à eux seuls, la réactivité relative des catalyseurs Ru-NHC et Ru-PR₃. Les NHC sont généralement décrits comme des ligands meilleurs σ -donneurs que les phosphines les plus basiques. Étonnamment, on remarque de légères variations entre les NHC, montrant une faible influence des N-substituants sur les propriétés électroniques. Ces ligands ont plusieurs avantages comparativement aux phosphines, tel qu'un effet stabilisant et une bonne résistance à la dissociation du centre métallique. En conséquence, les données expérimentales de la littérature présentent maintenant les NHC comme le surpassement de leur analogues phosphines tant dans l'activité que dans leurs domaines d'applications. A ce stade, nous

pensons que les différences de comportement entre les complexes portant ces NHC sont plus étroitement liées à leurs propriétés stériques.

➤ Modification de la structure des NHC et complexes associés

D'un autre côté, la modification du noyau imidazole permet un ajustement efficace des propriétés électroniques et stériques.

Les paragraphes suivants ont donc pour objectif de recenser les grandes familles de complexes Ru-NHC, selon les modifications électronique et stérique des NHC.

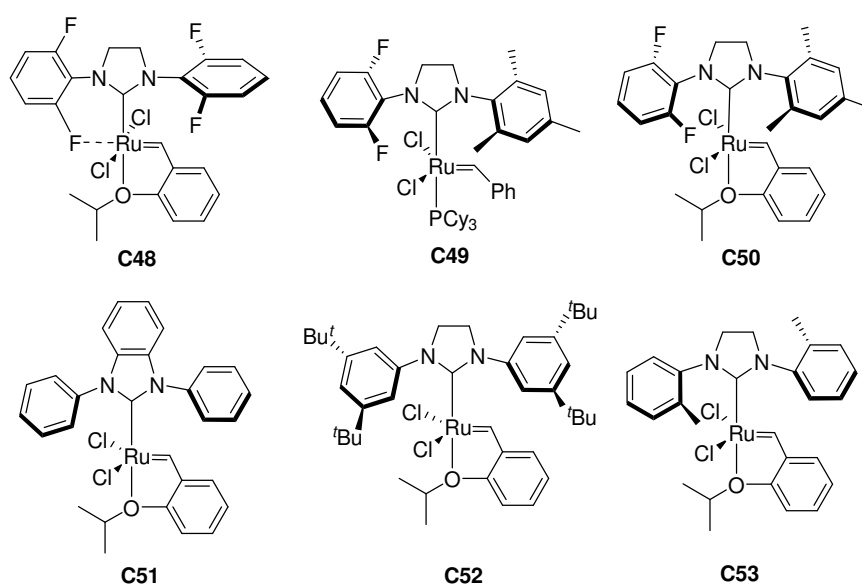


Figure 27 : Nouveaux catalyseurs Ru-NHC

Le groupe de Grubbs a développé de nombreux catalyseurs Ru-NHC, parmi ceux représentés dans la Figure 27.

Dans un premier temps, le complexe portant un NHC non symétrique a été synthétisé. La présence d'atomes de fluor en *ortho* du carbène N-hétérocycle altère profondément les performances catalytiques. L'efficacité est attribuée à une interaction Ru-F, décelée par DRX, qui réduit l'énergie d'activation de la dissociation de la phosphine. Contrairement à **C48**, **C49** et **C50**¹⁵⁰ ne bénéficie pas de l'interaction Ru-F. Leurs activités catalytiques ont été évaluées en RCM, CM et ROMP. Aucune différence d'activité significative n'a été enregistrée par rapport aux catalyseurs commerciaux.

De l'autre côté, les complexes **C52** et **C53** dans lesquels les groupements N-mésityles ont été remplacés par des phényles moins encombrés en position *ortho*, sont très performants pour la

formation d'oléfines tétrasubstituées par RCM. La réduction de la taille des substituants en *ortho* des noyaux N-aryle facilite l'approche de substrats volumineux^{151,152}.

Les tentatives d'amélioration de l'efficacité de **C9** en éliminant les substituants en *ortho* du ligand NHC ont échoué en raison des difficultés de synthèse ou de l'instabilité des catalyseurs.

Le complexe **C51** contenant le ligand 1,3-diphénylbenzimidazol-2-ylidène possède une bonne activité pour la synthèse d'oléfines encombrées¹⁵¹. Cependant, il se décompose en composé inactif en métathèse par activation des liaisons *ortho*-CH du groupement N-phényle. **C51** est plus sujet aux réactions de dégradation relativement aux complexes portant des N-substituants *ortho*-substitués. La restriction du noyau phényle devrait augmenter la barrière énergétique des réactions de décomposition.

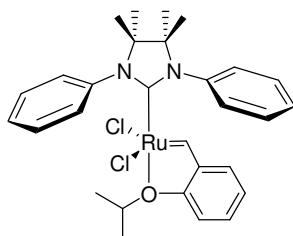


Figure 28 : Catalyseur tétraméthylsubstitué

En effet, l'addition de substituants sur le squelette du NHC empêchant la rotation du groupe N-aryle, prévient la décomposition du catalyseur et favorise l'accès à l'espèce active. Le complexe illustré sur la Figure 28 apparaît comme le catalyseur le plus efficace pour la formation d'oléfines tétrasubstituées en RCM. Il est également actif en ROMP et CM.

Les complexes Ru-arène sont des précurseurs versatiles pour la synthèse de catalyseurs de la métathèse des oléfines. En effet, peu de NHC saturés ont pu être introduits sur le ruthénium en présence d'arène. Les systèmes **C54-C57**^{153,154,155,156} sont facilement accessibles à partir du dimère commercial $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymène})]_2$ (Figure 29). En ROMP, les complexes testés présentent des performances modérées.

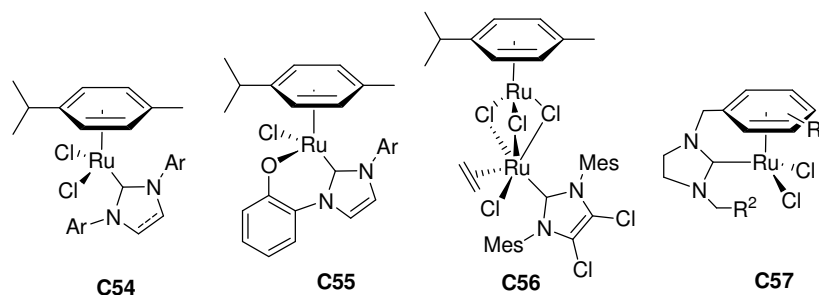


Figure 29 : Complexes arènes-NHC

Des complexes substitués non symétriques ($n = 1,2,4$), possédant la capacité unique de faire la métathèse avec leur propre ligand ont été préparés¹⁵⁷. Il se forme un complexe chélate dans lequel le carbène N-hétérocyclique et le carbène acteur $\text{Ru}=\text{CHR}$ sont liés par une structure variable cyclique. Ce type de catalyseur a été étudié en polymérisation du cyclooctène. Le taux de polymérisation augmente si n croît, alors que le raccourcissement de la longueur de la chaîne facilite le transfert de chaîne intramoléculaire et libère le catalyseur du polymère. De plus, la saturation du squelette NHC améliore l'efficacité.

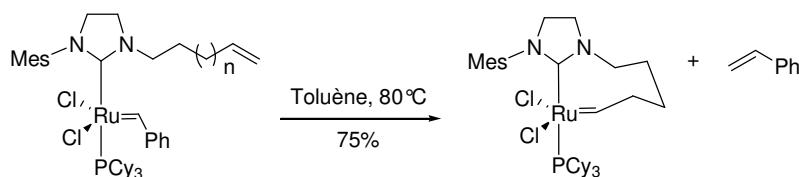


Figure 30 : Complexe de Fursnter

Très récemment Collins a publié la synthèse et l'application en métathèse énantiosélective^{158,159} d'un catalyseur chiral **C58**, de symétrie C_1 . Comparativement aux complexes NHC chiraux existants de symétrie C_2 , **C58** est plus actif. Il réalise avec succès des réactions de désymétrisation de triènes avec un excès énantiomérique élevé.

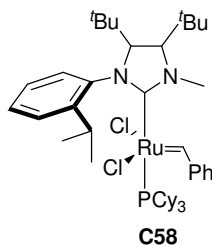


Figure 31 : Complexe de Collins chiral

L'introduction d'unités naphtyles sur les chaînes latérales du NHC¹⁶⁰ rend les catalyseurs plus actifs vis-à-vis de la RCM de diènes classiques. Le nouveau complexe **C59** (R = *i*Pr) surpasse les performances de **C9**.

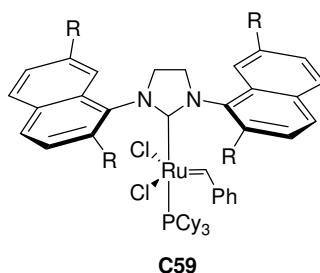


Figure 32 : Complexe NHC naphtyl

La polyvalence des carbènes NHC nucléophiles a été mise en évidence grâce à leurs propriétés électroniques et stériques ajustables.

Comme énoncé précédemment, les NHC les plus largement utilisés sont constitués d'un cycle à 5 chaînons tels que l'imidazole et son analogue saturé mais d'autres classes de carbènes nucléophiles tels que le triazolylidène et le benzimidazolylidène ont également attiré l'attention à cause de leur potentiel en tant que ligands chiraux et bidentés.

Bien que viables, les autres structures cycliques ont été très peu examinées. Récemment, un NHC insaturé plan à 6 chaînons a été introduit sur un complexe à base de rhodium¹⁶¹. Ce nouveau carbène possède des propriétés proches de celles des carbènes imidazoles. En effet, il mène à des complexes stériquement très encombrés, et le centre carbénique nucléophile est capable d'agir comme σ -donneur fort. Les caractéristiques des carbènes périmidines devraient leur permettre de protéger le centre métallique et d'activer électroniquement le complexe métallacyclobutane insaturé, intermédiaire essentiel de la métathèse des oléfines.

En 2004, Yun a décrit la complexation d'un NHC à 6 chaînons¹⁶² sur le complexe de Grubbs de 1^{ère} génération. Le sel 5,5'-diméthyle-1,3-dimésityle-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium (**L1**) est synthétisé en faisant réagir le chlorure de diméthyle malonyle avec 2 éq. de mésityle amine pour former la bis(amide). Cette dernière est réduite en bis(amine) puis cyclisée. Les tentatives de déprotonation du sel tétrahydropyrimidinium n'ayant pas abouti avec le ^tBuOK dans différentes conditions; le carbène a été généré par action de KHMDS dans le toluène à 100°C (Schéma 14).

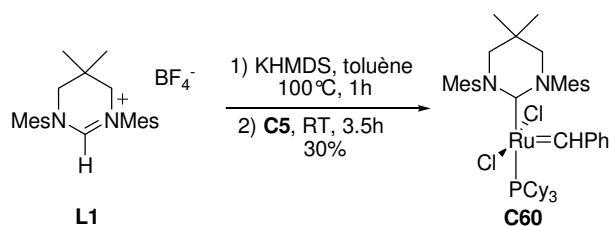


Schéma 14 : Synthèse du complexe Ru-NHC à 6 chaînons

Le rendement de la réaction de substitution n'est que de 30%, probablement en raison de la décomposition du complexe lors de la purification par chromatographie sur colonne. **C60** démontre une réactivité modérée en RCM et ROMP relativement à **C9**. La coordination de l'oléfine ou la formation du métallacyclobutane doit être défavorisée en raison de l'environnement encombré autour du centre métallique.

La même année, des complexes du type Hoveyda portant une fonction nitro en *para* de l'isopropoxy et un NHC à 6 chaînons¹⁶³ ont été préparés par Buchmeiser et ses collègues. Les versions immobilisées sur des supports polymériques ont été également décrites.

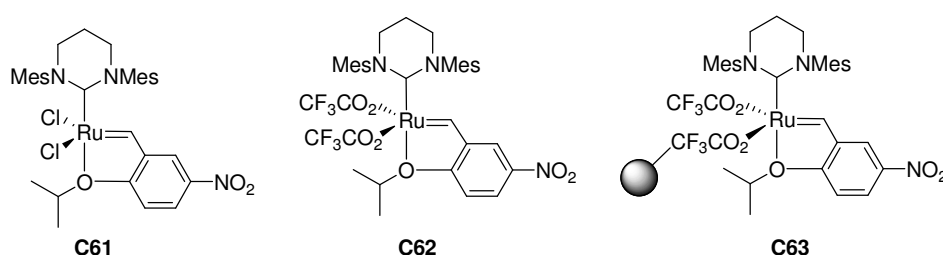


Figure 33 : Complexes du type Hoveyda nitro-substitué portant un NHC à 6 chaînons

Les précurseurs bistrifluoroacétate sont plus efficaces que les catalyseurs dichloro en RCM et CM car ils stabilisent davantage l'espèce active. Ces catalyseurs ont de meilleures performances que leurs analogues imidazoles. Les paramètres électroniques de ce ligand complexé au rhodium ont été déterminées par IR¹⁶⁴. Les valeurs ν_{CO} enregistrées pour le NHC à 6 chaînons sont les plus faibles. De ce fait, ils possèdent un caractère σ -donneur supérieur à celui d'IMes et de SIMes. Cette structure devrait conduire à des activités élevées si l'effet stérique est négligeable. Or, l'analogue trifluoroacétate de **C60** (Schéma 14) est très sélectif en éthénolyse de l'oléate de méthyle mais donne de faibles rendements¹²⁴. Il est probable que ce catalyseur soit plus sélectif en raison de la pression stérique exercée par le ligand sur le système; mais qu'il soit moins stable et se décompose relativement vite. En effet, l'encombrement stérique de l'angle N-N-Mes imposé par ce type de carbène retarde la RCM

du diéthyle diallylmalonate (DEDAM) en gênant l'approche du substrat¹⁶². Le paramètre stérique apparaît comme le facteur déterminant dans l'activité du système.

En collaboration avec Grubbs, Despagne-Ayoub a préparé un NHC à 4 chaînons¹⁶⁵ qui a un atome de phosphore en position 2. Le sel iminium est synthétisé par addition de diéthylamino-dichlorophosphine et de triméthylsilyl-trifluorosulfonate au silylamidine. La déprotonation du sel est réalisée, comme dans l'exemple précédent, par le KHMDS. Ce ligand a été exploité pour préparer les analogues du catalyseur d'Hoveyda de 2^{ème} génération¹⁶⁶.

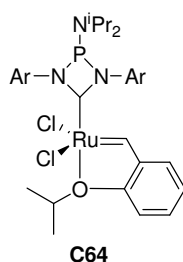


Figure 34 : Complexe du type Hoveyda portant un NHC à 4 chaînons

Le complexe **C64** obtenu avec un rendement de 30%; nécessite une activation thermique pour effectuer la ROMP du COD. Sa cinétique est plus lente en RCM et CM, relativement à **C9** et **C22**. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les propriétés électroniques évaluées par comparaison de la fréquence d'élongation du ligand carbonyle de plusieurs complexes mixtes à base de rhodium. Les valeurs de ν_{CO} indiquent que les carbènes à 4 chaînons sont moins donneurs que l'analogue SIMes, probablement à cause de l'angle carbénique plus incurvé.

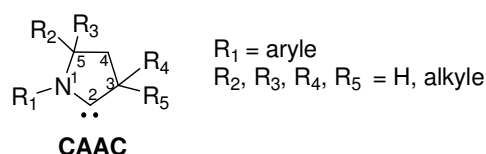
Nous avons vu précédemment que la stabilisation du carbène se fait par des atomes mésomères donneurs. D'autres atomes que l'azote sont donc capable de stabiliser ces espèces. On peut citer par exemple, l'oxygène, le soufre, le silicium et le carbone. En effet, plusieurs études de classification des carbènes ont démontré le potentiel d'autres types de ligands.

II.3.4.4 Les carbènes aminoalkyle cycliques (CAAC)

Il a été découvert récemment qu'un seul substituant de type amino peut suffire pour stabiliser un carbène singulet, l'autre substituant pouvant ainsi n'avoir aucun rôle électronique, l'encombrement stérique étant lui indispensable, quelle que soit la nature du substituant. C'est

ainsi qu'est apparu la famille des carbènes de type "datif-spectateur". Cette famille de carbènes est représentée par les aminoaryl carbènes, les aminoalkyle carbènes¹⁶⁷ et plus récemment par les phosphinoamino carbènes¹⁶⁸.

En 2005, Bertrand a synthétisé une nouvelle famille de carbènes aminoalkyle cycliques, communément appelé "CAAC" ¹⁶⁹.



L'équipe de Bertrand a proposé plusieurs méthodes de synthèse à partir de sels d'iminium^{170,171,172} que nous détaillerons dans le Chapitre III, page 168.

La présence de l'atome de carbone quaternaire en position- α du centre carbénique offre la possibilité de concevoir des ligands avec des environnements stériques différents de ceux connus des NHC.

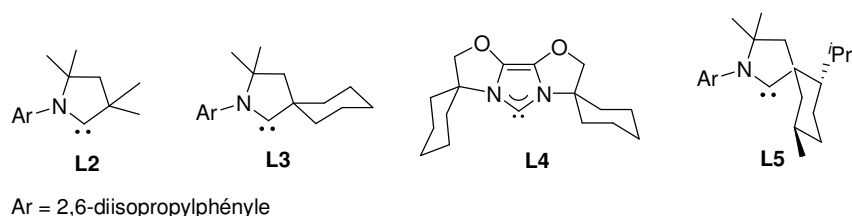


Figure 35 : Ligands CAAC avec des encombrements stériques variés

Par exemple, le CAAC **L3** contenant un atome de carbone spiro proche du centre carbénique expose comme **L4**, une contrainte stérique flexible grâce au changement de conformation du noyau cyclohexyle. Le composé le plus remarquable de la série des CAAC est **L5**. Dans ce cas, le cyclohexyle est fixé dans une conformation qui exclut toutes variations conformationnelles et résulte en une protection maximale du centre carbénique et du centre métallique auquel il est lié.

L'environnement stérique diffère significativement de celui des phosphines tertiaires ou des « NHC classiques ». Le remplacement d'un des atomes d'azote électronégatif du NHC par un

carbone σ -donneur fort fait des CAAC des ligands plus riches électroniquement que les phosphines ou les « NHC classiques ».

La longueur de liaison N^1-C^2 (1.315 Å) est comparable à la valeur trouvée pour SIMes tandis que la distance C^2-C^3 est typique d'une liaison simple. L'angle $N^1-C^2-C^3$ (106.5°) est significativement plus large que celui d'IMes et comparable à celui de SIMes. Un déplacement du signal de l'atome de carbone C^2 (**L2** δ = 304.2 ppm) vers les champs faibles a été mesuré en RMN. L'enregistrement des spectres infra rouge des complexes $[RhCl(L)(CO)_2]$ (L = NHC, CAAC) a permis d'estimer les propriétés électroniques de ces nouveaux composés¹⁷³. La bande de vibration de CO des complexes contenant le ligand CAAC est située davantage vers les basses fréquences que dans le cas des NHC.

L'ensemble de ces éléments témoigne que les CAAC sont de meilleurs σ -donneur que les carbènes N-hétérocycliques et les phosphines. Ils sont également π -accepteur faible, ce qui tend à mieux stabiliser le métallacyclobutane au degré d'oxydation (IV) par une faible rétrodonation du métal vers le ligand.

Ces ligands associés au palladium, se sont révélés très actifs pour l' α -arylation de composés carbonyles¹⁷³.

Leurs propriétés électroniques les rendent particulièrement attractifs comme ligand de catalyseurs de métathèse d'oléfines. Ils ont donné lieu à la formation de complexes plus robustes et plus actifs grâce à la stabilisation du centre métallique par ce ligand volumineux et riche en électrons. Une publication récente de Grubbs¹²⁶ a mentionné la synthèse de nouveaux catalyseurs du type Hoveyda et de 3^{ème} génération portant les CAAC.

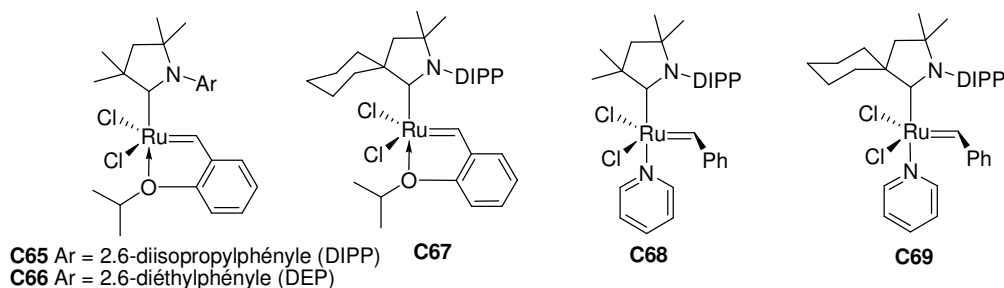


Figure 36 : Complexes Ru-CAAC

Certains de ces complexes se sont révélés très prometteurs pour les réactions de RCM.

Les catalyseurs **C68** et **C69** (Figure 36) atteignent des conversions inférieures à 50% en RCM du diéthyl diallylmalonate (DEDAM), après 24h à 22°C ou 60°C, avec 5 mol % Ru. Cette

faible réactivité est attribuée à la décomposition des catalyseurs, déjà observée avec d'autres Ru-pyridine¹⁷⁴.

Les systèmes **C65** et **C67** atteignent, respectivement, 97% et 95% de conversion du DEDAM après 3h30 et 10h à 60°C, avec 1 mol % Ru. **C9** et **C22** sont plus performants probablement pour des raisons stériques. En effet, en souhaitant diminuer l'encombrement stérique du noyau N-aryl, ils ont préparé **C66** qui porte un N-diéthylphényl à la place du N-diisopropylphényl. **C66** a révélé une augmentation significative de son activité et est plus réactif que **C9** et **C22**.

Très récemment, ces systèmes ont été étudiés en éthénolyse¹²⁵, les résultats seront développés au chapitre III, page 180.

II.3.4.5 Conclusion

Les modifications des ligands neutres ont mené à des complexes possédant des structures se rapprochant des catalyseurs commerciaux de Grubbs et d'Hoveyda.

Toujours à la recherche de catalyseurs de plus en plus efficaces, les scientifiques explorent de nouveaux ligands capables de stabiliser l'intermédiaire clé de la métathèse, le ruthénacyclobutane déficient en électrons.

Des phosphines plus basiques et volumineuses ont été introduites sur le ruthénium pour maximiser sa protection stérique, conduisant à d'excellente sélectivité en CM. Des complexes phosphonium ont aussi été synthétisés pour supprimer l'étape d'initiation correspondant à la dissociation de la phosphine.

La majorité des variations des ligands neutres ont porté sur le « design » des carbènes N-hétérocycliques. Ces nouveaux NHC sont généralement complexés au complexe d'Hoveyda **C22** pour accroître dans le même temps leur stabilité. En effet, la stabilité intrinsèque du catalyseur conditionne la réussite de son recyclage.

Les modifications des NHC ont été réalisées suivant l'application ciblée (catalyse asymétrique, substrat encombré ou électrodéficient).

Les substituants en *ortho* du groupement N-aryle ont un rôle très important. La diminution de la taille de ces substituants augmente les performances des complexes pour la formation d'oléfines tétrasubstituées. Cependant, en absence de substituants, on assiste à la dégradation rapide du catalyseur.

De plus, la fonctionnalisation du squelette du NHC en position 4 et 5, prévient cette décomposition et favorise la formation d'oléfines encombrées par RCM. Le paramètre stérique gouverne majoritairement l'efficacité et la stabilité des systèmes Ru-NHC.

D'autre part, la modification de la taille du cycle NHC modifie l'activité des complexes. Le carbène à 6 chaînons pyrimidinilène, substitué en position 5 et 5', mène à des complexes modérément actifs.

L'élimination des méthyles en position 5 et 5' du carbène accroît l'efficacité des systèmes par diminution de la restriction stérique. Du point de vue électronique, le NHC à 6 chaînons est meilleur σ donneur que son analogue à 5 chaînons, d'où l'augmentation de l'activité. Mais ces systèmes ont l'inconvénient de se décomposer rapidement.

En revanche, la réduction de la taille du cycle (cycle à 4) et l'introduction d'un atome de phosphore en position 2 mène à des composés moins donneurs. Les systèmes de ruthénium obtenus nécessitent une activation thermique pour réaliser les réactions de métathèse classiques (ROMP du COD, RCM, CM).

Le remplacement d'un des atomes d'azote mésomères donneurs par un atome de carbone a mené à l'élaboration des CAAC. Associés au ruthénium, leurs propriétés stériques et électroniques les rendent plus actifs que leurs analogues NHC en RCM. Ces derniers complexes sont très prometteurs.

L'étude du mécanisme de la métathèse des oléfines nous éclairera sur le rôle de chaque ligand de la sphère de coordination du ruthénium. Les répercussions de la modification des ligands des catalyseurs sur la réactivité seront analysées pour chaque étape élémentaire du cycle catalytique. Ainsi, les informations résultant de cette étude nous permettront de concevoir de nouveaux complexes à base de ruthénium, susceptibles d'être actifs en éthénolyse de l'oléate de méthyle.

III Mécanisme

Plusieurs mécanismes de la métathèse des oléfines^{175,176,177} ont été avancés mais celui proposé par Chauvin¹⁷⁸ en 1971 impliquant une entité métal-carbène comme intermédiaire clé est celui qui permet le mieux de rendre compte des phénomènes expérimentaux observés. Ce mécanisme a été confirmé par la caractérisation de l'intermédiaire métallacyclobutane et des complexes oléfine π -métal carbène¹⁷⁹.

Le cycle catalytique se déroule de la façon suivante : l'oléfine vient se coordiner sur le métal par sa double liaison carbone-carbone. Il s'ensuit une cycloaddition [2+2] formant un métallacyclobutane. Une cycloréversion [2+2] conduit alors soit à l'oléfine de départ et au complexe métal-carbène de départ, on parle alors de métathèse dégénérée, soit à une oléfine résultant de l'échange des alkylidènes et à un nouveau complexe métal carbène, comme le montre la Figure 37.

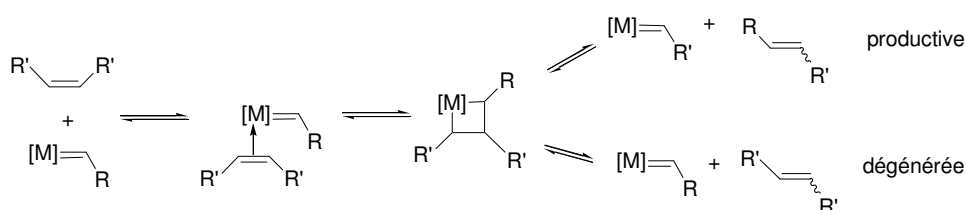


Figure 37 : Mécanisme de Chauvin pour les réactions de métathèse

Le mécanisme des réactions de métathèse des oléfines a été le sujet d'intenses recherches expérimentales et théoriques, avec le but ultime de guider la conception de nouveaux catalyseurs possédant une activité, sélectivité et stabilité supérieures.

Le comportement des catalyseurs diffère selon les ligands de la sphère de coordination. Les aspects mécanistiques tels que l'initiation, l'effet de la substitution des ligands seront décrits dans cette partie pour les complexes au ruthénium les plus communément employés.

III.1 Les catalyseurs de 1^{ère} génération

Des études mécanistiques^{180,181} approfondies de la métathèse des oléfines en présence des catalyseurs au ruthénium **C5** et **C9** ont été menées afin de mieux appréhender les différentes étapes du cycle catalytique. Initialement, deux mécanismes généraux pour les catalyseurs au ruthénium de formule générale $[(PR_3)(L)X_2Ru=CHR']$ ont été proposés (Figure 38).

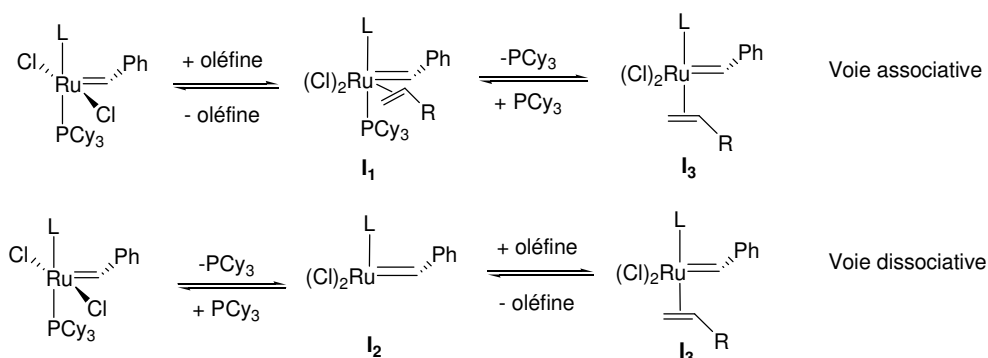


Figure 38 : Mécanismes proposés

Le mécanisme associatif suppose l'addition préalable de l'oléfine conduisant à la formation d'un complexe à 18 électrons hexacoordiné **I**₁ suivie de la dissociation d'une phosphine conduisant à **I**₃. Tous les intermédiaires ont alors 16 ou 18 électrons.

Le mécanisme dissociatif, quant à lui, implique le départ d'un ligand phosphine générant un intermédiaire **I**₂ tétracoordiné comportant 14 électrons. L'addition ultérieure de l'oléfine mène à **I**₃ comme précédemment.

Des études antérieures privilégiaient le mécanisme associatif en s'appuyant sur la formation préférentielle d'un intermédiaire comportant 18 électrons par rapport à celui à 14 électrons. La compréhension du mécanisme du ruthénium benzylidène **C5** a été approfondie en se concentrant sur la RCM du diéthyle diallylmalonate.

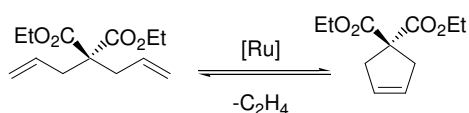


Schéma 15 : Métathèse par fermeture de cycle du DEDAM

Cette première étude a fourni trois informations importantes¹⁸¹. Premièrement, l'addition de PCy₃ libre au milieu diminue le taux de formation du cyclopentène, suggérant que la dissociation de la phosphine est nécessaire pour l'entrée dans le cycle catalytique. Deuxièmement, la constante de la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la concentration en PCy₃ libre et la voie dissociative représente plus de 95% de l'activité catalytique. Par ailleurs, la RCM a lieu avec une cinétique du 1^{er} ordre tant pour le catalyseur que pour le diène, en accord avec une interaction bimoléculaire entre le substrat diène et le centre métallique.

Afin d'améliorer la compréhension de l'étape d'initiation, le processus des réactions de substitution du ligand a été examiné en détail¹⁸⁰.

Les premières études ont porté sur l'échange dégénéré de la PCy₃ libre et coordonnée. Les analyses en RMN ³¹P ont révélé que la constante d'échange k_1 (Schéma 16) est indépendante de la concentration en phosphine. De plus, l'entropie d'activation, positive et élevée, de la substitution du ligand confirme le mécanisme dissociatif de cet échange¹⁸².

De manière anecdotique, la constante d'initiation de nombreux précatalyseurs en RCM a été évaluée par l'IR-thermographique¹⁸³ mais cette technique requiert davantage d'expérimentations lorsque les substrats sont très réactifs afin de tirer des conclusions correctes (à moins que l'ajout du catalyseur ne soit fait automatiquement).

Ensuite, le mécanisme de substitution de la phosphine par l'oléfine a été directement observé en contrôlant la réaction de **C5** avec l'éthyle vinyle éther par spectroscopies RMN ¹H et UV-visible¹⁸². A des concentrations de substrat > à 2.5 M, la constante de la vitesse de la réaction devient indépendante de la concentration en oléfine et sa valeur est identique à la constante d'échange de la phosphine (k_1). La dissociation de la phosphine devient donc déterminante dans ces conditions.

Cependant, les techniques qui encouragent le départ de la PR₃ (ajout de CuCl, HCl) doivent également accentuer la décomposition du catalyseur²⁵. Ulman a découvert que les alkylidènes substitués se décomposent par un mécanisme bimoléculaire qui implique la perte de phosphine.

Ces expériences démontrent que les réactions de substitution phosphine/phosphine et phosphine/oléfine ont lieu selon la voie dissociative. Un cycle catalytique pour le catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération compatible avec l'ensemble des données expérimentales a été proposé selon le Schéma 16.

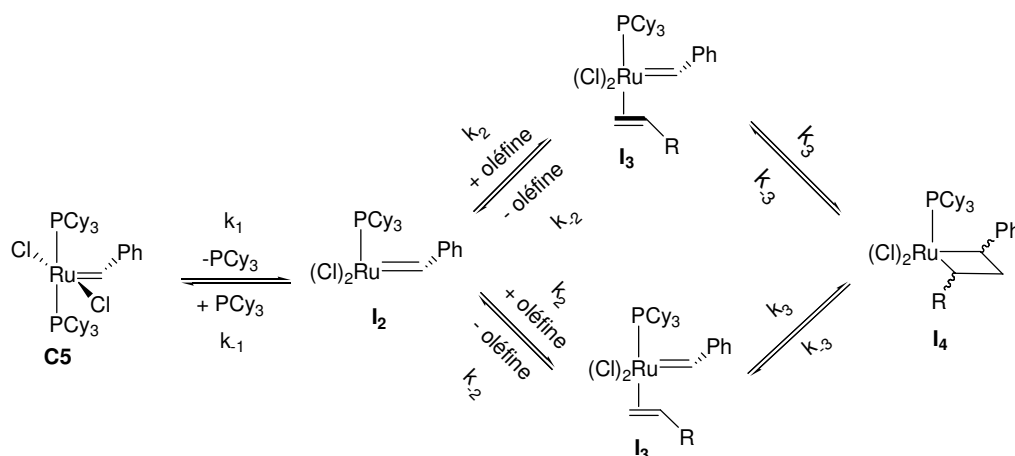


Schéma 16 : Mécanisme global

La première étape correspondant à l'initiation, implique la dissociation d'une phosphine pour fournir l'intermédiaire monophosphine hautement réactif **I₂**. Bien que cet intermédiaire n'ait pas été observé directement en RMN, **I₂** a été identifié par spectroscopie de masse en ionisation par électrospray¹⁸⁴. Dans une seconde étape, la réaction de **I₂** avec le substrat oléfinique génère le complexe monophosphine/oléfine **I₃**. Avec des oléfines appropriés (cyclobutènes fonctionnalisés), il a été possible d'isoler et de caractériser cet intermédiaire¹⁸⁵. Enfin, le couplage de l'oléfine avec l'alkylidène de la sphère de coordination du ruthénium produit le métallacyclobutane **I₄**.

Un modèle théorique¹⁸⁴ reposant sur la théorie de la densité fonctionnelle ainsi que des suivis cinétiques et RMN ont également validé le mécanisme dissociatif.

L'activité catalytique est de ce fait dictée par 3 processus : la dissociation de la phosphine (k_1), la recoordination de la phosphine (k_{-1}) et la coordination de l'oléfine (k_2). Une activité catalytique considérable est prévisible quand l'initiation du catalyseur est efficace (k_1 élevé) et quand l'intermédiaire **I₂** à 14 électrons réagit rapidement avec l'oléfine relativement à la phosphine libre (k_{-1}/k_2 faible). Donc, les catalyseurs les plus efficaces selon ce modèle sont ceux comportant un ligand σ -donneur faible et un ligand σ -donneur fort afin de promouvoir respectivement les étapes de dissociation de la phosphine et de coordination de l'oléfine pour former le métallacyclobutane.

III.1.1 Les effets des ligands

Le mécanisme de la métathèse des oléfines catalysée par les complexes de formule générale $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PR}_3)_2(=\text{CHR}^1)]$ a été examiné en détail. Ces recherches indiquent que les variations de la sphère de coordination ne modifient pas le mécanisme dissociatif de la réaction. Cependant, les évolutions des ligands neutres (L), anioniques (X) ou carbènes ($\text{Ru}=\text{CHR}$) doivent avoir un impact significatif sur l'étape d'initiation et l'activité catalytique globale.

Ces effets ont été estimés en RCM du diéthyle diallylmalonate¹⁸¹ (Figure 39). Les phosphines sont habituellement caractérisées par leurs propriétés électroniques (caractère σ -donneur) et stériques (angle de cône θ)¹³⁹. Les PR_3 encombrées favorisent la dissociation de la phosphine au cours de l'étape d'initiation, en atténuant l'encombrement stérique autour du ruthénium. Toutefois, un trop fort encombrement du ligand peut empêcher la coordination de l'oléfine. De même, l'effet *trans* des phosphines plus basiques facilite le départ de la phosphine en stabilisant le complexe à 16 électrons **I**₃ et le métallacyclobutane **I**₄ au degré d'oxydation (IV). Ainsi, la formation de **I**₄ correspondant à l'étape limitante du cycle catalytique est encouragée.

Il semble que le rôle des ligands PR_3 dans l'activation du précurseur soit principalement électronique¹². Par exemple, le complexe vinylcarbène **C1** ($\theta = 145^\circ$, PPh_3) est inactif en métathèse d'oléfines acycliques, alors que les catalyseurs portant des phosphines plus encombrées et basiques sont actifs en métathèse du *cis*-2-pentène. Bien que PCy_3 ($\theta = 170^\circ$) et $\text{P}(\text{tPr})_3$ ($\theta = 160^\circ$) possèdent des encombrements stériques différents, ils ont des activités équivalentes. Par ailleurs, le complexe avec la phosphine $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ ne réalise pas la métathèse d'oléfines acycliques. Ces résultats suggèrent que le facteur électronique est plus important que le facteur stérique puisque l'angle de cône de $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ ($\theta = 165^\circ$) est intermédiaire entre celui des deux phosphines les plus basiques. De la même façon pour **C5**, la PCy_3 conduit aux meilleures performances comparativement à PPh_3 .

En ce qui concerne les ligands anioniques, ils trouvent leur principal impact dans leur effet *trans*. Étant donné que l'oléfine se lie en *trans* d'un des chlorures, les halogénures électroattracteurs devraient stabiliser le complexe ruthénium-oléfine **I**₃. Les chlorures sont bien connus pour stabiliser les centres métalliques au haut degré d'oxydation, relativement au bromure et à l'iodure, plus doux et polarisables. De plus, la taille des ligands anioniques

affecte l'équilibre de coordination de l'oléfine (k_2) car l'oléfine se lie en *cis* du second halogénure. Les ligands X volumineux déstabilisent donc les complexes oléfiniques.

La cinétique de l'initiation est également influencée par la nature de l'espèce alkylidène. L'étape d'activation dépend faiblement de l'effet électronique du substituant en *para* du phényle¹⁸¹. Le catalyseur $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})]$ est plus actif lorsque $\text{X}=\text{H}$.

Cependant, les tendances généralement observées dans l'initiation des systèmes catalytiques sont opposées à celles remarquées pour l'activité globale.

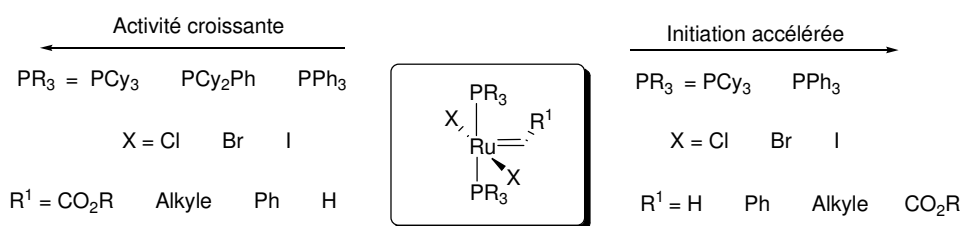


Figure 39 : Effet des substituants sur l'initiation et l'activité du Grubbs I C5

En d'autres termes, les catalyseurs qui possèdent une activité catalytique élevée montrent souvent de faibles taux d'initiation. Par exemple, la substitution de PCy₃ ($\theta = 170^\circ$) dans $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHR})]$ avec le plus petit et moins électrodonneur PPh₃ ($\theta = 145^\circ$) résulte en une augmentation de k_1 par un facteur 10. L'affaiblissement de la basicité du ligand phosphine de PCy₃ ($\text{pK}_a = 9.7$) à PPh₃ ($\text{pK}_a = 2.7$) doit promouvoir la dissociation de la phosphine en affaiblissant la force de l'interaction Ru-P. Néanmoins, l'affaiblissement de la liaison Ru-P conduit également à la diminution de la stabilité de l'intermédiaire tétracoordiné **I**₂ et donc à l'accélération de la décomposition du système.

De la même façon, le remplacement des ligands chlorures de $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ **C5** par les iodures plus volumineux et moins électronégatifs résultent en une augmentation de la constante d'initiation k_1 . L'augmentation de la taille de l'halogénure de Cl à I, doit abaisser la barrière d'activation de la perte de PR₃ en raison de l'amplification de l'encombrement stérique au centre métallique¹⁸⁰. Néanmoins, l'activité est moindre ou comparable si $\text{X} = \text{I}$ car la coordination de l'oléfine nécessite une isomérisation *cis-trans* des ligands anioniques.

III.1.2 Particularités mécanistiques des catalyseurs de 1^{ère} génération

De nombreux dérivés de **C5** contenant des ligands monodentates et/ou chélates ont été préparés et exploités en métathèse des oléfines. Ces espèces ont quelques fois contribué à l'obtention de meilleures réactivités et ont fourni des indications mécanistiques importantes.

La première classe de catalyseur de 1^{ère} génération modifié a été préparée par Hofmann. Le complexe neutre **C70** contenant le ligand bis-phosphine bis(di-tert-butylphosphanyl)méthane (dtbpm) a une stéréochimie *cis* des phosphines et chlorures¹⁸⁶.

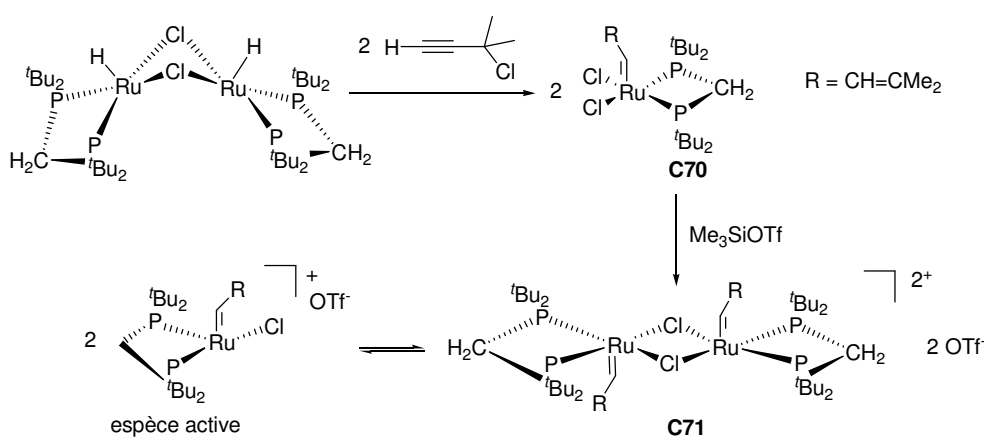


Schéma 17 : Catalyseurs de Hofmann

C70 est inactif vis-à-vis des oléfines terminales et conduit à de faible TOF en polymérisation de monomères cycliques rigides. Uniquement des traces de l'espèce de propagation en ROMP du norbornène ont été observées, ce qui sous entend que l'initiation lente est responsable de la faible activité de **C70**.

Son activité catalytique est significativement améliorée par abstraction d'un chlorure par le triméthylsilyltriflate¹⁸⁷. Les études mécanistiques en solution et en phase gaz ont établi que le complexe Ru-alkylidène dicationique s'initie via la dissociation d'un chlorure pontant pour former le monocation à 14 électrons¹⁸⁸. La dissociation de la phosphine est défavorisée dans ce système à cause de la restriction stérique du ligand chélate dtbpm. **C71** montre notablement une bonne stabilité thermique.

Des catalyseurs bimétalliques portant des unités MCl₂(*p*-cymène) ont été synthétisés à partir de **C5** avec ½ éq. de [MCl_xL]₂¹⁸⁹. La réactivité de ces complexes vis à vis d'oléfines cycliques

et acycliques; en ROMP du cyclooctadiène est supérieure à celle de **C5** mais elle dépend de la nature du 2^{ème} métal.

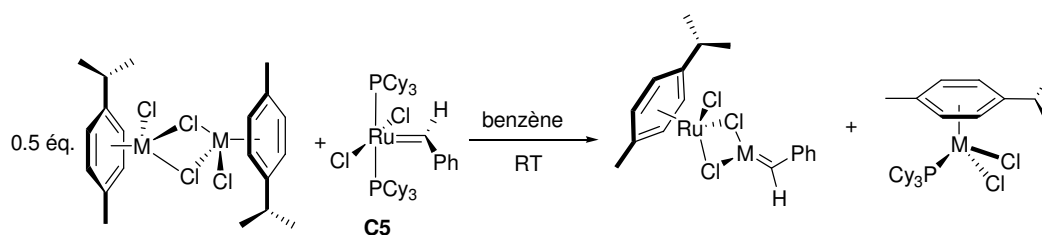


Schéma 18 : Formation des complexes binucléaires

L'activité croît selon $Ru \sim Os < Rh$, conformément à l'électronégativité de ces métaux qui permet d'affaiblir le pont chloré. La réaction est indépendante de la concentration en PCy_3 et est du 1^{er} ordre par rapport à celle du catalyseur, d'après les analyses en ROMP. Donc, la dissociation de la PCy_3 n'est pas obligatoire. Le mécanisme est soit associatif, soit il implique une rupture partielle ou globale des liaisons chlorures pontantes avant la coordination de l'oléfine. Néanmoins, ces complexes sont moins stables que **C5** et se décomposent rapidement. De plus, leur coût dû à la présence d'un métal noble limite leurs applications.

Comme mentionné dans la partie II.3.1, page 38, des complexes contenant des ligands base de Schiff ont été préparés. Les deux atomes donneurs, N et O du ligand base de Schiff exercent des effets électroniques opposés : l'oxygène phénolate est un donneur dur connu pour sa capacité à stabiliser les hauts degrés d'oxydation du ruthénium, tandis que l'azote de l'imine est un donneur mou qui stabilise davantage les bas degrés d'oxydation. Ce ligand renforce la stabilité du précurseur catalytique grâce à ces deux sites de coordination. Dès lors qu'un site de coordination (en général celui de l'imine) devient disponible par activation thermique ou par action d'un co-catalyseur acide, le substrat se fixe sur le catalyseur et l'activité catalytique est déclenchée¹⁹⁰.

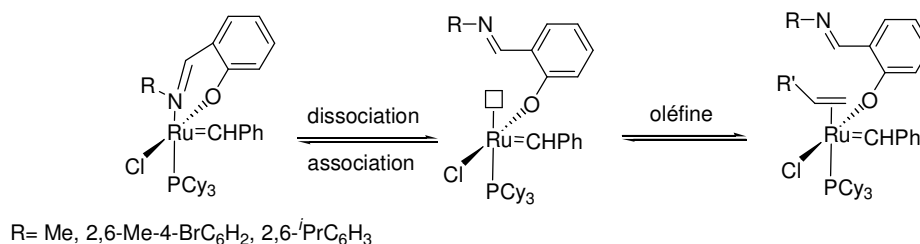


Schéma 19 : Activation des complexes base de Schiff

Par exemple, en ROMP du COD ou du DCPD, le complexe est inactif à température ambiante mais peut être activé par addition d'acide. Le système catalytique trichlorosilane est très actif en polymérisation. Une faible quantité de catalyseur permet l'obtention de TON élevé, 630 000 et 60 000, respectivement pour la formation de poly-COD et poly-DCPD, rendant ce type de catalyseurs attractifs pour l'industrie des polymères¹⁹¹.

Nous avons vu qu'au cours de l'initiation du cycle catalytique, le complexe **C5** perd un ligand phosphine. Afin d'accéder à des catalyseurs plus performants, Grubbs a eu l'idée de préparer un précurseur à 14 électrons¹⁹² portant une seule PCy₃ et des alcoolates (Schéma 20). Ces systèmes en présence d'un acide de Brønsted (HCl) sont plus réactifs que **C5**. Le rôle de l'acide est probablement de reformer le complexe monophosphine dichloré, hautement actif. La formation du métallacyclobutane, étape déterminante du cycle catalytique est accélérée.

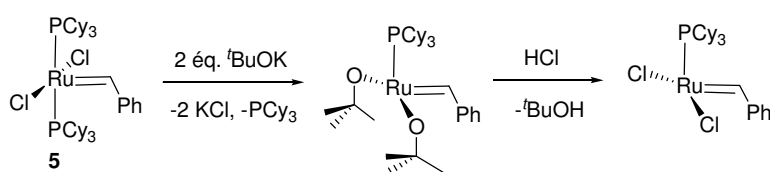


Schéma 20 : Utilisation de ligands alcoolates

Les complexes aryles éther chélates correspondent à la dernière série de catalyseurs de 1^{ère} génération, non moins importante, que nous allons étudier. Il se forme la même espèce active avec le complexe **C15** qu'avec le Grubbs de 1^{ère} génération. Cependant, à la différence de son prédécesseur, **C15** est recyclable par chromatographie sur colonne.

Un mécanisme¹⁹³ a été suggéré en tenant compte des performances des complexes en RCM et de leur recyclabilité (Schéma 21). L'espèce active **A** est générée par la dissociation du ligand aryle éther au cours de l'étape d'initiation. La conversion du substrat via le métallacyclobutane produit le Ru-méthylène **B**. Cet intermédiaire (**B**) très réactif peut réagir avec le styrène précédemment libéré pour reformer le complexe initial ou promouvoir la formation additionnelle de produit.

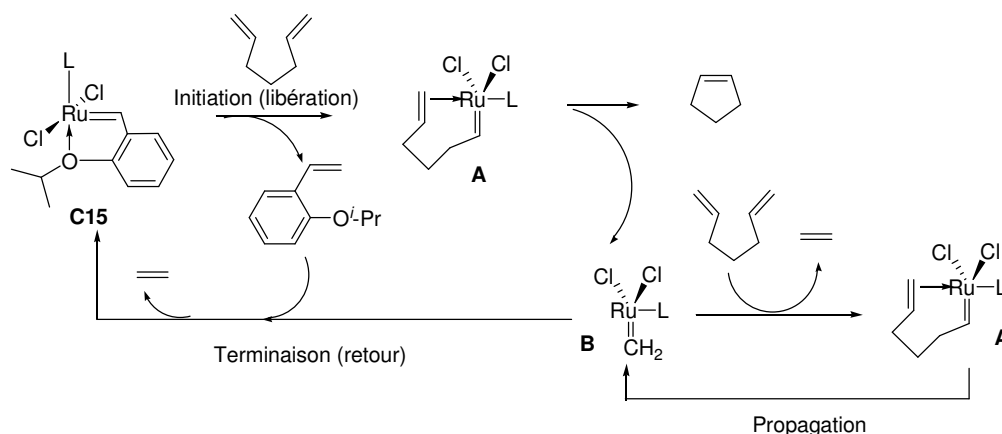


Schéma 21 : Formation de l'espèce active

Hoveyda et Kingsbury ont préparé deux complexes isotopiques immobilisés sur des gels monolithiques. L'analyse de la pureté isotopique des supports par RMN ^1H et spectroscopie de masse, après la RCM réalisée avec le mélange de complexes (10% mol Ru), leur a permis d'établir que l'intermédiaire **B** libéré en solution peut être piégé par le ligand styrényle éther lié au support avant sa décomposition.

Ces études indiquent que « l'effet boomerang » est possible mais reste peu observé (<2%). Comme remarqué dans la partie II.2.1, page 22, la présence de styrène, libéré dans le milieu réactionnel après le premier cycle catalytique, peut retarder la décomposition du système en réagissant avec l'espèce méthylidène **B** instable²⁴. Mais, il est probable que seule une faible quantité du précatalyseur s'initie et soit responsable de l'activité. La fraction de catalyseur désactivé est ensuite éliminée lors de la colonne chromatographique.

III.2 Les catalyseurs de 2^{ème} génération

Dans le but de favoriser la dissociation de la phosphine, le groupe de Grubbs a substitué une phosphine du Grubbs de 1^{ère} génération par un carbène N-hétérocyclique. Ces ligands neutres sont décrits comme d'excellents σ -donneur et de faibles π -accepteur^{131,142}.

Bien que **C9** s'avère plus actif que son précurseur **C5**, la substitution de la PCy_3 de **C5** par SIMes résulte en la diminution de la constante d'initiation (k_1). Pourtant, le fort encombrement stérique et l'importante basicité du NHC étaient à l'origine de son utilisation pour accélérer la dissociation de la phosphine.

Toutefois, la coordination de l'oléfine est facilitée comparativement à la recoordination de la PR_3 libérée¹⁸⁰. Des études par RMN ^1H , ^{13}C et IR menées par McGuinness et *al.*, comparant une série de complexes de palladium portant soit un carbène N-hétérocyclique, soit une phosphine, ont révélé que les ligands NHC possédant de meilleures propriétés σ -donneur relativement aux trialkyles phosphines encouragent la rétrodonation du métal vers l'oléfine¹⁹⁴. C'est pourquoi, ils ont une bonne affinité vis-à-vis des oléfines π -acides, pauvres en électrons. De plus, l'électrodonation du NHC vers le métal est escomptée pour accélérer l'addition oxydante nécessaire à la formation de l'espèce électrodéficiente **I4**. Il apparaît que l'étape déterminante du cycle catalytique pour les complexes de 2^{ème} génération, corresponde à la dissociation de la phosphine alors que celle des catalyseurs de 1^{ère} génération soit la formation du métallacycle.

Relativement à **C5**, l'espèce active de **C9** effectue de nombreux cycles avant de se dégrader. La capacité des carbènes N-hétérocycliques de stabiliser l'espèce active est donc plus importante.

III.2.1 Les effets des ligands

D'une façon générale, des tendances similaires au catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération ont été observées lors de la modification des ligands. Ces effets sont résumés dans la Figure 40.

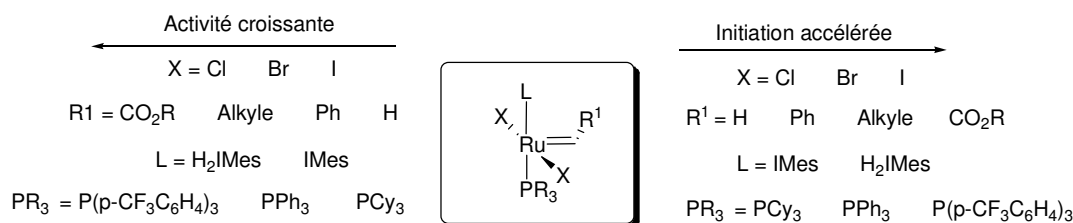


Figure 40 : Effet des ligands

La modification des halogénures dans les complexes NHC montre des tendances semblables à la série des complexes bis(phosphine). L'initiation est accélérée de Cl à I mais elle est compensée par l'augmentation de k_1/k_2 (Schéma 16, page 67). Les précurseurs iodures et chlorures de $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{SIMes})(=\text{CHPh})]$ ont donc des activités proches en ROMP du cyclooctadiène.

Les effets des alkylidènes sont semblables à ceux de la 1^{ère} génération de catalyseurs. Les précurseurs différant seulement par leur ligand alkylidène, convergent vers un intermédiaire commun après un cycle catalytique. Ils peuvent donc avoir des activités comparables tant que le taux d'initiation n'est pas significativement abaissé. Les complexes méthylidènes $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{NHC})(\text{PCy}_3)(=\text{CH}_2)]$ sont de faibles initiateurs¹⁹⁵. L'espèce de propagation résultante à 14 électrons, peut être piégée par la phosphine libérée. Le retour dans le cycle catalytique sera lent. Le choix judicieux des substrats peut être critique pour le succès de la réaction, l'espèce méthylidène provenant de la réaction entre l'alkylidène et une fraction du substrat $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}'_2$. Dans le cas de notre réaction cible, la formation de l'espèce méthylidène est inévitable en raison de la présence d'éthylène dans le milieu.

Les précurseurs NHC qui diffèrent seulement par leur phosphine, fournissent tous la même espèce de propagation après l'initiation. La variation du groupement R de PR_3 affecte sa dissociation et sa recoordination mais n'agit pas sur la réaction avec l'oléfine. A moins que la recoordination de la PR_3 ne soit altérée, l'accélération de l'étape d'initiation devrait augmenter la concentration d'espèce active dans le milieu, menant à une catalyse rapide. Les phosphines ayant un substituant en *para* électroattracteur se dissocient plus vite. De la même façon, la présence de groupements électroattracteurs (X) en *ortho* sur les substituants aryles de l'azote de l'imidazolin-2-ylidène permet d'accélérer la dissociation de la phosphine via une interaction Ru-X ^{196,150}.

La comparaison de k_1/k_2 n'a pas révélé de relation linéaire pour la recoordination de la phosphine. Ces différences doivent être relativement faibles eu égard à k_1 , suggérant que les bons initiateurs sont de bons catalyseurs.

Nous avons observé que de légères modifications pouvaient avoir des effets prononcés sur les performances en catalyse^{117,45} et la stabilité des complexes (II.3.4.2., page 46). Bien que IMes et SIMes soient relativement comparables, le catalyseur **C9** contenant SIMes montre une bien meilleure efficacité dans certains cas¹⁸⁰. Ces différences sont gouvernées de façon prédominante par le facteur stérique³⁷. Effectivement, leurs distributions de volume différentes doit entraîner des variations de l'énergie d'activation nécessaire à la perte de la phosphine¹⁴⁴.

III.2.2 Particularités mécanistiques des catalyseurs de 2^{ème} génération

L'origine de l'activité unique du complexe complexe d'Hoveyda de 2^{ème} génération **C22** doit venir du fait qu'il ne porte pas de ligand phosphine (II.2.4, page 31). Ainsi, il n'y a pas d'inhibition de la coordination de l'oléfine par la présence de phosphine libre en solution. De plus, la recoordination du ligand éther est peu favorisée, il rivalise donc moins avec le substrat oléfinique. De façon surprenante, **C22** s'initie plus rapidement que le catalyseur de Grubbs **C9**, alors que **C15** s'initie plus lentement que le complexe de Grubbs de 1^{ère} génération. Après un cycle catalytique, les complexes de Grubbs et d'Hoveyda de 2^{ème} génération produisent les mêmes espèces de propagation. Ces catalyseurs doivent disposer de potentiels catalytiques proches bien que l'initiation soit plus rapide pour **C22** en absence de ligand fortement coordonné. **C22** conduit à des rendements supérieurs en CM de l'acrylonitrile en comparaison avec **C9**. Ces observations suggèrent que la présence ou l'absence de ligand donneur peut être critique dans certaines réactions.

L'atténuation du caractère électrodonneur du ligand L, permet d'atteindre de bons rendements en CM de substrat oléfinique électrodéficient^{197,198}. La phosphine du Grubbs de 2^{ème} génération **C9** est facilement substituée en présence d'un excès de pyridine via un mécanisme associatif¹⁹⁹. L'encombrement stérique de la pyridine joue un rôle crucial dans la formation des complexes mono ou bis pyridine²⁰⁰. Les pyridines *ortho*-substituées forment des espèces penta-coordinées alors qu'en absence de substituant en *ortho* on obtient des catalyseurs hexa et penta-coordinés. Les complexes **C72** et **C73** sont extrêmement actifs en RCM en raison de leur initiation très rapide¹⁹⁹.

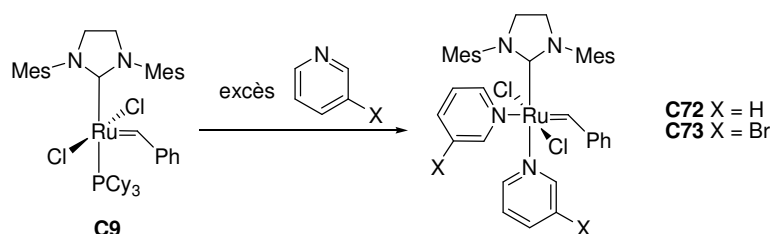


Schéma 22 : Utilisation de ligands labiles

Les taux d'initiation et de décomposition semblent être liés. Ces complexes se décomposent plus vite que les catalyseurs de 2^{ème} génération. L'introduction de substituants en *ortho* de la pyridine améliore les performances de ces systèmes.

Les réactions de métathèse d'oléfines asymétriques sont devenues possibles depuis l'apparition de catalyseurs appropriés tels que **C74**⁴⁰.

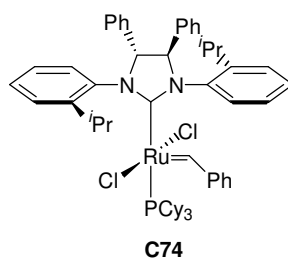


Figure 41 : Exemple de complexe Ru-NHC chiral

Ce complexe ruthénium-2-isopropoxy-imidazol-4,5-phényl-2-ylidène chiral réalise la RCM avec un excès énantiomérique supérieur à 90%²⁰¹. La géométrie des intermédiaires n'est pas connue, bien que les calculs DFT laissent penser que l'oléfine se lie en *trans* du NHC. Or, les résultats expérimentaux sont plus facilement expliqués par la liaison de l'oléfine en *cis*. Funk et *al.* ont proposé deux modèles pour expliquer la formation des produits observés. Si l'oléfine se lie en *cis*, l'interaction stéréodéfinie correspond à la face de ruthénium sur laquelle se lie l'oléfine. Dans le cas d'une coordination *trans* du substrat, elle coïncide à la position de l'alkylidène sous le noyau N-aryle²⁰². D'autres complexes chiraux^{158,128,129} avec des motifs différents ont été ensuite décrits pour des réactions de RCM énantiosélective.

Le mécanisme dissociatif a été approuvé mais des questions résident sur le mécanisme exact des complexes d'Hoveyda et sur les étapes élémentaires du cycle catalytique. Elles impliquent la configuration *cis* ou *trans* des halogénures dans le métallacyclobutane et celle de la coordination de l'oléfine.

III.3 La géométrie des intermédiaires

L'oléfine du complexe **I₃** pentacoordiné (Schéma 16, page 67) peut être en *cis* ou *trans* de la PCy₃. Si la coordination de l'oléfine se fait en *cis*, les chlorures peuvent être simultanément déplacés en *trans* du ligand phosphine ou du carbène. Les calculs de minimisation de structure ont convergé vers la position *trans* des Cl par rapport à PCy₃¹⁸⁴. La structure, de [Ru(Cl)₂(H₂IMes)(η³-(CHPh)(CPh)(CPh))] obtenu pendant la métathèse du diphénylacétylène avec le Grubbs II, confirme la géométrie de **I₃**. Les raisons à la fois stériques et électroniques peuvent expliquer la préférence du chlorure pour la stéréochimie *trans* dans les complexes de

1^{ère} génération : i) la position en *cis* du ligand encombré PCy₃ est évitée ; ii) la position en *trans* du carbène qui est σ -donneur fort est écartée. Le site de coordination de l'oléfine est présumé être en *cis* du carbène, basé sur la caractérisation des composés dans la littérature employant du monoxyde de carbone à la place de l'espèce carbène. De plus, la formation et la dissolution du métallacycle doivent survenir de façon symétrique.

Snapper a isolé un complexe dans lequel l'oléfine se lie au ruthénium en *trans* de la PCy₃¹⁸⁵. La structure du métallacyclobutane est bipyramidale trigonale et les chlorures sont en position axiale. Piers a confirmé ce mécanisme par la première observation directe en RMN ¹H du ruthénacyclobutane de symétrie C_{2v} obtenu par réaction de **C9** avec 2.2 éq. d'éthylène à -50°C^{123,203,204}.

Les premiers papiers de Cavallo ont conclu que la géométrie « bottom-bound » du complexe oléfinique est conservée à l'état de transition de la formation du métallacyclobutane. Ils ont également écarté l'orientation « side-bound » en raison de la différence d'énergie élevée. Cependant, un article de Grubbs a révélé la présence de deux isomères qui possèdent des symétries et des activités différentes grâce à des analyses RMN et DRX²⁰⁵. Par la suite, les calculs DFT de l'équipe de Goddard ont clairement démontré l'importance du facteur de solvation sur la stabilité des isomères²⁰⁶. L'isomère *cis* est plus stable dans les solvants polaires tel que le CH₂Cl₂ et l'isomère *trans* est majoritaire dans le benzène. Cette particularité a son origine dans la différence des moments dipolaires des liaisons Ru-Cl, qui s'annulent sous la configuration *trans*. Ultérieurement, la réaction de **C9** avec le 1,2 divinylbenzène a démontré la coordination *cis* de l'oléfine relative au NHC d'après les expériences 2D NOESY et la structure aux rayons-X^{207,208}.

Au vu de l'ensemble de ces résultats théoriques et expérimentaux, il est raisonnable de se demander quel est le véritable mécanisme catalysé par les complexes Ru-NHC.

La géométrie « side-bound » n'est pas favorisée en phase gaz, alors qu'elle devient la plus stable lorsque les caractéristiques du solvant sont prises en compte pour effectuer les calculs de DFT. La modélisation ne peut pas prédire, pour l'instant, le mode de coordination privilégié car il dépend d'un équilibre fin entre les facteurs électroniques, stériques et les effets de solvants. En absence d'effet stérique important, la coordination *cis* peut être privilégiée. Cependant, les effets stériques, par suite de l'interaction entre les ligands NHC

volumineux et les substrats encombrés, surpassent facilement les autres effets. Ils accentuent fortement la coordination en *trans* du ligand²⁰⁹. D'une façon générale, les complexes sont présents dans les 2 configurations, l'isomérisation menant à la forme la plus stable.

De nombreuses questions sur le mécanisme restent à élucider : la géométrie exacte des intermédiaires, la caractérisation directe des intermédiaires et la formation du métallacyclobutane. Les recherches dans ce secteur conduiront, sans aucun doute, à une meilleure compréhension des effets induits par la modification des ligands et donc à une modélisation efficace des catalyseurs en métathèse des oléfines.

III.4 Conclusion

Les travaux d'Yves Chauvin à l'IFP ont permis la compréhension du mécanisme et l'application industrielle de la réaction de la métathèse des oléfines. En se basant sur ce mécanisme, de nombreuses équipes ont isolé des complexes alkylidènes et ruthénacyclobutanes. Ces recherches ont conduit, dans une certaine mesure, à la compréhension des étapes élémentaires du cycle catalytique et des effets induits par la modification des complexes.

La première étape du cycle catalytique nécessite le départ d'un ligand neutre, en général la phosphine. Cette phase d'initiation correspond à l'étape déterminante du cycle catalytique du complexe de Grubbs de 2^{ème} génération **C9** ; alors que pour son prédécesseur, le catalyseur bisphosphine **C5**, il s'agit de la formation du métallacyclobutane.

Le catalyseur de Grubbs de 2^{ème} génération est plus actif que le catalyseur de 1^{ère} génération en dépit d'une initiation plus lente. Le ligand carbène N-hétérocyclique exerce une forte pression sur le centre métallique après la dissociation de la phosphine. Il déstabilise l'intermédiaire tétracoordiné formé et favorise la coordination de la phosphine libérée ou d'une oléfine. Cette dernière doit préférentiellement se lier au ruthénium grâce à sa plus faible contrainte stérique relativement à la phosphine PCy₃. De plus, si le substrat est riche en électrons, comme l'oléate de méthyle, sa coordination est facilitée. Après formation du complexe Ru-oléfine, le métallacycle est stabilisé d'une part par l'enrichissement du métal par le NHC, meilleur σ -donneur que PCy₃ mais également du fait de sa géométrie particulière.