



**HAL**  
open science

# Synthèses de nouveaux catalyseurs de ruthénium pour la métathèse des esters méthyliques d'huiles végétales

Cécilia Citadelle

► **To cite this version:**

Cécilia Citadelle. Synthèses de nouveaux catalyseurs de ruthénium pour la métathèse des esters méthyliques d'huiles végétales. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10083 . tel-00817291

**HAL Id: tel-00817291**

**<https://theses.hal.science/tel-00817291>**

Submitted on 24 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Direction Catalyse et Séparation

<b>N° étude :</b>	J0229001	<b>N° référence:</b>	61130
<b>Partenaires :</b>		<b>N° contrat:</b>	

<b>Titre :</b>	<b><u>SYNTHESES DE NOUVEAUX CATALYSEURS DE RUTHENIUM POUR LA METATHESE DES ESTERS METHYLIQUES D'HUILES VEGETALES</u></b>		
	Cécilia CITADELLE – (IFP Lyon)		
<b>Diffusion</b>	<b>Confidentiel</b>	<b>Date de publication</b>	

<b>Mots-clés :</b>	
--------------------	--

Résumé
<p>Le développement de catalyseurs efficaces à base de ruthénium a contribué à l'essor de la métathèse des oléfines. Cette réaction catalysée par des complexes à base de tungstène, rhénium ou molybdène, était appliquée, jusqu'à présent, à des oléfines non fonctionnalisées. L'utilisation de précurseurs à base de ruthénium a permis d'élargir les domaines d'applications de la métathèse grâce à leur tolérance élevée à de nombreuses fonctions organiques. En effet, les esters méthyliques d'huiles végétales peuvent être valorisés en bases chimiques par la réaction de métathèse en présence de catalyseurs à base de ruthénium. Nous reportons, ici, l'étude de la réactivité des complexes de ruthénium en éthénolyse de l'oléate de méthyle ainsi que la conception et la caractérisation de nouveaux systèmes. Nous exposerons la synthèse de nouveaux catalyseurs de ruthénium contenant des ligands carbènes aminoalkyle cycliques et l'évaluation de leurs performances. Nous montrerons que ces précatalyseurs présentent des propriétés catalytiques intéressantes pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle. Ces ligands ont l'avantage d'être modulables, ce qui nous offrent de nombreuses possibilités en terme d'originalité, tout comme la fonctionnalisation du ligand isopropoxybenzylidène qui permet l'immobilisation des catalyseurs dans les liquides ioniques. Par ailleurs, des tentatives de coordination d'autres ligands, tels que le fluorénylidène et le silylène, susceptibles de conduire à des complexes de ruthénium efficaces seront abordées.</p>

---

## Direction Catalyse et Séparation

Liste nominative de diffusion papier :	Nombre d'exemplaires
<b>Documentation</b>	<b>2</b>
<b>Hélène OLIVIER-BOURBIGOU</b>	<b>4</b>
<b>Mikael BERTHOD</b>	<b>1</b>
<b>Christophe VALLEE</b>	<b>1</b>
<b>Lucien SAUSSINE</b>	<b>1</b>
<b>Lionel MAGNA</b>	<b>1</b>
<b>Cécilia CITADELLE</b>	<b>5</b>
<b>Denis GUILLAUME</b>	<b>1</b>
<b>G. MIGNANI/V. PEVERE (Rhodia)</b>	<b>2</b>

**THESE**  
**DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I**

Présentée  
en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**  
(Arrêté du 7 août 2006)

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

par

**M<sup>elle</sup> CITADELLE Cécilia**

**SYNTHESES DE NOUVEAUX CATALYSEURS DE**  
**RUTHENIUM POUR LA MÉTATHÈSE**  
**DES ESTERS MÉTHYLIQUES D'HUILES VÉGÉTALES**

Directeurs de thèse : Mme Hélène OLIVIER-BOURBIGOU  
Mr Michel PARMENTIER

*Soutenance à huis clos, le 2 Juillet 2009 devant la Commission d'Examen :*

- M Marc LEMAIRE, Professeur au CASO, Université de Claude Bernard Lyon I
- M Bruno CHAUDRET, Directeur du LCC, Toulouse
- M Gérard MIGNANI, Directeur technique Rhodia, Saint-Fons
- M Michel PARMENTIER, Professeur émérite INPL-ENSAIA, Nancy
- M Yves CHAUVIN, Prix Nobel de Chimie
- Mme Hélène OLIVIER-BOURBIGOU, Chef du département Catalyse Moléculaire IFP
- M Mikäel BERTHOD, Ingénieur de Recherche, IFP-Lyon



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Messieurs Bruno Chaudret et Gérard Mignani d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit en qualité de rapporteur. Je remercie également Messieurs Marc Lemaire et Yves Chauvin, pour leur participation à ce jury de thèse.

Les différents travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein du département de Catalyse Moléculaire à l'IFP-Lyon sous la direction d'Hélène Olivier Bourbigou, chef du département, que je remercie pour m'avoir permis de travailler à l'IFP ; ainsi que les 3 directeurs de direction, Messieurs Kazstelan, Beccat et Guillaume pour m'avoir accueilli pendant ces 3 années de recherches.

J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, Hélène, qui m'a donné la chance de développer de nombreuses compétences en chimie organométallique et en catalyse. Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur universitaire Monsieur Parmentier, d'avoir participé aux réunions d'avancement du projet malgré la distance.

Je remercie chaleureusement mes promoteurs de thèse, Messieurs Vallée Christophe et Berthod Mikäel de m'avoir encadré. Un grand Merci pour vos nombreux conseils et votre disponibilité.

Je remercie également les autres ingénieurs du département Messieurs Magna et Saussine pour leurs apports scientifiques.

Ces trois années resteront pour moi une expérience extrêmement enrichissante et ceci en grande partie grâce à l'ensemble de l'équipe R0620S ! MERCI à l'ensemble des permanents : Cédrik, collègue de bureau et de laboratoire qui m'a aidé à garder le cap, merci d'avoir été aux ptits soins avec moi,

Séverine, pour m'avoir encadré pendant la deuxième phase du projet, je te remercie pour ta gentillesse et tes blagues de 16h,

Manu, pour tes conseils techniques et tes blagues exotiques,

Olivia, merci pour les pauses café, chrono en main, 10h c'est 10h !

Steph merci d'avoir fait avancer le schimmblick, tu connais mieux que moi la T438 !

David, pour entre autre, la formation RMN indispensable à la thèse,

Seb, pour tes nombreux conseils tant en chimie que sur le droit du travail,

Sandrine, ptite chanceuse, tu n'es plus un consommable, merci pour m'avoir prêté régulièrement ta paillasse - prends bien soin de Cédrik.

Les « consommables » :

A l'ensemble des stagiaires qui ont contribué aux résultats Medhy, Adrien, Ludovic (post doc), JFK et à Jean ; mais aussi aux doctorants :

JB, j'ai apprécié ton ouverture d'esprit et nos ptits repas entre thésards.

A Cloclo le jukebox du labo et Vinciane, merci pour les pauses détentes au hammam ou ciné et discussions très scientifiques !

Fabien, ton arrivée m'a rappelé de bons souvenirs de Toulouse, bonne continuation.

Lydia, Fatima, Eric, Adeline et Séverine, je vous remercie d'avoir partagé quelques moments avec moi.

Je voudrais également remercier les autres départements et services qui ont contribué à l'avancement de ma thèse : les secrétaires Hélène, Sandrine, Valérie, Virginie, Barbara et Sylvie pour leur aide logistique.

Daniel, verrier toujours efficace et de bonne humeur.

L'équipe R05 : Frédérique, Lyes et Jérémie pour les analyses par spectroscopie de masse, Emmanuelle pour la RMN du silicium et Cédric pour le LIMS.

Mr Erwann Jeanneau de l'Université Lyon I, pour les différentes structures RX.

Une partie de ma thèse a été effectuée en collaboration avec Rhodia, je leur suis reconnaissante pour leur confiance.

Je terminerai par une pensée non moins importante, pour ma famille. A mes parents, Monick et Gervais, pour leur soutien inconditionnel et leur vision optimiste de la vie.

Nico et Alex je vous souhaite plein de bonnes choses. Il me tarde de vous revoir ainsi qu'Alicia.

A mes amis proches et lointains, particulièrement à Bénédicte, Paméla, Anthony et Fabrice.

Enfin, je te remercie Olivier, pour ta patience, ta confiance et ton amour.

Grâce à vous tous, j'ai mené à terme cette thèse qui loin d'être un long fleuve tranquille m'a cependant permis de me mesurer aux diverses exigences internes à l'IFP et du monde de l'industrie. Ce parcours durant lequel j'ai dû constamment repousser mes limites, relever des challenges, modeler mes points de vue et réviser mes propres jugements constitue un des moments forts de ma vie, précurseur de beaucoup d'autres, je l'espère, dans le domaine de la Recherche.

<b>ABBREVIATIONS.....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I LA METATHESE DES OLEFINES.....</b>	<b>18</b>
<b>II LES CATALYSEURS DE LA METATHESE DES OLEFINES.....</b>	<b>18</b>
II.1 LES PREMIERS SYSTEMES CATALYTIQUE.....	20
II.2 LES CATALYSEURS DE RUTHENIUM POUR LA METATHESE DES OLEFINES..	21
II.3 DÉCLINAISON DES LIGANDS.....	37
<b>III MECANISME.....</b>	<b>63</b>
III.1 LES CATALYSEURS DE 1 <sup>ÈRE</sup> GENERATION.....	63
III.2 LES CATALYSEURS DE 2 <sup>ÈME</sup> GENERATION.....	72
III.3 LA GEOMETRIE DES INTERMEDIAIRES.....	76
III.4 CONCLUSION.....	78
<b>IV DECOMPOSITION DES CATALYSEURS A BASE DE RUTHENIUM</b>	<b>79</b>
IV.1 DÉCOMPOSITION INDUITE PAR LES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.....	80
IV.2 DECOMPOSITION THERMIQUE.....	84
IV.3 LES ADDITIFS.....	86
IV.4 CONCLUSION.....	88
<b>V TRANSFORMATION DES HUILES VEGETALES PAR LA METATHESE DES OLEFINES.....</b>	<b>89</b>
V.1 LA SELF-METATHESE D'ESTERS METHYLIQUES D'HUILES VEGETALES (EMHV).....	91
V.2 L'ETHENOLISE D'ESTERS METHYLIQUES D'HUILES VEGETALES (EMHV).....	98
V.3 CONCLUSION.....	104
<b>VI CONCLUSION.....</b>	<b>106</b>
<b>VII OBJECTIFS.....</b>	<b>108</b>
<b>VIII REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>109</b>



**CHAPITRE II : EVALUATION DES CATALYSEURS DE REFERENCE**

<b>I</b>	<b>APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE.....</b>	<b>124</b>
<b>II</b>	<b>RÉSULTATS.....</b>	<b>127</b>
II.1	SYNTHÈSE DES CATALYSEURS DE RÉFÉRENCE.....	127
II.2	VARIATION AUTOUR DES CATALYSEURS DE RÉFÉRENCE.....	133
II.3	LES RÉSULTATS CATALYTIQUES.....	142
<b>III</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>161</b>
<b>IV</b>	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>163</b>

**CHAPTER III: CYCLIC ALKYL(AMINO)CARBENE, LIGAND FOR RUTHENIUM OLEFIN METATHESIS CATALYSTS**

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>168</b>
I.1	CYCLIC ALKYL(AMINO) CARBENE (CAAC).....	170
<b>II</b>	<b>SYNTHESIS OF RUTHENIUM COMPLEXES CONTAINING CAAC.....</b>	<b>173</b>
II.1	THE WORK OF GRUBBS.....	173
II.2	OUR WORK.....	174
<b>III</b>	<b>REACTIVITY OF RUTHENIUM CATALYSTS BEARING CAAC.....</b>	<b>182</b>
<b>IV</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>189</b>
<b>V</b>	<b>EXPERIMENTAL SECTION.....</b>	<b>189</b>
<b>VI</b>	<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>193</b>
<b>VII</b>	<b>SUPPORTING INFORMATION (§).....</b>	<b>194</b>
<b>VII</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>196</b>

## CHAPTER IV: IMMOBILIZATION OF CAAC RUTHENIUM CATALYSTS

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>200</b>
<b>II</b>	<b>SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIETHYLAMINO-CAAC COMPLEXES.....</b>	<b>203</b>
II.1	INITIAL SYNTHESIS.....	203
II.2	ALTERNATIVE SYNTHESIS.....	206
<b>III</b>	<b>SYNTHESIS OF CAAC CATALYSTS BEARING A QUATERNARY AMMONIUM GROUP.....</b>	<b>207</b>
<b>IV</b>	<b>CATALYTIC PERFORMANCE.....</b>	<b>209</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>213</b>
<b>VI</b>	<b>EXPERIMENTAL SECTION.....</b>	<b>214</b>
<b>VII</b>	<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>221</b>
<b>VIII</b>	<b>SUPPORTING INFORMATION (§).....</b>	<b>222</b>
<b>IX</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>223</b>

## CHAPITRE V : NOUVEAUX LIGANDS POUR LES CATALYSEURS DE MÉTATHÈSE

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>227</b>
<b>II</b>	<b>LE FLUORNÉYLIDÈNE.....</b>	<b>229</b>
II.1	SYNTHÈSE DU 9-DIAZOFLUORÈNE.....	230
II.2	INTRODUCTION DU FLUORÉNYLIDÈNE SUR LE RUTHÉNIUM.....	231
II.3	CONCLUSION.....	235

<b>III</b>	<b>LES SILYLÈNES.....</b>	<b>235</b>
III.1	SYNTHÈSE DU SILYLÈNE.....	238
III.2	INTRODUCTION DU SILYLÈNE SUR LE RUTHÉNIUM.....	240
III.3	CONCLUSION.....	242
<b>IV</b>	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>243</b>
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>245</b>
	<b>EXPERIMENTAL SECTION.....</b>	<b>250</b>

Abbréviations	Noms
cat	Catalyseur
RCM	Ring Closing Metathesis
ADMET	Acyclic Diene Metathesis Polymerization
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
CM	Cross Metathesis
ROM	Ring Opening Metathesis
PPh <sub>3</sub>	Triphénylphosphine
PCy <sub>3</sub>	Tricyclohexylphosphine
P( <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> )	Tri(isopropyl)phosphine
PS-DVB	Polystyrène divinylbenzène
BMI.PF <sub>6</sub>	1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate
NHC	Carbène N-hétérocyclique
IMes	1,3-bis (2,4,6-triméthylphényle)-imidazol-2-ylidène
SIMes	1,3-bis (2,4,6-triméthylphényle)-imidazolin-2-ylidène
ΔH <sub>exp</sub>	Enthalpie de réaction expérimentale
éq.	Équivalent
PEG	Poly(ethylene)glycol
BMI.NTf <sub>2</sub>	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
ICP-MS	Spectroscopie de masse couplée à un plasma inductif
TON	Turn Over Number
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
IR	Infra rouge
UV	Ultra Violet
ν <sub>CO</sub>	Fréquence d'absorption du carbonyle
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
DEDAM	Diéthyl diallylmalonate
θ	Angle de cône
COD	Cyclooctadiène
SM	Self-métathèse
t <sub>1/2</sub>	Temps de demie vie
FAB	Fast Atom Bombardment
TOF	Turn Over Frequency
[x]	Concentration molaire de x

Plus de 90% des produits chimiques et des carburants sont actuellement produits à partir de ressources fossiles (gaz naturel, charbon, pétrole). Or, ces ressources sont limitées et leurs utilisations contribuent à l'augmentation de la production des gaz à effet de serre. L'épuisement de ces ressources et la hausse du cours du baril du pétrole ont incités les industriels à diversifier les sources d'approvisionnement en bases chimiques et en énergies. La valorisation de la biomasse a été envisagée comme solution alternative.

Une première mesure adoptée par l'Union Européenne consiste à incorporer du biodiesel à hauteur de 5% au gazole (30% pour les flottes captives). Le biodiesel ou ester méthylique d'huile végétale (EMHV) est issu de la transestérification des huiles végétales avec du méthanol. En Europe, l'EMHV est produit essentiellement à partir d'huile de colza et de tournesol et, dans une moindre mesure, de palme ou de soja. L'Institut Français du Pétrole possède une compétence reconnue dans ce domaine. Il a mis au point deux procédés de production de biodiesel par catalyse homogène et hétérogène, procédés qui sont commercialisés par Axens.

Toujours dans le cadre du développement durable, l'IFP souhaite valoriser la biomasse non plus comme biocarburant mais comme précurseur de produits chimiques à haute valeur ajoutée. La réaction de métathèse généralement appliquée à des hydrocarbures insaturés peut être également utilisée pour valoriser les ressources végétales renouvelables. L'importance du développement de la métathèse des oléfines en synthèse organique a été reconnue par l'attribution du prix Nobel de Chimie en 2005 à Yves Chauvin, Robert, H. Grubbs et Richard, R. Schrock. Cette réaction révolutionne actuellement les schémas de synthèse multi étapes car elle permet de réduire le nombre d'étapes de certains procédés (économie d'atome). Elle se place donc au cœur du développement d'une chimie verte, plus respectueuse de notre environnement.

L'objectif final du projet est de mettre au jour de nouvelles applications des huiles végétales insaturées en faisant intervenir une étape de métathèse catalysée par des complexes de ruthénium et conduisant à de grands intermédiaires pour la chimie. Le potentiel des intermédiaires pourrait être évalué en particulier comme matières premières pour la synthèse de nouveaux polymères.

---

Le travail de recherche qui m'a été confié porte sur la synthèse de nouveaux systèmes catalytiques à base de ruthénium pour la métathèse des esters méthyliques d'huiles végétales. Notre choix s'est porté sur les catalyseurs au ruthénium car ils s'avèrent très tolérants vis-à-vis des fonctions oxygénées. En effet, notre réaction cible, l'éthénolyse de l'oléate de méthyle, nécessite l'utilisation de catalyseurs stables et efficaces en présence d'oléfines fonctionnalisées. Cette réaction conduit à la production d'alpha oléfine insaturée (1-décène) et d'ester insaturé (décénoate de méthyle).

Les nombreuses applications des produits obtenus, font de l'éthénolyse, une réaction d'un grand intérêt industriel. En effet, de nombreux groupes de recherches en collaboration avec des industriels s'intéressent depuis les années 90 à la valorisation de la biomasse par métathèse. Cependant, bien que la métathèse par la catalyse au ruthénium ait prouvé son efficacité dans plusieurs domaines, elle reste largement sous exploitée industriellement, en particulier en oléochimie, du fait des problèmes communément rencontrés dans la séparation et la réutilisation des catalyseurs homogènes mais principalement de leur manque de stabilité. Afin de comprendre et de surmonter les difficultés liées à l'éthénolyse, nous avons volontairement choisi de détailler la partie bibliographique.

Au cours de ce premier chapitre bibliographique, nous nous focaliserons sur les complexes les plus couramment utilisés, à savoir les catalyseurs de Grubbs et d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> génération. Nous discuterons des variations structurales apportées à ces systèmes et de leur influence sur la réactivité afin de déterminer un profil de système catalytique original et efficace.

Le volume considérable des complexes présentés, ici, résulte du développement important des catalyseurs à base de ruthénium pour la synthèse de polymères et la synthèse organique, grâce à leurs propriétés remarquables. En effet, ils possèdent une excellente tolérance vis-à-vis d'une large gamme de groupes fonctionnels couplée à une activité souvent élevée.

Par ailleurs, l'immobilisation des catalyseurs homogènes à base de ruthénium ayant connu un regain d'intérêt pendant la dernière décennie parce qu'elle offre potentiellement les avantages de la catalyse homogène (conditions réactionnelles douces, sélectivité, adaptabilité, accès à tous les sites actifs) avec celle de la catalyse hétérogène (recyclabilité, mise en œuvre dans un procédé en continu, séparation facile des produits, meilleure stabilité) sera traitée suite à la description des analogues homogènes.

Les aspects mécanistiques seront ensuite examinés pour analyser les effets induits par la modification des complexes pour chaque étape élémentaire de la métathèse. Les voies de décomposition des précatalyseurs et des espèces actives seront considérées pour une meilleure compréhension de la désactivation des systèmes catalytiques. En effet, la durée de vie des catalyseurs est intimement liée à leur productivité. Une attention particulière sera portée aux conditions de l'éthénolyse qui nécessite la présence d'éthylène favorisant la formation d'espèce méthylidène instable.

Nous terminerons la partie bibliographique par l'étude exhaustive des systèmes appliqués en métathèse des EMHV. Au regard des résultats en métathèse de l'oléate de méthyle soit en présence d'éthylène (éthénolyse), soit sans co-réactif (self-métathèse), nous ferons le bilan des principaux obstacles à surmonter (réactions secondaires, stabilité du catalyseur en présence d'oléfines terminales) et des exigences au niveau du système catalytique.

Le chapitre II présentera la synthèse des complexes les plus prometteurs de la littérature dont certaines procédures ont été modifiées. Effectivement, il nous a paru essentiel d'étudier le niveau de performance des catalyseurs existants puisqu'ils ont été principalement préparés et testés pour des réactions moins contraignantes de RCM et de ROMP. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à l'évaluation des catalyseurs vis-à-vis de notre réaction cible afin d'appréhender les difficultés de sa mise en œuvre, d'améliorer notre compréhension des effets des ligands et de guider leur optimisation.

La méthodologie qui a été la nôtre pour aboutir à la synthèse de nouveaux systèmes catalytiques, y sera également exposée.

Les résultats les plus prometteurs seront ensuite développés dans les chapitres III et IV rédigés en anglais sous forme de publication.

Suite à l'établissement du cahier des charges du catalyseur modèle pour l'éthénolyse des EMHV, nous tenterons de préparer des complexes originaux dont l'efficacité sera supérieure à celle des catalyseurs de la littérature préalablement testés. L'ensemble des résultats obtenus sur les systèmes du type Hoveyda portant un ligand carbène amino alkyle cyclique (CAAC) démontreront le potentiel de ces complexes en éthénolyse de l'oléate de méthyle. Nous tâcherons d'expliquer par l'analyse des paramètres stériques et électroniques des systèmes catalytiques, les premiers résultats en catalyse homogène.

Le chapitre IV décrit les modifications apportées aux précatalyseurs CAAC dans une stratégie d'immobilisation. Nous y présenterons les différentes approches utilisées pour la synthèse de nouveaux complexes dont le ligand chélate substitué par un groupe diéthylamino sera ensuite transformé en substituant ammonium. L'efficacité de ces derniers systèmes sera appréciée vis-à-vis de notre réaction cible en catalyse homogène mais également en catalyse biphasique pour valider notre concept.

Enfin, le cinquième chapitre aura pour objectif d'introduire de nouveaux ligands : fluorénylidène et silylène, qui associés au ruthénium sont susceptibles de conduire à des catalyseurs performants.





# **CHAPITRE I**

## **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**SOMMAIRE DU CHAPITRE I**

<b>I</b>	<b>LA MÉTATHÈSE DES OLÉFINES.....</b>	<b>19</b>
<b>II</b>	<b>LES CATALYSEURS DE LA MÉTATHÈSE DES OLÉFINES .....</b>	<b>19</b>
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 <sup>ère</sup> génération .....	22
II.2.2	Le catalyseur de Grubbs de 2 <sup>ème</sup> génération .....	26
II.2.3	Le catalyseur d'Hoveyda de 1 <sup>ère</sup> génération.....	29
II.2.4	Le catalyseur d'Hoveyda de 2 <sup>ème</sup> 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) <sup>135</sup> .....	47
II.3.4.4	Les carbènes aminoalkyle cycliques (CAAC).....	59
II.3.4.5	Conclusion .....	62

<b>III</b>	<b>MÉCANISME .....</b>	<b>64</b>
III.1	LES CATALYSEURS DE 1 <sup>ÈRE</sup> GÉNÉRATION .....	64
III.1.1	Les effets des ligands .....	68
III.1.2	Particularités mécanistiques des catalyseurs de 1 <sup>ère</sup> génération .....	70
III.2	LES CATALYSEURS DE 2 <sup>ÈME</sup> GÉNÉRATION.....	73
III.2.1	Les effets des ligands .....	74
III.2.2	Particularités mécanistiques des catalyseurs de 2 <sup>ème</sup> génération.....	76
III.3	LA GÉOMÉTRIE DES INTERMÉDIAIRES .....	77
III.4	CONCLUSION .....	79
<b>IV</b>	<b>DÉCOMPOSITION DES CATALYSEURS À BASE DE RUTHÉNIUM.....</b>	<b>80</b>
IV.1	DÉCOMPOSITION INDUITE PAR LES GROUPEMENTS FONCTIONNELS.....	81
IV.2	DÉCOMPOSITION THERMIQUE .....	85
IV.3	LES ADDITIFS.....	87
IV.4	CONCLUSION .....	89
<b>V</b>	<b>TRANSFORMATION DES HUILES VÉGÉTALES PAR LA MÉTATHÈSE DES OLÉFINES .....</b>	<b>90</b>
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
<b>VI</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>107</b>
<b>VII</b>	<b>OBJECTIFS .....</b>	<b>109</b>
<b>VIII</b>	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>110</b>

## 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.

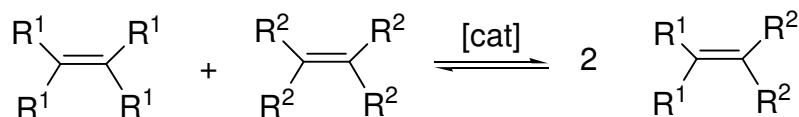


Figure 1 : Représentation simplifiée de la métathèse des alcènes

Ce procédé particulier a connu un développement considérable ces dernières années<sup>1</sup> 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<sup>2,3,4</sup>.

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 ».

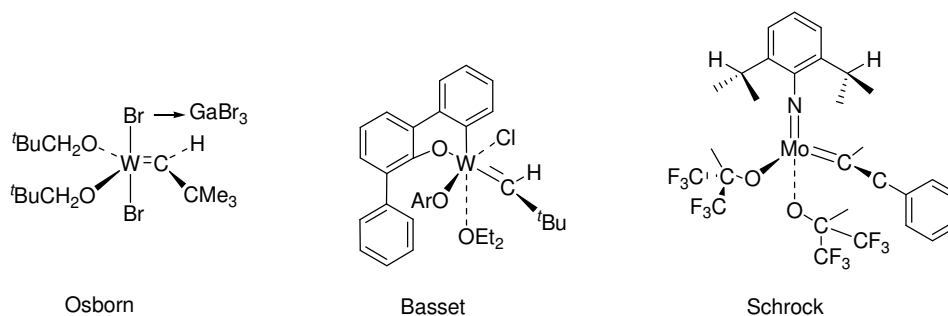
La réaction de métathèse permet donc d'accéder à une grande variété de molécules insaturées qu'il eût été difficile, voire impossible, de préparer par d'autres voies de synthèse.

## 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 ( $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WCl}_4\text{O}$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) et d'un agent alkylant ( $\text{SnMe}_4$ ,  $\text{MgMe}_2$ ). 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 Schrock<sup>5</sup> et Basset<sup>6</sup> 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 catalyseurs<sup>7</sup>

Titane	Tungstène	Molybdène	Ruthénium
acides	acides	acides	<i>oléfines</i>
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

↑  
Réactivité croissante

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 alkylidène<sup>8</sup> 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 propargylique<sup>9</sup> et de l'alcool propargylique<sup>10</sup>.

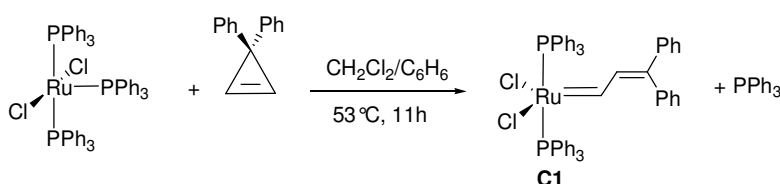
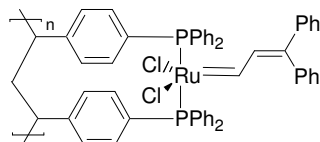


Schéma 1 : Synthèse du premier ruthénium alkylidène

**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  $\text{PPh}_3$ <sup>11</sup> par des phosphines plus basiques ( $\text{PCy}_3$  **C2**,  $\text{P}(\text{tPr})_3$ ) améliore les performances du catalyseur. En effet, ces derniers complexes catalysent la métathèse du *cis*-2-pentène<sup>12</sup> 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 métallacyclobutane au degré d'oxydation (IV) par des ligands très  $\sigma$ -donneur. Par conséquent, la formation de cet intermédiaire est probablement l'étape limitante du cycle catalytique.



**C1** a été le 1<sup>er</sup> exemple de catalyseur à base de ruthénium supporté pour la métathèse des oléfines<sup>13</sup>. Grubbs et *al.* ont utilisé des résines polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB) pour immobiliser les catalyseurs vinylcarbène.

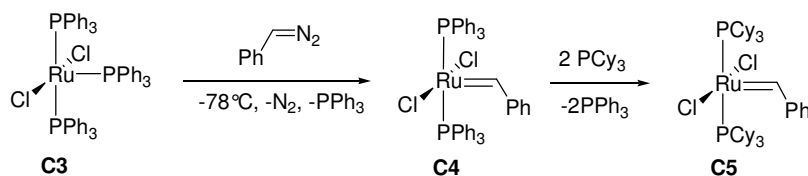


**Schéma 2 :** Immobilisation de  $RuCl_2(PPh_3)_2(=CH=CH=CPh_2)$

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<sup>ère</sup> génération

En 1995, recherchant une synthèse plus robuste, Grubbs a préparé un nouveau type de ruthénium-carbène en utilisant du phényldiazométhane<sup>14</sup> comme source alternative d'alkylidène.



**Schéma 3 :** Synthèse du catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération

Du traitement de **C4** avec 2 éq. de tricyclohexylphosphine, il résulte la formation du complexe  $[RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)]$  **C5**. Cette méthode de synthèse est utilisée pour produire le catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération qui est commercialisé. Ces complexes montrent une meilleure activité en ROMP que **C2** grâce à l'initiation 1000 fois plus rapide<sup>15</sup>, en raison du manque de conjugaison du carbène. Ils sont également plus réactifs que leurs prédécesseurs en RCM.

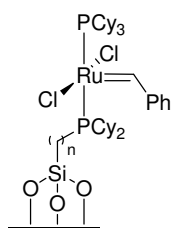
Du fait de l'instabilité des composés diazoalcanes et des risques liés à leur manipulation, d'autres voies de synthèse ont été développées. Diverses sources de ruthénium ont été utilisées, on peut citer l'utilisation du complexe de Chaudret  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]^9$ , 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<sup>18,19</sup> comme précurseur de carbène en présence de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . Par ailleurs, Nolan<sup>20</sup> 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.

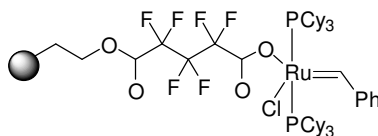
Pour la première stratégie, nous avons vu précédemment (II.2, page 21) que la liaison des deux ligands neutres au support tend à réduire l'activité catalytique puisque la perte d'un ligand auxiliaire est nécessaire pour l'activation du catalyseur.

L'immobilisation sur de la silice via un ligand neutre potentiellement labile (Figure 3) augmente le risque de perte du catalyseur. En effet, la phosphine 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 ROMP<sup>21</sup> augmente avec le système **C5** immobilisé.



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

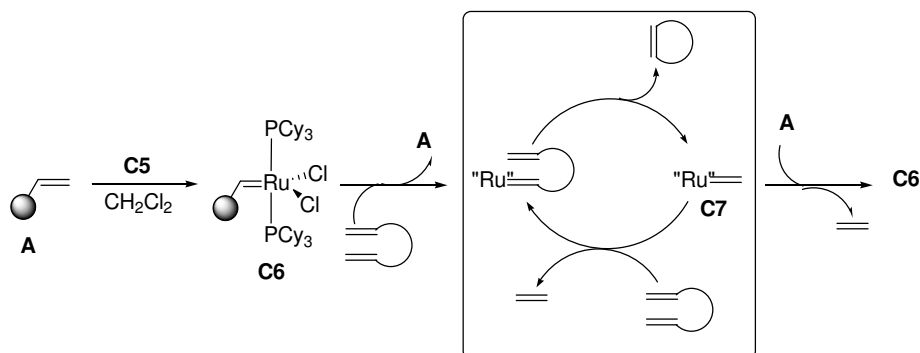
Un seul article décrivant la deuxième stratégie a été publié par Mol et Buchowicz en 2001<sup>22</sup>. Le catalyseur **C5** immobilisé par le ligand carboxylate sur un support polymérique (Figure 4) est actif en self-métathèse d'oléfines internes et en RCM.



**Figure 4 :** Catalyseur PS-DVB-CH<sub>2</sub>OCO(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>COORuCl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=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-divinylbenzène)<sup>23</sup>. Le catalyseur supporté résultant, a été étudié en ROMP et en RCM en tant que catalyseur « boomerang »<sup>24</sup>.



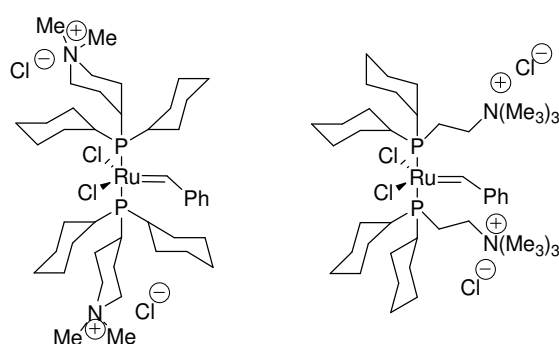
**Figure 5 :** Synthèse et mécanisme de **C6**

Le mécanisme proposé révèle la formation du carbène [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CH<sub>2</sub>)] **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 propagation<sup>25</sup> 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 système<sup>26</sup>.

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<sup>27,28,29</sup>. 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 ammonium<sup>30</sup> 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<sup>ère</sup> 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  $\text{X} = \text{CH}_2\text{-P}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$  qui sont actifs en ROMP contrôlé d'oléfines cycliques tendues<sup>31</sup>.

Par ailleurs, **C5** a été solubilisé dans le liquide ionique, 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ( $\text{BMI.PF}_6$ ), afin de le recycler et d'éliminer le ruthénium des produits de la réaction.

Les travaux de Buijsman et *al.*<sup>32</sup> ont montré que de faibles conversions sont obtenues après le 3<sup>ème</sup> cycle à cause de l'extraction du catalyseur dans la phase organique. Maudit 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 cycle<sup>33</sup>. 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<sup>ème</sup> génération

Dans le but d'améliorer les performances catalytiques de **C5**, le groupe d'Herrmann<sup>34</sup> a utilisé un ligand carbène N-hétérocyclique (NHC) nucléophile<sup>35</sup>. Les ligands NHC peu volumineux ont conduit à la formation de complexes bis(aminocarbène)<sup>34</sup>, qui montrent peu d'amélioration en terme d'activité comparativement à **C5** en ROMP<sup>36</sup>. 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<sup>37,38,39</sup>, 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 réactivité<sup>40</sup>.

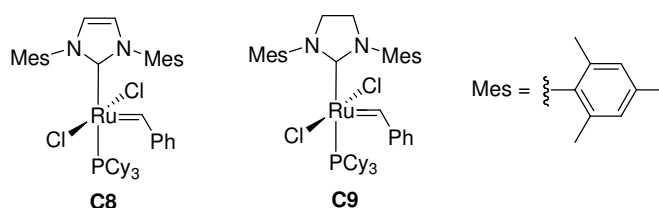


Figure 7 : Catalyseurs de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération insaturé **C8** et saturé **C9**

Dans de nombreux cas, ce nouveau catalyseur **C9** appelé "catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération" s'avère être plus actif que les systèmes au molybdène en ROMP<sup>40</sup> et RCM<sup>41</sup>.

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 RCM<sup>42</sup> et d'hydrosilylation<sup>43</sup> en milieu aqueux.

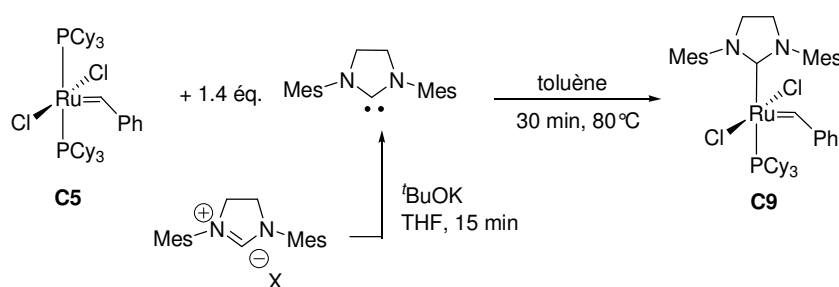


Schéma 4 : Synthèse du Catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération saturé **C9**

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  $\text{BMI.PF}_6$ <sup>44</sup>. Une tendance similaire est observée en présence de faibles quantités de liquide ionique (100 éq. /Ru) dans le milieu.

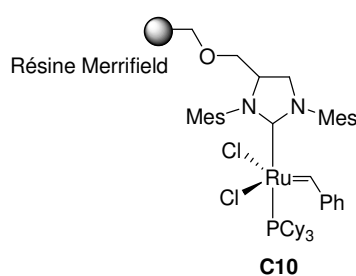
Néanmoins, les catalyseurs de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération, portant un NHC saturé ou insaturé, exposent des activités 100 à 1000 fois supérieures à celle du complexe bisphosphine<sup>39,38,37</sup>.

Les versions supportées de **C9**<sup>45,46</sup> 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 Barrett<sup>47</sup> et de Nolan<sup>48</sup> lorsqu'ils ont utilisé les complexes  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{SIMes})(=\text{CHPh})]$  **C9** et  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IMes})(=\text{CHPh})]$  **C8**, respectivement, à la place de  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$  **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.

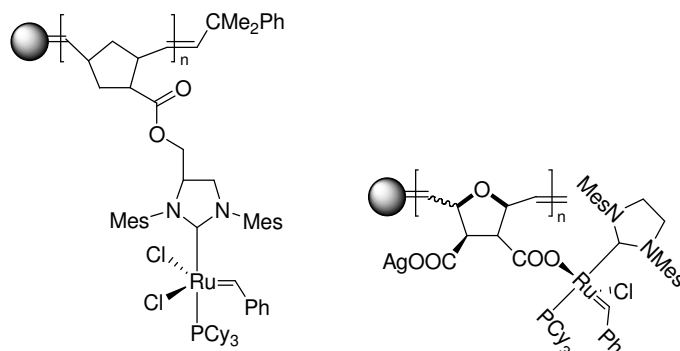
Le 1<sup>er</sup> catalyseur à base de ruthénium immobilisé par le carbène N-hétérocyclique (Figure 8) a été décrit par Blechert et *al.*<sup>49</sup>.



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

**C10** réalise avec succès les réactions de RCM et de métathèse d'énynes<sup>50</sup>. 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<sup>ème</sup> génération immobilisé sur un support monolithique

La stabilité et l'activité de ces systèmes immobilisés<sup>51,52</sup> 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 chaînes<sup>26</sup> 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.

Fürstner<sup>53</sup> 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 RCM<sup>54</sup>. De plus, la perte du catalyseur dans le milieu réactionnel est plus faible (< 85 ng g<sup>-1</sup>).





Une procédure plus efficace<sup>58</sup> 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-X<sup>59</sup>. 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, Yao<sup>60</sup> et Lamaty<sup>61</sup> ont décrit le greffage du système robuste **C15** à une chaîne poly(éthylène glycole) pour des réactions de RCM.

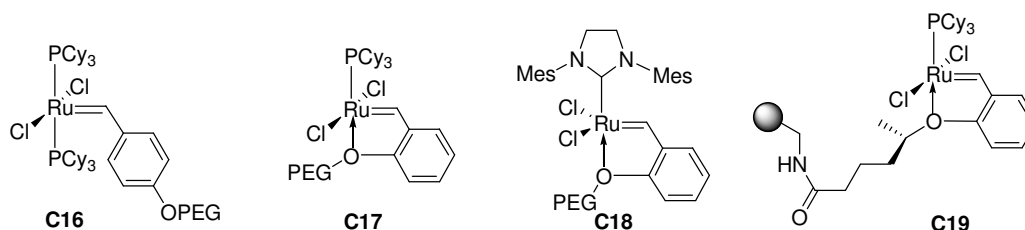
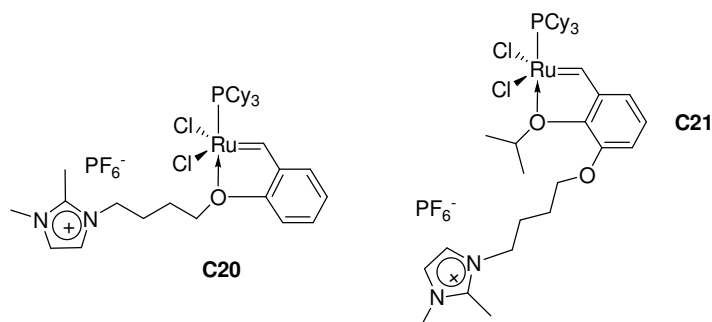


Figure 12 : Complexes immobilisés par un polymère

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.*<sup>62</sup> 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**<sup>63</sup> pour des applications dans les liquides ioniques (Figure 13).



**Figure 13 :** Catalyseurs de type Hoveyda ioniques de Thurier

Dans le BMI.PF<sub>6</sub> pur, ces systèmes sont faiblement recyclés. La déstabilisation du catalyseur peut être expliquée par le remplacement de l'isopropyl-éther par une chaîne n-alkyle éthérée dans **C20**<sup>64</sup> ou par l'addition d'*ortho*-substituants dans **C21**.

Ces deux systèmes ont été également étudiés en éthénolyse de l'oléate de méthyle<sup>65</sup>, notre réaction cible. Dans les conditions optimales : à 20°C, avec 5 mol % de catalyseur dans le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (BMI.NTf<sub>2</sub>), 38% de conversion sont observés avec **C20**. Le catalyseur **C21** mène à 89% des produits désirés sans trace de sous produits.

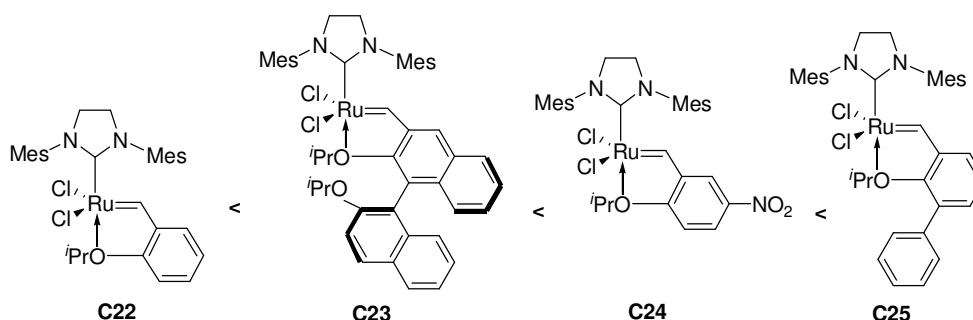
De façon surprenante, le recyclage du complexe neutre d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération **C15** permet d'atteindre une conversion de 85% après le 3<sup>ème</sup> cycle alors que les tentatives de recyclage de **C21** ont échouées.

Il apparaît donc, que le caractère ionique des complexes ne permet pas, à lui seul, son recyclage dans les liquides ioniques. La stabilité des systèmes doit jouer un rôle important dans leur réactivité en catalyse biphasique.

#### II.2.4 Le catalyseur d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération

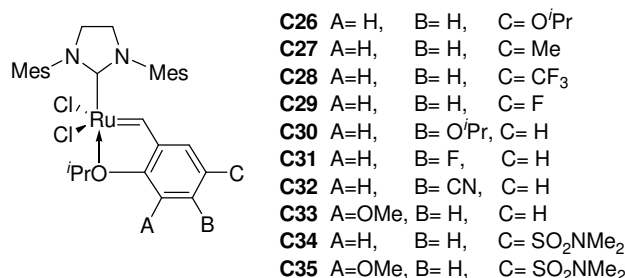
Hoveyda a substitué de la même façon la phosphine du Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération par l'isopropoxystyrène<sup>66</sup>. Le complexe **C22** obtenu est également récupérable par chromatographie. Il s'avère très actif en RCM pour la formation d'alcènes tri-substitués et en CM<sup>67</sup> d'oléfines électrodéficientes.

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 benzylidène<sup>68</sup>. L'encombrement stérique proche de la partie chélate<sup>69,70</sup> et l'introduction de substituants électroattracteurs<sup>71,64,72</sup> 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 diallyltosylamine<sup>72</sup>, 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 benzylidène ou du groupement isopropoxy mène à des réactions rapides, l'électrodensité de Ru=CH étant le facteur dominant<sup>73</sup>. 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 benzylidène<sup>74</sup>. 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-hétéroarylsulfonyle) sont plus actifs en RCM (Schéma 5) que les catalyseurs de Grubbs, d'Hoveyda et du système nitro **C24** de Grela.

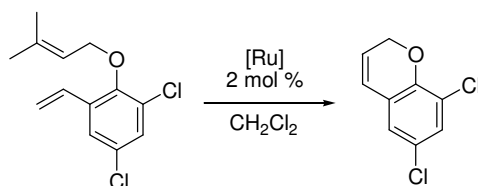


Schéma 5 : RCM de substrat électrodéficient et encombré

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 instables<sup>75</sup>.

Les systèmes du type Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération ont été souvent supportés grâce à leur excellente stabilité<sup>76</sup>. Les méthodologies utilisées pour l'immobilisation de **C9** et **C22** ont été employées pour la préparation des analogues supportés de **C22**<sup>77,45,46</sup> (Figure 16) par le NHC ou le ligand styrène.

Les complexes greffés sur silice ont montré de bonnes activités après les recyclages<sup>78,79</sup>. 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.

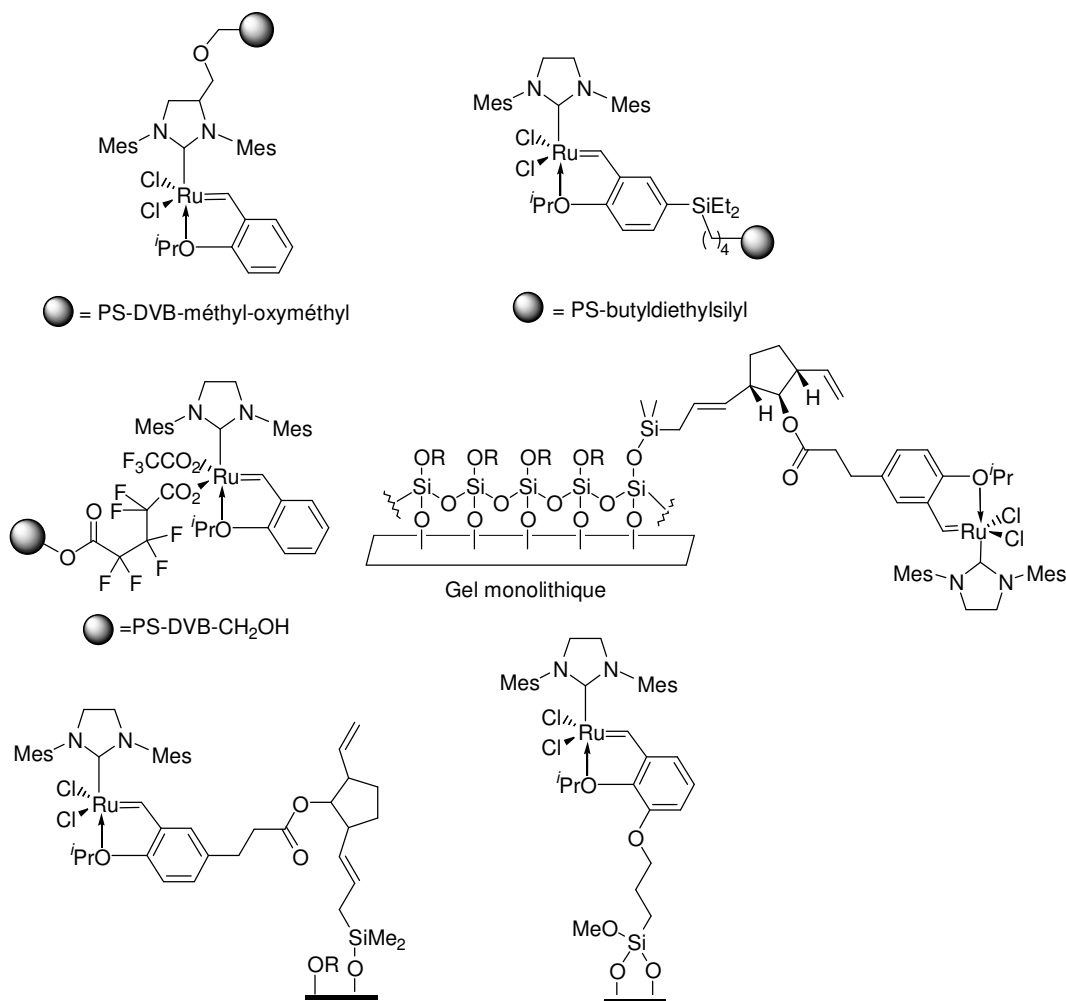


Figure 16 : Exemples de complexes d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération immobilisés

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 pureté<sup>80</sup>.

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

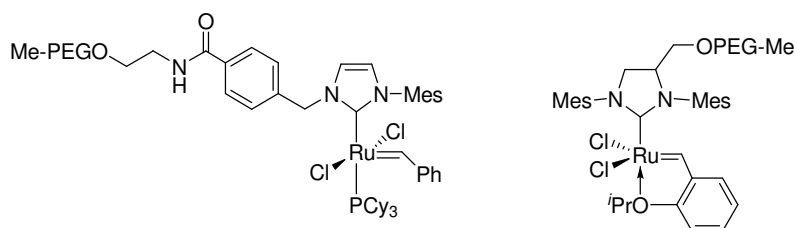


Figure 17 : Catalyseurs solubilisés dans l'eau par des groupements PEG

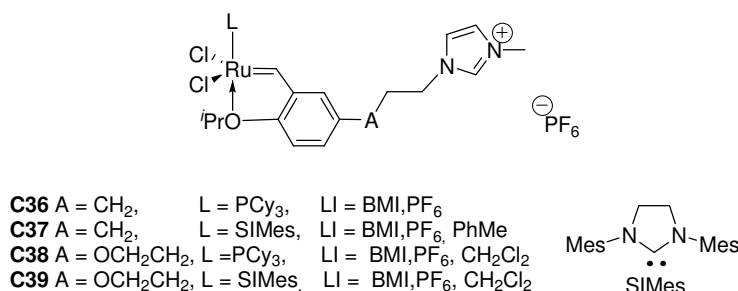
Une étude de Bannwarth<sup>82</sup> a comparé les performances de **C22** attaché par une liaison amide à 4 supports solides différents (matériau silice hybride, Hypogel 400 : polystyrène portant des unités oligo(éthylène glycol) à faible poids moléculaire, PEGA: poly(acrylamide) inter-espacé par du 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**<sup>83</sup>. L'introduction de groupements ammonium quaternaires électroattracteurs n'active pas uniquement, électroniquement, le catalyseur mais tend également à le rendre plus hydrophile<sup>84</sup>. Ces systèmes ont été étudiés pour des réactions de ROMP, RCM et CM de nombreux substrats dans l'eau et en milieu alcoolique<sup>85</sup>.

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 Yao<sup>86</sup>, Guillemin<sup>87</sup> et de Mauduit<sup>88</sup> se sont focalisées sur le développement de catalyseurs solubles dans les liquides ioniques. Ils ont fonctionnalisé le groupement benzylidène du complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération par une chaîne alkyle imidazolium puis évalué la possibilité de recycler ces catalyseurs pour la RCM de la *N,N*-diallytosylamine (Figure 18).

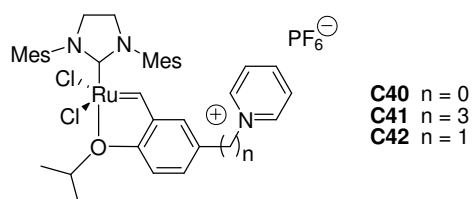
Les complexes ioniques **C37** et **C39** (5 mol % Ru) ont pu être recyclés une dizaine de fois avec une conversion supérieure à 95% en RCM de diènes. Les autres systèmes sont également actifs après plusieurs cycles en dépit d'une légère diminution de l'activité.



**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 imidazolium<sup>89</sup>. Le *tag* pyridinium est attaché à l'espèce benzylidène de l'Hoveyda 2<sup>ème</sup> génération.



**Figure 19** : Catalyseurs pyridinium

Le catalyseur pyridinium activé **C40** est de loin le catalyseur fonctionnalisé qui réagit le plus rapidement en RCM<sup>90</sup> 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 coordinant. Par ailleurs, l'introduction d'un *spacer* méthylène **C42** entre le *tag* ionique et le benzylidène 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 alkyldène dans le complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> 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<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> 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.

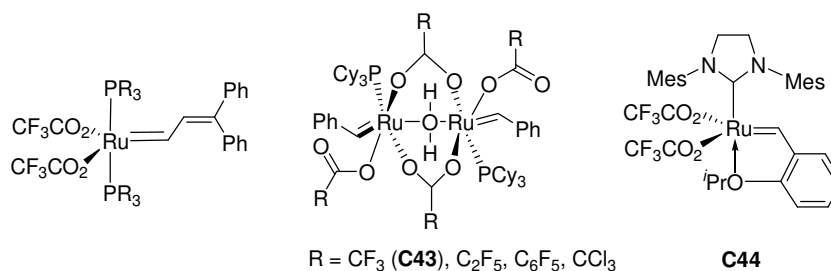
Nous allons aborder dans les paragraphes suivants, les nombreuses variations structurales qui ont été ensuite réalisées sur les complexes de Grubbs et d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> génération dans le but d'accroître leurs performances catalytiques<sup>91,92,93</sup>.

## 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 électroattracteurs<sup>12</sup>. Cependant, en rendant le centre métallique plus électrophile, comme l'avait fait Schrock, il n'améliore pas l'activité pour la métathèse d'oléfines acyloxy.

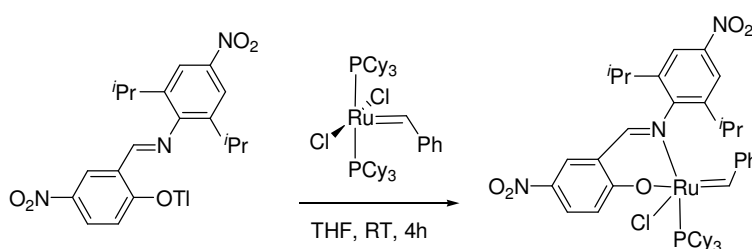


**Figure 20** : Complexes portant des ligands carboxylates fluorés

Mol a également substitué les chlorures du complexe **C5** par des carboxylates<sup>94</sup>. Tandis que les dimères (R= CF<sub>3</sub> (**C43**), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) sont actifs en homométathèse de l'oléate de méthyle, le complexe contenant le ligand C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>, 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<sup>ème</sup> 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 décrite<sup>95</sup>. Ils sont préparés à partir de sels d'argent<sup>96</sup> ou de thallium de l'aryloxy en présence du complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération.

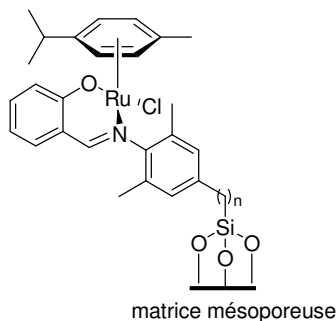


**Schéma 6** : Utilisation de ligands base de Schiff

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<sup>97,98</sup>.

Des complexes très robustes portant à la fois un ligand bidentate salicylaldimine et un carbène NHC ont été également préparés<sup>99</sup> pour améliorer la réactivité des analogues phosphines.

Verpoort a immobilisé le complexe Ru-arène-base de Schiff<sup>97</sup> sur une matrice mésoporeuse<sup>100</sup> 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.

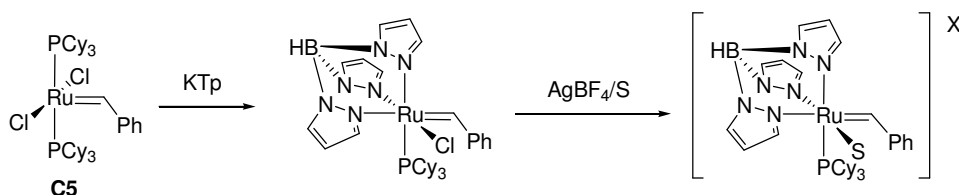


**Figure 21** : Catalyseur base de Schiff supporté sur MCM-41

Herrmann a synthétisé des complexes possédant un ligand alkoxy lié à une pyridine<sup>101</sup> 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'isomérisation<sup>102</sup>.

Une série de Ru-alkylidène neutre et cationique contenant un ligand tris(pyrazolyl)borate (Tp) a été décrite<sup>103</sup>. Tp stabilise fortement les métaux de transition de gauche, il est considéré comme un ligand L<sub>2</sub>X.



**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 AlCl<sub>3</sub>.

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

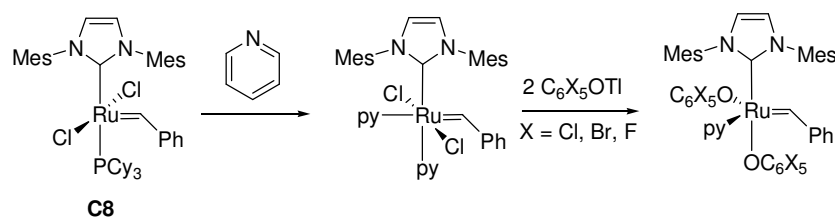


Schéma 8 : Utilisation de ligands aryloxy

### 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 ioniques<sup>109</sup>.

Ils sont préparés à partir de [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>2</sub> (Schéma 9) en deux ou trois étapes, selon le contre ion souhaité<sup>110</sup>. La réaction du métal avec un alcool propargylique conduit à la formation de l'allénylidène.

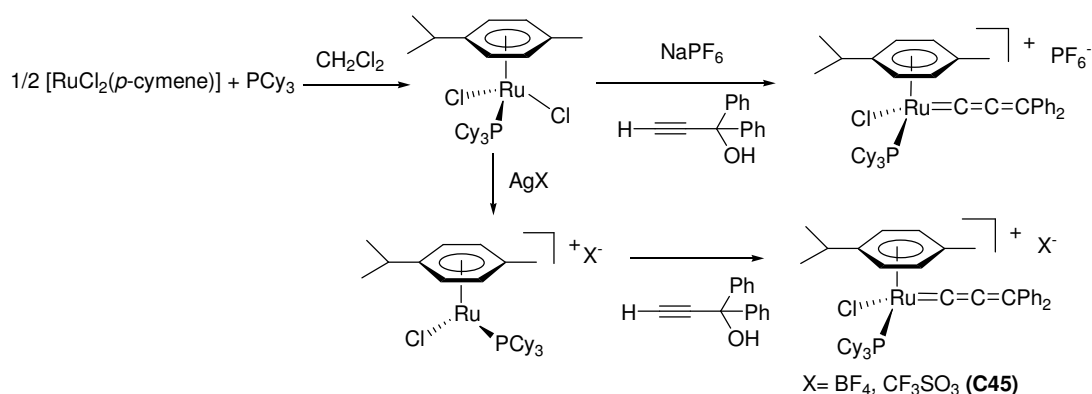


Schéma 9 : Synthèse des systèmes ruthénium allénylidène cationiques

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 Lewis<sup>110</sup> ou l'irradiation UV<sup>111</sup> ont permis d'atteindre avec ces précurseurs une activité comparable à celle de **C5**.

Des recherches<sup>112</sup> 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).

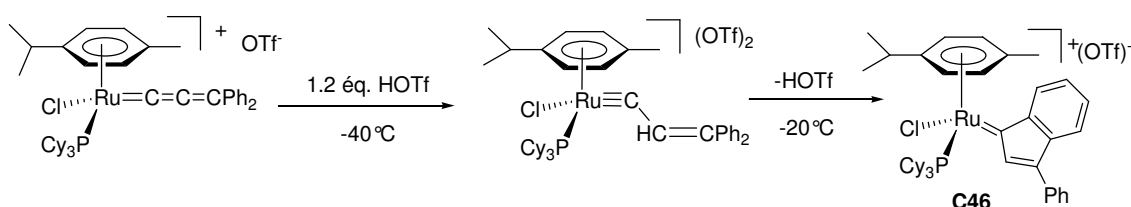


Schéma 10 : Synthèse du ruthénium indénylidène

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*-cymène<sup>113</sup>.

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 coordination<sup>113</sup>. 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 <sup>1</sup>H et chromatographie en phase gaz. La décooordination du ligand η<sup>6</sup>-arène génère une espèce insaturée à 12 électrons qui peut être stabilisée par l'anion triflate coordonnant (Schéma 11).

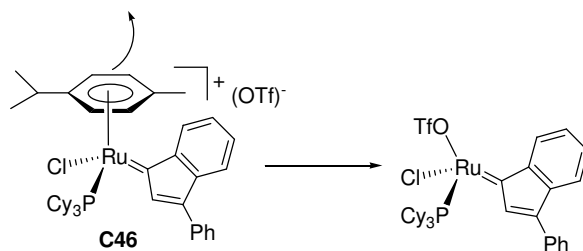


Schéma 11 : Formation de l'espèce active

Ces précurseurs font la RCM dans les liquides ioniques 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMI.X avec  $X = PF_6, OTf, BF_4$ ), grâce à leur nature cationique qui les rendent parfaitement solubles<sup>114</sup>. 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 RCM<sup>115</sup>. La version immobilisée peut être recyclée au moins 3 fois sans perte d'activité.

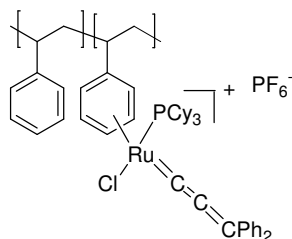


Figure 22 : Catalyseur allénylidène supporté sur PS

Depuis quelques années, le groupe de Nolan travaille intensivement avec le carbène indénylidène<sup>116,117</sup>. Ils ont proposé une grande variété de nouveaux complexes, particulièrement pour la RCM<sup>118</sup> et la métathèse d'enyne.

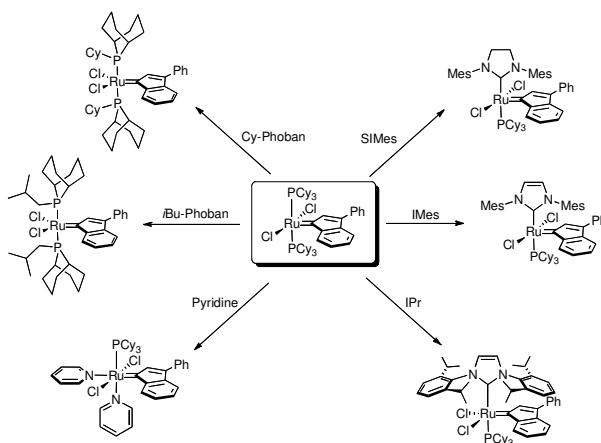


Figure 23 : Les complexes Ru-indénylidènes

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 rapide<sup>119</sup>. 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&D<sup>120</sup>. Ici, un ligand très basique, le 2-phosphabicyclononane (phobane), semblable à celui employé en hydroformylation<sup>121</sup>, a été utilisé pour maximiser l'encombrement stérique autour du centre métallique.

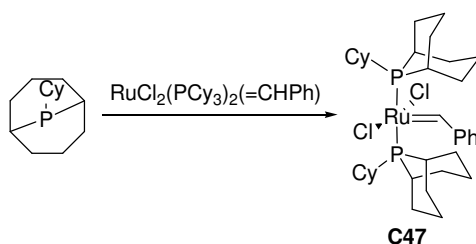


Schéma 12 : Catalyseur Phobcat de Sasol

**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.<sup>122</sup> 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).

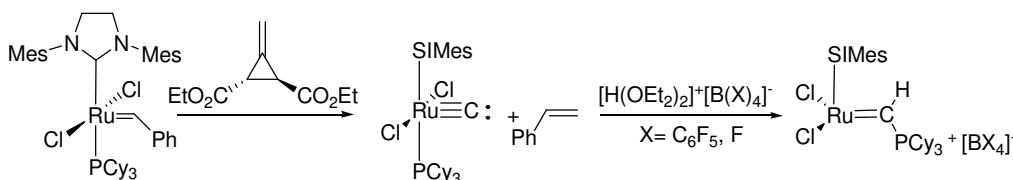


Schéma 13 : Synthèse du ruthénium phosphonium

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 métallacyclobutane<sup>123</sup> est donc un intermédiaire réactionnel et non un état de transition. En revanche, les complexes de 1<sup>ère</sup> génération portant une phosphine à la place du carbène SIMes, ne forment pas de métallacyclobutanes suffisamment stables pour être analysés.

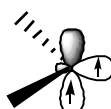
Ce composé mène à de meilleurs résultats que **C9** et **C22** en éthénolyse de l'oléate de méthyle<sup>124</sup> dans les mêmes conditions grâce à l'absence de phosphine ou d'espèce chélate sur le précurseur. Par ailleurs, l'analogue portant un ligand carbène aminoalkyle cyclique<sup>125,126</sup> est 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 recycler<sup>127</sup>, l'emploi de carbènes chiraux<sup>128</sup> pour des réactions organiques asymétriques<sup>129</sup>.

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  $\sigma$  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 Bertrand<sup>130</sup>.

La synthèse de carbènes stables<sup>131</sup> 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 croître<sup>132</sup> et les chimistes sont sans cesse à la recherche de nouveaux modèles de carbènes stables pour des applications en synthèse organique<sup>133</sup>, métathèse catalysée par le ruthénium<sup>45,117</sup> et des réactions de couplage croisée en présence de palladium<sup>134</sup>.

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)<sup>135</sup>

Depuis leur apparition<sup>136</sup>, les NHC sont comparés aux phosphines à cause de leur encombrement particulier et leur caractère  $\sigma$ -donneur. Plusieurs revues récentes retracent les nombreuses utilisations des NHC<sup>184</sup>, notamment complexés au ruthénium<sup>45,137,138</sup>.

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

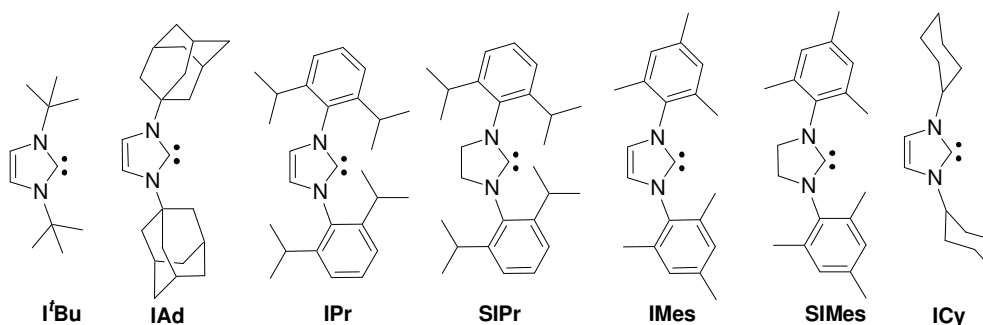


Figure 24 : Les ligands NHC usuels et leurs noms triviaux

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.

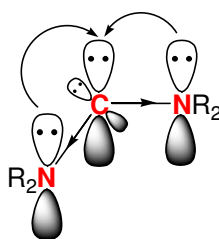


Figure 25 : Effet électronique du diaminocarbène

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  $\sigma$ -donation, la  $\pi$ -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  $\pi$  donation N $\rightarrow$ C. Le caractère  $\pi$  accepteur des diamminocarbènes 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 tertiaires<sup>139</sup>. 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, W<sup>140</sup> 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 nickel<sup>141</sup>. 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 CO<sup>142</sup>.

**Tableau 2 :** Comparaison des fréquences d'absorption CO des complexes [IrCl(L)(CO) $_2$ ] dans le CH $_2$ Cl $_2$ <sup>142</sup>

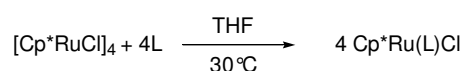
Ligand	vCO (cm $^{-1}$ )		$\Delta$ vCO (cm $^{-1}$ )
	A $_1$	E	
PPh $_3$	2085	2002	2043.5
P $^i$ PR $_3$	2077	1986	2031.5
PCy $_3$	2072	1984	2028
IMes	2066.4	1979.8	2023.1
SIMes	2068	1981.2	2024.6
IPr	2066.8	1981	2023.9
SIPr	2068	1981.8	2024.9
I $^i$ Bu	2064.6	1980	2022.3

En examinant les  $\nu_{\text{CO}}$  des complexes Ir-NHC, nous observons une différence importante entre les NHC et les phosphines.  $\nu_{\text{CO}}$  correspondant à la phosphine la plus basique ( $\text{PCy}_3$ ) est plus élevée que celle des NHC, l'écart étant de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

De simples modifications du noyau imidazole altèrent les propriétés électroniques des NHC. Comme attendu, les NHC substitués par des alkyles ( $\text{I}^t\text{Bu}$ ) 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 DFT<sup>143</sup> sont en adéquation avec les calculs expérimentaux. Pourtant, l'efficacité supérieure du complexe Ru-SIMes est souvent attribuée à son caractère  $\sigma$ -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  $\pi$  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  $\text{Cp}^*\text{RuCl}$ <sup>144</sup>.



**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)
$\text{P}^i\text{PR}_3$	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{PR}_3)\text{Cl}$	37.4	9.4
$\text{PCy}_3$	$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$	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

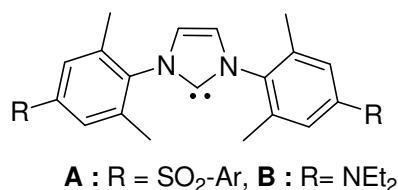
La comparaison des enthalpies relatives des carbènes N-hétérocycliques avec celles des phosphines classiques a également démontré la basicité supérieure des NHC, qui se lient donc plus fortement au ruthénium. La différence d'énergie dissociative de liaison est faible entre

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 NHC<sup>145</sup>. 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<sup>ème</sup> génération<sup>146</sup>. Ils ont révélé que les NHC ne sont pas exclusivement  $\sigma$ -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  $\Delta E$  : différence entre les potentiels anodiques et cathodiques.

Ligand	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)
PCy <sub>3</sub>	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  $\sigma$ -donneurs, bien que les différences semblent être faibles. Si l'on considère le caractère plus électrodonneur des atomes de carbones sp<sup>3</sup> par rapport aux carbones sp<sup>2</sup> 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 PCy<sub>3</sub>; tandis que le ligand substitué par un groupement NEt<sub>2</sub> avec un encombrement similaire montre des potentiels rédox plus cathodiques, donc une augmentation du caractère donneur du NHC.

Une étude récente par EXAFS<sup>147</sup> réalisée par Kennepohl et *al.* tend à nuancer le caractère meilleur  $\sigma$ -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 conclu que les NHC sont de plus pauvres donateurs 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 [RuCl<sub>2</sub>L(=CH-PCy<sub>3</sub><sup>+</sup>)], doit jouer un rôle important dans la définition des réactivités relatives.

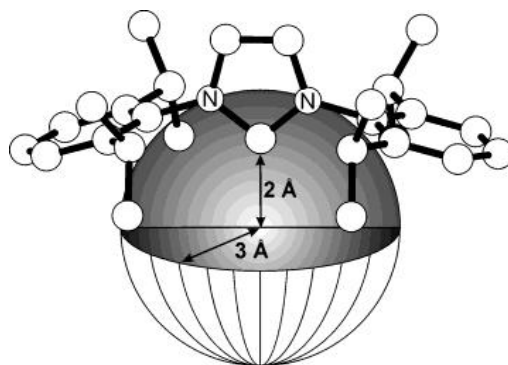
D'un autre côté, l'encombrement stérique apporté par les substituants, doit avoir également une importance cruciale. L'effet stérique pourrait notamment expliquer les performances de certains systèmes catalytiques.

#### ➤ Propriétés stériques

La structure des NHC est habituellement élucidée par diffraction aux rayons X. Les angles observés du centre carbénique (100-110°) correspondent à ceux des carbènes singulets. De nombreuses études *ab initio*<sup>148</sup> 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 expérimentalement<sup>131</sup>.

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<sup>149</sup>. La longueur de liaison Ir-C<sub>NHC</sub> 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<sub>SIPr</sub> est plus courte (2.071 Å) si la version est saturée que pour l'analogue insaturé Ir-C<sub>IPr</sub> (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 PR<sub>3</sub>. C'est pourquoi, Nolan a quantifié les facteurs stériques par %V<sub>Bur</sub>, correspondant au volume d'une sphère centrée sur le métal, occupé par les atomes du NHC<sup>143</sup>. 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<sub>Bur</sub> par le ligand*

Ligand	% V <sub>Bur</sub>	Ligand	% V <sub>Bur</sub>
PCy <sub>3</sub>	32	P <sup>t</sup> PR <sub>3</sub>	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-PR<sub>3</sub>. Les NHC sont généralement décrits comme des ligands meilleurs  $\sigma$ -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.

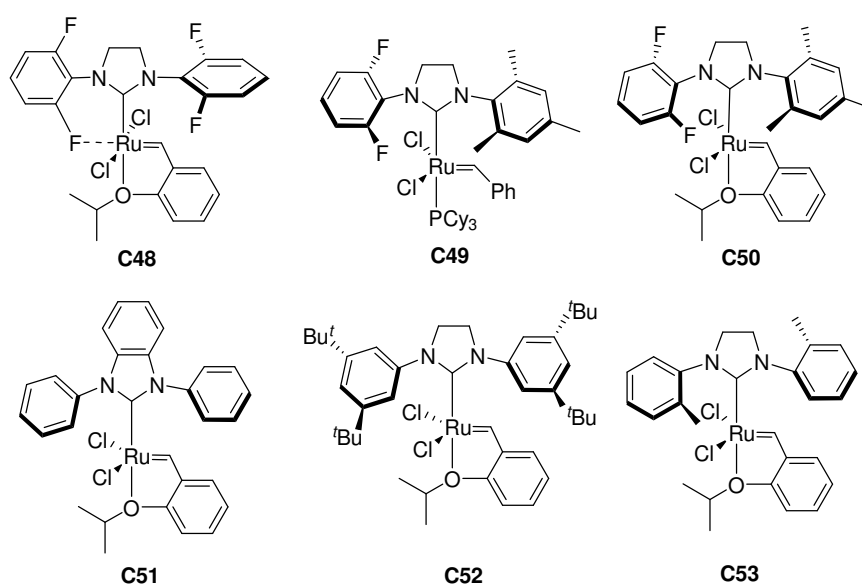


Figure 27 : Nouveaux catalyseurs Ru-NHC

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

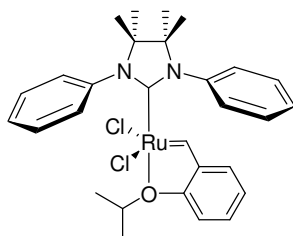
Dans un premier temps, le complexe portant un NHC non symétrique a été synthétisé. La présence d'atomes de fluor en *ortho* du carbène N-hétérocycle altère profondément les performances catalytiques. L'efficacité est attribuée à une interaction Ru-F, décelée par DRX, qui réduit l'énergie d'activation de la dissociation de la phosphine. Contrairement à **C48**, **C49** et **C50**<sup>150</sup> 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<sup>151,152</sup>.

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 encombrées<sup>151</sup>. 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**<sup>153,154,155,156</sup> 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.

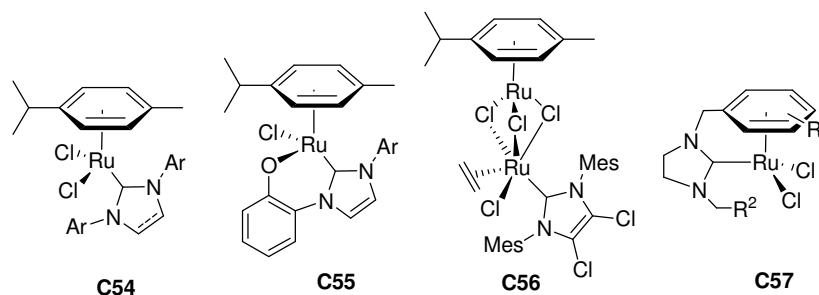


Figure 29 : Complexes arènes-NHC

Des complexes substitués non symétriques ( $n = 1,2,4$ ), possédant la capacité unique de faire la métathèse avec leur propre ligand ont été préparés<sup>157</sup>. 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.

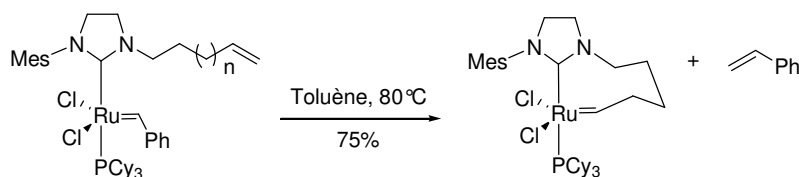


Figure 30 : Complexe de Fürsnter

Très récemment Collins a publié la synthèse et l'application en métathèse énantiosélective<sup>158,159</sup> 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.

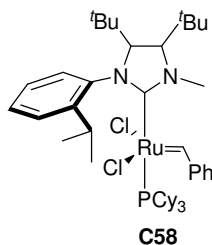
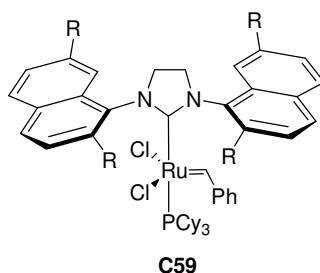


Figure 31 : Complexe de Collins chiral

L'introduction d'unités naphtyles sur les chaînes latérales du NHC<sup>160</sup> rend les catalyseurs plus actifs vis-à-vis de la RCM de diènes classiques. Le nouveau complexe **C59** (R = <sup>i</sup>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 rhodium<sup>161</sup>. 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  $\sigma$ -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 chaînons<sup>162</sup> sur le complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> 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 <sup>t</sup>BuOK dans différentes conditions; le carbène a été généré par action de KHMDS dans le toluène à 100°C (Schéma 14).

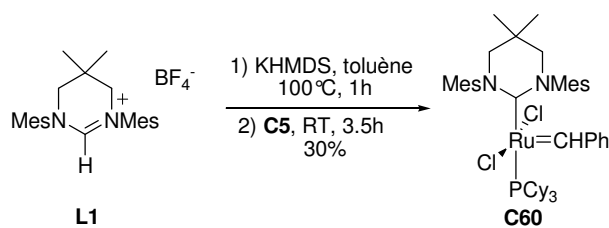


Schéma 14 : Synthèse du complexe Ru-NHC à 6 chaînons

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 chaînons<sup>163</sup> ont été préparés par Buchmeiser et ses collègues. Les versions immobilisées sur des supports polymériques ont été également décrites.

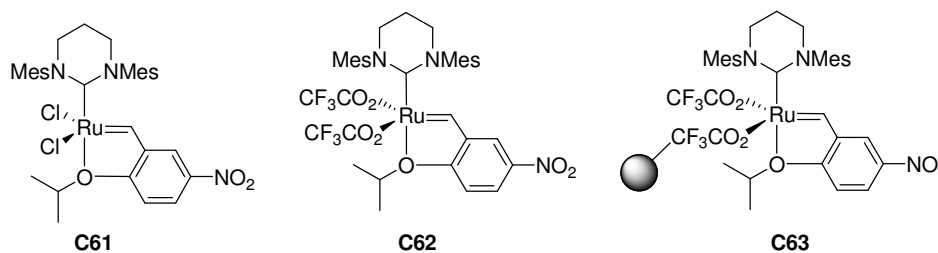
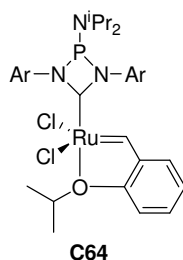


Figure 33 : Complexes du type Hoveyda nitro-substitué portant un NHC à 6 chaînons

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 IR<sup>164</sup>. Les valeurs  $\nu_{CO}$  enregistrées pour le NHC à 6 chaînons sont les plus faibles. De ce fait, ils possèdent un caractère  $\sigma$ -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 rendements<sup>124</sup>. 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 substrat<sup>162</sup>. 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 chaînons<sup>165</sup> 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<sup>ème</sup> génération<sup>166</sup>.



**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  $\nu_{CO}$  indiquent que les carbènes à 4 chaînons sont moins donneurs que l'analogue SIMes, probablement à cause de l'angle carbénique plus incurvé.

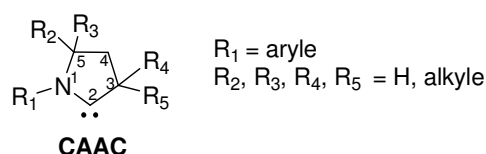
Nous avons vu précédemment que la stabilisation du carbène se fait par des atomes mésomères donneurs. D'autres atomes que l'azote sont donc capable de stabiliser ces espèces. On peut citer par exemple, l'oxygène, le soufre, le silicium et le carbone. En effet, plusieurs études de classification des carbènes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

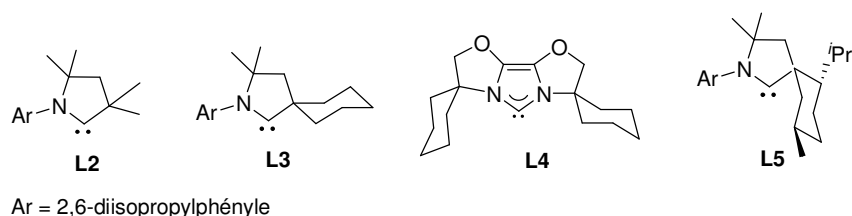
ainsi qu'est apparu la famille des carbènes de type "datif-spectateur". Cette famille de carbènes est représentée par les aminoaryl carbènes, les aminoalkyle carbènes<sup>167</sup> et plus récemment par les phosphinoamino carbènes<sup>168</sup>.

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



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

La présence de l'atome de carbone quaternaire en position- $\alpha$  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

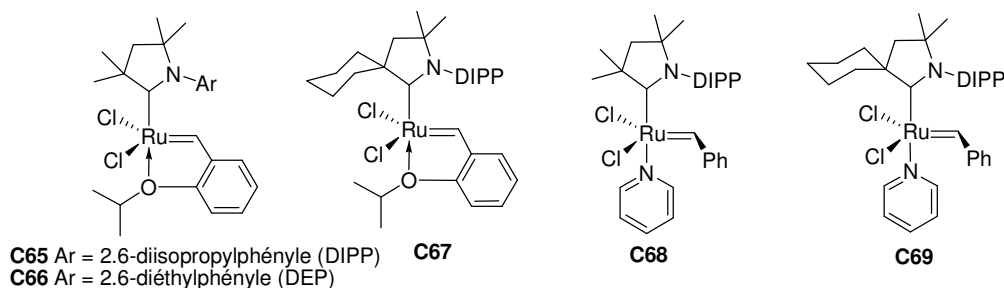
carbone  $\sigma$ -donneur fort fait des CAAC des ligands plus riches électroniquement que les phosphines ou les « NHC classiques ».

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**  $\delta$ = 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 composés<sup>173</sup>. 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  $\sigma$ -donneur que les carbènes N-hétérocycliques et les phosphines. Ils sont également  $\pi$ -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' $\alpha$ -arylation de composés carbonyles<sup>173</sup>.

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 Grubbs<sup>126</sup> a mentionné la synthèse de nouveaux catalyseurs du type Hoveyda et de 3<sup>ème</sup> 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-pyridine<sup>174</sup>.

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 éthénolyse<sup>125</sup>, 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  $\sigma$  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<sup>175,176,177</sup> ont été avancés mais celui proposé par Chauvin<sup>178</sup> 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  $\pi$ -métal carbène<sup>179</sup>.

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.

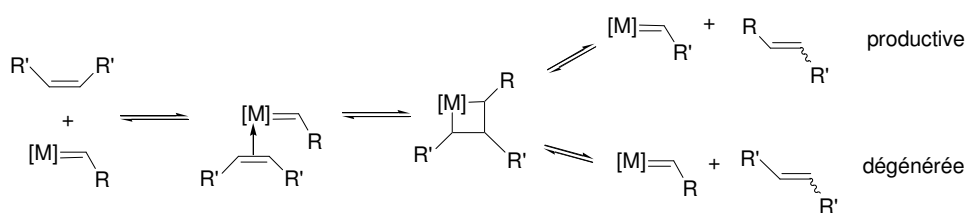


Figure 37 : Mécanisme de Chauvin pour les réactions de métathèse

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<sup>ère</sup> génération

Des études mécanistiques<sup>180,181</sup> 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).

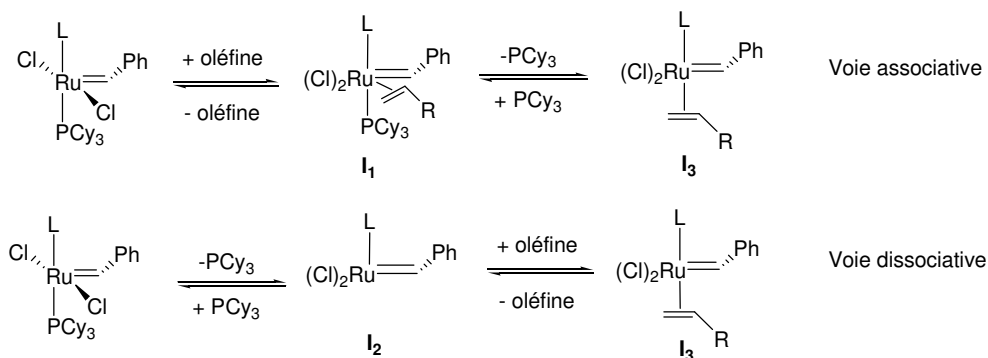


Figure 38 : Mécanismes proposés

Le mécanisme associatif suppose l'addition préalable de l'oléfine conduisant à la formation d'un complexe à 18 électrons hexacoordiné **I**<sub>1</sub> suivie de la dissociation d'une phosphine conduisant à **I**<sub>3</sub>. 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**<sub>2</sub> tétracoordiné comportant 14 électrons. L'addition ultérieure de l'oléfine mène à **I**<sub>3</sub> 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.

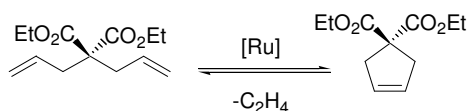


Schéma 15 : Métathèse par fermeture de cycle du DEDAM

Cette première étude a fourni trois informations importantes<sup>181</sup>. Premièrement, l'addition de PCy<sub>3</sub> 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 PCy<sub>3</sub> libre et la voie dissociative représente plus de 95% de l'activité catalytique. Par ailleurs, la RCM a lieu avec une cinétique du 1<sup>er</sup> 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 détail<sup>180</sup>.

Les premières études ont porté sur l'échange dégénéré de la PCy<sub>3</sub> libre et coordonnée. Les analyses en RMN <sup>31</sup>P 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 échange<sup>182</sup>.

De manière anecdotique, la constante d'initiation de nombreux précatalyseurs en RCM a été évaluée par l'IR-thermographique<sup>183</sup> 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 <sup>1</sup>H et UV-visible<sup>182</sup>. 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 PR<sub>3</sub> (ajout de CuCl, HCl) doivent également accentuer la décomposition du catalyseur<sup>25</sup>. 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<sup>ère</sup> génération compatible avec l'ensemble des données expérimentales a été proposé selon le Schéma 16.

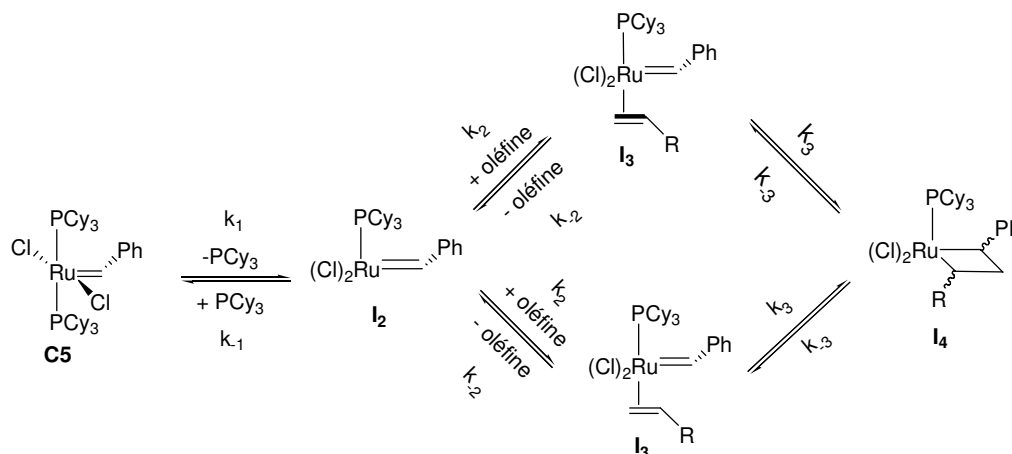


Schéma 16 : Mécanisme global

La première étape correspondant à l'initiation, implique la dissociation d'une phosphine pour fournir l'intermédiaire monophosphine hautement réactif **I<sub>2</sub>**. Bien que cet intermédiaire n'ait pas été observé directement en RMN, **I<sub>2</sub>** a été identifié par spectroscopie de masse en ionisation par électrospray<sup>184</sup>. Dans une seconde étape, la réaction de **I<sub>2</sub>** avec le substrat oléfinique génère le complexe monophosphine/oléfine **I<sub>3</sub>**. Avec des oléfines appropriés (cyclobutènes fonctionnalisés), il a été possible d'isoler et de caractériser cet intermédiaire<sup>185</sup>. Enfin, le couplage de l'oléfine avec l'alkylidène de la sphère de coordination du ruthénium produit le métallacyclobutane **I<sub>4</sub>**.

Un modèle théorique<sup>184</sup> 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 **I<sub>2</sub>** 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  $\sigma$ -donneur faible et un ligand  $\sigma$ -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 diallylmalonate<sup>181</sup> (Figure 39). Les phosphines sont habituellement caractérisées par leurs propriétés électroniques (caractère  $\sigma$ -donneur) et stériques (angle de cône  $\theta$ )<sup>139</sup>. Les  $\text{PR}_3$  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**<sub>3</sub> et le métallacyclobutane **I**<sub>4</sub> au degré d'oxydation (IV). Ainsi, la formation de **I**<sub>4</sub> correspondant à l'étape limitante du cycle catalytique est encouragée.

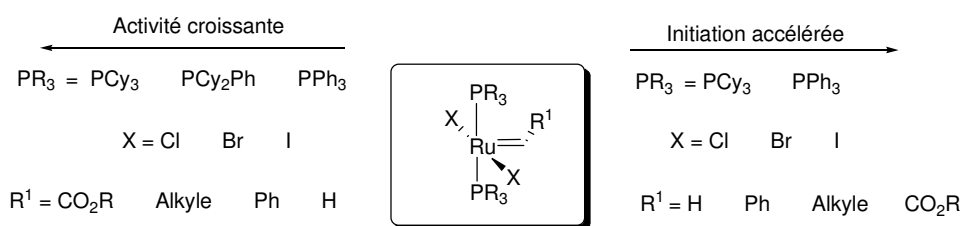
Il semble que le rôle des ligands  $\text{PR}_3$  dans l'activation du précurseur soit principalement électronique<sup>12</sup>. Par exemple, le complexe vinylcarbène **C1** ( $\theta = 145^\circ$ ,  $\text{PPh}_3$ ) est inactif en métathèse d'oléfines acycliques, alors que les catalyseurs portant des phosphines plus encombrées et basiques sont actifs en métathèse du *cis*-2-pentène. Bien que  $\text{PCy}_3$  ( $\theta = 170^\circ$ ) 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  $\text{PCy}_3$  conduit aux meilleures performances comparativement à  $\text{PPh}_3$ .

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**<sub>3</sub>. 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 alkyldène. L'étape d'activation dépend faiblement de l'effet électronique du substituant en *para* du phényle<sup>181</sup>. 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  $\text{PCy}_3$  ( $\theta = 170^\circ$ ) dans  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHR})]$  avec le plus petit et moins électrodonneur  $\text{PPh}_3$  ( $\theta = 145^\circ$ ) résulte en une augmentation de  $k_1$  par un facteur 10. L'affaiblissement de la basicité du ligand phosphine de  $\text{PCy}_3$  ( $\text{pK}_a = 9.7$ ) à  $\text{PPh}_3$  ( $\text{pK}_a = 2.7$ ) 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  $\mathbf{I}_2$  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 électro-négatifs 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  $\text{PR}_3$  en raison de l'amplification de l'encombrement stérique au centre métallique<sup>180</sup>. 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<sup>ère</sup> 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<sup>ère</sup> 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 chlorures<sup>186</sup>.

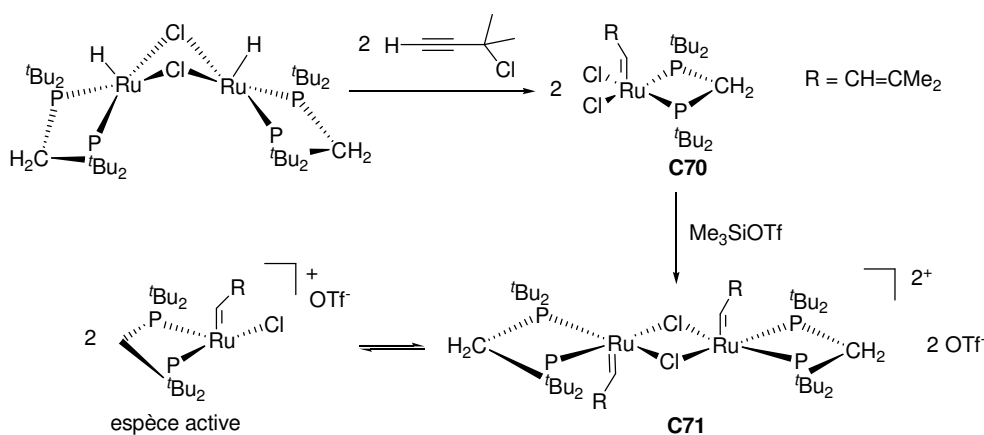


Schéma 17 : Catalyseurs de Hofmann

**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 triméthylsilyltriflate<sup>187</sup>. 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 électrons<sup>188</sup>. 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  $\text{MCl}_2(p\text{-cymène})$  ont été synthétisés à partir de **C5** avec  $\frac{1}{2}$  éq. de  $[\text{MCl}_x\text{L}]_2$ <sup>189</sup>. 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<sup>ème</sup> métal.

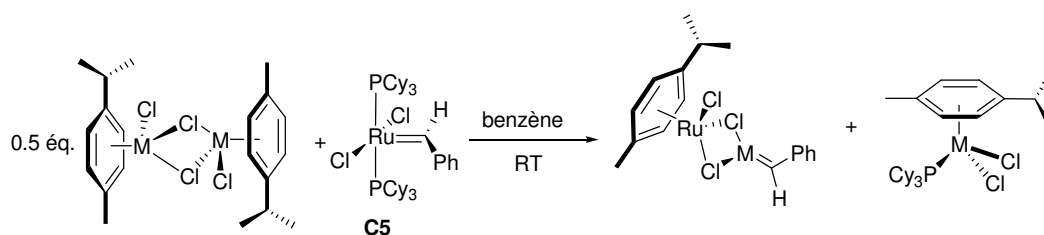


Schéma 18 : Formation des complexes binucléaires

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<sup>er</sup> 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 déclenchée<sup>190</sup>.

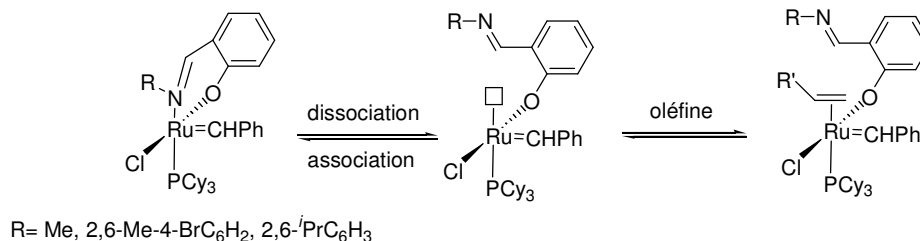


Schéma 19 : Activation des complexes base de Schiff

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 polymères<sup>191</sup>.

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 électrons<sup>192</sup> portant une seule PCy<sub>3</sub> 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.

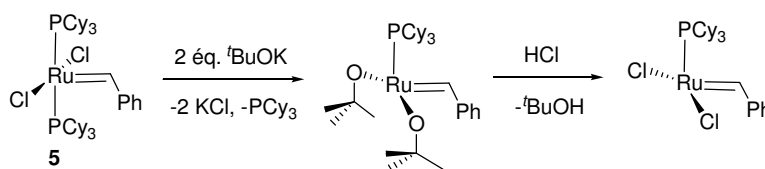


Schéma 20 : Utilisation de ligands alcoolates

Les complexes aryles éther chélatés correspondent à la dernière série de catalyseurs de 1<sup>ère</sup> 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<sup>ère</sup> génération. Cependant, à la différence de son prédécesseur, **C15** est recyclable par chromatographie sur colonne.

Un mécanisme<sup>193</sup> 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.

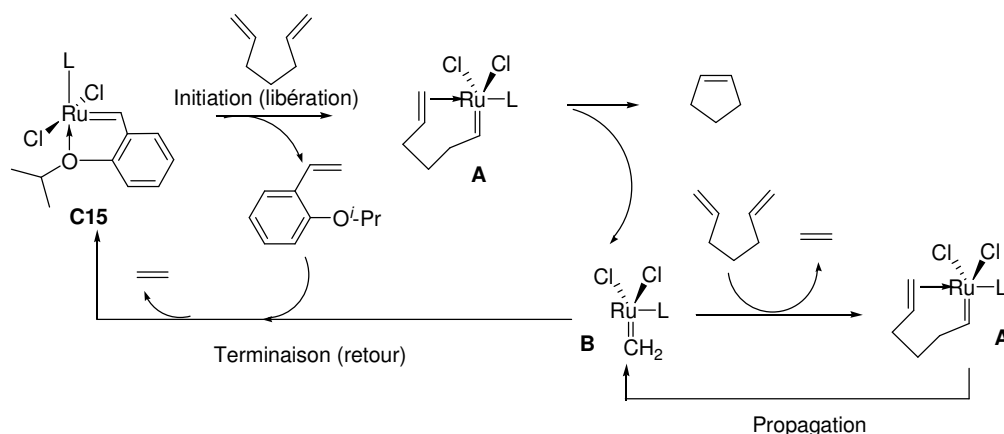


Schéma 21 : Formation de l'espèce active

Hoveyda et Kingsbury ont préparé deux complexes isotopiques immobilisés sur des gels monolithiques. L'analyse de la pureté isotopique des supports par RMN  $^1\text{H}$  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** instable<sup>24</sup>. 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<sup>ème</sup> génération

Dans le but de favoriser la dissociation de la phosphine, le groupe de Grubbs a substitué une phosphine du Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération par un carbène N-hétérocyclique. Ces ligands neutres sont décrits comme d'excellents  $\sigma$ -donneur et de faibles  $\pi$ -accepteur<sup>131,142</sup>.

Bien que **C9** s'avère plus actif que son précurseur **C5**, la substitution de la  $\text{PCy}_3$  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  $\text{PR}_3$  libérée<sup>180</sup>. Des études par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  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  $\sigma$ -donneur relativement aux trialkyles phosphines encouragent la rétrodonation du métal vers l'oléfine<sup>194</sup>. C'est pourquoi, ils ont une bonne affinité vis-à-vis des oléfines  $\pi$ -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 électrodéficente **I4**. Il apparaît que l'étape déterminante du cycle catalytique pour les complexes de 2<sup>ème</sup> génération, correspond à la dissociation de la phosphine alors que celle des catalyseurs de 1<sup>ère</sup> 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<sup>ère</sup> génération ont été observées lors de la modification des ligands. Ces effets sont résumés dans la Figure 40.

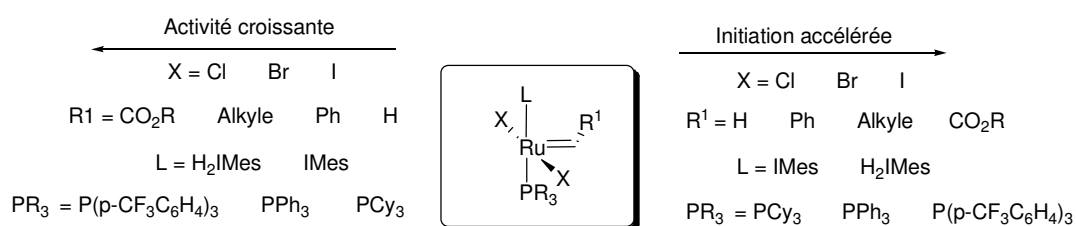


Figure 40 : Effet des ligands

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<sup>ère</sup> 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 initiateurs<sup>195</sup>. 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  $\text{PR}_3$  affecte sa dissociation et sa recoordination mais n'agit pas sur la réaction avec l'oléfine. A moins que la recoordination de la  $\text{PR}_3$  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'imidazol-2-ylidène permet d'accélérer la dissociation de la phosphine via une interaction  $\text{Ru-X}$ <sup>196,150</sup>.

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<sup>117,45</sup> 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 cas<sup>180</sup>. Ces différences sont gouvernées de façon prédominante par le facteur stérique<sup>37</sup>. Effectivement, leurs distributions de volume différentes doit entraîner des variations de l'énergie d'activation nécessaire à la perte de la phosphine<sup>144</sup>.

### III.2.2 Particularités mécanistiques des catalyseurs de 2<sup>ème</sup> génération

L'origine de l'activité unique du complexe complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> 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<sup>ère</sup> génération. Après un cycle catalytique, les complexes de Grubbs et d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> 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<sup>197,198</sup>. La phosphine du Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération **C9** est facilement substituée en présence d'un excès de pyridine via un mécanisme associatif<sup>199</sup>. L'encombrement stérique de la pyridine joue un rôle crucial dans la formation des complexes mono ou bis pyridine<sup>200</sup>. 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 rapide<sup>199</sup>.

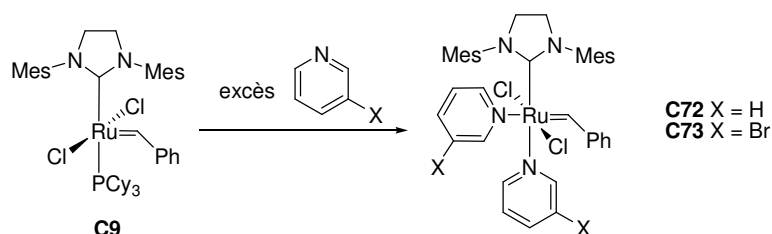
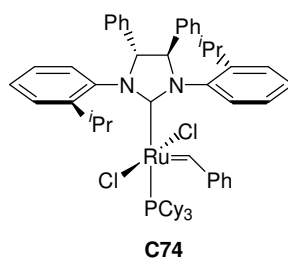


Schéma 22 : Utilisation de ligands labiles

Les taux d'initiation et de décomposition semblent être liés. Ces complexes se décomposent plus vite que les catalyseurs de 2<sup>ème</sup> 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**<sup>40</sup>.



**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%<sup>201</sup>. 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-aryle<sup>202</sup>. D'autres complexes chiraux<sup>158,128,129</sup> 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 **I<sub>3</sub>** pentacoordiné (Schéma 16, page 67) peut être en *cis* ou *trans* de la PCy<sub>3</sub>. 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 PCy<sub>3</sub><sup>184</sup>. La structure, de [Ru(Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>IMes)(η<sup>3</sup>-(CHPh)(CPh)(CPh))] obtenu pendant la métathèse du diphenylacétylène avec le Grubbs II, confirme la géométrie de **I<sub>3</sub>**. Les raisons à la fois stériques et électroniques peuvent expliquer la préférence du chlorure pour la stéréochimie *trans* dans les complexes de



1<sup>ère</sup> génération : i) la position en *cis* du ligand encombré PCy<sub>3</sub> est évitée ; ii) la position en *trans* du carbène qui est  $\sigma$ -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 PCy<sub>3</sub><sup>185</sup>. 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 <sup>1</sup>H du ruthénacyclobutane de symétrie C<sub>2v</sub> obtenu par réaction de **C9** avec 2.2 éq. d'éthylène à -50°C<sup>123,203,204</sup>.

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 DRX<sup>205</sup>. Par la suite, les calculs DFT de l'équipe de Goddard ont clairement démontré l'importance du facteur de solvation sur la stabilité des isomères<sup>206</sup>. L'isomère *cis* est plus stable dans les solvants polaires tel que le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sup>207,208</sup>.

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 ligand<sup>209</sup>. 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<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> génération est plus actif que le catalyseur de 1<sup>ère</sup> 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 PCy<sub>3</sub>. 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  $\sigma$ -donneur que PCy<sub>3</sub> mais également du fait de sa géométrie particulière.

Le complexe d'Hoveyda monophosphine **C15** présente des particularités mécanistiques. Il s'initie plus lentement et se propage plus rapidement que son précurseur bisphosphine, en conséquence de la dissociation moins aisée du plus petit ligand isopropyl aryl éther. Après l'initiation des complexes d'Hoveyda, la réassociation de l'unité alkoxy au centre métallique doit être défavorisée (l'isopropoxystyrène est lié au ruthénium par deux sites). Par ailleurs, l'absence de phosphine entrant en compétition avec l'oléfine, dans le cas du complexe de deuxième génération **C22**, promeut la propagation du catalyseur.

Ces études ont montré que le rôle du ligand anionique est tout aussi important. Ils interviennent notamment, au cours de l'étape de propagation *via* une isomérisation *cis-trans* avant la coordination de l'oléfine. Les anions volumineux comme l'iodure, favorisent l'étape d'initiation en accentuant l'encombrement autour du centre métallique ; alors que la propagation des composés chlorés est plus rapide en raison de leur électronégativité élevée et de leur plus petit rayon atomique qui simplifie l'isomérisation du complexe.

La nature du ligand alkylidène est fondamentale. En effet, les complexes Ru-méthylidène ont une étape d'initiation très lente comparativement à Ru-benzylidène. Plus la pression stérique exercée par le ligand alkylidène est élevée, plus l'initiation est rapide. De plus, ces espèces présentent des activités et stabilités différentes, ce qui suggère qu'ils empruntent des voies de dégradations distinctes.

#### **IV Décomposition des catalyseurs à base de ruthénium**

Les catalyseurs au ruthénium de métathèse d'oléfines sont souvent décrits comme étant tolérants vis à vis des groupes fonctionnels<sup>8</sup>. Cependant, ces systèmes souffrent de leur courte durée de vie dans les conditions de métathèse. Des recherches ont été menées pour comprendre les mécanismes de décomposition des complexes à base de ruthénium. Leur dégradation peut être générée :

- soit par l'inhibition du catalyseur par des impuretés, certains substrats et en métathèse croisée, par le co-réactif,
- soit à cause des conditions d'utilisation des complexes, qui peuvent diminuer leur durée de vie.

#### IV.1 Décomposition induite par les groupements fonctionnels

En dépit de son activité en présence d'eau, d'alcool et d'acide, le catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération **C5**, peut être désactivé par les amines non protégées et les nitriles qui se coordinent fortement au centre métallique<sup>103</sup>.

Les substrats éthers comme l'éthyl-vinyléther peuvent former un carbène de Fischer, inactif en métathèse. Chen a montré que le composé stabilisé par un hétéroatome électrodonneur est très stable, ce qui rend la réaction irréversible<sup>184</sup>. Ces oléfines éthers sont souvent utilisées pour désactiver les catalyseurs de métathèse en fin de réaction.

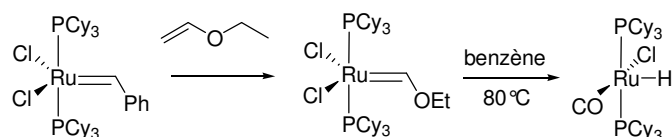


Schéma 23 : Formation et décomposition du carbène de Fischer

Néanmoins, Grubbs a observé la formation d'espèce hydruure carbonylé par décomposition thermique<sup>210</sup> du complexe de Fischer en absence de dihydrogène.

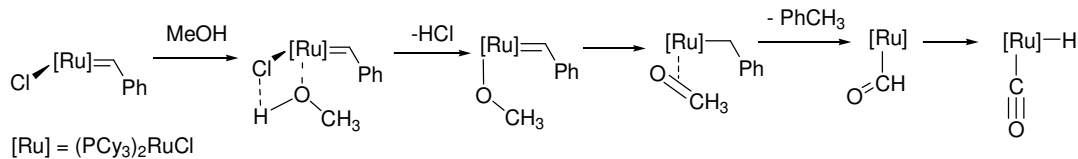
Par ailleurs, **C5** réagit avec H<sub>2</sub> pour former les tautomères ruthénium hydruure<sup>211</sup> [RuCl<sub>2</sub>(H)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et [RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] actifs en hydrogénation. Fogg a également suggéré la formation de [RuHCl(CO)(PCy<sub>3</sub>)]<sup>212</sup> lors de l'hydrogénolyse de **C5** dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH en présence de NEt<sub>3</sub>, probablement généré par décarbonylation du méthanol.

L'addition d'H<sub>2</sub> (1 atm, 25°C) à **C5** mène de façon quantitative à [RuHCl(H<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>213</sup>, autre catalyseur efficace en hydrogénation<sup>214</sup>. L'analogue de 2<sup>ème</sup> génération réalise aussi des réactions tandem de métathèse-hydrogénation<sup>215</sup>.

Mol a ensuite identifié des entités ruthénium-hydrures-carbonylés en faisant réagir les catalyseurs de Grubbs de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> générations avec des alcools primaires aliphatiques<sup>216</sup> ou allyliques<sup>217</sup>.

Les espèces de dégradation formées en présence de méthanol ont été isolées et caractérisées par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P. Elles sont actives en isomérisation et en hydrogénation et sont

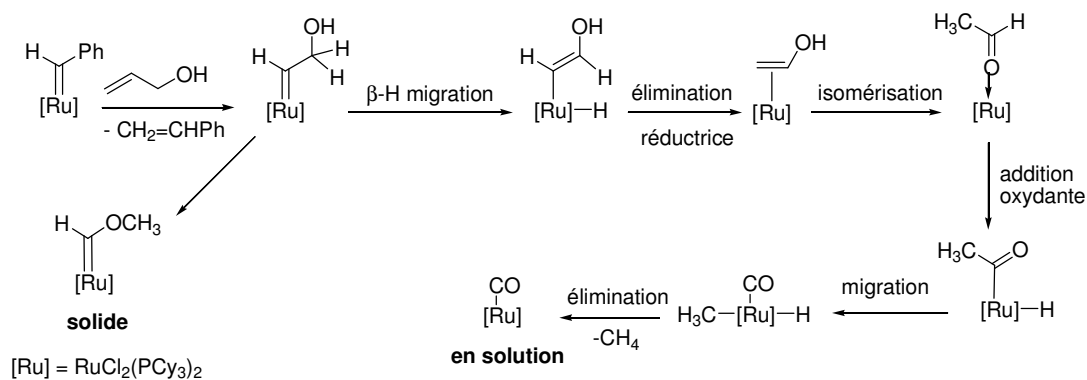
probablement obtenues par déshydrogénation alcoolique suivie d'une décarboxylation, favorisées en milieu basique (Schéma 24).



**Schéma 24 :** Formation d'espèce Ru(H)(CO) en présence d'alcool aliphatique

Le complexe de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération **C9** est transformé en espèces Ru hydrures [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy<sub>3</sub>)(SIMes)] suivant le même mécanisme que **C5**<sup>218</sup>. Ce complexe est plus actif que son équivalent de 1<sup>ère</sup> génération en isomérisation du 1-octène et en hydrogénation. Le deuxième produit de dégradation, [Ru(Cl)(H)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], est obtenu par réaction d'échange entre SIMes et la PCy<sub>3</sub> libre, malgré la forte liaison entre le NHC et le ruthénium.

De façon surprenante en présence d'alcool allylique, deux voies de décomposition ont été mises en évidence par RMN, suivant si la réaction a lieu en solution ou à l'état solide (Schéma 25).



**Schéma 25 :** Formation d'espèces carbonyles en présence d'alcool aliphatique

Bien que les catalyseurs de 1<sup>ère</sup> génération soient stables à l'air à l'état solide, ils se décomposent en solution quand ils sont exposés au dioxygène. De l'oxyde de tricyclohexylphosphine et du benzaldehyde ont été détectés en RMN.

Le complexe de dégradation [RuCl(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Ph)] est un excellent catalyseur d'isomérisation d' $\alpha$ -oléfines et d'hydrogénation. Il résonne à 25.9 ppm en RMN <sup>31</sup>P et une

bande forte à 1894 cm<sup>-1</sup> en IR est observée. Il est probable que le ligand carbène de **C5** soit oxygéné avec la perte simultanée d'HCl pour conduire à [RuC(O)(Ph)Cl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Les complexes de 2<sup>ème</sup> génération sont moins sensibles à l'air, ils réagissent lentement avec l'oxygène. Cependant, ils se décomposent en présence de solvants coordinants non dégazés<sup>218</sup>. Le produit de décomposition majoritaire est un complexe carbonylé [Ru(Cl)(Ph)(CO)(SIMes)(PCy<sub>3</sub>)] qui a un fort pouvoir isomérisant.

Toutefois, notre réaction cible, l'éthénolyse de l'oléate de méthyle n'est pas réalisée dans des solvants alcooliques ou sous air, donc il est peu probable que ces espèces ne se forment pendant la réaction. A moins que les solvants ou le substrat ne soient chargés en oxygène.

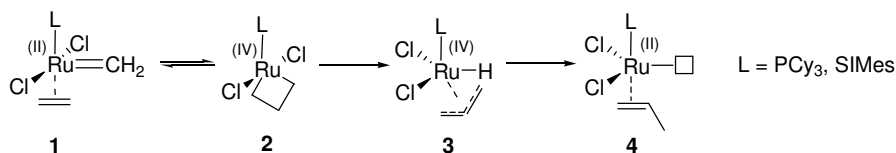
Des études récentes ont confirmé la possibilité du substrat d'induire la décomposition des catalyseurs [Ru(Cl)<sub>2</sub>(L)(PCy<sub>3</sub>)(=CH<sub>2</sub>)], L= PCy<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>IMes dans les conditions d'éthénolyse<sup>219</sup>. En effet, cette réaction de métathèse croisée met en jeu une oléfine linéaire courte, l'éthylène, qui peut favoriser la décomposition du catalyseur.

Au cours de la métathèse, les espèces Ru-alkylidène et Ru-méthylidène, intermédiaires clés sont formés. Ru-méthylidène peut exister en présence d'éthylène ou d'oléfines terminales. De l'autre côté, les espèces Ru-alkylidène sont uniquement produites en présence d'une oléfine interne.

Dans le cadre de notre réaction cible, le catalyseur est en présence à la fois d'un excès d'éthylène et de l'oléate de méthyle, oléfine interne. Donc les deux espèces sont générées au cours du cycle catalytique.

Toutefois, le prétraitement de **C5** avec l'éthylène modifie considérablement son profil d'activité avant la métathèse croisée, alors qu'aucune modification significative de l'efficacité de **C5** n'est observée lorsqu'il est préalablement soumis à un flux de cis-2-butène (oléfine interne)<sup>220</sup>. La diminution du TON dans le premier cas suggère que l'éthylène favorise la dégradation de **C5**. Nous devons donc nous attendre à une réduction de l'activité catalytique des complexes en éthénolyse de l'oléate de méthyle, due à leur dégradation accélérée.

En effet, Sasol Technology<sup>221</sup> a montré que l'éthylène peut induire la décomposition des espèces méthylidènes via un transfert  $\beta$ -hydrure du ruthénacyclobutane (Schéma 26), déterminée par DFT, et qui a été confirmée expérimentalement.



**Schéma 26 :** Mécanisme de décomposition de Ru-méthylidène

La formation des espèces Ru(IV) allyl-hydrure **3** à partir du ruthénacyclobutane **2** doit être en compétition avec la séquence de métathèse conventionnelle (**1** $\leftrightarrow$ **2**). L'élimination réductrice doit induire le transfert de l'hydrure dans **3**, à la position terminale du fragment allylique, résultant en l'espèce insaturée **4**, inactive en métathèse (Schéma 26).

Les expériences de self-métathèse d'éthylène en présence des complexes méthylidènes **1** à 40°C dans le C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> pendant 16h, ont révélé la formation majoritaire de propylène par RMN et CPG. L'espèce méthylidène de 1<sup>ère</sup> génération disparaît complètement après 16h alors que uniquement 38% de l'espèce initiale [Cl<sub>2</sub>(NHC)Ru=CH<sub>2</sub>] s'est décomposée. Ces observations démontrent la meilleure stabilité du complexe méthylidène de 2<sup>ème</sup> génération. Cependant, le composé phosphine issu de la décomposition n'a pas été caractérisé.

L'équipe de Grubbs a réexaminé cette réaction et a confirmé la présence de CH<sub>3</sub>PCy<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> grâce à ses signaux caractéristiques en RMN<sup>219</sup>. L'étude de la décomposition d'une série de catalyseurs à base de ruthénium a révélé que l'ensemble des complexes [Ru(Cl)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)(L)=(=CH<sub>2</sub>)] génère les sels méthyolphosphonium selon le mécanisme illustré sur le Schéma 30.

Le complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération **C22** qui fait partie des complexes de métathèse à base de ruthénium les plus stables, forme sous atmosphère d'éthylène, des espèces hydrures non identifiées. Ces espèces peuvent être responsables des réactions d'isomérisation d'oléfines catalysée par **C22**<sup>222</sup>.

Les tentatives de préparation du complexe méthylidène dérivant du système de 3<sup>ème</sup> génération bispyridine **C72** ont échoué, probablement en raison de sa rapide décomposition.

Néanmoins, un nouveau complexe tris(pyridine)  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{NC}_5\text{H}_5)_3]$  a été isolé suite à la réaction de **C72** avec l'éthylène. Le co-produit est une fois de plus,  $\text{CH}_3\text{PCy}_3^+\text{Cl}^-$ .

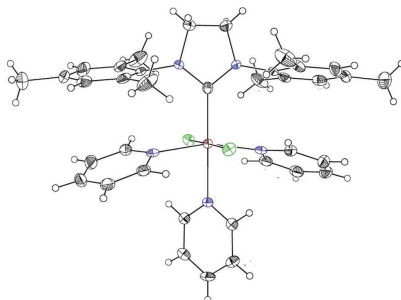


Schéma 27 : Structure du complexe tris(pyridine)

Le complexe de Piers (Schéma 13, page 45) produit sous éthylène un sel vinylphosphonium et l'espèce ruthénacyclobutane qui est stable en dessous de  $-25^\circ\text{C}$ <sup>223</sup>. Au-delà de cette température, il se décompose via un mécanisme non élucidé, menant à la formation majoritaire du propylène.

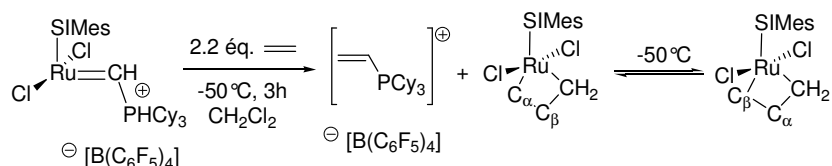


Schéma 28 : Formation ruthénacyclobutane et échange dégénéré des fragments méthylènes

L'entropie d'activation négative sous entend que le mécanisme d'échange intermoléculaire de  $\text{C}_\alpha$  et  $\text{C}_\beta$  avec les groupements méthylènes de l'éthylène libre est associatif (Schéma 28).

## IV.2 Décomposition thermique

La décomposition thermique de  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH}_2)]$  a été largement étudiée<sup>224</sup> par spectroscopie RMN, car c'est un intermédiaire crucial dans les diverses réactions de métathèse.

La décomposition de l'espèce méthylidène a lieu de façon différente comparativement au propylidène. Le méthylidène montre une plus faible stabilité thermique ( $\text{Ru}=\text{CH}_2$  :  $t_{1/2} = 40$  min à  $55^\circ\text{C}$  contre  $\text{Ru}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$  :  $t_{1/2} = 8$  h)<sup>25</sup>. De plus, les produits de thermolyse incluent



la phosphine libre, diverses espèces à base de ruthénium mais pas d'éthylène. Donc, selon la nature de l'espèce alkylidène, le mécanisme de décomposition diffère.

De plus, les données cinétiques indiquent que la dégradation du méthylidène est une réaction du 1<sup>er</sup> ordre qui n'est pas inhibée par l'addition de phosphine. Ces expériences indiquent que la désactivation a lieu par une réaction monomoléculaire impliquant l'activation intramoléculaire du ligand phosphine.

Grubbs a étudié particulièrement la décomposition de  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})(=\text{CH}_2)]$  qui est plus stable que l'espèce méthylidène bisphosphine ( $t_{1/2} = 5\text{h}40$ ). Il se forme dans le benzène à  $55^\circ\text{C}$  un complexe dinucléaire ruthénium carbyne<sup>225</sup>, qui a été isolé et complètement caractérisé par RMN et DRX. L'espèce dinucléaire est active en isomérisation d'oléfine terminale.

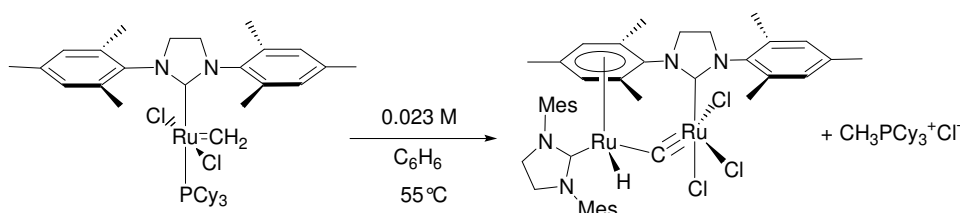


Schéma 29 : Formation de l'espèce de dégradation Ru-carbyne

Un mécanisme<sup>226</sup> faisant intervenir principalement, l'attaque nucléophile de la phosphine dissociée sur le carbone du méthylidène, a été proposé (Schéma 30). La décomposition de **C5** et **C9** peut être défavorisée par addition de phosphine, indiquant que la dissociation de la phosphine précède la dégradation.

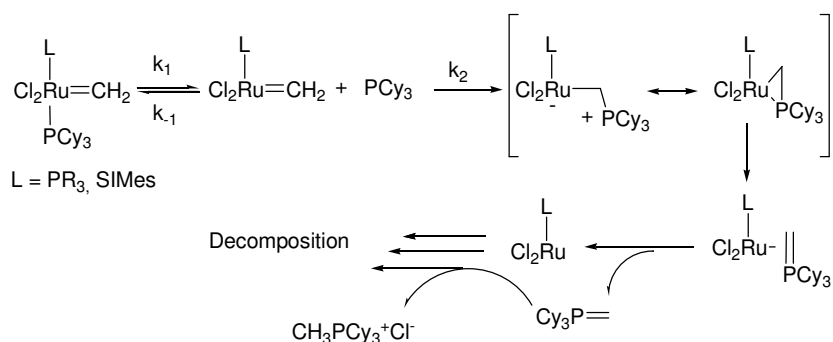


Schéma 30 : Décomposition des complexes ruthénium-méthylidène

Très récemment, des analyses par spectroscopie de masse-ionisation electrospray (MS-ESI) ont été réalisées pour étudier le complexe de 1<sup>ère</sup> génération **C5** en solution<sup>227</sup>. L'espèce catalytique méthylidène a été observée par réaction avec l'éthylène. Les espèces de dégradation : trialkylphosphine alkylidène et le sel méthylphosphonium, ont aussi été détectées prouvant partiellement le mécanisme annoncé précédemment par Grubbs. La formation de  $\text{CH}_3\text{PCy}_3^+\text{Cl}^-$  a été validée par sa caractérisation en RMN  $^1\text{H}$ <sup>219</sup> et l'intermédiaire dinucléaire a été ensuite observé en spectroscopie de masse (FAB+).

Les catalyseurs d'Hoveyda connus pour leur excellente stabilité à l'air<sup>129</sup> et à l'eau<sup>81</sup> grâce à la présence du ligand isopropoxy chélate, présentent une meilleure stabilité thermique que les complexes de Grubbs. Leur durée de demi-vie à 55°C est supérieure au mois.

L'étude des mécanismes de décomposition des complexes devrait fournir des indications pour synthétiser des catalyseurs de ruthénium plus efficaces. L'observation des espèces intermédiaires pour valider les mécanismes, est devenue récemment possible grâce au développement de nouvelles méthodes de caractérisation, notamment en spectroscopie de masse et en RMN.

Il a été démontré que les espèces ruthénium hydrures formées lors de la dégradation du catalyseur, peuvent être à l'origine de la migration de la double liaison dans des conditions métathétiques<sup>226</sup>. Afin de prévenir cette réaction parasite, de nombreux additifs ont été employés.

### IV.3 Les additifs

L'isomérisation des oléfines est une des réactions secondaires qui peut altérer significativement la distribution des produits de la métathèse des oléfines<sup>228,229</sup>, en diminuant les rendements pour les produits souhaités. De plus, les sous produits résultant de cette isomérisation sont souvent difficiles à éliminer par des techniques de purification classiques. Par exemple, la séparation des isomères des oléfines terminales issues de l'éthénolyse par distillation est peu réaliste.

Les complexes de Grubbs et d'Hoveyda sont généralement très sélectifs. Cependant, quelques articles ont décrits l'isomérisation des oléfines<sup>230,231,232</sup> quand les catalyseurs subissent un

stresse thermique ou sont fortement dilués. Depuis quelques années, de nombreux composés ont été mentionnés dans la littérature pour limiter la formation d'isomères.

Grubbs a utilisé du chlorure de cuivre pour déplacer l'équilibre de la dissociation de la phosphine. Ce composé est connu pour réagir avec les  $PR_3$  et former un complexe soluble mal défini. Mais la tentative de piégeage du ligand neutre ne fait qu'accentuer la décomposition du catalyseur<sup>181</sup>.

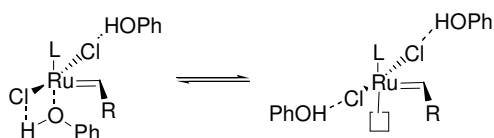
L'oxyde de tricyclohexylphosphine inhibe l'isomérisation de substrats spécifiques en RCM<sup>229</sup>, cependant il ne prévient pas l'isomérisation des produits d'éthénolyse. Plus récemment, Grubbs a comparé l'effet de plusieurs additifs en self-métathèse, RCM et éthénolyse. L'acide acétique et les dérivés quinones ne réduisent pas l'activité catalytique<sup>222</sup>.

Les benzoquinones électrodéficientes (2,6-dichloro-1,4-benzoquinone) se distinguent des dérivés riches en électrons ou stériquement encombrés. Il semble que la quinone est réduite en hydroquinone en réagissant avec les espèces ruthénium-hydrure<sup>233,234</sup>. La formation de la 1,4 hydroquinone a été observée par RMN  $^1H$ . Cependant, ni le complexe de dégradation de **C5**, ni les espèces Ru-hydrure n'ont été décelées.

Sasol a observé l'effet bénéfique<sup>235</sup> des phénols en éthénolyse et en self métathèse d'oléfines  $\alpha$ -linéaires<sup>236</sup>. 500 équivalents de phénol sont requis pour améliorer la sélectivité et la durée de vie du catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération mais son activité diminue. L'addition de phénol peut néanmoins améliorer les performances du Grubbs II pour des réactions de CM d'oléfines électrodéficientes en électrons (acrylate de méthyle). Les phénols moins acides et peu encombrés tel que le *para*-crésol conduisent aux meilleurs résultats.

Des études cinétiques de l'échange dégénéré de la phosphine du Grubbs I par le phénol par RMN  $^{31}P$  et DFT ont indiquées que la perte de la phosphine est très sensible à la nature électronique des substituants du phénol et du pKa du proton phénolique. Une espèce phénol-phosphine, qui pourrait expliquer le ralentissement de la dégradation des espèces de propagation, a été observée. A cela s'ajoute, l'encombrement stérique en position 2,6 qui augmente la constante d'échange. Les mêmes expériences en présence de **C9** ont révélé une initiation plus lente à température ambiante, cette information permet de confirmer que l'étape limitante du cycle catalytique correspond à la dissociation de la phosphine.

Par ailleurs, une interaction avec le complexe est suggérée par le déplacement des protons en *ortho* du phénol vers les champs faibles. Alors que l'oxygène réagit préférentiellement avec le ruthénium, le proton phénolique peut interagir avec les ligands anioniques pour former une liaison hydrogène. Étant donné que l'oxygène se coordine sur le site destiné à l'oléfine, une stabilisation hémilabile du complexe par le phénol peut être envisagée.



**Figure 42** : Stabilisation hémilabile du complexe

Un papier de Meyer fait état de l'utilisation de sels d'étain  $\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) pour améliorer la réactivité de **C5** et du Phobcat **C47** en SM et CM du 1-octène. Il suppose la formation d'un complexe actif dinucléaire  $\text{Ru-SnX}_3$  portant des halogénures pontants<sup>237</sup>. L'auteur spécule qu'un site de coordination se libère par dissociation des deux ponts halogénures avant la métathèse. Or il est plus envisageable que le complexe dinucléaire soit en équilibre avec le monomère, qui serait en fait l'espèce active.

Un dernier additif, l'acide phénylphosphorique a été mentionné pour améliorer la réactivité du **C9** pour des réactions de transformation d'urée et d'alcènes substitués par des amines<sup>238</sup>.

Les mécanismes d'action de ces composés n'ont pas été clairement élucidés mais il semble que les espèces capables de réagir avec les espèces  $\text{Ru-H}$  sont susceptibles de prévenir l'isomérisation des oléfines.

#### IV.4 Conclusion

A travers les particularités mécanistiques des complexes et leurs voies de décomposition, nous avons mis en évidence le manque de stabilité des complexes de ruthénium dans les conditions de métathèse. Néanmoins, ces systèmes demeurent plus actifs qu'un bon nombre de complexe à base de molybdène, tungstène ou rhénium grâce à leur tolérance accrue aux groupements fonctionnels. La synthèse de nouvelles molécules polyfonctionnelles, pour les applications en pharmacie ou dans le domaine des polymères, requière l'utilisation de

catalyseurs tolérants. La métathèse des oléfines habituellement appliquée à des hydrocarbures insaturés peut être utilisée pour transformer les huiles végétales.

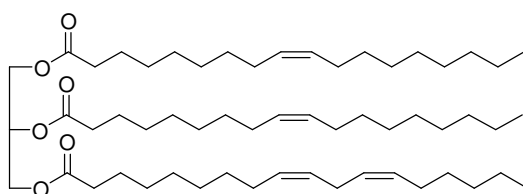
## V Transformation des huiles végétales par la métathèse des oléfines

La production de produits chimiques et de carburants à partir de la biomasse est un sujet qui reçoit actuellement une attention croissante. En effet, la perspective du « peak oil », le souci de garantir la sécurité d'approvisionnement des pays occidentaux et la volonté de réduire les émissions de dioxyde de carbone sont autant d'éléments qui ont incité les industriels à valoriser les ressources végétales renouvelables.

Les esters d'acide gras, dérivés d'huiles végétales, sont une source alternative attractive en bases chimiques puisque leur structure chimique est étroitement proche de celle des hydrocarbures contenus dans le pétrole brut. L'utilisation de ces dérivés issus de matières premières non fossiles, renouvelables, permet de réduire les émissions nettes de CO<sub>2</sub> et conduit à la fabrication d'intermédiaires chimiques non toxiques et biodégradables.

Afin de mieux comprendre, les transformations que peuvent subir les huiles végétales, nous allons nous intéresser à la constitution de ces composés.

Les huiles naturelles sont principalement constituées de triglycérides à longues chaînes carbonées<sup>239</sup>.



**Figure 43 :** Triglycéride

La longueur de la chaîne carbonée et le nombre de doubles liaisons dans les acides gras dépend de l'huile végétale utilisée<sup>240</sup>.

Les triglycérides largement disponibles contiennent des acides gras en C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>. De façon générale, on retrouve dans l'huile de colza ou de tournesol oléique, les acides gras possédant

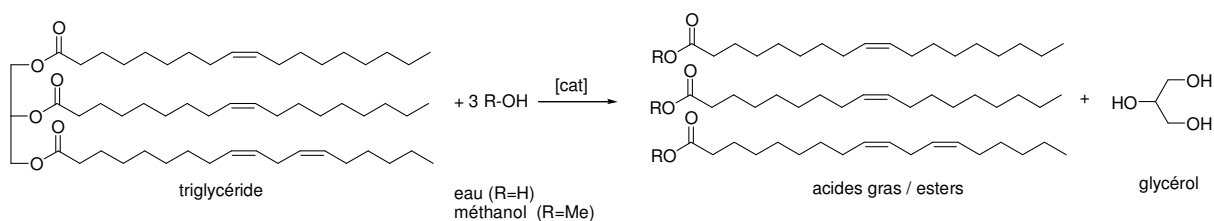
une, deux ou trois insaturations tels que l'acide oléique ( $C_{18:1}$ ), l'acide linoléique ( $C_{18:2}$ ) et l'acide linoléique ( $C_{18:3}$ ).

L'acide oléique ( $C_{18:1}$ ) monoinsaturé possédant une chaîne carbonée de 18 atomes, est le plus fréquemment rencontré.

Traditionnellement, la maîtrise des cultures de graines d'oléagineux, par exemple de colza, permet d'atteindre des taux d'acide oléique de 85% et plus en évitant la pollinisation croisée. En effet, l'adoption de « distance de séparation » supérieure à 5m entre deux types de cultures permet de limiter le transfert de gènes entre le colza à haute teneur oléique et le colza à 60%.

Les réactions oléochimiques ont généralement lieu sur la fonction ester<sup>241</sup> des huiles des graines d'oléagineux, à l'exception de l'hydrogénation qui élimine la liaison double carbone-carbone.

En effet, les premières transformations que peuvent subir les huiles correspondent au clivage de la structure des triglycérides en glycérol et en acide gras soit avec de l'eau ou soit par transestérification.



**Schéma 31 :** Hydrolyse ou transestérification des triglycérides

Le glycérol obtenu est utilisé en tant qu'additif pour des applications alimentaires et comme excipient pharmaceutique. Les esters méthyliques, communément appelés « biodiesel » peuvent être incorporés jusqu'à un taux de 5% dans le gazole (des flottes captives utilisent un carburant contenant 30% de biodiesel), en Europe. L'IFP a mis au point les procédés Esterfip et Esterfip-H qui par transestérification des triglycérides d'huiles végétales permet d'accéder aux esters méthyliques<sup>242</sup>.

Ces dernières années, les transformations au niveau de la liaison double de la chaîne alkyle des ester d'acides gras insaturés, comme l'époxydation, l'ozonolyse et la dimérisation sont devenues industriellement importantes. La métathèse des oléfines, autre réaction catalytique

de la liaison C=C, a un fort potentiel pour l'industrie oléochimique car elle est permet une économie d'atome.

Deux principaux types de métathèse sont envisageables : la self-métathèse (entre deux oléfines identiques) et la métathèse croisée (entre deux oléfines différentes)<sup>243</sup>.

### V.1 La self-métathèse d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV)

La self-métathèse ne requiert pas d'autre réactif que l'oléfine elle-même. Appliquée aux esters méthyliques, tel que l'oléate de méthyle, elle conduit à la formation équimolaire de 9-octadécène et du diméthyl-9-octadécène-1,18-dioate.

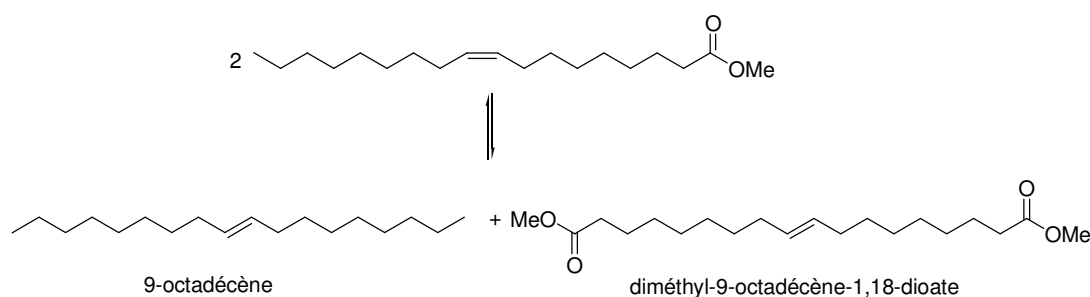


Schéma 32 : Self-métathèse de l'oléate de méthyle

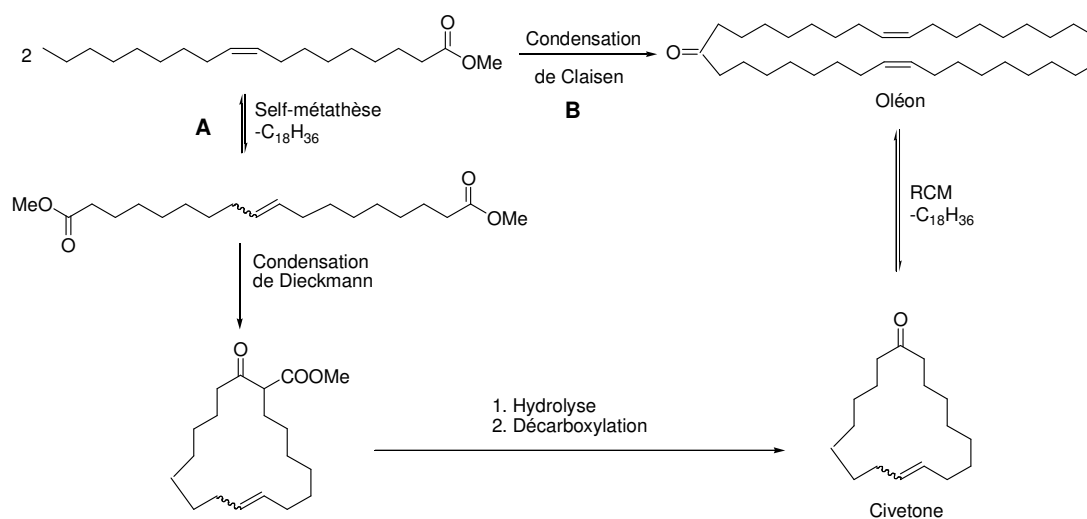
Cette réaction étant équilibrée, il n'est pas possible d'obtenir plus de 25 % de chacun des deux produits attendus. Étant donné que la « métathèse » provoque aussi l'isomérisation *cis-trans*, les produits de la réaction ainsi que l'oléate de méthyle initial se retrouvent dans leur équilibre thermodynamique<sup>244</sup>.

Les applications potentielles de la self-métathèse sont la reformulation de biodiesel, pour améliorer sa viscosité et son pouvoir lubrifiant sans compromettre sa stabilité ou sa biodégradabilité<sup>245</sup> ; et la production de polymères.

Le 9-octadécène formé, peut être dimérisé et hydrogéné pour former le 10,11-dioctyleicosane, un intermédiaire hydrocarbure de la gamme huile-lubrifiant<sup>246</sup>.

Le diester en C<sub>18</sub> obtenu, peut réagir avec des diols pour la production de polyesters biodégradables. Il peut être également converti en civetone (Schéma 33, voie A) par condensation de Dieckmann suivie d'une hydrolyse et d'une décarboxylation<sup>15,244</sup>. L'isomère

*cis* du composé macrocyclique insaturé obtenu est un odorant trouvé dans des parfums de musc, il est habituellement préparé en plusieurs étapes avec un faible rendement <sup>247,248</sup>.



**Schéma 33** : Synthèse de la civetone

Une autre voie d'accès à la civetone (Schéma 33, voie B) implique la transformation de l'oléate de méthyle en oléon (9,26-pentatriacontadiène-18-one) par condensation de Claisen. Ce dernier est ensuite converti en 9-cycloheptadécène-1-one par RCM avec le catalyseur  $Re_2O_7/SiO_2-Al_2O_3/Bu_4Sn$ <sup>249</sup>. Néanmoins aucune de ces voies de synthèse n'est stéréosélective.

La présence de la fonction ester dans le substrat oléfinique nécessite l'utilisation d'un catalyseur qui tolère les groupements fonctionnels et qui soit actif à des températures modérées en phase liquide. La première condition exclut les catalyseurs homogènes à base de molybdène et de tungstène au haut degré de valence, tandis que la deuxième exigence écarte les catalyseurs hétérogènes non activés basés sur les oxydes métalliques supportés de ces métaux.

La première métathèse des esters d'acide gras insaturés a été réalisée en 1972 par Boelhouwer et *al.*<sup>250</sup>. La self-métathèse du *cis*-9-octadécénoate de méthyle plus connu sous le nom d'oléate de méthyle (Schéma 32), a été effectuée en présence du système catalytique homogène  $WCl_6/Me_4Sn$ , dans lequel, le tungstène est réduit à son état d'oxydation maximum par le co-catalyseur  $Me_4Sn$ . Malgré une température élevée d'utilisation, ce système mène à de faibles TON (Entrée 1, Tableau 6, page 95)



Par la suite, il a été montré que les esters d'acides gras polyinsaturés tels que le linoléate de méthyle (*cis, cis*-9, 12-octadécadiénoate de méthyle) et le linoléate de méthyle (*cis, cis, cis*-9, 12, 15-octadécatriénoate), entrant dans la composition des huiles végétales, peuvent réagir avec le même système catalytique pour former des produits linéaires tels que les alcènes et les esters mono- et dicarboxyliques insaturés. Du 1,4-cyclohexadiène peut également être obtenu par la réaction secondaire de RCM<sup>244</sup>.

Verkuijlen, Mol et *al.* ont ensuite mis au point un catalyseur hétérogène  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>251</sup>. Ce système efficace en métathèse d'oléfines non fonctionnalisées, a été activé par du tétraméthylétain pour effectuer la métathèse des esters insaturés. Le rôle du promoteur est de réduire le rhénium au degré d'oxydation élevé.

L'activité catalytique croît avec l'augmentation de la charge en rhénium. L'introduction de la quantité maximale (14-18 %<sub>wt</sub>) d'oxyde de rhénium susceptible de se fixer à la surface de l'alumine conduit à de bons catalyseurs.

D'autres catalyseurs<sup>243</sup> hétérogènes à base de rhénium, ont été développés en optimisant particulièrement le support et l'activateur (Entrée 10, Tableau 6). Les performances sont améliorées avec un support mixte, du type  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (25% wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'activité est alors maximale à de plus faibles taux d'oxyde de rhénium (2-3% wt), notamment en self-métathèse d'un mélange d'esters d'acide gras mono- et polyinsaturés catalysée par  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnBu}_4$ <sup>246</sup>.

En raison de la toxicité de l'étain, les premiers co-catalyseurs  $\text{SnBu}_4$ ,  $\text{SnEt}_4$ ,  $\text{SnMe}_4$  ont laissé la place à d'autres composés. Une combinaison plus active, faisant intervenir l'oxyde de bore augmente l'acidité de Brønsted à la fois du support et du catalyseur (Entrée 12). Des composés alkyle germanium inoffensifs, ont été aussi employés pour activer les complexes.

Les aspects technologiques considérant l'utilisation des catalyseurs hétérogènes au rhénium pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle ont été discutés en se concentrant sur la conception du procédé et des potentielles applications commerciales<sup>243</sup>. Cette étude a révélé que l'impossible commercialisation du processus était à l'époque consécutive au défaut de catalyseurs stables et suffisamment actifs.

Un autre catalyseur hétérogène plus actif a été développé ultérieurement. Il a été préparé par incorporation d'oxyde de molybdène sur de la silice, photoréduction puis traitement par du cyclopropane (Entrée **13**). Ce système a permis d'atteindre le turn over number (TON) le plus élevé en métathèse d'esters insaturés, au début des années 90<sup>252</sup>.

**Tableau 6 :** Homométathèse de l'oléate de méthyle<sup>241</sup>

Entrée	Catalyseurs	[ester]/ [métal] <sup>a</sup>	T(°C)	t (h)	TON <sup>b</sup>
<i>Catalyseurs Homogènes</i>					
<b>1</b>	WCl <sub>6</sub> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	75	110	2	38
<b>2</b>	W(=CHCMe <sub>3</sub> )(=NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> - <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -2,6-)[OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>253</sup>	300	25	2.5	150
<b>3</b>	W(=CHCMe <sub>3</sub> )(=NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> - <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -2,6-)[OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	500	25	1	250
<b>4</b>	RuCl <sub>2</sub> (=CH-CH=CPh <sub>2</sub> )(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>254</sup>	2000	20	96	960
<b>5</b>	RuCl <sub>2</sub> (=CHPh)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>255</sup> ( <b>C5</b> )	5500	20	48	2500
<b>6</b>	RuCl <sub>2</sub> (=CHPh)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>256</sup> ( <b>C5</b> )	25000	55	24	2500 <sup>c</sup>
<b>7</b>	Ru <sub>2</sub> (=CHPh) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O) <sup>94</sup>	550	40	1	225
<b>8</b>	RuCl <sub>2</sub> (=CHPh)(SIMes)(PCy <sub>3</sub> ) <sup>256</sup> ( <b>C9</b> )	<b>987000</b>	<b>55</b>	<b>6</b>	<b>440000<sup>c</sup></b>
<b>9</b>	RuCl <sub>2</sub> (CyPhoban) <sub>2</sub> (=CH-Ph-indénylidène) <sup>257</sup> ( <b>C47</b> )	40000	50	4	19071 <sup>c</sup>
<i>Catalyseurs Hétérogènes</i>					
<b>10</b>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Et <sub>4</sub> Sn	60	20	3	3
<b>11</b>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Bu <sub>4</sub> Sn	240	40	2	120
<b>12</b>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Bu <sub>4</sub> Sn	360	41	3.5	198
<b>13</b>	MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /(CO, laser)/cyclopropane	1250	40	3	500
<b>14</b>	[(≡SiO)Re(≡C <sup>t</sup> Bu)(≡CH <sup>t</sup> Bu)(CH <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu)] <sup>258</sup>	<b>2000</b>	<b>25</b>	<b>1</b>	<b>900<sup>c</sup></b>
<b>15</b>	[(≡SiO)Mo(≡NAr)(=CHCMe <sub>2</sub> Ph)(NPh <sub>2</sub> )]	100	25	0.17	90 <sup>d</sup>
<b>16</b>	[(≡SiO)Mo(≡NAr)(=CHCMe <sub>2</sub> Ph) (O <sup>t</sup> Bu)]	2000	25	24	5904 <sup>d</sup>

a : Rapport molaire entre l'oléate de méthyle et le catalyseur ; b : Moles de substrat converties par mole de catalyseur;

c : Moles de produits désirés par mole de catalyseur ; d : ester = oléate d'éthyle

Les premiers travaux avec les catalyseurs traditionnels au molybdène, tungstène et rhénium ont révélé leur grande sensibilité vis à vis des fonctions polaires, ce qui empêche leur utilisation en métathèse des esters méthyliques d'huiles végétales. En effet, les activités et la

stabilité des premiers catalyseurs mis en œuvre pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle ont été comparées avec celles d'oléfines simples, tel que le propène<sup>243</sup>. En présence de notre substrat modèle, les performances des catalyseurs sont moindres. La complexation de la fonction ester du substrat au centre métallique a été tenue pour responsable de la faible activité des systèmes.

Par ailleurs, en dépit des avantages indéniables des catalyseurs hétérogènes : ils sont facilement séparés des produits de la réaction et peuvent être régénérés aisément sans perte d'activité; ils présentent de nombreux inconvénients.

En effet, ces systèmes requièrent fréquemment des conditions dures de température. De plus, l'initiation des réactions est très difficile à contrôler car seule une faible quantité d'espèces actives se forment dans ces mélanges catalytiques.

Elle implique aussi l'utilisation de produits nocifs à base d'étain pour prévenir la désactivation du catalyseur par les groupements fonctionnels polaires. Tandis que les catalyseurs hétérogènes de métathèse ont l'avantage d'être facilement réactivés par calcination quand le cocatalyseur est absent, la formation de SnO<sub>2</sub> après l'addition répétée de SnR<sub>4</sub> interfère avec la régénération du site actif<sup>259</sup>.

Les difficultés liées à l'utilisation du promoteur ont encouragé la recherche de catalyseurs sans étain. Une hypothèse proposant la génération *in situ* de trioxydes d'organorhénium (VII) par les composés alkyles d'étain a été soutenue par la synthèse d'un catalyseur MeReO<sub>3</sub> sur silice-alumine, actif en self-métathèse de l'oléate de méthyle<sup>260</sup>. L'activation du MeReO<sub>3</sub> par le support implique la présence d'interactions acido-basiques de Lewis entre les ligands oxo et les sites aluminium, mais également entre le Re (VII) et les atomes d'oxygène du support<sup>261</sup>.

Par la suite, les recherches se sont focalisées sur les systèmes supportés et homogènes pour établir les relations structure/réactivité qui sont nécessaires au développement rationnel de meilleurs catalyseurs pour la métathèse des esters méthyliques.

Un catalyseur rhénium-alkylidène supporté sur silice (Entrée **14**, Tableau 6, page 95), a réalisé en self métathèse de l'oléate de méthyle, le TON le plus élevé (900) enregistré à ce jour par un catalyseur supporté<sup>258</sup>.

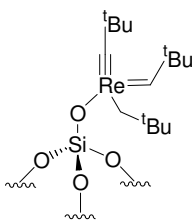


Schéma 34 : Catalyseur hétérogène rhénium-alkylidène

Cependant, un tel complexe ne peut être régénéré comme dans le cas des catalyseurs supportés à base d'oxyde de rhénium ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ).

D'autres systèmes hétérogènes supportés sur silice à base de tungstène et molybdène ont été décrits par le groupe de Basset en self-métathèse de l'oléate d'éthyle en absence de cocatalyseur.

Les versions supportés à base de molybdène<sup>262</sup> fournissent de meilleurs TON que leurs analogues homogènes (Entrée 15, Tableau 6). Les complexes supportés sont moins disposés à la désactivation<sup>263</sup> grâce à l'isolation du système à la surface, éliminant ainsi la décomposition bimoléculaire des alkylidènes<sup>264</sup>. Malgré leur efficacité vis-à-vis de l'oléate d'éthyle, ces systèmes sont davantage actifs en métathèse du propylène (TON ~ 4800).

Le remplacement d'un seul ligand  $t\text{BuO}$  de  $[\text{Mo}(\equiv\text{NAr})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{O } t\text{Bu})_2]$  par un ligand siloxy avant son greffage sur la silice<sup>265</sup> mène à un catalyseur supporté hautement actif en métathèse d'oléfines fonctionnalisées (Entrée 16) alors que son précurseur est quasi inactif. Cet exemple montre l'importance du choix des ligands des catalyseurs de métathèse des oléfines. De plus, ce dernier catalyseur permet d'atteindre un TON élevé, il sera probablement aussi actif en self-métathèse de l'oléate de méthyle.

Des catalyseurs moléculaires homogènes ont été étudiés en parallèle, en self-métathèse de dérivés d'huiles végétales<sup>266,253</sup>. Les précatalyseurs  $\text{W}(\text{O}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_2)_2\text{Cl}_4$  ( $\text{X}=\text{Cl},\text{Ph}$ ) promus par  $\text{Me}_4\text{Sn}$  sont très actifs et sélectifs. Vis à vis d'esters polyinsaturés tel que le linoléate de méthyle, ces complexes aryloxydes sont plus actifs que les systèmes homogènes conventionnels  $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$ <sup>267</sup>.

Les systèmes basés sur des métaux de transition des groupes 8 à 10 du tableau périodique, sont plus stables aux degrés d'oxydation intermédiaires et faibles, ce qui devrait leur conférer une meilleure tolérance aux fonctionnalités des substrats.

Grubbs a décrit l'utilisation d'un mélange 1 : 4 du complexe  $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$  et d' $\text{AgO}_2\text{CCF}_3$  pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle<sup>268</sup>. L'espèce  $\text{AgO}_2\text{CCF}_3$  doit abstraire les chlorures et oxyder le centre métallique Ir (I) en Ir(III). Le développement de complexes iridium-carbéniques au degré d'oxydation (III), portant des ligands labiles du type trifluoroacétates, devrait conduire à des systèmes plus actifs.

Après l'invention de catalyseurs homogènes à base de ruthénium, chimiquement tolérants et actifs en métathèse, plusieurs groupes dont ceux de Grubbs, Mol<sup>256,241</sup>, Larock<sup>269</sup>, Warwel et Dow Chemicals<sup>270</sup> ont démontré la réactivité considérablement améliorée avec des huiles végétales hautement purifiées, suggérant que ces nouveaux catalyseurs ont un fort potentiel pour la conversion de la biomasse.

En effet, les complexes à base de ruthénium  $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2]$  **C2** et  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$  **C5** développés par Grubbs possèdent une excellente tolérance aux groupements fonctionnels.

L'équipe de Mol a réalisé plusieurs études avec **C5** et a obtenu le TON maximal de 2500 (Entrée 6, Tableau 6, page 95). Les conditions réactionnelles ont une grande influence sur les performances du système. **C5** qui porte deux ligands tricyclohexylphosphine encombrés, possède une faible stabilité thermique à 50°C et une faible réactivité vis-à-vis d'oléfines internes. A de faible concentration de catalyseur, des conversions modérées sont atteintes.

Le complexe dimérique **C43** (Entrée 7) est également actif mais sa structure limite son activité. Récemment, le complexe indénylidène **C75**  $[\text{RuCl}_2(\text{CyPhoban})_2(=\text{CH}-\text{Ph}-\text{indénylidène})]$  (Schéma 37, page 102) créé par Sasol a étendu le champ de complexes efficaces pour cette application (Entrée 9). **C75** qui possède deux ligands phosphanabicyclononane a montré une meilleure stabilité thermique que **C5** tout en conservant une sélectivité élevée.

Un TON de 440 000 a été atteint par le complexe de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération<sup>256</sup> (Entrée 8, Tableau 6, page 95) mais ce système est peu sélectif. En dépit de sa bonne stabilité thermique comparativement à **C5**, il catalyse aussi bien les réactions secondaires d'isomérisation que de

métathèse. L'ensemble des complexes au ruthénium étudiés en self-métathèse de l'oléate de méthyle sont des catalyseurs homogènes et fournissent généralement des TON supérieurs au meilleur TON (900) obtenu avec le système supporté à base de rhénium.

Par ailleurs, il n'existe pas à ce jour de catalyseurs au ruthénium immobilisés décrit en métathèse d'esters méthyliques. De plus comme nous avons pu remarquer tout au long de l'étude bibliographique, l'immobilisation des systèmes à base de ruthénium est souvent accompagnée d'une perte considérable d'activité et ce vis-à-vis de substrats non oxygénés.

Néanmoins, un seul brevet de Phillips Petroleum Company revendique l'existence de catalyseurs hétérogènes au ruthénium pour la self-métathèse du propylène et du 1-butylène<sup>271</sup>. Le complexe RuO<sub>2</sub> supporté sur silice présente une faible activité pour la dispropotionnation. Les produits issus de l'isomérisation du substrat sont majoritaires.

Les résultats du Tableau 6 ont mis en évidence la supériorité des catalyseurs homogènes à base de ruthénium pour la self-métathèse de l'oléate de méthyle grâce à leur propriété moins oxophile. Quel est le comportement de ces catalyseurs en présence d'éthylène ?

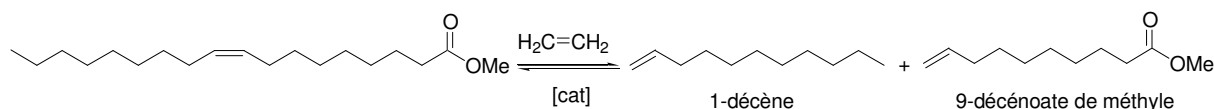
## V.2 L'éthénolyse d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV)

La métathèse croisée d'oléfines est réalisée en présence d'une seconde oléfine, typiquement une oléfine acyclique pétrochimique. Elle résulte en l'allongement ou au raccourcissement de la longueur de la chaîne, en fonction de l'oléfine choisie. L'éthénolyse est classée parmi les réactions de métathèses croisées.

Boelhouwer et *al.* ont décrit, en 1972, la première métathèse croisée impliquant des produits oléochimiques (Schéma 37). Ils ont observé que le système homogène WCl<sub>6</sub>/Me<sub>4</sub>Sn conduit seulement à 20 % de conversion pour la métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et le 3-hexène<sup>241</sup>. Les esters en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> formés sont utilisés comme détergent.



La métathèse croisée de l'oléate de méthyle et l'éthylène (éthénolyse) est la réaction modèle dans le domaine de l'oléochimie.



**Schéma 36 :** *Ethénolyse de l'oléate de méthyle*

En principe, l'équilibre de la réaction peut être déplacé en utilisant une pression élevée d'éthylène.

Cette transformation d'une grande valeur synthétique permet de produire du 9-décénoate de méthyle et du 1-décène qui ont de nombreux domaines d'applications<sup>272,244</sup>.

Au 9-décénoate de méthyle correspond un large éventail d'applications comme intermédiaire de synthèse. C'est un intermédiaire clé dans la synthèse de l'acide 9-oxo-*trans*-2-décénoïque, une phéromone d'abeille et de l'acide 9-oxodécénoïque, un intermédiaire de prostaglandine, une hormone.

Ce composé peut être converti en polyesters par self-métathèse suivie d'une polycondensation avec des diols<sup>240</sup>. Les catalyseurs  $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{SnBu}_4$  et  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$  **C5** ont été utilisés pour effectuer l'étape de self-métathèse. L'alkoolyse des esters diméthyliques d'acide dicarboxyliques est réalisée en présence de tétrabutylate de titane et d'acétate de calcium/trioxyde d'antimoine.

La copolymérisation de l'ester méthylique  $\alpha$ -insaturé avec l'éthylène en présence de complexe de palladium cationique conduit à des polyoléfines fonctionnalisées hautement ramifiées.

L'époxydation du 9-décénoate de méthyle suivie d'une ROMP avec des catalyseurs à base d'alkyles aluminium ou alkyles zinc complexés par des substrats protiques permet l'obtention de polyéthers. Ces derniers sont des précurseurs d'ionomères dont les applications en catalyse sont l'hétérogénéisation et l'échange d'ion.

Le 9-décénoate de méthyle peut être également transformé en *w*-amino-acide pour la production de nylon-10 qui pourra remplacer le nylon-9 et le nylon-11, s'il possède des propriétés similaires<sup>243</sup>.

Le coproduit, le 1-décène a de nombreuses utilisations, par exemple, dans la formulation de détergent alcoolique, poly- $\alpha$ -oléfines, surfactants, époxydes et lubrifiants<sup>273,274</sup>. Il est actuellement produit par un procédé d'oligomérisation de l'éthylène et sa demande ne cesse d'augmenter.

Plusieurs catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été mis en œuvre pour transformer l'oléate de méthyle issu des huiles végétales. Quelles sont les performances de ces systèmes vis à vis de l'oléate de méthyle, notre substrat modèle<sup>241</sup>?

Plusieurs comparaisons<sup>272,244</sup> des systèmes homogènes  $WCl_6/Me_4Sn$  et hétérogènes  $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$  ou  $Re_2O_7/SnBu_4/SiO_2.Al_2O_3$  imprégné de 6% de  $B_2O_3$ <sup>275</sup> ont montré initialement la supériorité du rhénium en éthénolyse de l'oléate de méthyle.

En 1981, Mol a décrit l'éthénolyse de l'oléate de méthyle<sup>272</sup> avec les systèmes homogène  $WCl_6/Me_4Sn$  et hétérogène  $Re_2O_7/Al_2O_3/Me_4Sn$ . Le catalyseur  $WCl_6/Me_4Sn$  converti 40 % du substrat à 70°C, avec un ratio molaire [oléate de méthyle] / [catalyseur] égal à 50 et une pression d'éthylène de 2 bar alors que  $Re_2O_7$  transforme 42% d'ester méthylique à température ambiante. Sous une faible pression d'éthylène, l'oléate de méthyle a tendance à se dimériser. Bosma a travaillé avec un excès d'éthylène<sup>244</sup> pour inhiber complètement la formation de produits de self-métathèse.

Le développement de catalyseurs au ruthénium, réagissant préférentiellement avec l'oléfine en présence de fonctionnalités hétéroatomiques, a incité les chercheurs à analyser de manière approfondie notre réaction cible. L'éthénolyse de l'oléate de méthyle a été largement étudiée par Maughon<sup>270</sup> en collaboration avec Dow Chemical Company et aussi par Warwel<sup>240</sup>. Maughon a montré que des TON de l'ordre de 15 000 pouvaient être atteints à des concentrations en catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération **C5** inférieures à 0,001 % molaire par rapport à l'oléate de méthyle. Néanmoins, à de si basses concentrations, la conversion du substrat est faible (de l'ordre de 15 %). Par ailleurs, la dégradation de ce catalyseur est favorisée par la présence d'oléfines terminales, donc plus il y a de produits formés, plus l'activité du catalyseur est réduite.

Dow Chemical Company<sup>276</sup> a décrit l'utilisation du catalyseur d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération **C15**. Le complexe est tout aussi réactif que son précurseur bisphosphine dans les mêmes



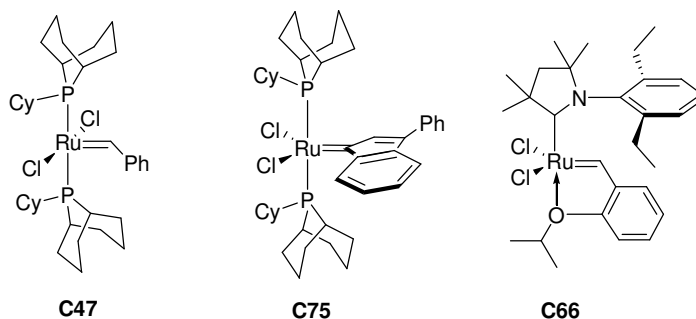
conditions. En 2008, Grubbs a travaillé avec 10 000 éq. de substrat, dans des conditions voisines pour augmenter l'efficacité.

**Tableau 7 :** *Ethénolyse de l'oléate de méthyle*

Catalyseurs	[ester]/ [métal] <sup>a</sup>	P (bar)	T (°C)	t (h)	Conv <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>
<b>Catalyseurs homogènes</b>						
WCl <sub>6</sub> /Me <sub>4</sub> Sn	20	50	70	5	64	
RuCl <sub>2</sub> (=CH-CH=CPh <sub>2</sub> )(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>254</sup> <b>C2</b>	156	6.9	20	12	94	130
RuCl <sub>2</sub> (=CHPh)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>270</sup> <b>C5</b>	4500	4.1	30	18	82	3 010
	100000	4.1	30	18	15	15 400
RuCl <sub>2</sub> (=CH-O <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(PCy <sub>3</sub> ) <b>C15</b>	4500	4.1	30	3		3 691
	10000 <sup>125</sup>	4.1	40	0.5	51	4 800
RuCl <sub>2</sub> (CyPhoban) <sub>2</sub> (=CHPh) <sup>120</sup> <b>C47</b>	33333	10	60	2	43	14 047
RuCl <sub>2</sub> (Ph-indénylidène)(CyPhoban) <sub>2</sub> <sup>257</sup> <b>C75</b>	20000	10	50	2		12 450
RuCl <sub>2</sub> (=CHPh)(PCy <sub>3</sub> )(SIMes) <sup>120</sup> <b>C9</b>	33333	10	60	2	37	7 153
RuCl <sub>2</sub> (=CH-O <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(SIMes) <sup>125</sup> <b>C22</b>	10000	10	40	0.5	60	2 000
<b>RuCl<sub>2</sub>(=CH-O<sup>i</sup>Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(CAAC)<sup>124</sup> C66</b>	<b>100000</b>	<b>10</b>	<b>40</b>	<b>&lt;0.5</b>	<b>42</b>	<b>35 000</b>
<b>Catalyseurs hétérogènes</b>						
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Me <sub>4</sub> Sn <sup>244</sup>	20	2	20	5	73	
	20	50	20	5	90	
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /SnBu <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>240</sup>	600	50	20	2	80	

a : Rapport molaire entre l'oléate de méthyle et le catalyseur; b : Conversion molaire oléate de méthyle

c : Moles de produits d'éthénolyse par mole de catalyseur



**Schéma 37:** *Complexes testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle*

Les complexes de Sasol **C47** et **C75** (Tableau 7) présentent une bonne activité à de faible concentration ; ils sont compétitifs en métathèse croisée<sup>277,120</sup>. Winde et *al.*, ont discuté de la

performance du catalyseur phoban-indénylidène ruthénium et ont comparé son activité à celle de **C5**. **C75** a l'avantage d'être moins cher et plus actif que **C5**<sup>257</sup>.

Thurier, C. a testé une grande variété de catalyseurs à base de ruthénium au cours de sa thèse à l'Université de Rennes en collaboration avec l'IFP. Ses études ont révélé que le complexe d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération fournit les meilleures performances pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle dans le toluène aussi bien que dans les liquides ioniques<sup>65</sup>. Cependant, ces résultats ont été obtenus avec 2.5 à 6 mol % de ruthénium.

Très récemment, Materia en collaboration avec Grubbs, ont annoncé un TON de 35 000, avec le catalyseur **C66**<sup>125</sup>.

Une étude économique réalisée par Dow Chemical Company en 2004 avait annoncé que le coût du catalyseur nécessite un TON au moins égal à 50 000 afin que procédé d'éthénolyse soit viable<sup>270</sup>. Or, les produits chimiques de spécialité (marché niche) ont une structure de coût moins exigeante. En conséquence, leur production est commercialement viable avec un TON inférieur à 50 000, selon Pederson<sup>124</sup>. La situation décrite par Sibeijn<sup>243</sup> en 1994 semble donc, s'être améliorée. En effet, Materia Inc. et Cargill ont annoncé leur partenariat pour développer des procédés de métathèse pour la conversion d'huile en bases chimiques industrielles et en produits de consommation<sup>278</sup> et ont fondé une entreprise de valorisation : Elevance<sup>279</sup>.

En éthénolyse de l'oléate de méthyle, le complexe de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération **C9** ne présente pas les meilleures performances. Comparativement à la réaction de self-métathèse, il est moins actif.

Cette différence d'activité peut être attribuée à la présence d'oléfines terminales dans le milieu. Au cours du cycle catalytique (Schéma 38), le précurseur réagit préférentiellement avec l'éthylène pour former l'espèce méthylidène  $\text{Ru}=\text{CH}_2$  et le styrène. Puis,  $\text{Ru}=\text{CH}_2$  réagit avec l'oléate de méthyle pour former une des oléfines terminales attendues et un alkylidène **A/B**. Ensuite, **A/B** réagit avec l'éthylène pour former la seconde oléfine terminale et l'espèce méthylidène.

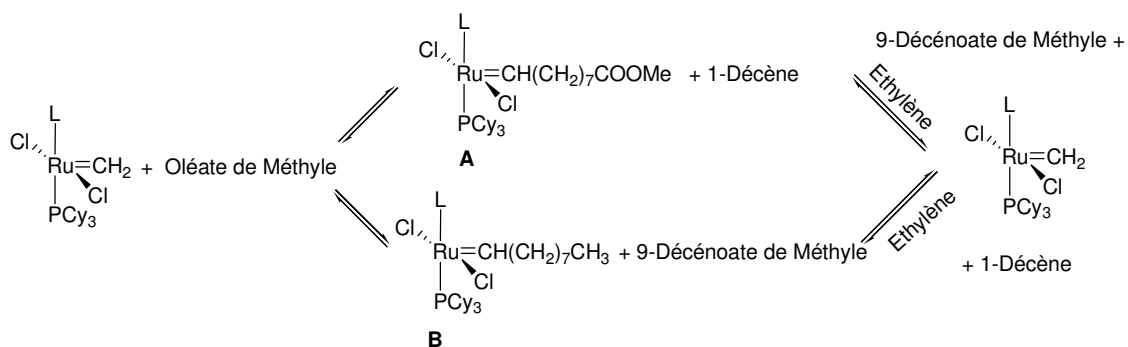


Schéma 38 : Réaction de l'oléate de méthyle avec l'espèce méthylidène

Or les temps de demi-vie des ruthénium méthylidène et benzylidène sont, respectivement, 5h40 et 21 jours, à 55°C en absence de substrat oléfinique<sup>226</sup>. La courte durée de vie du méthylidène et la présence d'oléfines terminales en concentration non négligeable relativement à l'oléfine interne doivent ralentir la métathèse productive. Effectivement, les oléfines terminales peuvent influencer sur le TON productif suite:

- ✓ au déplacement de l'équilibre méthylidène/alkylidène vers la formation du méthylidène qui augmente le taux de décomposition du catalyseur
- ✓ à la compétition accrue entre l'oléate de méthyle et les oléfines terminales pour la  $\pi$ -complexation (et/ou la formation du métallacycle) avec les complexes de ruthénium à 14 électrons.

Évidemment, la coordination de l'éthylène est privilégiée. Pour que la métathèse productive ait lieu entre le substrat et le méthylidène, l'oléate de méthyle doit rivaliser avec succès avec les autres oléfines dans le milieu, les oléfines terminales retardent donc considérablement cette étape.

Au regard de ces résultats, nous pouvons donc certifier que la réaction d'éthénolyse comporte une difficulté supplémentaire relativement à la self-métathèse du fait de l'emploi de l'éthylène. En effet, l'instabilité de l'intermédiaire ruthénium méthylidène restreint la gamme de température utilisée et par conséquent conduit à de faible conversion (IV.2, page 85). De plus, la stabilité relative des catalyseurs aux fonctions oxygénées va également générer des écarts d'activité suivant les conditions dans lesquelles sera réalisée la catalyse.

Pour éviter la présence d'oléfines terminales dans le milieu, néfastes à l'avancement de la réaction<sup>270</sup>, une oléfine interne, le 2-butène a été choisi comme co-réactif. La buténolyse est

un autre type de métathèse croisée qui à la place de l'éthylène fait réagir le *cis*-2-butène avec l'oléate de méthyle.



**Schéma 39** : Buténolyse de l'oléate de méthyle

Initialement, cette réaction était catalysée par le catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération<sup>280</sup> (TON = 440000) mais il a été observé que le complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération **C22** conduisait à de meilleurs résultats<sup>281</sup>. Cependant, les performances des systèmes dépendent fortement de la pureté du substrat et du 2-butène. La présence de polyinsaturés, ou de 1,3-butadiène, conduit à la désactivation du catalyseur, via la formation de vinyl alkylidène<sup>15</sup>. La buténolyse peut être couplée à une séquence one-pot d'isomérisation-méthoxycarbonylation-transestérification pour synthétiser de manière efficace des produits oxygénés terminaux à partir d'huiles naturelles.

L'ensemble des complexes qui ont été testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle sont référencés dans l'annexe A. Les conditions optimales dans lesquelles ils ont été étudiés sont reportées.

Étant donné l'intérêt industriel de cette réaction, plusieurs brevets mettant en œuvre des complexes au ruthénium ont été déposés<sup>282,277,283,284,285,286,287,288</sup>. Cependant, aucun procédé pour l'éthénolyse d'esters méthyliques n'a atteint un développement industriel. L'obstacle majeur pour la commercialisation de procédés homogènes de métathèse croisée réside dans la courte durée de vie des catalyseurs et leurs prix encore trop élevés.

### V.3 Conclusion

L'éthénolyse de l'oléate de méthyle permet l'obtention de grands intermédiaires chimiques. En effet, le 9-décénoate de méthyle est un précurseur de polymères incluant les polyesters, polyéthers, polyamides et peut être copolymérisé avec une  $\alpha$ -oléfine pour former des polyoléfines fonctionnalisées. Le 1-décène peut être utilisé comme précurseur de détergents et comme comonomères pour la fabrication de polyoléfines.

---

Les premiers systèmes testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle, étaient constitués de sels métalliques combinés à des acides de Lewis, tels que  $WCl_6/SnMe_4$  et  $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$ . Cependant, ces catalyseurs tolèrent peu la fonction ester de notre substrat cible et nécessite la présence de co-catalyseurs toxiques. De plus, les alkyles d'étain menant à la formation d'oxydes, empêchent la régénération des catalyseurs hétérogènes par calcination, ce qui diminue leur intérêt.

Bien que les catalyseurs hétérogènes de métathèse soient préférentiellement employés pour les procédés industriels à grande échelle, ils montrent des TONs productifs pour la métathèse des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) très inférieurs à ceux des catalyseurs homogènes de Grubbs.

Par ailleurs, la présence de l'éthylène favorise la dégradation des catalyseurs. Les catalyseurs sont généralement plus actifs en self-métathèse de l'oléate de méthyle qui met en jeu uniquement le substrat oxygéné.

Les systèmes les plus performants sont les catalyseurs homogènes à base de ruthénium qui stabilisent fortement le métallacyclobutane grâce à l'introduction de ligand électrodonneur dans la sphère de coordination du métal mais également par l'encombrement autour du métal qui empêche les réactions de dimérisation. Ainsi la sélectivité vis-à-vis de l'éthénolyse est améliorée.

## **VI Conclusion**

Nous avons vu dans cette étude bibliographique que la métathèse des oléfines est devenue un outil extrêmement utile en synthèse organique grâce à la synthèse de catalyseurs bien définis et stables introduits par Grubbs,  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$  **C5** et  $[\text{RuCl}_2(\text{SIMes})(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})]$  **C9**.

La supériorité des catalyseurs à base de ruthénium comparativement aux autres métaux de transition (W, Mo, Re) en métathèse d'oléfines fonctionnalisées a été mise en évidence. Notre application cible faisant intervenir un substrat oléfinique oxygéné, l'oléate de méthyle, requiert la présence d'un catalyseur suffisamment robuste.

Les complexes de ruthénium se sont révélés très efficaces en métathèse croisée et en self métathèse de l'oléate de méthyle, grâce à leur caractère peu oxophile. Ils présentent de nombreux avantages par rapport aux systèmes développés à base de W, Mo et Re. Ils sont tolérants vis à vis des groupes fonctionnels et leur structure moléculaire permet la compréhension des mécanismes et la conception de catalyseurs efficaces. C'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur ce métal pour la suite de cette étude.

Le mécanisme généralement admis pour la métathèse des oléfines a été proposé par Chauvin en 1971. Depuis, de nombreuses recherches ont démontré que l'étape d'initiation correspondant à la dissociation du ligand phosphine intervient selon un mécanisme dissociatif.

Les étapes limitantes du cycle catalytique des catalyseurs communément utilisés sont distinctes. En effet, on peut distinguer deux grandes familles de catalyseurs : ceux de première génération avec les ligands phosphines et ceux de deuxième génération qui porte un aminocarbène sur lesquels de nombreuses variations structurales ont été apportées.

Pour la 1<sup>ère</sup> génération de catalyseurs, l'étape déterminante correspond à la formation du métallacycle alors que pour la 2<sup>ème</sup> génération il s'agit de la dissociation de la phosphine.

L'influence des ligands de la sphère de coordination a été démontrée, entraînant des particularités mécanistiques. En effet, de fines variations de la structure des complexes modifient fortement la réactivité de ceux-ci.

---

Par exemple, l'utilisation de ces ligands riches électroniquement et volumineux est un moyen pour atteindre des activités élevées. Ils permettent de stabiliser l'intermédiaire clé du cycle catalytique, le ruthénacyclobutane au degré d'oxydation (IV). Nous avons pu constater que la versatilité des complexes est énorme. La moindre modification de la sphère de coordination peut également avoir un impact considérable sur la stabilité des complexes.

De plus, les performances des catalyseurs dépendent des substrats (oléfines acycliques, cycliques, fonctionnalisées), mais également des réactions<sup>289</sup>. La présence d'éthylène pour effectuer notre réaction cible, l'éthénolyse de l'oléate de méthyle, favorise les processus de dégradation des complexes par formation de l'espèce méthylidène instable.

Par ailleurs, l'immobilisation des systèmes dans une phase liquide ou solide a été envisagée pour combiner les avantages de la catalyse homogène (l'activité, les conditions douces de réaction, la disponibilité des sites actifs, la sélectivité) et de la catalyse hétérogène (la recyclabilité, le turn over total, la séparation facile des produits).

Cependant, dans la plupart des cas, les performances catalytiques sont plus faibles ou proches de celles de leurs équivalents homogènes. Des recherches complémentaires sont nécessaires pour comprendre, à l'échelle moléculaire, l'origine de cette différence.

La mise au point de systèmes catalytiques alliant stabilité, efficacité et fort taux de recyclage reste encore un défi.

---

## VII Objectifs

L'objectif de la thèse est de développer de nouveaux catalyseurs à base de ruthénium pour l'éthénolyse des huiles végétales. Notre choix s'est porté sur les catalyseurs homogènes à base de ruthénium car ce sont les systèmes les plus efficaces pour la métathèse d'oléfines fonctionnalisées. Cependant, la présence d'éthylène conduit à la formation de l'espèce méthylidène instable qui accélère la décomposition des catalyseurs.

En dépit de la grande tolérance aux fonctions oxygénées du ruthénium, la fonction ester de notre substrat modèle, l'oléate de méthyle, peut également contribuer à la dégradation des systèmes.

Il nous paraît essentiel d'étudier le niveau de performance des catalyseurs les plus prometteurs décrits dans la littérature puisqu'ils ont été principalement évalués pour des réactions moins contraignantes de ROMP ou de RCM. On s'attachera à déterminer les relations entre la structure et la réactivité des complexes. L'influence des conditions opératoires (P, T, durée de test, concentration en Ru) sera également examinée de façon à optimiser la mise en oeuvre de l'éthénolyse.

Les critères qui nous permettront d'établir une échelle de performance sont la conversion du substrat, la sélectivité pour l'éthénolyse et les réactions secondaires. La cinétique des catalyseurs les plus intéressants pourra être regardée. La compréhension des effets des ligands coordonnés au ruthénium nous permettra de concevoir, synthétiser et caractériser de nouveaux complexes qui seront mis en oeuvre dans un premier temps en phase homogène. Par la suite, des voies d'immobilisations seront envisagées en fonction de la stabilité et de l'activité de nos précurseurs.



---

**VIII Références Bibliographiques**

1. Nombres de publications sur la "Métathèse des Oléfines"  
1990 : 254 ; 2007 : 1375, *Sci Finder*, **2008**
2. Grubbs, R. H., Handbook of metathesis, Ed Wiley-VCH: Weinheim Germany, **2003**
3. Ivin, K. and Mol, J. C., Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation, Ed San Diego: Academic Press, **1997**
4. Rouhi, A. M. *Chemical & Engineering News* **2002**, 29
5. Schrock, R. R., Murdzek, J. S., Bazan, G. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875
6. Couturier, J. L., Paillet, C., Leconte, M., Basset, J. M., Weiss, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 628
7. Grubbs, R. H., *Introduction in* :Handbook of metathesis, Ed Wiley-VCH : Wenheim, **2003**, 1-3
8. Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974
9. Belderrain, T. R. and Grubbs, R. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 4001
10. Harlow, K. J., Hill, A. F., Welton, T. *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1999**, 1911
11. Fu, G. C., Nguyen, S. T., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856
12. Nguyen, S. T. and Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858
13. Nguyen, S. T. and Grubbs, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195
14. Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039
15. Schwab, P., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100
16. Van der Schaaf, P. A., Kolly, R., Hafner, A. *Chem. Commun.* **2000**, 1045
17. Wolf, J., Stüer, W., Grünwald, C. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1124
18. Gandelman, M., Rybtchinsky, B., Ashkenazi, N., Gauvin, R. M., Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5372
19. Gandelman, M., Naing, K. M., Rybtchinski, B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15625
20. Nolan, S. P. **2007**, US 2007/7205424 B2
21. Melis, K., De Vos, D., Jacobs, P., Verpoort, F. *J. Mol. Cat. A. : Chem.* **2001**, *169*, 47

- 
22. Nieczypor, P., Buchowicz, W., Meester, W. J. N., Rutjes, F. P. J. T., Mol, J. C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7103
23. Barrett, A. G. M., Cramp, S. M., Roberts, R. S. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083
24. Ahmed, M., Barrett, A. G. M., Braddock, D. C., Cramp, S. M., Procopiou, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657
25. Grubbs, R. H. and Ulman, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202
26. Mayr, M., Mayr, B., Buchmeiser, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3839
27. Aqueous-phase organometallic catalysis, concepts and applications, Ed Cornils, B. , Herrmann, W. A. , Wiley VCH, Weinheim, **1998**
28. Mercier, C. and Chabardes, P. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1509
29. Yoshimura, N., *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds in* :Cornils, B. ; Herrmann, W. A. , VCH, Weinheim, **2000**, 351
30. Lynn, D. M., Mohr, B., Grubbs, R. H., Henling, L. M., Day, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6601
31. Roberts, A. N., Cochran, A. C., Rankin, D. A., Lowe, A. B., Schanz, H. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 6515
32. Buijsman, R. C., van Vuuren, E., Sterrenburg, J. G. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3785
33. Audic, N., Clavier, H., Mauduit, M., Guillemin, J-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9248
34. Weskamp, T., Schattenmann, W. C., Spiegler, M., Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490
35. Arduengo, A. J., Goerlich, J. R., Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027
36. Weskamp, T., Kohl, F. J., Hieringer, W., Gleich, D., Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *16*, 2416
37. Huang, J., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674
38. Weskamp, T., Kohl, F. J., Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 362
39. Scholl, M., Trnka, T. M., Morgan, J. P., Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247
40. Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953
41. Bielawski, C. and Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2903
42. Lipshutz, B. H., Ghorai, S., Aguinaldo, G. T. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2008**, *350*, 953
43. Polshettiwar, V. and Varma, R. S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7417

- 
44. William, D. B. G., Ajam, M., Ranwell, A. *Organometallics* **2006**, *25*, 3088
45. Lamaty, F., Colacino, E., Martinez, J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726
46. Sommer, W. J. and Weck, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 860
47. Ahmed, M., Arnauld, T., Barrett, A. G. M., Braddock, D. C., Procopiou, P. A. *Synlett* **2000**, 1007
48. Jafarpour, L. and Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4075
49. Schurer, S. C., Gessler, S., Buschmann, N., Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3898
50. Randl, S., Buschmann, N., Connon, S. J., Blechert, S. *Synlett* **2001**, 1547
51. Krause, J. O., Lubbad, S., Nuyken, O., Buchmeiser, M. R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 996
52. Mayr, M., Buchmeiser, M. R., Wurst, K. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 712
53. Pruhs, S., Lehmann, C. W., Furstner, A. *Organometallics* **2004**, *23*, 280
54. Halbach, T. S., Mix, S., Fischer, D. et al. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4687
55. Gallivan, J. P., Jordan, J. P., Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2577
56. Harrity, J. P. A., Visser, M. S., Gleason, J. D., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1488
57. Harrity, J. P. A., La, D. S., Cefalo, D. R., Visser, M. S., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2343
58. Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus, P. J., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791
59. Hoveyda, A. H., Gillingham, D. G., Van Veldhuizer, J. J. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8
60. Yao, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3896
61. Varray, S., Lazaro, R., Martinez, J., Lamaty, F. *Organometallics* **2003**, *22*, 2426
62. Dowden, J. and Savovic, J. *Chem. Commun.* **2001**, 37
63. Thurier, C., Fischmeister, C., Bruneau, C., Olivier-Bourbigou, H., Dixneuf, P. H. *J. Mol. Cat. A : Chem.* **2007**, *268*, 127
64. Barbasiewicz, M., Bienek, M., Michrowska, A. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 193
65. Thurier, C., Fischmeister, C., Bruneau, C., Olivier-Bourbigou, H., Dixneuf, P. H. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 118

- 
66. Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168
67. Connon, S. J. and Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1900
68. Blechert, S. (Bayer Chemicals Corporation), **2003**, US 0220512 A1
69. Wakamatsu, H. and Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 794
70. Wakamatsu, H. and Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2403
71. Grela, K., Michrowska, A., Gulajski, L. et al. *Green Chem.* **2006**, *8*, 685
72. Grela, K., Harutyunyan, S., Michrowska, A. *Angew. Chem. Int.* **2002**, *41*, 4038
73. Zaja, M., Connon, S. J., Dunne, A. M. et al. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6545
74. Zhan, Z.-Y. J. **2007**, US 0043180
75. Michrowska, A., Bujok, R., Harutyunyan, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318
76. Coperet, C. and Basset, J. M. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 78
77. Vehlow, K., Maechling, S., Köhler, K., Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8617
78. Elias, X., Pleixats, R., Wong Chim Man, M., Moreau, J. J. E. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1701
79. Grela, K., Tryznowski, M., Bienek, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9055
80. Kingsbury, J. S., Garber, S. B., Giftos, J. M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4251
81. Grubbs, R. H. and Hong, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3508
82. Michalek, F., Madge, D., Ruhe, J., Bannwarth, W. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5172
83. Gulajski, L., Sledz, P., Lupa, A., Grela, K. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 279
84. Gulajski, L., Michrowska, A., Naroznik, J. et al. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 103
85. Jordan, J. P. and Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 5152
86. Yao, Q. and Scheets, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3577
87. Clavier, H., Audic, N., Guillemin, J., Mauduit, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3585
88. Sledz, P., Mauduit, M., Grela, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2433
89. Rix, D., Caijo, F., Laurent, I., Grela, K., Mauduit, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5397
90. Rix, D., Caijo, F., Laurent, I. et al. *Chem. Commun.* **2007**, 3771

- 
91. Gawin, R., Makal, A., Wozniak, K., Mauduit, M., Grela, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7206
92. Scheele, U. J., John, M., Dechert, S., Meyer, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 373
93. Samec, J. S. M. and Grubbs, R. H. *Chem. Commun.* **2007**, 2826
94. Buchowicz, W., Mol, J. C., Lutz, M., Spek, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 205
95. Grubbs, R. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 3460
96. Occhipinti, G., Jensen, V. R., Bjorsvik, H. R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3561
97. De Clercq, B. and Verpoort, F. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 639
98. Allaert, B., Dieltiens, N., Ledoux, N. et al. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *260*, 221
99. Raines, R. T., Binder, J. B., Guzei, I. A. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 395
100. De Clercq, B., Lefebvre, F., Verpoort, F. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1201
101. Denk, K., Fridgen, J., Herrmann, W. A. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 666
102. Jordaan, M. and Vosloo, H. C. M. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 184
103. Sanford, M. S., Grubbs, R. H., Henling, L. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 5384
104. Conrad, J. C., Amoroso, D., Czechura, P., Yap, G. P. A., Fogg, D. E. *Organometallics* **2003**, *22*, 3634
105. Fogg, D. E. and Monfette, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 1940
106. Wu, Z., Nguyen, S. T., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503
107. Fogg, D. E., Conrad, J. C., Snelgrove, J. L., Eelman, M. D., Hall, S. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *254*, 105
108. Conrad, J. C., Parnas, H. H., Snelgrove, J. L., Fogg, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11882
109. Fürstner, A., Picquet, M., Bruneau, C., Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **2006**, 1315
110. Picquet, M., Touchard, D., Bruneau, C., Dixneuf, P. H. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 141
111. Picquet, M., Bruneau, C., Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **1998**, 2249
112. Castarlenas, R. and Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4524
113. Castarlenas, R., Vovard, C., Fischmeister, C., Dixneuf, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4079
114. Séménil, D., Olivier-Bourbigou, H., Bruneau, C., Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **2002**, 146

- 
115. Akiyama, R. and Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2602
116. Boeda, F., Clavier, H., Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2008**, 2726
117. Dragutan, V. and Dragutan, L. *Platinum Metals Rev.* **2005**, *49*, 123
118. Clavier, H. and Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8029
119. Clavier, H., Petersen, J. L., Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5444
120. Forman, G. S., McConnell, A. E., Hanton, M. J. et al. *Organometallics* **2004**, *23*, 4824
121. Crause, L., Bennie, L., Damoense, L. et al. *Dalton Trans.* **2003**, 2036
122. Romero, P. E., Piers, W. E., McDonald, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 6161
123. Romero, P. E. and Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5032
124. Schrodi, Y., Ung, T., Vargas, A. et al. *Clean* **2008**, *36*, 669
125. Anderson, D. R., Ung, T., Mkrtumyam, G. et al. *Organometallics* **2008**, *27*, 563
126. Anderson, D. R., Lavallo, V., O'Leary, D. J., Bertrand, G., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7262
127. Fürstner, A., Krauze, H., Ackermann, L., Lehmann, C. W. *Chem. Commun.* **2001**, 2240
128. Snead, D. R., Seo, H., Hong, S. *Current Organic Chemistry* **2008**, *12*, 1370
129. Van Veldhuizer, J. J., Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954
130. Igau, A., Grutzmacher, H., Baceiredo, A., Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463
131. Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39
132. Nombres de citations de "Heterocyclic carbene"  
1997 : 15 ; 2007 : 444, *Sci Finder*, **2009**
133. Enders, D., Niemeier, O., Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606
134. Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J., Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2768
135. Hahn, F. E. and Jahnke, M. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 3122
136. Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361
137. Clavier, H. and Nolan, S. P. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2007**, *103*, 193
138. Boeda, F. and Nolan, S. P. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2008**, *104*, 184

- 
139. Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313
140. Frey, G. D., Herdtweck, E., Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2465
141. Chianese, A. R., Xingwei, L., Jansen, M. C., Faller, J. W., Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663
142. Kelly III, R. A., Clavier, H., Giudice, S. et al. *Organometallics* **2008**, *27*, 202
143. Hillier, A. C., Sommer, W. J., Yong, B. S. et al. *Organometallics* **2003**, *22*, 4322
144. Huang, J., Stevens, E. D., Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2370
145. Leuthäuber, S., Schwarz, D., Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195
146. Sübner, M. and Plenio, H. *Chem. Commun.* **2005**, 5417
147. Gretty, K., Delgado-Jaime, M. U., Kennepohl, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15774
148. Dixon, D. A. and Arduengo, A. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180
149. Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Kocher, C., Artus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371
150. Vougioukalakis, G. C. and Grubbs, R. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 2469
151. Berlin, J. M., Campbell, K., Ritter, T. et al. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1339
152. Stewart, I. C., Ung, T., Pletnev, A. et al. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1589
153. Lo, C., Cariou, R., Fischmeister, C., Dixneuf, P. H. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 546
154. Ledoux, N., Allaret, B., Verpoort, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5578
155. Maj, A. M., Delaude, L., Demonceau, A., Noels, A. F. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3048
156. Cariou, R., Fischmeister, C., Toupet, L., Dixneuf, P. H. *Organometallics* **2006**, *25*, 2126
157. Fürstner, A., Ackermann, L., Gabor, B. et al. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236
158. Fournier, P-A and Collins, S. K. *Organometallics* **2007**, *26*, 2945
159. Grandbois, A. and Collins, S. K. *Chemistry-A European Journal* **2008**, *14*, 9323
160. Luan, X. J., Mariz, R., Gatti, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6848
161. Bazinet, P., Yap, G. P. A., Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13314
162. Yun, J., Marinez, E. R., Grubbs, R. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 4172
163. Yang, L., Mayr, M., Wurst, K., Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5761

- 
164. Mayr, M., Wurst, K., Ongania, K-H., Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256
165. Despagnet-Ayoub, E. and Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198
166. Despagnet-Ayoub, E. and Grubbs, R. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 338
167. Lavallo, V., Mafhouz, J., Canac, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670
168. Merceron, N., Miqueu, K., Baceiredo, A., Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806
169. Lavallo, V., Canac, Y., Präsang, C., Donnadiou, B., Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5705
170. Jazzar, R., Bourg, J-P., Dewhurst, R. D., Donnadiou, B., Bertrand, G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492
171. Jazzar, R., Dewhurst, R. D., Bourg, J-P., Donnadiou, B., Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2899
172. Jazzar, R., Liang, H., Donnadiou, B., Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3201
173. Bertrand, G., Lavallo, V., Canac, Y. **2007**, US 0004917 A1
174. Grubbs, R. H., Ritter, T., Hejl, A., Wenzel, A. G., Funk, T. W. *Organometallics* **2006**, *25*, 5740
175. Biefeld, C. G., Eick, H. A., Grubbs, R. H. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2166
176. Lewandos, G. S. and Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7087
177. Calderon, N., Ofstead, E. A., Ward, J. P., Allen Judy, W., Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133
178. Herisson, J. L. and Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161
179. Grubbs, R. H., *The role of the Tebbe complex in olefin metathesis in* :Handbook of metathesis, Ed Wiley-VCH : Weinheim, **2003**, 4-7
180. Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543
181. Dias, E. L., Nguyen, S. T., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887
182. Sanford, M. S., Ulman, M., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749
183. Reetz, M. T., Becker, M. H., Liebl, M., Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1236
184. Adlhart, C. and Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3496
185. Tallarico, J. A., Bonitatebus, P. J., Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157
186. Hofmann, P. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 557



- 
187. Hansen, S. M., Volland, M. A. O., Rominger, F., Eisenträger, F., Hofmann, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *38*, 1273
188. Chen, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2832
189. Dias, E. L. and Grubbs, R. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 2758
190. Ding, F., Sun, Y. G., Monsaert, S. et al. *Curr. Org. Synth.* **2008**, *5*, 291
191. Monsaert, S., Drozdak, R., Verpoort, F. *Chimica Oggi-Chemistry Today* **2008**, *26*, 93
192. Sanford, M. S., Henling, L. M., Day, M. W., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3451
193. Kingsbury, J. S. and Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4510
194. McGuinness, D. S., Cavell, K. J., Skelton, B. W., White, A. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 1596
195. Ulman, M. and Grubbs, R. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 2484
196. Grubbs, R. H., Ritter, T., Day, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11768
197. Love, J. A., Morgan, J. P., Trnka, T. M., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4035
198. Williams, J. E., Harner, M. J., Sponsler, M. B. *Organometallics* **2005**, *24*, 2013
199. Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5314
200. Zhang, W-Z., He, R., Zhang, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5345
201. Seiders, T. J., Ward, D. W., Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225
202. Funk, T. W., Berlin, J. M., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840
203. van der Eide, E. F., Romero, P. E., Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4485
204. Rowley, C. N., van der Eide, E. F., Piers, W. E., Woo, T. K. *Organometallics* **2008**, *27*, 6043
205. Ung, T., Hejl, A., Grubbs, R. H., Schrodi, Y. *Organometallics* **2004**, *23*, 5399
206. Benitez, D. and Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12218
207. Grubbs, R. H., Anderson, D. R., Hickstein, D. D., O'Leary, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8386
208. Anderson, D. R., O'Leary, D. J., Grubbs, R. H. *Chem.-A Eur. J.* **2008**, *14*, 7536
209. Correa, A. and Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13352
210. Louie, J. and Grubbs, R. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 2153

- 
211. Drouin, S. D., Zamanian, F., Fogg, D. E. *Organometallics* **2001**, *20*, 5495
212. Yi, C. S. and Lee, D. W. *Organometallics* **1999**, *18*, 5152
213. Drouin, S. D., Yap, G. P. A., Fogg, D. E. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5412
214. Louie, J., Bielawski, C. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312
215. Williams, J. M. J., Burling, S., Paine, B. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987
216. Dinger, M. B. and Mol, J. C. *Organometallics* **2003**, *22*, 1089
217. Werner, H., Grünwald, C., Stüer, W., Wolf, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1558
218. Dinger, M. B. and Mol, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2827
219. Hong, S. H., Wenzel, A. G., Salguero, T. T., Day, M. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961
220. Lysenko, Z., Maughon, B. R., Mokhtar-Zadeh, T., Tulchinsky, M. L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5197
221. Van Rensburg, W. J., Steynberg, P. J., Meyer, W. H., Kirk, M. M., Forman, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14332
222. Hong, S. H., Sanders, D. P., Lee, C. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17160
223. Piers, W. E. and Romero, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1698
224. Sanford, M. S. and Love, J. A., *Mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions in* :Handbook of metathesis, Ed Grubbs, R. H., Wiley-VCH : Weinheim **2003**, 118-120
225. Hong, S. H., Day, M. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414
226. Hong, S. H., Day, M. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414
227. Wang, H. and Metzger, J. O. *Organometallics* **2008**, *27*, 2761
228. Sutton, A. E., Seigal, B. A., Finnegan, D. F., Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390
229. Bourgeois, D., Pancrazi, A., Nolan, S. P., Prunet, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643
230. Pederson, R. L., Fellows, I. M., Ung, T. A., Ishihara, H., Hajela, S. P. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 728
231. Lehman, S. E., Schwendeman, J. E., O'Donnell, P. M., Wagener, K. B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 190
232. Schmidt, B. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7672

233. Amir-Ebrahimi, V., Hamilton, J. G., Nelson, J. et al. *Chem. Commun.* **1999**, 1621
234. Csjernyik, G., Alida, H. II., Fadini, L., Pugin, B., Bckvall, J-E. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1657
235. Forman, G. S. and Tooze, R. P. (Sasol Technology (UK) Limited), **2004**, WO 056728 A1
236. Forman, G. S., McConnell, A. E., Tooze, R. P. et al. *Organometallics* **2005**, 24, 4528
237. Meyer, W. H., McConnell, A. E., Forman, G. S. et al. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2910
238. Vilar, R., Gimeno, N., Formentin, P., Steinke, J. H. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 918
239. Huber, G. W. and Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 7184
240. Warwel, S., Brüse, F., Demes, C., Kunz, M., Rüschen, Klaas, M. *Chemosphere* **2001**, 43, 39
241. Mol, J. C. *Topics in catalysis* **2004**, 27, 97
242. Ballerini, D. and Hillion, G. *L'actualité chimique* **2002**, 64
243. Poels, E. K., Moulijn, J. A., Sibeijn, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, 71, 553
244. Mol, J. C. and Boelhouwer, C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 425
245. Holser, R. A., Doll, K. M., Erhan, S. Z. *Fuel* **2006**, 393
246. Marvey, B. B., du Plessis, J. A. K., Vosloo, H. C. M., Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A : Chem.* **2003**, 201, 297
247. Tsuji, J. and Hashiguchi, S. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2955
248. Tanabe, Y., Makita, A., Funakoshi, S., Hamakasi, R., Kawahusu, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 507
249. Plugge, M. F. C. and Mol, J. C. *Synlett* **1991**, 507
250. Van Dam, P. B., Mittelmeijer, M. C., Boelhouwer, C. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1972**, 1221
251. Verkuijlen, E., Kapteijn, F., Mol, J. C., Boelhouwer, C. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1977**, 198
252. Mol, J. C. *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 185
253. Schaverien, C. J., Dewan, J. C., Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771
254. Grubbs, R. H., Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Hillmyer, M. A., Fu, G. C. **1995**, WO1996/04289
255. Buchowicz, W and Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 148, 97

256. Dinger, M. B. and Mol, J. C. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 671
257. Forman, G. S., Bellabarba, R. M., Tooze, R. P. et al. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5513
258. Chabanas, M., Coperet, C., Basset, J. M. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 971
259. Spronk, R. and Mol, J. C. *Appl. Catal.* **1991**, 76, 143
260. Herrmann, W. A., Wagner, W., Flessner, U. N., Volkhardt, U., Komber, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1636
261. Moses, A. W., Ramsahye, N. A., Raab, C. et al. *Organometallics* **2006**, 25, 2157
262. Blanc, F., Thivolle-Cazat, J., Basset, J. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1044
263. Blanc, F., Coperet, C., Thivolle-Cazat, J. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1216
264. Sinha, A., Lopez, L. P. H., Schrock, R. R., Hock, A. S., Muller, P. *Organometallics* **2006**, 25, 1412
265. Blanc, F., Rendon, N., Berthoud, R. et al. *Dalton Transactions* **2008**, 3156
266. Couturier, J. L., Paillet, C., Leconte, M., Basset, J. M., Weiss, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 628
267. Marvey, B. B., du Plessis, J. A. K., Vosloo, H. C. M. *J. Mol. Cat. A : Chem.* **2004**, 213, 151
268. France, M. B., Feldman, J., Grubbs, R. H. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1994**, 1307
269. Refvik, M. D., Larock, R. C., Tian, Q. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, 76, 93
270. Burdett, K. A., Harris, L. D., Margl, B. R. et al. *Organometallics* **2004**, 23, 2027
271. Phillips Petroleum Company , **1972**, US3652703
272. Mol, J. C., Bosma, R. H. A., Van den Aardweg, F. *J. C. S. Chem. Comm.* **1981**, 813, 1132
273. Fernandez, M. and Kaminsky, W. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, 110, 841
274. Yadav, G. D. and Doshi, N. S. *Green Chem.* **2002**, 4, 528
275. Mandelli, D., Jannini, J. D. M., Buffon, R., Schuchardt, U. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, 73, 229
276. Newman, T. H., Rand, C. L., Burdett, K. A. et al. **2005**, US 0070750
277. Winde, R., Karch, R. W., Rivas-Naas, A. et al. (Sasol Technology (UK) Limited), **2007**, WO 010453 A2
278. Materia Inc., "Materia and Cargill Announce Agreement Extension" **2005**,

---

[http://www.materia-inc.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=42&Itemid=82](http://www.materia-inc.com/index.php?option=com_content&task=view&id=42&Itemid=82)

279. Elevance Renewable Sciences, Inc., "Products of Elevance Renewable Sciences" **2008**, <http://www.elevance.com/products/index.htm>
280. Patel, J., Elaridi, W., Jackson, W. R. et al. *Chem. Commun.* **2005**, 5546
281. Patel, J., Mujcinovic, S., Roy Jackson, W. et al. *Green Chem.* **2006**, 8, 450
282. Newman, T. H., Rand, C. L., Burdett, K. A. et al. **2005**, US 0070750
283. Olivier-Bourbigou, H., Vallee, C., Hillion, G. (Institut Français du Pétrole), **2007**, US 0179307 A1
284. Grubbs R.H., Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Hillmyer, M. A., Fu, G. C. **1995**, WO 04289
285. Maughon, B. R., Burdett, K. A., Lysenko, Z. (Dow Global Technologies Inc.), **2007**, US 7176336 B2
286. Millis, J. R., Tupu, M. J., Abraham, T. W., De Souza, M. L. **2007**, US 0270621
287. Herrmann, W. A., Schattenmann, W., Weskamp, T. (Degussa AG), **2007**, US 7294717 B2
288. Burdett, K. A., Mokhtarzadeh, M., Timers, F. J. (Dow Global Technologies Inc.), **2006**, WO 132902 A2
289. Bienek, M., Michrowska, A., Usanov, D. M., Grela, K. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 806

## **CHAPITRE II**

# **ÉVALUATION DES CATALYSEURS DE RÉFÉRENCE**

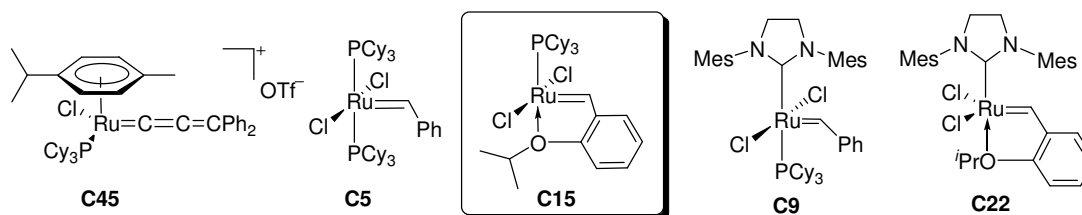
## SOMMAIRE DU CHAPITRE II

<b>I</b>	<b>APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE</b> .....	<b>124</b>
<b>II</b>	<b>RÉSULTATS</b> .....	<b>127</b>
II.1	SYNTHÈSE DES CATALYSEURS DE RÉFÉRENCE .....	127
II.1.1	Le catalyseur de Grubbs de 1 <sup>ère</sup> génération .....	127
II.1.2	Le catalyseur de Grubbs de 2 <sup>ème</sup> génération.....	129
II.1.3	Les catalyseurs d'Hoveyda .....	132
II.2	VARIATION AUTOUR DES CATALYSEURS DE RÉFÉRENCE .....	133
II.2.1	Les complexes de 3 <sup>ème</sup> génération .....	133
II.2.2	Variation de l'anion .....	135
II.2.3	Synthèse d'autres précurseurs.....	137
II.3	LES RÉSULTATS CATALYTIQUES .....	142
II.3.1	Mise en œuvre des tests catalytiques.....	142
II.3.2	Critères de performances des catalyseurs.....	143
II.3.3	Tests catalytiques avec les catalyseurs de référence .....	144
II.3.4	Optimisation des conditions réactionnelles.....	147
II.3.5	Évaluation des autres précurseurs synthétisés.....	151
II.3.5.1	Les complexes trifluoroacétates .....	151
II.3.5.2	Les complexes de 3 <sup>ème</sup> génération .....	152
II.3.6	Effet des additifs.....	154
II.3.6.1	Les additifs classiques .....	154
II.3.6.2	Les liquides ioniques .....	155
<b>III</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>161</b>
<b>IV</b>	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>163</b>

## I Approche méthodologique

La recherche de nouveaux systèmes catalytiques homogènes pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle se base avant tout sur la découverte de nouveaux ligands qui associés au ruthénium, conduisent à la réactivité souhaitée. Cette réactivité dépend de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité du catalyseur.

Une première étude sur notre réaction cible a été réalisée par Thurier, C. à l'Université de Rennes en collaboration avec l'IFP<sup>1</sup>. Suite à la comparaison des réactivités des catalyseurs classiques et allénylidène **C45**<sup>2</sup>, il a démontré que le complexe d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération **C15** (2.5 mol %) réalise de manière efficace l'éthénolyse de l'oléate de méthyle, dans les conditions suivantes: à 20°C, sous 10 bars d'éthylène, pendant 3h. Une conversion de 97% est obtenue. Les produits secondaires d'isomérisation sont observés à l'état de trace.



**Figure 1 :** Catalyseurs évalués en éthénolyse de l'oléate de méthyle

Dans la perspective de développer un procédé d'éthénolyse à l'échelle industrielle, il nous a paru « inconcevable » d'introduire une charge aussi importante de catalyseur. En effet, le catalyseur homogène est difficilement récupérable en fin de réaction et son immobilisation dans les liquides ioniques ne permet pas toujours de le recycler.

Par ailleurs, il est fort probable qu'une faible quantité de la charge catalytique soit responsable de l'activité. C'est pourquoi, nous avons cherché à connaître les performances des systèmes dans des conditions plus contraignantes.

En 2006, les résultats de la littérature en métathèse croisée d'esters méthyliques, ne permettaient pas de prédire les conséquences des variations apportées à la structure des ligands, sur la réactivité des systèmes.

Effectivement, une minorité des complexes existants à base de ruthénium avaient été testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle (grisé dans l'Annexe A, page 277).



En effet, les catalyseurs ayant subi des modifications de leur sphère de coordination, ont été principalement développés pour des réactions de RCM et de ROMP. Le nombre de publications relatives à ces applications est très dense comparativement au volume de communications portant sur l'éthénolyse. Ceci vient sans doute du fait que des catalyseurs permettant d'accéder aux produits assortis de bons rendements et une bonne sélectivité n'avaient pas été mis au point à ce jour.

Néanmoins, quelques tendances se dégagent de ces recherches :

- ✓ Les complexes de 1<sup>ère</sup> génération **C5** et **C15** sont très sélectifs vis à vis de l'éthénolyse
- ✓ Les systèmes de 2<sup>ème</sup> génération **C9** et **C22** sont très actifs, notamment en self-métathèse.
- ✓ Une concentration d'éthylène élevée dans le milieu permet de limiter la formation de produits secondaires de self-métathèse.
- ✓ La réactivité des catalyseurs dépend fortement des conditions réactionnelles (température, pression, solvant, concentration et pureté du substrat).

Or, la RCM et la ROMP ne présentent pas les mêmes exigences que l'éthénolyse. Nous avons vu l'effet néfaste du co-réactif et du substrat au cours de l'étude bibliographique (IV, page 77). Il a été démontré que la présence d'éthylène favorise la formation de l'espèce méthylidène, qui accélère la dégradation des systèmes<sup>3</sup>. De la même façon, le substrat oxygéné peut induire des réactions de décomposition, selon la stabilité du catalyseur. Pour cette raison, la stabilité des catalyseurs sera un paramètre à prendre en considération.

L'objectif de mes recherches est de concevoir de nouveaux complexes à base de ruthénium et d'étudier leur réactivité en éthénolyse de l'oléate de méthyle.

Afin d'étudier cette réaction, il a été indispensable dans un premier temps d'évaluer l'activité des catalyseurs existants, dans le but d'établir une échelle d'activité et de comprendre les effets induits par la modification des ligands.

La chimie du ruthénium a donc été abordée au sein du département de Catalyse Moléculaire de l'IFP par la synthèse et la caractérisation d'une série de complexes de la littérature. Sur la base des résultats de Thurier, C.<sup>1</sup>, nous avons choisi de tester les précurseurs avec de faibles ratios catalyseur/substrat pour identifier clairement les systèmes les plus prometteurs. D'autres catalyseurs ont été ensuite préparés et expérimentés suite aux modifications électroniques et

structurales apportées aux complexes classiques. Par ailleurs, l'optimisation des conditions réactionnelles nous a permis d'améliorer les performances de certains systèmes.

Une fois ce travail réalisé, nous étions davantage en mesure de proposer une structure idéale qui répondrait aux exigences suivantes:

- ✓ une bonne activité et sélectivité
- ✓ une stabilité suffisante en vue d'un recyclage.

Le deuxième aspect traité dans ce travail a été la synthèse et la complexation de ligands originaux dérivant de la structure des carbènes N-hétérocycliques. Les complexes Ru-NHC présentent une stabilité supérieure à celle de leur prédécesseur **C5**. Les propriétés électroniques et stériques de ces ligands permettent une meilleure stabilisation de l'intermédiaire clé de la métathèse des oléfines, le métallacyclobutane électrodéficient. Les carbènes aminoalkyle cycliques (CAAC) possédant des propriétés proches de celles des NHC classiques se sont avérés être d'excellents ligands pour notre application. Nous avons donc examiné l'impact des complexes qui en découlent sur les 3 critères de performances (sélectivité, activité et stabilité).

Grâce à leur stabilité élevée, nous avons ensuite envisagé l'immobilisation de ces systèmes dans les liquides ioniques. A cette fin, le ligand styrène a été fonctionnalisé puis activé par divers acides menant à un catalyseur ionique immobilisé dans la phase liquide ionique.

Enfin, d'autres types de ligands comme le silylène et le fluorénylidène susceptibles d'améliorer également les résultats catalytiques ont été mis au point.

## II Résultats

Les catalyseurs homogènes à base de ruthénium ont été sélectionnés car ils ont l'avantage d'être compatibles avec la fonction ester de l'oléate de méthyle, notre substrat modèle.

La synthèse des catalyseurs de « référence » (communément utilisés) en métathèse des oléfines a été l'objet d'une partie des travaux expérimentaux de ma thèse. Nous avons pour objectif de maîtriser la synthèse et la caractérisation des complexes de ruthénium. Aucune synthèse de ces catalyseurs n'avait été, jusque là, réalisée au sein du département. Il m'a fallu dans un premier temps me familiariser avec la chimie du ruthénium avant d'entreprendre la modification des précurseurs. En dépit des nombreux articles détaillant la synthèse des composés, il nous a fallu adapter certaines procédures pour améliorer, par exemple, la purification des complexes.

### II.1 Synthèse des catalyseurs de référence

Notre choix s'est porté sur les complexes de Grubbs et d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> générations. Ces catalyseurs sont commerciaux mais leur prix est très élevé. Ils ont donc été synthétisés au laboratoire pour appréhender les techniques et les stratégies nécessaires à l'obtention de catalyseurs au ruthénium.

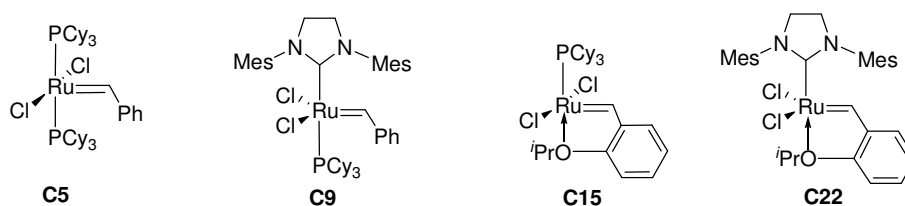


Figure 2 : Catalyseurs de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> génération de Grubbs et d'Hoveyda

Ces complexes largement connus pour leur efficacité en métathèse des oléfines, pourront subir par la suite de multiples transformations menant à de nouveaux systèmes catalytiques.

#### II.1.1 Le catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération

Après avoir étudié les différentes voies d'accès au catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération C5, il nous a semblé plus judicieux de suivre la procédure qui utilise du phényldiazométhane<sup>4</sup>. En

effet, cette méthode est à ce jour celle permettant d'obtenir notre produit avec les meilleurs rendements.

Le complexe est synthétisé en 3 étapes. Au cours de la première étape, le précurseur  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est réduit à l'état d'oxydation II en milieu alcoolique. Alors qu'au reflux du méthanol, l'ajout d'un excès de triphénylphosphine conduit au complexe  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **C3**, lorsque la réaction est effectuée à température ambiante, le composé tétraphosphine est obtenu<sup>5</sup>. Afin d'éviter la formation d'oxyde de phosphine, cette synthèse a été réalisée sous atmosphère inerte.

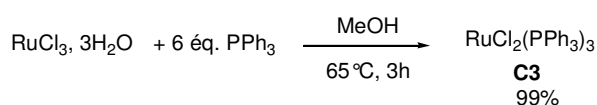


Schéma 1 : Synthèse  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Nous avons observé plusieurs signaux en RMN  $^{31}\text{P}$ . Le singulet large vers 30.4 ppm a été attribué à la  $\text{PPh}_3$  complexée. A cause de sa géométrie pyramidale à base carrée en solution, **C3** subit un réarrangement intramoléculaire qui équilibre les deux environnements phosphine<sup>6</sup>.

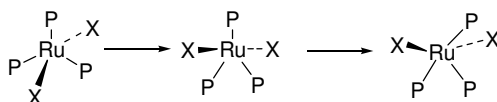


Figure 3 : Réarrangement du complexe pentacoordiné  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Dans une certaine mesure, **C3** peut dissocier de la  $\text{PPh}_3$  pour former le dimère  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ . En effet, un pic vers -5 ppm, correspondant à la triphénylphosphine libre, est observé malgré les nombreux lavages.

La deuxième étape consiste à former l'espèce benzylidène à partir du phényldiazométhane. Compte tenu de l'instabilité du phényldiazométhane, nous avons souhaité le générer *in situ* en solution. Pour cela, nous avons utilisé une tosylhydrazone en milieu soude/toluène en présence d'un catalyseur de transfert de phase<sup>7</sup> (Schéma 2).

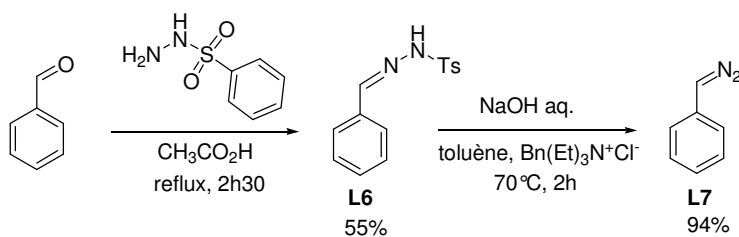
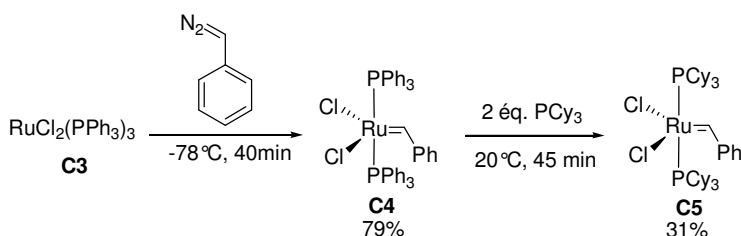


Schéma 2 : Synthèse du phényldiazométhane

La tosylhydrazone **L6**, obtenue par condensation du benzaldéhyde et de la tosylhydrazine, réagit en milieu basique pour former le composé diazoïque. Le rendement de **L7** (94 %) a été déterminé par un dosage à l'acide trifluoroacétique.

La solution de **L7** est dégazée par bullage d'argon avant d'être additionnée au précurseur  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  à  $-78^\circ\text{C}$ .


 Schéma 3 : Synthèse one pot du catalyseur **C5**

La tricyclohexylphosphine est ensuite ajoutée pour former **C5** avec un rendement de 31 %. Les analyses RMN du complexe **C5** préparé par cette synthèse *one pot* nous ont révélé la présence d'impuretés telles que les oxydes de triphénylphosphine et tricyclohexylphosphine ainsi que de la triphénylphosphine libre. Les oxydes de phosphine sont probablement formés au cours de la purification par les lavages à l'acétone et au méthanol. C'est pourquoi, nous avons décidé d'isoler et de purifier le complexe bistriphénylphosphine<sup>8</sup> avant de procéder à la substitution du ligand neutre. Le complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération **C5** ainsi synthétisé, a été obtenu avec un **rendement de 79%** et une excellente pureté de 99 % en RMN <sup>31</sup>P.

### II.1.2 Le catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération

La synthèse du catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération **C9** se fait à partir du complexe de 1<sup>ère</sup> génération et d'un carbène NHC préparé *in situ* par déprotonation du sel d'imidazolium **L10**<sup>9</sup>.

**L10** est formé en 3 étapes. La bisimine **L8**, obtenue par condensation de la mésitylaniline et du glyoxal est réduite en bisamine **L9** avant d'être cyclisée par l'orthoformiate d'éthyle en présence de tétrafluoroborate d'ammonium (Schéma 4).

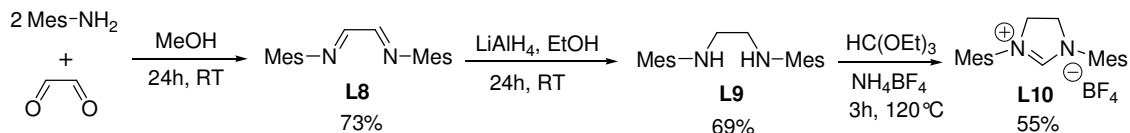


Schéma 4 : Synthèse du tétrafluoroborate d'imidazolium

La déprotonation *in situ* du composé par une base forte ( $\text{KO}^t\text{Bu}$ ) mène au carbène qui substitue la phosphine du complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération à 80 °C (Schéma 5).

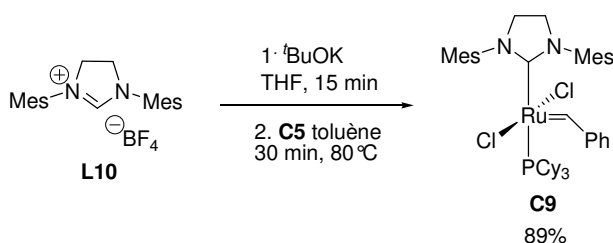


Schéma 5 : Synthèse de **C9**

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de **C9** a révélé la présence d'un excès de proton dans la zone aliphatique caractéristique de la  $\text{PCy}_3$  et du précurseur de carbène.

Plusieurs essais d'optimisation ont été réalisés en modifiant les conditions opératoires pour disposer d'un produit suffisamment pur pour les tests catalytiques ultérieurs (Tableau 1).

Tableau 1 : Conditions opératoires de la synthèse de **C9**

Entrée	Imidazolium	Conditions Opératoires	Rendement	Pureté $^{31}\text{P}$
1	1.4 éq. SIMes.BF <sub>4</sub>	THF/toluène, 80°C, 30 min	88.5 %	99 %
2	1.2 éq. SIMes.BF <sub>4</sub>	THF/toluène, 80°C, 30 min	93 %	94 %
3	1.4 éq. SIMes.BF <sub>4</sub>	heptane, 60°C, 24h	conversion à 64%	
4	1.4 éq. SIMes.Cl	heptane, 60°C, 24h	conversion à 35%	
5	1.4 éq. SIMes.Cl	THF/toluène, 80°C, 5h30	58%	82%

Nous avons utilisé 1.2 éq. de sels (imidazolium et tert-butoxyde de potassium) et lavé plusieurs fois le complexe au méthanol, afin d'éliminer l'excès de phosphine, (Entrée 2, Tableau 1). Les intégrations des pics en RMN  $^1\text{H}$  se rapprochent des valeurs attendues mais nous observons la présence d'oxyde de tricyclohexylphosphine et de  $\text{PCy}_3$  libre en RMN  $^{31}\text{P}$ .

En 2003, l'équipe de Grubbs a publié plusieurs voies d'accès à **C9**<sup>10</sup>, faisant intervenir des précurseurs de NHC variés. Bien que **C9** puisse être préparé à partir de sels d'imidazolium classiques, les adduits de carbènes N-hétérocycliques ont l'avantage d'être plus stables et facilement manipulables. De nouvelles méthodes de purification de **C9** ont été décrites dans le but d'éliminer le surplus de sels  $\text{SIMes.BF}_4$  et les sous produits  $\text{KBF}_4$  et la  $\text{PCy}_3$ . Après avoir étudié ces nombreuses stratégies, nous nous sommes inspirés des meilleurs résultats pour nous affranchir des impuretés.

La réaction du complexe **C5** en présence d'1.4 éq. de sel d'imidazolium et de base dans l'heptane à 60°C n'est pas totale après 24h d'agitation (Entrée 3).

L'avancement de la réaction est suivi en RMN du phosphore avec la disparition du signal correspondant au précurseur bisphosphine **C5** à 36 ppm et l'apparition du pic du complexe monophosphine **C9** à 29 ppm. De plus, le signal à 20.1 ppm en RMN  $^1\text{H}$  confirme la présence du complexe initial à 36 %. Il se peut que l'utilisation de sels tétrafluoroborate ralentisse la vitesse de la réaction. Nous avons donc préparé le chlorure d'imidazolium pour se rapprocher des conditions expérimentales de l'article.

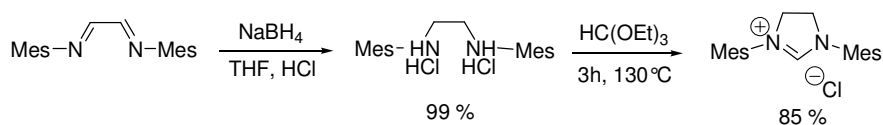


Schéma 6 : Synthèse du chlorure d'imidazolium  $\text{SIMes.Cl}$

La modification de l'anion n'a pas amélioré les résultats, la cinétique de la réaction est plus lente (Entrée 4). Comparativement à la méthode de synthèse publiée, un seul paramètre opératoire n'a pas été conservé. En effet, nous avons utilisé de l'heptane à la place de l'hexane, peu utilisé au laboratoire à cause de sa toxicité.

Dans le but de vérifier l'influence du solvant et de l'anion sur l'avancement de la réaction, nous avons refait la synthèse de **C9** à partir du chlorure d'imidazolium selon la même procédure que pour l'Entrée 1. Ce n'est qu'après 5h30 que la conversion est totale (Entrée 5).

Nous suspectons la faible solubilité du sel chloré ou le caractère coordinant du chlorure par rapport au  $\text{BF}_4$  d'être responsable de cette différence de réactivité.

Par ailleurs, nous avons remarqué que les lavages au méthanol pouvaient conduire à la formation d'oxyde de phosphine et de faible quantité de métal hydrures. Pour éviter cette contamination, nous avons utilisé un mélange eau/isopropanol pour purifier le complexe. Néanmoins, cette technique ne permet pas de s'affranchir complètement de la formation d' $\text{OPCy}_3$ .

Les conditions choisies pour la synthèse du complexe **C9** sont les suivantes :

**C5** en présence d'1.2 éq de tétrafluoroborate d'imidazolium et de  $^t\text{BuOK}$  dans le toluène à  $80^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. La chromatographie sur silice semble être la méthode la plus appropriée pour purifier le catalyseur. En effet, après les lavages au méthanol, une large bande vers  $1024\text{ cm}^{-1}$  en Infra Rouge atteste de la présence de  $\text{KBF}_4$ .

### II.1.3 Les catalyseurs d'Hoveyda

Le complexe d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération **C15** est préparé par métathèse croisée entre le catalyseur de Grubbs 1<sup>ère</sup> génération et le 1-isopropoxy-2-vinylbenzène. La synthèse du styrène à partir du 2-hydroxybenzaldehyde fait intervenir une réaction d'alkylation<sup>11</sup> puis d'oléfination.<sup>12</sup>

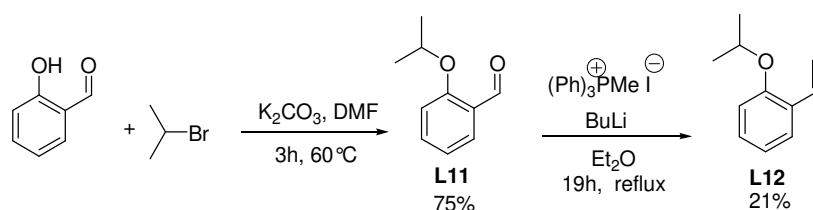


Schéma 7 : Synthèse du 1-isopropoxy-2-vinylbenzène

**L12** réagit avec le catalyseur de Grubbs en présence d'un équivalent de  $\text{CuCl}$  qui piège la phosphine libérée en formant des adduits polymériques (Schéma 8). Le rendement obtenu après chromatographie sur silice est de l'ordre de 56 %.



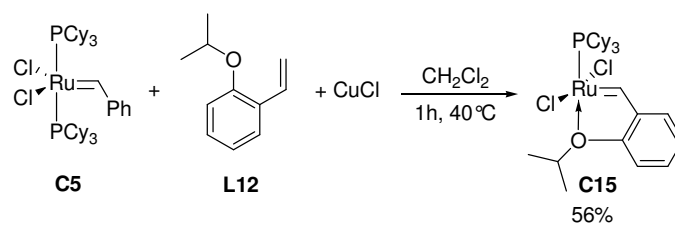


Schéma 8 : Synthèse du complexe d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération

Ayant acquis une bonne expérience dans la synthèse des complexes à base de ruthénium, nous avons préféré acheter le catalyseur d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération **C22** chez Aldrich<sup>13</sup>, qui est préparé comme indiqué sur le Schéma 9.

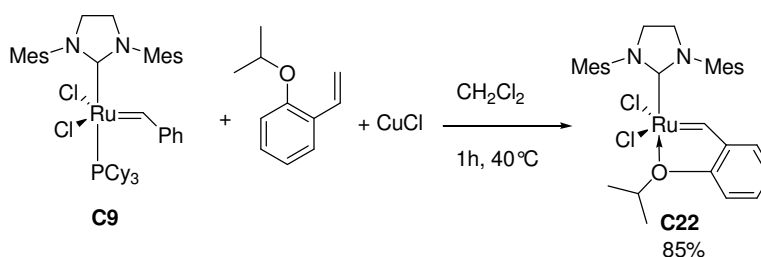


Schéma 9 : Synthèse du complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération

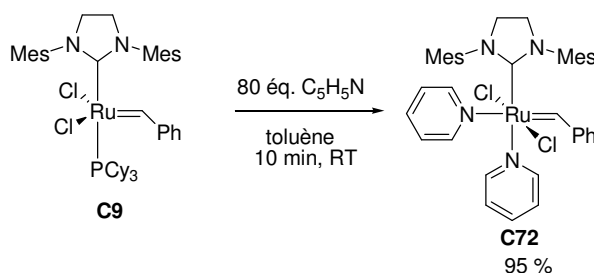
## II.2 Variation autour des catalyseurs de référence

Une fois les catalyseurs de référence synthétisés, nous avons préparé d'autres complexes en faisant varier la nature des ligands de la sphère de coordination, pour évaluer l'importance de la vitesse d'initiation et des effets électroniques. Nous avons introduit, d'une part, des ligands labiles neutres permettant d'accélérer la vitesse d'initiation et, d'autre part, des espèces pouvant stabiliser les complexes.

Dans un deuxième temps, nous avons préparé d'autres systèmes pouvant être des précurseurs de catalyseurs efficaces.

### II.2.1 Les complexes de 3<sup>ème</sup> génération

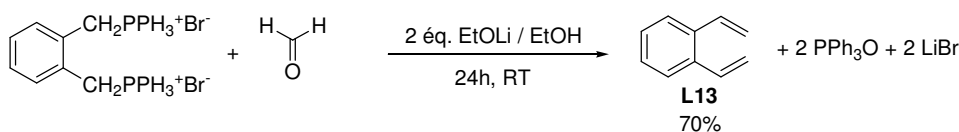
Pour ces complexes, le composé de départ est le catalyseur de Grubbs 2<sup>ème</sup> génération. En présence d'un large excès de pyridine, la solution initialement rouge du complexe **C9** devient rapidement verte<sup>14</sup>. En effet, quelques minutes suffisent pour former le complexe bispyridine avec un excellent rendement.



**Schéma 10 :** Synthèse des complexes de 3<sup>ème</sup> génération

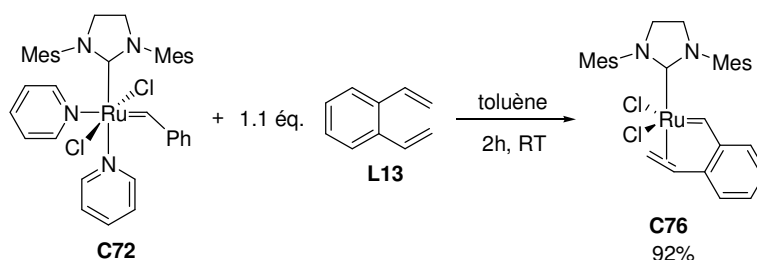
De la même manière est obtenu le complexe **C73** bis(3-bromopyridine)<sup>15</sup>. Le produit est isolé avec un rendement de 85 % par simple précipitation dans le pentane. Comparativement aux synthèses précédentes, ces précurseurs sont obtenus à partir de ligands bon marché et ne nécessitent pas de purification poussée.

Afin de stabiliser et ralentir l'initiation des précurseurs **C72** et **C73**, nous avons remplacé le benzylidène par un carbène chélate. Le ligand est formé par une réaction de Wittig entre le bromure d'*ortho*-xylylène bis(triphénylphosphonium) et du formaldéhyde.<sup>16</sup>



**Schéma 11 :** Synthèse du 1,2 divinylbenzène

Le 1,2 divinylbenzène **L13** est ensuite additionné au complexe bispyridine **C72** dans le toluène<sup>17</sup>.



**Schéma 12 :** Synthèse du complexe chélate

Cette voie de synthèse offre la possibilité d'élaborer de nouveaux complexes en variant les propriétés électroniques du ligand carbène par l'introduction de substituants sur le phényle.

Les équipes de recherche se sont particulièrement focalisées sur la modification des ligands neutres en utilisant différentes phosphines, carbènes N-hétérocyclique ou des ligands labiles. Les ligands anioniques ont été moins explorés et nous avons souhaité vérifier leur capacité à modifier électroniquement et donc à améliorer les performances catalytiques des catalyseurs de référence pour notre application.

### II.2.2 Variation de l'anion

Dans un premier temps, nous avons souhaité introduire des ligands aryloxydes sur le ruthénium comme il avait été publié par Fogg<sup>18</sup>. Les groupes aryloxydes offrent de nombreux avantages en tant que ligands pseudohalogénés : une géométrie bidimensionnelle qui minimise l'encombrement stérique, l'absence de second site donneur potentiellement chélate, trouvé dans les carboxylates. A cela s'ajoute la modulation des propriétés électroniques, stériques. Au complexe de 3<sup>ème</sup> génération portant un carbène insaturé IMes est ajouté le sel de thallium (TIOC<sub>6</sub>X<sub>5</sub>) qui forme un système mono ou bisaryloxyde en fonction de la taille du ligand anionique. La géométrie plane de l'aryloxyde et l'affaiblissement de la liaison Ru-NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> lorsque X = Cl, Br, mènent à de meilleures réactivités en RCM de substrats stériquement encombrés<sup>19</sup>.

De plus, la présence d'un seul ligand chlorure dans la sphère de coordination empêche la formation de dimère chloropontant impliqué dans la désactivation des systèmes<sup>20</sup>. Par ailleurs, les catalyseurs aryloxydes ayant une grande affinité pour la silice, sont facilement éliminés du milieu réactionnel par une seule chromatographie.

Quelques années après, la même équipe, a décrit la formation de complexes stables insaturés portant un noyau chélate aryloxyde<sup>21</sup>.

L'addition de catéchole à de l'éthoxyde de thallium anhydre a conduit au sel attendu. Ce dernier réactif a été manipulé avec précaution en raison de sa toxicité élevée. La réaction a été réalisée à l'abri de la lumière pour éviter toute décomposition du produit (Figure 4).

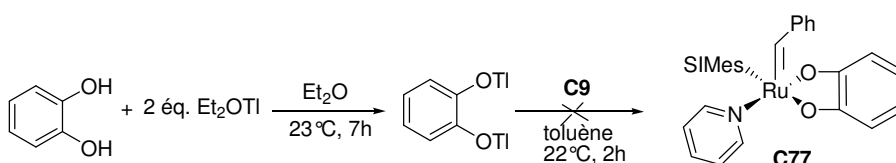


Figure 4 : Synthèse du dérivé catéchole C77

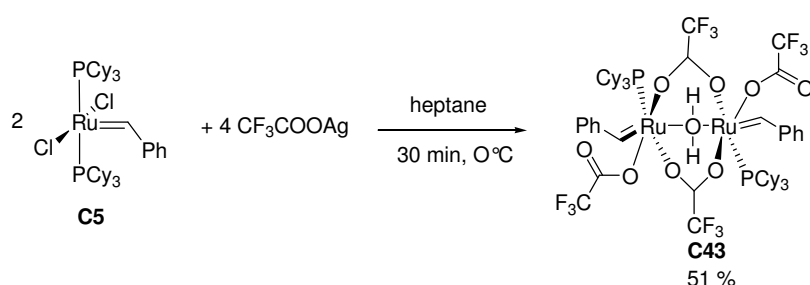
Le complexe **C9** est ensuite traité par le sel orangé dans le toluène. En fin de réaction, nous n'avons pas observé les signaux caractéristiques, ni du produit **C77**, ni du précurseur **C9**. Nous avons mis en cause dans un premier temps, la pureté de l'éthoxyde de thallium. Malheureusement, c'est le seul agent capable d'accélérer la substitution de l'halogénure. Dans les synthèses impliquant les précurseurs pyridines, les échanges lents sont problématiques car, la labilité des pyridines peut entraîner la décomposition du ruthénium alkylidène sur la même échelle de temps que la substitution du ligand.

Par ailleurs, Fogg a préparé l'ensemble des complexes aryloxydes à partir du complexe bispyridine portant un carbène IMes<sup>22</sup>. Il est fort probable que les propriétés du ligand SIMes: encombrement autour du centre métallique et fort enrichissement électronique du ruthénium, défavorise la substitution des chlorures.

Nous n'avons pas poursuivi dans cette voie car les deux essais ultérieurs se sont révélés infructueux malgré les précautions prises : utilisation de solvant anhydre, stockage du sel en boîte à gants, à l'abri de la lumière avant la complexation.

Par la suite, nous avons remplacé les ligands anioniques chlorés que l'on retrouve dans la majorité des complexes par des ligands carboxylates électroattracteurs. Ce type de ligand a déjà été utilisé pour l'immobilisation des catalyseurs<sup>23</sup>.

Les chlorures du complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération sont facilement substitués en présence de 2 équivalents du sel d'argent de l'acide trifluoroacétique.

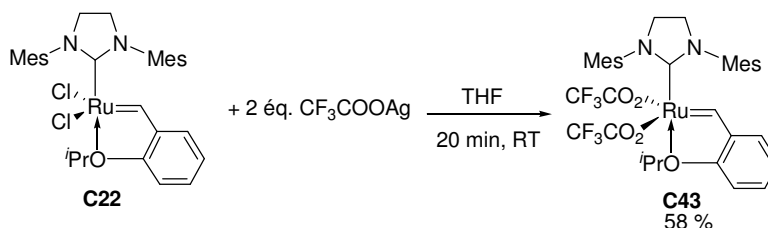


**Schéma 13 :** Synthèse du dimère trifluoroacétate de 1<sup>ère</sup> génération

Le composé **C43** se présente sous la forme d'un dimère d'après l'étude cristallographique<sup>24</sup> réalisée par Mol. Pour faire la métathèse, la rupture d'une liaison Ru-O est nécessaire car le

centre métallique est hexacoordiné. Il est probable que cette étape ralentisse l'évolution du système catalytique.

C'est pourquoi, nous avons substitué les chlorures du complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération **C22** de façon à obtenir un monomère. L'encombrement stérique du ligand chélate doit stabiliser le monomère et empêcher la formation de l'espèce dinculéaire.



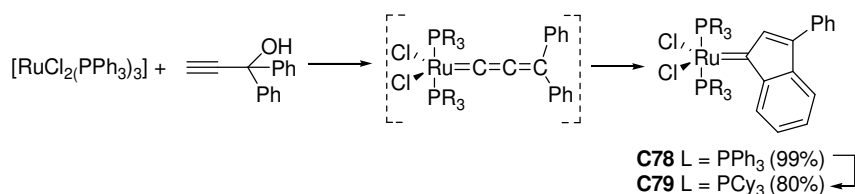
**Schéma 14 :** Synthèse du complexe d'Hoveyda trifluoroacétate

La réaction se déroule de la même manière en utilisant le complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération. Le chlorure d'argent formé est éliminé par chromatographie flash sur une colonne de silice, ce qui diminue le rendement.

### II.2.3 Synthèse d'autres précurseurs

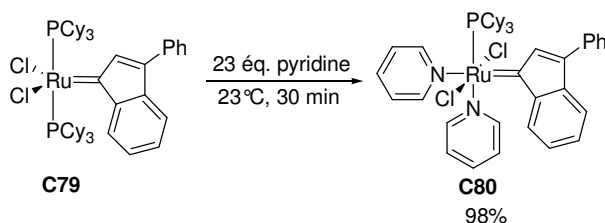
Au cours des diverses synthèses précédentes, nous avons observé le manque de stabilité de certains complexes en solution. Notamment, l'utilisation de **C5** pour synthétiser de nouveaux catalyseurs est contraignante pour plusieurs raisons. La synthèse du complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération sur une échelle d'1 à 2g, nécessite la préparation d'une quantité non négligeable de solution de phényldiazométhane. Nous n'avons pas souhaité manipuler ce composé, instable et explosif, à l'état solide. De plus, malgré une stabilité accrue vis à vis de l'air et de l'humidité ambiante des catalyseurs à base de ruthénium, il a été nécessaire de travailler sous atmosphère inerte, avec des solvants anhydres. Le complexe de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération permettant d'accéder à de nombreux catalyseurs est instable en solution. La réussite des expériences peut nous contraindre à travailler à hautes températures et pendant de longues durées de réactions. Nous avons donc envisagé de réaliser les modifications des ligands sur des précurseurs présentant une meilleure stabilité. A partir de ces précurseurs, des complexes originaux pourront être obtenus.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au catalyseur d'Umicore connu sous l'appellation Neolyst M1. Ce complexe ruthénium indénylidène porte deux ligands tricyclohexylphosphine. Sa préparation, sans risque, à grande échelle, fait appel à des réactifs commerciaux complètement stables à l'air. Le complexe **C78** est obtenu par traitement de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  avec de l'alcool propargylique à reflux dans le THF suivi de la réaction d'échange de  $\text{PPh}_3$  par  $\text{PCy}_3$ <sup>25</sup>.



**Schéma 15 :** Synthèse des complexes phosphine phénylindénylidène

Nous avons vu précédemment que l'introduction de ligands labiles peut accélérer l'initiation de la métathèse mais également conduire à une déstabilisation du catalyseur. Toutefois, l'affaiblissement de la liaison Ru-L doit faciliter l'échange de ligands. Dans cette optique, nous avons réalisé la synthèse du complexe indénylidène pyridine suivant la procédure décrite par Nolan<sup>26</sup>.



**Schéma 16 :** Synthèse du complexe phénylindénylidène bis(pyridine)

Le complexe phénylindénylidène est plus robuste que son analogue benzylidène, probablement du fait de son fort encombrement et de sa meilleure capacité à donner des électrons. Cependant, les pyridines peuvent être aisément déplacées en tirant sous vide le complexe obtenu. Effectivement, lorsque l'aliquote prélevé pour caractériser l'avancement de la réaction en RMN est tiré sous vide, le complexe bisphosphine **C79** est observé majoritairement à 32.3 ppm en RMN <sup>31</sup>P alors que lorsque celui-ci est analysé sans traitement, le signal à 24 ppm correspondant à l'espèce monophosphine domine.

Le complexe a été également analysé par spectrométrie de masse à l'aide d'un spectromètre FT-ICR (Fourier Transformation – Ion Cyclotron Résonance). Un signal très faible est obtenu

par ionisation electrospray positive (EI+) du complexe solubilisé dans le dichlorométhane. Les ions observés ne sont pas attribuables à la molécule recherchée. En revanche, lorsque le complexe est solubilisé dans le benzène deutéré ( $C_6D_6$ ), la technique d'ionisation (EI+) précédemment utilisée, permet d'observer le précurseur bisphosphine **C79** ( $m/z = 922.38$ ) et un autre ion au rapport  $m/z = 487.31$  non identifié.

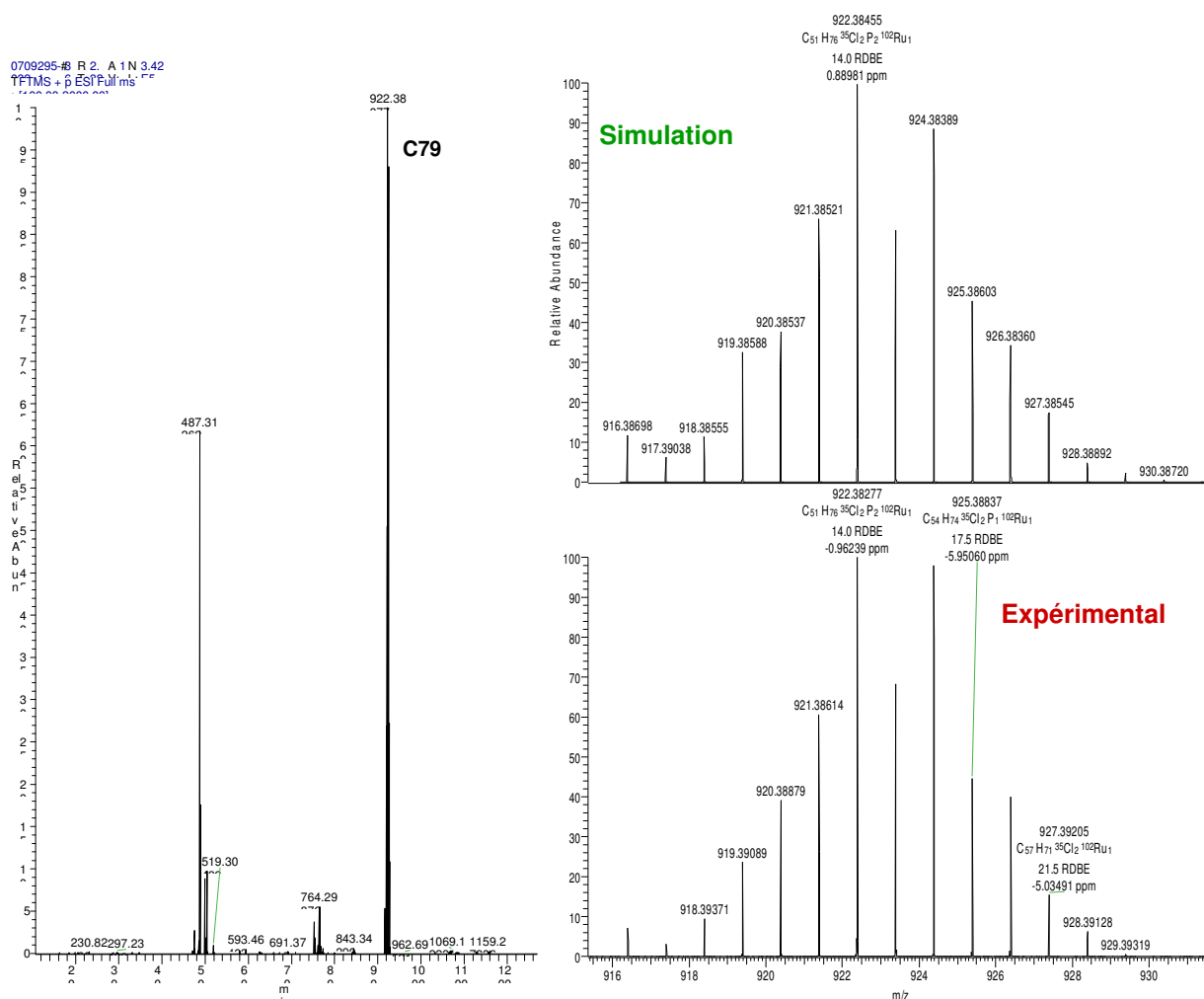


Figure 5 : Spectre de masse de C80 obtenu en electrospray positif et simulation

La comparaison du spectre de masse obtenu à la simulation du motif isotopique attendu permet d'identifier sans ambiguïté le précurseur **C79**.

Nous avons ensuite utilisée la photoionisation positive, plus adaptée aux composés aromatiques, qui devrait nous permettre de voir **C80**.

Dans le benzène deutéré, nous avons observé le complexe attendu **C80** ayant perdu ces deux pyridines labiles, au rapport  $m/z = 642$  (Figure 6) ainsi que le fragment de la phosphine protonnée ( $m/z = 281.23$ ). Ces observations attestent du déplacement de la phosphine de **C79** et de la forte labilité des pyridines du système **C80**.

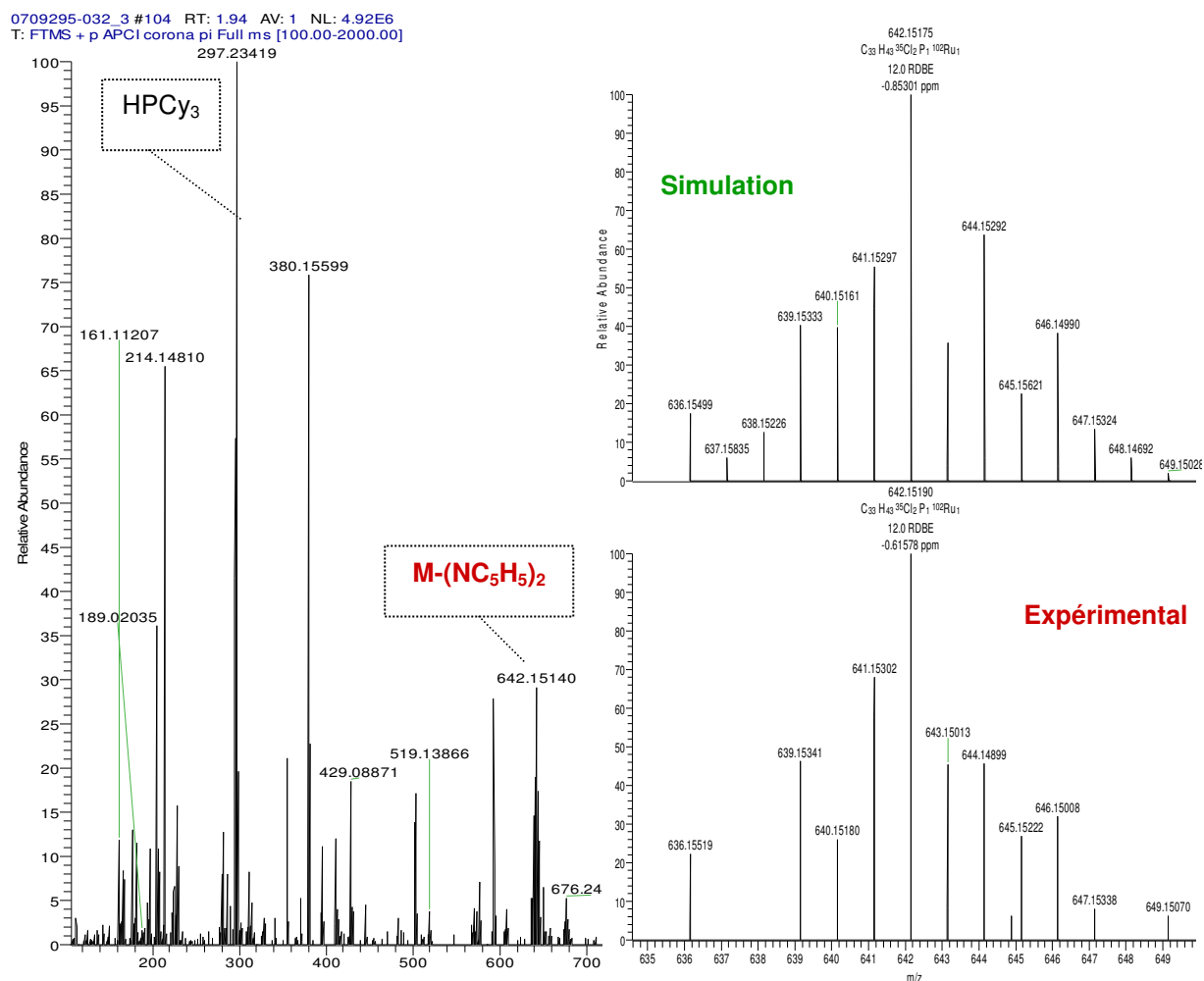


Figure 6 : Spectre de masse de **C80** et simulation en photoionisation positive

Cet exemple montre les difficultés que l'on peut rencontrer lors de l'analyse des complexes. L'observation des complexes par spectroscopie de masse n'est pas triviale. En effet, le choix du solvant, des conditions d'ionisation sont des critères importants dans la réussite de l'analyse. Par ailleurs, des impuretés provenant d'analyses ultérieures ou du solvant peuvent interférer et mener à la décomposition du complexe et donc à sa non observation<sup>27</sup>.



**Récapitulatif :**

Nous avons synthétisé, isolé et caractérisé 12 complexes à base de ruthénium possédant des ligands variés.

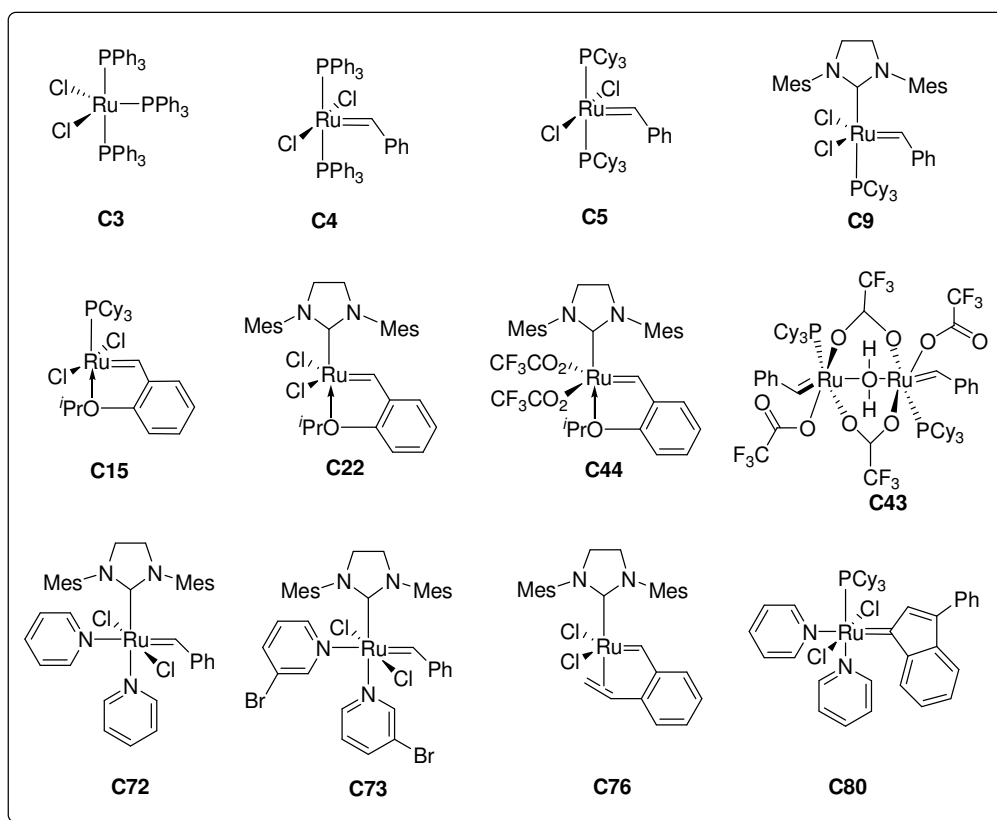


Figure 7 : Récapitulatif des précurseurs synthétisés

Les difficultés que nous avons pu rencontrer lors de la préparation de ces systèmes nous ont dévoilé la versatilité du ruthénium. La sensibilité à l'air, à l'humidité des réactifs rend la synthèse des composés organométalliques souvent problématique. Par ailleurs, les voies d'accès ne sont pas forcément généralisables même entre deux homologues de structures proches.

Alors que la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire permet facilement de suivre l'avancement des réactions de substitution de ligands et de caractériser les complexes isolés, nous ne pouvons pas à ce jour, adopter la spectroscopie de masse pour analyser les composés, principalement en raison de la décomposition des échantillons. Mais les essais de caractérisation par cette technique devront être poursuivis en collaboration avec les spécialistes pour déterminer les meilleures conditions d'analyses. Le couplage du spectromètre de masse à une boîte à gants pourrait être envisagé.

Nous avons par la suite entrepris les tests catalytiques avec les catalyseurs de référence préparés.

### II.3 Les résultats catalytiques

#### II.3.1 Mise en œuvre des tests catalytiques

L'éthénolyse de l'oléate de méthyle mène à l'obtention d'une  $\alpha$ -oléfine et d'un ester insaturé possédant une chaîne carbonée de 10 atomes (V.2, page 96).

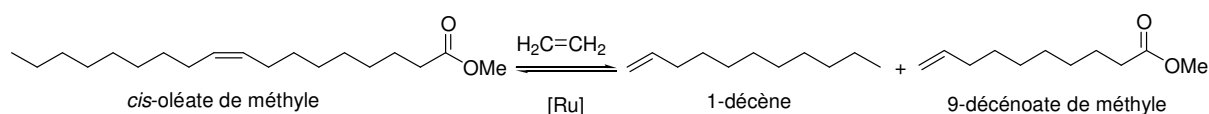


Figure 8 : Ethénolyse de l'oléate de méthyle

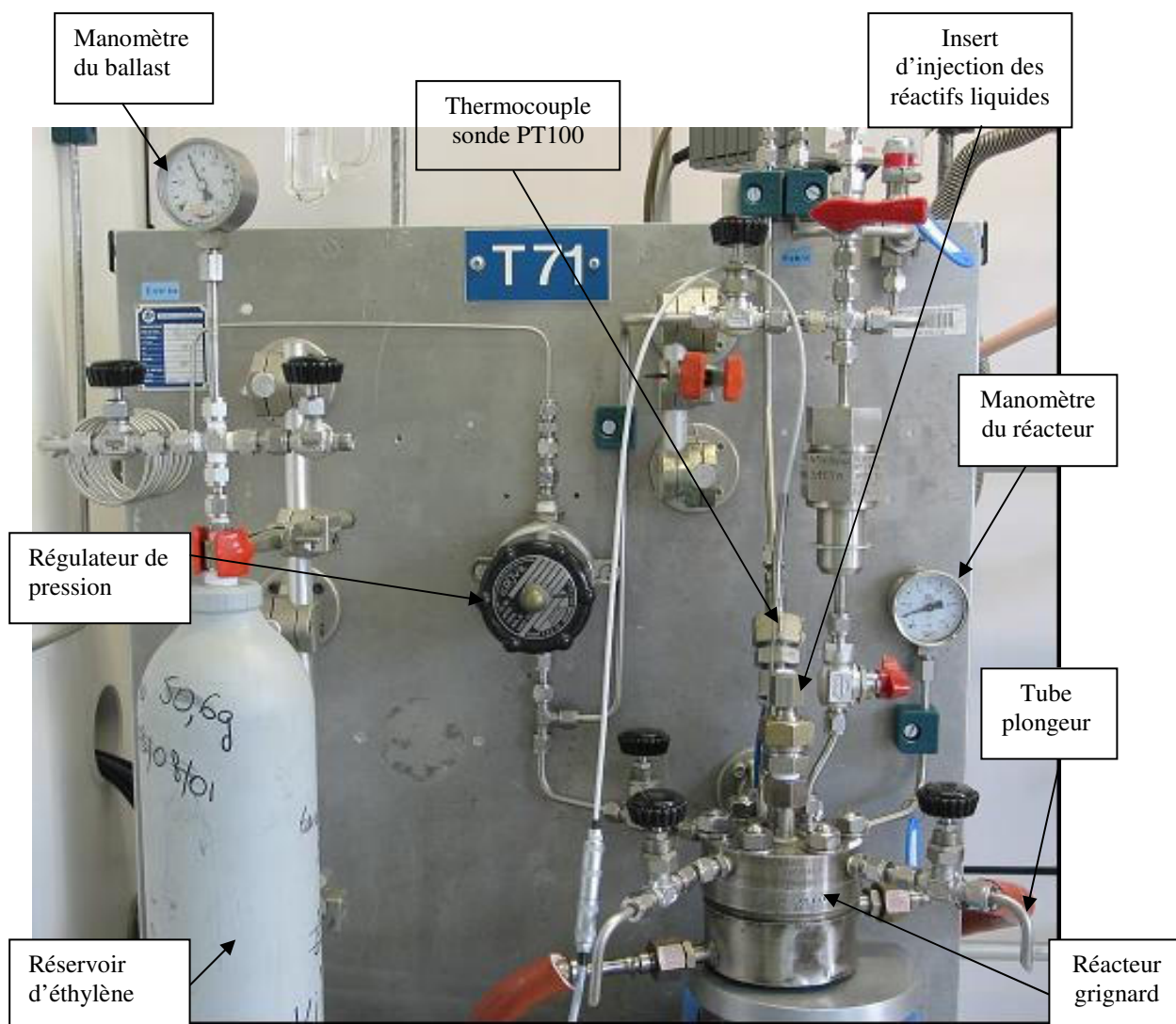


Figure 9 : Photographie de l'unité d'éthénolyse de l'oléate de méthyle

Les tests sont réalisés avec l'autoclave représenté sur la Figure 9. La procédure est détaillée dans la partie expérimentale, page 274.

L'éthénolyse de l'oléate de méthyle est effectuée dans un autoclave de 50 mL muni d'une double enveloppe et d'un barreau magnétique. La température est réglée par un bain thermostaté relié au réacteur. Elle est mesurée grâce à une sonde PT100. Le réacteur est porté à 23°C sous agitation et préréglé à la pression désirée. Puis, sont introduits dans l'ordre, la solution d'oléate de méthyle et d'étalons internes et la solution de catalyseur. A  $t=0$ , le réacteur est mis sous pression. Les tests sont réalisés en mode "batch" avec introduction de l'éthylène en début de test puis fermeture de la vanne entre le réacteur et le ballast à  $t= 1$  min.

Le réacteur est également porté à la température souhaitée dans le même temps. Des prélèvements peuvent être réalisés par un tube plongeur pendant la réaction. En fin de test, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante avant d'être récupéré dans un flacon contenant du butylvinyléther pour désactiver le catalyseur. Le milieu est ensuite filtré sur une microcolonne de célite et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

### II.3.2 Critères de performances des catalyseurs

Bien qu'au cours de l'étude bibliographique, nous avons comparé les systèmes catalytiques à l'aide de leur turn over number (TON), cette donnée ne suffit pas pour déterminer l'efficacité des catalyseurs pour plusieurs raisons.

- ✓ Premièrement, une attention particulière doit être portée à la définition du TON énoncé. Dans de nombreuses publications, il n'est pas toujours mentionné s'il s'agit d'un TON global ou productif. En effet, un catalyseur peut avoir un TON global élevé sans forcément mener de façon sélective aux produits désirés.
- ✓ Deuxièmement, la durée de la catalyse est un facteur déterminant de l'efficacité du catalyseur. Or, toutes les informations relatives aux conditions opératoires ne sont pas toujours rapportées. Par exemple, la quantité de catalyseur utilisé, le niveau de dilution, la sélectivité, voire même la conversion, sont malheureusement souvent omis. Par conséquent une comparaison entre les catalyseurs est difficile voire impossible.

Il est donc impératif de tenir compte du niveau de conversion et de la sélectivité du catalyseur. La considération de l'ensemble de ces critères nous permettra d'estimer les performances de nos catalyseurs.

Les étalons internes nous ont permis de quantifier les produits détectés et de s'assurer d'un bilan matière complet. La conversion de l'oléate de méthyle, la sélectivité des produits d'éthénolyse ainsi que le TON ont été calculés de la façon suivante, OM : oléate de méthyle.

$$\% \text{ mol Ru} = 100 \times (\text{moles Ru} / \text{moles OM}_{\text{initial}})$$

$$\text{Conversion d'oléate de méthyle} = 100 \times [(\text{moles OM}_{\text{initial}} - \text{moles OM}_{\text{final}}) / (\text{moles OM}_{\text{initial}})]$$

La formation d'une mole de 1-décène et une mole de décénoate de méthyle nécessite une mole d'oléate de méthyle et une mole d'éthylène (Figure 8) d'où :

Sélectivité éthénolyse =

$$100 \times [(\text{moles 1-décène}/2 + \text{moles 9-décénoate de méthyle}/2) / \text{moles OM}_{\text{initial}} - \text{moles OM}_{\text{final}}]$$

Sélectivité homométathèse =

$$100 \times [(\text{moles 9-octadécène} + \text{moles diester}) / \text{moles OM}_{\text{initial}} - \text{moles OM}_{\text{final}}]$$

$$\text{Sélectivité élaïdate de méthyle} = 100 \times (\text{moles trans OM} / \text{moles OM}_{\text{initial}} - \text{moles OM}_{\text{final}})$$

$$\text{Sélectivité isomérisation} = 100 \times (\text{moles isomères} / \text{moles OM}_{\text{initial}} - \text{moles OM}_{\text{final}})$$

$$\text{TON} = [(\text{moles 1-décène}/2 + \text{moles 9-décénoate de méthyle}/2) / \text{moles Ru}]$$

### II.3.3 Tests catalytiques avec les catalyseurs de référence

Avant d'entreprendre les tests catalytiques, nous avons déterminé le solvant le plus approprié pour la réussite des études catalytiques. Il a été démontré que l'activité de **C5** augmente avec la polarité des solvants dans l'ordre hexane < benzène < chlorobenzène < dichlorométhane (DCM)  $\approx$  dichloroéthylène<sup>28</sup>. En revanche, la polarité du solvant a une très faible influence sur les performances catalytiques de **C9**. En prévision d'éventuels tests de recyclages de nos systèmes en catalyse biphasique liquide, nous avons choisi d'utiliser le toluène en dépit de sa faible constante diélectrique (2.4) relativement au DCM (9.1). Le toluène est couramment utilisé pour tester les catalyseurs d'oléfines fonctionnelles dans la littérature<sup>29</sup>.

Les premières expériences ont été réalisées dans des conditions identiques de pression et de température (23°C, 10 bar d'éthylène, 1h30) pour comparer les catalyseurs de Grubbs et d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> génération **C5**, **C9**, **C15** et **C22** mais aussi nos résultats avec ceux de la littérature (Tableau 2).

**Tableau 2 : Performances des complexes de référence C5, C9, C15 et C22**

Catalyseurs	% mol Ru	Conversion substrat (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité élaïdate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)	TON
<b>C5</b>	0.057	43	98	1	1	0	803
<b>C9</b>	0.057	37	0.5	31	68	0.5	2
<b>C15</b>	0.07	38	99	0	1	0	545
<b>C22</b>	0.062	28	28	36	36	0	119

**Conditions:** 23°C, 10 bar CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 1h30

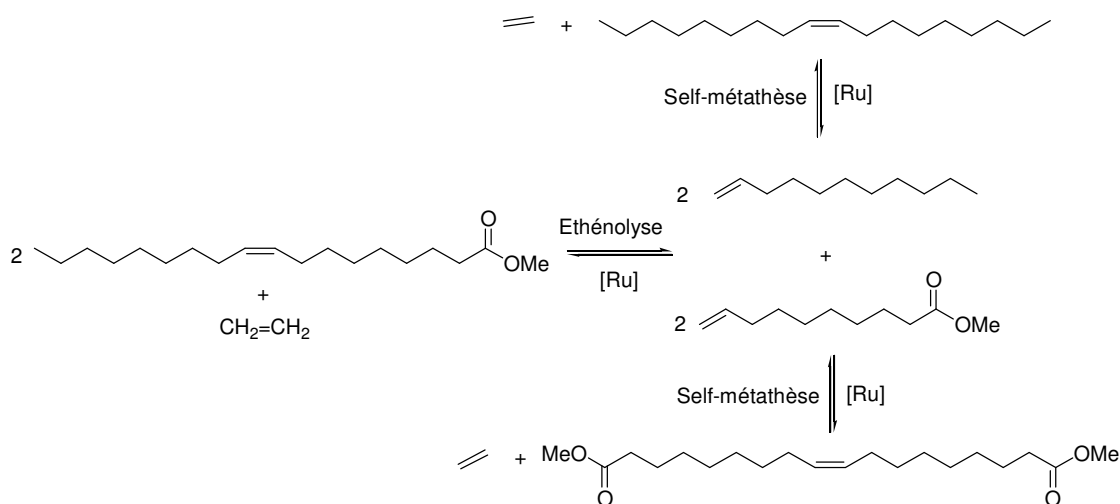
Les produits observés sont essentiellement les produits d'éthénolyse (1-décène et du 9-décénoate de méthyle) et les produits de self-métathèse (9-octadécène et le diester D18 :1). Il se forme également l'oléate de méthyle dans sa configuration *trans* (élaïdate de méthyle) en quantité non négligeable pour **C9** et **C22** ainsi que les isomères du 1-décène et du 9-décénoate de méthyle à l'état de traces.

Le catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération **C5** est le plus actif et le plus sélectif dans ces conditions. Il ne se forme quasiment pas de produits secondaires mais l'activité est faible comparativement aux résultats de Maughon<sup>30</sup>. Cela peut provenir d'une différence de pureté des réactifs mais aussi des conditions (dilution, pression) employées. Nous avons remarqué que l'activité dépend du vieillissement du substrat. Lorsque l'oléate de méthyle contient des peroxydes ou qu'il n'est pas dégazé, les réactions parasites sont favorisées. De plus, la solution de catalyseur doit être fraîchement préparée pour qu'il conserve son efficacité.

Le catalyseur d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération **C15** conduit également à une excellente sélectivité. La diminution de la conversion (38% **C15** contre 43 % **C5**) peut être attribuée à la période d'activation plus longue des complexes portant des ligands chélates. Ces résultats sont en accord avec ceux du Tableau 7 (page 99), puisque les performances de **C5** et de **C15** sont relativement comparables. **C5** et **C15** sont particulièrement sélectifs mais se décomposent rapidement.

Dans ces conditions, les catalyseurs de 2<sup>ème</sup> génération catalysent essentiellement la réaction d'homométathèse. Les produits de l'éthénolyse sont observés à l'état de trace avec le catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération **C9** et en plus grande quantité avec le catalyseur d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération **C22**. Ces résultats ne sont guères surprenants car ces deux systèmes sont connus pour leur grande efficacité à température ambiante en self-métathèse, en particulier le catalyseur de Grubbs (Tableau 6, page 92). L'oléate de méthyle correspondant à la configuration *trans* de l'oléate de méthyle, résulte du déplacement de l'équilibre d'éthénolyse dans le sens de la formation des réactifs.

Cette différence de réactivité peut être expliquée par des raisons stériques et électroniques. Les complexes **C9** et **C22**, portent tous deux un carbène N-hétérocyclique à la place de la phosphine. Ce ligand est meilleur  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur plus faible que la PCy<sub>3</sub>. Il permet donc de stabiliser le ruthénacyclobutane (IV) formé pendant la métathèse<sup>31</sup>. De ce fait, ces complexes sont plus actifs comme il a déjà été montré en RCM et CM<sup>32,33,34,35</sup>. De plus, le ligand NHC présentant un plus faible encombrement que la PCy<sub>3</sub> ( $V_{\text{Bur}} \text{SIMes} < V_{\text{Bur}} \text{PCy}_3$ ), doit favoriser l'approche de l'oléate de méthyle en C<sub>18</sub>. Dans ces conditions, la self-métathèse et l'éthénolyse peuvent entrer en compétition.



**Figure 10 :** *Compétition entre l'éthénolyse et la self-métathèse*

Contrairement à **C9**, les catalyseurs de 1<sup>ère</sup> génération sont peu actifs en self-métathèse à température ambiante, d'où leur grande sélectivité en éthénolyse. Le renforcement de la protection du centre métallique par la tricyclohexylphosphine défavorise la dimérisation du substrat et des produits de l'éthénolyse. Cependant, leur efficacité est limitée par deux

facteurs: la décomposition du catalyseur à cause de l'instabilité de l'espèce de propagation méthylidène et l'inhibition du catalyseur par les oléfines terminales<sup>30</sup>.

L'activité des systèmes à une température plus élevée (50°C) a été examinée. L'augmentation de la température permet d'accroître les taux de conversions des systèmes. Mais, l'apparition de produits d'isomérisation témoigne de la résistance modérée de **C5** aux températures élevées. L'analogue chélate **C15** est plus stable, il fournit des résultats intéressants (conversion : 61%, sélectivité : 91% avec 0.1% mol Ru à 50°C). En regard des brevets et publications relatifs à son efficacité en éthénolyse nous n'avons pas souhaité le valoriser.

Les catalyseurs de 2<sup>ème</sup> génération nous offre davantage de possibilités pour accroître leurs performances en jouant sur les conditions réactionnelles grâce à leur plus grande robustesse. En effet, avec **C9**, à 50°C, on assiste à une augmentation de la sélectivité en éthénolyse au détriment de la production de l'élaïdate de méthyle et des produits de self-métathèse. Ce catalyseur nécessite donc une activation thermique pour former les produits désirés de métathèse croisée (1-décène et 9-décénoate de méthyle).

**Tableau 3 : Performance du catalyseur C9 à 50°C**

Conversion (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité élaïdate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)	TON
94	44	17	36	3	467

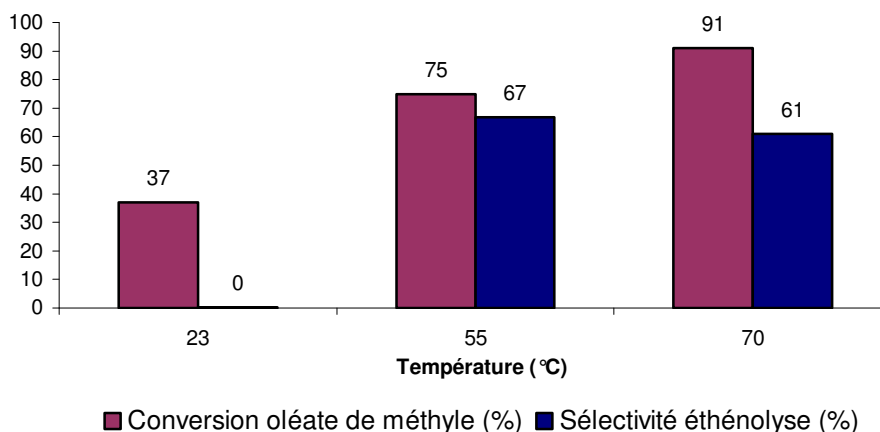
**Conditions:** 0.06 % mol Ru, 50°C, 10 bar CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 1h30

Cette expérience nous a incité à étudier de manière plus approfondie les paramètres qui ont une incidence sur la réactivité de ce complexe.

### II.3.4 Optimisation des conditions réactionnelles

*(Résultats et figures : page suivante)*

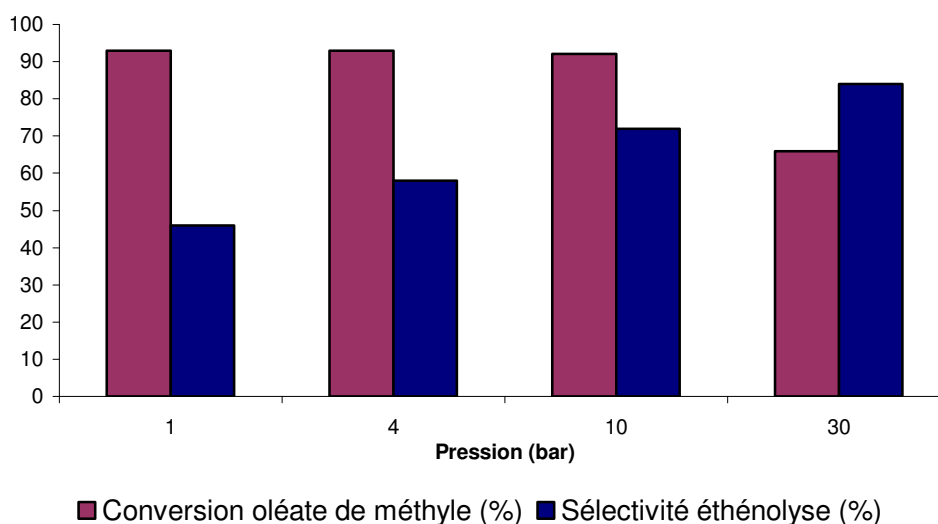
Nous avons donc réalisé une série de tests sous différentes pressions et températures pour optimiser la réaction.



**Figure 11 :** Influence de la température avec 0.06 % mol Ru (C9), 10 bar  $CH_2=CH_2$ , 1h30

Comme précédemment, les performances de **C9** sont améliorées à haute température. La sélectivité vis-à-vis de notre réaction cible croît considérablement mais ne dépasse pas 70%. Les premiers essais ont été réalisés avec une faible quantité de catalyseur (~ 0.06 % mol). Pour s'assurer d'une bonne reproductibilité de nos résultats, nous avons par la suite travaillé avec ~ 0.13 % mol Ru.

A 70°C, la variation de la pression d'éthylène de 1 à 10 bar conduit à l'amélioration de la sélectivité. Sous une trop faible pression d'éthylène (1 bar), la self-métathèse est favorisée alors que sous 30 bar la sélectivité est supérieure à 80% mais la conversion chute.

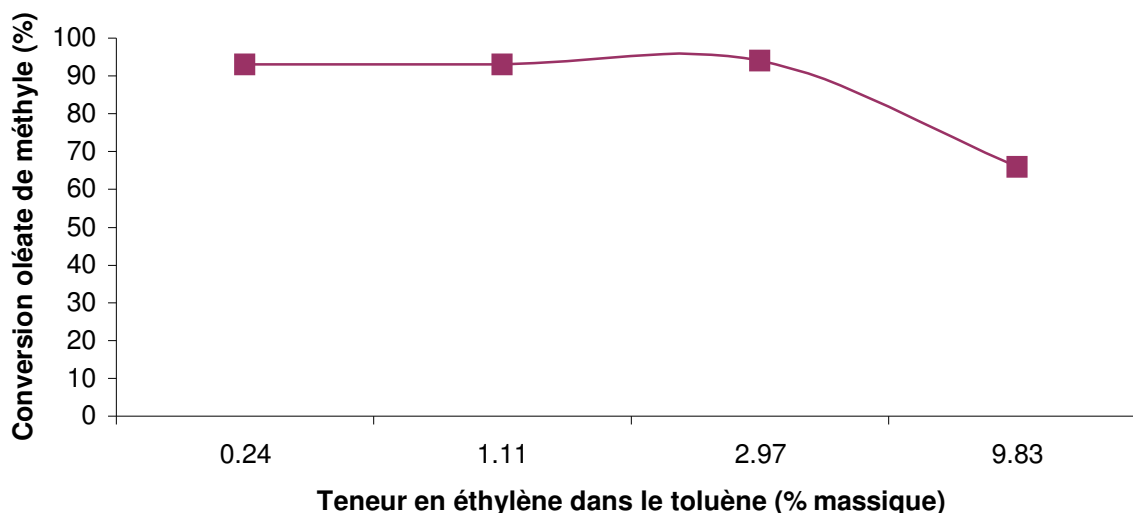


**Figure 12 :** Influence de la pression d'éthylène avec 0.13 % mol Ru (C9), à 70°C, 1h30

A 70 °C, sous 10 bar d'éthylène, nous avons le meilleur compromis conversion/sélectivité. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature.



Par ailleurs, nous avons étudié l'influence du pourcentage massique d'éthylène dans le solvant réactionnel en fonction des conditions réactionnelles (pression et température) déterminée par la direction Procédé de l'IFP.



**Figure 13 :** Influence de la conversion en fonction de la teneur en éthylène dans le toluène

Nous avons remarqué qu'à partir d'une concentration trop forte en éthylène dans le milieu (au-delà de 3.5 % massique), la conversion du substrat diminue considérablement. Une teneur d'éthylène égale à 3.5 % massique correspond d'après ce modèle, à un rapport stoechiométrique entre l'éthylène et le ruthénium, pourtant la pression d'éthylène est de l'ordre de 10 bar.

A l'échelle moléculaire, il est fort probable que la formation de l'espèce méthylidène instable  $Ru=CH_2$  soit favorisée, entraînant une décomposition rapide du système catalytique lorsque le ratio molaire éthylène/ruthénium est supérieur à 1.

Donc, la concentration d'éthylène dans le milieu est un facteur limitant en éthénolyse. Cette étude valide également nos précédents résultats expérimentaux d'optimisation des paramètres réactionnels (Figure 12).

Dans les conditions optimisées, les analyses du milieu réactionnel après 45 minutes et 1h30 ont montré les distributions suivantes (Tableau 4).

**Tableau 4 :** *Distribution des produits de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle par C9*

Temps (min)	Conversion substrat (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité élaïdate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)
45	87	46	32	22	0
90	94	73	13	8	6

**Conditions:** 0.13% mol Ru (C9), 10 bar CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 70°C

Dès 45 minutes, plus de 80% du substrat est converti. Les produits initialement formés sont majoritairement des produits d'éthénolyse et de self-métathèse. L'élaïdate de méthyle est formé en quantité non négligeable.

Ensuite, le système évolue vers la formation majoritaire de 1-décène et du 9-décénoate de méthyle par éthénolyse du diester D18:1 et de l'élaïdate de méthyle. Ce dernier réagit plus lentement comparativement à l'oléate de méthyle.

Par ailleurs, alors que le prélèvement réalisé à 45 minutes indique l'absence de produits d'isomérisation, à t= 90 minutes, on commence à voir les isomères des produits d'éthénolyse. L'isomérisation des oléfines terminales se manifeste probablement suite à la dégradation de C9 qui est davantage favorisée dans les conditions d'éthénolyse qu'en solution<sup>36,3</sup>. Comme il a été démontré par Grubbs, la durée de demie vie à 55°C du précurseur benzylidène (8 jours) est supérieure à celle du Ru-méthylidène (5h40).

Cependant, les effets de la température ne sont pas aussi prononcés avec le catalyseur d'Hoveyda C22. En effet, à 50 °C, sous 10 bar d'éthylène, il n'est pas constaté de gain considérable en éthénolyse, la self-métathèse est toujours aussi compétitive. Il semble que les conditions idéales pour un catalyseur ne peuvent pas être appliquées à tous les catalyseurs.

L'étude que nous venons de mener montre les avantages et les inconvénients des catalyseurs commerciaux classiques pour l'éthénolyse de l'oléate de méthyle. Les catalyseurs de 1<sup>ère</sup> génération avec des conversions moyennes mais des sélectivités élevées ont l'inconvénient majeur de se dégrader rapidement. Les catalyseurs de 2<sup>ème</sup> génération et en particulier, le Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération C9 avec des bonnes conversions mais des sélectivités moyennes,

possèdent un bon potentiel d'amélioration. De plus, nous avons montré que les conditions opératoires ont un impact considérable sur les performances des catalyseurs.

### II.3.5 Évaluation des autres précurseurs synthétisés

#### II.3.5.1 Les complexes trifluoroacétates

Dans un premier temps, nous avons évalué la réactivité des complexes **C43** et **C44** portant des ligands  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  à la place des chlorures.

Les résultats obtenus en éthénolyse de l'oléate de méthyle sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 5 : Performances des catalyseurs **C43** et **C44**

Entrée	Catalyseurs	Conversion substrat (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité élaïdate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)	TON
1	<b>C43</b> <sup>a</sup>	5	77	0	23	0	102
2	<b>C5</b> <sup>a</sup>	43	98	1	1	0	803
3	<b>C44</b> <sup>b</sup>	29	59	6	32	3	39

Conditions: a) 0.05 % mol Ru, 23°C, 10 bar  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , 1h30; b) 0.47% mol Ru, 50°C, 10 bar  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , 1h30

Les complexes montrent une plus faible activité que leur précurseur chloré respectif (Tableau 2, page 145).

Dans le cas du complexe **C43**, ces ligands n'ont pas d'intérêts car ils génèrent la formation d'un dimère nécessitant la rupture d'une liaison pontante Ru-O avant d'entrer dans le cycle catalytique (page 36).

Avec le complexe **C44**, les ligands électroattracteurs forts améliorent sensiblement la sélectivité, bien que l'expérience (Entrée 3) ait été réalisée avec 0.47% mol Ru. Par ailleurs, le complexe du type Hoveyda est actif en self-métathèse (68% de conversion et 89% de sélectivité).

Par son plus fort encombrement stérique,  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  doit gêner l'accès au centre métallique et donc défavoriser la réaction secondaire de self-métathèse. D'un autre côté, l'isomérisation *cis-*

*trans* des ligands anioniques qui a été mentionnée de nombreuses fois<sup>37,38,39,40,37</sup> peut être ralentie avant la coordination de l'oléfine.

Ces tendances sont généralisables à l'ensemble des réactions métathétiques. La réactivité des catalyseurs portant des ligands anioniques électroattracteurs est plus faible que celle des systèmes chloro, en présence d'oléfines électrodéficientes, comme notre substrat. Alors que lorsque les oléfines sont riches en électrons, ils ont tendance à conduire à des TON élevés.

### II.3.5.2 Les complexes de 3<sup>ème</sup> génération

Les complexes dits de 3<sup>ème</sup> génération connus pour leur initiation rapide ont été utilisés par Grubbs pour accélérer l'amorçage de la ROMP du cyclooctadiène et en CM de l'acrylonitrile<sup>15</sup>. De plus, l'introduction de substituant en *ortho* de la pyridine améliore la réactivité de ces systèmes<sup>41</sup>.

Les précurseurs portant des ligands très labiles se sont révélés quasi-inactifs en éthénolyse d'esters méthyliques. Dans les conditions suivantes : sous 10 bar d'éthylène, à 23°C, avec 0.06 % mol Ru, l'activité du complexe **C72** est nulle. Cependant, dans les mêmes conditions, **C73** converti 55 % d'oléate de méthyle principalement en élaïdate de méthyle.

**Tableau 6 :** Performances de **C73** en éthénolyse de l'oléate de méthyle

Conversion substrat (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité élaïdate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)
55	1	3	96	0

Conditions: 0.06 % mol Ru (**C73**), 23°C, 10 bar CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>

L'inactivité en éthénolyse peut être expliquée par cet enchaînement : les pyridines se décoordonnent rapidement du centre métallique, laissant en solution l'espèce Ru=CH<sub>2</sub> **C** et les alkylidènes **A** et **B** formés au cours du cycle catalytique (Figure 14).

La même espèce de propagation est obtenue avec le précatalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération. Néanmoins, l'initiation plus rapide de **C72** et de **C73** conduit à l'augmentation de la concentration en Ru-méthylidène **C** instable dans le milieu. Il est probable que cette forte concentration de **C** accélère la décomposition du système via des réactions bimoléculaires. De

plus, dans les conditions de l'éthénolyse, **C** peut également réagir avec l'éthylène pour faire de la métathèse non productive et se dégrader.

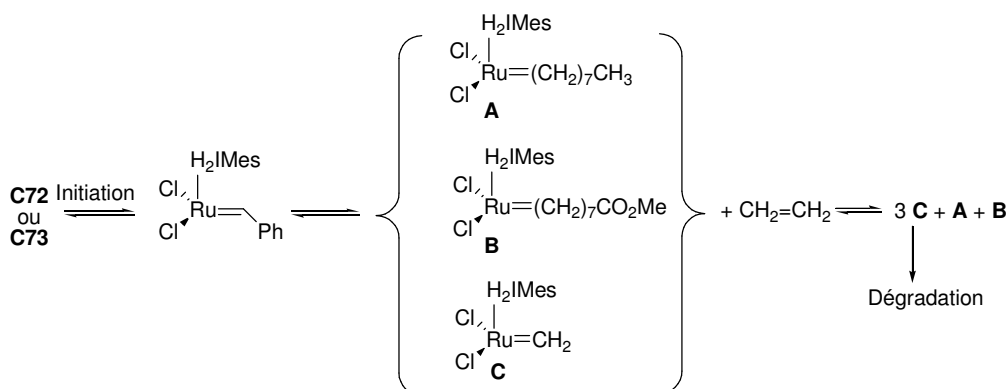


Figure 14 : Mécanisme de formation majoritaire de méthylidène

Il apparaît que les précurseurs qui s'initient rapidement ne sont pas de bons catalyseurs d'éthénolyse car ils doivent souffrir d'un manque de stabilité. Ils sont inactifs en éthénolyse alors qu'ils sont très actifs en CM de l'acrylonitrile et de l'allylbenzène. Une fois de plus, nous mettons en évidence la forte dépendance des conditions réactionnelles et des réactifs sur les performances des systèmes catalytiques.

Nous avons ensuite évalué la réactivité du complexe **C76** qui devrait être plus performant que **C72** et **C73**, grâce à la présence du ligand chélate ralentissant l'initiation. Étant donné que Grubbs a obtenu les meilleurs résultats vers 80-100°C en RCM du diethyldiallylmalonate<sup>17</sup> catalysée par **C76**, nous avons adopté cette gamme de température pour l'étude de ce catalyseur en éthénolyse. Malheureusement, à 80°C, il s'avère inactif.

Deux hypothèses peuvent justifier ce résultat : soit l'éthylène inhibe comme précédemment l'activité catalytique, soit la présence de l'entité chélate stabilise fortement le précurseur et empêche la libération d'un site de coordination pour l'oléfine.

Dans le but de vérifier ces hypothèses, nous avons testé **C76** en self-métathèse de l'oléate de méthyle. En absence d'éthylène, **C76** converti 68 % d'oléate de méthyle avec une sélectivité de 56 % en self-métathèse. Ce test confirme notre première hypothèse qui stipule que l'éthylène inhibe l'activité catalytique en favorisant la formation de  $\text{Ru}=\text{CH}_2$  et donc la décomposition du catalyseur.

Les variations de la sphère de coordination des catalyseurs de référence n'ont pas mené à la formation de catalyseurs plus efficaces en éthénolyse. Ces résultats en main, nous avons

décidé de travailler avec le catalyseur nous semblant le plus prometteur, le Grubbs 2<sup>ème</sup> génération **C9**, en essayant d'augmenter ces performances par effets d'additifs.

### II.3.6 Effet des additifs

#### II.3.6.1 Les additifs classiques

Il a été démontré que l'emploi d'additifs en catalyse pouvait empêcher la formation de produits secondaires (page 84). De nombreux groupes ont ajouté aux catalyseurs des additifs aux propriétés électroniques et stériques variées, susceptibles d'accroître leurs performances en limitant les réactions secondaires. On peut citer la benzoquinone,<sup>42</sup> les phénols,<sup>43</sup> l'acide phénylphosphorique<sup>44</sup> et les sels d'étain.<sup>45</sup>

Les premiers tests catalytiques effectués précédemment, ont révélé un problème récurrent de la réaction d'éthénolyse : l'apparition de produits de self-métathèse et d'isomérisation. Nous avons donc souhaité diminuer la formation de produits secondaires par l'utilisation d'additifs. Certains additifs déjà expérimentés pour d'autres réactions de métathèse, ont été testés pour la première fois en éthénolyse de l'oléate de méthyle, dans nos conditions optimisées avec le catalyseur **C9**.

**Tableau 7 : Étude des additifs sur la réactivité de C9**

Entrée	Additifs ( $\text{éq mol./Ru}$ )	Conversion substrat (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité oléate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)
1	-	95	52	28	19	1
2	1,4 benzoquinone (2 $\text{éq.}$ )	60	45	30	13	1
3	phénol (463 $\text{éq.}$ )	89	64	23	12	1
4	<i>p</i> -crésol (615 $\text{éq.}$ )	92	77	13	9	1
5	2- <sup>t</sup> Bu-6-(2-PhPr)PhOH (515 $\text{éq.}$ )	88	56	22	17	5
6	2- <sup>t</sup> Bu-6-(2 NMe <sub>2</sub> Me)PhOH (500 $\text{éq.}$ )	9	45	8	45	2
7	P(=O)(OH) <sub>2</sub> Ph (39 $\text{éq.}$ )	31	75	10	15	0
8	P(=O)(OH) <sub>2</sub> OPh (38 $\text{éq.}$ )	86	20	45	35	0

Conditions: 0.13% mol Ru (**C9**), 70°C, 10 bar CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 2h

Contrairement aux effets observés en RCM ou en CM d'alpha-oléfines, les résultats du Tableau 7 indiquent que seuls le phénol et le *p*-crésol permettent d'accéder à la formation majoritaire des produits d'éthénolyse.

Sasol avait déjà observé l'effet bénéfique des phénols en éthénolyse du 2-octène et en self-métathèse du 1-octène<sup>43</sup>. Cette équipe a montré que l'addition d'un large excès de phénol peu acide et encombré augmente la durée de vie et la sélectivité du catalyseur. Le mécanisme d'action exact de ces additifs n'a pas encore été établi. Les études spectroscopiques et théoriques semblent indiquer que ces molécules préviennent l'apparition des espèces de dégradation ruthénium-hydrure et donc les réactions d'isomérisation.

Nous avons également testé des phénols substitués. L'encombrement des substituants ne semble pas jouer un rôle déterminant sur l'activité. Cependant, la fonction amine inhibe fortement l'efficacité de **C9**, probablement par une forte interaction de l'atome d'azote avec le ruthénium.

La 1,4 benzoquinone<sup>42</sup> utilisée par Grubbs pour améliorer les résultats d'éthénolyse d'huiles végétales catalysée par **C5** n'est pas efficace avec **C9**.

L'équipe de Vilar a eu recours à l'acide phénylphosphorique<sup>44</sup> pour des réactions de transformation d'urée et d'alcènes substitués par des amines. En éthénolyse, on observe une différence d'activité en présence d'acide phénylphosphorique et phénylphosphonique. L'acide phénylphosphorique [P(=O)(OH)<sub>2</sub>OPh] qui a une grande proportion d'oxygène permet d'atteindre une conversion élevée de l'oléate de méthyle mais essentiellement en produits secondaires alors que [P(=O)(OH)<sub>2</sub>Ph] mène à une faible activité avec une bonne sélectivité en éthénolyse.

### II.3.6.2 Les liquides ioniques

La catalyse biphasique dans les liquides ioniques est une technique séduisante afin d'obtenir une meilleure séparation des produits formés et un recyclage des catalyseurs.

Une première étude dans ce type de solvant avec le catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération nous a révélé la grande sensibilité du complexe vis-à-vis des impuretés contenues dans les liquides ioniques.

Nous avons essayé de recycler **C9** dans un milieu toluène/1-butyl-1-méthyl-pyrrolidinium, bis(trifluorométhane sulfonyl) imide (BMP.NTf<sub>2</sub>).

Dès le premier cycle, une diminution considérable de la conversion est observée. La distribution des produits formés a évolué en faveur du *trans* oléate de méthyle. Après plusieurs échecs consécutifs, nous avons mis en cause la pureté du liquide ionique, même après avoir tiré sous vide le BMP.NTf<sub>2</sub> plusieurs jours à 50°C.

**Tableau 8 :** *Ethénolyse de l'oléate de méthyle dans le toluène et en milieu biphasique toluène/BMP,NTf<sub>2</sub>*

Entrée	Liquide Ionique (éq. mol/Ru)	Conversion substrat (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité élaidate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)
1	-	95	52	28	19	1
2	BMP.NTf <sub>2</sub> (746 éq.)	4	37	14	45	4

**Conditions:** 0.13% mol (**C9**), 70°C, 10 bar CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 2h

En effet, on peut y retrouver des traces d'eau, d'halogénures et/ou de précurseur provenant de la synthèse de ces solvants. Afin d'identifier la ou les espèces responsables de l'inhibition de l'activité, nous avons analysé les liquides ioniques.

La teneur en eau a été analysée par le dosage de Karl Fischer. Les teneurs en eau sont inférieures à 40 ppm, ce qui correspond à 0.47 éq./Ru.

La teneur résiduelle en ion chlorure dans le liquide ionique, a été déterminée qualitativement par dosage au nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) en présence d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). L'ensemble des tests au nitrate d'argent a été négatif. La limite de détection est de l'ordre de 100 ppm, ce qui équivaut à 0.89 éq./Ru.

Les faibles teneurs en eau et halogénures ont indiqué l'implication de la base résiduelle. En effet, l'éthénolyse catalysée par **C9** en présence de 7 éq. d'1-méthylimidazole a confirmé la forte contribution de la base sur la perte d'efficacité. En effet, le complexe associé à la base dans le BMI. NTf<sub>2</sub> est totalement inactif.

La réussite du recyclage dépend donc de la stabilité des catalyseurs au ruthénium car ils sont extrêmement sensibles aux impuretés (halogénure, bases azotées) contenus dans ces solvants.



Ces impuretés peuvent altérées à la fois les propriétés physico-chimiques du liquide ionique mais aussi accélérer la décomposition du catalyseur. Les effets de traces d'eau ou d'halogénures sur les propriétés physico-chimiques et sur l'avancement de la réaction ont été reconnus dans la littérature<sup>46,47</sup>, Stark, A. en collaboration avec Sasol Technology, a relaté l'effet de l'imine résiduelle<sup>48</sup>. Le 1-méthylimidazole, minimise considérablement les performances des catalyseurs classiques.

En essayant de déterminer la limite basse de pollution par la base, nous avons découvert un effet surprenant. L'utilisation de faible quantité de liquides ioniques peut avoir un impact considérable sur la sélectivité et la réactivité du catalyseur. Nous avons utilisé les liquides ioniques non plus comme co-solvant mais en tant qu'additif. L'introduction d'une faible quantité de liquide ionique minimise la concentration d'impuretés dans le milieu, évitant ainsi la dégradation de **C9**. De plus, il nous apparaissait intéressant de vérifier s'ils pouvaient conduire au même effet d'amélioration de la sélectivité que les phénols brevetés par Sasol<sup>49</sup>. Nous avons déposé un brevet (FR 08/55134) le 25 Juillet 2008 sur l'amélioration des performances du complexe de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération par addition de liquides ioniques en faible proportion.

**Tableau 9** : Influence des liquides ioniques comme additif sur les performances de **C9**

Entrée	Liquides Ioniques ( $\text{éq. mol/Ru}$ )	Conversion substrat (%)	Sélectivité éthénolyse (%)	Sélectivité self-métathèse (%)	Sélectivité élaïdate de méthyle (%)	Sélectivité isomérisation (%)
<b>1</b>	-	95	52	28	19	1
<b>2</b>	BMI.NTf <sub>2</sub> (14 $\text{éq.}$ )	94	72	13	9	6
<b>3</b>	MI(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe. NTf <sub>2</sub> (7 $\text{éq.}$ )	40	56	18	26	0
<b>4</b>	BMI.BF <sub>4</sub> (252 $\text{éq.}$ )	96	75	11	7	7
<b>5</b>	BMI.SbF <sub>6</sub> (30 $\text{éq.}$ )	93	76	14	8	2
<b>6</b>	BMI.PF <sub>6</sub> (18 $\text{éq.}$ )	95	78	12	7	3

Conditions : 0.13% mol (**C9**), 70°C, 10 bar CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 2h

Nous avons étudié plus spécifiquement l'anion du liquide ionique. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les espèces fluorées BMI.PF<sub>6</sub> et BMI.SbF<sub>6</sub>. Les anions peu coordinants qui interagissent faiblement avec le ruthénium améliorent donc la stabilité et la sélectivité de **C9**.

Par ailleurs, la variation du cation, du 1-butyl-3-méthyl-imidazolium au 1-méthyl-3-méthyléthyléther-imidazolium a conduit à une diminution de l'activité. La présence de l'éther n'explique pas ces résultats étant donné qu'un test réalisé en présence d'un mélange BMI.NTf<sub>2</sub> et éther diéthylique n'a pas conduit à une chute de l'activité.

L'effet bénéfique des liquides ioniques comme additifs catalytiques a été également observé par d'autres groupes pour des réactions de métathèse<sup>50,51</sup> mais aussi de photopolymérisation<sup>52</sup>.

La nature du cation et de l'anion joue un rôle sur les performances. Généralement, la capacité de coordination de l'anion dans l'ordre PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < NTf<sub>2</sub> = N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> justifie les variations de la réactivité des systèmes.

La nature du cation (imidazolium, phosphonium), la longueur de la chaîne alkyle des substituants mais aussi la présence de groupements hydrophobes ont une influence sur la réactivité du système. Donc, en modifiant la paire d'ions, il est possible d'atteindre un maximum de conversion pour la réaction souhaitée.

Sasol Technology a démontré, en self-métathèse du 1-octène catalysée par **C9**, l'inhibition de la formation de produits secondaires d'isomérisation de la double liaison du 7-tétradécène<sup>50</sup>. Par la suite, ils ont utilisé les liquides ioniques halogénés et l'éthyl diméthylimidazolium, bis(trifluorométhane sulfonyl) imide (EMMI.NTf<sub>2</sub>) en tant qu'additifs (100 éq.). Les résultats ont montré une amélioration en termes de conversion et de sélectivité avec le complexe d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération, comparativement à la self-métathèse effectuée en absence de solvant.

Par ailleurs, des études par spectroscopie infra rouge et UV-visible ont été réalisées pour comprendre l'interaction entre les catalyseurs et le liquide ionique utilisée comme unique solvant en ROMP catalysée par **C9** et **C22**<sup>51</sup>. Ces recherches ont révélé que la substitution du ligand anionique chlorure par le carbène imidazolium dérivant du solvant BMI.PF<sub>6</sub> est possible puisqu'une bande  $\nu_{\text{Ru-Cl}}$  disparaît complètement alors que l'autre est conservée. Lorsque **C22** est en présence de BMMI.CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, les deux liaisons Ru-Cl sont présentes sur le spectre mais l'anion CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> se coordine au centre métallique par clivage de la liaison Ru-O du ligand styrène. La protection du noyau imidazolium en C<sup>2</sup> par le substituant méthyle empêche cette fois-ci, la formation du complexe Ru-carbène.

Pour confirmer ces résultats, **C22** en solution dans des liquides ioniques variés, a été étudié en spectroscopie UV-visible. Un faible effet hypsochrome a été observé lorsque que l'on passe d'un anion non coordonnant ( $\text{PF}_6^-$ ) à un anion coordonnant ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ). Cette observation suppose une substitution partielle du ligand anionique.

Pour l'instant, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer par quel mécanisme ces additifs améliorent la sélectivité. Des études complémentaires devront être menées pour essayer de déterminer quelles propriétés du liquide ionique sont responsable de ce phénomène<sup>51,53,50</sup>.

Nous avons étudié les interactions Ru-F des complexes de la littérature et des effets des solvants fluorés sur la réactivité des systèmes pour essayer de comprendre le mécanisme d'action des liquides ioniques BMI.PF<sub>6</sub> et BMI.SbF<sub>6</sub>.

L'équipe de Grubbs<sup>54</sup> a récemment développé des complexes, qui possèdent à la seule différence de **C9** et **C22**, des atomes de fluor en *ortho* dans les ligands NHC (page 51). En RCM, le catalyseur fluoré du type Grubbs est plus actif que son prédécesseur et que **C22**. Or l'effet inductif attracteur du fluor aurait du conduire à une diminution de l'activité<sup>55</sup>. Une interaction Ru-F peut donc être envisagée pour accélérer l'étape d'initiation.

Pour prouver cette hypothèse, l'énergie d'activation de l'initiation catalytique, connue pour être l'étape déterminante de **C9**, a été déterminée. L'addition de butyl vinyl éther au complexe fluoré mène de façon irréversible à la formation d'un carbène de Fischer (Schéma 17).

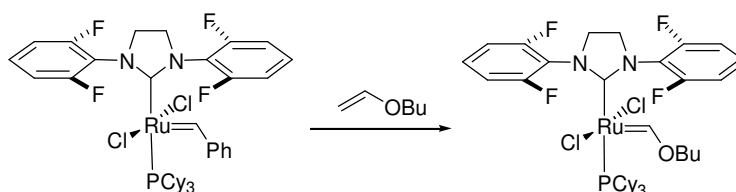


Schéma 17 : Formation du carbène de Fischer

L'énergie d'activation du système calculée est de 2.6 kcal.mol<sup>-1</sup> plus faible que celle de **C9**. Cependant, l'activité du complexe fluoré du type Hoveyda est plus faible que celle des autres systèmes<sup>56</sup>. En conséquence, l'amélioration des performances peut avoir pour origine, l'interaction stérique du fluoroaryl avec le ligand phosphine plutôt que la coordination du fluor au centre métallique.

Plus récemment, Blechert et Grela ont montré les avantages des solvants fluorés dans les réactions de RCM et de CM.

Blechert<sup>57</sup> et al. ont étudié l'efficacité du complexe ci-dessous en RCM de substrats tétrasubstitués dans l'hexafluorobenzène.

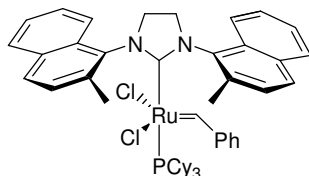


Figure 15 : Complexe de Blechert NHC-naphthyl

Le NHC *ortho*-substitué par des groupes N-naphthyl offre un environnement moins encombré autour du centre métallique que l'espèce mésityle du complexe de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération. L'efficacité améliorée du système est attribuée à plusieurs facteurs dont : l'apparition d'interactions intramoléculaires  $\pi$ - $\pi$  entre le groupe N-aryle et le solvant aromatique ; la capacité du NHC de donner des électrons au C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> via l'interaction  $\pi$  et à une interaction Ru-F pouvant réduire l'énergie d'activation de l'étape d'initiation.

L'équipe de Grela<sup>58</sup> a observé une augmentation de l'activité des complexes de Grubbs et d'Hoveyda lorsqu'un solvant fluoré aromatique, comme le perfluorotoluène ou le perfluorobenzène, est utilisé à la place d'un solvant « classique » de métathèse (toluène ou 1,2-dichloroéthane). L'ensemble des catalyseurs testés en RCM et CM de substrats électrodéficients ou tétrasubstitués, mène à de meilleurs rendements. Bien que l'origine exacte de l'effet observé ne soit pas encore déterminée, ils prévoient son importance pratique comme méthode d'activation *in situ* des catalyseurs commerciaux, notamment pour des applications de synthèse de composés actifs biologiques.

Outre, l'évolution de la structure des catalyseurs, la découverte de nouvelles conditions réactionnelles permettant une meilleure utilisation des catalyseurs commerciaux peut être considérée comme une approche complémentaire. Nous avons vu, ici, l'effet bénéfique de certaines molécules mais aussi de liquides ioniques en tant qu'additifs. Des recherches supplémentaires pour clarifier les facteurs responsables de l'augmentation de l'activité et/ou de la sélectivité permettront un meilleur « design » des nouveaux complexes.

### **III Conclusion**

Les 12 systèmes synthétisés et caractérisés ont été testés en éthénolyse de l'oléate de méthyle afin d'établir notre propre échelle de réactivité.

Les catalyseurs de 1<sup>ère</sup> génération sont très sélectifs grâce à l'encombrement du centre métallique par la tricyclohexylphosphine. Leur activité modérée, à température ambiante, peut être améliorée à 50°C mais reste limitée par leur faible stabilité thermique.

Les complexes de 2<sup>ème</sup> génération sont peu actifs en éthénolyse à température ambiante car ils effectuent préférentiellement la self-métathèse à 23°C, sous 10 bar d'éthylène. Il a été possible d'améliorer leurs performances, notamment celle du précurseur de Grubbs **C9**. L'optimisation des conditions réactionnelles et l'ajout d'additifs a conduit à une augmentation de leur sélectivité vis-à-vis de notre réaction cible. En effet, les performances catalytiques des complexes dépendent de nombreux paramètres :

- ✓ des conditions opératoires (température, pression, solvant)
- ✓ de la présence d'impuretés
- ✓ de la stabilité du catalyseur étudié (résistance à la température, éthylène)

L'ensemble de ces variables fait de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle, une réaction particulièrement difficile.

L'importante réactivité du catalyseur de Grubbs de 2<sup>ème</sup> génération dans les conditions optimisées a été attribuée à la stabilisation de l'intermédiaire métallacyclobutane par le ligand carbène N-hétérocyclique.

Les catalyseurs dits de 3<sup>ème</sup> génération, possédant des ligands labiles du type pyridine, présentent une faible activité en éthénolyse de l'oléate de méthyle, résultant probablement de la stabilité moindre de leurs analogues méthylidènes<sup>59</sup>.

Le ligand trifluoroacétate électroattracteur améliore la sélectivité du catalyseur d'Hoveyda de 2<sup>ème</sup> génération mais ne mène pas à de meilleures conversions.

Des efforts considérables ont été réalisés ces dernières années afin d'évaluer et comparer les systèmes dans les mêmes conditions<sup>60</sup>. Dans des conditions distinctes de température, de pression et de concentration, un catalyseur peut avoir des profils catalytiques complètement différents. L'utilisation d'unités d'expérimentation à haut débit (EHD) permettrait d'étudier l'ensemble de ces facteurs plus rapidement<sup>61</sup>.

La synthèse de ligands originaux répondant à un cahier des charges bien précis :

- ✓ un encombrement supérieur à celui des carbènes N-hétérocycliques et proche de celui de la tricyclohexylphosphine pour défavoriser les réactions de self-métathèse
- ✓ un caractère électrodonneur supérieur à celui de SIMes pour stabiliser davantage l'espèce à 14 électrons et le complexe Ru-oléfine
- ✓ une modularité des propriétés stériques et électroniques afin d'orienter la sélectivité

devrait aboutir au développement de catalyseurs performants en éthénolyse de l'oléate de méthyle.

Ce chapitre avait pour objectif de reprendre chronologiquement l'ensemble des premiers travaux fructueux ou non menés au cours de cette thèse. Il nous a permis de déterminer les contraintes liées à l'éthénolyse de l'oléate de méthyle avec les systèmes catalytiques de la littérature qui ont été étudiés et optimisés.

La deuxième phase a consisté à développer de nouveaux catalyseurs. Les exigences au niveau du système catalytique sont nombreuses. Le catalyseur doit combiner une activité et une stabilité importante en présence d'éthylène, ainsi qu'une sélectivité élevée. L'application envisagée requière que la double liaison des produits soit en position terminale, ce qui nécessite de réduire les réactions parasites d'isomérisation des doubles liaisons mais également la self-métathèse.

La majeure partie de ces résultats va maintenant être développée dans les chapitres III et IV rédigés en anglais sous forme de publication.

**IV Références bibliographiques**

1. Thurier, C., "Catalyseurs du ruthénium pour la métathèse des oléfines en milieu liquide ionique", **2004**, Thèse de l'Université de Rennes I, N° d'ordre : 3104
2. Thurier, C., Fischmeister, C., Bruneau, C., Olivier-Bourbigou, H., Dixneuf, P. H. *ChemSusChem* **2008**, 1, 118
3. Grubbs, R. H. and Ulman, M. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7202
4. Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039
5. Hallman, P. S., Stephenson, T. A., Wilkinson, G. *Inorganic Synthesis* **1972**, 12, 237
6. Hoffman, P. R. and Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4221
7. Wulfam, D. S., Yousefian, S., White, J. M. *Synthetic communications* **1988**, 18, 2349
8. Schwab, P., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100
9. Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, 1, 953
10. Trnka, T. H., Morgan, J. P., Sanford, M. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546
11. Sala, T. and Sargent, M. V. *J. Chem. Soc. , Perkin trans. I* **1979**, 2593
12. Wittig, G. and Geissler, G. *Justin Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44
13. Bienek, M., Michrowska, A., Gulajski, L., Grela, K. *Organometallics* **2007**, 26, 1096
14. Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H. *Organometallics* **2001**, 20, 5314
15. Love, J. A., Morgan, J. P., Trnka, T. M., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 4035
16. Mitchell, R. H., Ghose, B. N., Williams, M. E. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 210
17. Grubbs, R. H., Anderson, D. R., Hickstein, D. D., O'Leary, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8386
18. Conrad, J. C., Amoroso, D., Czechura, P., Yap, G. P. A., Fogg, D. E. *Organometallics* **2003**, 22, 3634
19. Conrad, J. C., Parnas, H. H., Snelgrove, J. L., Fogg, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11882
20. Amoroso, D., Snelgrove, J. L., Conrad, J. C. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 757
21. Fogg, D. E. and Monfette, S. *Organometallics* **2006**, 25, 1940

- 
22. Monfette, S., Camm, K. D., Gorelsky, S. I., Fogg, D. E. *Organometallics* **2009**, 28, 944
  23. Krause, J. O., Nuyken, O., Wurst, K., Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 777
  24. Mol, J. C., Buchowicz, W., Ingold, F., Lutz, M., Spek, A. L. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2842
  25. Fürstner, A., Guth, O., Döffels, A. et al. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4811
  26. Clavier, H., Petersen, J. L., Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5444
  27. Lubben, A. T., McIndoe, J. S., Weller, A. S. *Organometallics* **2008**, 27, 3303
  28. Marvey, B. B., Segakweng, C. K., Vosloo, M. H. C. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, 9, 615
  29. Buchowicz, W and Mol, J. C. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, 148, 97
  30. Burdett, K. A., Harris, L. D., Margl, B. R et al. *Organometallics* **2004**, 23, 2027
  31. Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc* **2001**, 123, 6543
  32. Bienek, M., Michrowska, A., Usanov, D. M., Grela, K. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 806
  33. Stewart, I. C., Douglas, C. J., Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2008**, 10, 441
  34. Grubbs, R. H., Chatterjee, A. K., Choi, T. L. et al. **2007**, US 0155975 A1
  35. Connon, S. J. and Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1900
  36. Van Rensburg, W. J., Steynberg, P. J., Meyer, W. H., Kirk, M. M., Forman, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14332
  37. Benitez, D. and Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12218
  38. Rowley, C. N., van der Eide, E. F., Piers, W. E., Woo, T. K. *Organometallics* **2008**, 27, 6043
  39. Anderson, D. R., O'Leary, D. J., Grubbs, R. H. *Chemistry-A European Journal* **2008**, 14, 7536
  40. Benitez, D., Tkatchouk, E., Goddard, W. A. *Chem. Commun.* **2008**, 6194
  41. Zhang, W., Zhang, R., He, R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 4203
  42. Soon Hyeok Hong, Sanders, D. P., Lee, C. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17160
  43. Forman, G. S., McConnell, A. E., Tooze, R. P. et al. *Organometallics* **2005**, 24, 4528
  44. Vilar, R., Gimeno, N., Formentin, P., Steinke, J. H. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 918
  45. Meyer, W. H., McConnell, A. E., Forman, G. S. et al. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2910



- 
46. Klingshirn, M. A., Broker, G. A., Holbrey, J. D., Shaughnessy, K. H., Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 1394
  47. Chauvin, Y., Mussmann, L., Olivier, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2698
  48. Stark, A., Ajam, M., Green, M. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1934
  49. Forman, G. S. and Tooze, R. P. (Sasol Technology (UK) Limited), **2004**, WO 056728 A1
  50. William, D. B. G., Ajam, M., Ranwell, A. *Organometallics* **2006**, *25*, 3088
  51. Buchmeiser, M. R., Vygodskii, Y. S., Shaplov, A. et al. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7821
  52. Chesnokov, S. A., Zakharina, M. Y., Shaplov, A. S. et al. *Polymer International* **2008**, *57*, 538
  53. Buijsman, R. C., van Vuuren, E., Sterrenburg, J. G. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3785
  54. Grubbs, R. H., Ritter, T., Day, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11768
  55. Occhipinti, G., Bjorsvik, H.-R., Jensen, V. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6952
  56. Vougioukalakis, G. C. and Grubbs, R. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 2469
  57. Rost, D., Porta, M., Gessler, S., Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5968
  58. Samojlowicz, C., Bieniek, M., Zarecki, A., Kadyrov, R., Grela, K. *Chem. Commun.* **2008**, 6282
  59. Hong, S. H., Wenzel, A. G., Salguero, T. T., Day, M. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961
  60. Schrodi, Y., Ung, T., Vargas, A. et al. *Clean* **2008**, *36*, 669
  61. Blacquiere, J., Jurca, T., Weiss, J., Fogg, D. E. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2849

## **CHAPTER III**

# **CYCLIC ALKYL(AMINO)CARBENE: LIGAND FOR RUTHENIUM OLEFIN METATHESIS CATALYSTS**

**CONTENTS OF CHAPTER III**

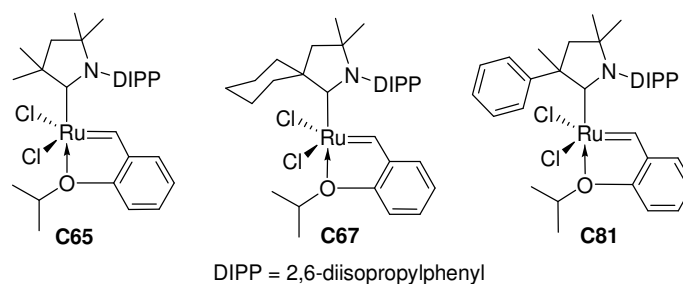
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>168</b>
<b>I.1</b>	<b>Cyclic alkyl(amino)carbene (CAAC)</b> .....	<b>170</b>
I.1.1	Bertrand's synthetic approach.....	170
I.1.2	Rhodia's synthetic approach .....	172
<b>II</b>	<b>SYNTHESIS OF RUTHENIUM COMPLEXES CONTAINING CAAC</b> .....	<b>173</b>
<b>II.1</b>	<b>The work of Grubbs</b> .....	<b>173</b>
<b>II.2</b>	<b>Our work</b> .....	<b>174</b>
II.2.1	Deprotonation of iminium salts .....	175
II.2.2	Complexation of cyclic alkyl(amino)carbene.....	176
II.2.2.1	[RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CHPh)].....	176
II.2.2.2	[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -cymene)] <sub>2</sub> .....	176
II.2.2.3	[RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3-phenyl-indenylidene)] : Neolyst M1.....	177
II.2.3	[RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )(NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (3-phenyl-indenylidene)] .....	178
II.2.3.1	[RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )(=CH-O <sup><i>i</i></sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] .....	180
<b>III</b>	<b>REACTIVITY OF RUTHENIUM CATALYSTS BEARING CAAC</b> .....	<b>182</b>
<b>IV</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>189</b>
<b>V</b>	<b>EXPERIMENTAL SECTION</b> .....	<b>189</b>
<b>VI</b>	<b>ACKNOWLEDGEMENTS</b> .....	<b>193</b>
<b>VII</b>	<b>SUPPORTING INFORMATION (§)</b> .....	<b>194</b>
<b>VIII</b>	<b>REFERENCES</b> .....	<b>196</b>

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW RUTHENIUM CATALYST AND APPLICATION IN ETHENOLYSIS OF METHYL OLEATE

C.Citadelle, M. Berthod, C. Vallée and H. Olivier-Bourbigou

For correspondance: [mikael.berthod@ifp.fr](mailto:mikael.berthod@ifp.fr)

**Abstract:** We report here the synthesis of new ruthenium carbene complex, containing a cyclic alkyl(amino)carbene CAAC [RuCl<sub>2</sub>(CAAC)(=CH-O<sup>i</sup>Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **C81**. The structure and bonding parameters of complex **C81** have been determined by X-ray diffraction and are compared with catalysts **C65** and **C67** reported previously by Grubbs.



**Figure 1.** Catalysts bearing cyclic (alkyl)(amino)carbenes synthesized

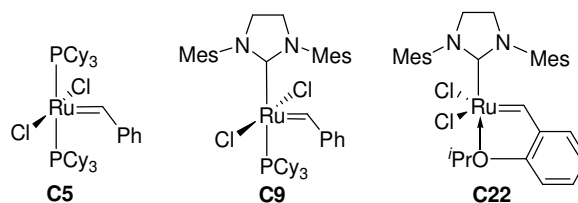
These ruthenium-based complexes are efficient catalysts in the ethenolysis of methyl oleate where high selectivity is required. Our new catalyst **C81** displays higher activity than **C65** and **C67**. Indeed, noticeable differences in catalytic activity were observed when the substituents on the carbene ligand were changed. The activity increased with the electron donor ability of the substituents.

### **I Introduction**

Olefin metathesis is a carbon-carbon bond forming reaction that is widely used in petrochemical, polymer, and specialty chemical industries<sup>1,2</sup>. Since the development of Grubbs catalysts which possess high functional group tolerance, significant current effort is focused on the modification of the ligand environment of ruthenium catalysts in order to produce new metathesis catalysts with improved stability, activity and selectivity.

The replacement of tricyclohexylphosphine of **C5** with N-heterocyclic carbene (NHC) gives rise to the more active and thermal stable complex **C9**<sup>3</sup>, known as second-generation Grubbs

catalyst. The exchange of the remaining  $\text{PCy}_3$  with a styrenyl ether ligand enhances the catalyst stability<sup>4</sup> and broadens the range of applications<sup>5,6</sup>.



**Figure 2.** Commonly used ruthenium olefin metathesis catalysts

As demonstrated in Chapter one, NHC ligands are generally considered as more  $\sigma$ -donor ligand than  $\text{PCy}_3$  (page 50). Indeed, the evaluation of **C5** and **C9** in the ethenolysis of methyl oleate (Chapter II, page 143) have shown that NHC-complex **C9** offers significantly enhanced activity relative to **C5** in optimised conditions. Whereas the first-generation  $\text{PCy}_3$  based catalyst **C5** was very selective toward ethenolysis products (1-decene and methyl-9-decenoate), NHC complexes **C9** and **C22** also catalyzed secondary metathesis as self-metathesis and isomerization process, which results in moderate overall reaction selectivity.

We postulate that ligands which may have at once close steric environment to tricyclohexylphosphine to inhibit the self metathesis reaction, together with excellent  $\sigma$ -donor ability to provide a more stable ruthenacyclobutane during the catalytic cycle should afford tremendous precatalysts for the ethenolysis of methyl oleate.

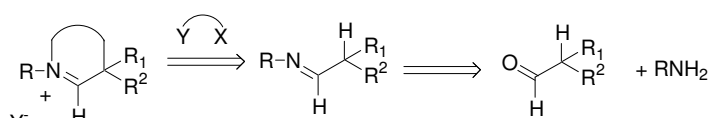
We thus decided to investigate the use of cyclic alkyl(amino)carbenes (CAACs) owing to their excellent steric and electronic properties<sup>7</sup>, as we have seen page 56. The steric environment of CAACs differs significantly from that of tertiary phosphines or NHCs. The exchange of an electronegative amine substituent in NHCs by the strong  $\sigma$ -donor carbon makes CAACs particularly electron-rich<sup>8</sup>. In addition, the presence of a quaternary carbon atom in  $\alpha$ -position to the carbene center offers the possibility of constructing ligands featuring different types of steric environments. Bertand and co-workers have shown that CAACs can compete with NHC as ligands for transition metal-based catalysts<sup>8</sup>. There was only one report on their use as ligands for ruthenium olefin metathesis when we began this study<sup>9</sup>.

In the first part, we report the different synthetic approaches for CAACs ligands. Then, we describe their introduction on ruthenium metal center and our first results in the ethenolysis of methyl oleate.

## I.1 Cyclic alkyl(amino)carbene (CAAC)

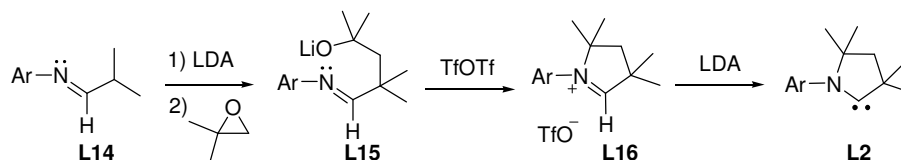
### I.1.1 Bertrand's synthetic approach

The first cyclic alkyl(amino)carbene was introduced by Bertrand in 2005<sup>7</sup> (Chapter I, page 56). The method used to prepare the precursor of acyclic alkyl(amino)carbenes, the alkylation of the corresponding enamines being limited<sup>10</sup>, Bertrand thus proposed a new synthetic approach to prepare CAAC<sup>11</sup>. The choice of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> substituents is virtually unlimited (except that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> cannot be H).



**Figure 3.** Retrosynthetic analysis for the preparation of CAACs

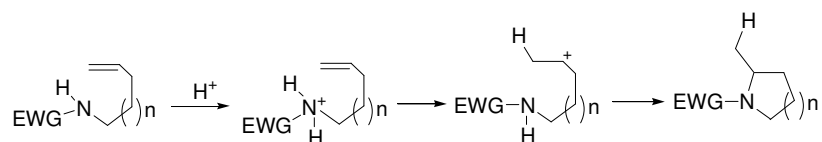
The first CAAC **L2** was obtained from imine **L14** which can be synthesized from 2,6-diisopropylaniline and 2-methylpropanal. Deprotonation of **L14** with lithium diisopropylamide (LDA) afforded the aza-allyle anion, which readily induces the ring opening of 1,2-epoxy-2-methylpropane leading to **L15**. The cyclic aldiminium salt **L16** was obtained from **L15** by reaction with trifluoromethanesulfonic anhydride (TfOTf) at -78°C.



**Scheme 1.** Synthesis of the cyclic alkyl(amino)carbene **L2**

Finally, deprotonation of **L16** with LDA gives rise to the carbene **L2** as a white solid which is stable at ambient temperature.

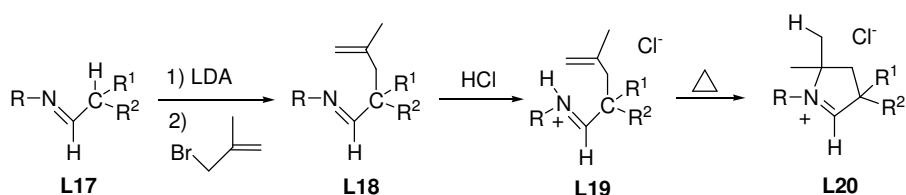
In this synthesis, the preparation of the nitrogen-containing heterocycles is tedious and time consuming, moreover 1,2-epoxy-2-methylpropane is difficult to obtain. Nitrogen-containing heterocycles are often obtained by intramolecular hydroamination of alkenes<sup>12</sup>, in which the nitrogen-carbon bond is formed by addition of an amine to an olefin. Hartwig and Schlummer developed an acid-catalyzed intramolecular hydroamination for aminoalkenes bearing electron-withdrawing group (EWG) on the nitrogen atom<sup>13</sup>.



**Scheme 2.** Acid-catalyzed intramolecular hydroamination

Mechanistic studies on this reaction (Scheme 2) indicate that the amine function is initially protonated, followed by intramolecular transfer of the proton to the double bond in the rate determining step. Then, the resulting carbocation reacts with the amine in ring-closing reaction. Accordingly, in the absence of an electron-withdrawing substituent at the nitrogen atom, the cyclization does not occur because the enhanced basicity of the amine prevents the transfer of the proton to the olefin.

Bertrand and co-workers adapted this acid-catalyzed cyclization to the less basic imines and developed the « hydroiminiumation » reaction<sup>14</sup> for the preparation of direct precursors **L20** of CAACs (Scheme 3). First, an aldimine **L17** was prepared in analogy to **L14** in Scheme 1. Deprotonation of **L17** with LDA leads to the corresponding 1-aza-allyl-anion, which was treated at room temperature with 3-bromo-2-methylpropene to give the alkenyl aldimine **L18**. Compound **L18** reacts with HCl/Et<sub>2</sub>O to afford **L19** which has been characterized crystallographically. Heating of various derivatives of **L19** results in cyclization to give the cyclic iminium salts **L20**.



**Scheme 3.** Hydroiminiumation

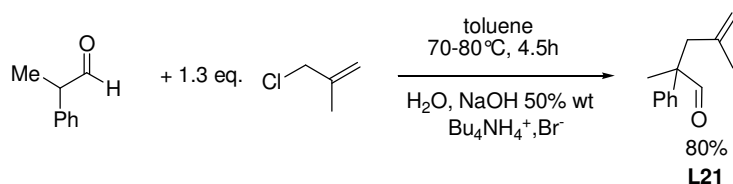
This reaction sequence allows the synthesis of iminium salts in which the quaternary carbon atom C(3) is part of a cyclohexyl ring. In addition, six membered heterocyclic aldiminium are accessible. An asymmetric version of the reaction<sup>15</sup> is also possible generating a stereocenter at atom C(5). Moreover, the new route uses the same precursor **L17**, but avoids the use of costly reagents 1,2-epoxy-2-methylpropane and trifluoromethanesulfonic anhydride (Scheme 1).

### I.1.2 Rhodia's synthetic approach

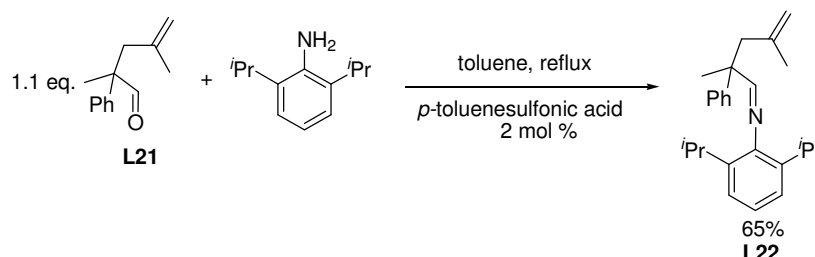
Recently, Rhodia described a performant way to obtain a large variety of CAAC<sup>16</sup>. Contrary to Bertrand's route, this process is universal and does apply when the aryl group is replaced by a menthenyl group. The general method used to prepare the precursor of CAAC consists in 3 steps.

For example, **L23** was obtained as described below:

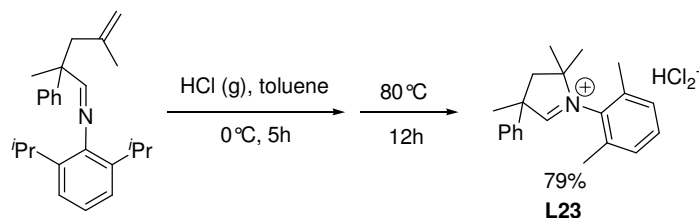
- allylation of  $\alpha$ -disubstituted aldehyde with phase transfer agent.



- synthesis of imine **L22** from insaturated aldehyde **L21** and 2,6-diisopropylaniline.



- cyclization of **L22** with strong acid HCl.



The use of costly reactive TfOTf and epoxide is avoided by this method and, contrary to the iminium salt developed by Bertrand, these iminium salts possess  $\text{HCl}_2^-$  counter ion. This anion has the advantage to be cheaper than triflate, it also could be scaled up to the industrial scale.



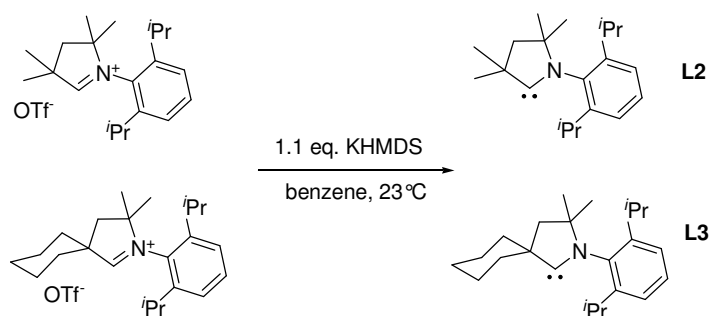
$\text{HCl}_2^-$  is not often employed but there are some articles describing its use as anion in ionic liquids<sup>17</sup>.

## II Synthesis of ruthenium complexes containing CAAC

### II.1 The work of Grubbs

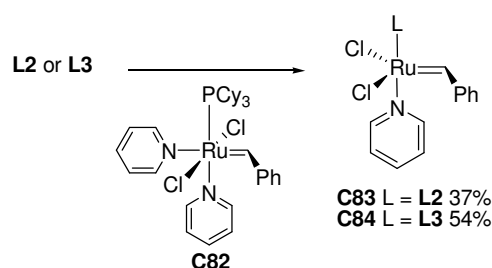
Grubbs reported the synthesis of ruthenium catalysts containing CAAC<sup>9</sup> for ring closing metathesis (page 58) while we were already working on these ligands.

They first choose to investigate carbenes which contain an N-DIPP (DIPP = 2,6-diisopropylphenyl) group and either two methyl groups (**L2**) or a spiro-fused cyclohexyl group (**L3**). These carbenes (Scheme 7) were provided by Bertrand's group.



**Scheme 7.** Synthesis of carbenes **L2** and **L3**

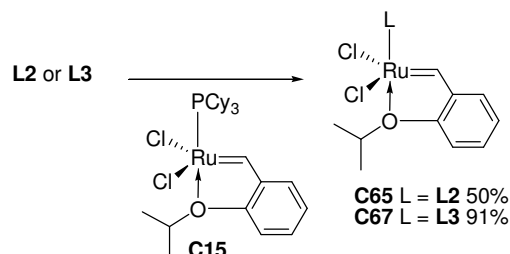
Upon treatment of pyridine complex **C82** with CAAC carbenes (generated in situ), **C83**, **C84** were isolated in modest yields.



**Scheme 8.** Complexes Ru-pyridine-CAAC

These catalysts give conversion less than 50% in RCM of diethyl diallylmalonate, which is attributed to catalyst decomposition.

To obtain more stable complexes, they targeted complexes **C65** and **C67**. After addition of **L2**, **L3** to first generation Hoveyda catalyst, **C65** and **C67** were isolated and purified in good yields by column chromatography.



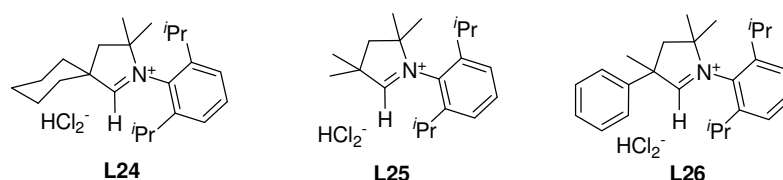
**Scheme 9.** Synthesis of Ru-CAAC chelating ether complexes

The efficiency of catalysts **C65** and **C67** was examined in RCM of various substrates. They are less reactive than second generation NHC-based catalysts due to the steric bulk of the N-aryl ring<sup>9</sup>. A dramatic increase in activity for the synthesis of di- and trisubstituted olefins was observed after slightly decreasing the steric bulk of the N-aryl group, by replacement of N-DIPP with N-DEP.

However, CAACs employed by Grubbs were prepared by the first synthetic method developed by Bertrand (Scheme 1). This route involves non commercial and expensive reagent as epoxide. Besides, the strong base (LDA) cannot be used in industrial scale. The main disadvantage of this synthetic way is its non feasibility on a large scale.

## II.2 Our work

We studied mainly three CAACs precursors synthesized by Rhodia<sup>16</sup> (Figure 4). As we previously shown, these iminium salts were prepared with a procedure avoiding the use of expensive reagents.

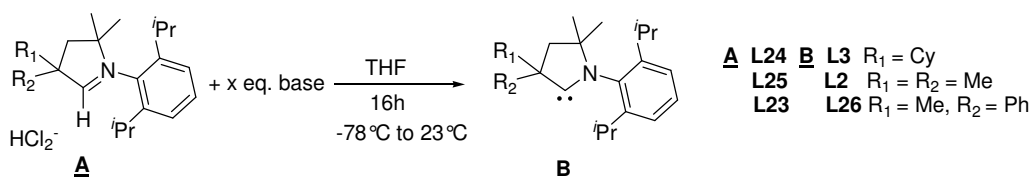


**Figure 4.** Iminium salts studied

The preparation of new complexes requires two steps. The first one consists in deprotonation of iminium salts to obtain the carbene ligand.

### II.2.1 Deprotonation of iminium salts

The more acidic proton at the C(2) carbon atom of iminium salt **A** (relative to the imidazolium salt) must be removed by a stronger base than potassium tert-butoxide (pKa ~ 18). Sterically more hindered and less nucleophilic bases, such as LDA (pKa ~ 36) or potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHMDs, pKa ~ 26) have been employed successfully in THF for this reaction.



**Scheme 10.** *Synthesis of cyclic alkyl(amino) carbenes*

Our first attempts to prepare CAACs (**B**) with 1.1 equivalent of such bases failed. Evidence for the formation of an adduct CAAC-H<sub>2</sub>O came from NMR spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR: 4.5 ppm and <sup>13</sup>C NMR: 96 ppm). This undesirable adduct may be generated by the reaction of free carbene and residual water contained in salts. In order to trap this water (1 wt%), we had to adjust the amount of base in order to avoid the decomposition of iminium salts and/or carbenes.

Moreover, these iminium salts contain mainly the anion HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Consequently, three equivalents of KHMDs were needed to obtain CAACs in good yield with high purity. Formation of carbene is easily remarkable by disappearance of the proton at the C(2) carbon atom between 10 and 12 ppm. In the <sup>13</sup>C NMR spectrum, the resonance signal for the C(2) carbene carbon atom is shifted downfield (δ = 280-350 ppm) compared to the carbon atom of the salt (δ = 160-200 ppm).

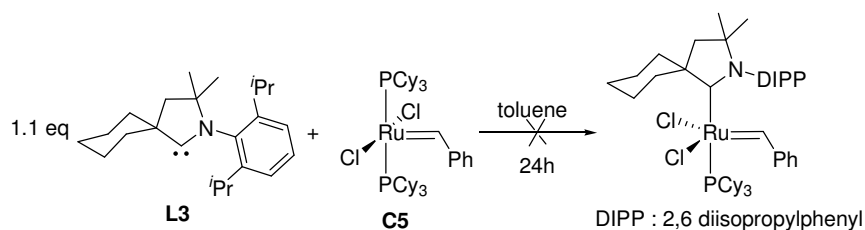
The use of non stoichiometric amount of base led us to isolate carbenes **B** before their complexation on the metal center.

## II.2.2 Complexation of cyclic alkyl(amino)carbene

In an effort to broaden the utility of cyclic alkyl(amino)carbenes, we tried to coordinate these ligands on various ruthenium based systems.

### II.2.2.1 $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$

At first, we studied the first generation Grubbs catalyst **C5** to prepare the second generation analogous<sup>3</sup>.



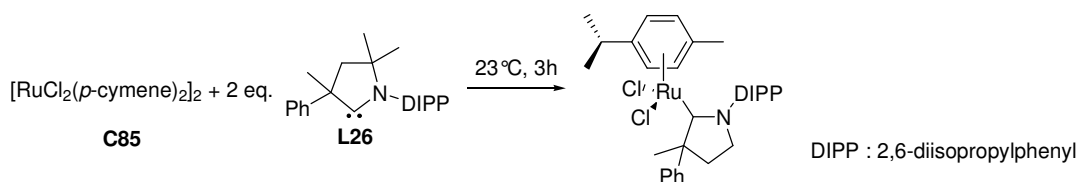
**Scheme 11.** Attempted synthesis of  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{CAAC})(=\text{CHPh})]$  from **C5**

Treatment of **C5** with 1.1 equivalent of CAAC at room temperature affords no new signal in the downfield region of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum. Only benzylidene proton ( $\text{Ru}=\text{CH}$ ) at 20 ppm attributed to **C5** was observed, even when heated at  $60^\circ\text{C}$  or in the presence of a phosphine scavenger ( $\text{CuCl}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum showed weak release of tricyclohexylphosphine and formation of its oxide, due to the slow decomposition of **C5** in solution.

We assume that **L3** does not coordinate on ruthenium for mainly steric reasons. Indeed, the bulky tricyclohexylphosphine may prevent the complexation of the CAAC which is more hindered.

### II.2.2.2 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$

The ruthenium dimer  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  **C85** is air and moisture stable. This is an ideal starting material for the synthesis of allenylidene or vinylidene catalysts. Regardless of the solvent applied (toluene, THF); a mixture of products was observed (Scheme 12).

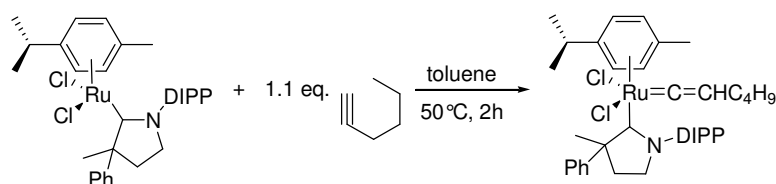


**Scheme 12.** Attempted synthesis of  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})\text{CAAC}]$  from **C85**

$^1\text{H}$  NMR spectroscopic analysis revealed an undefined ruthenium hydride species at -3.8 ppm as already observed by Verpoort for the synthesis of  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})(\text{SImes})]$ <sup>18</sup>. Whereas the coordination of IMes to **C85**<sup>19,20,21</sup> proceeds readily, analogous binding of SIMes was found to be more problematic.

Furthermore, mass spectroscopy<sup>§</sup> of our brown red isolated product showed that desired product ( $m/z$  653) was formed as a minor product together with an ion corresponding to the CAAC associated with arene ligand ( $m/z$  480). Detailed analysis of the mixture should help us to clarify the possible intervention of CH-insertion reaction.

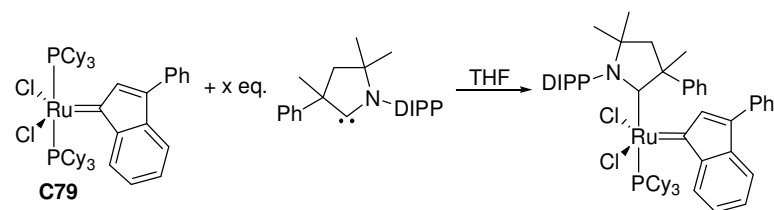
Besides, to the crude product obtained above is added hexyne to generate *in situ* the vinylidene complexe. However, this mixture is totally inactive in self-metathesis of methyl oleate and 1-octene at 50°C.



**Scheme 13.** Formation *in situ* of vinylidene complex

### II.2.2.3 $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(3\text{-phenyl-indenylidene})]$ : Neolyst M1

Another system **C79**<sup>22</sup> was also exploited under a variety of conditions. It has been necessary to heat at reflux the reaction mixture to release free phosphine in solution (Table 1, Entry 1 and 2).



**Scheme 14.** Attempted synthesis  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{CAAC})(3\text{-phenylindenylidene})]$  from **C79**

While the coordination of the better  $\sigma$ -donor CAAC ligand (relative to the tricyclohexylphosphine), should lead to the upfield shift of the  $^{31}\text{P}$  signal, one new singlet appears at 36 ppm.

**Table 1.** Reaction conditions tested ( $\delta$  ppm)

Entry	Reagents	Reactions conditions	Characterization
1	<b>C79</b> + 1.1 eq. <b>L26</b>	23°C, 3h	$^1\text{H}$ NMR: no change $^{31}\text{P}$ NMR: 32.3 (PCy <sub>3</sub> <b>C79</b> )
2	<b>C79</b> + 1.1 eq. <b>L26</b>	65°C, 9.5h	$^1\text{H}$ NMR: no change $^{31}\text{P}$ NMR: 45.8 (OPCy <sub>3</sub> , 22%), 36.1 (? , 5%), 32.3 ( <b>C79</b> , 55%), 10 (free PCy <sub>3</sub> , 18%)
3	<b>C79</b> + 1.5 eq. <b>L23</b> + 3 eq. KHMDS	23°C, 99h	$^{31}\text{P}$ NMR: 45.8 (OPCy <sub>3</sub> , 20%), 36.6 (? , 4%), 32.3 ( <b>C79</b> , 2%), 17.3 (? , 3%), 10 (free PCy <sub>3</sub> , 71%)

Unfortunately, after 4 days of heating (Entry 2, Table 1), the phosphine oxide is formed as the major product and the singlet at 36 ppm almost disappeared. **C79** probably decomposes at 65°C.

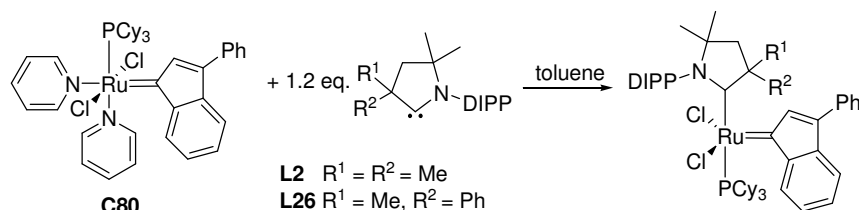
The last attempt consisted in the *in situ* generation of the carbene at room temperature (Entry 3). NMR spectroscopy confirmed the deprotonation of the iminium salt because neither the signal corresponding to the precursor, nor that of the CAAC-H<sub>2</sub>O adduct were observed after 75 hours of stirring in the presence of **C79**. As previously detected, the free phosphine and its oxide were produced in a majority fashion. A singlet at 17.3 ppm which could be assigned to the desired complex was obtained but it is only present as a minor product.

### II.2.3 [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(3-phenyl-indenylidene)]

As we have seen during the bibliographic study (page 73), pyridine is a labile ligand. Indeed, the exchange of ligand proceeds easily with stronger donor such as phosphines or NHCs<sup>23</sup>. In order to examine electronic effect on substitution reaction, we concentrated our efforts on the system bearing a pyridine ligand **C80**<sup>24</sup>.

Moreover, if the ruthenium complex contains both CAAC and tricyclohexylphosphine ligand, the strong electro donation of the two neutral ligands could destabilized ruthenium metal center leading to decomposition products. Furthermore, the geometry of the bisphosphine precursor may prevent the coordination of the sterically demanding CAAC ligand. Besides, the presence of the bulky alkylidene phenyl-indenylidene, could prevent the complexation.

We thus prepared **C80** (page 136) to attenuate steric hindrance around the ruthenium and facilitate CAAC complexation.



**Scheme 15.** Attempted synthesis of  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{CAAC})(\text{Ph-indenylidene})]$  from **C80**

**Table 2.** Reaction conditions tested with **L27** and **L2** ( $\delta$  ppm)

Entry	Reagents	Conditions	Characterization
<b>1</b>	<b>C79</b> + 100 eq. $\text{NC}_5\text{H}_5$ + 1.2 eq. <b>L26</b>	23°C, 15h,	$^{31}\text{P}$ NMR: 46 (OPCy <sub>3</sub> , 7%), 32.3 ( <b>C79</b> , 2%), 28 ([Ru-NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]), 10%) 15 ( <b>C80</b> , 10%), 10.1 (PCy <sub>3</sub> , 71%)
<b>2</b>	<b>C80</b> + 1.2 eq. <b>L26</b>	70°C, 3h,	$^{31}\text{P}$ NMR: 46 (OPCy <sub>3</sub> , 38%), 32.3 ( <b>C79</b> , 55%) 28 ([Ru-NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]), 7%)
<b>3</b>	<b>C80</b> + 1.2 eq. <b>L2</b>	70°C, 9h,	$^{31}\text{P}$ NMR: 46 (OPCy <sub>3</sub> , 91%), 32.3 ( <b>C79</b> , 5%), 28 ([Ru-NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]), 4%)

For the first experiment, **C80** was prepared in situ (Entry **1**, Table 2). The reaction of **C79** with a large excess of pyridine (~100 eq) and CAAC ligand results in a rapid displacement of the phosphine ligand at room temperature. After 15h of stirring, the intensity of the signal corresponding to the obtained complex **C80** strongly decreased (10%). The absence of pyridine peaks on  $^1\text{H}$  NMR spectrum suggested the replacement of pyridine ligand. In a surprising way, the bisphosphine phenylindenylidene complex **C79** was formed in good yield (55%), as revealed by  $^{31}\text{P}$  NMR. We hypothesized that the pyridine might be displaced quickly by the free tricyclohexylphosphine instead of the CAAC ligand because of steric reasons.

With the starting material **C80** (Entry **2**, Table 2), the reaction mixture was heated at 70°C. Similar to Entry **1**, **C79** was obtained as a major product in spite of the absence of free phosphine in the initial reaction mixture. The reaction **L2** with **C80** for 9 hours yielded a major formation of phosphine oxide. No evidence of the synthesis of Ru-CAAC complex was found in mass spectroscopy and by evaluation of the isolated product in ethenolysis of methyl oleate.

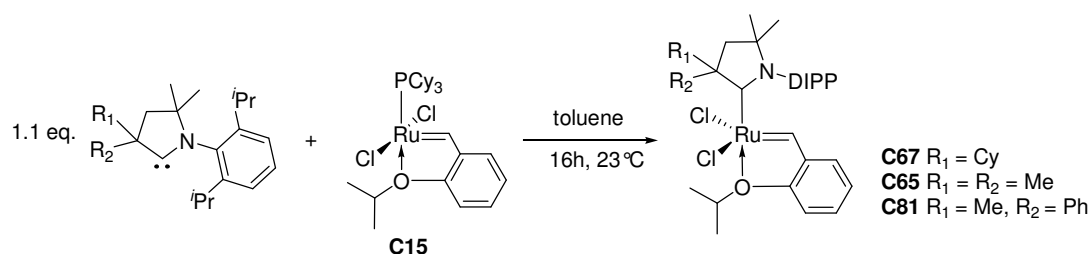
Complex **C80** does not react with CAAC to produce a stable product, presumably due to the prohibitive size of the incoming ligand. We thus postulate that CAAC complexation on ruthenium requires the use of less bulky ruthenium precursors.

Up to this point, all attempts to introduce CAAC ligand on ruthenium complexes failed. More efforts to obtain the desired complexes following alternative procedures such as carbene transfer reactions<sup>25,26</sup> could be envisaged.

In fact, silver NHC and thiazolyldiene<sup>27</sup> complexes have been shown to be excellent agents for the transfer of a carbene ligand to another metal center<sup>28,29</sup>. This method often gives access to NHC complexes<sup>30</sup> where alternative syntheses are tedious or unsuccessful; it could be adapted to CAAC ligands.

Alternatively, the CAAC transfer from chloroform<sup>31</sup> or alkoxide adduct<sup>32</sup> could allow the synthesis of new complexes. However, this procedure has not reached the general applicability of the previous method.

### II.2.3.1 [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)(=CH-O<sup>i</sup>Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]



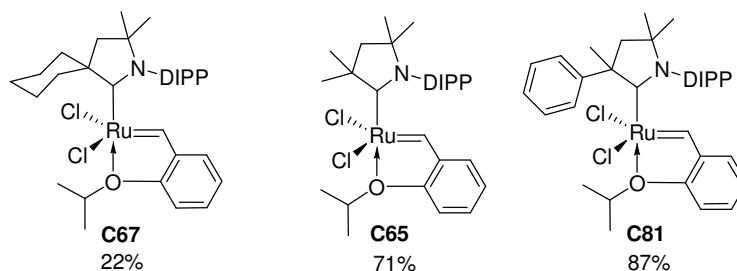
**Scheme 16.** Synthesis of [RuCl<sub>2</sub>(CAAC)(=CH-O<sup>i</sup>Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] from **C15**

When first generation Hoveyda precursor **C15** was treated with **L26** carbene, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> revealed an upfield shift of the alkylidene proton (H<sub>α</sub>) peak at 16.6 ppm, versus 17.4 ppm for the starting complex **C15**<sup>33,34</sup> and for the *iso*-Pr methine proton (4.51 ppm instead of 5.36 ppm).

These findings are consistent with substitution of a tricyclohexylphosphine ligand by the more σ-donor ligand cyclic alkyl(amino)carbene, leading to higher electron density at the metal center. <sup>13</sup>C NMR spectrum showed two characteristics peaks in downfield region, one corresponding to the alkylidene moiety (Ru=C<sub>α</sub>H) at 293.7 ppm instead of 280.6 ppm in **C15** and the second was attributed to NCC at 266.2 ppm.



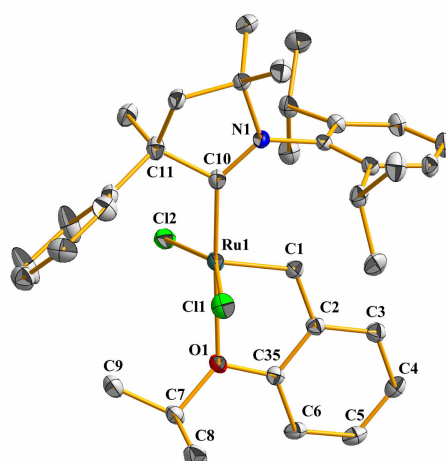
Complexes were obtained in good yields by washing crude products with hexane, without further chromatographic purification. The isolated Ru-alkylidene complexes are air and moisture stable compared to **C9**.



**Scheme 17.** Catalysts synthesized

Crystals of **C81** were prepared by slow diffusion of hexane into a concentrated solution of **C81** in dichloromethane. X-ray crystallographic analysis<sup>§</sup> was conducted to compare with those previously described by Grubbs<sup>9</sup> for **C65** and **C67**.

The X-ray analysis<sup>§</sup> of **C81** indicated a distorted square-pyramidal geometry with the benzylidene moiety in the apical position (Figure 5). As already noticed<sup>9</sup>, the N-aryl ring is located above the benzylidene moiety. Similar to the other CAAC complexes, the Ru-carbene distance is shorter and Ru-O distance is longer than in second-generation Hoveyda **C22** (Table 5<sup>§</sup>). These observations are in agreement with the increase of the donor properties of cyclic (alkyl)(amino) carbenes over NHC<sup>8</sup>. Interestingly, the Ru-O bond distance (2.378 (3) Å) is significantly longer compared to the related complexes **C65** (2.325 (2) Å) and **C67** (2.354 (8) Å).



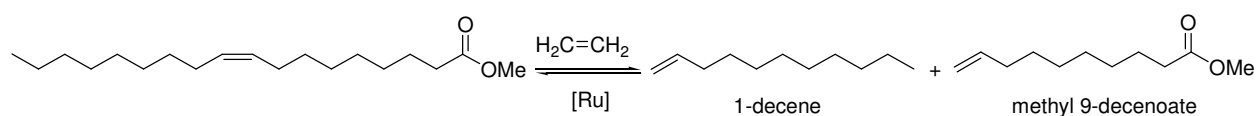
**Figure 5.** X-ray crystal structure of **C81**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability and hydrogen atoms are omitted for clarity

In accordance with the structure determined by X-Ray diffraction, H $\alpha$  appeared as a singlet in  $^1\text{H}$  NMR spectra versus a doublet in **C15**. Thus, we success in isolating a new ruthenium complex bearing for the first time a CAAC carbene with an aromatic group on its C(3) position. We also noticed that the carbon atom C(11) is a stereogenic center.

The reactivity of these new complexes will further be studied in the metathesis of methyl oleate.

### III Reactivity of ruthenium catalysts bearing CAAC

The catalytic properties of complexes **C65**, **C67** and **C81** were investigated in ethenolysis of methyl oleate to establish relationship between the carbenes's substituents and the pre-catalyst activity.



**Scheme 18.** Ethenolysis of methyl oleate

Experiments were carried out in toluene at 50°C under 10 bar ethylene pressure, with 0.1 mol% ruthenium loading, as described in experimental section. Results obtained are summarized in Table 3.

**Table 3:** Comparison of ruthenium catalysts in the ethenolysis of methyl oleate <sup>a</sup>

Entry	Catalysts	Conversion (%) <sup>b</sup>	Selectivity (%) <sup>c</sup>
1	<b>C67</b>	84	98
2	<b>C65</b>	83	97
3	<b>C81</b>	99	98
4	<b>C15</b>	61	91
5	<b>C22</b>	18	66
6	<b>C9</b>	92	72

a) 0.1 mol% Ru relative to methyl oleate, 50°C, 10 bar ethylene pressure, 1.5h

b) Conversion = 100 x [(moles MO<sub>initial</sub> – moles MO<sub>final</sub>) / moles MO<sub>initial</sub>] with MO: methyl oleate

c) Selectivity = 100 x [(moles 1-decene + moles methyl-9-decenoate)/2 / moles MO<sub>initial</sub>-moles MO<sub>final</sub>]

At a catalyst loading of 0.1 mol %, chelating ether catalysts **C67**, **C65**, **C81** achieved 84%, 83%, and 99% conversion of methyl oleate respectively, after 1.5h at 50°C.

Commonly used metathesis catalysts, first generation PCy<sub>3</sub>-based Hoveyda catalyst **C15**, second generation NHC-based Grubbs **C9** and Hoveyda **C22** catalysts were evaluated for the ethenolysis of methyl oleate under the same conditions (10 bar ethylene, 50°C).

The first generation Hoveyda complex **C15** yet known for its high selectivity for the production of terminal olefin over self-metathesis products, shows here moderate conversion and lower selectivity (Table 3, Entry 4). The new systems **C65**, **C67**, **C81** exhibited better activity and provided higher selectivity than **C15** (Entry 1-3).

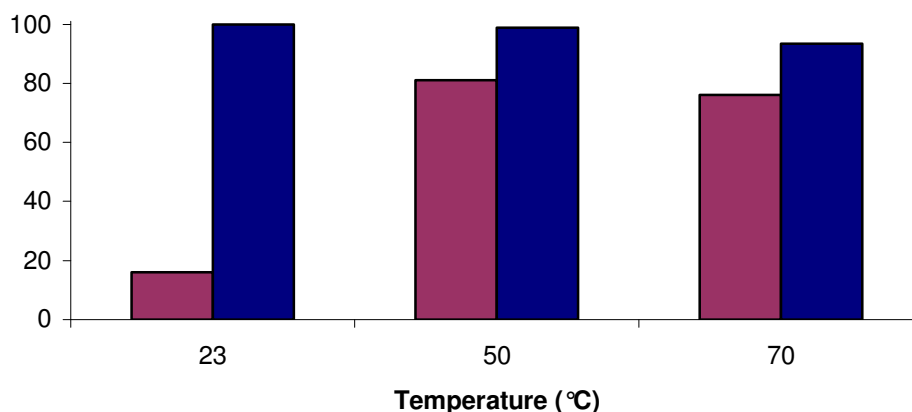
NHC-containing systems **C9** and **C22** which are very active in the self-metathesis of methyl oleate demonstrated lower selectivity for terminal olefins than **C15** and than complexes bearing CAAC ligands. Nevertheless, second-generation Grubbs catalyst **C9** achieves 92% conversion with 72 % selectivity (Entry 6).

As expected, these three CAAC complexes are efficient catalysts (Entry 1-3). Only small quantities of self-metathesis products (9-octadecene and diester D18:1) were observed in gas chromatography. According to the nature of the CAAC ligand, the activity is superior or lower than that of complex **C9**. This observation suggested that the nature of substituents on the carbene has a direct influence on the reactivity.

The reactivity of **C81** which bears the CAAC with substituents methyl phenyl (Entry 3) is greater than that of second generation catalyst **C9** as depicted in Table 3. In all cases, **C81** is the most active catalyst. Although selectivity is close to others CAAC complexes **C65** and **C7**, the activity towards ethenolysis is better.

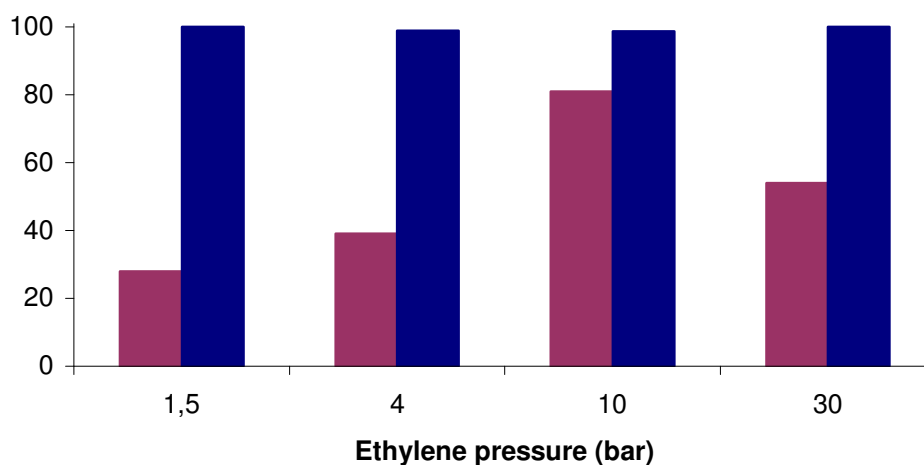
We, thus, concentrated our efforts on this new efficient precatalyst **C81**. The optimum reactions conditions for **C81** were determined from varying the temperature and the ethylene pressure with 0.02 % mol Ru.

From varying the reaction temperature (Figure 6), the activity of **C81** is significantly improved over the temperature range 23-50°C. However, a decrease of the performances was observed at 70°C with the formation of secondary metathesis products resulting from double bond isomerisation in small amount.



**Figure 6.** Influence of reaction temperature on methyl oleate conversion ■ and ethenolysis selectivity ■ with 0.02 mol% Ru complex **C81**, toluene, 10 bar ethylene, 2h

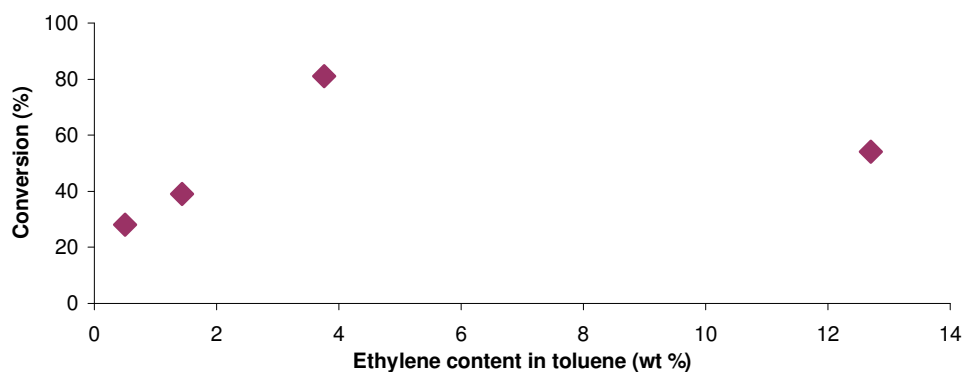
The efficiency of **C81** was then evaluated at 50°C to study the impact of ethylene pressure (Figure 7). The selectivity is nearly the same when the pressure changed from 1.5 bar to 30 bar. The conversion increased until 81% for P = 10 bar then decreased to 54% when the ethylene pressure is up to 30 bar.



**Figure 7.** Influence of ethylene pressure on methyl oleate conversion ■ and ethenolysis selectivity ■ with 0.02 mol% Ru, toluene, 50°C, 1h30

Figure 8 illustrates the influence of ethylene content (function of the pressure) in the solvent reaction (toluene) at 50°C on the activity of the precatalyst **C81**. The maximum conversion is obtained when ethylene content reaches 4 wt% in toluene (50°C, 10 bar ethylene). This ethylene content corresponds to ~7 equivalents relative to the ruthenium catalyst. Contrary to second generation Grubbs catalyst **C9** (page 147), at ethylene/ruthenium ratio superior to one, there is no reduction of the activity.

Thus, CAAC ligands must slow down decomposition of the propagating methyldiene species and/or methyldiene CAAC complexes are more robust than NHC analogues.



**Figure 8.** Influence of ethylene content in toluene with 0.02 mol% Ru, 1h30

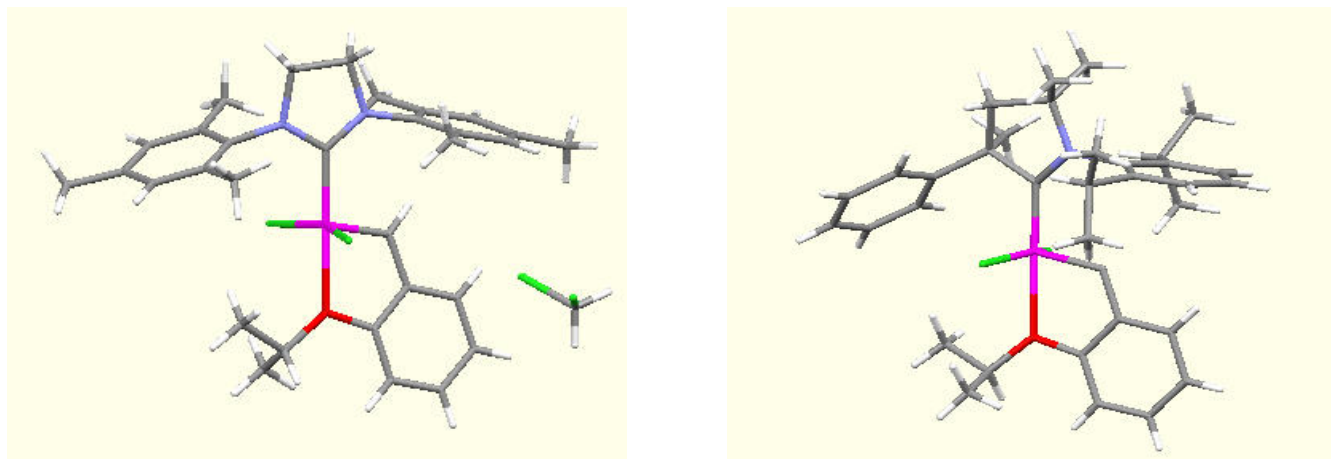
With a large excess of ethylene in the reaction mixture (~13 wt%), we observed a significant decrease in conversion (from 81% to 54%).

CAAC systems are dramatically less sensitive to ethylene by comparison with Grubbs and Hoveyda catalysts.

We tried to understand the reasons of the increase of the selectivity with these systems in relation to second generation based catalysts. We have previously observed in presence of CAAC complexes that the selectivity for ethenolysis products is almost not affected by the temperature and ethylene pressure.

Thus, CAAC may have a dramatic impact on the ruthenium ligand sphere.

If X-ray crystal structures of second-generation Hoveyda precatalyst **C22** and **C81** are compared (Figure 9), we clearly observe that SIMes ligand has less volume than CAAC ligand around the ruthenium metal center. The N-mesityl ring of SIMes and the N-diisopropylphenyl ring of **L26** are both perpendiculars to the benzyldiene group but the two larger isopropyl substituents accentuate the steric bulk in the last case.



**Figure 9.** X-ray crystal structures of **C22** (left) and **C81** (right)

The Ru-C<sub>CAAC</sub>-N<sub>CAAC</sub> angle (134.4 (3)°) is larger than the corresponding angle in **C22** (131.65 (3)°), perhaps reflecting the more severe steric repulsion due to the presence of the bulkier isopropyl substituents.

In order to check the evolution of steric parameters from PCy<sub>3</sub> to SIMes and CAAC ligands, we measured the buried volume (% V<sub>Bur</sub>), as previously calculated by Nolan and Cavallo for phosphine and NHC complexes<sup>35</sup>. % V<sub>Bur</sub> gives a measure of the space occupied by the considered neutral ligand in the first coordination sphere of the metal centre (page 49).



**Figure 10.** Graphical representation of the sphere used to calculate the % V<sub>Bur</sub>

From the CIF format of the studied complex, the SamVca web application<sup>36</sup> provides a file with the coordinates of the ligand to be examined. Only the coordinates of the ligand must be supplied. We removed the coordinates of the metal and of all the others ligands. Then, we examined the DFT optimized geometry of the free ligand and positioned the putative metal atom at 2.1 Å from the coordinating C or P atom. This value is close to the average M-(NHC) distance in the DFT optimized geometry of a series of [Ir(NHC)(CO)<sub>2</sub>Cl] complexes. 3.5 Å is the optimized radius, R, of the sphere built around the metal atom. This value is based on the DFT binding energy of 33 NHC ligands to the Ru atom in [RuCp\*(NHC)Cl] complexes.

Different values for the radius of this sphere and the minimization of the ligand alone instead of the ligand in the transition metal complex result in different values of %  $V_{\text{Bur}}$ . A compilation of %  $V_{\text{Bur}}$  obtained values is presented in Table 4.

**Table 4.** *Steric parameters associated to PCy<sub>3</sub>, SIMes and CAAC ligands*

*Correlation with methyl oleate conversion and selectivity.*

Entry	Ligand (complex)	% $V_{\text{Bur}}$	Conversion (%)	Selectivity (%)
<b>1</b>	PCy <sub>3</sub> ( <b>C15</b> )	34.9	61	91
<b>2</b>	SIMes ( <b>C22</b> )	31.9	18	66
<b>3</b>	<b>L2</b> ( <b>C65</b> )	36.2	83	97
<b>4</b>	<b>L3</b> ( <b>C67</b> )	35.9	84	98
<b>5</b>	<b>L26</b> ( <b>C81</b> )	38.1	99	98

0.1 mol % Ru relative to methyl oleate, toluene, 50°C, 10 bar ethylene, 1.5 h

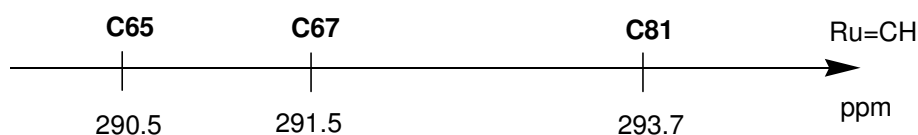
As expected, PCy<sub>3</sub> is more sterically demanding than SIMes ligand in Hoveyda catalysts (Entry **1** and **2**). We assume that the bulky tricyclohexylphosphine ligand prevents the competitive self-metathesis reaction of methyl oleate. In addition, CAAC ligands (Entry **3-5**) occupy larger amount of the sphere than SIMes and than PCy<sub>3</sub>, providing greater %  $V_{\text{Bur}}$ . The data show a linear correlation between %  $V_{\text{Bur}}$  and reactivity profile. This model suggests that the activity and the selectivity are controlled by the steric requirements of the ligand. The more sterically hindered CAAC ligand (**L26**) providing the best reactivity.

We therefore postulate that the enhanced steric hindrance of the CAAC ligand allow for more effective protection of the metal center thus decreasing the rate of self-metathesis reaction<sup>37</sup>. CAACs appear as good ligand for ethenolysis of methyl oleate.

The characterization of the complex **C81** also provided some information to better understand its catalytic profile.

As we previously noticed, the Ru-O distance in **C81** is longer than in **C22**. Besides, X-ray diffraction studies of **C81** show a weaker Ru-O bond compared to that of CAAC complexes **C65** and **C67** already described by Grubbs, suggesting that initiation step could be faster.

In addition, we established a correlation between the chemical shift of the alkylidene moiety in <sup>13</sup>C NMR and the reactivity profiles of CAAC systems (Figure 11).



**Figure 11.** Correlation between activity and  $^{13}\text{C}$  NMR analysis

The greater  $\sigma$ -donor ability of CAAC versus NHC results in higher electron density at the transition metal center and to the increased electrophilic character of the alkylidene carbon. Furthermore, according to the nature of the substituents of the CAAC ligand, we observed variation of the chemical shift of the alkylidene unit ( $\text{Ru}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ). The carbene carbon atom in **C81** resonates downfield in comparison to that of **C65** and **C67**. We assumed that the phenyl substituent accentuates the electron density on the ruthenium atom by electronic delocalization. The best efficiency of **C81** may be attributed to the stabilization of propagating species and metallacyclobutane formed during the catalytic cycle owing to the enrichment of the metal. On the other hand, the weaker electron donation by the oxygen ligand to the ruthenium increases the rate of initiation step. These findings confirm previous X-ray analysis. Moreover, the chemical shift of alkylidene carbon in **C65** and **C67** are close together as it is the case with their performances.

Previous detailed studies of **C65** and **C67** in the ethenolysis of methyl oleate<sup>37</sup> revealed their high efficiency (Table 5). Under different conditions than in our studies (100 ppm, under 10 bar ethylene, neat and 40°C), catalysts **C65** and **C67** achieve only 61% and 46% conversion with 92% and 94 % selectivity, resulting in 5600 and 4200 TONs, respectively. Another CAAC complex bearing N-DEP instead of N-DIPP **C66** was evaluated (page 58). **C66** exhibits the best performances as indicated in Table 5. At loading of 200 ppm, our new complex **C81** achieved 4058 TON at 50°C, in dilute conditions.

**Table 5.** Comparison of ruthenium catalysts in the ethenolysis of methyl oleate

Entry	Catalysts	Time (min)	Conversion (%) <sup>d</sup>	Selectivity (%) <sup>e</sup>	TON <sup>f</sup>
<b>1</b> <sup>37</sup>	<b>C65</b> <sup>a</sup>	1,320	61	92	5600
<b>2</b> <sup>37</sup>	<b>C67</b> <sup>a</sup>	360	46	94	4200
<b>3</b> <sup>37</sup>	<b>C66</b> <sup>a</sup>	<30	73	73	5300
		60	75	75	35000 <sup>b</sup>
<b>4</b>	<b>C81</b> <sup>c</sup>	90	81	99	4058

a) 100 ppm, neat; b) 10 ppm, neat; c) 200 ppm, dilute conditions

d) Conversion =  $100 \times [\text{moles MO}_{\text{initial}} - \text{moles MO}_{\text{final}} / \text{moles MO}_{\text{initial}}]$  with MO: methyl oleate

e) Selectivity =  $100 \times [(\text{moles 1-decene} + \text{moles methyl-9-decenoate})/2 / \text{moles MO}_{\text{initial}} - \text{moles MO}_{\text{final}}]$

f) TON =  $[(\text{moles 1-decene} + \text{moles methyl-9-decenoate})/2 \text{ moles} / \text{moles of catalyst}]$



Thus, the substituents on CAAC ligand influence the reactivity. It is reasonable to accept that the performances of complexes are improved with electron donor mesomeric substituents. A dramatic increase in activity can be observed after slightly decreasing the steric bulk of the N-aryl group.

#### **IV Conclusion**

In this study, a new robust Ru-CAAC **C81** has been isolated and fully characterized. This catalyst was screened in ethenolysis of methyl oleate and compared with previously reported Ru-CAAC complexes and second generation of Grubbs and Hoveyda catalysts. The increased steric congestion in CAAC systems prevent undesirable side reactions (self-metathesis), they show excellent selectivity. We noticed that **C81** offers significantly enhanced activity at 50°C under 10 bar ethylene. The substituents on the carbene ligand were shown to also play a role in the activity of catalysts. Based on crystallographic data and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, the cyclic alkyl(amino) carbene which bearing methylphenyl substituents on  $\text{C}^3$  atom associated to the ruthenium affords higher activity. The mesomeric donor effect of the phenyl group has a significant influence on the catalytic performances. The synthesis and catalytic performances of **C81** have been patented in collaboration with Rhodia (French Patent N° FR08/06935 filed 10<sup>th</sup> December 2008). Modifications of this system are under investigation.

#### **V Experimental section**

##### **General remarks:**

All manipulations were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques.

Methyl oleate was purchased from Aldrich and dodecane was purchased from VWR, they were degassed by freeze pumping thaw prior to use.

Solvents were purchased from SDS and dried by a solvent purification system (SPS-M-Braun). The water contents of these solvents were periodically controlled by Karl-Fischer coulometry using a Methrom 756 KF apparatus.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) and  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz) spectra were recorded on a Bruker AC 300 MHz instrument at room temperature. Deuterated solvent ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) was purchased from Eurisotop. Chemical shifts are reported in ppm vs  $\text{SiMe}_4$  and were determined by reference to the residual solvent peaks. All coupling constants are given in Hertz.

Mass spectra were collected with an Agilent 6890 N apparatus with Agilent 5975B inert XL EI/CI MSD mass spectrometer.

C, H, N elemental analyses were performed by the Service Central d'Analyses of CNRS (Vernaison, France).

Diffraction data were collected on a Nonius KappaCCD diffractometer using  $\text{Mo K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data were collected using  $\Psi$  scans; the structure was solved by direct methods using the SIR97 software<sup>38</sup> and the refinement was by full-matrix least squares on  $F^2$ . No absorption correction was used.

#### Synthesis of 1-(2,6 diisopropylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-phenyl-pyrrolidinyliidene (**L26**)

A 1/3 mixture of iminium salt **L23** (208 mg, 0.49 mmol) and KHMDS was cooled to  $-78^\circ\text{C}$  and THF was added (10 mL). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 16h. After evaporation of the solvent under vacuum, the solid residue was extracted with cyclohexane (2 x 8 mL). **L26** was obtained as a white solid after removal of solvent and was conserved in a glovebox (95% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.84-7.26 (m, 8H, CH Ar), 3.18 (sept., 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.04 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.8 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 1.51-1.02 (m, 21H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 310.5 (NCC), 150.6 (d), 146 (d), 139.95, 127.16, 126.44, 124.21, 124.02, 82.08 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 64.85, 51.47 ( $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 29.79, 29.44, 28.37, 28.12, 27.23, 26.63, 26.42, 21.94 ( $\text{CH}_3$ ).

1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-pyrrolidinyliidene (**L2**) and 1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,-dimethyl-4-cyclohexyl-pyrrolidinyliidene (**L3**) were prepared from **L25** and **L24**, respectively in the same way as **L26**.

**Synthesis of dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2-dimethyl-4-cyclohexyl pyrrolidinylidene} (o-isopropoxyphenylmethylene) ruthenium (C67)**

**L24** (0.22 g, 0.55 mmol) and 3 eq. of KHMDS (0.33 g, 1.67 mmol) were dissolved at -78°C in THF (10 mL). The reaction mixture was stirring for 16h, and then the solvent was evaporated. The solid residue was extracted with toluene (8 mL) and added to a vial containing Hoveyda 1<sup>st</sup> generation catalyst (49.5 mmol). The brown solution was stirring overnight at room temperature. After removal of solvent, the crude product was purified by flash column chromatography under argon (eluent: toluene/cyclohexane 9:1). The desired product eluted as a green band. Evaporation of the appropriate fractions afforded a green solid (73 mg, 22% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 16.44 (s, 1H, Ru=CH), 7.25-7.22 (m, 1H, CH Ar), 7.16-7.13 (m, 2H, CH Ar), 7.01-6.88 (m, 1H, CH Ar), 6.53 (t, 1H, *p*-CH Ar), 6.31 (d, 1H, CH Ar), 4.54 (sept., 1H, (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 3.65 (m, 2H, Cy), 3.09 (sept. 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.38 (d, 2H, Cy), 1.8 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-C), 1.61 (d, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (s, 6H, N-CCH<sub>3</sub>), 0.81 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 291.51 (Ru=CH), 268.47 (NCC), 153.48, 148.98, 143.5, 137.2, 130.36, 129.58, 125.93, 123.75, 121.95, 113.53, 77.49, 75.02, 62.67, 44.43, 35.05, 30.14, 28.74, 27.01, 25.91, 24.43, 23.42, 22.24.

HRMS (FT-ICR) EI+ *m/z*: 645.2075 [M+].

**Synthesis of dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-phenyl-pyrrolidene} (o-isopropoxyphenylmethylene) ruthenium (C81)**

**L23** (417 mg, 0.99 mmol) and 3 eq. of KHMDS (597 mg, 2.99 mmol) were dissolved in THF (20 mL) at -78°C. The reaction mixture was stirring for 16h and then the solvent was evaporated. The solid residue was extracted with cyclohexane (20 mL) and dried under vacuum. A solution of Hoveyda 1<sup>st</sup> generation catalyst (0.83 mmol) in toluene (15 mL) was added to the vial containing the carbene. The brown solution was stirring overnight at room temperature. After removal of solvent, the crude product was washed with hexane (2 x 20 mL). The green solid thus obtained was filtered using a cannula filter and dried under vacuum (487 mg, 87% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 16.59 (s, 1H, Ru=CH), 8.38 (d, *m*-CH Ar), 7.5 (m, 2H, *p*-CH Ar), 7.34-7.23 (m, 4H, CH Ar), 7.08-6.93 (m, 2H, CH Ar), 6.61 (t, 1H, *p*-CH), 6.37 (d, 1H, CH

Ar), 4.51 (sept., 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.25 (sept., 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.87 (d, 1H, CCH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (d, 1H, CCH<sub>2</sub>), 1.52 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.13 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (m, 9H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.78 (d, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 293.71 (Ru=CH), 266.23 (NCC), 153.53, 149.17, 148.85, 143.54, 143.03, 137.48, 130.53, 130.38, 129.66, 129.09, 126.19, 125.91, 123.9, 121.77, 113.58, 77.13, 74.77, 63.39, 48.96, 29.18, 28.53, 28.44, 27.76, 26.73, 24.49, 24.38, 22.42, 22.28.

HRMS (FT-ICR) EI+ m/z: 667.1921 [M+]. Anal. Calcd for C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>NORu: C, 62.958; H, 6.79; N, 2.098. Found: C, 62.59; H, 6.85; N, 1.99.

### Synthesis of dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-pyrrolidinylidene} (o-isopropoxyphenylmethylene) ruthenium (C65)

**C65** was obtained with the procedure used to prepare **C81** (71% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 16.44 (d, 1H, Ru=CH), 7.38-7.32 (m, 1H, *p*-CH DIPP), 7.25-7.23 (m, 2H, *m*-CH DIPP), 7.1-7.08 (m, 1H, *p*-CH Ar), 7.01-6.98 (dd, 1H, *o*-CH Ar), 6.63 (t, 1H, *m*-CH Ar), 6.42 (d, 1H, *m*-CH Ar), 4.65 (sept., 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.17 (sept., 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.25 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>), 1.71 (d, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 (s, 6H, N-CCH<sub>3</sub>), 0.91 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 290.49 (Ru=CH), 268.6 (NCC), 153.5, 149.01, 143.35, 137.23, 130.3, 129.61, 125.94, 123.61, 121.96, 113.47, 77.47, 75.14, 56.49, 51.5, 29.6, 29.28, 28.75, 27, 24.4, 22.18.

HRMS (FT-ICR) EI+ m/z: 605.1767 [M+].

### Ethenolysis of methyl oleate (batch reaction procedure)

All catalytic reactions were carried out in a magnetically stirred (~ 1600 rpm) 50 mL stainless steel autoclave. The evacuated reactor was heated to 23°C.

Methyl oleate and dodecane were degassed by freeze pumping thaw prior to use. 19.25 mL of a solution containing methyl oleate (1.15 mL, 3.3 mmol), dodecane (0.25 mL, 1.1 mmol, internal standard) and docosane (80 mg, 0.25 mmol, internal standard) in toluene (20 mL) was charged in the autoclave. The ruthenium catalyst was then dissolved in toluene (10 mL). 2 mL of the catalyst solution (0.1 % mol Ru) was introduced in one portion to the reactor.

The reactor was pressurized to the desire pressure during 1 min and heated via computerized temperature controller to the desire temperature. The reaction was monitored by sampling via a shutoff valve through a tube inserted into the reaction mixture. The sample was quenched with excess butyl vinyl ether.

After 1.5 h, the autoclave was cooled down at room temperature. At  $t = 2\text{h}$ , the catalytic solution was collected in a recipient containing butyl vinyl ether.

Conversions and selectivity were determined on an Agilent Technologies 6890 Plus instrument using a BPX70 column (50 m x 0.32 x 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness) and a flame ionization detector (FID). The following conditions were used: inlet temperature of 280°C and detector temperature of 300°C were used with the following temperature ramp (39 min): Starting temperature, 80°C; ramp rate 1, 3°C/min to 100°C ; ramp rate 2, 5°C/min to 150°C ; ramp 3, 10°C/min to 220 °C ; hold time 1, 15 min.

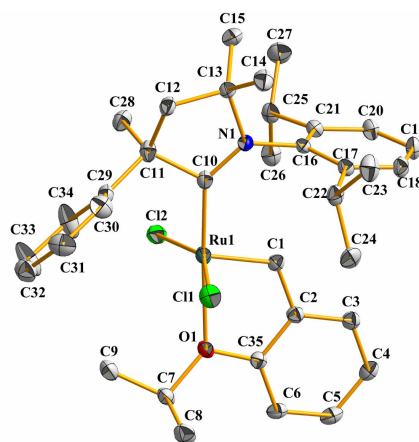
## **VI Acknowledgements**

We thank ANRT and the IFP-Lyon for financial support. Rhodia is acknowledged for a generous gift of iminium salts. We are thankful to E. Jeanneau of Claude Bernard Lyon I University for the crystal structure determination.

## VII Supporting information (§)

**Table 6 :** Selected bond distances (Å) and angles (deg) for **C67**, **C65**, **C81** and **C22**

Selected bond distances (Å) :				
	<b>C67</b>	<b>C65</b>	<b>C81</b>	<b>C22</b>
Ru-C <sub>carbene</sub>	1.9457 (10)	1.930 (3)	1.934 (4)	1.981 (5)
Ru-C <sub>benzylidene</sub>	1.8318 (12)	1.822 (3)	1.835 (4)	1.828 (5)
Ru-Cl (1)	2.3326 (3)	2.3320 (8)	2.3497 (13)	2.328 (12)
Ru-Cl (2)	2.3319 (3)	2.3370 (7)	2.3157 (15)	2.340 (12)
Ru-O	2.3539 (8)	2.325 (2)	2.378 (3)	2.261 (3)
Selected bond angles (deg) :				
C <sub>carbene</sub> -Ru-O	175.84 (3)	177.51 (8)	177.06 (14)	176.2 (14)
C <sub>benzylidene</sub> -Ru-O	77.74 (4)	78.09 (10)	77.20 (15)	79.3 (17)
Cl (1)-Ru- Cl (2)	151.627 (11)	152.78 (3)	153.54 (5)	156.5 (6)



**Figure 12.** X-ray crystal structure of **C81**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability and hydrogen atoms are omitted for clarity

For crystallographic data and structure refinement of **C81**, see the experimental section page 272.

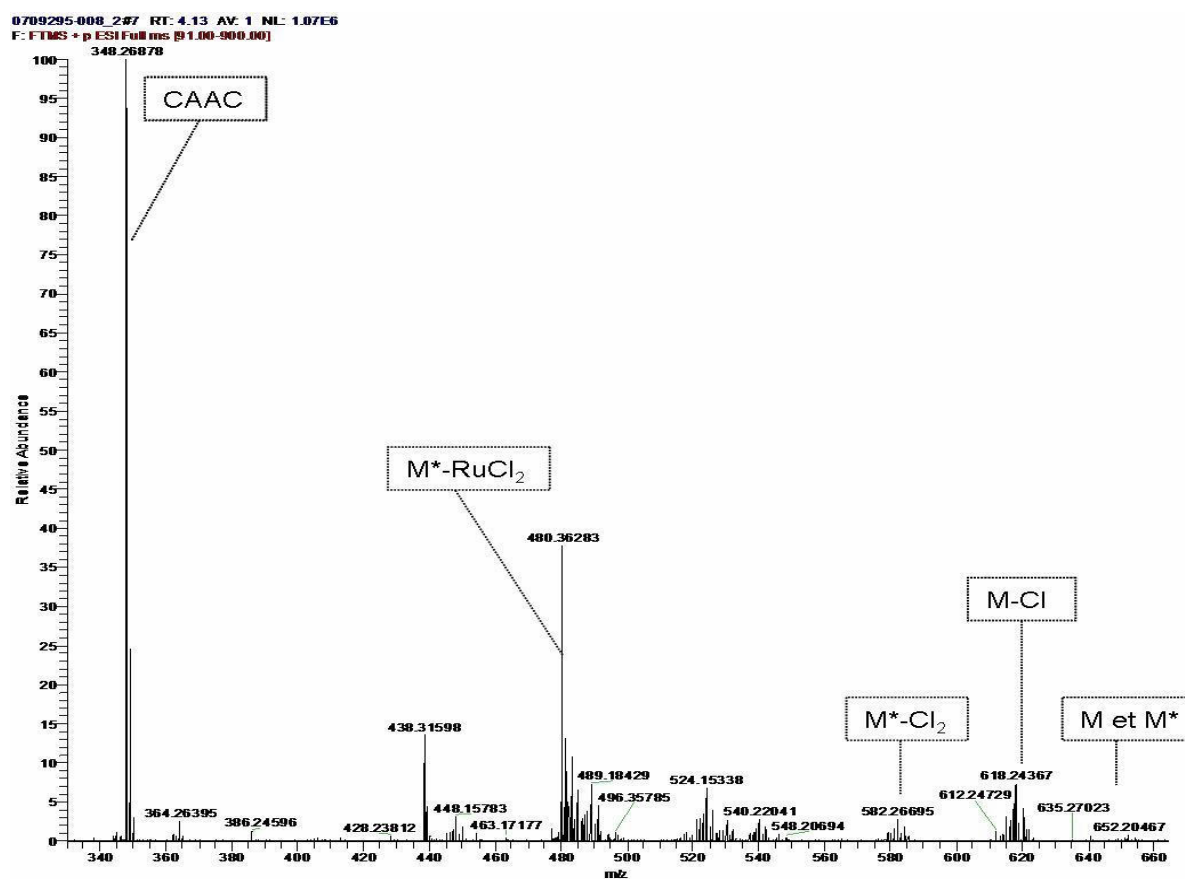


Figure 13. Mass spectroscopy analysis of isolated product from  $[RuCl_2(p\text{-cymene})CAAC]$  synthesis in  $CH_2Cl_2/CH_3CN$

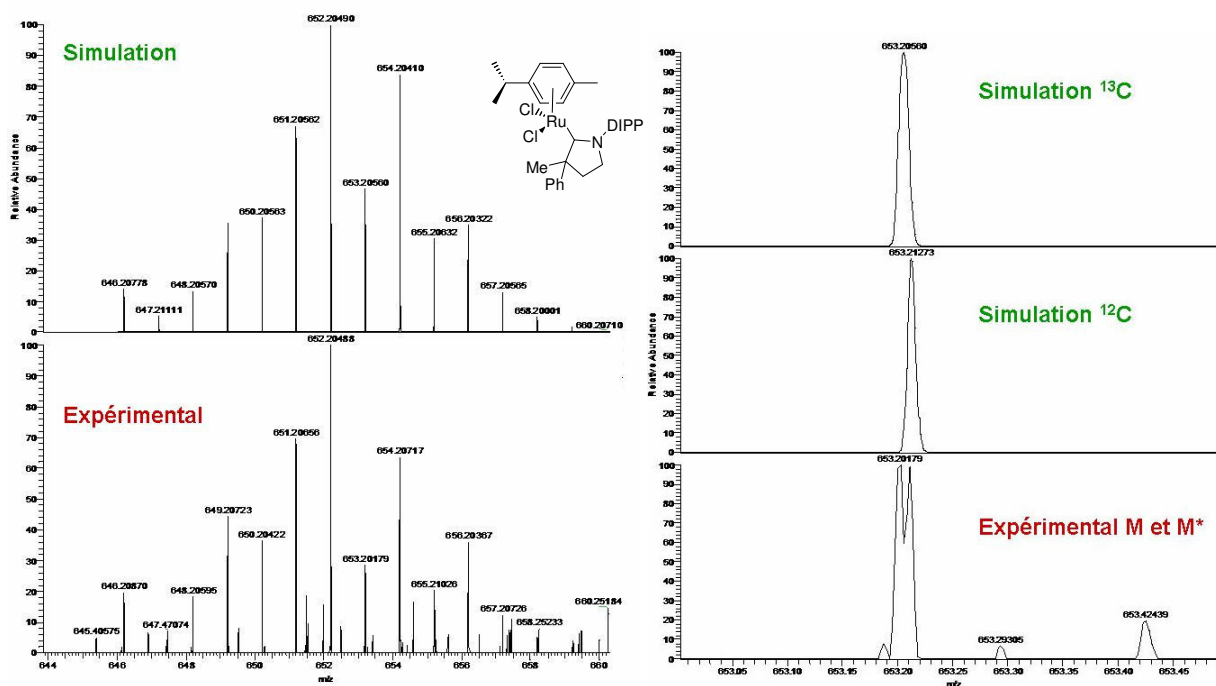


Figure 14. Simulations of expected isotopic motifs

## VIII References

1. Grubbs, R. H., Handbook of metathesis, Ed Wiley-VCH: Weinheim Germany, **2003**
2. Ivin, K. and Mol, J. C., Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation, Ed San Diego: Academic Press, **1997**
3. Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953
4. Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168
5. Hoveyda, A. H., Gillingham, D. G., Van Veldhuizer, J. J. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8
6. Van Veldhuizer, J. J., Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954
7. Lavallo, V., Canac, Y., Präsang, C., Donnadiou, B., Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5705
8. Lavallo, V., Canac, Y., DeHope, A., Donnadiou, B., Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236
9. Anderson, D. R., Lavallo, V., O'Leary, D. J., Bertrand, G., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7262
10. Lavallo, V., Mafhouz, J., Canac, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670
11. Bertrand, G., Lavallo, V., Canac, Y. **2007**, US 0004917 A1
12. Roesky, P. W. and Müller, T. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708
13. Schlummer, B. and Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471
14. Jazzar, R., Dewhurst, R. D., Bourg, J-P., Donnadiou, B., Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2899
15. Jazzar, R., Bourg, J-P., Dewhurst, R. D., Donnadiou, B., Bertrand, G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492
16. Mignani, G. (Rhodia operations), **2008**, WO 125568 A1
17. Dyson, P. J., Gossel, M. C., Srinivasan, N. et al. *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1997**, 3465
18. Ledoux, N., Allaret, B., Verpoort, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5578
19. Louie, J. and Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 247



20. Delaude, L., Szypa, M., Demonceau, A., Noels, A. F. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 749
21. Jafarpour, L., Huang, J., Stevens, E. D., Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, 18, 3760
22. Fürstner, A., Guth, O., Düffels, A. et al. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4811
23. Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H. *Organometallics* **2001**, 20, 5314
24. Clavier, H., Petersen, J. L., Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5444
25. Lin, I. J. B. and Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642
26. Magill, A. M., McGuinness, D. S., Cavell, K. J. et al. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 546
27. Vougioukalakis, G. C. and Grubbs, R. H. (California Institute of Technology), **2008**, WO 064223
28. Wang, H. M. J. and Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, 17, 972
29. Chen, C., Qiu, H. Y., Chen, W. Z., Wang, D. Q. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3273
30. Weskamp, T., Böhm, V. P. W., Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12
31. Mosaert, S., Drozdak, R., Dragutan, V., Dragutan, I., Verpoort, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 432
32. Trnka, T. H., Morgan, J. P., Sanford, M. S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546
33. Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus, P. J., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791
34. Harrity, J. P. A., La, D. S., Cefalo, D. R., Visser, M. S., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2343
35. Hillier, A. C., Sommer, W. J., Yong, B. S. et al. *Organometallics* **2003**, 22, 4322
36. Poater, A., Cosenza, B., Correa, A. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759
37. Anderson, D. R., Ung, T., Mkrtumyan, G. et al. *Organometallics* **2008**, 27, 563
38. Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M. et al. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115

## **CHAPTER IV**

# **IMMOBILIZATION OF CAAC RUTHENIUM CATALYSTS**

## CONTENT OF CHAPTER IV

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>200</b>
<b>II</b>	<b>SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIETHYLAMINO-CAAC COMPLEXES.....</b>	<b>203</b>
II.1	INITIAL SYNTHESIS .....	203
II.2	ALTERNATIVE SYNTHESIS .....	206
<b>III</b>	<b>SYNTHESIS OF CAAC CATALYSTS BEARING A QUATERNARY AMMONIUM GROUP.....</b>	<b>207</b>
<b>IV</b>	<b>CATALYTIC PERFORMANCE .....</b>	<b>209</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>213</b>
<b>VI</b>	<b>EXPERIMENTAL SECTION .....</b>	<b>214</b>
<b>VII</b>	<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>221</b>
<b>VIII</b>	<b>SUPPORTING INFORMATION (§) .....</b>	<b>222</b>
<b>IX</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>223</b>

---

# SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, REACTIVITIES AND IMMOBILIZATION OF RUTHENIUM CATALYSTS CONTAINING CAAC LIGAND.

C.Citadelle, L. Chahen, M. Berthod, C. Vallée, and H. Olivier-Bourbigou

For correspondance: [mikael.berthod@ifp.fr](mailto:mikael.berthod@ifp.fr)

## Abstract

New complexes of ruthenium bearing cyclic alkyl(amino)carbene and 2-isopropoxybenzylidene ligand modified by an additional 4-diethylamino group were synthesized with a novel and elegant synthesis strategy. These catalysts were characterized by NMR and single-crystal X-ray diffraction studies. The catalytic performances of these systems were investigated for ethenolysis of methyl oleate. The results show a decrease of the activity which can be improved by chemical activation of the precatalyst with an acidic treatment. The reactivity profile of the ammonium complex was evaluated and compared to those of diethylamino precursor and non-substituted CAAC system for our benchmark reaction. The electron withdrawing quaternary ammonium group not only activates the catalyst, but will allow its efficient separation after reaction in an ionic liquid/organic solvent biphasic medium.

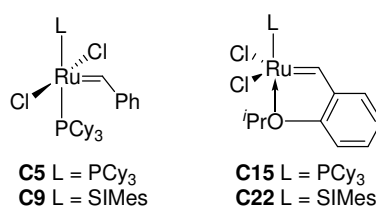
## I Introduction

Over the last decade olefin metathesis<sup>1</sup> become a useful tool for carbon-carbon bond forming method<sup>2,3</sup>. The increased interest for this reaction was attributed to the discovering of ruthenium catalysts<sup>4</sup> which combines excellent tolerance to a variety of functional groups and high catalytic activity.

In the mid 1990's, Grubbs introduced bisphosphane catalyst **C5**<sup>5</sup> which presents good activity in ROMP, RCM<sup>6</sup>. Nevertheless, it shows low efficiency towards substituted olefins and suffers from its thermal instability<sup>7</sup>. Further studies on improving catalytic activity of the 1<sup>st</sup> generation precursor lead to the synthesis of alkylidene complexe **C9** bearing N-heterocyclic

carbene (NHC)<sup>8</sup>. This catalyst extend the potential of ruthenium catalysts<sup>9,10</sup> and provide good yield.

Later, Hoveyda synthesized catalysts **C15**<sup>11,12</sup> and **C22**<sup>13</sup> containing chelating isopropoxybenzylidene ligands. These systems are remarkably robust; they can be purified by column chromatography. The second generation based Hoveyda catalyst **C22** was found to perform well in reaction involving challenging substrates (electron-deficient, substituted olefins) reaction.



**Figure 1.** Grubbs (**C5** and **C9**) and Hoveyda (**C15** and **C22**) catalysts

One major drawback which limited the industrial application of these catalysts is the formation of deeply colored ruthenium by-products, which are difficult to remove from the reaction products. The presence of catalyst or compounds of catalyst decomposition in the reaction can promote undesired reactions such as carbon double bond isomerization during workup. Removal of metal impurities is crucial in pharmaceutical and fine chemical production. Several methods have been proposed to reduce ruthenium content in final products by purification on silica gel and by using different scavengers (PPh<sub>3</sub>=O, DMSO<sup>14</sup>, lead tetraacetate<sup>15</sup>). Chromatographic purification procedures<sup>16,17</sup> are generally required to bring the ruthenium content below the 100 ppm level. However, this method is difficult and expensive to implement on an industrial scale.

To reduce ruthenium waste levels, the use of tagged catalysts has received a dramatic increased of interest. Numerous studies have been carried out to develop supported or tagged versions of homogeneous catalysts<sup>18</sup> on various supports such as solid and soluble polymers<sup>19</sup>, fluorous phases<sup>20</sup>, ionic liquids<sup>21</sup>, and also supercritical carbon dioxide media<sup>22</sup>. Hoveyda catalysts<sup>23</sup> have been specifically modified due to their good stability, as we shown in the bibliographic part (page 29). Some catalytic systems developed by Mauduit, Yao and Grela using ionic liquids were found to lead to low levels of metal leaching (10 ppm) and to be efficient in terms of reusability (10 consecutives runs). However, large amounts of

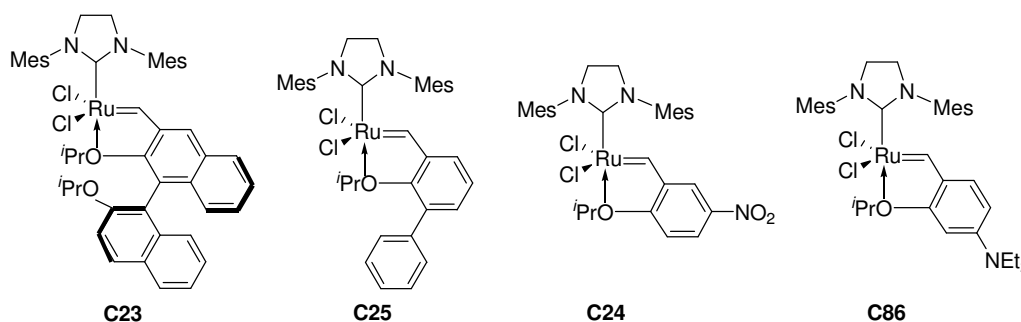
immobilized catalyst are required (2.5 to 6 mol % Ru) to keep the efficiency of homogeneous analogues.

One of the aims of the thesis is to design effective recoverable catalysts for a better use of the catalyst due to its synthetic cost. We choose to modify efficient ruthenium containing cyclic alkyl(amino)carbene complexes with the goal to immobilize them in ionic liquids. Indeed, the department of molecular catalysis in IFP possesses a recognized skill in this field<sup>24,25,26,27</sup>. They developed the Difasol process<sup>28</sup> which oligomerize short chain alkenes into alkenes of higher molecular weight in ionic liquids. A simple biphasic separation based on the good affinity of the catalyst for the ionic phase allows isolating the final organic products.

Thus, we examined the potential structural changing of the CAAC complexes to improve the affinity of the catalyst for the ionic liquid phase.

We focused on tuning the benzylidene moiety. Several groups have reported the modification on the chelating ligand. Blechert has shown that catalysts **C23**<sup>29</sup> and **C25**<sup>30</sup> which contain *ortho* substituents to the isopropoxy group, show increased initiation rate. These studies suggested that steric parameter is the main factor securing the higher activity of these complexes.

On the other hand, Grela has shown that second generation based Hoveyda catalyst can be significantly improved by changing the electron density on the isopropoxy fragment<sup>31</sup>. The introduction of the strongly electron-withdrawing (EWG) NO<sub>2</sub> group to the isopropoxybenzylidene ring of **C22** leads to complex **C24**<sup>31</sup> which is as stable as **C22** but more reactive. Then, they observed that the increase of electron density in the benzylidene part of **C22** results in an increased stability. Nevertheless, the activity of **C86** does not reach the level outlined by **C24** and **C25**.



**Figure 2.** Olefin metathesis catalysts

Blechert group prepared a series of catalysts with modified isopropoxybenzylidene ligands<sup>32</sup>. They confirmed that increasing steric hindrance adjacent to the isopropoxy group enhanced reaction rates. Decreasing electron density at both the chelating oxygen atom and the Ru=C bond accelerated reaction rate in NHC complexes, while higher electron density at oxygen enhanced reaction rates of first generation catalysts.

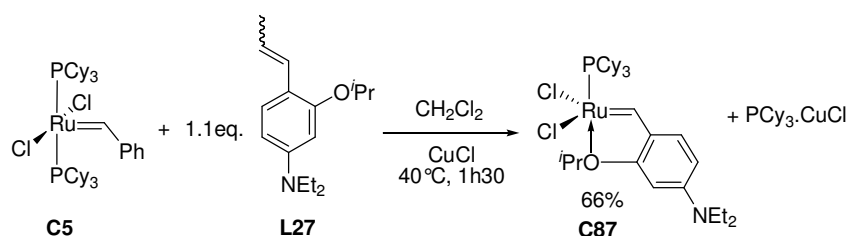
With the aim of decreasing the level of ruthenium by products in pharmaceutical processes, Grela has described a new strategy for the non covalent immobilisation of Ru catalysts that relies on electrostatic binding<sup>33</sup>. A complex bearing the electron-donating diethylamino group **C86** was synthesized and it showed, as expected little or no activity. This catalyst was then immobilized on sulfonated Dowex support and affords good reactivity and recyclability. In fact, the diethylamino group reacts with sulfonic acid leading to the formation of ammonium (EWG).

We chose to use the last concept of “electron-donating to electron-withdrawing activity switch” developed by Grela<sup>34</sup> to prepare CAAC catalysts which bear a quaternary ammonium group.

## II Synthesis and characterization of diethylamino-CAAC complexes

### II.1 Initial synthesis

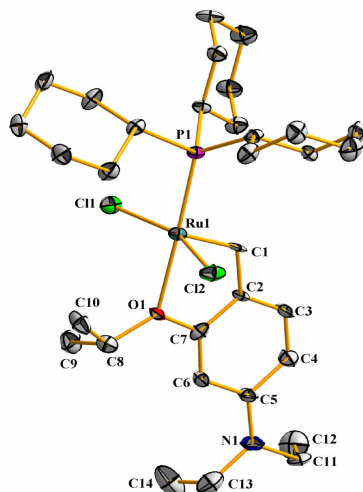
We synthesized the desired catalysts from the first-generation Grubbs precursor **C5** in two steps.



**Scheme 1.** Preparation of **C87** from first-generation complex **C5**

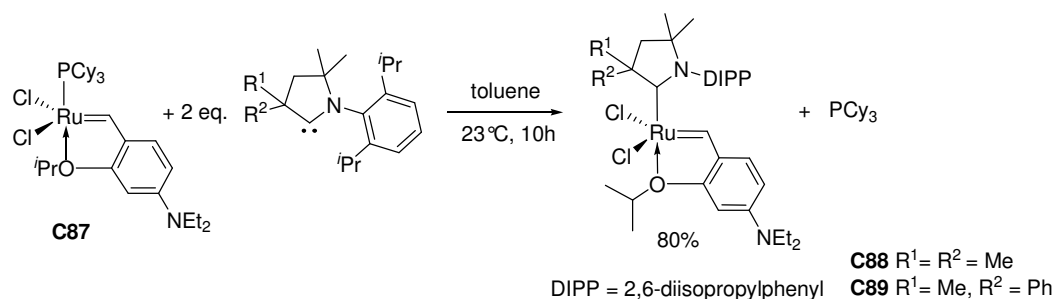
First, **C5** reacts with 4-diethylamino-2-isopropoxy-propenylbenzene<sup>33</sup> in dichloromethane to provide the first-generation Hoveyda modified **C87** (Scheme 1), as shown by the peak

observed in  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum at 62.9 ppm (instead of 36.6 ppm **C5**<sup>5</sup>). After purification by silica gel column chromatography and several washing with hexane, **C87** was obtained with 66 wt% yield. Crystals suitable for X-ray analysis<sup>8</sup> were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution at room temperature.



**Figure 3.** X-Ray crystal structure of **C87**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level.

By analogy to the first-generation Hoveyda catalyst<sup>12</sup>, **C87** is a distorted trigonal bipyramid with the two chlorides and the carbene carbon atom in the equatorial plane. The Cl(1)-Ru-Cl(2) and P-Ru-O angle are larger than the corresponding angle in **C15**. The Ru-O bond in **C87** (2.278 (5)) is shorter and therefore likely stronger than that in **C15** (2.309 (2)). Thus the diethylamino group reinforces O→Ru chelation. In addition, the Ru-P bond length in **C87** (2.2589 (18)) is longer, probably due to the *trans* effect.

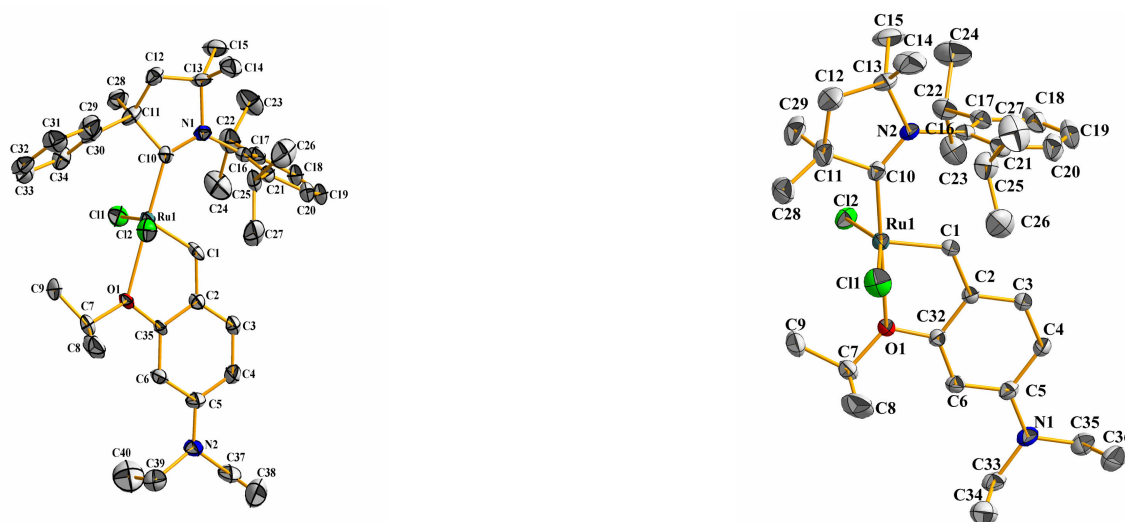


**Scheme 2.** Preparation of diethylamino-CAAC complexes from **C87**

In the second step, a solution of **C87** in toluene was added to the free CAAC carbene (Scheme 2). The formation of CAAC complexes can be monitored by  $^1\text{H}$  NMR with the appearance of a new carbene proton ( $\text{Ru}=\text{CH}$ ) signal near 15.8 ppm. The complete disappearance of the

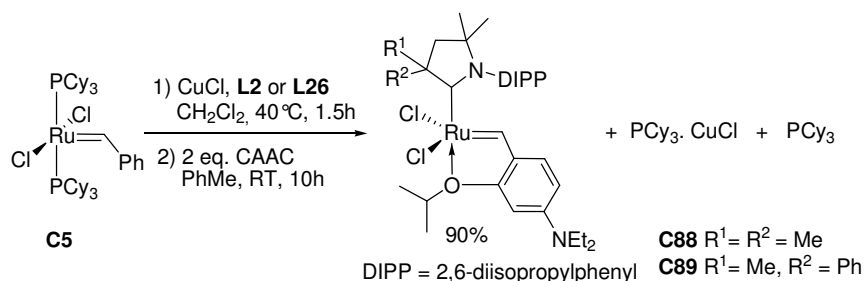


sharp singlet at 62.9 ppm corresponding to the coordinated tricyclohexylphosphine in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum corroborates the replacement of this neutral ligand. Moreover, two characteristic peaks attributed to the new alkylidene ( $\text{Ru}=\underline{\text{C}}\text{H}$ ) and to the carbene ligand ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{C}$ ) were observed near 285 and 270 ppm, respectively in the  $^{13}\text{C}$  NMR. However, numerous washings were required to remove impurities observed in the aliphatic region. The final pure complexes **C88** and **C89** were obtained with yield around 80 wt%. Besides, X-ray analysis confirmed the formation of these new complexes **C88** and **C89**.



**Figure 4.** X-ray crystal structures of **C88** (right) and **C89** (left). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level.

It deserves mention that the intermediate monophosphine **C87** does not need to be isolated prior to the neutral ligand exchange (Scheme 3). In this procedure, **C5** is stirred with **L27** in the presence of copper chloride in dichloromethane. The *in situ* generated **C87** was filtered and added to the CAAC, providing, after several washings, the desired complex in good yield (90 wt%).



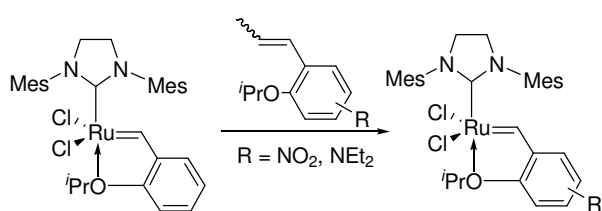
**Scheme 3.** One pot synthesis of diethelyamino-CAAC complexes from **C5**

Despite of a slightly decreased of purity of these complexes obtained in one pot reaction, they have been used in ethenolysis of methyl oleate without a loss of reactivity.

However, in attempts to develop a new easily scalable synthetic way leading to modified CAAC systems, we envisaged exchange reaction between the more stable CAAC complexes and the ligand precursor **L27**.

## II.2 Alternative synthesis

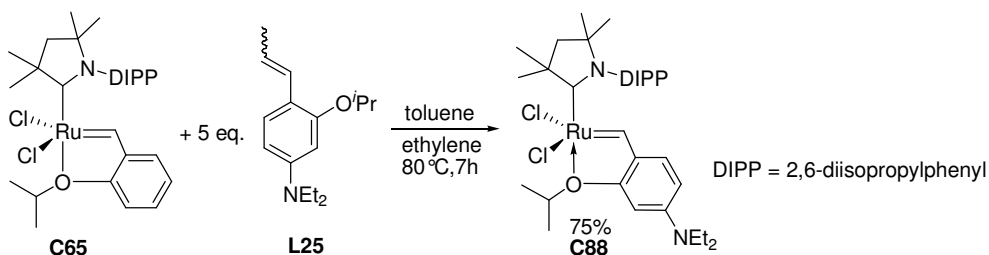
The group of Grela has recently reported method to prepare different catalysts starting from **C22** via the replacement of the 2-isopropoxybenzylidene ligand present in **C22** by differently substituted 2-isopropoxybenzylidene ligands<sup>35</sup>.



**Scheme 4.** Preparation of catalysts by ligand exchange

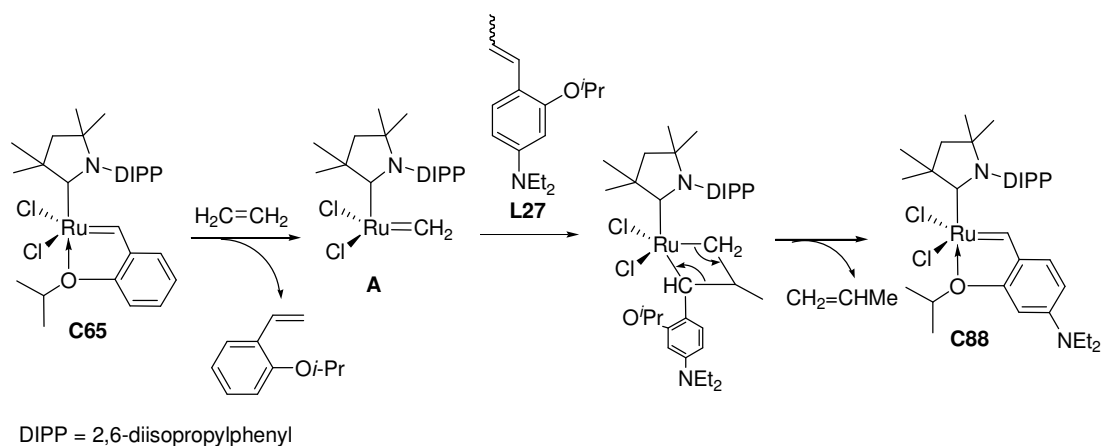
Whereas 10-fold excess of 1-isopropoxy-4-nitro-2-propenylbenzene gives best results allowing conversion of the 80-90 wt% of the Hoveyda-Grubbs catalysts, although only a 3-fold excess of the electron-donating diethylamino-substituted benzylidene ligand **L27** was required to afford a good yield (70 wt%) of the corresponding complexes<sup>36</sup>.

We assumed that this procedure could be adapted to CAAC complexes. Unfortunately, ligand exchange reaction with **C65** proved to be inefficient. Indeed, treatment of **C65** with 10 equivalents of **L27** in toluene for seven hours affords a mixture of initial reagents. This synthesis probably doesn't work because of the sterically hindered ligands (CAAC and styrenyl ether). In order to reduce steric congestion and allow the synthesis to work, we postulate that the methylidene species of **C65** could react more easily with **L27**. In order to avoid the isolation of the non stable methylidene, we then proceeded to the ligand-exchange-cross-metathesis sequence in the presence of ethylene and with only a 5-fold excess of **L27**.



**Scheme 5.** Preparation of **C88** by ligand exchange in the presence of ethylene

We assumed that due to its small size and excess, ethylene reacted first with the styrenyl ether complex **C65**, releasing the methyldene species (**A**) and the isopropoxystyrene (Scheme 6). Then, **L27** was subjected to cross olefin metathesis with **A**, affording **C88** and propylene. Moreover, the ligand bearing an electron-donating diethylamino group should exhibit a much higher affinity to the ruthenium as compared with the non functionalized styrenyl ether fragment.



**Scheme 6.** Mechanism of ligand exchange reaction

This elegant method affords the desired catalyst with an excellent purity and good yield (75%) without drastic purification. The remaining unreacted **L27** can be separated by simple washing with hexane.

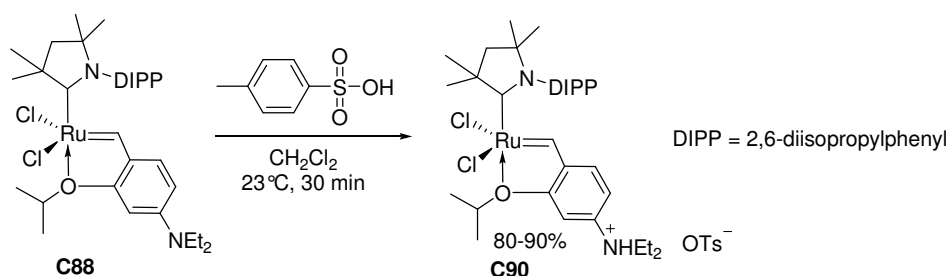
### III Synthesis of CAAC catalysts bearing a quaternary ammonium group

Catalysts bearing an electron-donating group are known to show little or no activity in olefin metathesis<sup>34</sup>. However, the *in situ* formed ammonium salts obtained by treatment of these complexes with various Brønsted acids are of high activity.

In a first attempts, we tested different acids to validate this concept of activity switch with our CAAC systems. This study will be detailed in the fourth part.

Afterward, we envisaged the isolation of the ammonium salt for a better understanding of parameters which govern the reactivity. We were also interested to check the *in situ* conversion of the Et<sub>2</sub>N group into polar quaternary ammonium.

Addition of *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) to complex **C88** in dichloromethane caused a rapid color change of the solution from red brown to green (Scheme 7).

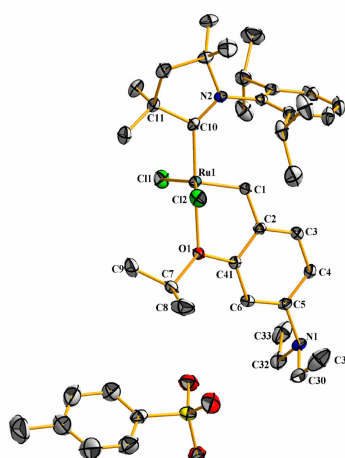


**Scheme 7.** Preparation of **C88** from **C65** by addition of PTSA

Protonation of diethylamino group was observed in  $^1\text{H}$  NMR by the formation of a new singlet at 12 ppm attributed to  $\text{N}^+\text{HEt}_2$ . The signal corresponding to the alkylidene proton resonates downfield (Ru=CH (**C90**) 16.3 ppm) in comparison to that of **C88** (15.88 ppm). Thus,  $^1\text{H}$  NMR analysis confirmed the generation of ammonium cation with electron-withdrawing properties.

Electron spray ionization positive mass spectroscopy of **C90** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  showed the precursor **C88** losing a hydrogen atom ( $m/z$  676.24). On the other hand, the negative ion ESI-MS spectrum revealed the anionic part of the complex **C90** ( $m/z$  171.01). These observations suggested also the formation of the ammonium catalyst **C90**.

Besides, suitable crystals for X-ray analysis (Figure 5) were obtained by slow diffusion of hexane into a concentrated solution of **C90** in dichloromethane.

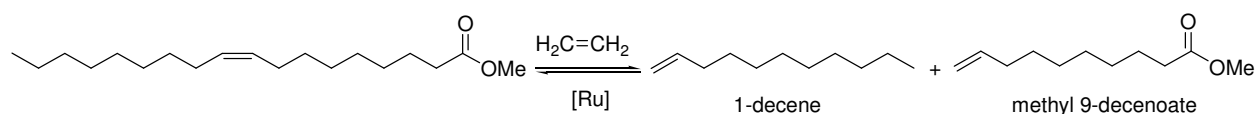


**Figure 5.** X-ray crystal structure of **C90**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability and hydrogen atoms are omitted for clarity

The bond lengths were found in the same range as those obtained for complex **C88**, except for the C(5)-N(1) bond (1.474 (3) Å), which is significantly longer than in **C88** (1.365 (3) Å) indicating the electron-withdrawing ability of the ammonium group.

#### IV Catalytic performance

To compare the relative activities of catalysts **C81**, **C89**, **C88** and **C65**, the ethenolysis of methyl oleate was investigated under the same conditions.



As expected, the results summarized in Table 1, show that the activity was markedly decreased in the case of electron-donating substituted **C88** and **C89**. The introduction of diethylamino group clearly affects the activity of ruthenium CAAC catalysts **C65** and **C81**. However, the selectivity for ethenolysis products (1-decene and methyl 9-decenoate) remained high.

**Table 1.** Comparison of ruthenium catalysts in the ethenolysis of methyl oleate <sup>a</sup>

Entry	Catalysts	Conversion (%) <sup>b</sup>	Selectivity (%) <sup>c</sup>
1	<b>C89</b>	29	99
2	<b>C81</b>	99	97
3	<b>C88</b>	35	99
4	<b>C65</b>	83	97

a) 0.1 mol% Ru, toluene, 50°C, 10 bar ethylene pressure, 2h

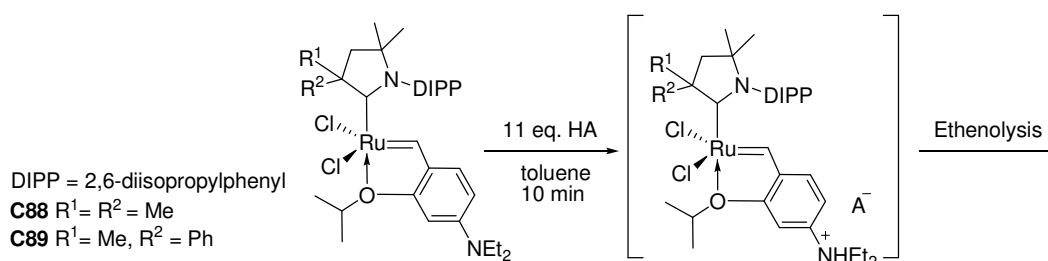
b) Conversion = 100 x [moles MO<sub>initial</sub> – moles MO<sub>final</sub> / moles MO<sub>initial</sub>] with MO: methyl oleate

c) Selectivity = 100 x [(moles 1-decene + moles methyl-9-decenoate)/2 / moles MO<sub>initial</sub> - moles MO<sub>final</sub>]

The effect of donor group is generally applicable to Hoveyda-based catalysts whatever the neutral carbene ligand associated to the metal center is (CAAC, NHC). During the catalytic cycle, the initiation step requires dissociation of the aryl ether ligand before the metathesis propagation. We proposed that the diethylamino group in the benzylidene fragment increases the electron density on the chelating oxygen atom and reinforces the O→Ru coordination, decreasing the rate of the initiation step.

We envisaged that addition of acid can activate diethylamino-CAAC systems and accelerate the initiation step of the target reaction.

As displayed on Scheme 9, we treated complexes by acid before to proceed to the ethenolysis of methyl oleate. The effect of various acids on complex **C88** and **C89** activity was screened.



**Scheme 9.** Activation of precatalyst **C88** and **C89** before ethenolysis of methyl oleate

**Table 2.** Comparison of reactivity of differently chemical activated **C88** and **C89**

Entry	Catalysts	Additives (11 eq./Ru)	Conversion (%) <sup>b</sup>	Selectivity (%) <sup>c</sup>
1	<b>C89</b>	-	29	99
2	<b>C89</b>	HCl <sub>aq</sub>	91	>99
3	<b>C89</b>	Me <sub>3</sub> O <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-d</sup>	11	>99
4	<b>C89</b>	HCl in Et <sub>2</sub> O	32	>99
5	<b>C88</b>	-	35	99
6	<b>C88</b>	(-)-camphor-10-sulfonic acid	67	>99
7	<b>C88</b>	ethane sulfonic acid	50	>99

a) 0.1 mol% Ru, toluene, 50°C, 10 bar ethylene pressure, 2h

b) Conversion = 100 x [moles MO<sub>initial</sub> - moles MO<sub>final</sub> / moles MO<sub>initial</sub>] with MO: methyl oleate

c) Selectivity = 100 x [(moles 1-decene + moles methyl-9-decenoate)/2 / moles MO<sub>initial</sub> - moles MO<sub>final</sub>]

d) Me<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> formed a suspension in dichloromethane before adding to a solution of **C89** in toluene.

In line with this expectation, the in situ formed ammonium salt obtained by treatment of **C89** with hydrochloride acid is of high activity (Entry 2). Nevertheless, the performances remain slightly lower than those of non-substituted **C81** (Entry 2, Table 1).

The analysis of the solution of **C81** and HCl confirmed the in situ formation of the ammonium salts by the appearance of the more downfield signal at 16.44 ppm (instead of 15.88 for **C81**). This information is consistent with characterization of isolated ammonium catalyst **C88**.

Trimethyloxonium tetrafluoroborate was used as an alkylating agent. Addition of Me<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> to complex **C89** produces a system with lowest activity, probably due to its low solubility in

the solvent. As already observed for NHC catalysts<sup>34</sup>, hydrochloric acid (used as a 1M solution in ether) provides lower activity than aqueous HCl (37% wt).

The use of (-)-camphor-10-sulfonic acid (CSA) and ethane sulfonic acid did not allow the effective activation of **C88** contrary to previous results obtained by Grela.

In the presence of a strong Brønsted acid, the amino electron-donor group is converted into the corresponding ammonium electron-withdrawing group leading to a catalytic species comparable to CAAC non-substituted catalyst in term of activity.

For practical reasons, we use 11-fold excess of additive but the activation of catalyst requires only one equivalent of acid. This large amount can accelerate catalyst's decomposition (e.g. protonation of CAAC ligand). In order to check this assumption we also made a blank test with the non substituted complex **C81** in harsher reaction conditions (0.01 mol% Ru, 50°C, 10 bar ethylene pressure). Whereas **C81** usually leads to 71% of conversion, when HCl was added to **C81**, only 50 % of conversion was reached. Interestingly, selectivity remains high (99%). Thus, the role of the acid is to protonate the electron-donating diethylamino group of **C88** and **C89**, to give rise to the electron-withdrawing group. If the increased of the performances would have been the result of the formation of another species, we should observe an improved activity when HCl is added to **C81**.

We also evaluated the isolated ammonium catalyst **C90** in ethenolysis of methyl oleate in homogeneous phase and in ionic liquid/organic solvent biphasic media. This complex is slightly soluble in aromatic solvent such as toluene and C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Dichloromethane was used as solvent and allowed to obtain better conversion (Table 3, Entry **1** and **2**). As expected, the ammonium complex **C90** is more efficient than the diethylamino-catalyst **C88**. However, **C90** is less active than non substituted catalyst **C65**. Unfortunately, in these cases, no correlation between X-ray analysis and reactivity profile was found<sup>8</sup>.

**Table 3.** Ethenolysis of methyl oleate with 0.1 % mol **C90**, at 50°C, under 10 bar ethylene pressure, 2 hours

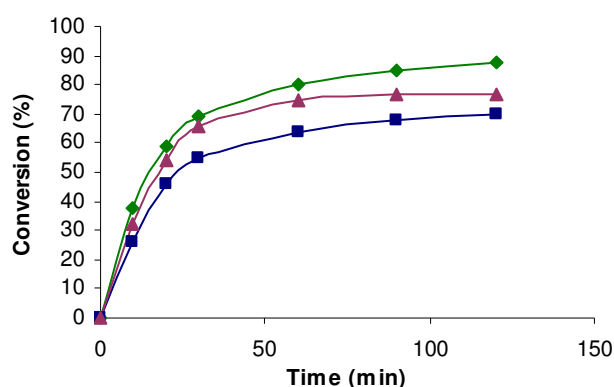
Entry	Conditions	Conversion (%) <sup>a</sup>	Selectivity (%) <sup>b</sup>
<b>1</b>	<b>C90</b> in toluene	49	98
<b>2</b>	<b>C90</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	88	93
<b>3</b>	<b>C90</b> in BMP.NTf <sub>2</sub>	70	98
<b>4</b>	<b>C90</b> in BMP.NTf <sub>2</sub> / 10 eq. PTSA	77	99

a) Conversion = 100 x [moles MO<sub>initial</sub> - moles MO<sub>final</sub> / moles MO<sub>initial</sub>] with MO: methyl oleate

b) Selectivity = 100 x [(moles 1-decene + moles methyl-9-decenoate)/2 / moles MO<sub>initial</sub>-moles MO<sub>final</sub>]

When **C90** was dissolved in 1-butyl-3-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMP.NTf<sub>2</sub>) ionic liquid<sup>8</sup>, a reduction of the reactivity was observed (Entry **3**). However, this decrease is not as significant as that noticed with the second-generation Grubbs catalyst **C9** in this solvent (Chapter II, page 154). Furthermore, no additional treatment to remove impurities in the ionic liquid was realized. **C90** is probably more stable than **C9** owing to the styrenyl ether ligand and the more hindered and better  $\sigma$ -donor CAAC (relative to SIMes).

We have already shown that the presence of residual base in BMP.NTf<sub>2</sub> can contribute to the fast decomposition of the catalyst. To improve the catalytic performances, we added 10 equivalents of free acid in the BMP.NTf<sub>2</sub> before the ethenolysis reaction with **C90** (Entry **5**). 77% of conversion was reached in the presence of excess of PTSA instead of 70%. We assume that the free acid must neutralize the residual base in the ionic liquid and stabilize the ammonium precatalyst **C90**.



**Figure 6.** Ethenolysis of methyl oleate with 0.1 mol% Ru, 50°C, 10 bar ethylene pressure, 2h

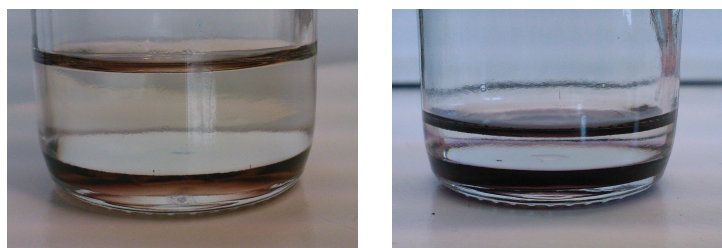
◆: **C90**, ■: **C90** in BMP.NTf<sub>2</sub>, ▲: **C90** in BMP.NTf<sub>2</sub> + 10 eq. PTSA

Our first attempts of recycling the catalyst **C90** failed. Only 5% of conversion was achieved at the second run. We hypothesized that the decomposition of the precatalyst occurs during the first catalytic run or that the excess of acid slowly destroys the active species. Because of the short duration of the first run (30 minutes), it is reasonable to postulate that **C90** may lose its activity due in the work up procedure (See Experimental section).

However, quite surprisingly, the coloration of the organic and ionic phases after catalysis (See Figure 7) indicated that the ruthenium complex is immobilized in the ionic liquid. Indeed,



after the first run, the organic phase is slightly coloured. After three hours of decantation, the ionic phase is red purple and the organic phase appears colorless.



**Figure 7.** *Photography of the reaction mixture after the ethenolysis (left) and three hours after the run*

More efforts are under investigation to determine the ruthenium content in the organic phase by ICP-MS analysis.

Up to this point, we don't know the exact nature of the species in ionic liquid. Analysis of the reaction mixture by NMR spectroscopy should lead to the best understanding of the deactivation process.

## **V Conclusion**

We have reported herein a new synthesis method for CAAC catalyst containing 2-isopropoxy-4-diethylamino-benzylidene ligand. The newly synthesized precatalysts have been fully characterized and their reactivity has been studied for ethenolysis of methyl oleate. These systems are less active than non-modified CAAC precursor.

Treatment of diethylamino-CAAC catalysts with acids result in improvement of the catalytic profiles. The results show the importance of the choice of the acid. Strong Brønsted acids must be employed to completely transform the diethylamino group.

The introduction of a polar electron-withdrawing ammonium can be used not only to increase the catalyst activity, but also to alter its physical-chemical properties, such as affinity to ionic liquid. We believe that the adjustment of the amount of acid to neutralize residual base in ionic liquid will allow the recycling of ammonium-CAAC catalysts.

From an economical point of view on the whole chemical process the catalyst's cost is an important attribute. Immobilization of CAAC catalysts in ionic liquid will offer economic and practical advantages over the parent soluble catalysts.

## **VI Experimental section**

### **General remarks:**

All manipulations were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques.

Starting materials were purchased from Aldrich or VWR, and BMP.NTf<sub>2</sub> ionic liquid from Solvionic. Methyl oleate and BMP.NTf<sub>2</sub> were degassed by freeze pumping thaw prior to use.

The water content of BMP.NTf<sub>2</sub> was determined by Karl Fisher coulometry using a Methrom 756 KF apparatus. Measurements were performed in duplicate, and agreed within 5%. Content of halides (mainly chloride) were determined by Volhard titration. 17g of silver (I) nitrate was dissolved in deionized water (100 mL). 5 mL of nitric acid (70% wt) were added to the solution. 1 mL of the mixture was added to the ionic liquid (1 mL) in order to precipitate the halide. No precipitate was observed. The low limit detection for halide is 100 ppm, corresponding to ~ 0.9 equivalent of halide relative to ruthenium.

Solvents were purchased from SDS and dried by a solvent purification system (SPS-M-Braun). The water contents of these solvents were periodically controlled by Karl-Fischer titration.

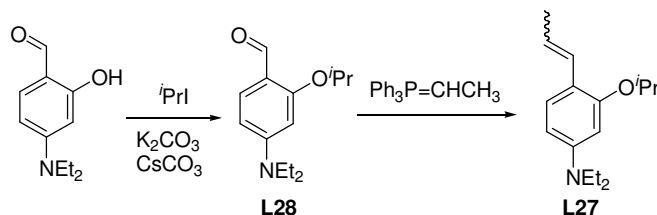
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz), <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz) and <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz) spectra were recorded on a Bruker AC 300 MHz instrument at room temperature. Deuterated solvent (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) was purchased from Eurisotop. Chemical shifts are reported in ppm vs SiMe<sub>4</sub> and were determined by reference to the residual solvent peaks. All coupling constant are given in Hertz.

Mass spectra were collected with an Agilent 6890 N apparatus with Agilent 5975B inert XL EI/CI MSD mass spectrometer.

C, H, N elemental analyses were performed by the Service Central d'Analyses of CNRS (Vernaison, France).

Diffraction data were collected on a Nonius KappaCCD diffractometer using Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data were collected using  $\Psi$  scans; the structure was solved by direct methods using the SIR97 software<sup>37</sup> and the refinement was by full-matrix least squares on  $F^2$ . No absorption correction was used.

### Preparation of a ligand precursor L27



### Synthesis of 4-diethylamino-2-isopropoxybenzaldehyde (L28)

Solid powdered  $K_2CO_3$  (15.42 g, 111.5 mmol) and  $CsCO_3$  (4.04 g, 12.4 mmol) were placed in a round bottom flask. A solution of 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde (12 g, 62.1 mmol) in dry DMF (145.1 mL) was added. After stirring for 30 minutes 2-iodopropane (9.38 mL, 93.9 mmol) was added to the red solution. The reaction mixture was heated overnight at  $50^\circ C$ . After pouring onto a saturated aqueous solution of  $K_2CO_3$  the reaction mixture was extracted with MTBE. The combined organic layers were washed with 1M solution of NaOH, water and then with brine. The dark red solution was dried over  $MgSO_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. **L28** was obtained as a dark red oil (12.45 g, 85.3% yield).

$^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ): 10.78 (s, 1H,  $\underline{C}HO$ ), 8.17 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H,  $\underline{C}H$  Ar), 6.02 (dd,  $J = 8.91, 2.37$  Hz, 1H,  $\underline{C}H$  Ar), 5.91 (d,  $J = 2.32$  Hz, 1H,  $\underline{C}H$  Ar), 4.26 (sept,  $J = 6.1$  Hz, 1H,  $OCH(\underline{C}H_3)_2$ ), 2.81 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H,  $N(\underline{C}H_2\underline{C}H_3)_2$ ), 1.07 (d,  $J = 6$  Hz, 6H,  $OCH(\underline{C}H_3)_2$ ), 0.78 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H,  $N(\underline{C}H_2\underline{C}H_3)_2$ ).  $^{13}C$   $\{^1H\}$  NMR (75 MHz,  $C_6D_6$ ): 186.43 ( $\underline{C}HO$ ), 162.93 ( $\underline{C}N(\underline{C}H_2\underline{C}H_3)_2$ ), 153.4 ( $\underline{C}OCH(\underline{C}H_3)_2$ ), 130.64 ( $\underline{C}CHO$ ), 120.26 ( $\underline{C}H$  Ar), 116.75 ( $\underline{C}$  Ar), 105.1, 95.73 ( $\underline{C}H$  Ar); 70.75 ( $OCH(\underline{C}H_3)_2$ ), 44.55 ( $N(\underline{C}H_2\underline{C}H_3)_2$ ), 21.91 ( $OCH(\underline{C}H_3)_2$ ), 12.58 ( $N(\underline{C}H_2\underline{C}H_3)_2$ ).

**Synthesis of N, N diethyl-N-{3-isopropoxy-4-[(E,Z)-1-propenyl]phenyl}amine (L27)**

To a cold solution (0°C) of dry THF (300 mL) and ethyl(triphenyl)phosphonium bromide (27.39 g, 73.8 mmol) was added NaH (4.22 g, 105.4 mmol) under argon. The reaction mixture was heated at 70°C for two hours. After this period, the solution was cooled to -50°C and a solution of 4-diethylamino-2-isopropoxy-benzaldehyde (12.4 g, 52.7 mmol) in THF (40 mL) was dropwise added to the orange mixture. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The product was extracted with ethyl acetate then washed with brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solution was filtered then concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography with pentane/ethyl acetate (90:10) as eluent to afford **L27** as a yellow oil (13 g, 99.8% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): isomer (E) 7.19 (d, *J* = 8.61 Hz, 1H, CH Ar), 6.55 (dq, *J* = 15.77, 1.8 Hz, 1H, CH=CH(CH<sub>3</sub>)), 6.23 (m, 1H, CH Ar), 5.95 (m, 1H, CH=CH(CH<sub>3</sub>)), 4.4 (sept, *J* = 6Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.27 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.8 (dd, *J* = 7, 1.8 Hz, 3H, CH=CH(CH<sub>3</sub>)), 1.28 (d, *J* = 6Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.1 (t, *J* = 7.11 Hz, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); isomer (Z) 7.12 (d, *J* = 8.61 Hz, 1H, CH Ar), 6.43 (dq, *J* = 11.7, 1.8 Hz, 1H, CH=CH(CH<sub>3</sub>)), 6.23 (m, 1H, CH Ar), 5.55 (m, 1H, CH=CH(CH<sub>3</sub>)), 4.4 (sept, *J* = 6Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.27 (q, *J* = 7.11 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.8 (dd, *J* = 7, 1.8 Hz, 3H, CH=CH(CH<sub>3</sub>)), 1.28 (d, *J* = 6Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.1 (t, *J* = 7.11 Hz, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 157.49, 148.23, 131.43, 126.63, 120.24, 122.86 (CH Ar), 116.82 (C Ar), 105.02, 100 (CH Ar); 70.8 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 44.65 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.37 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.13, 12.87 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**Synthesis of dichloride (*o*-isopropoxy-*p*-diethylamino-phenylmethylene) tricyclohexylphosphine ruthenium (C87)**

A solution of 496 mg (2 mmol) of **L27** in 40 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added to a solution of 1.5 g (1.82 mmol) of benzylidene dichloride bis(tricyclohexylphosphine) ruthenium **C5** and 180 mg of CuCl in 5.75 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The resulting solution was stirred at 40°C for two hours. The reaction mixture was concentrated in vacuo and the residue was purified by column chromatography on silica. Elution with cyclohexane/ethyl acetate/triethyl amine (4:1:0.1) removed **C87** as a brown band. Removal of the solvent, three washing of cold hexane (20 mL) and drying under vacuum afforded **C87** as a brown solid (807 mg, 66% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 17 (d,  $J = 4.3$  Hz, 1H, Ru=CH), 7.38 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H, CH Ar), 6.04 (m, 2H, CH Ar), 4.89 (sept,  $J = 6.2$  Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.49-1.07 (m, 39H, PCy<sub>3</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.82 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } NMR (122 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 62.88.  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 274 (Ru=CH), 156.4, 149.7, 136.96, 124.85, 104.34, 96.91, 74.91 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 44.97 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 36.45, 36.12, 31.97, 30.65, 30.22, 28.24, 28.1, 26.78, 22.3 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.58 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

HRMS (FT-ICR) EI+ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) m/z: 636.26 [M-Cl].

**Synthesis of dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-phenylpyrrolidinylidene} (*o*-isopropoxy-*p*-diethylamino-phenylmethylene) ruthenium (C89)**

Iminium salt **L23** (374 mg 0.89 mmol) and three equivalents of KHMDS (536 mg, 2.68 mmol) in THF (15 mL) were stirred at room temperature for 16h. After evaporation of the solvent, the solid residue was extracted with cyclohexane (20 mL), and then the CAAC **L26** was obtained after removal of volatiles in vacuum. A solution of **C87** (0.5 g, 0.744 mmol) in toluene (15 mL) was added to **L26**. The reaction mixture was stirred at room temperature until complete disappearance of the initial complex in  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR (10h). Removal of volatiles in vacuum afforded a brown powder that was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) before filtration and concentration until 1-2 mL. The complex was obtained as a red brown powder by washing with cold hexane (3\*20 mL) and dried under vacuum (435 mg, 79% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 15.89 (s, 1H, Ru=CH), 8.45 (d, 2H, *m*-CH Ar), 7.55-7.42 (m, 2H, *p*-CH Ar), 7.34 (m, 6H, CH Ar), 6.77 (d, 1H, *o*-CH Ar), 4.64 (sept, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.4 (sept, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.93 (d, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 2.69 (q, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2 (d, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 1.65 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.1 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.72 (t, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 289.61 (Ru=CH), 268.66 (NCC), 156.63, 150.82, 149.6, 149.26, 143.58, 138.05, 136.16, 130.38, 129.29, 129.21, 103.55, 96.28, 76.43, 73.91, 63.16, 49.25, 44.83, 36.24, 35.43, 32.28, 30.25, 29.2, 28.6, 28.08, 27.75, 27.34, 27.19, 27, 26.85, 24.6, 24.51, 22.6.

HRMS (FT-ICR) EI+ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) m/z: 777.23 [M+K], 738.26 [M], 703.29 [M-Cl], 667.32 [M-HCl<sub>2</sub>], 348.26 [**L26**].

### One pot synthesis of C89

203 mg of iminium salt **L23** (0.48 mmol) and 3 equivalents of KHMDS (290 mg, 1.45 mmol) in THF (15 mL) were stirred overnight at room temperature. The reaction solution was concentrated under vacuum. The carbene was extracted with cyclohexane (20 mL) and the solvent was removed under vacuum. Then, 67.8 mg of **L27** (0.27 mmol) in dichloromethane (10 mL) was added to 200 mg of **C5** (0.24 mmol) and 24 mg of copper chloride (0.24 mmol). After stirring at 40°C for two hours, the reaction solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. The brown residue was dissolved in toluene (10 mL). The resulting solution was added via cannula to the schlenk containing the free carbene. The mixture was stirred for 10 hours and filtered. The volatiles were removed under vacuum and the residue was washed with cold hexane (3\*5 mL). 162 mg of **C89** were obtained (90% yield).

### Alternative synthesis

#### Synthesis of dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethylpyrrolidinylidene} (*o*-isopropoxy-*p*-diethylamino-phenylmethylene) ruthenium (**C88**)

**C65** (501 mg, 0.83 mmol) and 5 equivalents of **L27** were placed in a tricol flask and dissolved in toluene (20 mL). The flask was then connected to a condenser and an ethylene line. The reaction mixture was heated at 80°C with ethylene bubbling until complete disappearance of the initial complex is observed by <sup>1</sup>H NMR. The solvent was evaporated under vacuum, the residue was washed with hexane (3\*20 mL). The resulting green precipitate was filtered and dried under vacuum to afford the catalyst as a green solid (420 mg, 75%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 15.84 (s, 1H, Ru=CH), 7.43 (m, 1H, *p*-CH Ar), 7.33 (m, 2H, *m*-CH Ar), 6.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, *o*-CH Ar), 5.89-5.83 (dd, *J* = 11, 2.6 Hz, 2H, *m*-CH Ar), 4.8 (sept, *J* = 6.1 Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.33 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.7 (q, *J* = 7 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.74 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.87 (s, NCCH<sub>2</sub>, 2H), 1.86 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (s, 6H, NCC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.75 (t, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 287.06 (Ru=CH), 271.02 (NCC), 156.5, 154.9, 152.2, 150.6, 150.3, 149.4, 148.3, 137.8, 135.89, 129.3, 126.1, 125.8, 103.7, 96.3, 76.8 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 74.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.2, 51.7 (NCCH<sub>2</sub>), 44.9 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.8, 29.3, 28.8, 27.3, 24.5, 22.3, 12.5 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**Synthesis of dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-pyrrolidinylidene} (*o*-isopropoxy-*p*-diethylammonium-phenylmethylene) ruthenium tosylate (C90)**

42.8 mg of PTSA.H<sub>2</sub>O (0.22 mmol) was added to a solution of complex **CX** (150 mg, 0.22 mmol) in dichloromethane (12 mL). The initially red brown reaction mixture becomes rapidly green. This mixture was stirred for 30 min then evaporated under vacuum. The green residue was washed with hexane and dried under vacuum to afford **C90** as a green solid (169 mg, 90%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 16.27 (s, 1H Ru=CH), 12.20 (br s, 1H NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.72 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH Ar), 7.64 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, *p*-CH Ar), 7.47 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, CH Ar), 7.43 (s, 1H, CH Ar), 7.20 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH Ar), 6.97 (s, 2H, CH Ar), 5.15 (sept, *J* = 6.1 Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.63 (br s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.36 (br s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.95 (sept, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 2H, NCCH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 6H, NCC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.64 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 288.3 (Ru=CH), 265.5 (NCC), 153.7, 148.6, 142.8, 140.7, 136.8, 130.0, 129.2, 126.2, 124.6, 78.7 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 77.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.5, 51.7 (NCCH<sub>2</sub>), 30.0 (NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.3, 28.7, 26.6, 24.4, 22.1, 21.4, 10.5 (NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). HRMS (FT-ICR) EI+ (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) *m/z*: 676.249 [M-(HOTs+H)] EI- (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) *m/z*: 171.01 [OTs].

**In situ activation of diethylamino-CAAC catalysts**

11 equivalents of acid were added to a solution of catalyst (~0.02 mmol) in toluene (10 mL). The resulting solution was stirred at room temperature for 10 minutes before its using in ethenolysis of methyl oleate.

**Ethenolysis of methyl oleate (batch reaction procedure)**

All catalytic reactions were carried out in a magnetically stirred (~ 1600 rpm) 50 mL stainless steel autoclave. The evacuated reactor was heated to 23°C.

Methyl oleate and dodecane were degassed by freeze pumping thaw prior to use. 19.25 mL of a solution containing methyl oleate (1.15 mL, 3.3 mmol), dodecane (0.25 mL, 1.1 mmol, internal standard) and docosane (80 mg, 0.25 mmol, internal standard) in toluene (20 mL) was

charged in the autoclave. The ruthenium catalyst was then dissolved in toluene (10 mL). 2 mL of the catalyst solution (0.1 mol% Ru) was introduced in one portion to the reactor.

The reactor was pressurized to the desired pressure during 1 min and heated via computerized temperature controller to the desired temperature. The reaction was monitored by sampling via a shutoff valve through a tube inserted into the reaction mixture. The sample was quenched with excess butyl vinyl ether.

After 1.5 h, the autoclave was cooled down at room temperature. At  $t = 2\text{h}$ , the reaction mixture was collected in a recipient containing butyl vinyl ether.

Conversions and selectivity were determined on an Agilent Technologies 6890 Plus instrument using a BPX70 column (50 m x 0.32 x 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness) and a flame ionization detector (FID). The following conditions were used: inlet temperature of 280°C and detector temperature of 300°C were used with the following temperature ramp (39 min): Starting temperature, 80°C; ramp rate 1, 3°C/min to 100°C ; ramp rate 2, 5°C/min to 150°C ; ramp 3, 10°C/min to 220 °C ; hold time 1, 15 min.

### **Biphasic ethenolysis of methyl oleate was performed by L. Chahen (batch reaction procedure)**

All catalytic reactions were carried out in a magnetically stirred (~ 1100 rpm) 35 mL stainless steel autoclave. The evacuated reactor was heated to 23°C.

Methyl oleate was degassed by freeze pumping thaw prior to use. 19.00 mL of a solution containing methyl oleate (1.2 mL, 3.3 mmol), and docosane (100 mg internal standard) in toluene (20 mL) was charged in the autoclave. The ruthenium catalyst was then dissolved in dichloromethane (10 mL). 2 mL of the catalyst solution (0.1 mol% Ru) was introduced in a Schlenk tube. The dichloromethane was evaporated and the “dry” catalyst was stirred for 10 minutes in 1 mL of ionic liquid BMP NTf<sub>2</sub>. The ionic liquid was added in one portion to the reactor.

The reactor was pressurized to 12 bars during 1 min and heated via computerized temperature controller to 50°C. The reaction was monitored by sampling via a shutoff valve through a tube inserted into the reaction mixture. The sample was quenched with excess butyl vinyl ether.

After 2 h, the autoclave was cooled down to room temperature and the reaction mixture was collected in a recipient containing butyl vinyl ether. After decantation, the organic phase was analyzed by gas chromatography with the conditions described above.



---

**Acidified biphasic ethenolysis of methyl oleate was performed by L. Chahen  
(batch reaction procedure)**

All catalytic reactions were carried out in a magnetically stirred (~ 1100 rpm) 35 mL stainless steel autoclave. The evacuated reactor was heated to 23°C.

Methyl oleate was degassed by freeze pumping thaw prior to use. 19.00 mL of a solution containing methyl oleate (1.2 mL, 3.3 mmol), and docosane (100 mg internal standard) in toluene (20 mL) was charged in the autoclave. The ruthenium catalyst was then dissolved in dichloromethane (10 mL). 2 mL of the catalyst solution (0.1 mol% Ru) was introduced in a Schlenk tube. The dichloromethane was evaporated and the dry catalyst was stirred for 5 minutes in 1 mL of ionic liquid BMP NTf<sub>2</sub>. An excess of the corresponding acid was added and the mixture was stirred for 5 more minutes. Then, the ionic liquid was added in one portion to the reactor.

The reactor was pressurized to 12 bars during 1 min and heated via computerized temperature controller to 50°C. The reaction was monitored by sampling via a shutoff valve through a tube inserted into the reaction mixture. The sample was quenched with excess butyl vinyl ether.

After 2 h, the autoclave was cooled down to room temperature and the reaction mixture was collected in a recipient containing butyl vinyl ether. After decantation, the organic phase was analyzed by gas chromatography.

## **VII Acknowledgements**

We thank ANRT and the IFP-Lyon for financial support. Rhodia is acknowledged for a generous gift of iminium salts. We are thankful to E. Jeanneau of Claude Bernard Lyon I University for the crystal structure determination.

## VIII Supporting information (§)

**Table 4.** Selected bond distances ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg) for **C81**, **C89**, **C65**, **C88** and **C90**

Selected bond distances ( $\text{\AA}$ ):					
	<b>C81</b>	<b>C89</b>	<b>C65</b>	<b>C88</b>	<b>C90</b>
Ru-C <sub>carbene</sub>	1.934 (4)	1.933 (10)	1.930 (3)	1.925 (2)	1.936 (2)
Ru-C <sub>benzylidene</sub>	1.835 (4)	1.826 (11)	1.822 (3)	1.842 (2)	1.82 (2)
Ru-Cl (1)	2.3497 (13)	2.353 (3)	2.3320 (8)	2.3382 (8)	2.3257 (7)
Ru-Cl (2)	2.3157 (15)	2.336 (3)	2.3370 (7)	2.337 (7)	2.3131 (7)
Ru-O	2.378 (3)	2.379 (6)	2.325 (2)	2.3893 (16)	2.3732 (15)
Selected bond angles (deg) :					
C <sub>carbene</sub> -Ru-O	177.06 (14)	177.6 (3)	177.51 (8)	178.49 (9)	176.25 (8)
C <sub>benzylidene</sub> -Ru-O	77.20 (15)	76.4 (4)	78.09 (10)	76.79 (8)	77.65 (8)
Cl (1)-Ru- Cl (2)	153.54 (5)	155.63 (12)	152.78 (3)	153.25 (3)	151.03 (3)

For crystallographic data and structure refinement, see the experimental section page 272.

## **IX References**

1. Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740
2. Rouhi, A. M. *Chemical & Engineering News* **2002**, 29
3. Borman, S. A. *Chemical & Engineering News* **2008**, *86*, 37
4. Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117
5. Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039
6. Schwab, P., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100
7. Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543
8. Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953
9. Huang, J., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674
10. Scholl, M., Trnka, T. M., Morgan, J. P., Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247
11. Harrity, J. P. A., La, D. S., Cefalo, D. R., Visser, M. S., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2343
12. Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus, P. J., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791
13. Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168
14. Ahn, Y. M., Yang, K., Georg, J. I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411
15. Paquette, L. A., Schloss, J. D., Efremov, I. et al. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259
16. Cho, J. H. and Kim, B. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 531
17. Sutton, A. E., Seigal, B. A., Finnegan, D. F., Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390
18. Clavier, H., Grela, K., Kirschning, A., Mauduit, M., Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 6786
19. Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2009**,
20. Matsugi, M. and Curran, D. P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1636
21. Sledz, P., Mauduit, M., Grela, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2433
22. Gallou, F., Saim, S., Yee, N. K. **2005**, WO 056182 A1

- 
23. Borre, E., Caijo, F., Rix, D., Crévisy, C., Mauduit, M. *Chimica Oggi-Chemistry Today* **2008**, 26, 89
  24. Favre, F., Olivier-Bourbigou, H., Commereuc, D., Saussine, L. *Chem. Commun.* **2001**, 1360
  25. Olivier-Bourbigou, H. and Magna, L. *J. Mol. Cat. A. : Chem.* **2002**, 182-183, 419
  26. Séménil, D., Olivier-Bourbigou, H., Bruneau, C., Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **2002**, 146
  27. Chauvin, Y. and Olivier-Bourbigou, H. *Chemtech* **1995**, 26, 25
  28. Favre, F., Forestiere, A., Olivier-Bourbigou, H., Chodorge, J-A. *Oil Gas-Eur. Mag.* **2005**, 31, 83
  29. Wakamatsu, H. and Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 794
  30. Wakamatsu, H. and Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2403
  31. Grela, K., Harutyunyan, S., Michrowska, A. *Angew. Chem. Int.* **2002**, 41, 4038
  32. Zaja, M., Connon, S. J., Dunne, A. M. et al. *Tetrahedron* **2003**, 59, 6545
  33. Michrowska, A., Mennecke, K., Kunz, U., Kirschning, A., Grela, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13261
  34. Gulajski, L., Michrowska, A., Bujok, R., Grela, K. *J. Mol. Cat. A. : Chem.* **2006**, 254, 118
  35. Grela, K. L., Michrowska, A. A., Bienek, M. (Boehringer Ingelheim Pharma GMBH & CO.KG), **2007**, WO 054483 A1
  36. Bienek, M., Michrowska, A., Gulajski, L., Grela, K. *Organometallics* **2007**, 26, 1096
  37. Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M. et al. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115

**CHAPITRE V**

**NOUVEAUX LIGANDS**

**POUR LES**

**CATALYSEURS DE MÉTATHÈSE**

# SOMMAIRE DU CHAPITRE V

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

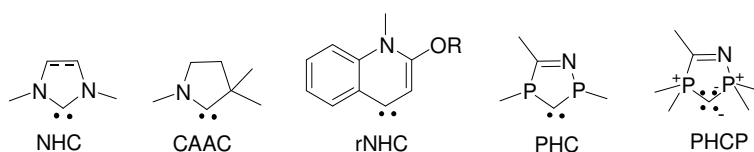
## I Introduction

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

L'évaluation des relations structure-activité des catalyseurs a dévoilé l'intérêt d'utiliser les carbènes NHC. En effet, l'introduction des carbènes N-hétérocycliques considérés comme des ligands meilleurs  $\sigma$ -donneur fort et  $\pi$ -accepteur plus faible que la  $\text{PCy}_3$ , a permis d'accroître les performances des systèmes. En dépit d'une faible sélectivité à température ambiante, les systèmes Ru-NHC qui présentent une bonne stabilité thermique, sont très actifs en éthénolyse à 70°C, sous 10 bar d'éthylène.

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

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



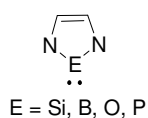
**Figure 1 :** Ligands carbène hétérocycles

Contrairement au NHC classiques, les NHC *remote* n'ont pas d'hétéroatomes adjacents directement liés à l'atome de carbone carbénique<sup>1</sup>. A ce jour aucun ligand carbénique *r*NHC libre n'a pu être isolé. Des calculs<sup>2</sup> ont montré que la liaison métal-carbone dans des complexes métallique d<sup>10</sup> est plus forte comparativement à celle des complexes portant un diaminocarbène cyclique.

Les carbodisphoranes cycliques (PHCP) cumulent deux fonctions ylures et un atome central carbénique divalent possédant deux charges négatives qui stabilisent les deux groupements phosphonio. Ces composés sont potentiellement attractifs grâce à leur nucléophilicité supérieure à celle des ligands NHC et diphosphinocarbènes (PHC), qui a été confirmée par spectroscopie IR<sup>3</sup>. Des complexes de palladium et de rhodium ont été synthétisés mais leur efficacité en catalyse homogène est en cours d'étude.

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

Par ailleurs, des études en chimie quantique<sup>4</sup> se sont attachées à déterminer les structures électroniques des carbènes portant un hétéroatome en position C<sub>2</sub>, comme indiqué sur la Figure 2.



**Figure 2 :** *Stabilisation des carbènes par des hétéroatomes*

En effet, les recherches actuelles tendent à remplacer les azotes des NHC par d'autres atomes tels que le carbone, le bore mais également à substituer l'atome de carbone en C<sub>2</sub> pour améliorer le caractère nucléophile de ces espèces.

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



## II Le fluorénylidène

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

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

Aucun complexe fluorénylidène n'a été rapporté à ce jour dans la littérature. Seuls des complexes diazoalcane à base de rhodium<sup>5,6</sup> et de nickel<sup>7</sup> ont été décrits (Figure 3). Ils sont synthétisés à partir du 9-diazo fluorène **L29** et d'un complexe bimétallique  $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$ . Le diazo fluorène est coordonné au rhodium via l'atome d'azote terminal ou par  $\pi$ -coordination au centre métallique de nickel qui préfère dans ce cas agir comme un donneur d'électron.

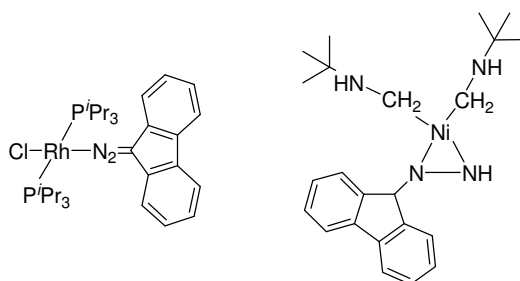


Figure 3 : Complexes diazoalcane

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

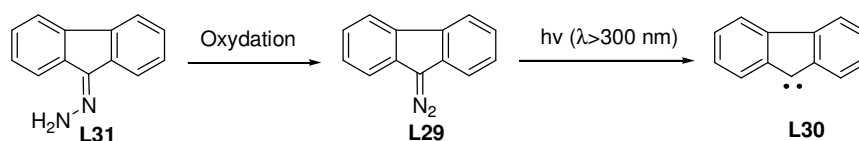


Schéma 1 : Synthèse du fluorénylidène **L30**

## II.1 Synthèse du 9-diazofluorène

La fluorénone hydrazone **L31** étant commerciale, nous nous sommes concentrés sur la préparation du 9-diazofluorène **L29**. La première synthèse de **L29** remonte à 1951<sup>8</sup>. La méthode de synthèse impliquait l'utilisation d'oxyde de mercure, hautement toxique. En 1995, Tomioka a relaté l'oxydation plus rapide de **L31** avec de l'oxyde de manganèse sur silice<sup>9</sup>. Nous avons donc préparé cet agent oxydant en suivant leur mode opératoire (page 268). Le traitement de la fluorénone hydrazone **L31** par  $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$  à l'abri de la lumière, conduit à la disparition du signal correspondant à l'amine primaire  $\text{NH}_2$  à 5.6 ppm, mais à l'apparition d'un pic vers 9 ppm, en RMN  $^1\text{H}$ .

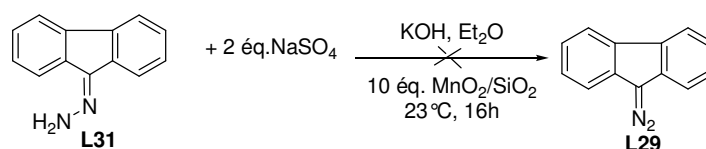


Schéma 2 : Formation du 9-diazofluorène **L29** avec  $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$

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

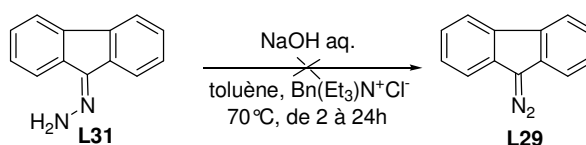
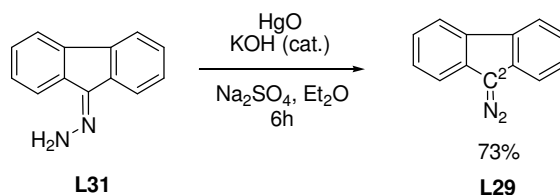


Schéma 3 : Formation du 9-diazofluorène **L29** par la méthode de synthèse du phényldiazométhane

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

Milstein décrivant la synthèse de nouveaux complexes  $\text{Ru-}\eta^1$ -diazofluorène<sup>10</sup>, a mentionné la formation du ligand **L29** en présence d'oxyde de mercure<sup>8</sup>. Nous avons donc décidé de suivre ce protocole en dépit de la forte toxicité d' $\text{HgO}$ . Du sulfate de sodium permettant d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction ainsi que de l'hydroxyde de potassium pour accélérer l'oxydation, sont employés (Schéma 4).

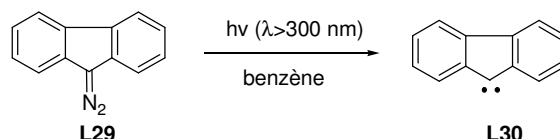


**Schéma 4 :** Formation du 9-diazofluorène **L29** avec  $\text{HgO}$

Dans ces conditions, le pic de l'amine  $\text{NH}_2$  de l'hydrazoné disparaît complètement et on remarque un déplacement du signal du carbone  $\text{C}_2$  vers les champs forts ( $\delta$  ppm 144.5 (**L31**), 141.9 (**L29**)). Le composé rouge **L29** stable à l'air, a été isolé et caractérisé par RMN et DRX (pages 268 et 273). En GC-MS, un ion au rapport  $m/z$  328 correspondant au dimère est observé mais la bande à  $2049 \text{ cm}^{-1}$  en infra-rouge confirme la présence de la liaison imine.

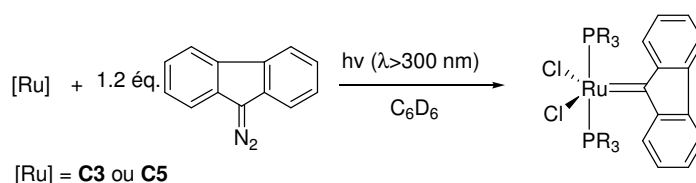
## II.2 Introduction du fluorénylidène sur le ruthénium

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



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

N'observant pas de différence significative en RMN après 20 minutes d'irradiation, nous avons essayé de capturer le fluorénylidène avec les complexes  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **C3** et le catalyseur de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération **C5** (Schéma 6). Nous avons opéré à température ambiante car le fluorénylidène est sensible à la température<sup>12</sup>.



**Schéma 6 :** Tentative de synthèse  $\text{Ru}$ -fluorénylidène *in situ*

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

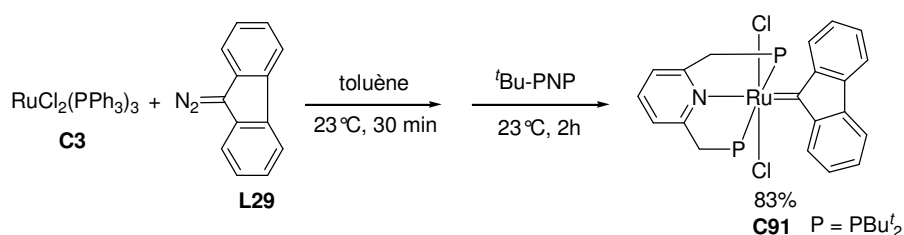
Bien que Grubbs n'observait aucune réaction entre le précurseur **C3** et le diazofluorène à température ambiante<sup>13</sup>, ici, les analyses suggèrent la formation d'un nouveau complexe. De plus, la photolyse ne semble pas être indispensable pour générer le carbène, elle n'a aucune répercussion sur l'avancement de la réaction.

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

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

Par ailleurs, à l'état fondamental, le fluorénylidène est à l'état triplet<sup>14</sup>. Ceci implique qu'il pourra davantage se coordonner au ruthénium en tant que ligand carbénique « acteur » (Ru=CR<sub>2</sub>). En effet, les ligands carbènes généralement utilisés tels que les NHC ou plus récemment les CAAC possèdent un état singulet de plus basse énergie que l'état triplet<sup>15</sup>. Ce sont des carbènes « spectateurs » dans la sphère de coordination du ruthénium. Ils n'interviennent pas dans la formation du métallacyclobutane par cycloaddition [2+2].

De plus, Milstein a très récemment publié la synthèse de complexes stables diazofluorène et carbène de ruthénium à partir du même précurseur, selon la méthode de synthèse employée<sup>10</sup>.



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

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

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

En revanche, l'ajout de *t*Bu-PNP à **C3**, à reflux dans le THF<sup>16</sup> (Schéma 8), suivi de la réaction du complexe **C92** formé avec 2 équivalents de **L29** dans le benzène à température ambiante, ne conduit pas à la formation du complexe carbène, mais au complexe diazofluorène **C93**.

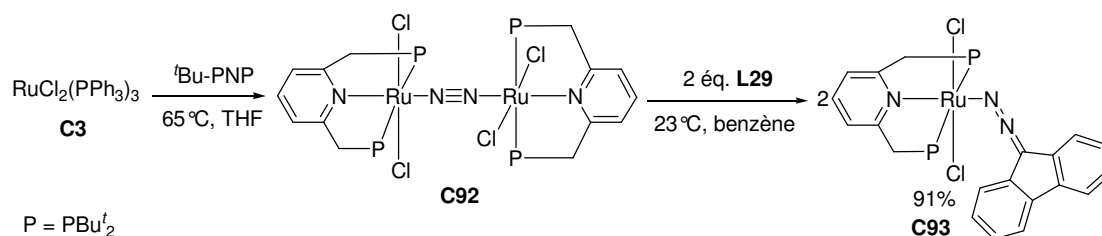


Schéma 8 : Synthèse du complexe Ru-diazofluorène **C93**

L'analyse RMN  $^{31}\text{P}$  de **C93** révèle un singulet à 65.8 ppm. Le signal à 67.8 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$  est attribué à l'atome de carbone C<sub>9</sub> de l'unité fluorène lié au groupe diazo. Le manque de signal autour de 300 ppm indique l'absence d'espèce carbène. Le diazofluorène est coordonné au ruthénium dans un mode  $\eta^1\text{-N}_2\text{C}$  d'après la forte bande d'absorption observée à  $2054 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge.

Nous avons établi un protocole semblable à celui de Milstein pour former le complexe Ru-fluorénylidène (Schéma 7), mais au lieu d'utiliser le ligand tenaille *t*Bu-PNP nous avons utilisé la  $\text{PCy}_3$ , phosphine la plus riche en électrons et encombrée du laboratoire.

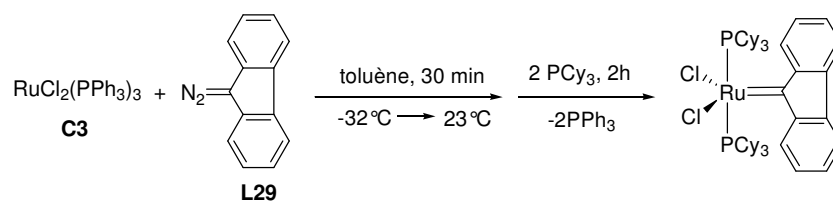


Schéma 9 : Synthèse du complexe  $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ -fluorénylidène

Comme lors de notre tentative d'introduction de **L29** sur **C3** (Schéma 6), nous avons observé avant l'ajout de la PCy<sub>3</sub>, la formation de deux nouveaux composés phosphorés à 31.1 et 6 ppm. L'addition de la tricyclohexylphosphine au milieu réactionnel entraîne la disparition du singulet à 31.1 ppm et l'apparition d'un pic à 27 ppm dont l'intensité est égale à celle de la PPh<sub>3</sub> libre en solution.

Malheureusement, un brevet revendiquant la préparation d'une série de complexes Ru-fluorénylidène ainsi que leur application en RCM et ROMP a été publié depuis peu<sup>17</sup>.

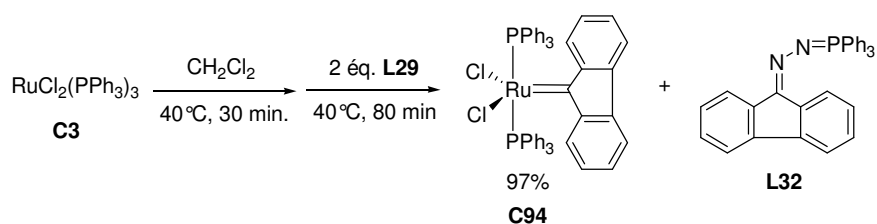


Schéma 10 : Méthode de synthèse de **C94** d'après le brevet

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

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

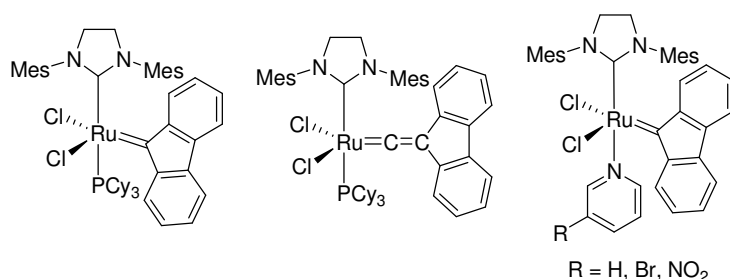


Figure 4 : Complexes Ru-fluorenylidène brevetés

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

### II.3 Conclusion

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

Par ailleurs, d'un point de vue pratique, le 9-diazo-fluorène **L29** pourrait être préparé à partir de la fluorénone tosylhydrazone, via la méthode développée par Joncyk faisant intervenir de la soude<sup>18</sup>. Cette voie permettrait sa synthèse à l'échelle industrielle.

### III Les silylènes

Depuis quelques années, les silylènes sont considérés comme des analogues des carbènes. Ces espèces ont été simplement observées par des méthodes spectroscopiques en phase gaz ou dans des matrices à basse température en raison de leur courte durée de vie<sup>19</sup>. Récemment des silylènes N-hétérocycliques stables, analogues silicone des carbènes N-hétérocycliques d'Arduengo, ont été reportés.

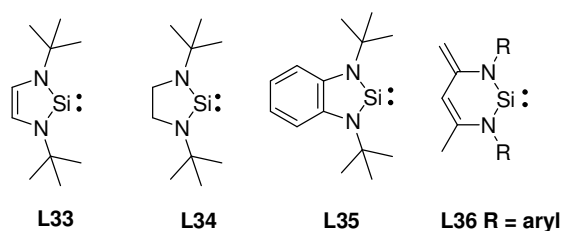
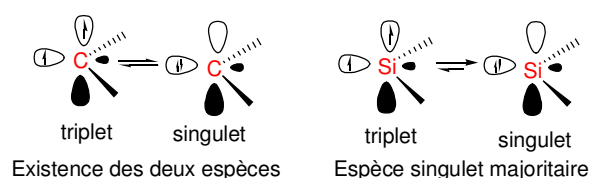


Figure 5 : Silylènes stables de la littérature

Le premier silylène stable thermiquement a été synthétisé et caractérisé par West en 1994, plusieurs silylènes ont alors suivi<sup>20</sup>. Ces complexes **L33**, **L34**<sup>21</sup>, **L35**<sup>22</sup> et **L36**<sup>23</sup> sont stables à température ambiante sous atmosphère inerte<sup>24</sup>. Comme pour les carbènes NHC, la stabilité des silylènes peut être expliquée par la donation d'électron  $\pi$  des azotes dans l'orbitale p vide du silicone ( $N \rightarrow Si$ ), et par la délocalisation aromatique dans les cas de **L33** et **L34**<sup>19</sup>. Cependant, alors que pour les carbènes, les états électroniques singulet et triplet sont en équilibre et dépendent fortement des substituants voisins, pour les silylènes, l'état singulet est largement majoritaire. Cette propriété fait potentiellement des silylènes d'excellents ligands ancillaires.



**Figure 6 :** État de spin du NHC et du silylène

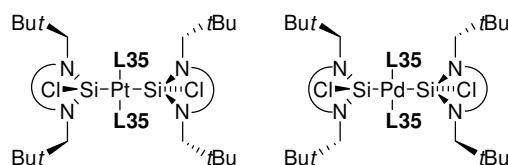
Contrairement aux autres silylènes, ces silylènes N-hétérocycliques ne sont pas de bons électrophiles, les orbitales 3p du silicone étant occupées par les électrons de l'azote. Ces complexes possèdent un pouvoir  $\sigma$ -donneur supérieur à leur homologue NHC. Ce caractère donneur accrue est dû à la prépondérance de l'état singulet des silylènes. Ils ne montrent pas de caractère acide de Lewis (mauvais accepteurs  $\pi$ ). Les structures et les réactivités de ces complexes avec différents substrats sont bien rapportées<sup>25</sup>. Ces composés sont d'un grand intérêt du fait de leur bonne stabilité et de la possibilité qu'ils deviennent une nouvelle classe de ligands en analogie avec les carbènes N-hétérocycliques.

De récents efforts de synthèse de complexes ont montré l'utilisation possible des silylènes N-hétérocyclique. Complexés aux métaux de transition, les silylènes **L33**, **L34** et **L35** sont de bons ligands avec une forte liaison  $\sigma$  du silicone vers le métal ( $Si \rightarrow M$ ), mais une faible liaison  $\pi$  ( $M \rightarrow Si$ ). Les complexes silylènes avec des ligands silylènes N-hétérocycliques n'ont pas besoin d'une stabilisation supplémentaire par une base de Lewis coordonnée au silicone, puisque le centre silicone est stabilisé par la donation d'électron  $\pi$  des azotes. En 1994, West et *al.* ont isolé le complexe bis-silylène  $Ni(CO)_2(L33)_2$ , par coordination du silylène libre sur  $Ni(CO)_4$ <sup>26</sup>. Plusieurs complexes silylènes métal (0) ont été rapportés par West<sup>27,26</sup>, Hermann<sup>28</sup>, et Lappert<sup>29</sup>, tels que les systèmes carbonyles  $M(CO)_4(L)_2$ , avec M ( $d^6$ )



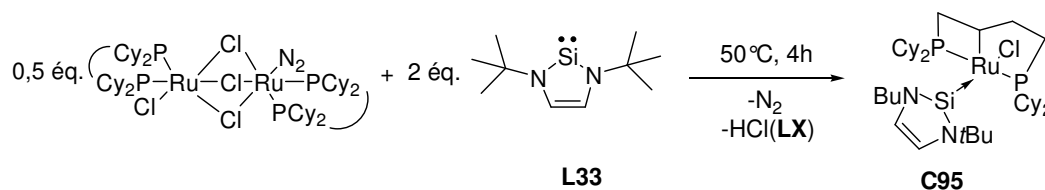
= Cr, Mo, W et **L** = **L33**, **L34**; et  $M(\text{CO})_3(\text{L33})_2$  avec  $M = \text{Fe}, \text{Ru}$  ainsi que des complexes à base de nickel et palladium tri-ou tétracoordinés par le ligand.

Lappert et *al.* ont rapporté la génération de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{L35})_3]$  et  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)(\text{L35})]$  par déplacement d'une phosphine tertiaire avec **L35** à partir de  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  et  $\text{CuI}(\text{PPh}_3)_3$ . De plus le traitement de **L35** avec  $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ( $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) donne les complexes silylènes plan carré  $d^8$ .



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

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



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

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

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

### III.1 Synthèse du silylène

Nous avons donc synthétisé un des composés silicones divalents **L36** décrit par l'équipe de Driess<sup>23</sup>. Le silylène est préparé en 3 grandes étapes.

Dans une première phase, la  $\beta$ -diimine **L37** est obtenue par condensation de la 2,4-pentanedione sur la 2,6-diisopropylaniline en milieu alcoolique<sup>31</sup>.

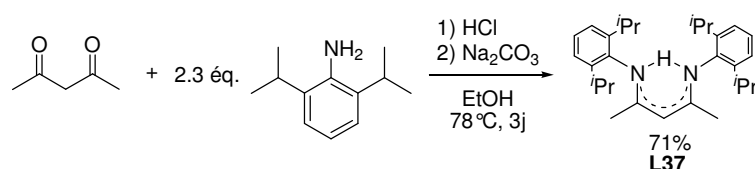


Schéma 11 : Synthèse  $\beta$ -diimine **L37**

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

Le lithien  $\beta$ -diketiminato **L38** est ensuite préparé en faisant réagir la diimine **L37** avec le méthyl-lithium<sup>32</sup>.

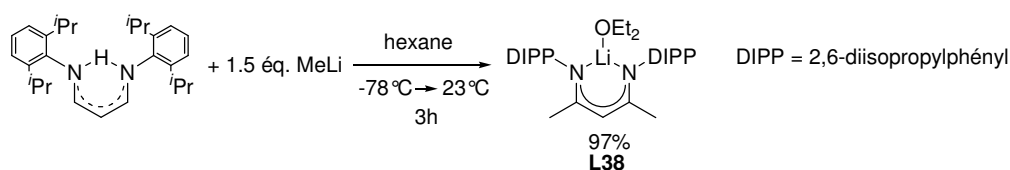
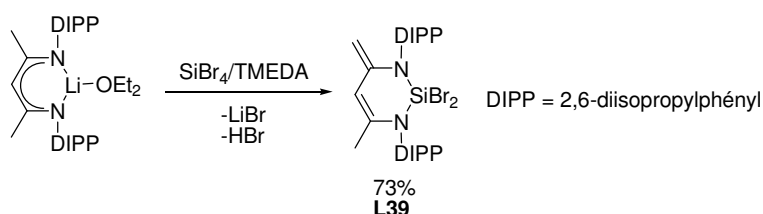


Schéma 12 : Formation du lithien  $\beta$ -diketiminato **L38**

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

Les signaux caractéristiques du groupe OEt<sub>2</sub> sous forme de quintet et triplet (page 269), ainsi que le déplacement des signaux vers les champs forts en RMN <sup>13</sup>C confirment la formation du composé **L38**.

Le composé dibromé silylé **L39** est ensuite préparé par addition de tétrabromure de silicium à **L38** dans l'éther diéthylique en présence de TMEDA (Schéma 13)<sup>23</sup>. En absence de ce dernier, un mélange de produits insolubles non identifiés est obtenu. Le TMEDA doit former un complexe  $\text{SiBr}_4(\text{TMEDA})$  crucial pour l'obtention de **L39**, puis servir de base pour la déhydrobromination de l'intermédiaire hypothétique tribromosilyl  $\text{LSiBr}_3$ .



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

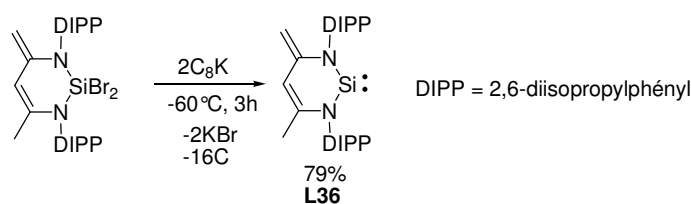
La formation du composé a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en solution et par RMN du  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide.

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

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

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

Enfin, du potassium graphite a été synthétisé par addition, sous atmosphère inerte, de 8 équivalents de carbone graphite à du potassium jusqu'à coloration bronze de la poudre à  $150^\circ\text{C}$ <sup>33</sup>. La débromination de **L39** en présence de 2 équivalents de  $\text{KC}_8$ , fraîchement préparé, mène au silylène **L36**<sup>23</sup>.



**Schéma 14** : Synthèse du silylène **L36**

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

### III.2 Introduction du silylène sur le ruthénium

Les tests de complexation ont été réalisés avec le complexe d'Hoveyda de 1<sup>ère</sup> génération **C15**, connue pour sa bonne stabilité en solution.

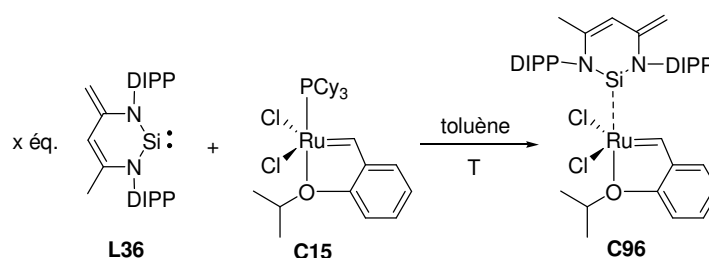


Schéma 15 : Complexation du silylène **L36** sur le complexe d'Hoveyda **C15**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Nous nous sommes donc interrogés sur la nature des produits susceptibles de se former. Les composés silylène-Ru-benzylidène,  $\text{PCy}_3$ -Ru-silylène et bis(silylène) peuvent être obtenus. Dans les deux derniers cas, on devrait voir un déplacement du septuplet du  $\text{CH}$  de l'isopropoxy suite à la libération du benzylidène mais aucune modification du spectre dans cette zone n'a été observée.

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

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

Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir de cristaux pour définir la structure des composés contenus dans le filtrat dans nos conditions de cristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane). D'autres solvants devront être utilisés pour isoler le complexe.

### III.3 Conclusion

Au cours des différentes tentatives de complexation du silylène sur le complexe d'Hoveyda **C15** mais aussi de Grubbs de 1<sup>ère</sup> génération **C5**, nous avons observé la formation d'un nouveau composé à 12.5 ppm en RMN <sup>1</sup>H. Il doit probablement s'agir d'un produit de dégradation du silylène. La formation de silane SiH<sub>2</sub>, siloxane SiHOH ou de silanol SiOH par action de l'eau résiduelle et de l'oxygène des solvants peut être envisagée, mais ces espèces résonnent davantage entre 0 à 3 ppm.

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

**IV Références bibliographiques**

1. Meyer, W. H., Deetlefs, M., Pohlmann, M. et al. *Dalton Trans.* **2004**, 413
2. Raubenheimer, H. G. and Cronje, S. *Dalton Trans.* **2008**, 1265
3. Marrot, S., Kato, T., Gornitzka, H., Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 2598
4. Tuononen, H. M., Roesler, R., Dutton, J. L., Ragona, P. J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10693
5. Werner, H., Mahr, N., Wolf, J. et al. *Organometallics* **2003**, 22, 3566
6. Werner, H., Schwab, P., Bleuel, E. et al. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1375
7. Nakamura, A., Yoshida, T., Cowie, M., Otsuka, S., Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2108
8. Schönberg, A., Awad, I. W., Latif, N. *J. Chem. Soc.* **1951**, 305, 1368
9. Tomioka, H., Kawasaki, H., Kobayashi, N., Katsuyuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4483
10. Zhang, J., Gandelman, M., Shimon, L. J. W., Milstein, D. *Organometallics* **2008**, 27, 3526
11. Moss, R. A. and Joyce, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 14, 4475
12. Li, Y-Z. and Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3975
13. Schwab, P., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100
14. Grasse, P. B., Brauer, B. E., Zupancic, J. J., Kaufmann, K. J., Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6833
15. Lavallo, V., "Stable cyclic carbenes : similarities and differences" **2009**, [http://organicdivision.org/essays\\_2007/Lavallo.pdf](http://organicdivision.org/essays_2007/Lavallo.pdf)
16. Zhang, J., Gandelman, M., Shimon, L. J. W., Rozenberg, H., Milstein, D. *Organometallics* **2004**, 23, 4026
17. Meca, L., Triscikova, L., Berke, H. et al. (Lanxess Deutschland GmbH), **2009**, EP 2027920 A1
18. Jonczyk, A. and Wlostowska, J. *Synth. Commun.* **1978**, 8, 569
19. Gaspar, P. P. and West, R., *The chemistry of organosilicon Compounds*, Ed Wiley: New York, **1998**
20. Denk, M., Lennon, R., Hayshi, R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691

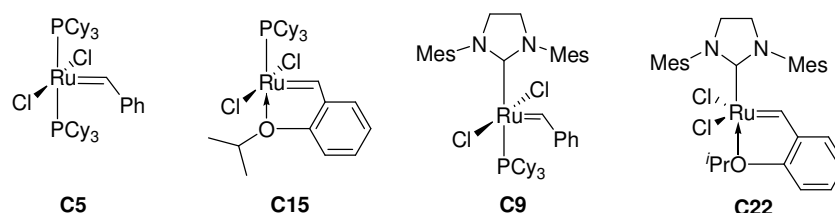
21. West, R. and Denk, M. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785
22. Gerhhus, B., Lappert, M. F., Heinicke, J., Boese, R., Blaeser, D. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1995**, 1931
23. Driess, M., Yao, S., Brym, M., Van Wüllen, C., Lentz, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628
24. Zeller, A.,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



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

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

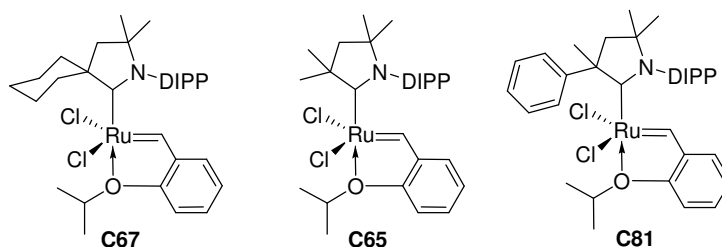
A ce jour, aucune étude n'avait été consacrée à la comparaison des catalyseurs dans les mêmes conditions expérimentales afin d'établir des corrélations entre les variations des ligands et les performances des systèmes.



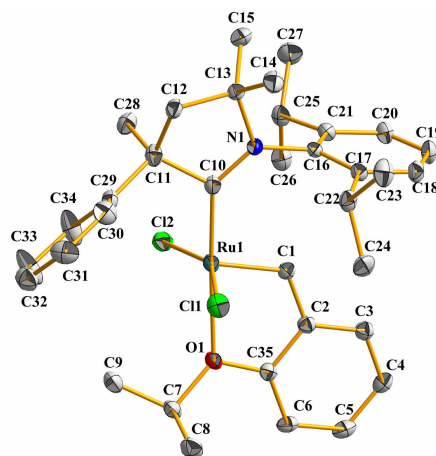
Nous avons montré que les catalyseurs de 1<sup>ère</sup> génération **C5** et **C15** sont moyennement actifs mais très sélectifs dans des conditions douces (23°C, 10 bar éthylène,  $\leq 0.1\%$  mol. Ru). Cette excellente sélectivité vis-à-vis des produits d'éthénolyse a été attribuée à la protection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

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

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



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

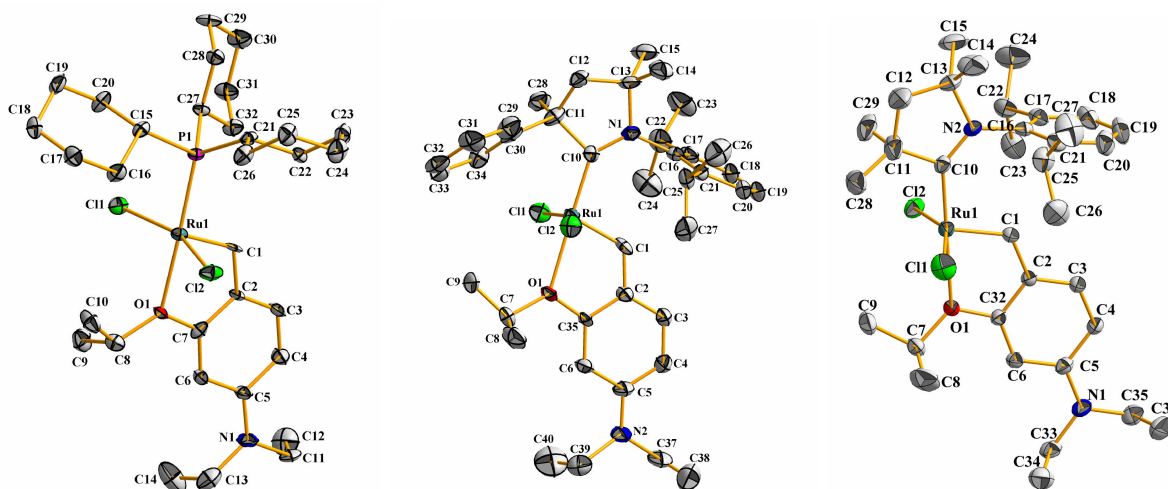


Le volume occupé par le ligand neutre ( $PCy_3$ , NHC, CAAC) dans les complexes du type Hoveyda a été modélisé et comparé à partir des analyses cristallographiques. Il apparaît que les CAACs sont plus encombrés que les ligands SIMes et  $PCy_3$ , ils empêchent la formation de produits de self-métathèse.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

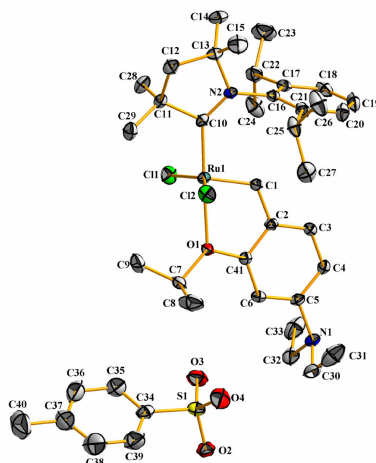
Le caractère électronique des substituants des CAACs semble avoir également une répercussion sur la réactivité des composés. L'efficacité supérieure de **C81** doit résulter de l'effet mésomère donneur du noyau phényle qui accroît la densité électronique du centre métallique d'après la RMN  $^{13}\text{C}$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

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

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



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



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

L'introduction du groupement polaire ammonium n'a pas permis uniquement d'améliorer la réactivité du précurseur diéthylamino mais a rendu possible l'immobilisation de ces systèmes dans le liquide ionique BMP.NTf<sub>2</sub>. Les premiers tests de recyclage se sont révélés infructueux mais le catalyseur semble intégralement retenu dans la phase liquide ionique. Il conviendra d'étudier l'efficacité et la stabilité du système dans un procédé continu pour déterminer les raisons de cet échec.

Enfin, nous avons tenté de façonner des systèmes originaux avec les ligands fluorénylidène et silylène. La formation d'un complexe [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(fluorenylidène)] à partir de [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a été mise en évidence. Malencontreusement, ce système a été récemment décrit dans un brevet.

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

**Perspectives :**

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

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

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

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

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

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

# **EXPERIMENTAL SECTION**

# CONTENTS OF EXPERIMENTAL SECTION

<b>I</b>	<b>GENERAL INFORMATION .....</b>	<b>252</b>
<b>II</b>	<b>SYNTHESIS .....</b>	<b>253</b>
<b>III</b>	<b>CRYSTALLOGRAPHIC DATA AND STRUCTURE REFINEMENT DETAILS.....</b>	<b>273</b>
<b>IV</b>	<b>ETHENOLYSIS OF METHYL OLEATE (BATCH REACTION PROCEDURE).....</b>	<b>276</b>
<b>V</b>	<b>SELF-METATHESIS OF METHYL OLEATE (REPRESENTATIVE PROCEDURE) .....</b>	<b>277</b>
<b>VI</b>	<b>APPENDIX .....</b>	<b>278</b>
	<b>APPENDIX A: ETHENOLYSIS OF METHYL OLEATE, LITERATURE DATA .....</b>	<b>279</b>
	<b>APPENDIX B: SUMMARY OF SYNTHESIZED COMPLEXES.....</b>	<b>281</b>
	<b>APPENDIX C: RMN <sup>1</sup>H SPECTRUM OF COMPLEXE C76.....</b>	<b>282</b>
<b>VII</b>	<b>REFERENCES .....</b>	<b>283</b>

## I General Information

All manipulations were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques.

Solvents were purchased from Carlo Erba, SDS or Aldrich. THF and diethyl ether were distilled over Na/benzophenone prior to use. Pentane, heptane, toluene were distilled over a sodium suspension and dichloromethane over calcium hydride.

From the synthesis of the compound **L26**, solvents were dried by a solvent purification system (SPS-M-Braun). The water contents of these solvents were periodically controlled by Karl-Fischer coulometry using a Methrom 756 KF apparatus.

Starting materials were purchased from Aldrich, Fluka or Strem Chemicals and used as received.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz),  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (122 MHz) and  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz) spectra were recorded on a Bruker AC 300MHz instrument at room temperature. Deuterated solvent ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) was purchased from Eurisotop or Aldrich. Chemical shifts are reported in ppm *vs*  $\text{SiMe}_4$  and were determined by reference to the residual solvent peaks. All coupling constant are given in Hertz.

IR spectra were recorded in the region  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  on a Perkin-Elmer Spectrum one FT-IR spectrometer (ATR mode, ZnSe diamond).

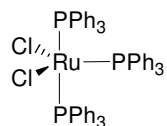
Mass spectra were collected with an Agilent 6890 N apparatus with Agilent 5975B inert XL EI/CI MSD mass spectrometer.

C, H, N elemental analyses were performed by the ICMUB Université de Bourgogne (Dijon, France) or by the Service Central d'Analyses of CNRS (Vernaison, France).



## II Synthesis

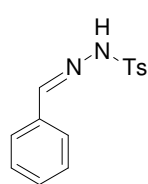
### *Dichloro-tris(triphenylphosphine) ruthenium (II) C3*



Hydrated ruthenium trichloride (1.02 g, 3.8 mmol) was dissolved in freshly degassed methanol (250 mL). The reddish brown solution was refluxed for 5 minutes under argon. After cooling, triphenylphosphine (6.1 g, 23.2 mmol) were added. The reaction mixture was again refluxed under argon for 3 hours. The complex was precipitated from the hot solution; on cooling, obtained crystals were filtered, washed with ether several times until no trace of free PPh<sub>3</sub> in solvent was observed. The brown crystals obtained were then dried under vacuum. (3.66 g, 99% yield).

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 41.12 (br s, PPh<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 132.2, 132.1 (*ipso*-C), 132 (d, *o*-C), 128.6, 128.5 (*m*-C, *p*-C).

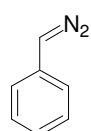
### *Tosylhydrazone L6*



A solution of 4.02 g (21.6 mmol) of *p*-tosylhydrazine in 5 mL of acetic acid was stirred at 70°C until complete dissolution. Then, 2.68 g of benzaldehyde (25.3 mmol) was added. Heating was continued during 2.5 hr. The crude yellow mixture was let overnight at room temperature before the crystalline product was removed by filtration. The product obtained was washed successively with a mixture of acetic acid/water 1:1 and then water. After recrystallization in a minimum amount of acetic acid, the solid was washed again with water and dried under vacuum, yielding **L6** as a yellow needle (3.25 g, 55%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.46 (s, 1H, CH=N), 7.8 (d, 2H, *m*-CH Ar), 7.7 (s, 1H, NH), 7.47 (*m*, 2H, *o*-CH Ar), 7.22 (*m*, 5H, CH Ar), 2.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 148.18(C=N), 144.42 (*ipso*-C Ar), 135.38 (*p*-C Ar), 133.36 (*ipso*-C), 130.5 (*p*-C Ar), 129.84 (*o*-C Ar), 128.72 (*o*-C Ar), 128.04 (*m*-C Ar), 127.48 (*m*-C Ar), 21.68 (CH<sub>3</sub>).

### *Phenyldiazomethane L7*

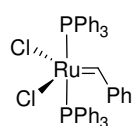


*p*-tosylhydrazone **L6** (0.58 g, 2.13 mmol) and benzyl triethylammonium chloride (58.3 mg, 0.25 mmol) were dissolved in distilled toluene (75 mL). To this solution,

was added 75 mL of 14 %<sub>w</sub>t aqueous sodium hydroxide (12 g NaOH) degassed. The white reaction mixture was warmed at 70°C with vigorous stirring for 2 hours. After cooling, the red organic phase was extracted and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Yield was determined by titrating a 2 mL aliquot with 5.78 · 10<sup>-3</sup> M trifluoroacetic acid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with the phenyldiazomethane acting as indicator.

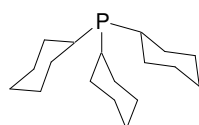
### ***Benzylidene dichloro bis(triphenylphosphine) ruthenium (II) C4***



A solution of [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **C3** (1.506 g, 1.53 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (12.6 mL) at -78°C was treated with a -78°C freshly degassed solution of phenyldiazomethane **L7** (2 eq.). A spontaneous color change from brown to brown-green and vigorous bubbling was observed. After 5 minutes of stirring at room temperature, the solvent were removed under vacuum. The green residue was then dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) and washed with pentane (3 \* 20 mL). The precipitate was then dried, leading to a dark green powder (0.98 g, 79%).

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 30.42 (PPh<sub>3</sub>).

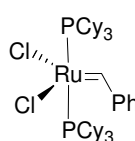
### ***Tricyclohexylphosphine L40***



PCy<sub>3</sub>.CS<sub>2</sub> (7,9 g, 22.3 mmol) and dry ethanol (130 mL) was heated at 80°C for 2.5 hr with argon bubbling. The orange solution was gradually cleared up. The mixture was filtered at room temperature and the white precipitate was then dried under vacuum. 5.1 g of **L40** were obtained as a white powder (82% yield).

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 10.8 (s, PCy<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 32.14 (*ipso*-C), 31.91 (*ipso*-C), 31.66 (*o*-C), 31.5 (*o*-C), 28.14 (*m*-C), 28 (*m*-C), 27 (*p*-C).

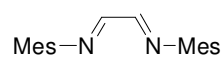
### ***Benzylidene dichloro bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (II) C5***



A solution of PCy<sub>3</sub> (235 mg, 0.839 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3.8 mL) was added to a solution of [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHPh)] (304 mg, 0.386 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (12.5 mL) and stirred at room temperature for 30 minutes. The solvent was removed under vacuum. The residue was dissolved in a minimum amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then repeatedly washed with degassed acetone (2\* 5 mL). 252 mg of **C5** were obtained as a purple solid (79% yield).

$^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } NMR (122 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 36.23 (s,  $\text{PCy}_3$ , 98.8%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 20.02 (s, 1H,  $\text{Ru}=\underline{\text{CH}}$ ), 8.44 (d, 2H,  $o\text{-CH}$  Ar), 7.54 (d, 1H,  $p\text{-CH}$  Ar), 7.32 (t, 2H,  $m\text{-CH}$  Ar), 2.61-1.19 (m, 66H,  $\text{PCy}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 294.62 (s,  $\text{Ru}=\underline{\text{CH}}$ ), 153.06 (s, *ipso*-C Ar), 131.16, 129.47, 129.23 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 32.36 (pseudo-t, *ipso*-C, Cy), 29.96 (s,  $m\text{-CH}$ , Cy), 28.21 (pseudo-t,  $o\text{-CH}$ , Cy), 26.92 (s,  $p\text{-CH}$ , Cy).

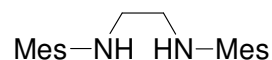
### ***Glyoxal-bis(mesitylimine) L8***



To a solution of 8.25 mL of 2,4,6-triméthylphénylamine (58.8 mmol) in 325 mL of methanol were added 3.75 mL of a 40%<sub>w</sub>t aqueous solution of glyoxal (81.7 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 24h. The yellow solid precipitated was collected by filtration. The mother liquid was evaporated and the recrystallization of the residue in absolute ethanol, leading to yellow needles. The entire collected product was recrystallized in ethanol then dried under vacuum. 6.3 g of **L8** were obtained (73% yield).

mp: 159°C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.1 (s, 2H,  $\text{N}=\underline{\text{CH}}$ ), 6.91 (s, 4H,  $m\text{-CH}$ ), 2.29 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.16 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 163.6 (s,  $\text{N}=\underline{\text{CH}}$ ), 147.6 (s, *ipso*-C), 129.4 (s,  $p\text{-C}$ ), 129.1 (s,  $m\text{-C}$ ), 126.7 (s,  $o\text{-C}$ ), 20.9 (s,  $p\text{-CH}_3$ ), 18.3 (s,  $o\text{-CH}_3$ ).

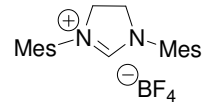
***N,N'-dimesitylethylene diamine L9*** (This synthesis was realized by Boumediene, M.)



A suspension of 3.03 g of **L8** (10.3 mmol) in 50 mL of dry ether was treated at 0°C with 0.87 g of  $\text{LiAlH}_4$  (22.92 mmol). The mixture was stirred for 23h at 23°C. After cooling at 0°C, 20 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  and 20 mL of THF were added to the yellow solution. 20 mL of water was added dropwise then before the mixture was acidified with 13 mL of a 37%<sub>w</sub>t aqueous solution of HCl (pH=1). The aqueous phase was extracted twice with 50 mL of THF. To the solution was added, 20 mL of 20%<sub>w</sub>t aqueous solution of KOH (pH= 12.5). The aqueous phase was again extracted 4 times by ether (60 mL). The organic layers were collected, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under vacuum. The brown liquid obtained was purified by flash chromatography on silica column (solvent: heptane/ether, 2:1). 2.1 g of diamine **L9** were obtained (69% yield).

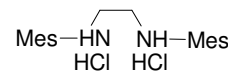
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.86 (s, 4H,  $m\text{-CH}$ ), 3.34 (br s, 2H,  $\text{NH}$ ), 3.19 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.31 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.26 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 143.7 (s,  $ipso\text{-C}$ ), 131.7 (s,  $p\text{-C}$ ), 129.9 (s,  $m\text{-C}$ ), 129.6 (s,  $o\text{-C}$ ), 49.3 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 20.7 (s,  $p\text{-CH}_3$ ), 18.6 (s,  $o\text{-CH}_3$ ).

**1,3-dimesitylimidazolium tetrafluoroborate L10** (This synthesis was realized by Boumediene, M.).

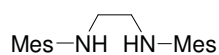

 2.1 g of diamine **L9** (7.09 mmol) and 0.77 g of ammonium tetrafluoroborate (7.33 mmol) were dissolved in 1.25 mL of triethylorthoformate (7.51 mmol). The reaction mixture refluxed for 3 hours. The orange solid obtained was recrystallized from EtOH. 1.53 g of **L10** were obtained as white fine needles (55% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 8.1 (1H,  $\text{NCHN}$ ), 7.08 (4H,  $\text{CH Ar}$ ), 4.41 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.35 (12H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.31 (6H,  $p\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 160.6 ( $\text{N=CH}$ ), 141.8 ( $ipso\text{-C}$ ), 136.6 ( $p\text{-C}$ ), 131.4 ( $m\text{-C}$ ), 130.7 ( $o\text{-C}$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 21.1 ( $p\text{-CH}_3$ ), 17.9 ( $o\text{-CH}_3$ ).

### ***N, N'*-dimesitylethylene diamine dihydrochloride L41**

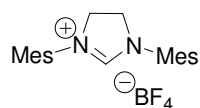

 A suspension of diimine **L8** (3g, 10.26 mmol) in THF (37.5 mL) was treated at  $0^\circ\text{C}$  with sodium borohydride (1.56 g, 41.4 mmol). The mixture was stirred for 16h at  $23^\circ\text{C}$ . To the mixture were added slowly, 2.14 mL of a 35%<sub>w/v</sub> aqueous solution of HCl at  $0^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was then stirred for 20 minutes at  $0^\circ\text{C}$  and 93.6 mL of 3M HCl was added. The white solid precipitated was filtered, washed with water (60 mL) and subsequently with a mixture of acetone/ether 5:95. The solvent were removed under vacuum, yielding 3.77 g of a white powder (99% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO): 6.98 (s, 4H,  $m\text{-CH}$ ), 3.67 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.45 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.23 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, DMSO): 137.3 ( $p\text{-C}$ ), 132.8 ( $o\text{-C}$ ), 131.6 ( $m\text{-C}$ ), 130.3 ( $ipso\text{-C}$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 20.3 ( $p\text{-CH}_3$ ), 18.1 ( $o\text{-CH}_3$ ).

***N,N'*-dimesitylethylene diamine L42 (from L41)**

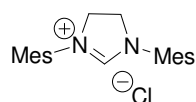
A solution of **L41** (4.46 g, 12.1 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) was treated by 1.67 g of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The mixture was stirred for 2 hours at room temperature. The organic phase was then washed with water (3 \* 30 mL), separated, dried over MgSO<sub>4</sub> before removing all volatiles under vacuum. The product was obtained as a yellow oil (2.52 g, 71% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.85 (s, 4H, *m*-CH), 3.18 (br s, 6H, NH, CH<sub>2</sub>-N), 2.3 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 143.25 (s, *ipso*-C), 131.75 (s, *p*-C), 129.95 (s, *m*-C), 129.65 (s, *o*-C), 49.27 (CH<sub>2</sub>-N), 20.68 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 18.56 (s, *o*-CH<sub>3</sub>).

***1,3*-dimesitylimidazolium tetrafluoroborate L10 (from L42)**

2.52 g of diamine **L42** and 0.9 g of NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> were dissolved in 1.9 mL of triethyl orthoformate. The reaction mixture was brought to 120°C for 4 hours. The orange solid was recrystallized from ethanol and afforded 2.95 g of **L10** (88% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 8.11 (1H, NCHN), 7.07 (4H, CH Ar), 4.41 (CH<sub>2</sub>-N), 2.35 (12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.31 (6H, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 160.51 (N=CH), 141.67 (*ipso*-C), 136.54 (*p*-C), 131.38 (*m*-C), 130.68 (*o*-C), 52.15 (CH<sub>2</sub>-N), 21 (*p*-CH<sub>3</sub>), 17.79 (*o*-CH<sub>3</sub>).

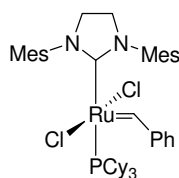
***1,3*-dimesityl-4,5-dihydroimidazolium chloride L43**

A mixture of 3.5 g of **L43** (9.47 mmol), 28 mL of triethyl orthoformate (6.6 mmol, 7 eq.), and two drops of formic acid was heated for 5 hours at 120 °C. Upon cooling to room temperature, a white solid precipitated which was collected by filtration, washed with heptane (2 \* 60mL) and dried under vacuum. 2.77 g were obtained as a white solid (85% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO): 9.07 (s, 1H, NCHN), 7.09 (s, 4H, *m*-CH), 4.46 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>) 2.29 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, DMSO): 160.3 (NCN),

139.6 (*p*-C), 135.4 (*o*-C), 130.9 (*ipso*-C), 129.44 (*m*-C), 50.91 (NCH<sub>2</sub>), 20.56 (*p*-CH<sub>3</sub>), 17.22 (*o*-CH<sub>3</sub>).

***Benzylidene dichloro tricyclohexylphosphine (1,3-dimesityl-imidazolidinylidene) ruthenium (II) C9***

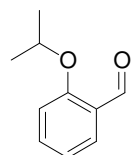


**L10** (343 mg, 0.87 mmol) and 97 mg of potassium *tert*-butoxide (0.86 mmol) were stirred in dry THF for 15 minutes. To this suspension were added toluene (10 mL) and **C5** (600 mg, 0.73 mmol). The reaction mixture was heated at 80°C for 30 minutes. The volatiles were removed under vacuum.

The obtained residue was washed with methanol (4 \* 8 mL) then dried under vacuum to give **C9** as a pinkish-brown solid (580 mg) in 94% yield.

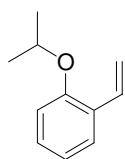
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 29.5 (s, PCy<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 19.09 (s, 1H, Ru=CH), 7.36-6.74 (m, 9H, CH Ar), 3.96 (br s, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 2.31-0.97 (m, 51H, CH<sub>3</sub> and Cy).

***2-isopropoxybenzaldehyde L11***



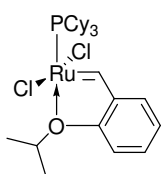
A solution of 5.3 mL salicylaldehyde (0.497 mmol) and 8.33 g potassium carbonate in 50 mL de DMF was heated in reflux at 60°C. 8.15 mL of 2-bromopropane (0.868 mmol) was then added. The yellow reaction mixture was stirred at 60°C for 6h. The reaction mixture was filtered and the filtrate was evaporated under vacuum. The crude product was dissolved in 60 mL of Et<sub>2</sub>O and washed with 30 mL of water. The aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O (3×80 mL). The organic layers collected were dried over MgSO<sub>4</sub> before removing all volatiles under vacuum. 6.13 g of **L11** were obtained as a pale yellow liquid (75% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10.48 (s, 1H, CH=O), 7.75 (dd, 1H, *J* = 1.6 Hz; 7.7 Hz, CH Ar), 7.62-7.56 (ddd, 1H, *J* = 1.9 Hz; 7.3 Hz; 8.8 Hz, CH Ar), 7.18-6.99 (m, 2H, CH Ar), 4.79 (sept., 1H, *J* = 6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (d, 6H, *J* = 6 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 190.3 (C=O), 160.75, 135.88, 128.43, 125.85, 120.53, 114.12, 71.22 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22,12 (CH<sub>3</sub>).

***1-isopropoxy-2-vinylbenzene L12***

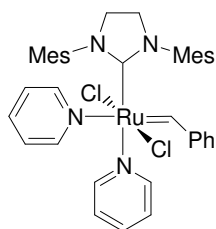
10.1 g of methyltriphenylphosphonium iodide (25 mmol) in dry Et<sub>2</sub>O (50 mL) were cooled to 0°C. 17 mL of butyllithium (1.6 M in hexane, 25.2 mmol) were slowly added dropwise. The mixture was stirred for 4h. A solution of **L11** (4.09 g, 24.9 mmol) in Et<sub>2</sub>O (22 mL) was then added to the orange mixture which was stirred under reflux for 19 hours. After cooling to room temperature, 100 mL of Et<sub>2</sub>O were added to precipitate OPPh<sub>3</sub>. The reaction mixture was filtered and the mother liquid concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (solvent: heptane/ether 95:5). 1-isopropoxy-2-vinylbenzene was obtained as an incolorless oil (0.85 g, 21% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.5-7.47 (dd, 1H, CH Ar), 7.2-6.9 (m, 4H, CH Ar), 5.76 (dd, 1H, J = 1.5 Hz; 17.8 Hz, Ar-CH=CH-H), 5.23 (dd, 1H, J = 1.5 Hz; 11.2 Hz, Ar-CH=CH-H), 4.54 (sept., 1H, J = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 (d, 6H, J = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 132.2 (CH=CH<sub>2</sub>), 155.3, 128.1, 126.7, 120.7, 114 (C Ar), 114.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 71 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22,3 (CH<sub>3</sub>).

***Dichloro (o-isopropoxyphenylmethylene) (tricyclohexylphosphine) ruthenium (II) C15***

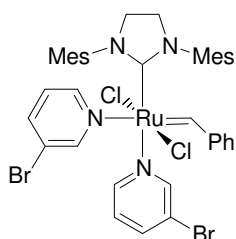
A solution of **L12** (115 mg, 0.71 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6.7 mL) was added via cannula to 600 mg of **C5** (0.72 mmol) and CuCl (73 mg, 0.73 mmol). The reaction mixture was stirred at 40°C for 1.5 hr, after which the volatiles were removed in vacuo. The resulting solid residue was purified by silica gel chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and the brown solid was then recrystallized in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/nC<sub>5</sub> 1:10 to afford **C15** (245 mg, 56% yield).

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 58.85 (s, PCy<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 17.41 (d, J<sub>PH</sub> = 4.6Hz, 1H, Ru=CH), 7.66 (ddd, 1H, CH Ar), 7.61 (ddd, 1H, CH Ar), 7.06 (m, 2H, CH Ar), 5.28 (m, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.31-1.28 (m, 33H, CH<sub>3</sub>, Cy). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 280.6 (Ru=CH), 152.99, 144.09, 129.79, 123.01, 122.67, 113, 52, 75.7, 35.84, 30.24, 26.43, 26.05, 22.24.

***Benzylidene dichloro-(1,3-dimesityl-imidazolidinylidene) bispyridine ruthenium (II) C72***

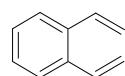
78 eq. of pyridine (3.3 mL, 41.3 mmol), drying before with 3Å molecular sieves, were added to a solution of Grubbs 2<sup>nd</sup> generation catalyst (0.45 g, 0.53 mmol) in toluene (1.1 mL). From the addition of the first drop of pyridine, a color change from pink to green was observed. The reaction mixture was stirred for 10 minutes, then, it was cannula transferred into 30 mL of cold (-30°C) pentane. The green precipitate was filtered, washed twice with pentane (2 \* 10 mL), and dried under vacuum to afford as a green powder (366 mg, 95% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 19.16 (s, 1H, Ru=CH), 8.62 (br s, 2H, py), 7.81 (br s, 2H, py), 7.6 (d, 2H, CH Ar), 7.48 (t, 1H, *p*-CH), 7.22-6.77 (m, 10H, CH Ar), 4.08 (br d, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 2.6 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 313.02 (Ru=CH), 218.14 (NCN), 152.36, 151.7, 150.25, 130.23, 130.11, 129.63, 128.18, 124.02, 51.96, 51.1, 21.19, 20.54, 18.43.

***Benzylidene dichloro bis(3-bromopyridine)(1,3-dimesityl-imidazolidinylidene) ruthenium (II) C73***

**C73** was obtained in analogy to **C72**. 3-bromopyridine (10 eq.) was added to a solution of **C9**. The reaction mixture was stirred within minutes. After precipitation with pentane, the product was isolated in 85% yield as a green powder.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 19.07 (s, 1H, Ru=CH), 8.64 (br d, 2H, 3-Br-py), 8.01 (br s, 2H, 3-Br-py), 7.78-6.79 (13H, Mes CH, CH Ar, 3-Br-py), 4.07 (br s, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 2.57-2.3 (m, 18, CH<sub>3</sub>).

***1,2 divinylbenzene L13***

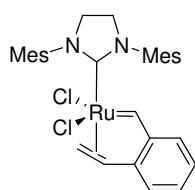
21 mL of lithium ethoxide (1M in EtOH, 21 mmol) was added, with stirring under argon, to a solution of *o*-xylylene-bis(triphenylphosphonium) bromide (6.65 g, 8.43 mmol) and formaldehyde (88 mg, 29.5 mmol) in absolute ethanol (30 mL). After 3 h, the yellow reaction mixture was concentrated. The resulting residue was dissolved in pentane (40 mL) and washed with water (20 mL). The organic layer was extracted, dried over



anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $\text{OPPh}_3$  was removed by flash chromatography on alumina (solvent: pentane). Evaporation of the solvent yielded the product **L13**, as a colorless oil (0.76g, 70% yield).

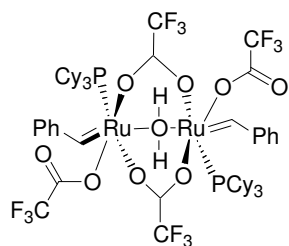
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.46-7.26 (dd, 4H, CH Ar), 7.03 (dd, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.63 (d, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.33 (d, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 136.2 (*ipso*-C), 134.96 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 127.93, 126.4 ( $\text{CH}$  Ar), 116.48 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

#### ***Dichloro-(1,3-dimesityl-imidazolidinylidene) (2-vinylbenzene) ruthenium (II) C76***



To a solution of **C72** (200 mg, 0.27 mmol) in toluene (5 mL) was added 45.4 mg of 1,2 divinylbenzene (0.30 mmol) in toluene (5 mL). The reaction was stirred for 2h at room temperature during which time a green precipitate is formed. The solid was filtered, washed with toluene (2 \* 5 mL) and dried under vacuum overnight to give a green powder (150 mg, 92 % yield).  $^1\text{H}$  spectrum is represented in Annexe C, page 282.

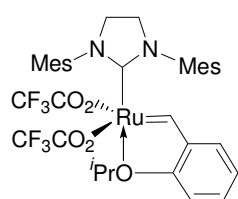
#### ***$\mu$ -aquo-benzylidene(tricyclohexylphosphine)bis{( $\mu$ -trifluoroacetate)-(trifluoroacetate) ruthenium (II)} C43***



A solution of 59.3 mg  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  (0.27 mmol) in THF (4 mL) was added to a solution of Grubbs 1<sup>st</sup> generation catalyst **C5** (110 mg, 0.13 mmol) in heptane (80 mL) at 0°C, in 15 minutes. The mixture was stirred for 1 h at 0°C and then it was filtered. The green filtrate was evaporated to dryness to yield a green powder (50 mg, 51% yield).

$^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (122 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 42.85 (s,  $\text{PCy}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 20.69 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 5.7$  Hz,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 11.77 (s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 8.16 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4H, *o*-H Ar), 7.77 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, *p*-H Ar), 7.45 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-H Ar), 2.04-1.27 (m, 74H,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR was not realized due to instability of this complex at room temperature.

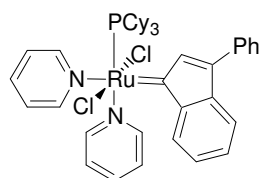
***o*-isopropoxyphenylmethylene - (1,3-dimesityl-imidazolidinylidene)- bistrifluoroacetate ruthenium (II) C44**



A solution of 141.8 mg  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  (0.64 mmol) in THF (2 mL) was slowly added to the stirred solution of Hoveyda 2<sup>nd</sup> generation catalyst (200 mg, 0.32 mmol) in THF (10 mL). Stirring was continued for 30 minutes. A color change from green to lilac and the formation of a precipitate were observed. The precipitate was filtered off and the solution evaporated to dryness. The residue was redissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL), flashed over 5 cm silica gel and evaporated to dryness, giving lilac crystals (145 mg, 58% yield).

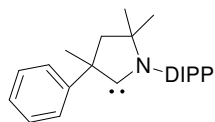
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 17.45 (br s, 1H,  $\text{Ru}=\underline{\text{CH}}$ ), 7.43 (m, 1H, *m*- $\underline{\text{CH}}$  Ar), 7.17 (s, 4H, *Mes*- $\underline{\text{CH}}$ ), 7.1-7.08 (dd, 1H, *o*- $\underline{\text{CH}}$  Ar), 6.99 (td, 1H, *p*- $\underline{\text{CH}}$  Ar), 6.7 (d, 1H, *m*- $\underline{\text{CH}}$  Ar), 4.63 (sept., 1H,  $\text{OCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 4.12 (s, 4H,  $\underline{\text{CH}_2}$ -N), 2.46 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 0.93 (d, 6H,  $\text{OCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 315.37 ( $\text{Ru}=\underline{\text{CH}}$ ), 209.64 (NCN), 159.98 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 153.61, 143.87 (*ipso*-C), 139.91 (*ipso*-C *Mes*), 139.26 (*o*-C *Mes*), 134.85 (*p*-C *Mes*), 130.79 (*p*-CH Ar), 130.62 (*m*-CH *Mes*), 123.69, 122.88, 111.47 (CH Ar), 74.95 ( $\text{OCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 51.79 ( $\underline{\text{CH}_2}$ -N), 21.25 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 20.35 ( $\text{OCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ), 17.99 ( $\text{CH}_3$  *Mes*).

***Dichloro-tricyclohexylphosphine-(3-phenyl-indenylidene)-bispyridine C80***



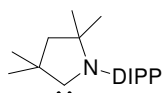
251 mg of  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(3\text{-phenylindenylidene})]$  (0.27 mmol) was dissolved in 0.5 mL of pyridine. The mixture was stirred 30 minutes at room temperature before adding 20 mL of hexanes. The mixture was again stirred 30 minutes at room temperature before cooling at  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . The resulting precipitate was filtered, washed with hexanes (3 \* 5 mL), and dried under vacuum to yield brownish red solid (214 mg, 98% yield).

$^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } NMR (122 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 23.9.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 9.23 (3H), 8.63-7.64 (m, 8H), 6.98-6.21 (m, 7H), 2.43-0.51 (m, 33H,  $\text{PCy}_3$ ).

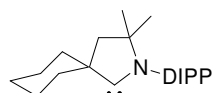
***1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-phenyl-pyrrolidinylidene L26***

A 1/3 mixture of iminium salt **L23** (208 mg, 0.49 mmol) and KHMDS was cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$  and THF was added (10 mL). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 16h. After evaporation of the solvent under vacuum, the solid residue was extracted with cyclohexane (2 x 8 mL). **L26** was obtained as a white solid after removal of solvent and was conserved in a glovebox (95% yield).

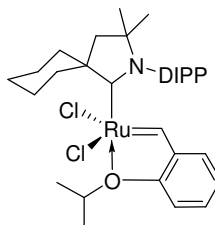
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.84-7.26 (m, 8H, CH Ar), 3.18 (sept., 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.04 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.8 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 1.51-1.02 (m, 21H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 310.5 (NCC), 150.6, 146 (d), 139.95, 127.16, 126.44, 124.21, 124.02, 82.08 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 64.85, 51.47 ( $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 29.79, 29.44, 28.37, 28.12, 27.23, 26.63, 26.42, 21.94 ( $\text{CH}_3$ ).

***1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-pyrrolidinylidene L2***

**L2** was prepared from **L25**, in the same way as **L26**.

***1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,-dimethyl-4-cyclohexyl-pyrrolidinylidene L3***

**L3** was prepared from **L24**, in the same way as **L26**.

***Dichloro-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2-dimethyl-4-cyclohexyl-pyrrolidinylidene} (o-isopropoxyphenylmethylene) ruthenium (II) C67***

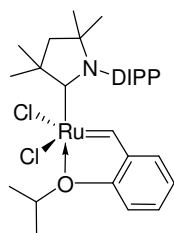
**L24** (0.22 g, 0.55 mmol) and 3 eq. of KHMDS (0.33 g, 1.67 mmol) were dissolved at  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF (10 mL). The reaction mixture was stirring for 16h, then the solvent was evaporated. The solid residue was extracted with toluene (8 mL) and added to a vial containing Hoveyda 1<sup>st</sup> generation catalyst (49.5 mmol). The brown solution was stirring overnight at room temperature. After removal of solvent, the crude product was purified by flash column chromatography under argon (eluent: toluene/cyclohexane 9: 1). The desired product eluted as

a green band. Evaporation of the appropriate fractions afforded a green solid (73 mg, 22% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 16.44 (s, 1H, Ru=CH), 7.25-7.22 (m, 1H, CH Ar), 7.16-7.13 (m, 2H, CH Ar), 7.01-6.88 (m, 1H, CH Ar), 6.53 (t, 1H, *p*-CH Ar), 6.31 (d, 1H, CH Ar), 4.54 (sept., 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.65 (m, 2H, Cy), 3.09 (sept. 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.38 (d, 2H, Cy), 1.8 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-C), 1.61 (d, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (s, 6H, N-CCH<sub>3</sub>), 0.81 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 291.51 (Ru=CH), 268.47 (NCC), 153.48, 148.98, 143.5, 137.2, 130.36, 129.58, 125.93, 123.75, 121.95, 113.53, 77.49, 75.02, 62.67, 44.43, 35.05, 30.14, 28.74, 27.01, 25.91, 24.43, 23.42, 22.24.

HRMS (FT-ICR) EI+ *m/z*: 645.2075 [M+].

***Dichloro-{1-(2,6 diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-pyrrolidinylidene}*  
(*o*-isopropoxyphenylmethylene) ruthenium (II) C65**



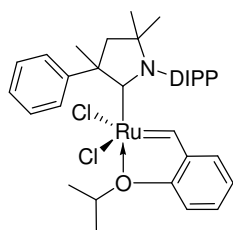
**L25** (0.77 g, 2.16 mmol) and 3 eq. of KHMDS (1.292 g, 6.48 mmol) were dissolved in THF (40 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was stirring for 16h and then the solvent was evaporated. The solid residue was extracted with cyclohexane (50 mL) and dried. A solution of Hoveyda 1<sup>st</sup> generation catalyst **C15** (1.66 mmol) in toluene (40 mL) was added to the vial containing the carbene. The brown solution was stirring overnight at room temperature. After removal of solvent, the crude product was washed with hexane (2 x 20 mL). The green solid thus obtained was filtered using a cannula filter and dried under vacuum (782 mg, 71% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 16.44 (d, 1H, Ru=CH), 7.38-7.32 (m, 1H, *p*-CH DIPP), 7.25-7.23 (m, 2H, *m*-CH DIPP), 7.1-7.08 (m, 1H, *p*-CH Ar), 7.01-6.98 (dd, 1H, *o*-CH Ar), 6.63 (t, 1H, *m*-CH Ar), 6.42 (d, 1H, *m*-CH Ar), 4.65 (sept., 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.17 (sept., 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.25 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>), 1.71 (d, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 (s, 6H, N-CCH<sub>3</sub>), 0.91 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 290.49 (Ru=CH), 268.6 (NCC), 153.5, 149.01, 143.35, 137.23, 130.3, 129.61, 125.94, 123.61, 121.96, 113.47, 77.47, 75.14, 56.49, 51.5, 29.6, 29.28, 28.75, 27, 24.4, 22.18.

HRMS (FT-ICR) EI+ *m/z* : 605.1767 [M+].

**Dichloro-{1-(2,6 diisopropylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-phenyl-pyrrolidene}**  
**(*o*-isopropoxyphenylmethylene) ruthenium (II) C81**

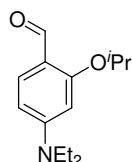


**C81** was obtained with the procedure used to prepare **C65** (87% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 16.59 (s, 1H, Ru=CH), 8.38 (d, *m*-CH Ar), 7.5 (m, 2H, *p*-CH Ar), 7.34-7.23 (m, 4H, CH Ar), 7.08-6.93 (m, 2H, CH Ar), 6.61 (t, 1H, *p*-CH), 6.37 (d, 1H, CH Ar), 4.51 (sept., 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.25 (sept., 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.87 (d, 1H, CCH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (d, 1H, CCH<sub>2</sub>), 1.52 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.21 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.13 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (m, 9H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.78 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 293.71, 266.23, 153.53, 149.17, 148.85, 143.54, 143.03, 137.48, 130.53, 130.38, 129.66, 129.09, 126.19, 125.91, 123.9, 121.77, 113.58, 77.13, 74.77, 63.39, 48.96, 29.18, 28.53, 28.44, 27.76, 26.73, 24.49, 24.38, 22.42, 22.28.

HRMS (FT-ICR) EI+  $m/z$  : 667.1921 [M+]. Anal. Calcd for  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{NORu}$ : C, 62.958; H, 6.79; N, 2.098. Found: C, 62.59; H, 6.85; N, 1.99.

**4-diethylamino-2-isopropoxybenzaldehyde L28**



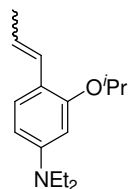
Solid powdered  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (15.42 g, 111.5 mmol) and  $\text{CsCO}_3$  (4.04 g, 12.4 mmol) were placed in a round bottom flask. A solution of 4-diethylamino-2-hydroxybenzaldehyde (12 g, 62.1 mmol) in dry DMF (145.1 mL) was added.

After stirring for 30 minutes 2-iodopropane (9.38 mL, 93.9 mmol) was added to the red solution. The reaction mixture was heated overnight at 50°C. After pouring onto a saturated aqueous solution of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  the reaction mixture was extracted with MTBE. The combined organic layers were washed with 1M solution of NaOH, water and then with brine. The dark red solution was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. **L28** was obtained as a dark red oil (12.45 g, 85.3% yield).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 10.78 (s, 1H, CHO), 8.17 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, CH Ar), 6.02 (dd,  $J = 8.91, 2.37$  Hz, 1H, CH Ar), 5.91 (d,  $J = 2.32$  Hz, 1H, CH Ar), 4.26 (sept,  $J = 6.1$  Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (d,  $J = 6$  Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.78 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 186.43 (CHO), 162.93 (CN(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 153.4 (COCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 130.64 (CCHO), 120.26 (CH Ar), 116.75 (C Ar),

105.1, 95.73 ( $\underline{\text{C}}\text{H Ar}$ ); 70.75 ( $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.55 ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_2$ ), 21.91 ( $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 12.58 ( $\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ).

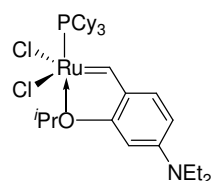
***N, N diethyl-N-{3-isopropoxy-4-[(E,Z)-1-propenyl]phenyl}amine L27***



To a cold solution (0°C) of dry THF (300 mL) and ethyl(triphenyl)phosphonium bromide (27.39 g, 73.8 mmol) was added NaH (4.22 g, 105.4 mmol) under argon. The reaction mixture was heated at 70°C for two hours. After this period, the solution was cooled to -50°C and a solution of 4-diethylamino-2-isopropoxybenzaldehyde (12.4 g, 52.7 mmol) in THF (40 mL) was dropwise added to the orange mixture. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The product was extracted with ethyl acetate then washed with brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solution was filtered then concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography with pentane/ethyl acetate (90:10) as eluent to afford **LX** as a yellow oil (13 g, 99.8% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): isomer (E) 7.19 (d, *J* = 8.61 Hz, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H Ar}$ ), 6.55 (dq, *J* = 15.77, 1.8 Hz, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ ), 6.23 (m, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H Ar}$ ), 5.95 (m, 1H,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ ), 4.4 (sept, *J* = 6Hz, 1H,  $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.27 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.8 (dd, *J* = 7, 1.8 Hz, 3H,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 1.28 (d, *J* = 6Hz, 6H,  $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.1 (t, *J* = 7.11 Hz, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ); isomer (Z) 7.12 (d, *J* = 8.61 Hz, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H Ar}$ ), 6.43 (dq, *J* = 11.7, 1.8 Hz, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ ), 6.23 (m, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H Ar}$ ), 5.55 (m, 1H,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ ), 4.4 (sept, *J* = 6Hz, 1H,  $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 3.27 (q, *J* = 7.11 Hz, 4H,  $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.8 (dd, *J* = 7, 1.8 Hz, 3H,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 1.28 (d, *J* = 6Hz, 6H,  $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 1.1 (t, *J* = 7.11 Hz, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 157.49, 148.23, 131.43, 126.63, 120.24, 122.86 ( $\underline{\text{C}}\text{H Ar}$ ), 116.82 ( $\underline{\text{C}}\text{ Ar}$ ), 105.02, 100 ( $\underline{\text{C}}\text{H Ar}$ ); 70.8 ( $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.65 ( $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.37 ( $\text{OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 15.13, 12.87 ( $\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ).

***Dichloride (o-isopropoxy-p-diethylamino-phenylmethylene) tricyclohexylphosphine ruthenium C87***



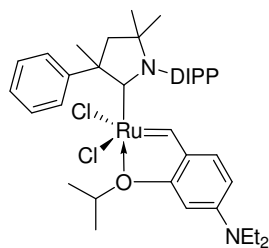
A solution of 496 mg (2 mmol) of **L27** in 40 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added to a solution of 1.5 g (1.82 mmol) of benzylidene dichloride bis(tricyclohexylphosphine) ruthenium **C15** and 180 mg of CuCl in

5.75 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The resulting solution was stirred at 40°C for two hours. The reaction mixture was concentrated in vacuo and the residue was purified by column chromatography on silica. Elution with cyclohexane/ethyl acetate/triethyl amine (4:1:0.1) removed **C87** as a brown band. Removal of the solvent, three washing of cold hexane (20 mL) and drying under vacuum afforded **C87** as a brown solid (807 mg, 66% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 17 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, Ru=CH), 7.38 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, CH Ar), 6.04 (m, 2H, CH Ar), 4.89 (sept, *J* = 6.2 Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.49-1.07 (m, 39H, PCy<sub>3</sub>, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.82 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (122 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 62.88. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 274 (Ru=CH), 156.4, 149.7, 136.96, 124.85, 104.34, 96.91, 74.91 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 44.97 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 36.45, 36.12, 31.97, 30.65, 30.22, 28.24, 28.1, 26.78, 22.3 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.58 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

HRMS (FT-ICR) EI+ (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *m/z*: 636.26 [M-Cl].

***Dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4-trimethyl-4-phenyl-pyrrolidinyliene}* (*o*-isopropoxy-*p*-diethylamino-phenylmethylene) ruthenium **C89****



Iminium salt **L23** (374 mg 0.89 mmol) and three equivalents of KHMDS (536 mg, 2.68 mmol) in THF (15 mL) were stirred at room temperature for 16h. After evaporation of the solvent, the solid residue was extracted with cyclohexane (20 mL), and then the CAAC **L26** was obtained after removal of volatiles in vacuum. A solution of **C87** (0.5 g, 0.744 mmol) in toluene (15 mL) was added to **L26**. The reaction mixture was stirred at room temperature until complete disappearance of the initial complex in <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR (10h). Removal of volatiles in vacuum afforded a brown powder that was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) before filtration and concentration until 1-2 mL. The complex was obtained as a red brown powder by washing with cold hexane (3\*20 mL) and dried under vacuum (435 mg, 79% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 15.89 (s, 1H, Ru=CH), 8.45 (d, 2H, *m*-CH Ar), 7.55-7.42 (m, 2H, *p*-CH Ar), 7.34 (m, 6H, CH Ar), 6.77 (d, 1H, *o*-CH Ar), 4.64 (sept, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.4 (sept, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.93 (d, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 2.69 (q, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2 (d, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 1.65 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.1 (d,

3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.72 (t, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 289.61 (Ru=CH), 268.66 (NCC), 156.63, 150.82, 149.6, 149.26, 143.58, 138.05, 136.16, 130.38, 129.29, 129.21, 103.55, 96.28, 76.43, 73.91, 63.16, 49.25, 44.83, 36.24, 35.43, 32.28, 30.25, 29.2, 28.6, 28.08, 27.75, 27.34, 27.19, 27, 26.85, 24.6, 24.51, 22.6.

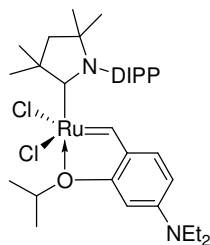
HRMS (FT-ICR) EI+ (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) m/z: 777.23 [M+K], 738.26 [M], 703.29 [M-Cl], 667.32 [M-HCl<sub>2</sub>], 348.26 [L26].

### One pot synthesis of C89

203 mg of iminium salt **L23** (0.48 mmol) and 3 equivalents of KHMDS (290 mg, 1.45 mmol) in THF (15 mL) were stirred overnight at room temperature. The reaction solution was concentrated under vacuum. The carbene was extracted with cyclohexane (20 mL) and the solvent was removed under vacuum. Then, 67.8 mg of **L27** (0.27 mmol) in dichloromethane (10 mL) was added to 200 mg of **C5** (0.24 mmol) and 24 mg of copper chloride (0.24 mmol). After stirring at 40°C for two hours, the reaction solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. The brown residue was dissolved in toluene (10 mL). The resulting solution was added via cannula to the schlenk containing the free carbene. The mixture was stirred for 10 hours and filtered. The volatiles were removed under vacuum and the residue was washed with cold hexane (3\*5 mL). 162 mg of **C89** were obtained (90% yield).

### Alternative synthesis

#### *Dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-pyrrolidinylidene}* *(o-isopropoxy-p-diethylamino-phenylmethylene) ruthenium C88*



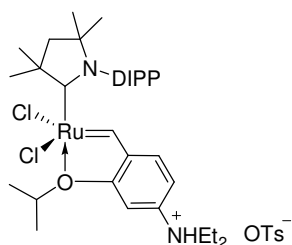
**C65** (501 mg, 0.83 mmol) and 5 equivalents of **L27** were placed in a tricol flask and dissolved in toluene (20 mL). The flask was then connected to a condenser and an ethylene line. The reaction mixture was heated at 80°C with ethylene bubbling until complete disappearance of the initial complex is observed by <sup>1</sup>H NMR. The solvent was evaporated under vacuum, the residue was washed with hexane (3\*20 mL). The resulting green precipitate was filtered and dried under vacuum to afford the catalyst as a green solid (420 mg, 75%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 15.84 (s, 1H, Ru=CH), 7.43 (m, 1H, *p*-CH Ar), 7.33 (m, 2H, *m*-CH Ar), 6.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, *o*-CH Ar), 5.89-5.83 (dd, *J* = 11, 2.6 Hz, 2H, *m*-CH Ar), 4.8



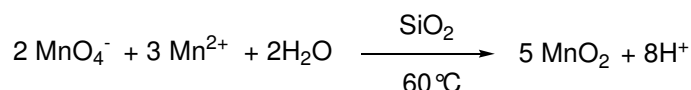
(sept,  $J = 6.1$  Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.33 (sept,  $J = 6.7$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.7 (q,  $J = 7$  Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.74 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.87 (s, NCCH<sub>2</sub>, 2H), 1.86 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (s, 6H, NCC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.75 (t, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 287.06 (Ru=CH), 271.02 (NCC), 156.5, 154.9, 152.2, 150.6, 150.3, 149.4, 148.3, 137.8, 135.89, 129.3, 126.1, 125.8, 103.7, 96.3, 76.8 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 74.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.2, 51.7 (NCCH<sub>2</sub>), 44.9 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.8, 29.3, 28.8, 27.3, 24.5, 22.3, 12.5 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**Dichloride-{1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-pyrrolidinylidene} (o-isopropoxy-p-diethylammonium-phenylmethylene) tosylate ruthenium C90**

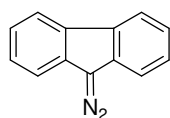


42.8 mg of PTSA.H<sub>2</sub>O (0.22 mmol) was added to a solution of complex **C88** (150 mg, 0.22 mmol) in dichloromethane (12 mL). The initially red brown reaction mixture becomes rapidly green. This mixture was stirred for 30 min then evaporated under vacuum. The green residue was washed with hexane and dried under vacuum to afford **C90** as a green solid (169 mg, 90%).

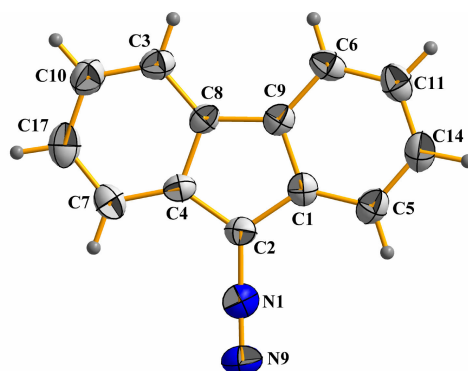
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 16.27 (s, 1H Ru=CH), 12.20 (br s, 1H NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.72 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, CH Ar), 7.64 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, *p*-CH Ar), 7.47 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, CH Ar), 7.43 (s, 1H, CH Ar), 7.20 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, CH Ar), 6.97 (s, 2H, CH Ar), 5.15 (sept,  $J = 6.1$  Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.63 (br s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.36 (br s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.95 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 2H, NCCH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 6H, NCC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6H, NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.64 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 288.3 (Ru=CH), 265.5 (NCC), 153.7, 148.6, 142.8, 140.7, 136.8, 130.0, 129.2, 126.2, 124.6, 78.7 (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 77.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.5, 51.7 (NCCH<sub>2</sub>), 30.0 (NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.3, 28.7, 26.6, 24.4, 22.1, 21.4, 10.5 (NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). HRMS (FT-ICR) EI+ (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) m/z: 676.249 [M-(HOTs+H)] EI- (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) m/z: 171.01 [OTs].

**Manganese oxide on silica L44**

To a solution of  $\text{KMnO}_4$  (3.79 g, 24 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (60 mL) was added silica gel (60.4 g Merck, 70-230 mesh) and  $\text{H}_2\text{O}$  was evaporated at  $60^\circ\text{C}$  under reduced pressure. The resulting brown powder was added to a vigorously stirred solution of  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{-}5\text{H}_2\text{O}$  (9.32 g) in  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) and the mixture was stirred for 1h. The dark brown solid was filtered, washed with  $\text{H}_2\text{O}$ , and dried at  $60^\circ\text{C}$  in vacuo (47 g).

**9-diazofluorene L29**

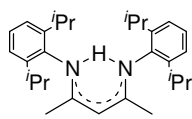
Fluorenone hydrazone (4 g, 20 mmol) was dissolved in dry ether (60 mL). To the orange solution were added anhydrous sodium sulphate (1 g, 7.3 mmol) and 1 mL of a freshly prepared, concentrated solution of potassium hydroxide in ethanol. Then, mercuric oxide (15 g, 69.4 mmol) was added and the mixture was stirred 6h in the dark. The red solution was filtered; the residue was washed with ether. The washing were combined with the ethereal solution which was then concentrated under reduce pressure. Red needles were obtained (2.89 g, 73% yield).



**Figure 1** : ORTEP diagram of a molecule of **L29** with the thermal ellipsoids at the 30% probability level.

$\text{mp}_{\text{exp}}$ :  $96^\circ\text{C}$  ( $94\text{-}95^\circ\text{C}^1$ ). IR:  $2049 \text{ cm}^{-1}$  (C=N). GC-MS m/z: 328 [(**L29**)<sub>2</sub>-N<sub>4</sub>].

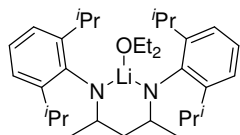
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.73-7.7 (dm, 2H, H<sub>7</sub>, H<sub>5</sub>), 7.13-7.1 (dm, 2H, H<sub>17</sub>, H<sub>10</sub>), 7.-7.1 (dt, 2H, H<sub>14</sub>, H<sub>11</sub>), 7.04-6.93 (dt, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 141.87 (C<sub>2</sub>), 141.5, 138.78, 133.35, 131.9, 129.38, 127.15, 124.75, 121.21, 120.19, 119.61.

***β*-diimine L37**

Concentrated HCl (4 mL, 48 mmol) was added to a solution of 2,4-pentanedione (5 mL, 49 mmol) and 2,6-diisopropylaniline (21.2 mL, 110 mmol) in ethanol (200 mL). The pinkish reaction mixture was heated at reflux for 3 days and then concentrated to a brown residue. The crude product was dissolved in methylene chloride (75 mL) then a saturated solution of sodium carbonate (60g in 200 mL H<sub>2</sub>O) was added. After stirring vigorously for 15 minutes, the organic layer was extracted. Evaporation of solvent and recrystallization from methanol afforded **L37** as a white crystalline solid (14.41 g, 71% yield).

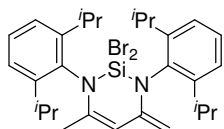
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 12.47 (br s, 1H, NH), 7.14 (m, 6H, 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.89 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 3.32 (sept, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.67 (s, 6H, α-CH<sub>3</sub>), 1.22 (d, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (d, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 161.54 (C<sub>α</sub>), 142.81 (*ipso*-C), 141.28 (*o*-C), 125.88 (*p*-C), 123.61 (*m*-C), 94.3 (C<sub>β</sub>), 28.66, 24.51, 23.46 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.8 (α-CH<sub>3</sub>).

GC-MS m/z: 418.34 (calc. 418.335).

***Lithien β*-diketiminato L38**

A solution of methyllithium (17 mL, 1.26 M in diethyl ether) was added dropwise to a stirred solution of **L37** (10g, 23.9 mmol) in n-hexane (48 mL) at -78°C. The yellow reaction mixture was warmed to room temperature and was stirred for 4 h. After filtration, the filtrate was concentrated. Storage of the filtrate overnight, at -78°C, afforded colorless crystals of **L38** (11.6 g, 97%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.19-7.07 (m, 6H, 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.02 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 3.46-3.32 (sept, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81-2.74 (q, 4H, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.91 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.48 (t, 6H, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 163.91, 149.88 (NC-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 140.91, 123.39, 123.12 (CH); 93.03 (C<sub>β</sub>), 63.55 (O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.15 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.31, 23.82, 23.45 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.54 (O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

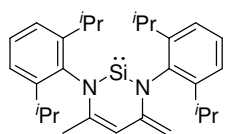
***Silyl dibromide L39***

To a cooled (-60°C) solution of compound **L38** (1.22 g, 2.44 mmol) and N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (0.37 mL, 2.44 mmol) in diethyl

ether (14.3 mL) was dropwise added SiBr<sub>4</sub> (0.3 mL, 2.44 mmol) with stirring. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. Volatiles were removed in vacuo and the residue extracted with n-hexane (35.7 mL). Filtration and subsequent concentration afforded, after 24 h of cooling at -30°C, yellow crystals of **L39** (1.07 g, 73% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.3-7.21 (m, 6H, 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.5 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 4.07 (s, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 3.84 (sept, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.55 (sept, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.44 (s, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 1.5 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 1.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 149.1 (NC-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.93, 146.43, 140.5, 136.06, 133.96, 129.11, 128.7, 125.55, 124.81; 108.79 (C<sub>β</sub>); 90.78 (NCCH<sub>2</sub>); 29.14, 28.99 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 26.31, 25.54, 24.77, 24.51 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21.65 (NCCH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H} NMR (79.46 MHz): -53.

### Silylene L36



A cooled (-60°C) solution of **L38** (674 mg, 1.1 mmol) in THF (9.5 mL) was transferred in a cooled (-60°C) schlenk containing KC<sub>8</sub> (392 mg, 2.9 mmol). After 3 h stirring at -60°C, the reaction mixture was warmed to room temperature. Volatiles were removed in vacuo and the dark residue extracted with n-hexane (20 mL). Filtration and subsequent concentration afforded, after 5 h at -50°C, yellow crystals of **L36** (391 mg, 79% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.22-6.98 (m, 6H, 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.4 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 3.88 (s, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 3.62 (sept, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.44 (sept, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.28 (s, 1H, NCCH<sub>2</sub>), 1.31 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 147.9 (NC-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.8, 139.5, 137.3, 137.2, 128.5, 124.7, 124.1, 108.5 (C<sub>β</sub>); 85.2 (NCCH<sub>2</sub>); 28.6, 28.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 25.4, 25.3, 24.6, 23.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21.4 (NCCH<sub>3</sub>).

### **III Crystallographic data and structure refinement details**

A suitable crystal was mounted on a Nonius KappaCCD diffractometer using Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Intensities were collected at 295, 208 and 120K by means of the COLLECT software<sup>2</sup>. Reflection indexing, Lorentz-polarization correction, peak integration, and background determination were carried out with DENZO<sup>3</sup>. Frame scaling and unit-cell parameters refinement were made with SCALEPACK<sup>3</sup>. An analytical absorption correction was applied using the modeled faces of the crystal<sup>4</sup>. The structures were solved by direct methods with SIR97<sup>5</sup>. The remaining non-hydrogen atoms were located by successive difference Fourier map analyses. H-atoms were placed geometrically and included in the refinement using soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C-H in the range 0.93-0.98  $\text{\AA}$  and O-H = 0.82  $\text{\AA}$ ) and isotropic atomic displacement parameters ( $U(\text{H})$  in the range 1.2-1.5 times  $U_{\text{eq}}$  of the adjacent atom). In the last cycles of the refinement, the hydrogen atoms were refined using a riding mode. The structure refinement was carried out with CRYSTALS.21.

## EXPERIMENTAL SECTION

Compound	<b>C81</b>	<b>C89</b>	<b>C88</b>	<b>C90</b>
Formula	$C_{35}H_{44}Cl_2NORu$	$C_{39}H_{54}Cl_2N_2ORu$	$C_{34}H_{52}Cl_2N_2ORu$	$C_{34}H_{53}Cl_2N_2ORu \cdot C_7H_7O_3S$
Formula weight	666.72	738.85	676.78	848.98
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P12_1/n1$	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	9.4526(2)	9.9220 (10)	13.6527 (7)	15.1095 (3)
$b$ (Å)	17.4474(3)	10.7100 (10)	14.2599 (7)	10.5586 (2)
$c$ (Å)	19.7965(5)	19.256 (2)	17.9830 (10)	27.7712 (6)
$\alpha$ (°)		83.876 (8)		
$\beta$ (°)	98.9298 (11)	88.147 (8)	102.040 (5)	91.340 (2)
$\gamma$ (°)		68.777 (9)		
Volume (Å <sup>3</sup> )	3225.33 (12)	1896.5 (3)	3424.0 (3)	4429.27 (15)
Z	4	2	4	4
Density <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.373	1.294	1.313	1.273
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.68	0.59	0.64	0.56
F(000)	1388	776	1424	1784
Crystal size (mm)		0.14 × 0.03 × 0.02	0.21 × 0.16 × 0.12	0.12 × 0.06 × 0.05
<b>Data collection</b>				
Temperature (K)	150	293	293	293
Theta min - max		2.6 – 26.7	2.7 - 29.2	2.7 – 29.2
Index ranges [h, k, l]	-12/12, -22/20, -26/26	-11/12, -9/12, -23/23	-18/18, -19/19, -24/23	-18/20, -14/11, -37/35
Tot., Uniq. Data, R(int)	14868, 7678, 0.035	11261, 1599, 0	32979, 8364, 0.049	42041, 10641, 0.032
Observed. Refl. [I>2 $\sigma$ (I)]	6118	2399	6038	7465
<b>Refinement</b>				
Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>				
Data / restraints / parameters	7658 / 0 / 361	6236 / 1 / 406	8345 / 23 / 379	10615 / / 460
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.95	0.88	0.99	0.90
R[I>2 $\sigma$ (I)]	0.068	0.072	0.037	0.042
wR2[I>2 $\sigma$ (I)]	0.178	0.232	0.105	0.084
Largest diff. peak and hole	4.76 and -2.97 e.Å <sup>-3</sup>	1.64 and -1.28 e.Å <sup>-3</sup>	0.98 and -0.84 e.Å <sup>-3</sup>	0.74 and -1.17 e.Å <sup>-3</sup>

Compound	<b>C87</b>	<b>L29</b>
Formula	$C_{32}H_{54}Cl_2NOPRu$	$C_{13}H_8N_2$
Formula weight	671.73	192.22
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1$
$a$ (Å)	10.4995 (4)	10.98
$b$ (Å)	16.6280 (10)	5.52
$c$ (Å)	19.8800 (10)	16.38
$\alpha$ (°)	75.071 (5)	
$\beta$ (°)	86.996 (4)	94.06
$\gamma$ (°)	88.182 (4)	
Volume (Å <sup>3</sup> )	3348.4 (3)	990.80927 (7)
$Z$	4	4
Density <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.332	1.289
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.70	0.08
F(000)	1416	400
Crystal size	0.09 × 0.08 × 0.02	
<b>Data collection</b>		
Temperature (K)	293	293
Theta min - max	2.7 – 29.2	3.7 – 29.5
Index ranges [h, k, l]	-12/13, -7/20, -14/25	-14/9, -5/5, -21/6
Tot., Uniq. Data, R(int)	9660, 7931, 0.035	1938, 1343, 0.026
Observed. Refl. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5042	729
<b>Refinement</b> Full-matrix least-squares on $F^2$		
Data / restraints / parameters	7912 / 26 / 685	1340 / 19 / 272
Goodness-of-fit on $F^2$	0.81	0.87
R[ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.041	0.034
wR2[ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.086	0.089
Largest diff. peak and hole	1.04 and -0.59 e.Å <sup>-3</sup>	

#### **IV Ethenolysis of methyl oleate (batch reaction procedure)**

All catalytic reactions were carried out in a magnetically stirred (~ 1600 rpm) 50 mL stainless steel autoclave.

The evacuated reactor was heated to 23°C. Methyl oleate and dodecane were degassed by freeze pumping thaw prior to use. 19. 25 mL of a solution containing methyl oleate (1.15 mL, 3.3 mmol), dodecane (0.25 mL, 1.1 mmol, internal standard) and docosane (80 mg, 0.25 mmol, internal standard) in toluene (20 mL) was charged in the autoclave. The ruthenium catalyst was then dissolved in toluene (10 mL). 2 mL of the catalyst solution (0.1 % mol Ru) was introduced in one portion to the reactor.

The reactor was pressurized to the desire pressure during 1 min and heated via computerized temperature controller to the desire temperature. The reaction was monitored by sampling via a shutoff valve through a tube inserted into the reaction mixture. The sample was quenched with excess butyl vinyl ether.

After 1.5 h, the autoclave was cooled down at room temperature. At t = 2h, the reaction mixture was collected in a recipient containing butyl vinyl ether.

Aliquot of liquid effluent was filtered on celite then analyzed through gas chromatography.

Conversions and selectivity were determined on an Agilent Technologies 6890 Plus instrument using a BPX70 column (50 m x 0.32 x 0.25 µm film thickness) and a flame ionization detector (FID).

The following conditions were used: inlet temperature of 280°C and detector temperature of 300°C were used with the following temperature ramp (39 min):

Starting temperature, 80°C; ramp rate 1, 3°C/min to 100°C ; ramp rate 2, 5°C/min to 150°C ; ramp 3, 10°C/min to 220 °C ; hold time 1, 15 min.

Catalytic runs were performed for 2h at 50°C, 10 bar ethylene in 21.5 mL of toluene, 0.13% mol Ru (unless otherwise stated).



**V Self-metathesis of methyl oleate (representative procedure)**

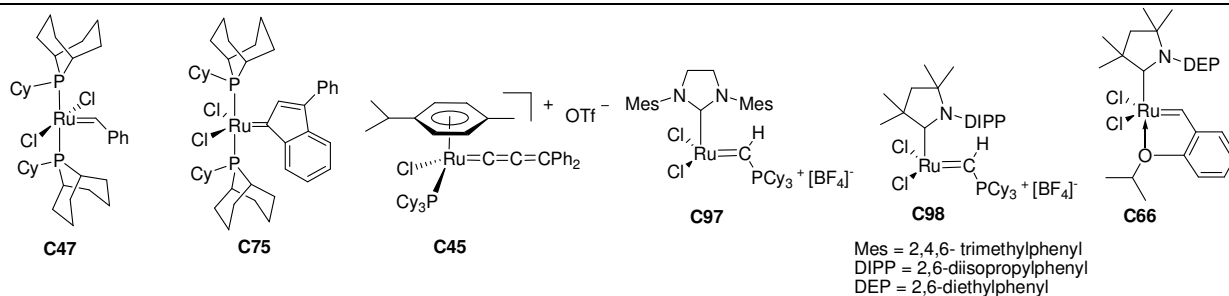
A 50 mL two-necked round bottom flask was fitted with a reflux condenser, and connected to argon. Methyl oleate (3.5 mmol) which was degassed before use by freeze pumping thaw was added to the reaction vessel and the reaction was heated to the desired temperature. 2 mL of catalyst solution (3.5 mmol in toluene) was then added. At the end of the reaction (t=2h), excess of butyl vinyl ether was introduced. After cool down the flask at room temperature, 0.25 mL of dodecane (1.1 mmol, internal standard) was added. Aliquot of the liquid was filtered and analyzed by gas chromatography.

**VI Appendix****Appendix A: Ethenolysis of methyl oleate, literature data****Appendix B: Summary of synthesized complexes****Appendix C: RMN <sup>1</sup>H spectrum of complex C76**

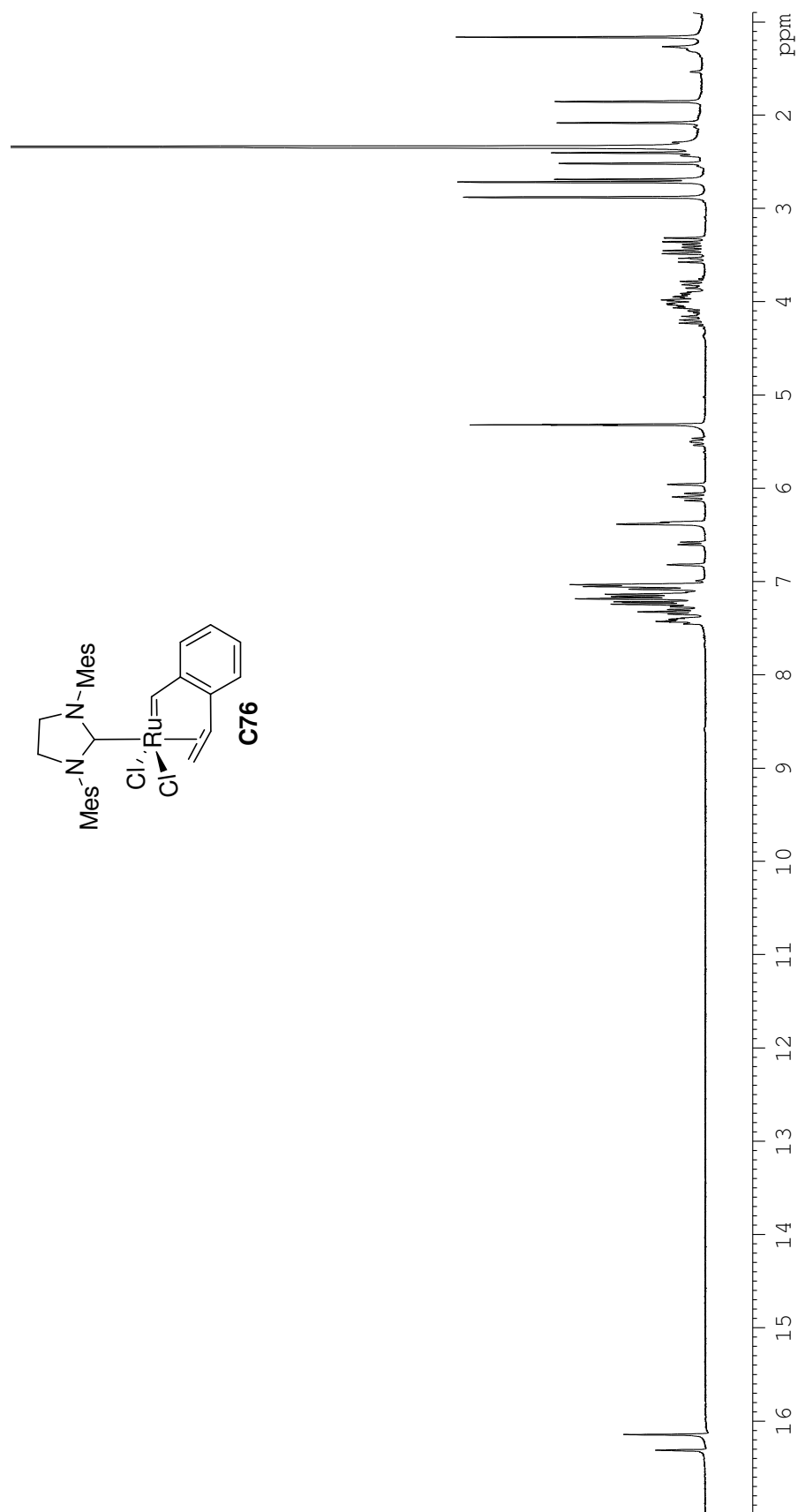
## Appendix A: Ethenolysis of methyl oleate, literature data

Ref.	Catalysts	Conditions	metal /substrat	Conversion (%)	Selectivity (%)	TON
6	WCl <sub>6</sub> -Me <sub>4</sub> Sn	2 bar, 70°C, 20h	50	57		
6	WCl <sub>6</sub> -Me <sub>4</sub> Sn	2 bar, 20°C, 20h	50	67	63	
6	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 bar, 70°C, 20h	50	68	57	
7	WCl <sub>6</sub> -Me <sub>4</sub> Sn	50 bar, 5h	1/20	66	97	
7	WCl <sub>6</sub> -Me <sub>4</sub> Sn	2 bar, 5h	1/20	62	76	
7	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 bar, 5h	1/20	91	99	
7	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 bar, 5h	1/20	84	87	
8	RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CH- CH=CPh <sub>2</sub> ) <b>C2</b>	6.9 bar, 20°C, 12h	1/152	94	47.3	
9	RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CHPh) <b>C5</b>	10 bar, 50°C, 2h	1/4 000	58-74		2320- 2960
10	<b>C5</b>	10 bar, 60°C, 2h	1/3 333	14	91	4247
11	<b>C5</b>	4.1 bar, 30°C, 20h	1/ 100 000	18	95	15400
12	<b>C5</b>	4,1 bar, 30°C, 3h	1/4 500	48		
13	<b>C5</b>	10 bar, 40°C, 2h	1/10 000	58	93	5400
14	<b>C5</b>	10 bar, 60°C, 30 min	1/10 000	54	89	4800
15	<b>C5</b>	1 bar, 70°C, 3h30	1/40	45	91	
10	RuCl <sub>2</sub> (SIMes)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CHPh) <b>C9</b>	10 bar, 60°C, 2h	1/3 333	37	58	7153
13	<b>C9</b>	10 bar, 40°C, 2h	1/10 000	64	44	2800
14	<b>C9</b>	10 bar, 60°C, <15 min	1/10 000	64	44	2800
12	RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CH-O- <sup>i</sup> PrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <b>C15</b>	4,1 bar, 30°C, 3h	1/4 500	57		
13	<b>C15</b>	10 bar, 40°C, 30 min	1/10 000	51	94	4800
15	<b>C15</b>	1 bar, 70°C, 3h30	1/40	91	97	
15	<b>C15</b>	1 bar, 20°C, 1h	1/40	93	100	

Ref.	Catalysts	Conditions	metal /substrat	Conversion (%)	Selectivity (%)	TON
13	RuCl <sub>2</sub> (SIMes)(=CH-O- <sup>i</sup> PrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <b>C22</b>	10 bar, 60°C, 30 min	1/10 000	60	33	2000
10	RuCl <sub>2</sub> (Cy-phoban) <sub>2</sub> (=CHPh) <b>C47</b>	10 bar, 60°C, 2h	1/3 333	43	98	14047
16	<b>C47</b>	10 bar, 55°C,	1/3 333	36		
17	RuCl <sub>2</sub> (Cy-phoban) <sub>2</sub> (3-Ph-indenylidene) <b>C75</b>	10 bar, 50°C, 2h	1/20 000	64	97	12450
14	RuCl <sub>2</sub> (SIMes)(py) <sub>2</sub> (=CHPh) <b>C72</b>	10 bar, 40°C, 15 min	1/10 000	50		329
15	RuCl <sub>2</sub> PCy <sub>3</sub> (p-cymene)(=C=C=CPh <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> OTf. <b>C45</b>	1 bar, 70°C, 3h30	1/40	25	78	
15	0.5 RuCl <sub>2</sub> (p-cymene) + SIMesH.Cl + Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 bar, 70°C, 3h30	1/40	97	37	
14	RuCl <sub>2</sub> (SIMes)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CH-PCy <sub>3</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <b>C97</b>	10 bar, 60°C, 4h	1/10 000	77	66	5200
14	<b>C97</b>	10 bar, 40°C, 20h	1/10 000	71	59	4200
14	RuCl <sub>2</sub> ( <b>L2</b> )(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CH-PCy <sub>3</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) <b>C98</b>	10 bar, 40°C, 22h	1/10 000	60	90	5440
13	RuCl <sub>2</sub> ( <b>L2</b> )(=CH-O <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <b>C65</b>	10 bar, 40°C, 22h	1/10 000	61	92	5600
13	<b>C65</b>	10 bar, 40°C, 20h	1/20 000	61	93	11400
13	RuCl <sub>2</sub> ( <b>L3</b> )(=CH-O <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <b>C67</b>	10 bar, 40°C, 6h	1/10 000	46	94	4200
14	RuCl <sub>2</sub> (CAAC)(=CH-O <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <b>C66</b>	10 bar, 40°C, <30min	1/10 000	73	73	5300
14	<b>C66</b>	10 bar, 40°C, <30min	1/100 000	42	83	35000



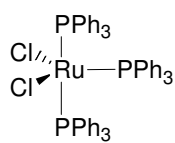
**Appendix B: Summary of synthesized complexes**

Appendix C: RMN  $^1\text{H}$  spectrum of complex **C76**RMN  $^1\text{H}$  spectrum of catalyst **C76** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

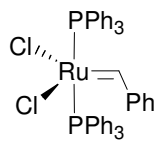
## **VIIReferences**

1. Schönberg, A., Awad, I. W., Latif, N. *J. Chem. Soc.* **1951**, 305, 1368
2. Nonius, B. V. *COLLECT*, Nonius: Delft, The Netherlands, 1997-2001
3. Otwinowski, Z., Minor, W., Carter, C. W., Jr., and Sweet, R. M., *Methods in Enzymology*, Ed Academic press: New York, **1997**
4. De Meulenaar, J. and Tompa, H. *Acta Crystallogr.* **1965**, A19, 1014
5. Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M. et al. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115
6. Mol, J. C., Bosma, R. H. A., Van den Aardweg, F. *J. C. S. Chem. Comm.* **1981**, 813, 1132
7. Mol, J. C. and Boelhouwer, C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 425
8. Grubbs, R. H., Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Hillmyer, M. A., Fu, G. C. (California Institute of Technology), **1996**, WO 04289
9. Warwel, S., Brüse, F., Demes, C., Kunz, M., Rüschen-Klaas, M. *Chemosphere* **2001**, 43, 39
10. Forman, G. S., McConnell, A. E., Hanton, M. J. et al. *Organometallics* **2004**, 23, 4824
11. Burdett, K. A., Harris, L. D., Margl, B. R. et al. *Organometallics* **2004**, 23, 2027
12. Newman, T. H., Rand, C. L., Burdett, K. A. et al. **2005**, US 0070750
13. Anderson, D. R., Ung, T., Mkrtumyan, G. et al. *Organometallics* **2008**, 27, 563
14. Schrodi, Y., Ung, T., Vargas, A. et al. *Clean* **2008**, 36, 669
15. Thurier, C., Fischmeister, C., Bruneau, C., Olivier-Bourbigou, H., Dixneuf, P. H. *ChemSusChem* **2008**, 1, 118
16. Winde, R., Karch, R. W., Rivas-Naas, A. et al. (Sasol Technology (UK) Limited), **2007**, WO 010453 A2
17. Forman, G. S., Bellabarba, R. M., Tooze, R. P. et al. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5513

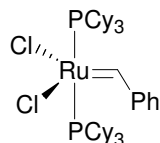
## Appendix B: Summary of synthesized complexes



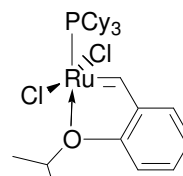
**C3**



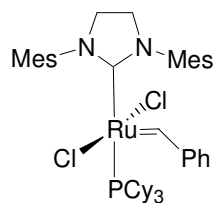
**C4**



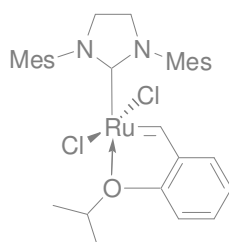
**C5**



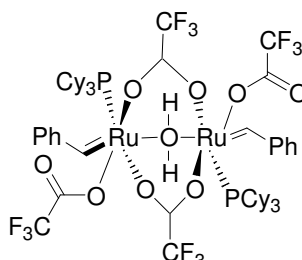
**C15**



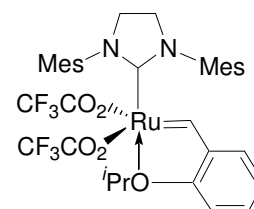
**C9**



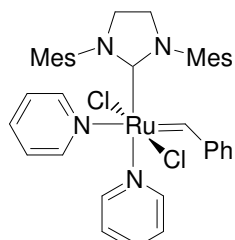
**C22**



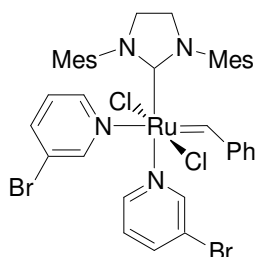
**C43**



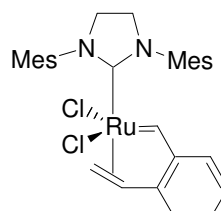
**C44**



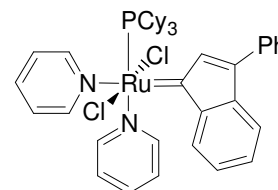
**C72**



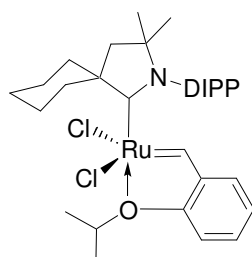
**C73**



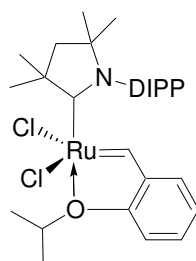
**C76**



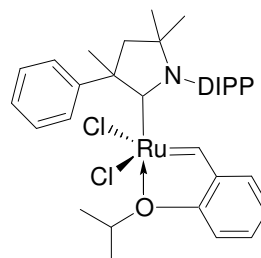
**C80**



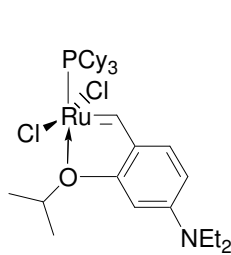
**C67**



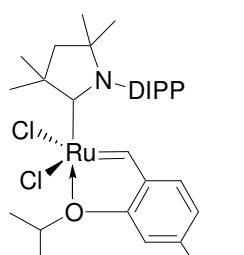
**C65**



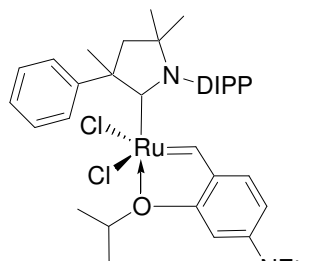
**C81**



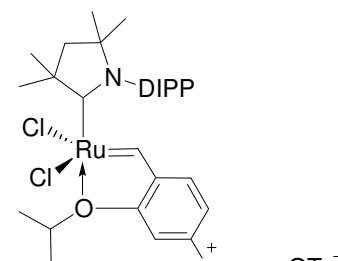
**C87**



**C88**



**C89**



**C90**

Mes = 2,4,6-trimethylphenyl

DIPP = 2,6-diisopropylphenyl