

N° d'ordre : 744

50376  
1987  
177

50376  
1987  
177

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Michèle PETIT

Docteur 3ème Cycle

Maître Assistant à l'I.U.T. de Lille

## **ELECTROCHIMIE ET CATALYSE DE COORDINATION METATHÈSE DES ALCÈNES, DES ALCYNES. DIMERISATION REDUCTRICE DES DERIVES CARBONYLES**

Soutenue le 18 Septembre 1987 devant la Commission d'Examen :

MM.	J.M.	BASSET	Président
	H.	ARZOUMANIAN	Rapporteurs
	A.	MORTREUX	
	G.	PEIFFER	
	F.	PETIT	Examineurs
	M.	WOZNIAK	

*A Florence et Hélène*

*A Francis*

*A ma famille*

*En hommage et reconnaissance à*

*Messieurs les Professeurs F.PETIT et A.MORTREUX*

*qui ont inspiré et orienté ce travail.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée Unité associée au C.N.R.S. n° 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur F.PETIT, Professeur à l'Université de LILLE I.*

*Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail, ainsi que pour l'aide efficace qu'il m'a toujours apportée tant au cours de la réalisation expérimentale que lors de la rédaction de ce mémoire.*

*Monsieur J.M BASSET, Directeur de Recherche au C.N.R.S à l'Institut de Catalyse de Lyon, me fait l'honneur de bien vouloir accepter la présidence de ce Jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance ainsi que pour l'aide qu'il nous a apportée sur le plan de la Chimie des carbènes.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur H. ARZOUMANIAN, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à l'Université d'Aix-Marseille III, qui a aimablement accepté de participer à ce Jury.*

*Je suis très honorée de la présence de Monsieur G.PEIFFER, Professeur à l'Université d'Aix Marseille III, et lui suis très reconnaissante d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, qui a suivi personnellement ces recherches. Qu'il soit assuré de toute mon amitié pour l'aide permanente et les nombreux conseils qu'il a su me prodiguer tout au long de cette thèse.*

*Monsieur WOZNIAK, Professeur à l'Université de Lille I, a bien voulu siéger à ce Jury. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.*

*Une partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec Madame S.BAGES. Je tiens à la remercier pour son aide dans la réalisation des spectres RMN ainsi que Monsieur A. BRAY, post Doctorant C.N.R.S. au laboratoire.*



*Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Madame C. MELIET et à Monsieur MOUCHEL qui ont assuré avec compétence les analyses spectroscopiques de ce travail.*

*Que tous les chercheurs et les membres de l'équipe de Monsieur F. PETIT et Monsieur A. MORTREUX trouvent ici un témoignage de ma sympathie.*

*Je remercie tout particulièrement Madame M. ROUSSEAU qui s'est chargée avec beaucoup de patience et d'efficacité de la dactylographie de cette thèse.*

*Mes remerciements vont aussi au personnel de l'imprimerie de l'I.U.T "A" de Lille qui, par sa gentillesse a permis le tirage de ce mémoire.*



## SOMMAIRE

Pages

A - INTRODUCTION	2
B - PROTOCOLE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
1 - Solvants et Réactifs	7
2 - Rampe et réacteurs	9
3 - Polarographie	11
4 - Voltampérométrie cyclique	13
5 - Coulométrie	14
6 - Analyses et exploitation des résultats	18
C - METATHESE ET DIMERISATION REDUCTRICE	
<u>PARTIE I : METATHESE DES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES</u>	
1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	22
1 - Les substrats	22
2 - Les systèmes catalytiques	23
3 - Le mécanisme	25
4 - Applications	34
2 - METATHESE ELECTROCATALYTIQUE DES OLEFINES	37
1 - Etude voltampérométrique	38
1.2 : du couple " $WC1_6-CH_2Cl_2$ "	38
2.2 : du couple " $WC1_6-CH_2ClCH_2Cl$ "	40
2 - Electrocatalyse du pentène-2	40
2.1 : à l'aide du couple " $WC1_6-CH_2Cl_2$ "	40
2.2 : à l'aide du couple " $WC1_6-CH_2ClCH_2Cl$ "	46
2.3 : bilan	47
3 - Identification des espèces actives	47
3.1 : à l'aide des produits de coulométrie	47
3.2 : à l'aide des produits de métathèse	50
3.3 : par spectroscopie RMN	52
3 - CONCLUSION	56



PARTIE II : COUPLAGE REDUCTEUR DES ALDEHYDES ET CETONES

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	57
1 - Couplage réducteur à l'aide de composés à base de titane	58
2 - Couplage réducteur à l'aide des composés du groupe VI B.	59
2 - DIMERISATION CHIMIQUE DU BENZALDEHYDE	62
1 - En une étape	62
2 - En deux étapes	64
3 - Optimisation du système $(WCl_6-LiAlH_4)-PhCHO$	65
3 - ELECTRODIMERISATION DU BENZALDEHYDE	67
1 - Influence du solvant	67
2 - Influence de l'anode	68
3 - Influence du potentiel cathodique imposé	70
4 - Autres facteurs d'influence	75
5 - Bilan et mécanisme	78
6 - Autres substrats	80
4 - ELECTRODIMERISATION DES NITRILES	82
5 - CONCLUSION	84

PARTIE III : DISPROPORTION DES ALCYNES

I - INTRODUCTION - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	85
1 - Catalyses à l'aide des systèmes "Mo"-PhOH	85
1.1 : Catalyseurs : caractéristiques et propriétés	85
1.2 : Mécanisme réactionnel	86
2 - Catalyses à l'aide des systèmes carbyniques	87
2.1 : Mécanisme à l'aide des complexes cyclobutadiène-métal	87
2.2 : Mécanisme par métallacarbynes	89
2 - METATHESE CATALYTIQUE DU NONYNE-4	94
1 - Catalyses par des complexes du molybdène zérovalent	94
1.1 : Synthèse des complexes $Mo(CO)_{6-n}L_n$	94
1.2 : Métathèse du nonyne-4	95



	Pages
2 - Catalyses par les systèmes à base de molybdène non zérovalent	100
2.1 : Catalyse par $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	100
2.2 : Catalyse par $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$	110
a) préparation des complexes	111
b) catalyse du nonyne-4	111
2.3 : Catalyse par $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{OPh})_2$	114
a) préparation de $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{OPh})_2$	
b) catalyse du nonyne-4	
3 - ELECTROMETATHÈSE DU NONYNE-4	115
1 - Voltampérométries cycliques	115
1.1 : Du système $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$	
1.2 : Du système $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	
2 - Coulométries	116
3 - Bilan	117
4 - AUTRES ALCYNES	118
1 - Métathèse du paratolyphénylacétylène	118
2 - Métathèse des alcynes fonctionnalisés	118
2.1 : Rappel	
2.2 : Métathèse des substrats	
5 - RECHERCHE DU MÉCANISME	123
1 - Catalyses par $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ , $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$	123
1.1 : Identification des précurseurs catalytiques	123
1.2 : Identification des espèces actives	126
a) proposition	126
b) recherche des produits primaires	128
c) mécanismes proposés	129
- par métallacarbènes	129
- par métallacarbynes	134
1.3 : Métathèse du nonyne-4 catalysée par des systèmes à base de carbènes	136
2 - Catalyses par $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$	139



D - CONCLUSION GENERALE

140

E - PARTIE EXPERIMENTALE

142

F - BIBLIOGRAPHIE

149







La valorisation des hydrocarbures insaturés de faible masse moléculaire, souvent issus de la transformation des bruts pétroliers, est l'une des préoccupations actuelles de la pétrochimie.

L'application de la catalyse de coordination au problème de l'activation des hydrocarbures par le biais des réactions de carbonylation, d'oligomérisation, de polymérisation et d'acétoxylation des alcènes a déjà permis de progresser dans la bonne voie puisque de nombreux procédés industriels se sont développés au cours des dernières décennies.

Dans ce cadre, nous pouvons citer :

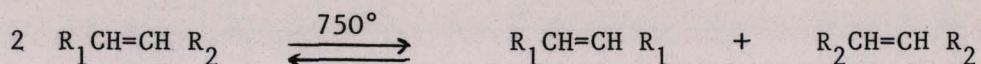
- l'hydroformylation des oléfines (Oxosynthèse)
- la synthèse de l'acétaldéhyde par oxydation de l'éthylène (Procédé Wacker ; catalyse  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}$ )
- la polymérisation du type "Ziegler-Natta" ainsi que la dimérisation des oléfines (Procédé Dimersol)

Parmi les autres possibilités de transformation, la réaction de métathèse a fait l'objet de la présente étude.

Cette réaction, mise en évidence en 1931 par Frohlich et Schneider<sup>(1)</sup> avec le propylène consiste en la rupture réversible de la liaison "C=C" et la recombinaison des fragments pour donner deux oléfines différentes par



redistribution statistique des fragments alkyldènes.



Banks et Bailey la catalysèrent en phase hétérogène en 1964 par utilisation de molybdène ou de tungstène hexacarbonyle déposé sur alumine<sup>(2)</sup>.

Trois ans plus tard, Calderon de la Good Year l'adapta à la phase homogène en trouvant la combinaison active  $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_2$ <sup>(3)</sup>.

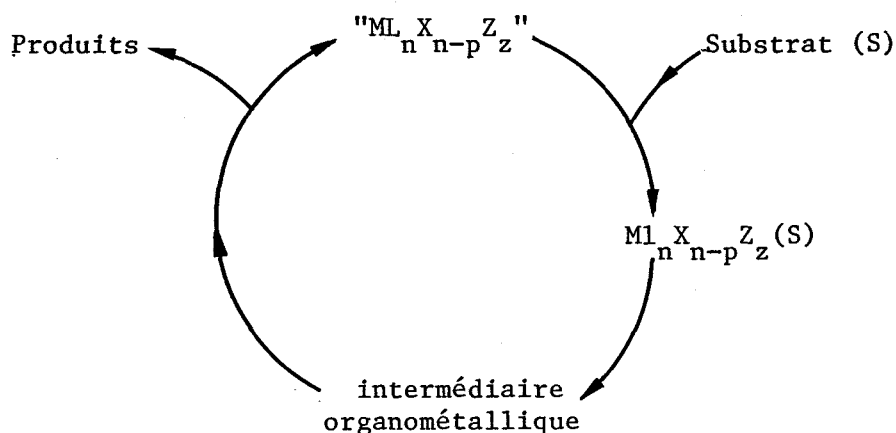
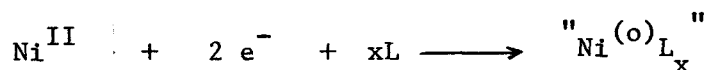
Depuis, de très nombreux systèmes catalytiques ont bien sûr été découverts. Le développement intensif des recherches a de plus permis d'étendre son domaine d'application aux polyoléfines, aux alcynes ainsi qu'aux hydrocarbures fonctionnalisés et de faire d'énormes progrès dans la compréhension du mécanisme de cette réaction.

De très bons articles de synthèse ont fait le point sur l'ensemble de ces questions. Parmi les revues les plus récentes, citons celles de J.J. Rooney<sup>(4)</sup>, R.H. Grubbs<sup>(5)</sup>, N. Calderon<sup>(6)</sup>, J. Otton<sup>(7)</sup> et R.L. Banks<sup>(8)(9)</sup>. On se doit de dire qu'en même temps des recherches intensives ont été menées sur le plan industriel et ont abouti à quelques réactions industrielles spectaculaires.

Compte tenu de l'expérience prise par la réaction de métathèse et de l'expérience que nous avons acquise en électrocatalyse de coordination nous avons par suite envisagé d'adapter les systèmes catalytiques classiques attendants dans l'espoir de bénéficier des nombreux avantages présentés par ce nouveau mode d'activation<sup>(10)</sup>. Pour cela, nous avons essayé d'électrogénérer sélectivement les espèces réputées être les plus actives ; notre souci majeur étant de les maîtriser après les avoir, si possible identifiées sans ambiguïté.

Pour atteindre l'objectif fixé nous avons fait appel à la coulométrie à potentiel cathodique imposé des complexes de métaux de transition du groupe VI plutôt qu'à la coulométrie à intensité constante ou à potentiel régulé utilisé par Lehmkuhl<sup>(11)</sup> lors d'électrocatalyses à base de nickel.

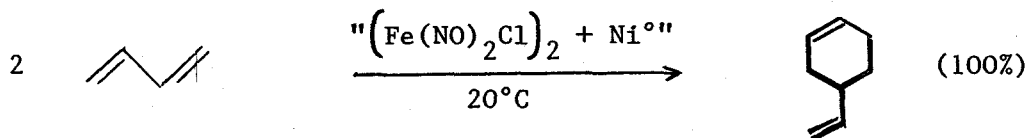




Quoique forts intéressants ces résultats restaient néanmoins d'une portée limitée vu la faible activité manifestée par ces catalyseurs électrogénérés comparée à celle de leurs homologues obtenus chimiquement par G.Wilke et Coll<sup>(12)</sup> dans l'oligomérisation du butadiène.

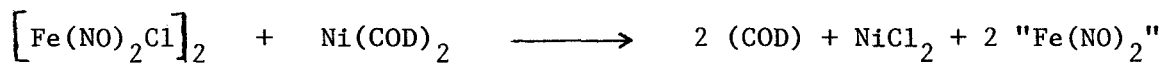


Ce n'est finalement qu'en 1978 que ce type de transposition prit réellement son essor par l'entremise de la synthèse sélective du vinyl-4 cyclohexène. F.Petit et Coll ont en effet montré que l'association " $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl})_2 + \text{Ni}^0(\text{COD}-1,5)$ " catalysait sélectivement et quantitativement la cyclodimérisation du butadiène<sup>(13)</sup>.

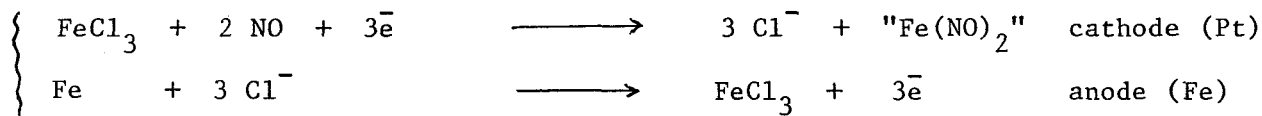


L'espèce active responsable de cette catalyse est " $\text{Fe}(\text{NO})_2$ ", entité à 14 électrons, isostère de " $\text{Ni}^0\text{L}_2$ ", issue d'une simple réaction d'oxydoréduc-

tion.

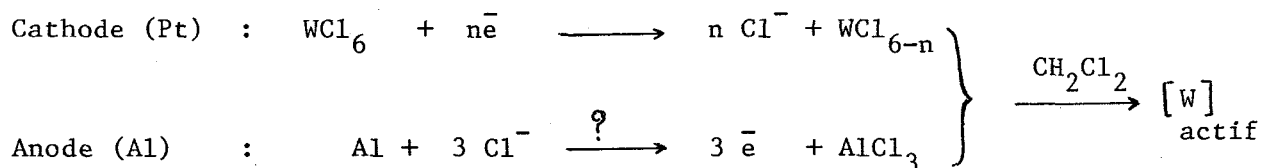


Les auteurs ont ensuite transposé cette catalyse chimique en "électrocatalyse". Pour cela, ils ont généré électrochimiquement "Fe(NO)<sub>2</sub>" par électrolyse à potentiel cathodique imposé du dimère du chlorure de dinitrosyl fer<sup>(14)</sup> ou du chlorure ferrique en présence du monoxyde d'azote<sup>(15)</sup> et ont ainsi réalisé la synthèse sélective du vinyl-4 cyclohexène<sup>(16)</sup>.

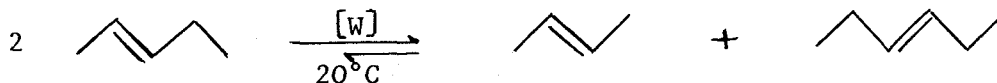


Suite à cette série de résultats positifs, la même adaptation "catalyse-électrocatalyse" méritait donc d'être appliquée à la réaction de métathèse des alcènes d'autant que certains résultats préliminaires, au demeurant fort encourageants, furent obtenus à partir de l'association  $\text{WCl}_6/\bar{e}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Al}$ <sup>(17)</sup>.

. Electrogénération du catalyseur



. Catalyse organique



Comme les quelques points restant à résoudre sur ces catalyses de métathèse concernent plus particulièrement la faible caractérisation des espèces actives, très instables et souvent présentes qu'à l'état de traces, il nous a

donc semblé intéressant de tenter de les stabiliser par la voie originale que constitue l'électrochimie.

Dans ce contexte, le rôle exact des acides de Lewis ajoutés volontairement ou formés au cours de la catalyse sera analysé, de même que celui du nombre d'oxydation du métal de transition. On essaiera par ailleurs d'en préciser si possible son environnement.

Les travaux faisant l'objet de cette thèse seront donc relatifs à l'étude de la métathèse catalytique et "électrocatalytique" des hydrocarbures insaturés (alcènes et alcynes) ainsi qu'à celle de la dimérisation réductrice stoechiométrique de certains dérivés carbonylés.

Le mémoire se divisera donc en trois parties :

Dans un premier chapitre, nous relaterons les travaux que nous avons effectués en électrométathèse catalytique des hydrocarbures éthyléniques après avoir rappelé ceux obtenus antérieurement par catalyse chimique.

La seconde partie portera sur une réinvestigation du couplage réducteur des aldéhydes et des cétones, réaction stoechiométrique conduisant à une électrosynthèse originale des oléfines.

Quant à la dernière partie, elle sera consacrée à l'étude de la disproportion des alcynes catalysée par les associations du type " [Mo] ou [W]"/ PhOH / C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>.

Ce mémoire contient en outre, certains rappels d'électrochimie, volontairement simplistes pour une bonne compréhension de cette nouvelle approche de la catalyse de coordination appliquée à la chimie organique.







## 1- SOLVANTS ET REACTIFS

### 1.1. LES SOLVANTS

#### a) aromatiques .....

Après déperoxydation sur une alumine basique Woelm surperactivée, les solvants apolaires tels que le benzène, le toluène sont mis à reflux sur hydrure de calcium sous azote, puis distillés juste avant les manipulations.

#### b) chlorés .....

Le dichlorométhane, le dichloro-1,2 éthane et le chlorobenzène sont d'abord percolés sur alumine, mis à reflux sur  $P_2O_5$  pendant plusieurs jours et distillés sous azote sur tamis moléculaire 4A ou anhydride phosphorique.

#### c) autres solvants .....

Le tétrahydrofurane, après déperoxydation sur une alumine neutre, est distillé sous azote sur sodium avant emploi.

La pyridine est distillée sur oxyde de baryum ou tamis moléculaire 4 Å sous azote.

Le carbonate de propylène (MERCK) est percolé deux fois sur alumine, bidistillé sur  $CaH_2$  sous azote et conservé (1 mois environ) sur tamis moléculaire.

### 1.2. LES GAZ

L'azote, l'éthylène (N 40), le propylène (N 20), le butène-2 (N 20) proviennent de l'Air Liquide et sont utilisés sans purification préalable.

L'argon (N 45), avant utilisation pour toutes les réactions de métathèse passe à travers une série de pièges.

### 1.3. LES REACTIFS

#### a) liquides .....

Le pentène-2 (FLUKA, pureté 95 %) est distillé sous pression normale à l'aide d'une colonne Nester Faust NFT 51 à bande tournante (80 plateaux, taux de reflux 200). L'hydrocarbure ainsi obtenu (pureté 99,8 %) est finalement distillé sur  $\text{LiAlH}_4$  et conservé sous azote dans un tube de Schlenk au frigidaire.

Le benzaldéhyde, après séchage sur du sulfate de magnésium anhydre, est distillé soigneusement sous vide.

Le phénol est distillé sous vide partiel ( $\text{Eb}_{22} = 84^\circ\text{C}$ )

Le nonane et le nonyne-4 sont distillés sous  $\text{N}_2$  sur  $\text{AlLiH}_4$  ou  $\text{CaH}_2$ .

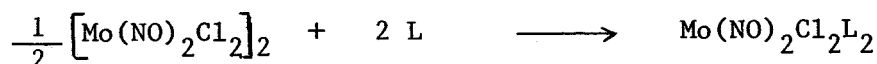
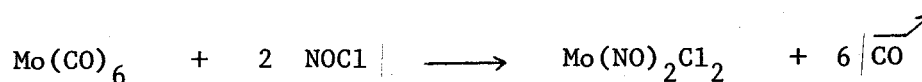
Les solutions d'alkylaluminium ( $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEtCl}_2$ ) sont préparées par dilution du produit commercial (SCHERING AG) dans du toluène de manière à obtenir une solution molaire qui sera conservée sous atmosphère inerte à  $-18^\circ\text{C}$  (durée de conservation : 1 à 2 mois maximum).

#### b) solides .....

L'hexachlorure de tungstène (VENTRON), le chlorure d'aluminium (MERCK) sont sublimés avant usage.

Vu sa stabilité,  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ , commercialisé par MERCK est utilisé sans purification ultérieure. Il est néanmoins stocké sous azote.

Les composés du type  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  ont été préparés comme suit :



L : sont des coordinats traditionnels (phosphines, phosphites...) MERCK ou FLUKA utilisés tels quels.

Les composés  $\text{Mo}(\text{CO})_x\text{L}_y$  ont été préparés par simple labilisation du monoxyde de carbone par le ligand L.

x = 2	y = 2	L : cyclohexadiène-1,3
x = 3	y = 1	L : cycloheptatriène-1,3,5
x = 3	y = 1	L : mésitylène
x = 4	y = 1	L : cyclooctadiène-1,5

#### 1.4. SELS DE FOND ET METAUX

Après recristallisation dans les solvants électrochimiques anhydres utilisés, les différents sels de fond employés ( $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ...) sont séchés sous vide primaire pendant 48 h.

Nous avons utilisé dans nos différentes cellules de coulométrie des anodes constituées par du métal de très haute pureté fourni par JOHNSON MATTHEY. Avant usage, ces électrodes solubles sont traitées comme suit :

- décapages rapides répétés dans l'acide chlorhydrique
- rinçages à l'eau distillée puis à l'acétone
- introduction rapide dans un tube de Schlenk pour dégazage sous vide et conservation sous argon.

## 2. RAMPE ET REACTEURS

### 2.1. RAMPE

Toutes les manipulations, préparation de catalyseur, charge de cellule ou de réacteur sont effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une "rampe" composée d'une ligne à vide et d'une ligne à azote (figure 1).

D'une façon générale, toute la verrerie utilisée pour la coulométrie et la métathèse doit être rigoureusement propre et sèche.

De plus, toutes les manipulations doivent s'effectuer rigoureusement sous azote, d'autant que toute trace d'impureté oxygénée telle que  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , peroxyde... inhibe l'activité du système catalytique.

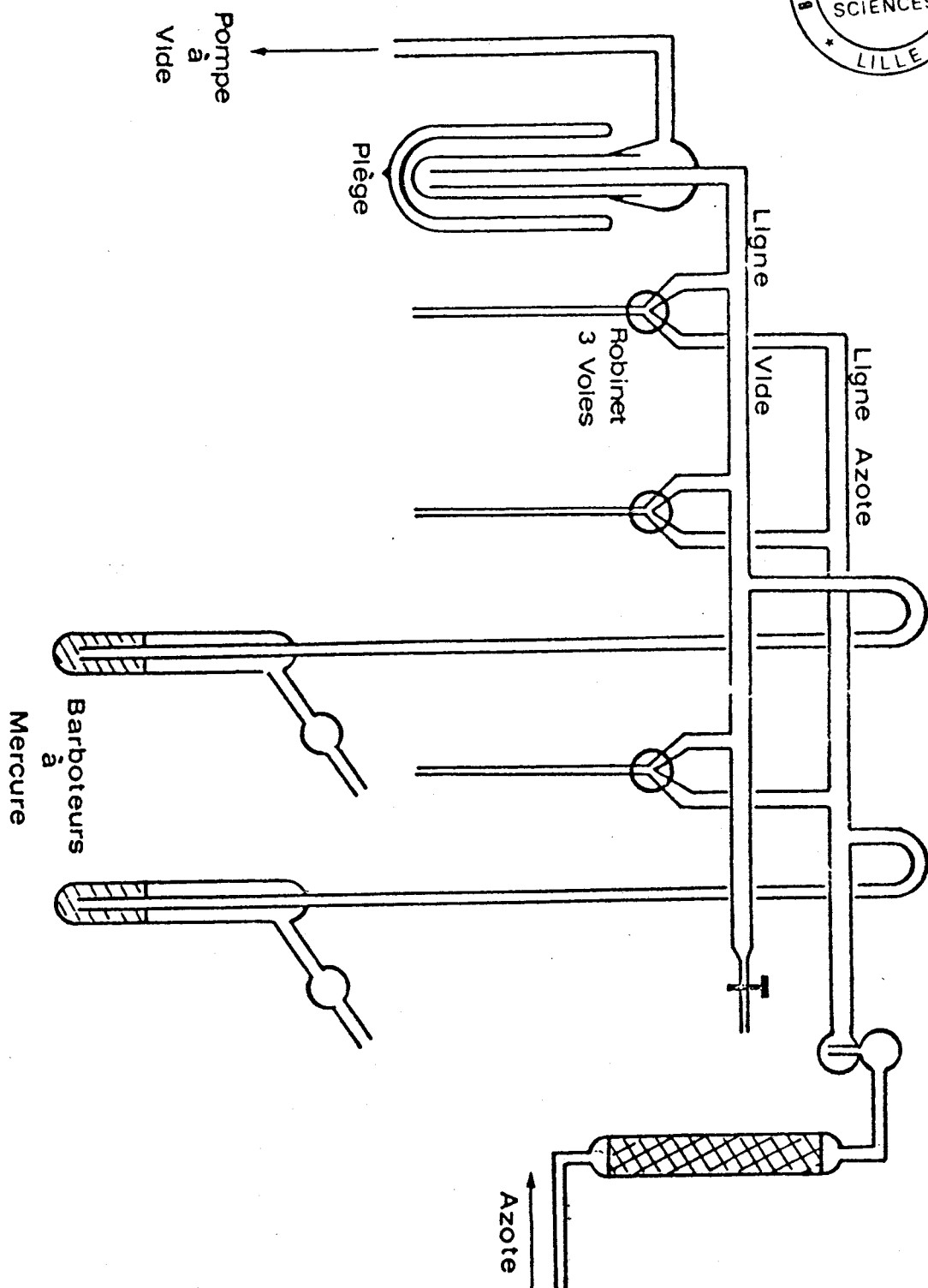
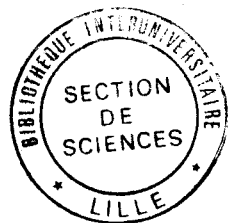


FIGURE 1 : Rampe "vide-azote"



## 2.2. REACTEURS

### a) catalyses chimiques .....

Elles sont réalisées sous agitation magnétique dans un réacteur constitué d'un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant dont l'extrémité supérieure est reliée à une rampe à azote. Une entrée latérale permet soit d'introduire les réactifs par l'intermédiaire d'une pastille en néoprène, soit d'effectuer les prises d'essai pour analyses.

### b) catalyses électrochimiques .....

Elles sont effectuées dans des cellules de coulométrie à compartiments non séparés, à potentiel cathodique imposé ; les électrodes étant en général retirées après addition de l'hydrocarbure sauf précision contraire.

## 3. POLAROGRAPHIE

L'étude voltampérométrique consiste à tracer les courbes  $I = f(E_{e1})$  ; I intensité du courant parcourant la solution,  $E_{e1}$  potentiel de l'électrode par rapport à la référence.

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un polarographe TACUSSEL PRG 5. et d'une cellule de polarographie (figure 2).

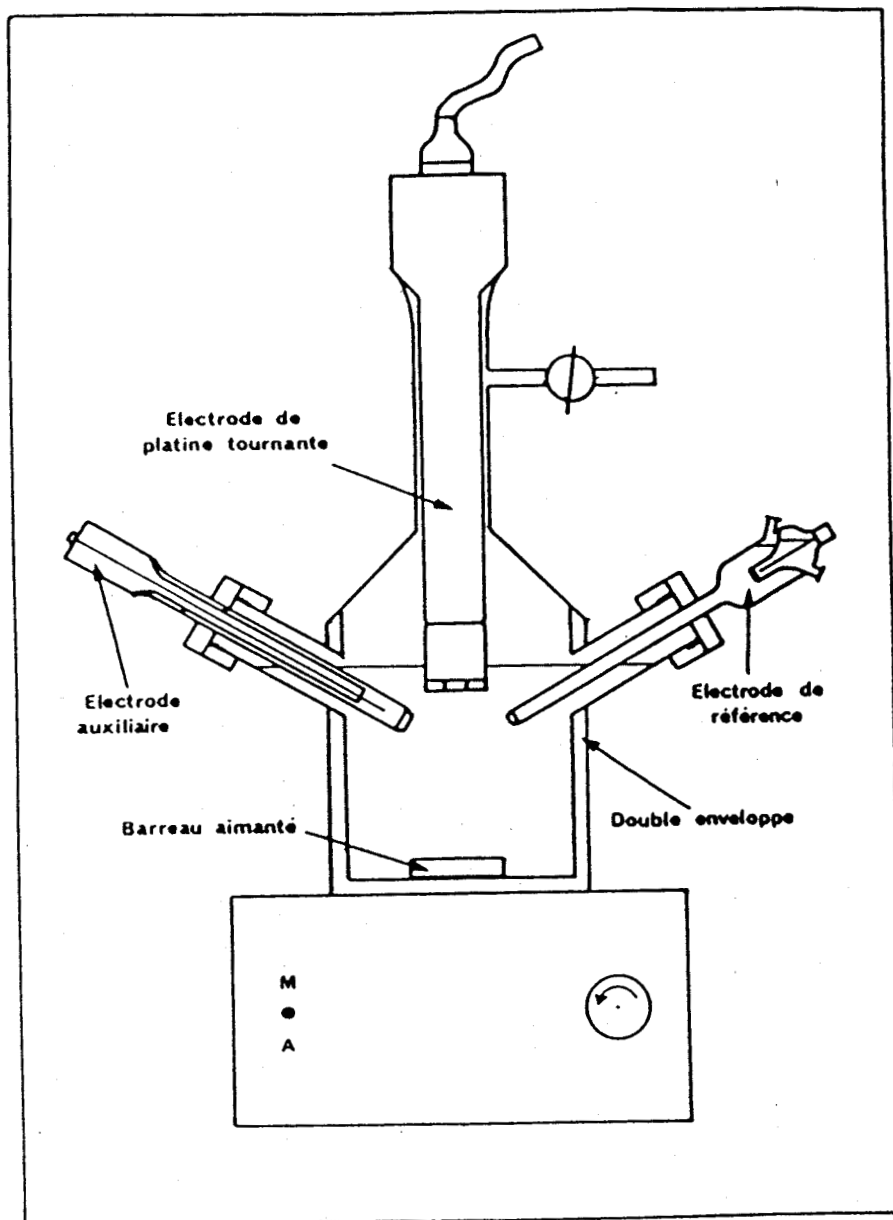
Le montage électrique utilisé est de type classique à trois électrodes :

- l'électrode de travail qui peut fonctionner alternativement comme anode ou cathode est une électrode tournante en platine

- l'électrode de référence dont le potentiel par rapport à la solution est indépendant à la fois de cette dernière et de l'intensité traversant les deux autres électrodes permet de fixer le potentiel de l'électrode de travail par l'intermédiaire d'un potentiostat.

- l'électrode auxiliaire qui complète le circuit est constituée d'un simple fil de platine.

Les électrodes de référence  $Ag/AgCl/Cl^-$  et  $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$  mixte (E.C.S. mixte) ont été retenues préférentiellement pour le tracé des cour-



*FIGURE 2 : Cellule de polarographie*

bes  $I = f(E_{e1})$ , l'ion chlorure étant fourni par une solution molaire de chlorure de tétrabutyl ammonium ( $Ag/AgCl/Cl^-$ ) ou une solution saturée aqueuse de chlorure de potassium ( $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$  mixte).

#### 4. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

##### 4.1 RAPPEL THEORIQUE

C'est une méthode qualitative d'étude préliminaire d'un système qui consiste à tracer la courbe de polarisation (courbe intensité-potentiel) d'une substance sur une électrode fixe au cours d'une microélectrolyse, le balayage des potentiels s'effectuant de façon cyclique.

La courbe de polarisation (voltammogramme) (schéma 1) présente un pic de courant dû au fait que le régime de diffusion stationnaire ne s'établit pas dans la partie montante de la courbe.

Si le balayage des potentiels est suffisamment rapide, le produit formé au balayage aller (oxydation) est encore présent au balayage retour (réduction) et peut alors se réduire. On enregistre sur le voltammogramme les courbes de polarisation anodique et cathodique du système dont les deux caractéristiques sont le courant de pic ( $i_p$ ) et le potentiel de pic ( $E_p$ ).

Pour un système réversible, le potentiel de pic ( $E_p$ ) est indépendant de la vitesse de balayage des potentiels et  $\Delta E_p = (E_{p_a} - E_{p_c})$  est constant.

##### 4.2. APPAREILLAGE

On utilise un montage potentiostatique à 3 électrodes

- électrode de travail ( $E_T$ ) = fil de platine
- contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire = panier de platine
- électrode de référence ( $E_{réf}$ ) =  $Ag/AgCl/Cl^-$  ou  $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$  (E.C.S)

Le potentiostat fournit d'une part une ddp continue  $U$  entre les bornes "auxiliaires" et "travail" faisant passer un courant d'intensité  $I$  dans la cellule d'électrolyse (schéma 2). D'autre part, il maintient constant la ddp  $V_c$  entre les électrodes de travail et l'électrode de référence.

En voltampérométrie cyclique, le potentiomètre de consigne du potentiostat est remplacé par un tiroir donnant une tension "pilote" variant linéairement avec le temps.

Au moyen des divers potentiomètres du tiroir pilote, on fixe la tension de base, l'amplitude et le signe du signal, les vitesses de balayage aller et retour.

Pour des vitesses de balayage inférieures ou égales à 1 V/s, l'enregistrement du courant est effectué à l'aide d'une table traçante (Type X-Y) que l'on place dans le circuit de l'électrode auxiliaire (schéma 3).

Nous avons utilisé un potentiostat TACUSSEL PRT 100 piloté par un générateur TP-PRT TACUSSEL et une table traçante X-Y à base de temps SEFRAM.

#### 4.3. MISE EN OEUVRE D'UNE VOLTAMPEROMETRIE

Une étude préliminaire du solvant, en présence d'électrolyte support  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  :  $10^{-1}$  M permet de déterminer le domaine d'électroactivité du solvant.

Le précurseur catalytique est ensuite dissous à une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M à  $10^{-2}$  M et on enregistre les pics correspondants au système dans la zone de balayage des potentiels limités à l'électroactivité du solvant. Les valeurs des potentiels de pics déterminent les conditions optimales d'obtention des produits de réduction du précurseur catalytique.

### 5. COULOMETRIE

#### 5.1. RAPPEL THEORIQUE

La coulométrie à potentiel cathodique imposé est réalisée à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT 200, délivrant une tension U telle que :

$$U = (V_A - V_C) + RI$$

$V_A$  et  $V_C$  sont respectivement les potentiels anodique et cathodique ; ce dernier étant imposé par le biais d'un potentiomètre auxiliaire.



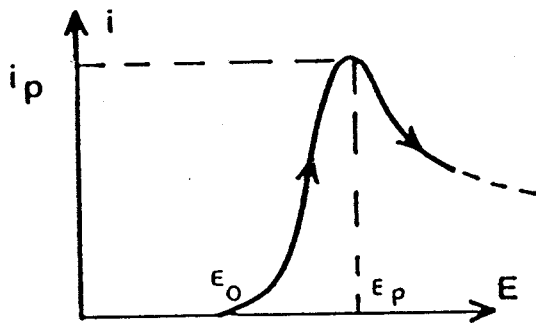
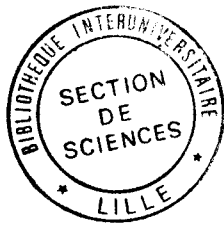


Schéma 1 : Voltammogramme  
Pic de courant

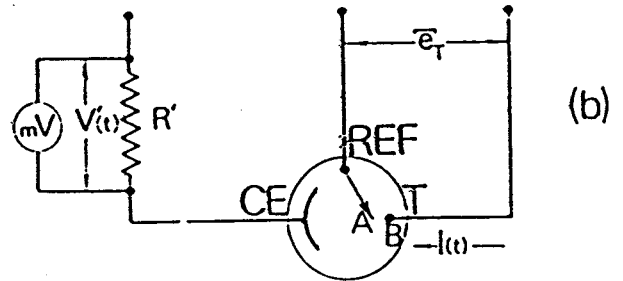
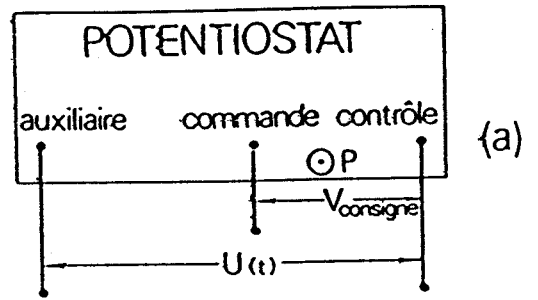


Schéma 2 : Potentiostat :

- a) ddp entre les diverses bornes
- b) utilisation dans un montage potentiostatique

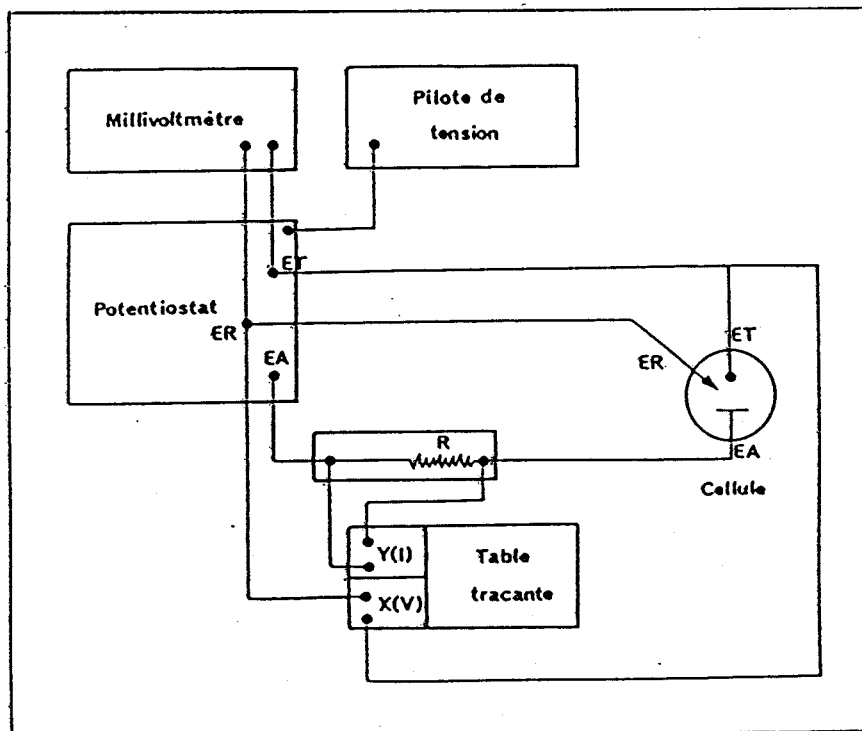


Schéma 3 : Synoptique du montage utilisé en voltampérométrie cyclique

Si la réduction est réalisée à potentiel cathodique imposé, elle sera sélective. Le potentiel de l'électrode de travail  $E_T$  ( $V_C$ ) est fixé à une valeur correspondant aux différents paliers de réduction. Le courant d'électrolyse diminue en cours d'opération jusqu'à transformation totale du produit à réduire.

On utilise un montage à trois électrodes, alimenté par un potentiostat (schéma 4).

La cellule de coulométrie (figure 3) se compose :

- d'une électrode de travail (grille cylindrique en platine) maintenue à un potentiel  $V_C$  (par rapport à l'électrode de référence)
- d'une électrode de référence ( $Ag/AgCl/Cl^-$  ou  $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$  mixte)
- d'une électrode auxiliaire constituée d'une plaque de métal rendue cylindrique, jouant le rôle d'anode soluble.

Les électrolyses sont contrôlées par coulométrie ; on mesure la quantité d'électricité  $Q$  utilisée pour réduire une masse  $m$  de substrat

$$Q = n \mathcal{F} \frac{m}{M}$$

} n : nombre d'électron mis en jeu  
}  $\mathcal{F}$  : Faraday ou mole d'électron : 96 500 Cb  
} M : masse molaire du substrat

Le rendement électrique sera donné par  $Re = \frac{Q'}{Q}$  ;  $Q'$  quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse.

## 5.2. MISE EN OEUVRE D'UNE COULOMETRIE

Elle s'effectue selon le protocole suivant :

- (1) mise en place de la cellule et centrage des électrodes
- (2) dégazage puis remplissage d'azote de la cellule (2 à 3 fois)
- (3) introduction du précurseur catalytique, (4), dégazage puis remise sous  $N_2$ ,
- (5) introduction du solvant, (6) dégazage puis  $N_2$ , (7) mise en place de l'électrode de référence, (8) dissolution (anode et cathode hors de la solution)
- (9) démarrage de l'électrolyse à potentiel cathodique imposé (anode et cathode sont plongées dans la solution, l'électrode de référence étant placée au

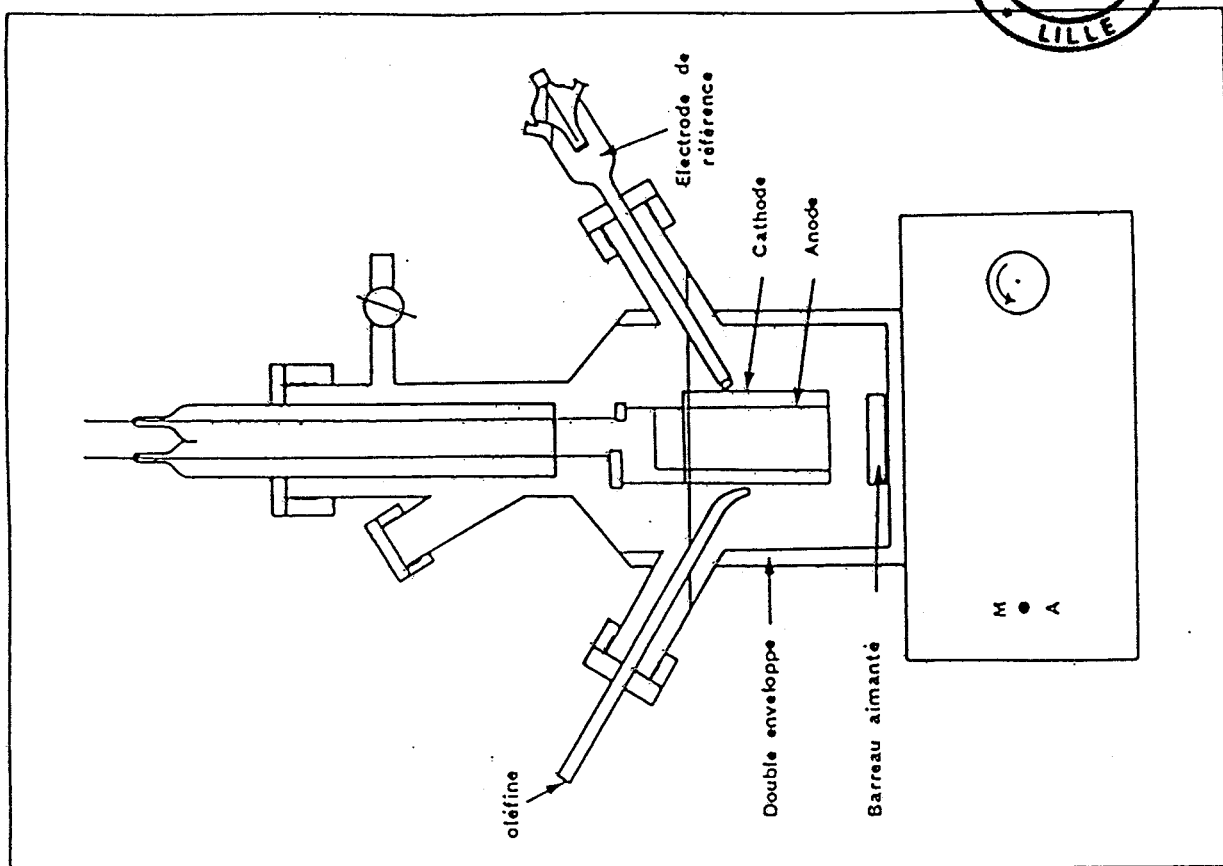
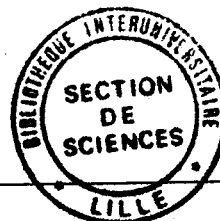


FIGURE 3 : Cellule de coulométrie

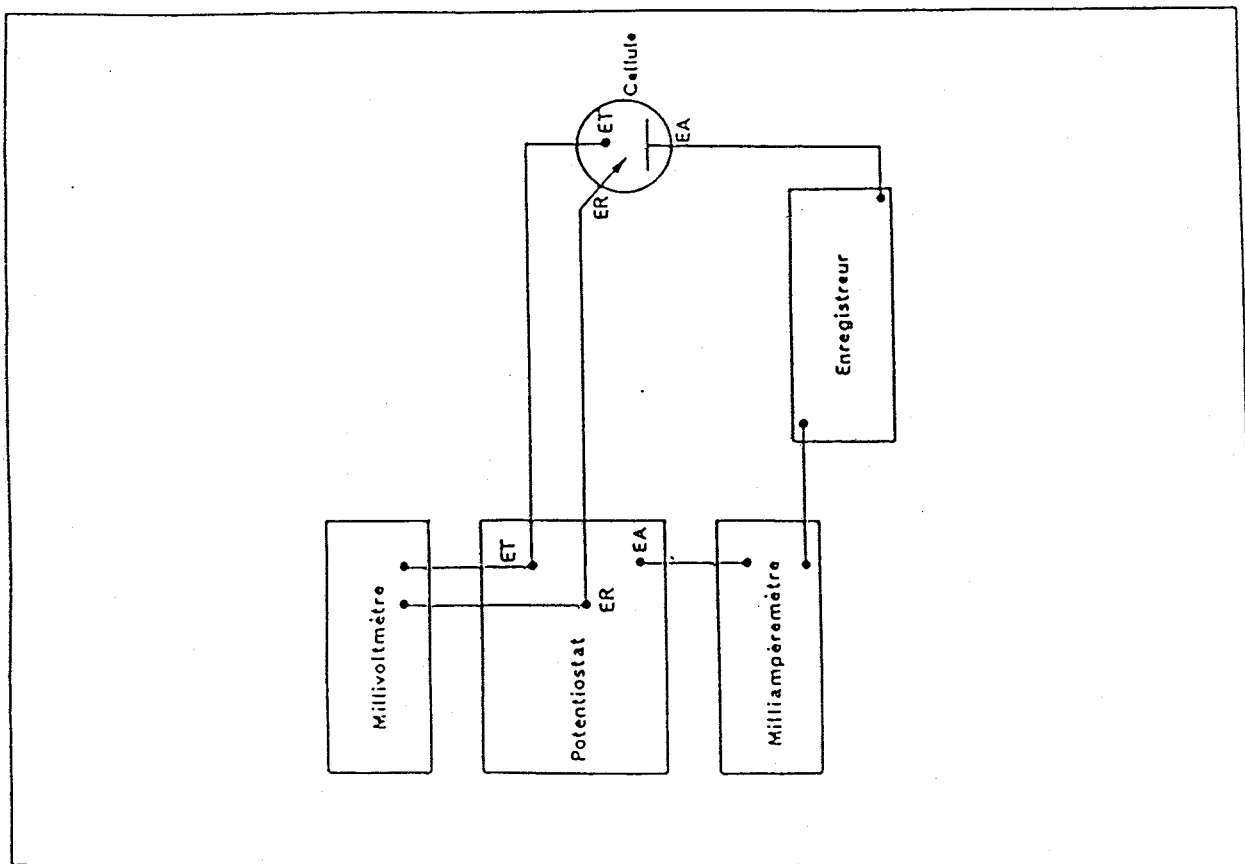


Schéma 4 : Synoptique du montage coulométrique à potentiel imposé



voisinage de la face externe de la cathode).

### 5.3. MISE EN OEUVRE D'UNE ELECTROCATALYSE

Quand le précurseur catalytique est réduit presque totalement (le courant en fin de réduction doit être inférieur ou égal à 5% du courant maximal), la coulométrie est arrêtée, et l'oléfine (pentène-2) injectée dans la cellule électrochimique à l'aide d'une seringue hypodermique. Le catalysat est analysé par chromatographie en phase vapeur des phases gazeuse (et) ou liquide.

Dans le cas de la dimérisation réductrice du benzaldéhyde, le substrat est ajouté au début de la coulométrie.

## 6. ANALYSES DES PRODUITS - EXPLOITATION DES RESULTATS

### 6.1. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES ET DOSAGES

#### a) résonance magnétique nucléaire :

La plupart des spectres ont été tirés sur un appareil BRUCKER WP 80 MHz pour la RMN du  $^1\text{H}$  (réf :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 5,34 \text{ ppm}$ ) et sur un WP 400 MHz pour la RMN du  $^{13}\text{C}$  (réf :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54 \text{ ppm}$ )  
b) infra-rouge

Les spectres I.R des complexes du type  $\text{Mo}(\text{CO})_x\text{L}_y$   $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  sont enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER type 683-PE 3500 Data Station.

#### c) spectrométrie de masse

Ils sont effectués sur un appareil RIBERMAG R10.10 associé au système informatique RIBER 400

#### d) dosage de l'eau

L'eau résiduelle des solvants est dosée selon une méthode coulométrique dérivée de la méthode classique de KARL FISHER à l'aide d'un coulhydro-mètre TACUSSEL.

e) chromatographie en phase gaz

Toutes les métathèses et dimérisations réductrices sont suivies par CPV à l'aide d'un chromatographe GIRDEL série 3000 à détection par ionisation de flamme équipé d'une colonne garnie de :

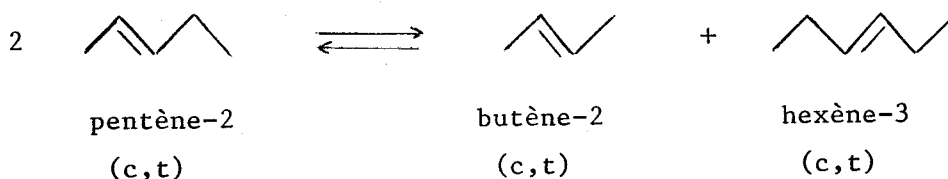
- squalane 10 % sur porasil (L = 2m),  $P_{N_2} = 2 \text{ bar}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$   
 $T_i = T_d = 180^\circ\text{C}$ , étalon interne hexane (électrométathèse du pentène-2)

- silicone SE 30, 10 % (L = 1,5 m, d = 1/8"),  $P_{N_2} = 1 \text{ bar}$ ,  $T_f = 80^\circ\text{C}$   
 débit (13 l/mn),  $T_i = T_d = 200^\circ\text{C}$ .

L'exploitation de ces résultats est réalisée à l'aide d'un ordinateur intégrateur ICR IB

6.2. EXPLOITATION DES RESULTATS

a) de l'électrométathèse du pentène-2



- Taux de transformation globale TTG (%)

$$TTG = \frac{(C_5H_{10})_0 - (C_5H_{10})}{(C_5H_{10})_0} \times 100$$

$(C_5H_{10})_0$  = nombre de moles initial de pentène-2

$(C_5H_{10})$  = nombre de moles de pentène-2 à l'instant t.

- Taux de transformation utile TTU (%) ou rendement de la métathèse

$$TTU = \frac{(C_4H_{10}) + (C_6H_{12})}{(C_5H_{10})_0} \times 100$$

- Sélectivité en alcènes de la métathèse

$$S = \frac{(C_4H_{10}) + (C_6H_{12})}{(C_5H_{10})_0 - (C_5H_{10})} \times 100 = \frac{TTU}{TTG} \times 100$$

La sélectivité de cette réaction est proche de 100 % avec le système  $WCl_6/\bar{e}/CH_2Cl_2/Al$ , le TTU et le TTG sont donc assimilables à un taux de conversion. La plupart des résultats seront donc exprimés sous la forme

$$\tau = f(t)$$

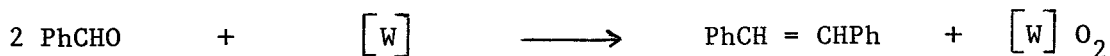
- Activité catalytique

La pente à l'origine de la courbe  $\tau = f(t)$  permet de calculer l'activité catalytique (vitesse de rotation initiale) exprimée en nombre de molécules d'alcènes obtenues par métathèse par nombre de moles de catalyseur et par heure.

$$a \text{ (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Nombre de moles de pentène-2 transformé}}{\text{Nombre de moles de catalyseur} \times \text{temps (h)}}$$

$$a = \frac{N_o}{C_o} \times \frac{d\tau}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} N_o = \text{nombre de moles de pentènes-2 initial} \\ C_o = \text{nombre de moles de catalyseur initial} \end{array} \right.$$

b) de la dimérisation réductrice du benzaldéhyde



- le taux de transformation utile ou rendement en un produit P de la dimérisation s'exprime comme suit :

$$TTU = \frac{2 (P)}{(PhCHO)_0} \times 100$$

exemple : TTU en stilbènes

$$TTU = \frac{2 (PhCH=CHPh)}{(PhCHO)_0} \times 100$$

- la sélectivité en un produit P vaut

$$S = \frac{TTU}{TTG} \times 100 = \frac{2(P)}{(\text{PhCHO})_0 - (\text{PhCHO})} \times 100$$

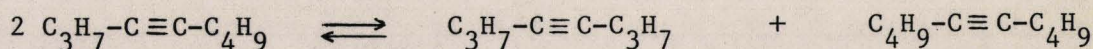
- la perte molaire en produits ( $\Delta m$ ) %

$$\Delta m = \frac{(\text{PhCHO})_0 - \sum (\text{PhCHO}, \text{PhCHCl}_x, \dots) - 2 \sum (\text{PhCH=CHPh})}{(\text{PhCHO})_0}$$

- le rendement électrochimique  $R_e$  sera défini par

$$R_e = \frac{\text{quantité d'électricité passée dans la solution en Cb}}{\text{nombre initial de moles } \text{WCl}_6 \times 96500}$$

c) de la métathèse du nonyne-4



$$TTG = \frac{(\text{alcyne consommé})}{(\text{alcyne initial})} \times 100 = \frac{(\text{C}_9^{4\equiv})_0 - (\text{C}_9^{4\equiv})}{(\text{C}_9^{4\equiv})_0} \times 100$$

$$TTU = \frac{\text{alcynes formés par métathèse}}{\text{Alcyne initial}} = \frac{(\text{C}_8^{4\equiv}) + (\text{C}_{10}^{5\equiv})}{(\text{C}_9^{4\equiv})_0} \times 100$$

$$S = \frac{(\text{C}_8^{4\equiv}) + (\text{C}_{10}^{5\equiv})}{(\text{C}_9^{4\equiv})_0 - (\text{C}_9^{4\equiv})} \times 100$$

La sélectivité en alcynes formés par métathèse est toujours proche de 100 % et par suite  $TTU = TTG = \tau$  (taux de conversion).

L'activité sera calculée à partir de la pente des courbes  $\tau = f(t)$

$$a = \frac{\text{nombre de moles d'alcynes consommé}}{\text{Nombre de moles de catalyseur initial} \times \text{temps}} = \frac{N_0}{C_0} \times \frac{d\tau}{dt}$$

$N_0$  et  $C_0$  sont respectivement le nombre de moles initial d'alcyne et de catalyseur.







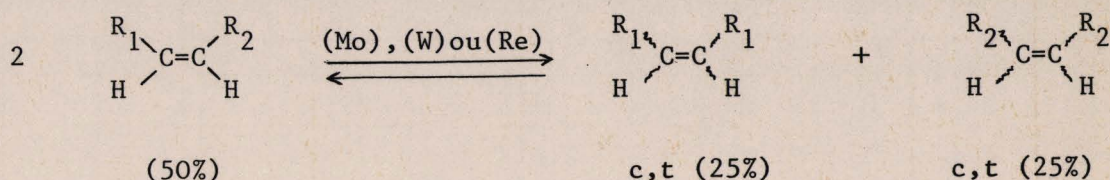
PARTIE I

METATHESE DES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES



# 1.-INTRODUCTION - RESUME BIBLIOGRAPHIQUE

La métathèse des hydrocarbures met en jeu une rupture de la liaison multiple suivie d'une redistribution statistique des fragments produits pour donner naissance à deux nouvelles molécules d'hydrocarbures. Elle est généralement catalysée par des entités actives à base de tungstène, molybdène ou rhénium tant en catalyse hétérogène qu'homogène.

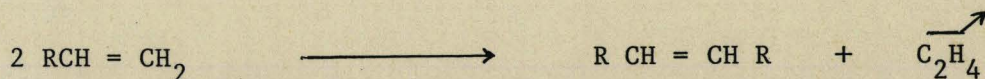


Dans cette première mise au point, nous effectuerons un bref rappel des résultats acquis essentiellement en catalyse de coordination avec les substrats éthyléniques.

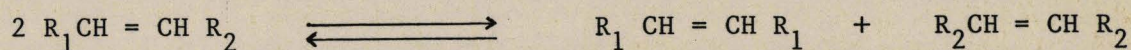
## 1.- LES SUBSTRATS

Cette réaction de disproportion a d'abord concerné les oléfines acycliques terminales et internes.

- les "terminales" conduisent à de l'éthylène et à un alcène interne symétrique.

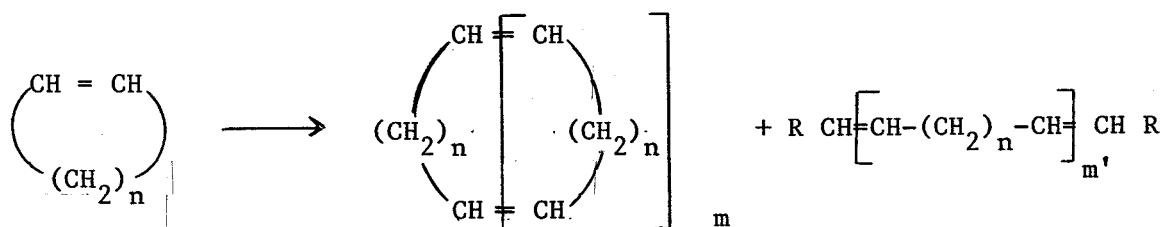


- les "internes" donnent naissance à deux oléfines symétriques ; la réaction étant cette fois équilibrée.

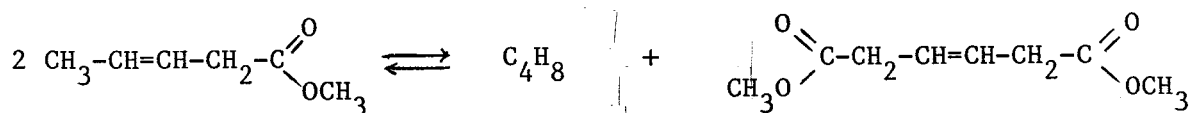




Les hydrocarbures cycliques, à l'exception du cyclohexène, se polymérisent par métathèse pour donner des polymères cycliques ou en chaîne<sup>(18)</sup>.



Quant à la réactivité des oléfines fonctionnelles, elle va dépendre de l'éloignement entre la double liaison et le groupe porteur. On a par exemple :



Découverte en 1972 par Boelhouwer<sup>(19)</sup>, cette catalyse par le système "WCl<sub>6</sub>-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>", par ailleurs difficile à mettre en oeuvre, a fait naître l'espoir de préparer des produits à longueur de chaîne désirée<sup>(20)</sup>.

## 2.-LES SYSTEMES CATALYTIQUES

Ce sont souvent des combinaisons d'au moins deux composés

- l'un étant un complexe d'un métal de transition M (W, Mo, Re...) dont la variance peut varier de zéro à six tels que M(CO)<sub>6</sub> ; M(CO)<sub>6-x</sub>L<sub>x</sub>, M(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, MX<sub>6</sub>...

- l'autre étant un cocatalyseur jouant, parfois, à la fois le rôle d'un agent d'alkylation, de réducteur (et) ou d'acide de Lewis.

La plupart de ces systèmes peuvent en outre être activés par la présence de traces d'oxygène ou de composés oxygénés<sup>(21)</sup>.

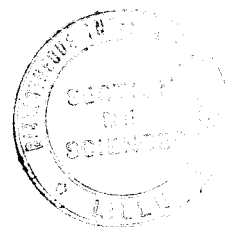
Les plus caractéristiques et les plus performants sont reportés dans le tableau I.1 ci-après.

Tableau I.1 : Catalyseurs de métathèse d'oléfines

<u>Catalyse de coordination</u>	<u>Référence</u>
$WCl_6 - EtAlCl_2 - EtOH$ (1/4/1)	22
$WCl_6 - Bu Li$	23
$WCl_6 - LiAlH_4$	24
$W(OCH_3)_6 - EtAlCl_2$	25
$W(CO)_6 - CCl_4$ (hν)	26
$W(ONp)_2 Br_2 (CH^t Bu) - AlBr_3$	27
$W(OPh)_4 Cl_2 - SnMe_4$	28
$Re(CO)_5 Cl - EtAlCl_2$	29
$Mo Cl_5 - EtAlCl_2$	30
$Mo(CO)_5 Py - R_4 NCl - RAlCl_2$	29
$Mo(NO)_2 Cl_2 L_2 - Me_3 Al_2 Cl_3$	31
 <u>Catalyse hétérogène</u>	
$WO_3 - SiO_2$	32
$W(CH_3)_6 / Al_2 O_3$	33
$Mo(CO)_6 / SiO_2 / Al_2 O_3$	84

Il est bon de rappeler que le système catalytique "idéal" doit être :

- sélectif (absences de réactions parasites d'alkylation, d'isomérisation et de polymérisation.



- actif (nombre de vitesse de rotation élevé...)
- résistant (durée de vie importante, insensibilité à l'air, l'humidité, la lumière et aux poisons)
- facile d'accès (synthèse aisée à partir de produits peu onéreux)

### 3.-LE MECANISME

#### 3.1 : concerté

Les premiers mécanismes proposés impliquaient l'intervention de l'intermédiaire quasi-cyclobutanique, initialement proposé par Bradshaw<sup>(34)</sup>. Ces mécanismes, dits concertés<sup>(35,36,37)</sup> peuvent être résumés selon le schéma I.1.

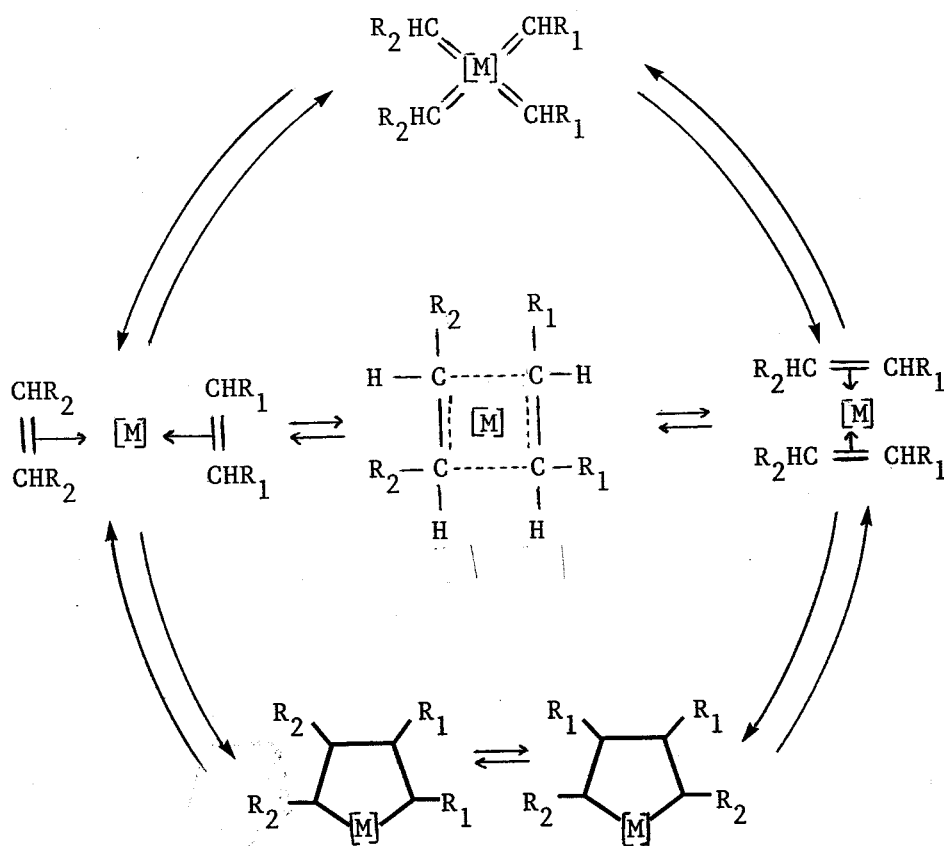
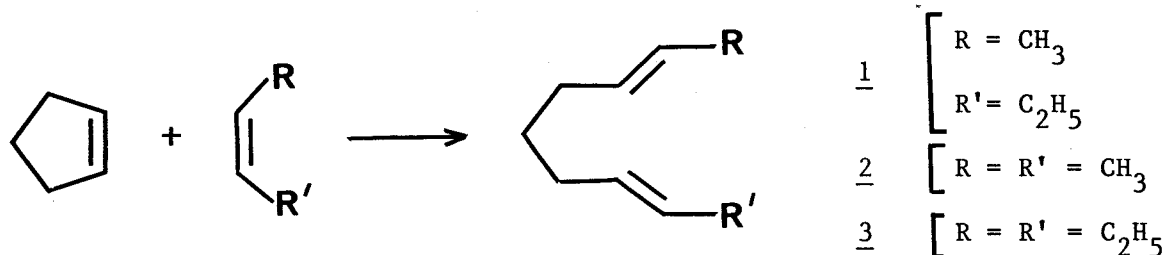


Schéma I.1



A ces hypothèses s'opposa d'abord le fait essentiel que l'on n'a jamais pu former ni détecter du cyclobutane à partir d'éthylène, ni d'éthylène à partir de cyclobutane.

En outre, les résultats obtenus vers les années 70 par Chauvin et Hérisson<sup>(18)</sup> au cours de métathèses croisées entre un alcène cyclique (cyclopentène) et un acyclique (pentène-2) incitèrent ces derniers à rejeter le mécanisme concerté où seule la dioléfine (1) aurait dû être obtenue.

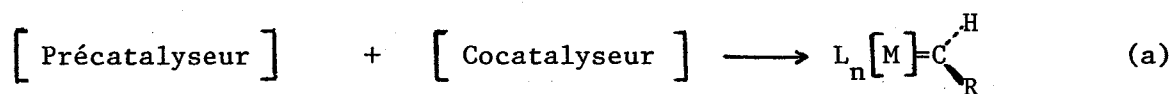


La formation des trois diènes 1, 2 et 3 fut expliquée par un mécanisme non concerté ayant recours aux métallacarbènes<sup>(18)</sup>. Le bien fondé de cette hypothèse a ensuite été confirmé de façon indiscutable par des expériences de marquage au deutérium<sup>(25,35,36)</sup>.

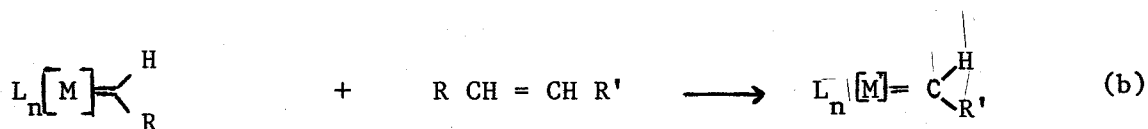
### 3.2 : non concerté

Dans cette dernière hypothèse, deux étapes fondamentales sont avancées :

- La première correspond à la formation de l'espèce contenant l'entité métal-ligand-carbène : étape (a)



- La seconde à la propagation par l'échange "oléfine-métallobarbène" : étape (b)



Le mécanisme proposé, dit non concerté, ne fait finalement intervenir qu'une seule oléfine qui, après coordination sur un métallacarbène 1 bien souvent issu de l'action d'un précurseur catalytique sur un cocatalyseur, conduit à un métallacyclobutane 2 qui forme un nouveau métallacarbène 3 et une nouvelle oléfine ; le cycle pouvant alors se poursuivre réversiblement selon le schéma global I.2 ci-après.

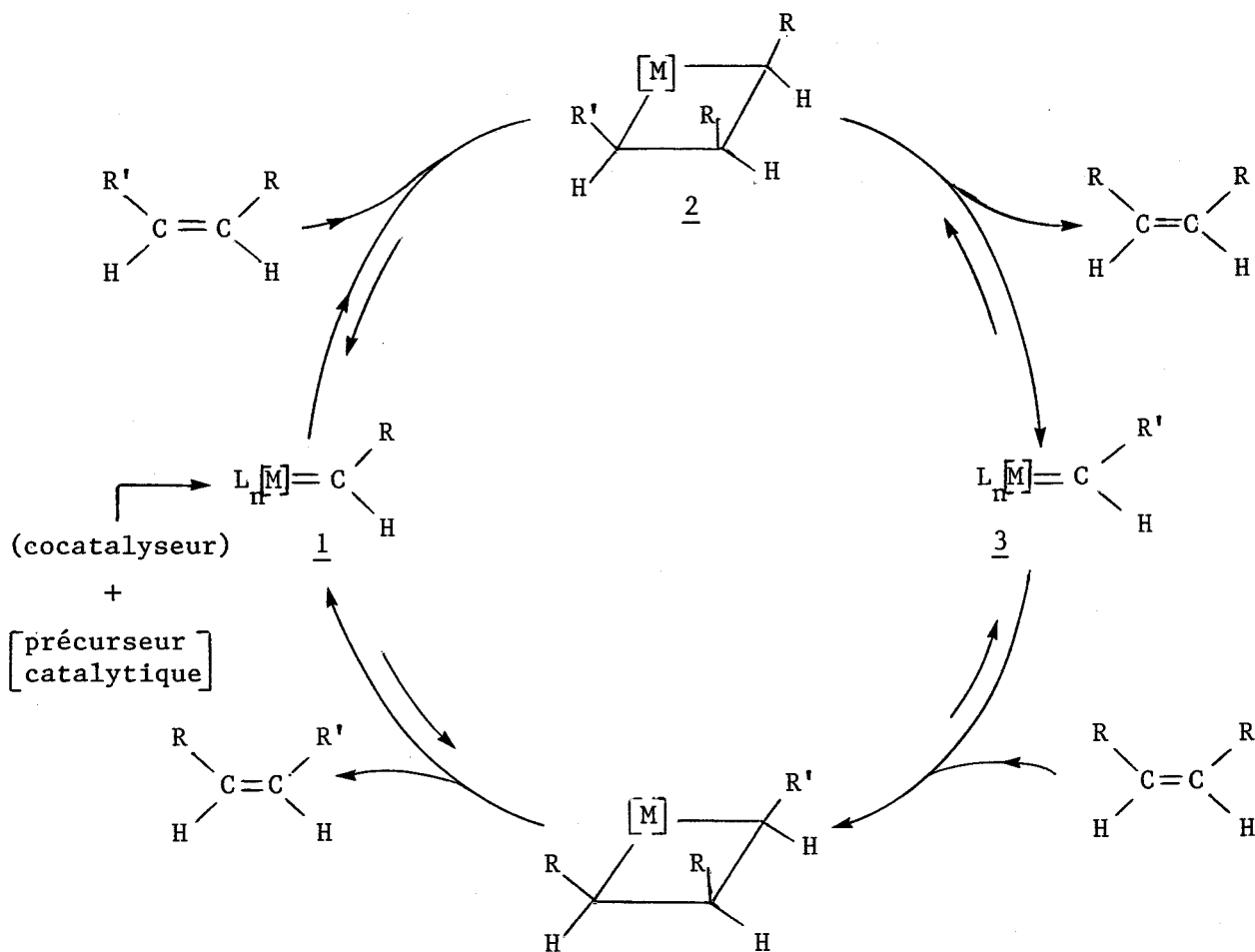
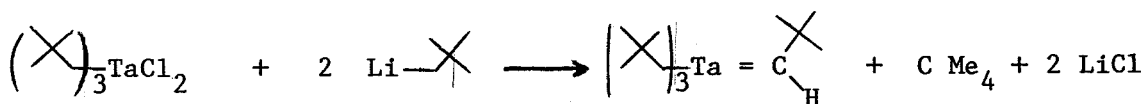


Schéma I.2

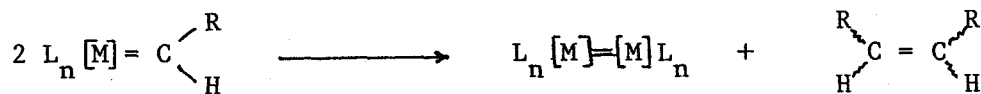
Schrock fut le premier à modéliser l'étape (a) en préparant des complexes carbéniques selon les protocoles analogues à ceux mis en jeu lors de la génération des catalyseurs<sup>(39)</sup>.





Cependant, ces composés modèles, du fait même de leur obtention et de leur stabilisation volontaire par effets de ligands ne réagissent pas avec les oléfines pour donner des produits finaux de métathèse d'autant qu'ils peuvent souvent donner lieu à des réactions rapides de rupture qui peuvent concerner

- le métallacarbène lui même (duplication)<sup>(40,41)</sup>



- le métallocyclobutane intermédiaire supposé intervenir dans le cycle catalytique (élimination réductrice,  $\beta$  élimination)<sup>(42,43,44)</sup> (schéma I.3-)

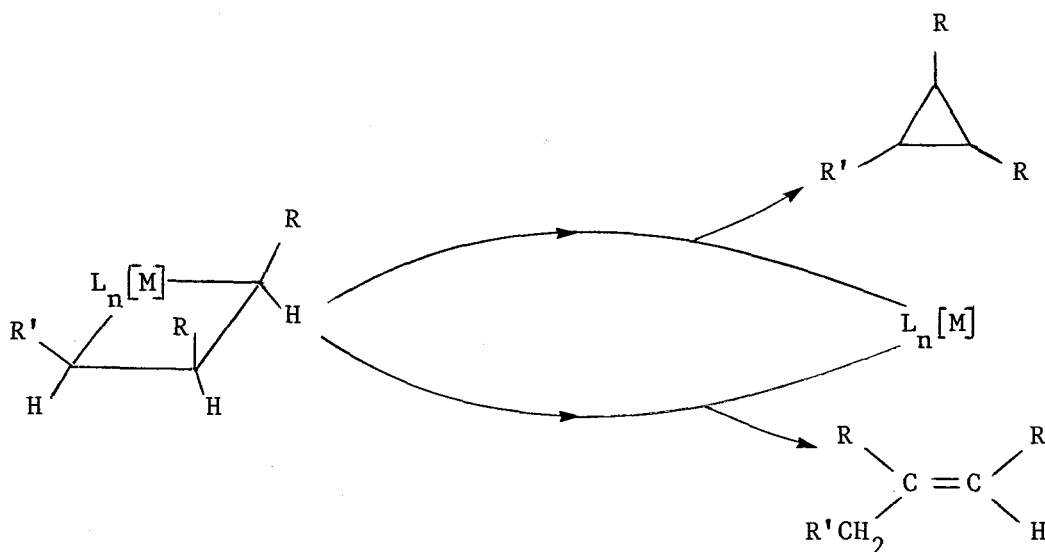
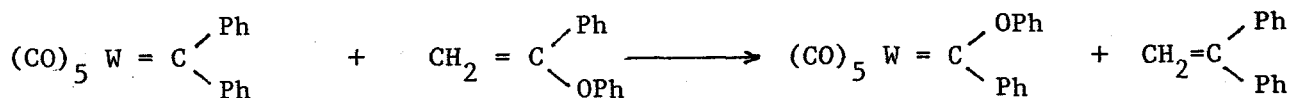


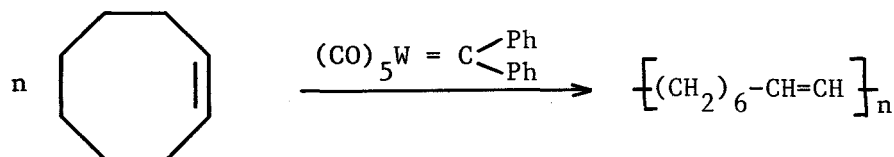
Schéma I.3 -

En 1974, Casey fournit un modèle pour l'étape (b) du mécanisme de Chauvin<sup>(45)</sup>

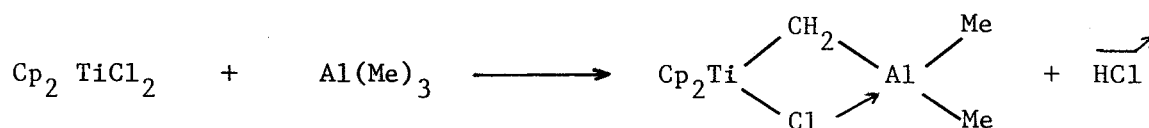


Mais ce n'est que depuis peu que certains métallacarbènes se sont révélés être de véritables catalyseurs de la réaction de métathèse (dégénérée ou vraie) et ont pu être isolés ou détectés sans ambiguïté pendant un acte catalytique. C'est ainsi :

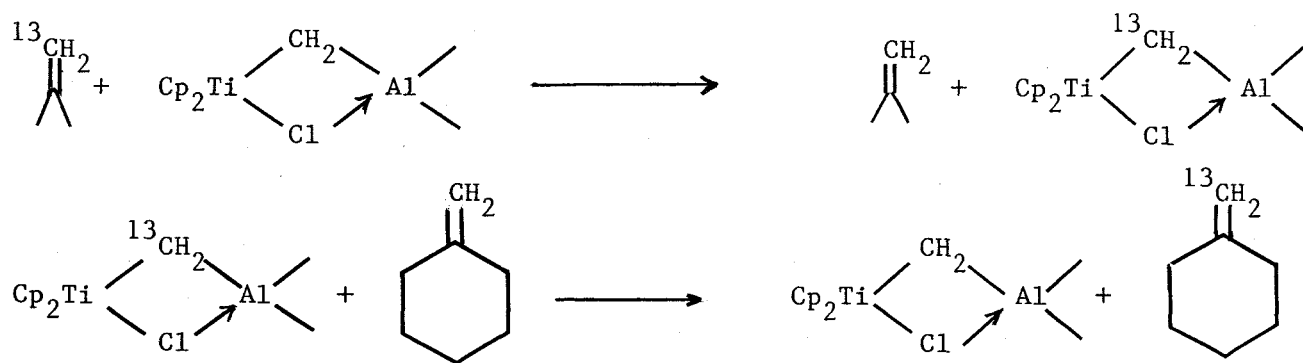
- qu'en 1975, Katz polymérise le cyclooctène avec le complexe de Casey<sup>(46)</sup>



- qu'en 1978, Parshall et Tebbe trouvent le premier exemple de système catalytique basé sur un carbène bien caractérisé<sup>(47)</sup>, isolable en fin de réaction qui catalyse l'échange des alkylidènes terminaux<sup>(48,49)</sup>.



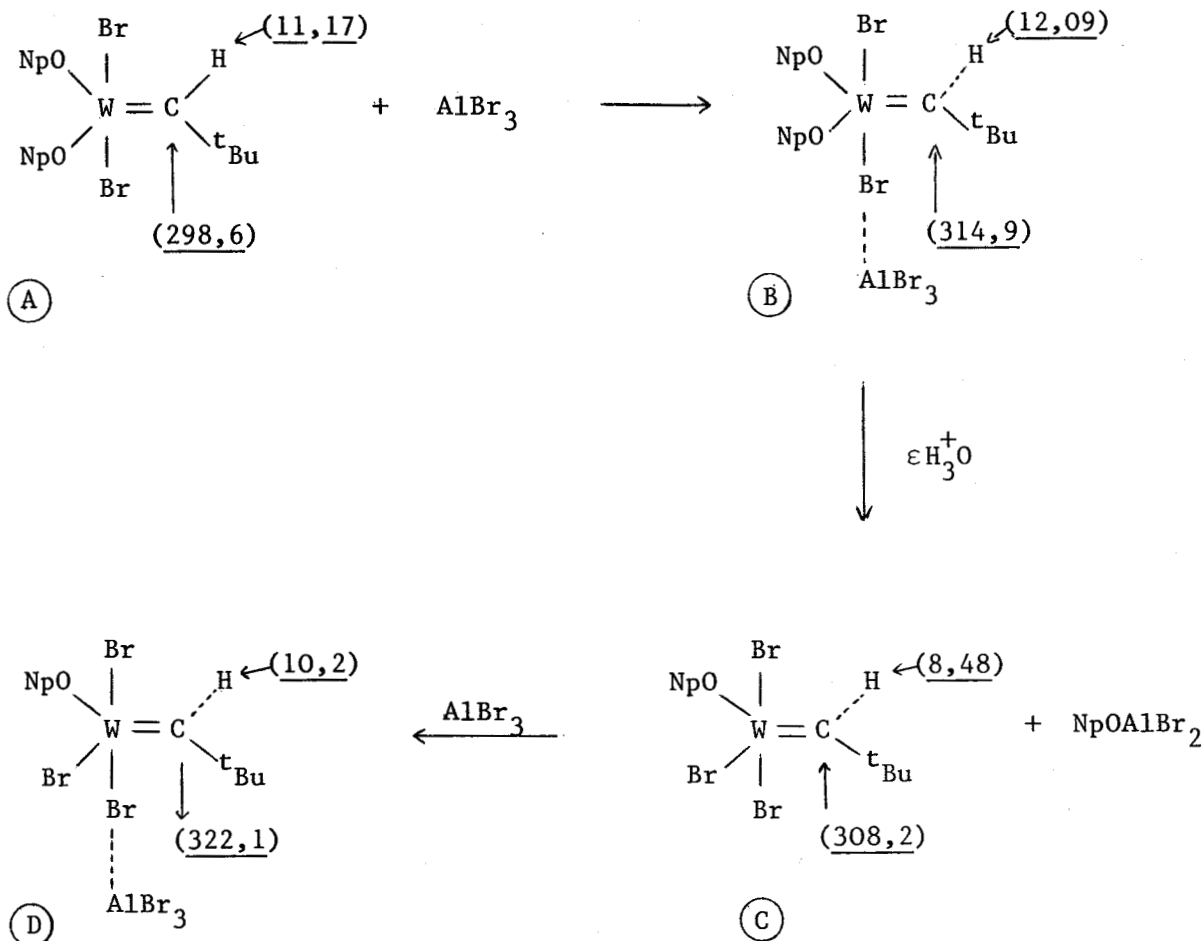
L'étude RMN au cours de la réaction montre le passage du fragment  $^{13}\text{CH}_2$  sur le catalyseur.



Schrock fournit un excellent exemple avec un complexe carbénique<sup>(39)</sup> qui, en présence d'acide de Lewis, se révèle être un catalyseur de métathèse dégénérée ; le carbène résultant de l'échange des fragments alkylidènes étant isolable.



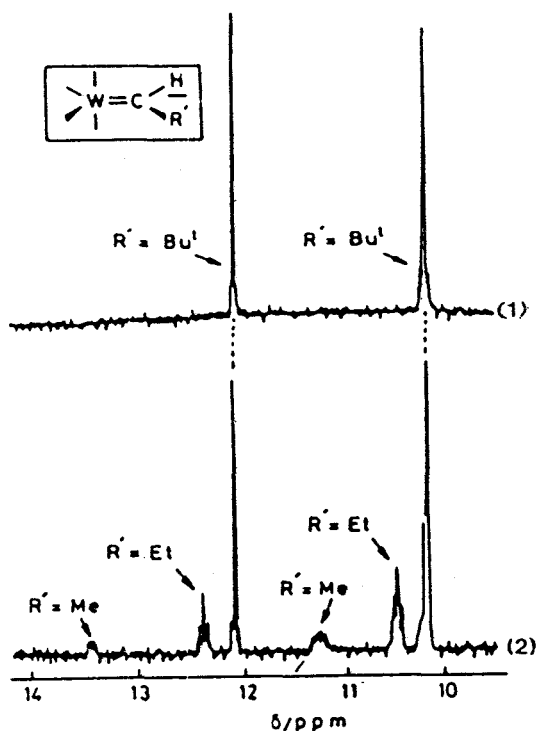




Le signal du proton carbénique est fortement déplacé vers les champs faibles sous l'influence de la complexation de AlBr<sub>3</sub>.

Comme la combinaison "W(CH<sup>t</sup>Bu)(ONp)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-AlBr<sub>3</sub>" ; (Al/W>1) se révèle être un excellent catalyseur de métathèse, son comportement en RMN (solvant : chlorobenzène) a donc été soigneusement étudié à (-30°C) en présence de 10 équivalents molaire du substrat : pentène-2.

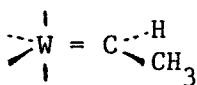
On observe l'apparition de quatre nouveaux pics, sous forme de quadruplet large et de triplet.



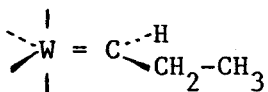
Spectre RMN<sup>1</sup>H à -30°C dans C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Cl (J.Osborn et Coll.)

- 1) des espèces B et D
- 2) des espèces obtenues après addition de 10 éq. molaires de cis-2-pentène et réchauffement à -10°C pendant 30 s.

Les espèces métallacarbènes impliquées dans le cycle catalytique sont du type :



dont le signal est un quadruplet parce que l'on a couplage avec les hydrogènes du méthyle



dont le signal est un triplet parce que l'on a couplage avec les deux hydrogènes méthyléniques du ligand éthyle.



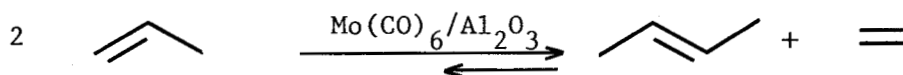


- et deux issus du complexe D :



#### 4. Applications

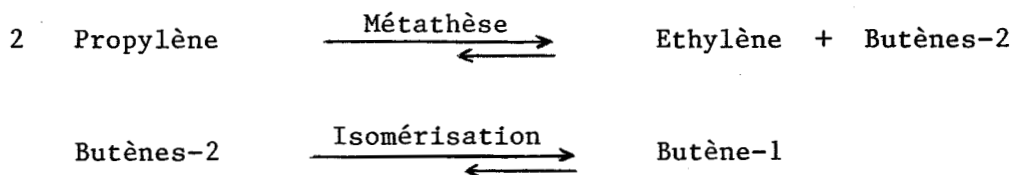
S'il est vrai que d'énormes progrès sont apparus dans la mise au point et le mode de fonctionnement de nombreux systèmes catalytiques, dans le même temps, de nombreuses applications ont vu le jour. C'est ainsi qu'un procédé mis au point en 1966 par la Phillips Petroleum permet la conversion du propylène en éthylène et en butène-2 et fut développé industriellement<sup>(50)</sup>.



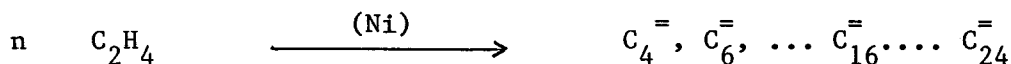
Ces oléfines, de très grande pureté, étaient utilisées en tant que :

- matières premières pour la synthèse des polymères
- modificateurs de spécificité des élastomères et des plastiques

La conjoncture économique de l'époque fit que cette fabrication fut abandonnée en 1972. Depuis une importante demande en butène-1 très pur, comonomère utilisé dans la production du polyéthylène, a entraîné une reprise du procédé.



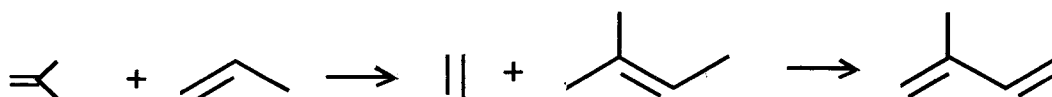
Signalons, par ailleurs, que les fractions  $\text{C}_4^{\bar{=}}$  et  $\text{C}_{16}^{\bar{=}}$  du Procédé Shop<sup>(51)</sup> permettent par métathèse croisée l'obtention d'une fraction riche en  $\text{C}_{10}^{\bar{=}}$  utilisable dans la fabrication d'alcools plastifiants.



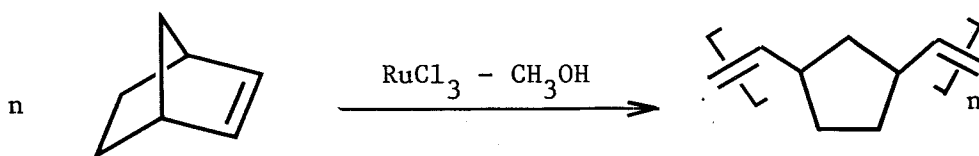
(Tous les hydrocarbures obtenus  $\text{C}_i^=$  sont des  $\alpha$  oléfines)



La potentialité de cette réaction est désormais telle qu'il n'est pas impossible qu'elle trouve des débouchés dans l'industrie des polymères ainsi que dans celle de la pharmacie (synthèse des médicaments, de phéromones). Parmi ceux-ci citons par exemple la production d'isoamylène précurseur de l'isoprène et par la même du caoutchouc Butyl<sup>(52)</sup> ainsi que celle du polynorbornène<sup>(53)</sup>.

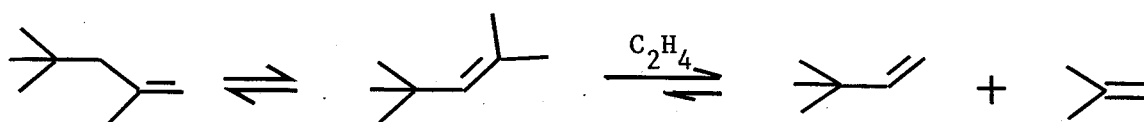


commercialisé sous le nom de Norsorex (Usine de Saint Avold)



De façon générale, la plupart des alcènes cycliques, hormis le cyclohexène, sont polymérisables ; on obtient des oligomères cycliques et un polymère constitué le plus souvent d'acycliques de masses moléculaires élevées<sup>(18)</sup>.

Signalons par ailleurs qu'un procédé hétérogène valorise le diisobutylène, produit peu onéreux selon la séquence décrite ci-après.



Le néohexène formé<sup>(54)</sup> intervient ensuite dans la synthèse de muscs bicycliques utilisés en pharmacie.

Pour conclure, il ressort que d'énormes progrès demeurent à faire en Chimie Fine. On se doit donc de trouver rapidement de nouveaux systèmes catalytiques performants, à haute durée de vie capables de métathétiser sélectivement les oléfines fonctionnalisées.

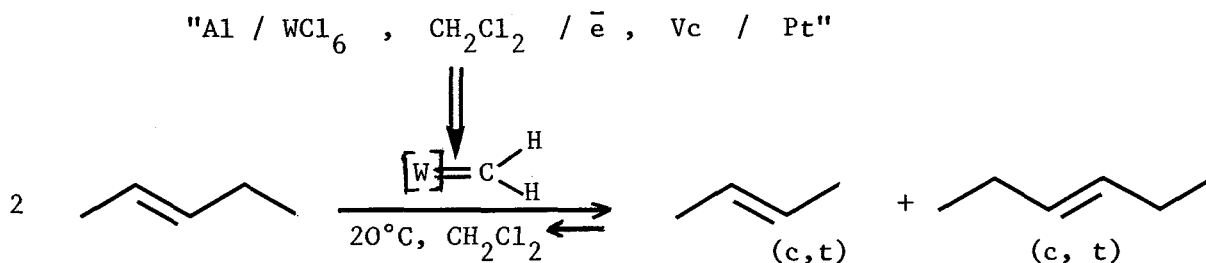


## 2 - METATHESE ELECTROCATALYTIQUE DES OLEFINES

Des essais préliminaires d'électrocatalyse effectués antérieurement, il ressort que la métathèse des oléfines peut être activée par des entités à base de tungstène ou de molybdène générées par voie électrochimique.

Parmi les quelques systèmes étudiés, seuls les halogénures et les oxyhalogénures à haut degré d'oxydation ont par coulométrie à potentiel cathodique imposé fournit des carbènes<sup>(55)</sup>, catalyseurs de la réaction de métathèse.

Les électrolyses, à potentiel imposé, étaient effectuées dans des solvants chlorés spécifiques ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ...) dans des cellules à compartiments non séparés munies impérativement d'anode en aluminium, la cathode étant le plus souvent en platine. Une fois la coulométrie effectuée, l'addition de l'alcène permettait à la réaction de métathèse de commencer.



Nos recherches dans ce domaine ont donc consisté

- d'une part à confirmer et surtout à approfondir les premiers résultats déjà obtenus au laboratoire

- d'autre part à essayer d'isoler soit à l'état pur ou en solution, en vue d'identification, les espèces actives de cette catalyse ; ce dernier objectif étant un véritable défi tant est grande leur instabilité à la température et leur sensibilité à l'humidité, l'oxygène et la lumière.

1 - ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE

Elle a été réalisée pour les systèmes " $WCl_6-CH_2Cl_2$ " et " $WCl_6-CH_2Cl-CH_2Cl$ " à la fois par polarographie ainsi que par voltampérométrie cyclique ; les tracés étant effectués dans des conditions de microélectrolyse (aspect microscopique) et de coulométrie (aspect macroscopique), post électrocatalyse.

1.1: du couple " $WCl_6-CH_2Cl_2$ "

En un premier temps la polarographie de " $WCl_6-CH_2Cl_2$ " révélait la présence de quatre paliers de réduction<sup>(55)</sup>. Lorsque l'on opérait en présence d'une électrode de référence au calomel et avec  $NBu_4PF_6$  comme sel de fond, les potentiels de demi-vague étaient les suivants :

$$E_{1/2}^1 = + 1,28 \text{ V} \quad E_{1/2}^2 = + 0,13 \text{ V} \quad E_{1/2}^3 = - 0,32 \text{ V} \quad E_{1/2}^4 = -1,48 \text{ V}$$

Chaque palier de réduction correspondait à la perte d'un électron.

Ces résultats ont été confirmés par voltampérométrie cyclique puisque quatre pics cathodiques apparaissent respectivement à :

$$(E_p^c)_1 = + 1,66 \text{ V} \quad (E_p^c)_2 = + 1,06 \text{ V} \quad (E_p^c)_3 = + 0,36 \text{ V} \quad (E_p^c)_4 = -1,34 \text{ V}$$

lorsque l'on opère en milieu  $CH_2Cl_2-NBu_4ClO_4$  ( $5 \cdot 10^{-2} M$ ) dans le domaine d'électro-activité (- 2,5 V à + 2,5 V) du solvant avec une électrode d'argent comme référence ; les deux autres étant respectivement un panier de platine (électrode auxiliaire) et un fil de platine (électrode de travail) (figure I.1)

Le tracé point par point  $I = f(E_{e1})$  par balayage manuel permet de contrôler ces quatre vagues de réduction dans les conditions de post électrocatalyse c'est à dire sans sel de fond. On obtient à nouveau quatre potentiels de demi-vague

$$E_{1/2}^1 = + 1,56 \text{ V} \quad E_{1/2}^2 = + 0,94 \text{ V} \quad E_{1/2}^3 = + 0,01 \text{ V} \quad E_{1/2}^4 = - 1,4 \text{ V}$$

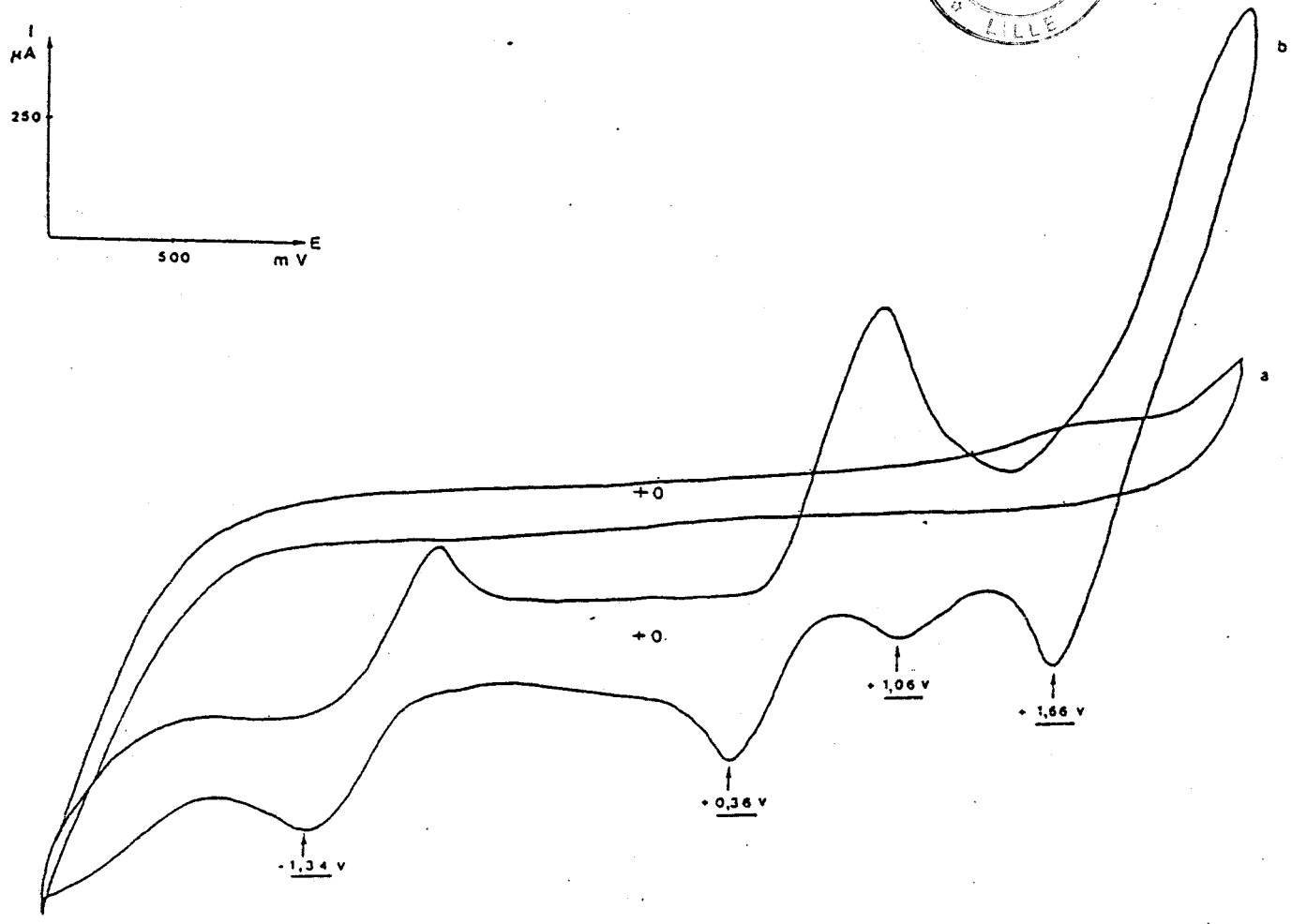
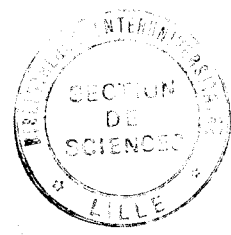


FIGURE I.1 : Voltammétrie de  $WCl_6^-$  dans  $CH_2Cl_2 + NBu_4ClO_4$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $V=0,4 \text{ Vs}^{-1}$   
a)  $CH_2Cl_2$  seul  
b)  $WCl_6^-$  ( $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ )  
Réf : (Ag/AgCl/ $Cl^-$ )



lorsque l'on travaille avec un panier de platine (électrode de travail) un cylindre en aluminium (contre électrode) et une électrode d'argent (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>) comme référence.

1.2: du couple "WCl<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl"

Le tracé rapide des courbes voltampérométriques  $I = f(E_{e1})$  relatives à la microélectrolyse (polarographie) de WCl<sub>6</sub> dans le dichloro 1-2 éthane en présence de perchlorate de tétrabutylammonium avait mis en évidence trois paliers de réduction<sup>(55)</sup>. Les valeurs des potentiels de demi-vague par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> étaient :

$$E_{1/2}^1 = + 2,00 \text{ V}$$

$$E_{1/2}^2 = + 0,62 \text{ V}$$

$$E_{1/2}^3 = - 0,27 \text{ V}$$

La voltampérométrie cyclique de "WCl<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl" en présence de NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M dans les mêmes conditions que celles de "WCl<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>" a permis de déceler une quatrième vague de réduction dont les valeurs des potentiels de pics cathodiques sont (figure I-2).

$$(E_p^c)_1 = + 1,8 \text{ V}$$

$$(E_p^c)_2 = + 0,3 \text{ V}$$

$$(E_p^c)_3 = - 0,6 \text{ V}$$

$$(E_p^c)_4 = - 1,3 \text{ V}$$

2 - ETUDE DE L'ELECTROCATALYSE DU PENTENE-2

Les coulométries, à potentiel imposé, sont réalisées dans des cellules à compartiments non séparés munies d'une grille cylindrique en platine (cathode) et d'une anode de même forme géométrique soluble en aluminium, la référence étant soit une calomel, soit une électrode d'argent (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>).

2.1: à l'aide du couple "WCl<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>"

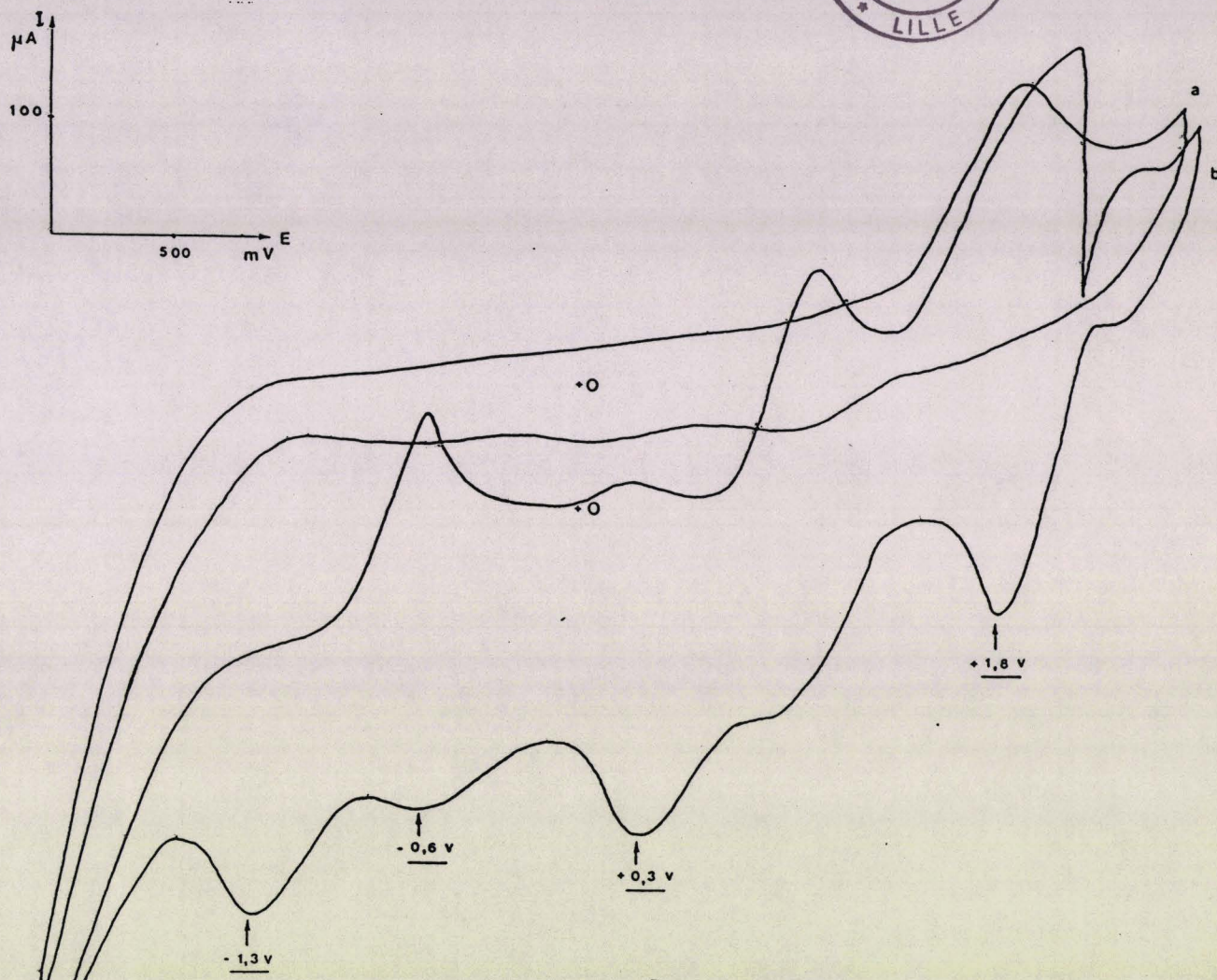


FIGURE I.2 : Voltammétrie de  $WCl_6$  dans  $(CH_2Cl)_2 + NBu_4ClO_4$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$   
 $v = 0,4 \text{ V s}^{-1}$  ; Réf :  $(Ag/AgCl/Cl^-)$

a)  $(CH_2Cl)_2$  seul

b)  $WCl_6$  ( $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ )

a) coulométrie :

Des électrolyses effectuées sans sel de fond, sur les différents paliers de réduction de  $WCl_6$ , il ressort que seules, celles qui correspondent au premier palier, conduisent à des entités actives en métathèse du pentène-2 (tableau I.2)

Tableau I.2 : Influence du potentiel cathodique imposé  $V_c$

$V_c^*$ (mV)	Activité** ( $h^{-1}$ )	Sélectivité (%)
+ 1500	10 000	97,6
+ 900	2 100	45
+ 300	0	-

Conditions expérimentales :  $[WCl_6]_0 = 10^{-2}$  M, 112 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mole) ;  $[O_1]_0 = 1$  M, 2,1 g (3,25 ml) ;  $CH_2Cl_2 = 30$  ml

\* Réf : Ag/AgCl/ $Cl^-$

\*\* Activité calculée à partir d'une conversion mesurée à  $t = 15$  s

Pour mener à bien cette électrocatalyse, il est par ailleurs indispensable de réduire le précurseur catalytique en l'absence d'oléfine et de ne plus imposer le potentiel au cours de la réaction organique.

Afin que les manipulations soient reproductibles il faut de plus que

-  $WCl_6$  soit préparé par sublimation sous vide poussé et  $CH_2Cl_2$  soit distillé sous azote juste avant électrolyse.

- la cellule soit refroidie en permanence par un courant d'eau afin d'obtenir une solution limpide et très peu de dépôt sur les électrodes ; la solution évoluant du rouge vineux au jaune orangé lumineux au cours de l'électroréduction.



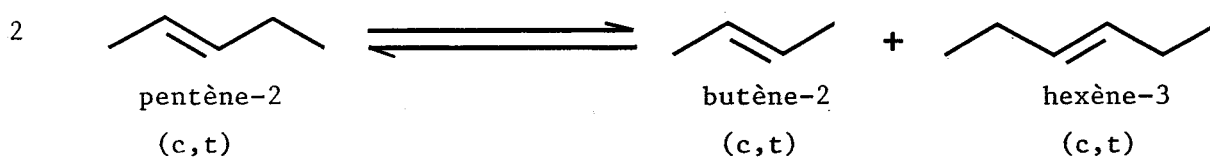
Le potentiel initial d'équilibre de la solution est égal à 1,98 V. Durant la coulométrie sur le premier palier de réduction ( $V_c = 1\ 500\text{ mV/}$  (Ag, AgCl,  $\text{Cl}^-$ ) ;  $1\ 000\text{ mV / ECS}$ ) l'intensité du courant passe par un maximum (27 mA) avant d'avoisiner zéro en une dizaine de minutes (figure I.3).

La quantité d'électricité consommée (7,25 Cb) correspond, quant à elle, à un rendement électrochimique de 27 % ou de 20 % selon qu'il est calculé à partir :

- de la quantité initiale de  $\text{WCl}_6$  (112 mg = 0,3 mmole)
- ou de la perte de masse anodique ( $\Delta m_{\text{Al}} = 4,8\text{ mg}$ )

b) métathèse :

Elle s'effectue après retrait des électrodes (Pt, Al) dès l'addition d'un mélange équimolaire pentène-2-hexane (étalon interne) ; la solution virant rapidement au "noir" avant de devenir "jaune marron".



Lorsque l'on opère avec des substrats fraîchement préparés dans une cellule thermostatée à  $15^\circ\text{C}$ , la réaction se révèle être très sélective (absence d'isomérisation) et rapide (tableau I.3) ; le pentène-2 trans donnant préférentiellement des oléfines trans ( $t/c = 1,25$ ) et le cis majoritairement des hexène-3 et butène-2 cis ( $t/c = 0,73$ ). Ces résultats sont analogues à ceux signalés par Basset et Coll<sup>(56)</sup>.

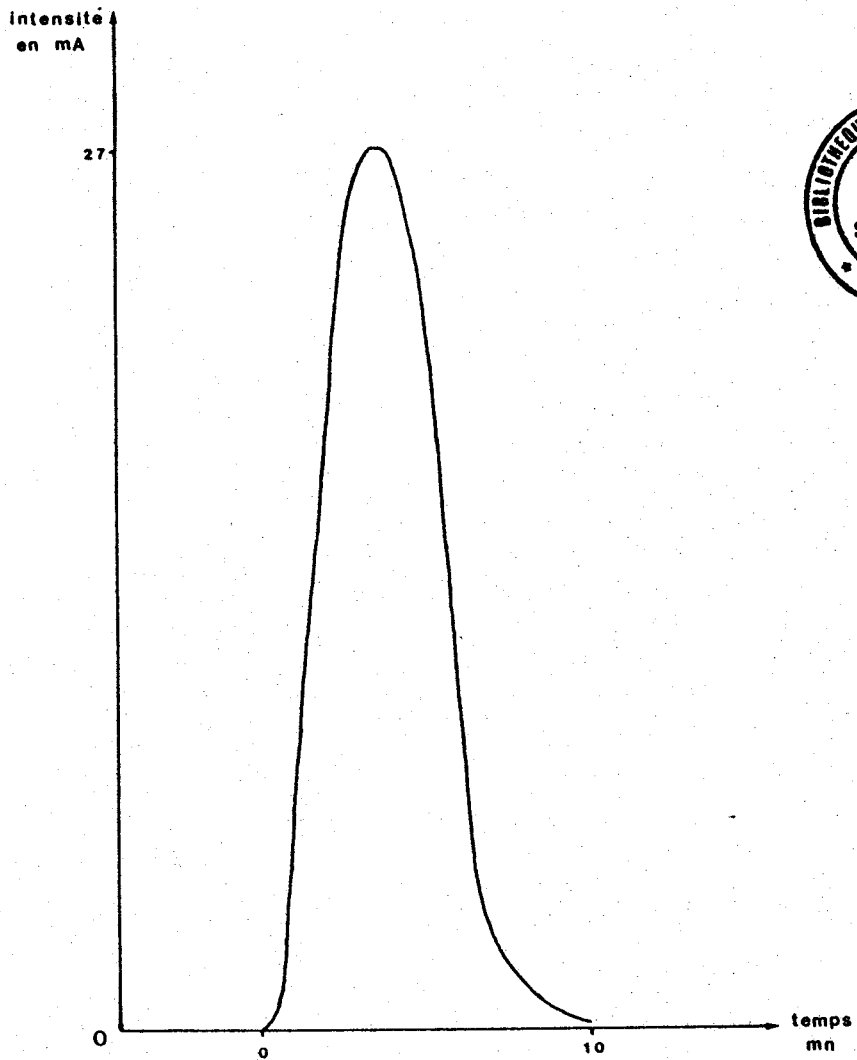
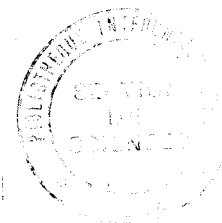


FIGURE 1.3 : Courbe de réduction de  $WCl_6$  dans  $CH_2Cl_2$

Tableau I.3 : Electrométathèse du pentène-2 avec "WCl<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>" : 1er palier

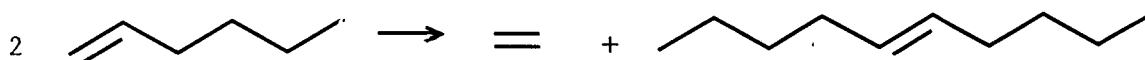
temps (mn)	TTG (%)	TTU (%)	S (%)	Activité(h <sup>-1</sup> )	Couleur
0,4	43	42	97,6	10 000	noir(jaune)
2	51,8	46,6	90	1 410	marron jaune
8	53,8	47	88	430	marron trouble

Conditions expérimentales :  $[WCl_6]_0 = 10^{-2}$  M, 112 mg;  $[O_1]_0 = 1$  M,  
2,1 g (3,25 ml) ; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 30 ml, V<sub>c</sub> = 1 500 mV (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>)



Il est d'autre part intéressant de signaler que ce système

- est actif en métathèse des α oléfines



l'activité est 15 fois plus grande qu'avec les systèmes chimiques traditionnels ;  
la sélectivité avoisinant 45 %.

- permet la transformation de plusieurs charges d'alcènes sans  
perte notable d'activité

- légèrement actif en absence de courant (100 fois moins)

- malheureusement très sensible à l'oxygène (air, peroxydes...)

Lorsque la réduction est effectuée sur le second palier (V<sub>c</sub> = + 900 mV  
(Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>), - 100 mV (ECS)) on constate une disparition rapide de l'alcène  
accompagnée d'une très importante diminution (50%) de la sélectivité en he-  
xènes-3 et butènes-2.

Sur le troisième et quatrième palier apparaissent des oligomères non  
identifiés.



2.2. à l'aide du couple " $WCl_6-(CH_2Cl)_2$ "

a) Coulométrie :

Avec le dichloro-1,2 éthane, seule la réduction sur le premier palier fournit une solution active. L'électrolyse a donc été faite au potentiel cathodique imposé de 1,8 V (Ag/AgCl /  $Cl^-$ ). Le potentiel d'équilibre est égal à 2 V, l'intensité maximale à 30 mA et le rendement électrochimique à 20 % ( $Q = 10$  Cbs ;  $WCl_6 = 198$  mg, 0,5 mmole) lorsque l'on opère dans les mêmes conditions expérimentales qu'avec 30 ml de dichlorométhane.

b) métathèse :

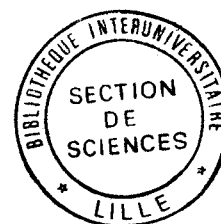
Une fois la coulométrie terminée ( $t = 10$  mn,  $i \approx 0$  mA), le pentène-2 est ajouté et l'évolution de sa teneur est suivie par CPV d'échantillons périodiquement prélevés de la phase liquide (tableau I.4).

La métathèse s'avère être à la fois peu rapide et peu sélective ; des polymères se forment en cours de réaction.

Tableau I.4 : Electrométathèse du pentène-2 avec " $WCl_6-(CH_2Cl)_2$ " : 1er palier

temps (mn)	TTG (%)	TTU (%)	S %	Activité ( $h^{-1}$ )
0,4	0	0	0	0
3	20	6	30	120
30	64	30	50	
55	68	32	50	

Conditions expérimentales :  $[WCl_6]_0 = 10^{-2}$  M ;  $[O_1]_0 = 1$  M ;  
 $(CH_2Cl)_2 = 30$  ml ;  $V_c = 1,8$  V (Ag/AgCl/ $Cl^-$ )



### 2.3. Bilan

Les espèces électrogénérées à base de  $WCl_6$  ne sont actives en réaction de métathèse que si elles sont à haut degré d'oxydation. Il faut par suite que la coulométrie soit impérativement effectuée sur le premier palier de potentiel de réduction de  $WCl_6$  tant dans  $CH_2Cl_2$  que dans  $(CH_2Cl)_2$  ; dans ces conditions apparaissant de plus une consommation surstoéchiométrique de l'ano-  
de soluble en aluminium.

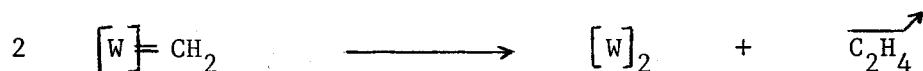
### 3 - IDENTIFICATION DES ESPECES ACTIVES

Pour les identifier on aura recours à la fois à l'analyse chimique et spectroscopique de la solution électroréduite ainsi qu'à celle des produits primaires et finaux de la métathèse.

#### 3.1. à l'aide des produits de la coulométrie

Au cours de l'électrolyse à potentiel cathodique imposé de  $WCl_6$  dans  $CH_2Cl_2$  ou  $(CH_2Cl)_2$ , il se forme de l'éthylène mais de façon non proportionnelle à la quantité d'électricité consommée.

Il est probable qu'il se forme donc par dégradation de carbènes



et non par coulométrie.



La présence d'alkylaluminiums tels que  $Cl_2AlCH_2Cl$  ou  $Cl_2AlCH_2AlCl_2$  est par ailleurs prouvée puisque l'on détecte

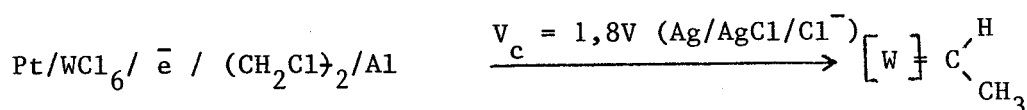
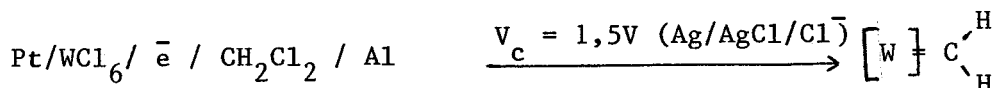
• du  $CH_3Cl$  par action d'eau ou de méthanol sur l'électrocatalysat  
issu du système  $Pt/WCl_6/e^-/CH_2Cl_2/Al$



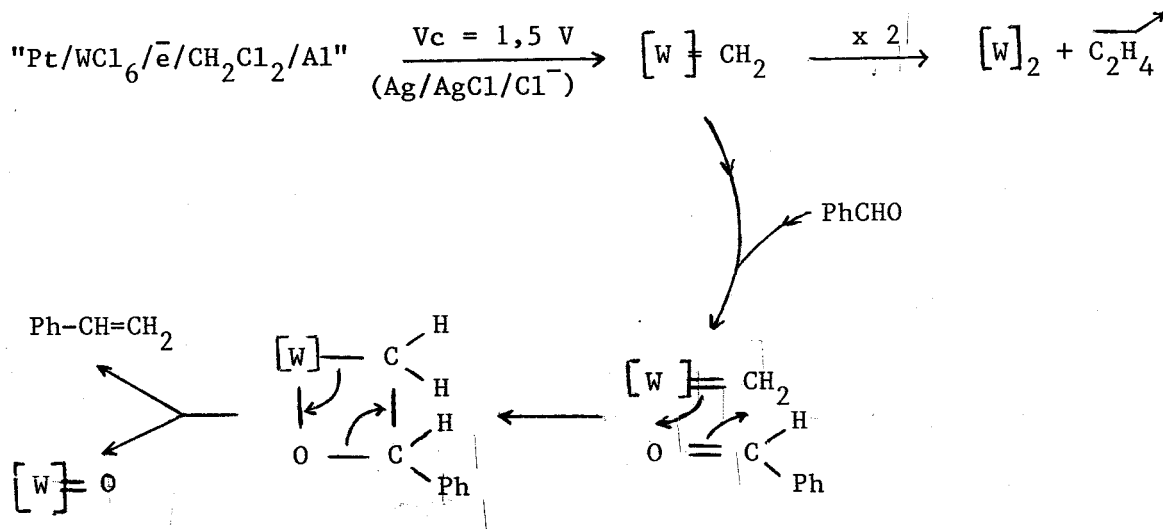


Par ailleurs, tout porte à croire que dans le dichlorométhane et le dichloro-1,2 éthane se forment respectivement des carbènes instables puisque l'addition dans ces milieux

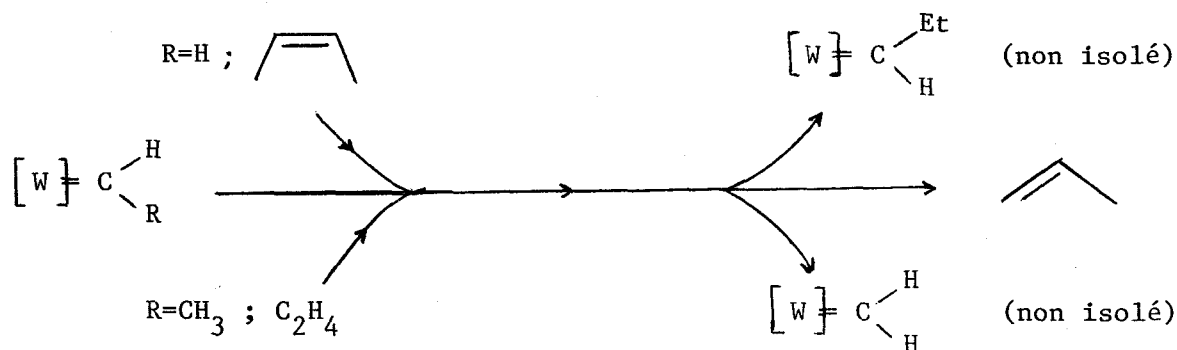
- de benzaldéhyde permet l'obtention de styrène (9,5 %, 3h) et d'éthylène, de traces de méthylstyrène (phase liquide) et de butènes (phase gaz) quand on travaille respectivement avec des systèmes générateurs de carbènes du type  $[W] \text{---} CH_2$  et  $[W] \text{---} CHCH_3$ .



la formation de ces produits s'explique clairement à l'aide du mécanisme de Wittig.



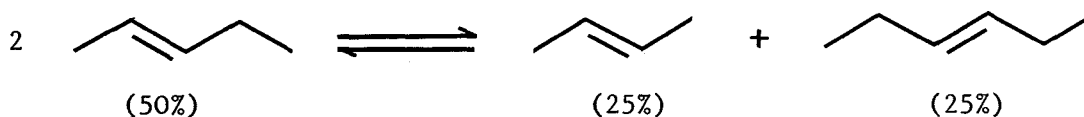
- de butène-2 et d'éthylène permettent la détection de propylène



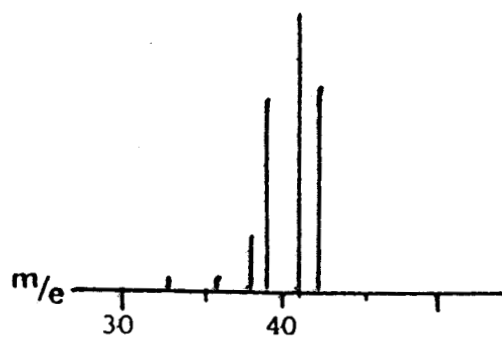
### 3.2. à l'aide des produits de métathèse

Juste après l'addition du pentène-2 dans la solution d'hexachlorure de tungstène électroréduite dans le dichlorométhane apparaissent deux produits primaires identifiés sans ambiguïté par CPV comme étant le propène et le butène-1 ; ces intermédiaires n'étant visibles, en faible quantité, qu'en début de réaction.

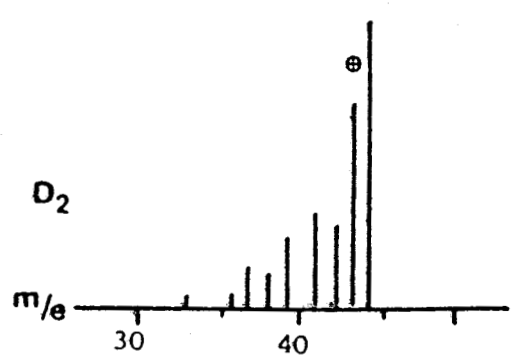
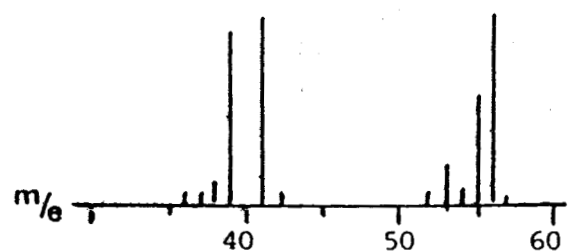
Les produits finaux peuvent en revanche faire l'objet d'un dosage chromatographique précis.



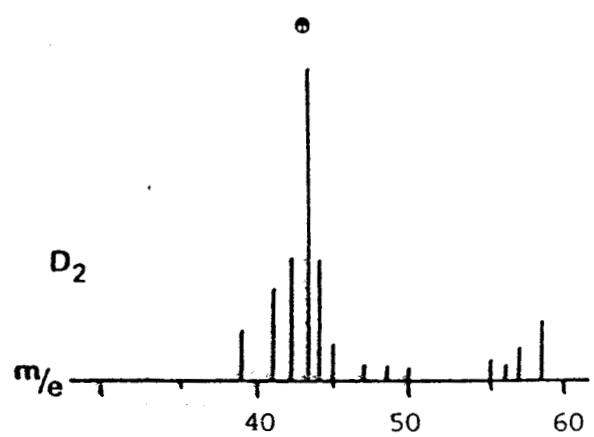
Cette constatation confirme à nouveau l'hypothèse de la formation initiale d'un métallacarbène méthylénique d'autant que les électrométathèses effectuées dans le dichlorodeutérométhane  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ont donné des intermédiaires totalement deutérés (dosage CPV - SM)<sup>(55)</sup> (Figure I.4).



(a)



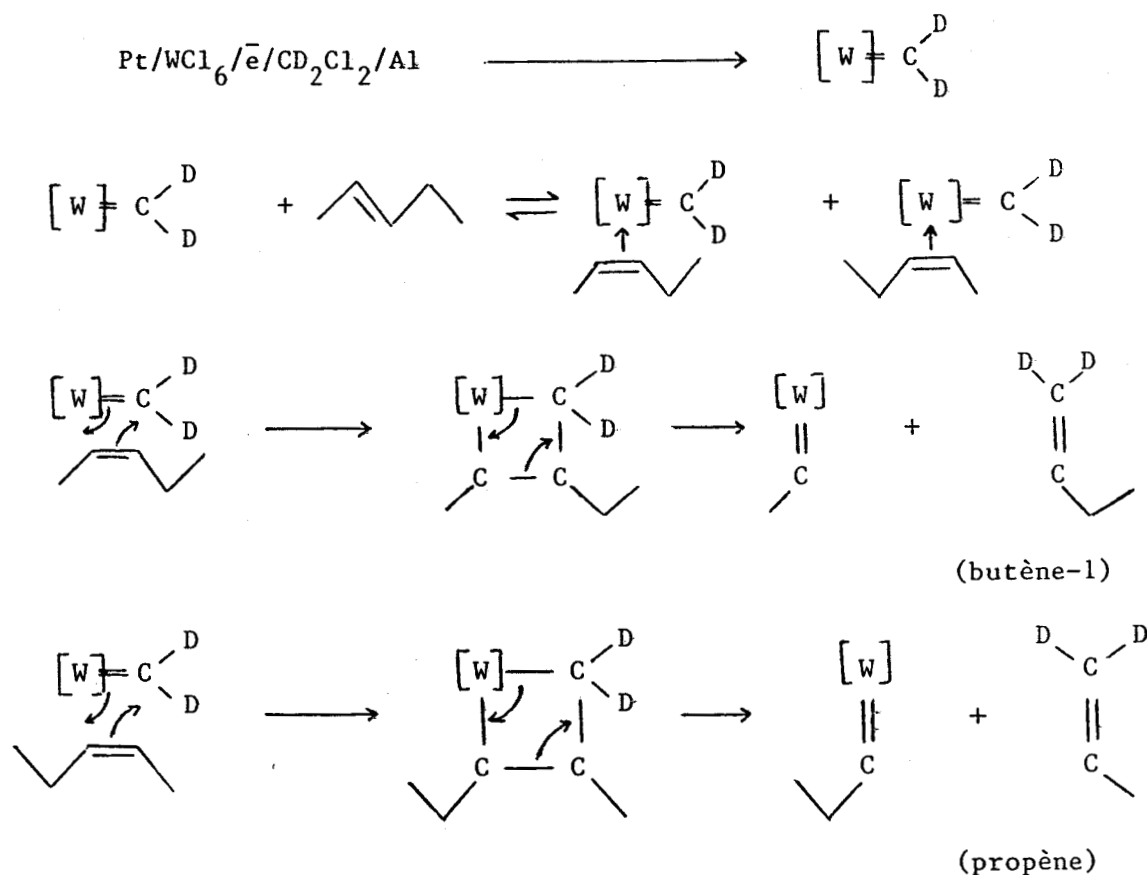
(b)



Propène

Butène-1

FIGURE I.4 : Spectre de masse du propène (gauche) et du butène-1 (droite) durant l'étape initiale de la métathèse dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (a) et  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (b)



Au vue de ces constatations, il est donc clair que le solvant intervient dans l'électrosynthèse de l'espèce active. Il est par ailleurs probable que celle ci soit un métallacarbène méthylénique que l'on se doit désormais d'identifier spectroscopiquement.

### 3.3. par spectroscopie RMN

#### a) avec essai d'isolation de l'espèce

Toute isolation de l'espèce électroréduite s'est révélée impossible. La technique consistait le plus souvent à

- chasser le dichlorométhane jusqu'à évaporation à sec
- extraire ensuite au pentane (solvant où les chloroorganoaluminiques sont insolubles) jusqu'à l'obtention d'une solution jaune pâle
- éliminer le pentane et reprendre au deutérodichlorométhane ou au deutérochloroforme.



. RMN du <sup>13</sup>C  
.....

Un pic à 299,7 ppm (singulet) de faible intensité pouvant correspondre à un carbone carbénique<sup>(58,59)</sup> a été obtenu après 432 000 accumulations.

. RMN du <sup>1</sup>H  
.....

Aucun signal n'est apparu dans le domaine correspondant aux protons carbéniques.

b) in situ dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Afin d'éviter toute mise à sec, tout transfert, causes de dégradation des carbènes, nous avons décidé de procéder à une électrolyse à potentiel cathodique imposé de WCl<sub>6</sub> dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dans une microcellule construite à cet effet, dans les conditions opératoires ci-après.

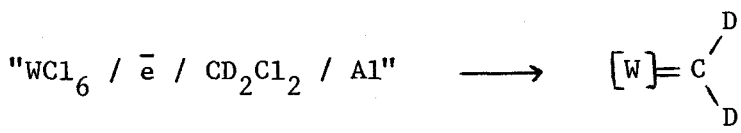
WCl<sub>6</sub> = 5.10<sup>-4</sup> mmole      C<sub>5</sub><sup>2=</sup> = 3.10<sup>-2</sup> mmole      CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 3 ml      T = - 30°C

cathode : Pt      anode : Al      V<sub>c</sub> = 1,6 V / (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>)      Q = 0,4 Cb

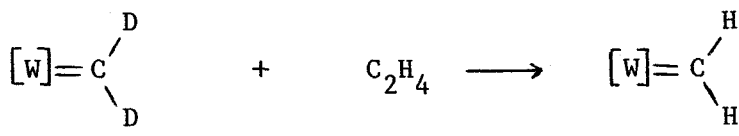
Après l'électroréduction de WCl<sub>6</sub>, les tests CPV se révèlent positifs (apparition normale de butènes-2 et hexènes-3).

Une fois cette vérification effectuée, nous avons procédé à de nouvelles microélectrolyses suivies

\* d'un lent bullage de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



au cours duquel la température remonte jusque -10°C ; le spectre étant repris à - 30°C.



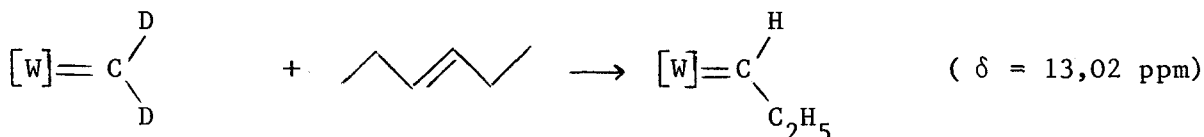
La solution de  $[W]=CH_2$  dans  $CD_2Cl_2$  obtenue fournit un signal à  $-30^\circ C$  à la fois en RMN du proton ( $\delta = 13,38$  ppm ;  $12,24$  ppm à  $20^\circ C$ ) et en RMN du  $^{13}C$  ( $\delta = 303,9$  ppm).

\* d'un ajout de butènes-2

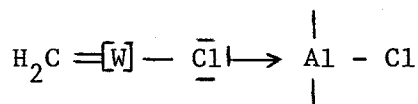


Un signal principal a été localisé à  $12,53$  ppm en RMN du  $^1H$  et à  $298$  ppm en RMN du  $^{13}C$ .

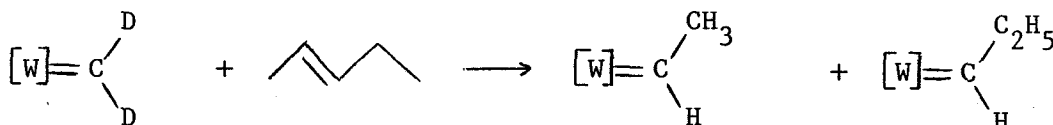
\* d'un ajout d'hexènes-3



Pour une structure considérée, les déplacements chimiques peuvent subir un certain glissement car la quantité d'alkylaluminiums n'est pas la même d'une électrolyse à l'autre.



Par addition de pentène-2, nous pensions trouver deux signaux respectivement situés à  $12,53$  ppm et  $13,02$  ppm correspondants à la réaction (60).

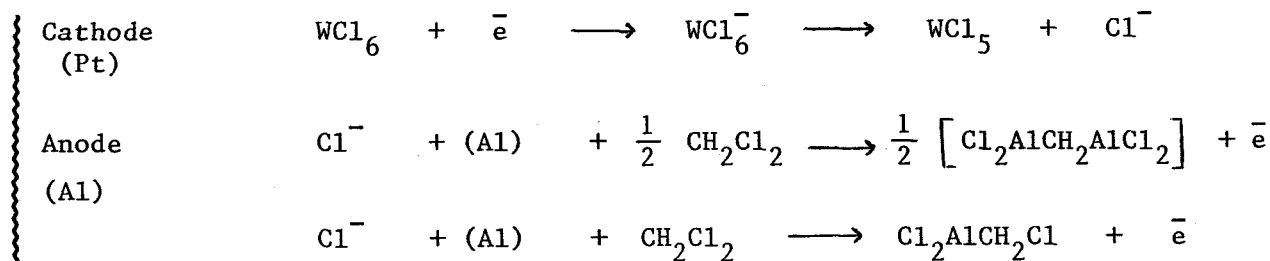


A notre grande surprise, un signal unique apparemment non reproductible ( $\delta = 14,97$  ppm et  $\delta = 16,17$  ppm) a été mis en évidence. Le pic à  $16,17$  ppm pourrait correspondre à celui d'un métallacarbène cationique (58).

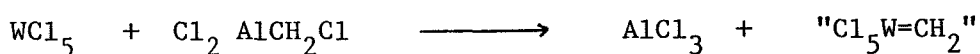
Des études sont actuellement en cours de réalisation, dans les limites de la disponibilité de l'appareil Brücker WP 400 pour lever cette équivoque.

### 3.4. Bilan

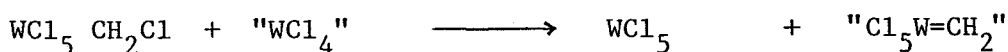
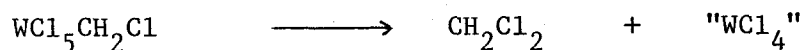
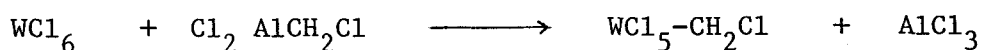
Compte tenu des résultats acquis à ce jour, on peut raisonnablement affirmer qu'à partir du système  $WCl_6/\bar{e}/CH_2Cl_2/Al$ , il est possible de générer l'entité carbénique fugace " $[W]=CH_2$ " selon le processus ci-après.



Comme le dialuminique est beaucoup moins réactif que le mono<sup>(55)</sup> on a par suite



ou



(cf Muetterties<sup>(61)</sup> avec la réaction  $WOCl_4 + (CH_3)_2Mg$ )

Il n'est d'ailleurs pas interdit de penser que ces carbènes soient en équilibre avec leurs formes cationiques<sup>(62)</sup>.



### 3 - CONCLUSION

Par électrolyse à potentiel cathodique imposé de  $WCl_6$  (premier palier de réduction) dans  $CH_2Cl_2$  en l'absence de sel de fond avec une anode soluble en aluminium, il est possible de générer des métallacarbènes méthyléniques actifs en métathèse du pentène-2. Des études voltampérométriques et spectroscopiques, il ressort que le degré d'oxydation de ces entités est très élevé.

Des activités initiales voisines de  $10\ 000\ h^{-1}$  ont pu être atteintes ; la sélectivité en alcènes de disproportion (butènes + hexènes) étant proche de 100 %.



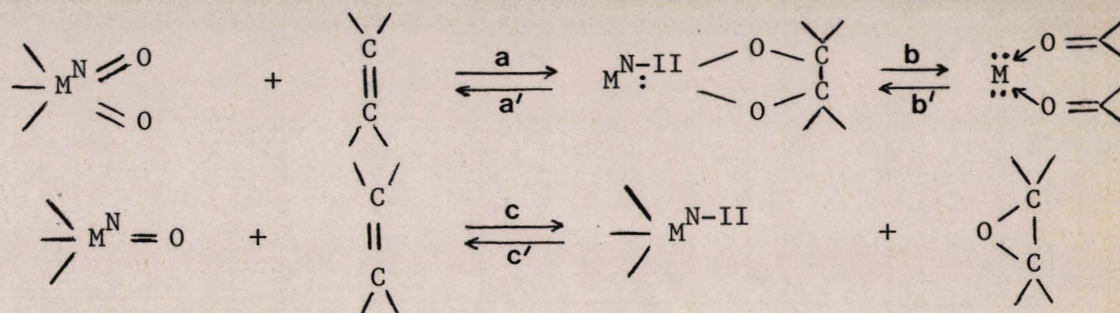
PARTIE II

COUPLAGE REDUCTEUR DES ALDEHYDES ET CETONES



# I - INTRODUCTION - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

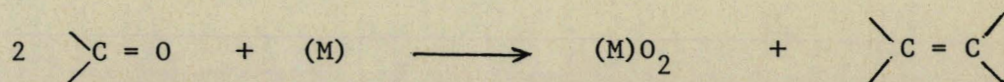
Le transfert d'oxygène à partir d'oxymétal de transition vers un substrat organique insaturé est bien connu et a donné lieu à des applications telles que la désoxygénation des oxydes par les alcènes en aldéhydes, cétones (réactions a,b) ou époxydes (réaction c). Quant aux réactions inverses attenantes : couplage réducteur de dérivés carbonylés (réactions a', b') ou désoxygénation d'oléfines (réaction c') peuvent elles aussi avoir lieu facilement.



Les réactifs les plus appropriés pour ces réactions stoechiométriques sont les halogénures de tungstène ou de titane de basse valence.

Cette recherche commença intensément il y a environ 25 années avec les travaux de Sharpless et Coll. sur les complexes du tungstène<sup>(63,64)</sup> et s'étendit rapidement et intensivement aux dérivés à base de titane.

Dans une bibliographie volontairement brève, nous allons exclusivement rappeler les travaux déjà effectués sur la dimérisation réductrice des dérivés carbonylés car seule cette réaction a fait l'objet, de notre part, d'un essai de transposition électrochimique dans l'espoir d'être rendue catalytique.



Contrairement à la chronologie, nous allons d'abord faire le point sur les recherches ayant mis en oeuvre des entités à base de titane.

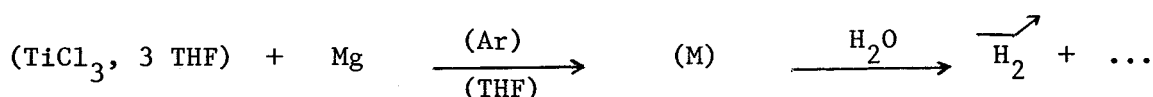
1 - COUPLAGE REDUCTEUR A L'AIDE DE COMPOSES A BASE DE TITANE

Les sels de titane ( $Ti^{III}$ ,  $Ti^{IV}$ ) réduits chimiquement réagissent stoechiométriquement avec les cétones ou les aldéhydes pour donner le plus souvent des oléfines symétriques. Parmi les combinaisons les plus actives, citons celles de S. Tyrlik<sup>(65)</sup> et de M.P Fleming - J.E M<sup>c</sup> Murry<sup>(66-69)</sup>.

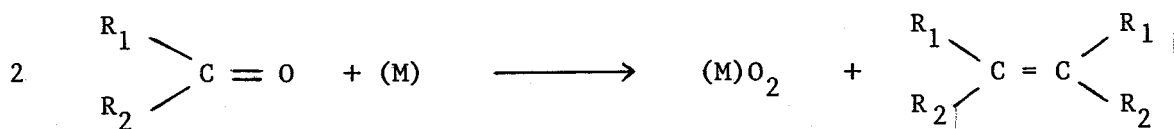
1.1 - Système de S. Tyrlik et Coll<sup>(65)</sup>

Sous azote  $N_2$ , le complexe  $TiCl_3$ -THF réagit dans le tétrahydrofurane avec le magnésium pour donner le composé " $NTiMgCl_2$ " dont l'hydrolyse fournit  $NH_3$ .

Sous argon, le même protocole conduit à un produit non caractérisable (M) qui fournit de l'hydrogène sous l'action de l'eau.



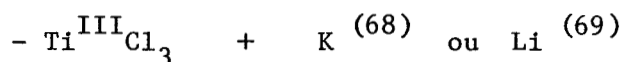
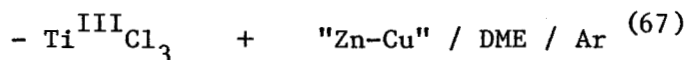
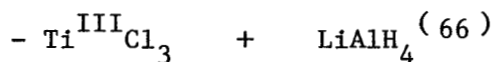
Ce composé (M), réagit de façon remarquable avec les cétones et les aldéhydes<sup>(65)</sup>, et conduit à des rendements supérieurs à ceux mentionnés par Sharpless et Coll.<sup>(63)</sup> (71 % avec l'acétophénone).



De ces études il ressort que 5 moles de cétones réagissent avec le mélange  $TiCl_3$ , THF/Mg = 1/4. On peut donc en déduire que les éléments Mg et Ti réagissent l'un et l'autre car si le titane était seul actif, il ne pourrait réagir que sur 2 moles de cétones d'autant qu'après réaction sur le substrat, (M) perd complètement sa capacité de fixer l'azote moléculaire.

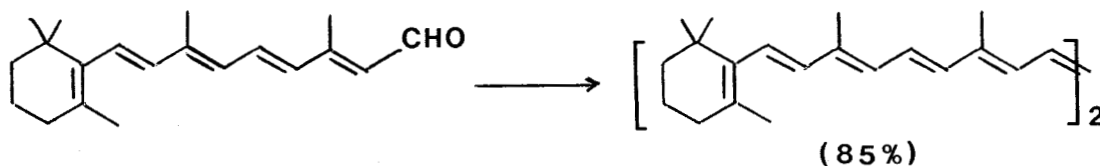
1.2 - Systèmes de Fleming-M<sup>c</sup> Murry

Parmi les plus performants signalons les combinaisons à base de Ti<sup>III</sup>

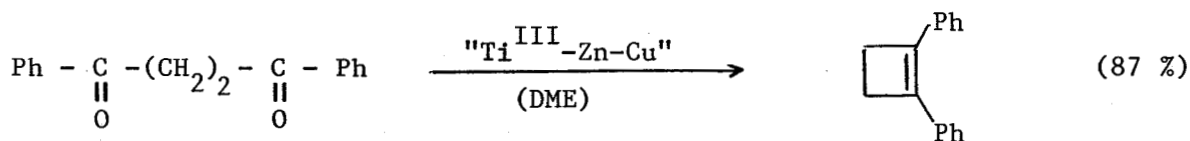


La première permet l'obtention de Ti<sup>II</sup>, réactif remarquablement efficace pour la synthèse d'oléfines très encombrées.

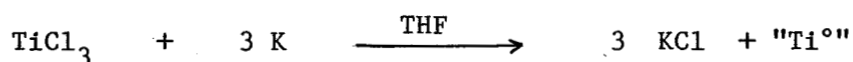
Par cette méthode la synthèse du β carothène à partir du rétinol a aussi été menée à bien quasi quantitativement.



La seconde a permis la synthèse de cycles éthyléniques de 4 à 16 carbones par couplage réducteur intramoléculaire de cétones ou d'aldéhydes.

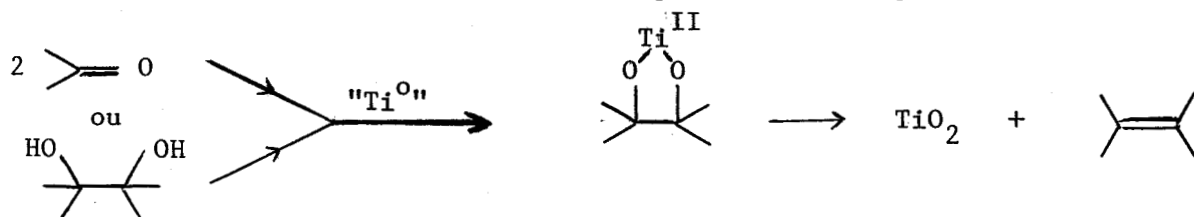


Du titane zérovalent, à l'état de métal nu (69,70) ou de complexe (71) a rendu possible le couplage inter et intramoléculaire d'aldéhydes et de cétones saturés (70).

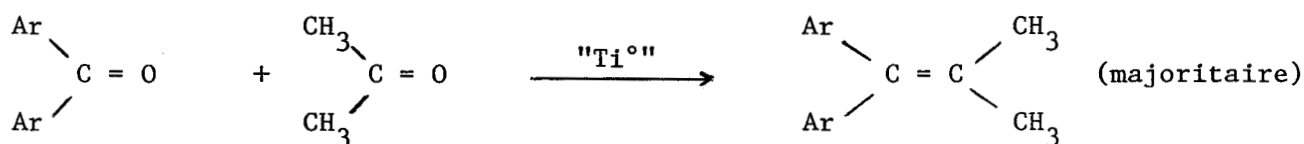




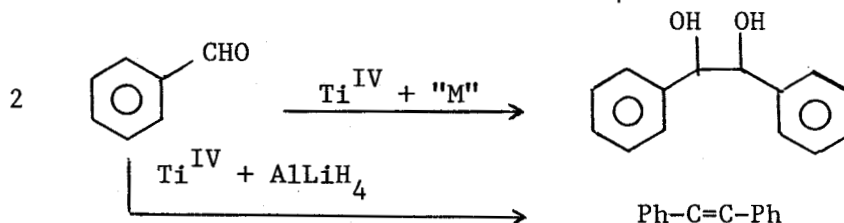
La réduction des diols en alcènes est aussi possible ; les intermédiaires étant probablement les dianions des pinacols correspondants.



Dans le même contexte, des couplages mixtes entre cétones ont été réalisés dans le diméthoxyéthane avec du métal "nu"<sup>(71)</sup>.



Des réactifs à base de  $Ti^{IV}$  réduit ( $TiCl_4$  + métal : Zn, Mg, Al...) mis au point par Mukaiyama et Coll<sup>(72)</sup> ont donné lieu à la réaction de couplage pinacolique ; seule l'association  $TiCl_4 - AlLiH_4$  donnant des oléfines<sup>(73)</sup>.



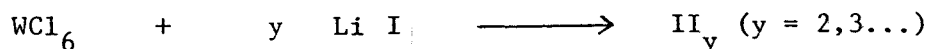
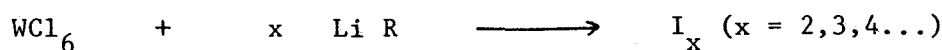
## 2 - COUPLAGE REDUCTEUR A L'AIDE DE COMPOSES DU GROUPE VI B

Quoique bon nombre de dérivés du groupe VI B ont été signalés comme catalyseurs dans la dismutation<sup>(23)</sup> et l'époxydation<sup>(74)</sup> des alcènes, ce n'est qu'en 1972 qu'ils furent utilisés pour la première fois en tant que réactifs stoechiométriques pour des transformations organiques telles que :

- la dimérisation réductrice des dérivés carbonylés, à qui nous avons consacré quelques travaux

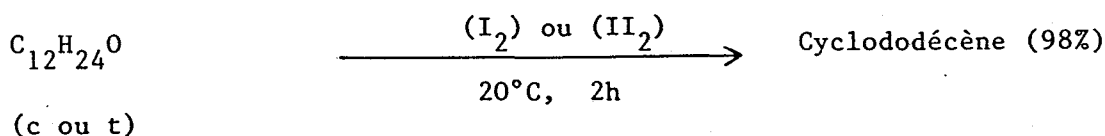
- la désoxygénation des époxydes

Les réactifs minéraux utilisés sont issus de la réduction dans le tétrahydrofurane de l'hexachlorure de tungstène par les organolithiens ou sels de lithium<sup>(63)</sup>.

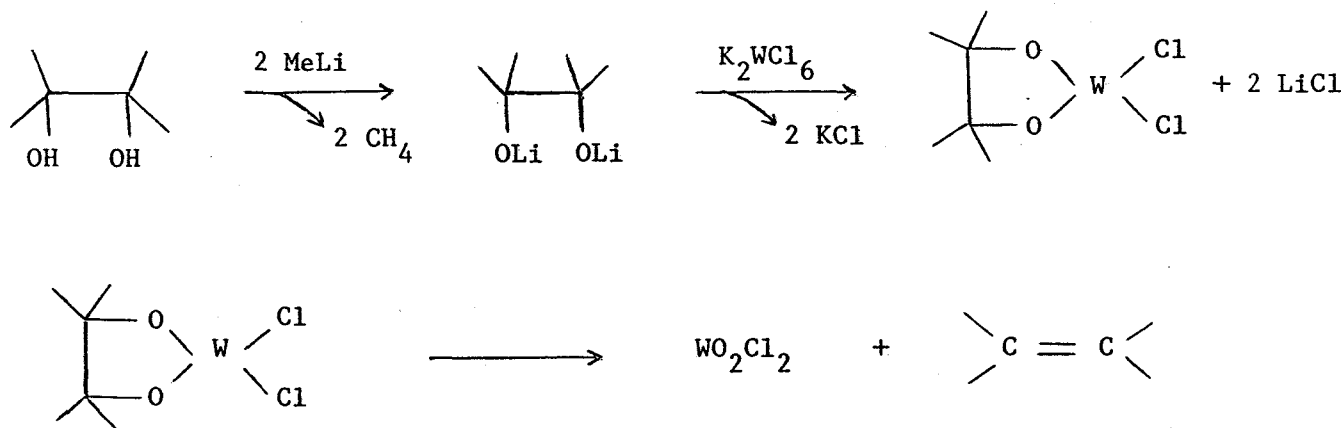


En réaction de couplage, les meilleurs résultats furent obtenus avec les aldéhydes et l'entité  $\text{I}_2$  (76 % avec le benzaldéhyde) ; les cétones donnant de mauvais rendements.

Les epoxydes supérieurs à  $\text{C}_8$  donnent quantitativement des oléfines aussi bien avec  $\text{I}_x$  ou  $\text{II}_y$ .



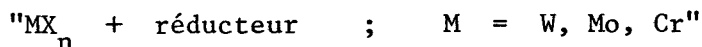
Signalons aussi que la désoxygénation des dialcoolates vicinaux par le tungstène IV a aussi été décrite<sup>(64)</sup>.



Une extension de ce type de système a finalement été réalisée par Fujiwara et Coll. par utilisation de la combinaison  $\text{WCl}_6\text{-Li AlH}_4$ <sup>(75)</sup>. Celle-ci conduit à une espèce réduite du tungstène VI qui, comme  $\text{W}(\text{CO})_6$  permet de réaliser le couplage réducteur des dérivés carbonylés en alcènes.

## 2 - DIMERISATION CHIMIQUE DU BENZALDEHYDE

Avant d'être transposée électrochimiquement, la réaction de dimérisation réductrice des dérivés carbonyles a d'abord été étudiée avec la combinaison chimique



puis optimisée avec le couple "WCl<sub>6</sub>-LiAlH<sub>4</sub>"

Celle du benzaldéhyde a été réalisée avec plusieurs réducteurs selon deux protocoles différents :

- l'un consistait à ajouter le benzaldéhyde à la solution réduite chimiquement

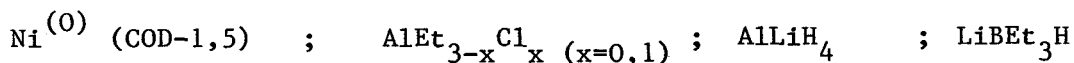
- l'autre à procéder à une réaction "in situ"



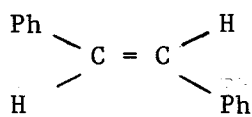
La plupart des essais ont été effectués dans le tétrahydrofurane avec de l'hexachlorure de tungstène sublimé. Des analyses par CPV (colonne carbowax 20 M, étalon interne biphenyle) ont permis de chiffrer la conversion au bout de 6 et 29 h et de vérifier le bilan de matière de la réaction.

### 1. EN UNE ETAPE

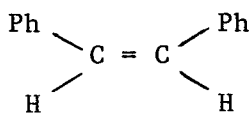
Après avoir réalisé le mélange "WCl<sub>6</sub>-Réducteur-PhCHO-PhPh" dans le THF on laisse environ 30 h sous agitation, sous azote. Les réducteurs utilisés ont été :



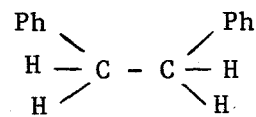
Les principaux produits obtenus ont été identifiés à l'aide de leur temps de rétention chromatographique par comparaison avec des échantillons authentiques (Tableau II 1).



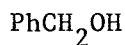
1



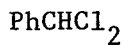
1'



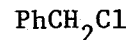
2



3



4



5

Tableau:II 1 - Couplage réducteur "in situ" du benzaldéhyde

Red	TTG %	SELECTIVITE (%)					
		<u>1</u>	<u>1'</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Ni <sup>(0)</sup>	(10)	(18)	-	-	-	(81,8)	(0)
	4	0				36,8	63,2
AlEt <sub>3</sub>	(64)	(10)			(18,5)	(5,5)	(66)
	72	13,6			28,4	28	54,5
AlEt <sub>2</sub> Cl	ε	-	-	-	-		
AlLiH <sub>4</sub>	(72,3)			(48)	(52)		
	51,4			41,2	58,7		
LiBEt <sub>3</sub> H	(18,9)	(32,2)	(0)		(42)		(0)
	15	9,4	1,4		19,3		69,7

Conditions expérimentales : WCl<sub>6</sub> = 0,5 mmole ; WCl<sub>6</sub>/Red/PhCHO = 1/2/2 ;

THF = 40 ml

Avec AlLiH<sub>4</sub>, dans les conditions expérimentales, "in situ", correspondant globalement à la stoechiométrie (WCl<sub>6</sub>/Red/PhCHO = 1/2/2) la synthèse des stilbènes apparaît peu sélective.



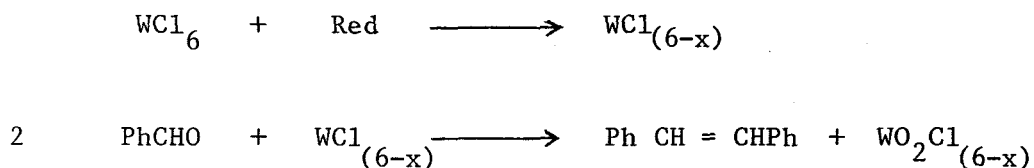
Compte tenu de cet échec partiel, nous avons décidé d'adopter le protocole expérimental suivant :

- réduction de  $WCl_6$  pendant 2 heures
- addition du benzaldéhyde

ceci afin d'être certain de réduire totalement le sel de tungstène ; la présence d'alcool 3 et de chlorures 4, 5 en teneur appréciable permettant d'en douter.

## 2. EN DEUX ETAPES

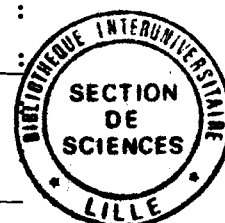
Une fois la réduction de  $WCl_6$  réalisée dans le THF, on ajoute une solution de "PhCHO + Ph-Ph". Après 6 ou 29 h de réaction, on neutralise avec une solution de soude à 20 % et on analyse l'extrait étheré par CPV.



Ce protocole conduit aux résultats consignés dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Couplage réducteur du benzaldéhyde en "deux étapes"

Red	TTG (%)	SELECTIVITE (%)					
		1	1'	2	3	4	5
(29h) 6h							
Ni°	(13,6)	(54,5)	-	-	(17,5)	(25,1)	-
	$\epsilon$	0			0		
Ni(s)	(8,6)	(13,6)			(56,9)		
	0	0			0		
AlEt <sub>3</sub>	(34,9)	(43)			(47)	(10)	
	24	25,2			48,5	26,2	
AlLiH <sub>4</sub>	(44)	(60,7)	(17,8)		(21,4)		
	35	61	18		21		
LiBEt <sub>3</sub> H	(18,5)	(100)					
	10,5	100					



Conditions expérimentales : (Réduction : t = 2h ; WCl<sub>6</sub> = 0,5 mmole ; THF = 40 ml WCl<sub>6</sub>/Red/PhCHO = 1/2/2)

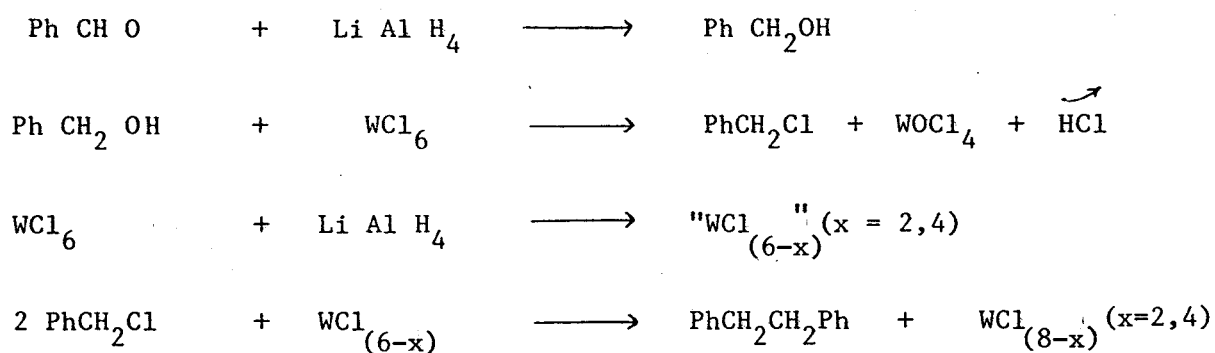
De ceux ci il ressort que "WCl<sub>6</sub>-LiAlH<sub>4</sub>" est la combinaison la meilleure pour réaliser la dimérisation réductrice du benzaldéhyde. Elle a donc fait l'objet d'une optimisation.

### 3 - OPTIMISATION DU SYSTEME (WCl<sub>6</sub>-LiAlH<sub>4</sub>) - PhCHO

Avec le système (WCl<sub>6</sub>-LiAlH<sub>4</sub>)-PhCHO, dans les conditions préconisées par Fujiwara<sup>(75)</sup>, à savoir :

- réduction de WCl<sub>6</sub> par LiAlH<sub>4</sub> (WCl<sub>6</sub>/LiAlH<sub>4</sub> = 2/2) à - 80°C
- addition du benzaldéhyde dès l'apparition du changement de coloration (PhCHO/WCl<sub>6</sub> = 1/2)
- retour à la température ambiante sous agitation, sous azote
- hydrolyse du milieu réactionnel, extraction à l'éther et analyse par CPV de la phase organique

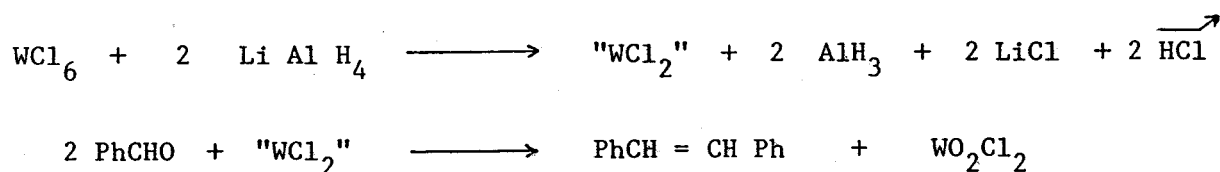
nous avons toujours obtenu un mélange à teneur variable en  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  ; la quantité de stilbène n'excédant jamais 10 %. Leur formation peut s'expliquer par la suite de réactions :



Ces résultats surprenants nous ont incité à rechercher la mise au point d'une autre procédure de synthèse. Après de nombreux essais infructueux, il est apparu que les meilleurs résultats



s'obtenaient après réduction lente de  $\text{WCl}_6$  (2h) à  $-80^\circ\text{C}$  ou  $20^\circ\text{C}$  dans les conditions voisines de la stoechiométrie suivante :



Les résultats les moins bons ont été observés lorsque les trois réactifs sont ajoutés en même temps (formation de stilbane) et quand  $\text{Li Al H}_4$  est présent en excès, même léger (formation de  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  et de stilbane).

Après optimisation il apparaît donc néanmoins que l'association  $\text{WCl}_6/\text{LiAlH}_4/\text{PhCHO}$  reste d'un emploi fort délicat. C'est pourquoi le couplage électroréducteur des dérivés carbonylés a été tenté.

### 3. ELECTRODIMERISATION REDUCTRICE DU BENZALDEHYDE

Avant toute coulométrie, nous avons effectué un balayage manuel rapide de façon à repérer les paliers de réduction de  $WCl_6$  dans les différents solvants testés dans une cellule à compartiments non séparés.

#### 1- INFLUENCE DU SOLVANT

Les coulométries ont été réalisées sur le dernier palier de ce sel ( $V_c = - 1,9$  V (ECS) ). Avec la plupart des solvants utilisés ( $CH_2Cl_2$ , DME, DMSO...) il nous a été généralement impossible de passer plus de 50 Cbs (1  $\mathcal{F}$  /mole) dans les solutions ; l'intensité tendant à s'annuler dans le temps (Tableau II-3.)

L'électrolyse terminée, le benzaldéhyde était ajouté et le suivi de la réaction assuré par l'analyse CPV.

Les seuls résultats positifs ont été obtenus avec le THF ; ce solvant a par suite été retenu dans la suite de ce travail.



Tableau II - 3 : Electrodimerisation du benzaldéhyde. Influence du solvant

Solvant	i (mA)	t (h)	Q (Cb)	Q <sub>Alu</sub> (Cb)	TTU (%) stilbènes
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	32 → 0,7	0,5	50	50	0
DME	140 → 0,8	20	50	50	6,3
DMSO	200 → 1,6	20	103		0
THF	150 → 11,3	2	200	207	10

Conditions expérimentales : sel : 0,5 mmole, PhCHO/sel = 2/1 ,  
THF : 35 ml

Avec le chlorure de méthylène, la réduction a eu lieu uniquement sur le 1er palier ( $V_c = 1$  V (ECS) ) car sur les autres elle conduit à une formation importante d'alkylaluminium. En revanche, avec les autres solvants toutes les électrolyses ont été faites sur le 3ème palier ( $V_c \simeq 1,9$  (ECS) ) et seul le THF s'est révélé être le meilleur solvant pour la dimérisation réductrice du benzaldéhyde.

## 2. INFLUENCE DE L'ANODE

Parmi les différentes anodes solubles testées (Ni, Fe, Ti...), celle en aluminium a donné les meilleurs résultats lorsqu'on opère dans le THF ; le potentiel cathodique imposé étant égal à - 1800 mV (ECS) (3ème palier) (Tableau II.4)

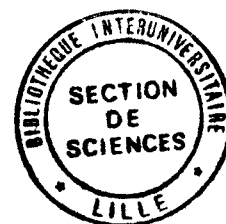


Tableau II.4 : Electrodimerisation du benzaldéhyde. Influence de la nature de l'anode

Anode	V sol (mV)	V <sub>c</sub> (ECS)	i (mA)	t (h)	Q (Cb)	TTU (%) stilbènes
Al	1450	- 1800	150 ↘ 11,3	4	200	73
Fe	1750	- 1500	62 ↘ 36	2	425	41,5
Ni	1700	- 1200	110 ↘ 24	3,5	340	13
Zn	1400	- 600	100 ↘ 6,5	1	48	23
Ti	1700	- 1800	67,5 ↘ 5	3	136	5
Sn	1600	- 1800	40 ↘ 6,2	1,5	66	8,1 (20h)
W	1650	- 1800	60 ↘ 4	1	84	0
Cu	1400	- 1200	52 ↘ 4	2	100	0

Conditions expérimentales : sel = 0,5 mmole ; PhCHO/Sel = 2/1 ;

THF : 35 ml



### 3. INFLUENCE DU POTENTIEL CATHODIQUE IMPOSE

#### 3.1. étude voltampérométrique

Le tracé des courbes  $I = f(E)$  a été réalisé à l'échelle microscopique par polarographie et vérifié à l'échelle macroscopique par balayage manuel.

La polarographie a été réalisée à partir du montage classique à trois électrodes :

- électrode de travail tournante : rotation d'un disque de Pt (600 T/mn)
- électrode auxiliaire : fil de Pt
- électrode de référence :

. Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> (NBu<sub>4</sub>Cl = 2.10<sup>-2</sup>M) : électrode d'argent

. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> (KCl saturé) : électrode au calomel (ECS)

Les conditions expérimentales étaient généralement les suivantes :

[sel de fond] = 0,2 M ; [WCl<sub>6</sub>] = 2.10<sup>-3</sup>M ; [PhCHO] = 4.10<sup>-3</sup>M  
THF : 45 ml (conditions standards)

La balayage manuel (BM) a été réalisé dans les mêmes conditions que la coulométrie. On fait varier manuellement le potentiel entre les limites du domaine d'électroactivité du solvant et on enregistre rapidement la variation  $I = f(E)$

- l'électrode de travail : panier de platine
- l'électrode auxiliaire : un cylindre d'aluminium concentrique
- la référence une ECS ou une électrode d'argent (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>)

Les conditions expérimentales étaient les suivantes : pas de sel de fond, [WCl<sub>6</sub>] = 1,5.10<sup>-2</sup>M, [PhCHO] = 3.10<sup>-2</sup>M, [PhPh] = 10<sup>-2</sup> M (étalon interne) ; THF = 35 ml.

Une première étude réalisée avec une électrode d'argent comme référence, NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> ou NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> comme sel de fond, n'a pas permis de déterminer correctement les potentiels de demi-vague tant en polarographie qu'en balayage manuel.

Nous avons donc travaillé avec une électrode au calomel et  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  comme sel de fond. Dans ces conditions :

- le domaine d'électroactivité du THF s'étend de -2,3 V à + 2V
- le benzaldéhyde se réduit à - 1990 mV

Le polarogramme de l'hexachlorure de tungstène présente trois paliers de réduction (tableau II.5)

Tableau II.5 : Polarogramme  $\text{WCl}_6$  (ECS)

:	t (mn)	:	5	:	20	:	120	:
:	$E_{1/2}$ (mV)	:	5	:	20	:	120	:
:	$E_{1/2}^1$	:	140	:	140	:	disparait dans	:
:	$E_{1/2}^2$	:	- 510	:	- 510	:	- 510	:
:	$E_{1/2}^3$	:	- 1380	:	- 1335	:	- 1335	:
:		:		:		:		:

Conditions expérimentales : standards  $[\text{WCl}_6] = 2.10^{-3}\text{M}$  ;  $[\text{NBu}_4\text{PF}_6] = 0,2\text{M}$   
THF = 35 ml

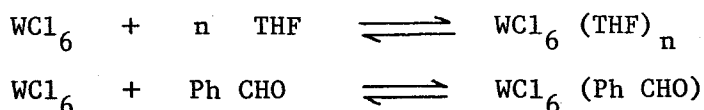
Par balayage manuel, on retrouve comme prévu les trois vagues indiquées à condition d'opérer très rapidement sous azote.

$$E_{1/2}^1 = + 150 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}^2 = - 530 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}^3 = - 1 400 \text{ mV}$$

Lorsqu'on opère en présence de benzaldéhyde, l'ensemble  $\text{WCl}_6$ , THF, PhCHO présente quatre vagues (+ 150, -880, -1570 et -2200 mV) qui évoluent rapidement (15 mn) vers 2 vagues (- 780 et - 2030 mV) lorsque l'ordre d'introduction des réactifs est  $\text{WCl}_6$ , PhCHO, THF. Quand celui ci est inversé, les vagues se situent respectivement à - 490 et - 2200 mV. Tout porte à croire qu'il y a donc une compétition à complexer  $\text{WCl}_6$  entre le tétrahydrofurane et le benzaldéhyde.





Il est bon de signaler que le fait de ne pas commencer rapidement une polarographie ou un balayage manuel amène une perturbation dans les mesures (E 1/2) vu la grande instabilité et sensibilité du milieu, visible par les changements de couleur.

### 3.2. coulométrie et couplage réducteur

Ces électrolyses sont réalisées en présence ou en l'absence de benzaldéhyde à différents potentiels cathodiques imposés correspondants aux trois paliers de réduction de  $WCl_6$  ; ces derniers étant prélocalisés par polarographie et définitivement déterminés par balayage manuel.

Selon le palier de travail choisi, les quantités d'électricité, déterminées par pesée de l'anode ou lues au coulomètre correspondent respectivement à la consommation de 1, 3 ou 4 moles d'électrons par mole de  $WCl_6$  introduit (Tableaux II.6, II.8).

Quand le benzaldéhyde est ajouté après l'électroréduction de la solution d'hexachlorure de tungstène dans le THF, on constate sa faible transformation en un mélange composé de stilbènes, d'alcool et de stilbane (traces) (Tableau II.7)

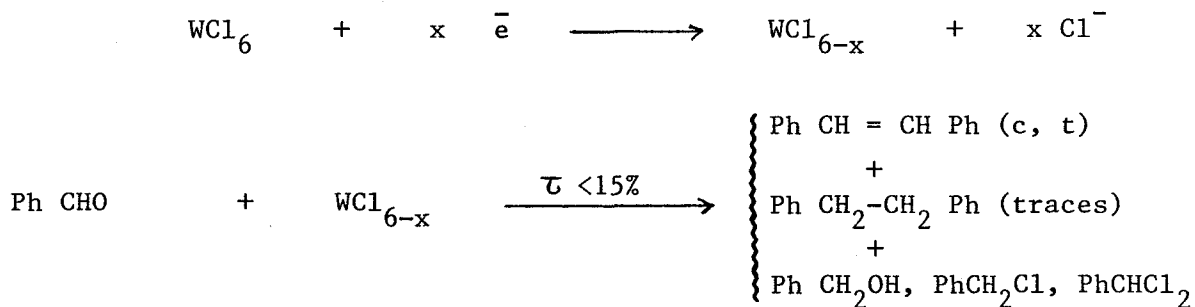


Tableau II-6 : Electrolyse de "WCl<sub>6</sub>-THF". Influence du potentiel cathodique imposé

V <sub>c</sub> (mV) (ECS)	temps (h)	intensité (mA)	Q th (Cb)	Q <sub>lue</sub> (Cb)	Q <sub>Alu</sub> (Cb)
- 150	2	65 ↘ 1,3	50 (1 $\mathcal{F}$ )	33	45
- 950	3	45 ↘ 1,4	150 (3 $\mathcal{F}$ )	150	148
- 1800	2	120 ↘ 6	200 (4 $\mathcal{F}$ )	198	200

Tableau II-7 : Dimérisation réductrice de PhCHO. Influence de WCl<sub>(6-x)</sub> sur les rendements en produits

WCl <sub>(6-x)</sub>	temps <sup>(*)</sup> (h)	époxyde (%)	stilbène cis (%)	Stilbène trans (%)	PhCH <sub>2</sub> OH (%)	Δ <sub>m</sub> <sup>(**)</sup> (%)
x = 1	6	15	-	-	-	52
x = 3	6	-	1,1	6,3	1	39
x = 4	6	-	1,2	8,5	4,9	30

Conditions expérimentales : WCl<sub>6</sub> = 0,5 mmole, PhCHO/WCl<sub>6</sub> = 2/1, THF=35 ml

(\*) dont 2 h d'électrolyse, (\*\*) % PhCHO complexé ou polymérisé.

En revanche, si la coulométrie de WCl<sub>6</sub> est effectuée en présence du substrat il en va tout autrement.

Selon le palier de réduction sur lequel on opère (Tableau II-9) on observe :

- soit un équilibre de complexation "PhCHO-WCl<sub>(6-x)</sub>" conduisant dans le temps à un très faible rendement en stilbènes (1er et 2ème palier, V<sub>c</sub> = - 150, - 950 mV (ECS)

- ou une forte transformation sélective du benzaldéhyde en stilbènes  
(c/t = 10/100) (3ème palier,  $V_c = -1800$  mV/(ECS)).

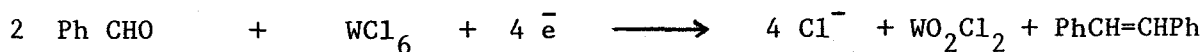


Tableau II-8 : Coulométrie de "WCl<sub>6</sub>-PhCHO-THF". Influence du potentiel cathodique

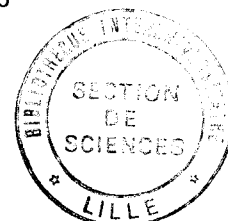
$V_c$ (mV) (ECS)	temps (h)	intensité (mA)	Q th (Cb)	Q lue (Cb)	$Q_{\text{Alu}}$ (Cb)
- 150	2	19 ↘ 0,85	50 (1F)	32	45
- 950	2	47 ↘ 7	150 (3F)	150	150
- 1800	2	150 ↘ 11,3	200 (4F)	207	207

Tableau II-9 : Electrodimérisation du benzaldéhyde. Influence du potentiel sur les rendements en produits

$V_c$ (mV) (ECS)	temps (h)	stilbène cis (%)	stilbène trans (%)	PhCH <sub>2</sub> OH (%)	$\Delta m^*$ (%)
- 150	4	ε	1,5	ε	65
- 950	4	0,7	7	0,8	70
- 1800	4	7	66	5,8	0

Conditions expérimentales : WCl<sub>6</sub> = 0,5 mmole, PhCHO/WCl<sub>6</sub> = 2/1, THF=35 ml

(\*) % PhCHO complexé ou polymérisé



#### 4 - AUTRES FACTEURS D'INFLUENCE

Compte tenu de cet excellent résultat, l'étude de l'influence d'autres facteurs susceptibles d'intervenir dans cette électrosynthèse a été entreprise ; à savoir l'influence d'un sel de fond, de la teneur en eau, de la température, de la concentration des réactifs.

##### 4.1. influence d'un sel de fond

Il empêche de fixer le potentiel cathodique imposé relatif au 3ème palier ( $V_c = -1800$  mV) car l'intensité du courant entre anode et cathode dépasse 1A et il s'en suit un fort échauffement par effet Joule.

Sa présence  $[NBu_4PF_6] = 0,2$  M lors des coulométries effectuées sur le second palier inhibe totalement la réaction de couplage réducteur du benzaldéhyde. Il est donc à proscrire dans toutes les électrosynthèses.

##### 4.2. influence de la température

Une coulométrie effectuée à 0°C montre que le benzaldéhyde ne disparaît pas, bien que le courant passe normalement. Dès le retour à l'ambiante, on retrouve les phénomènes antérieurs (apparition progressive de stilbènes) attestés au 3ème palier mais avec un rendement inférieur.

##### 4.3. influence de l'eau

Elle n'a une réelle influence sur la coulométrie qu'à partir d'un rapport  $H_2O/WCl_6 \simeq 0,40$  lorsque le potentiel cathodique imposé est  $V_c = -1800$  mV (ECS) ; au delà le rendement électrochimique (Re) chute sérieusement. Quant à la sélectivité en stilbènes, elle est fortement affectée par la présence d'eau (Tableaux II-10 ; II-11).



Tableau II-10 : Influence de la teneur en eau sur la coulométrie

$H_2O$ (mmole)	$H_2O/WCl_6$	$Q_{th}$ (Cb)	$Q_{lu}$ (Cb)	$Q_{alu}$ (Cb)	Re
0,109	0,21	200	218	207	1,05
0,183	0,35	200	200	217	1
0,272	0,52	200	128	121	0,62
0,544	1,05	200	117	122	0,6

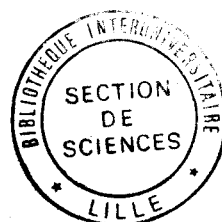
Tableau II.11 : Influence de la teneur en eau sur les rendements en produits

$H_2O$ (mmole)	PhCHO (%)	Stilbène (c) (%)	Stilbène (t) (%)	PhCHCl <sub>2</sub> (%)	PhCH <sub>2</sub> OH (%)	$\Delta_m^*$ (%)
0,109	11,1	5,1	38,2	3,1	1,8	41
0,183	33,3	6,7	31,1	4,4	6,4	33,5
0,272	55	6,5	33,7	6	10,8	17
0,544	68,6	5,6	11,5	9	4,9	20

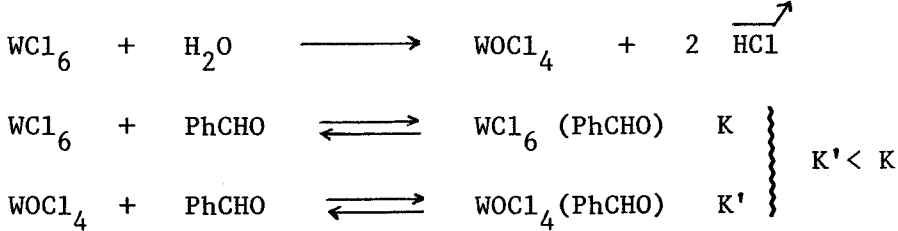
Conditions expérimentales :  $t=4h$ ,  $WCl_6 = 0,5$  mmole,  $PhCHO/WCl_6 = 2/1$

THF = 35 ml

(\*) % PhCHO complexé ou polymérisé



Le bilan en benzaldéhyde n'étant jamais bouclé, il est par suite fort probable que ce substrat soit à l'état coordonné dans le milieu réactionnel ; la suite des réactions ci après pouvant expliquer partiellement cette anomalie.



De ces études il ressort clairement que la présence d'eau inhibe fortement l'électrosynthèse des stilbènes et que l'on se doit donc de travailler en milieu aussi anhydre que possible.

4.4. influence des concentrations en réactifs

Lorsqu'on conserve le rapport PhCHO/WCl<sub>6</sub> égal à 2/1 les rendements en stilbènes sont sensiblement les mêmes et les bilans en entité en "Ph-CH-" sont bouclés.

Tableau II-12 : Electrodimerisation de PhCHO. Influence du rapport PhCHO/WCl<sub>6</sub> sur les rendements en produits.

:PhCHO/ WCl <sub>6</sub> :(mmole)	TTG (%)	: Stilbène (t) (%)	: Stilbène (c) (%)	: PhCH <sub>2</sub> OH (%)	: PhCHCl <sub>2</sub> (%)	: Δ m <sup>*</sup> (%)
: 1/0,5 = 2/1 :	84,5	: 68,3	: 9	: 7	: -	: 0
: 0,5/0,25 = 2/1 :	88,6	: 69,9	: 10,4	: 4	: 6	: 0
: 0,5/0,5 = 1/1 :	85	: 48,5	: 6,5	: 2,3	: 4	: 25

Conditions expérimentales : THF = 35 ml V<sub>c</sub> = - 1800 mV (ECS)  
 (\*) % PhCHO complexé ou polymérisé

Avec un rapport PhCHO/WCl<sub>6</sub> = 1/1 on observe une perte de produit, ce qui tend à confirmer l'existence d'un complexe WCl<sub>6</sub>(PhCHO) relativement stable.



#### 4.5. ordre d'introduction des réactifs

De cette étude extrêmement fastidieuse et complexe, on en a déduit qu'il était indispensable de commencer l'électroréduction dès l'addition de PhCHO et de ne pas attendre la dissolution de  $WCl_6$  dans le milieu réactionnel ; l'ordre d'introduction des réactifs étant  $WCl_6$ , PhCHO puis agitation et électroréduction.

C'est à ce prix que l'on arrive à obtenir des électrosynthèses quasi quantitatives<sup>(77)</sup> (Tableau III.13)

Tableau II-13 : Electrodimerisation réductrice optimisée du benzaldéhyde

: temps(h) :	Q (Cb) :	TTG (%) :	SELECTIVITE (%) :			
			Stilbène (c) :	Stilbène (t) :	PhCH <sub>2</sub> OH :	Δ m (%) :
: 4 :	390 :	99 :	9 :	89,5 :	1,5 :	0 :

Conditions expérimentales :  $WCl_6$  : 0,5 mmole, PhCHO/ $WCl_6$  = 2/1,

THF = 35 ml  $V_c = - 1800$  mV (ECS)

#### 4.6. recharge en réactifs

Malgré tous nos efforts, l'électrosynthèse des stilbènes n'a pu être rendue catalytique. De ce fait, seule une charge de PhCHO peut être transformée.

Nous avons par ailleurs vérifié qu'en l'absence de  $WCl_6$  la coulométrie du benzaldéhyde à potentiel cathodique ( $V_c = - 1800$  mV (ECS)) ne donnait pas de stilbènes.

### 5- BILAN ET MECANISME

#### 5.1. bilan

L'optimisation de l'électrodimerisation réductrice du benzaldéhyde a abouti à la mise au point d'un protocole opératoire permettant d'obtenir quasi quantitativement des stilbènes. Celui-ci met en jeu une électrolyse

à potentiel cathodique imposé ( $V_c = -1,8 \text{ V (ECS)}$ ) d'un mélange de "PhCHO-WCl<sub>6</sub> ; 2/1".

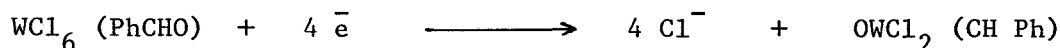
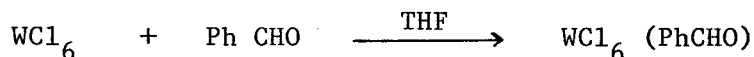
Cette coulométrie est réalisée à 20°C dans le tétrahydrofurane à l'aide d'une anode soluble en aluminium. Il s'avère que les rendements de cette électrolyse sont fortement dépendants de la rapidité de sa mise en route.

### 5.2. mécanisme

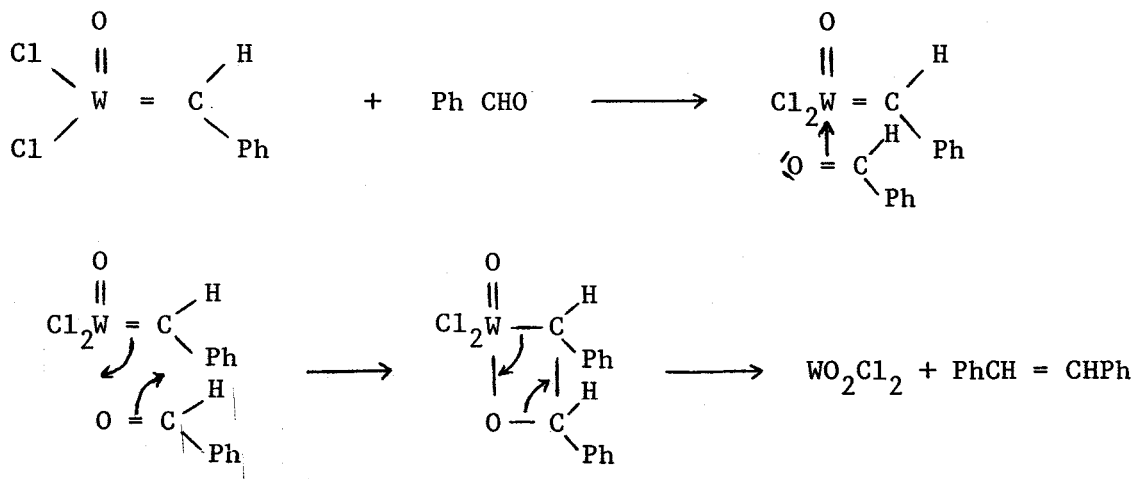
Comme l'électrocouplage réducteur du benzaldéhyde en stilbènes

- se révèle être optimal pour un rapport PhCHO/WCl<sub>6</sub> = 2/1
- passe d'abord par une complexation de l'hexachlorure de tungstène par le dérivé carbonylé
- consomme 4 Faradays/mole de tungstène introduit
- conduit à la formation de WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> identifié par polarographie  
( $E_{1/2}^1 = -230 \text{ mV}$ ,  $E_{1/2}^2 = -780 \text{ mV}$ ,  $E_{1/2}^3 = -1280 \text{ mV (ECS)}$ )

il est vraisemblable que le mécanisme de cette réaction passe par l'intermédiaire d'un oxométallacarbène électrogénéré par la réduction de l'adduit à 16 électrons "WCl<sub>6</sub>-PhCHO".

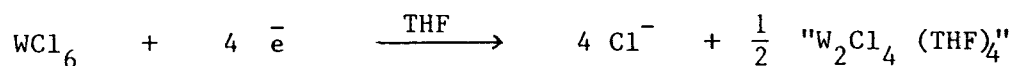


la suite du mécanisme s'apparente à celui couramment proposé pour la métathèse des alcènes.

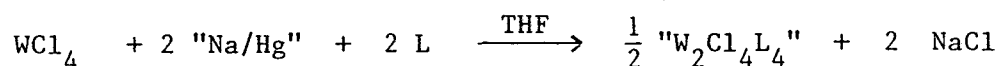




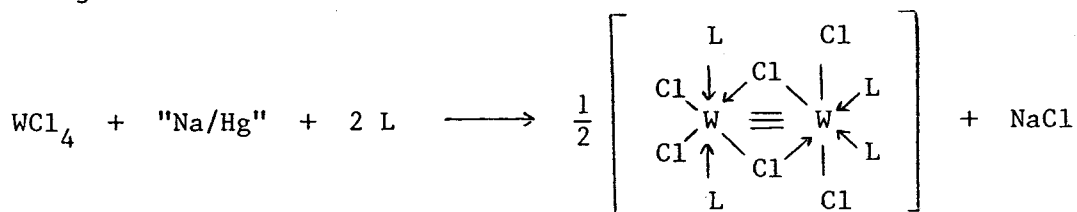
Quant à l'échec des électrodimerisations effectuées en deux étapes, elles peuvent s'expliquer par la formation majoritaire d'un complexe dimérique du tungstène inactif.



Cette hypothèse a été étayée par le fait que la réduction du tétrachlorure de tungstène par l'amalgame sodium-mercure a été réalisée par R.R Schrock et Coll<sup>(76)</sup>.



L = PMe<sub>3</sub>, Py, THF...



### 6- AUTRES SUBSTRATS

D'autres dérivés carbonylés ont été électrodimerisés dans le tétrahydrofurane en présence d'hexachlorure de tungstène. Les rendements ont été nettement inférieurs à ceux obtenus avec le benzaldéhyde, 1<sup>(77)</sup> (Tableau II.14).

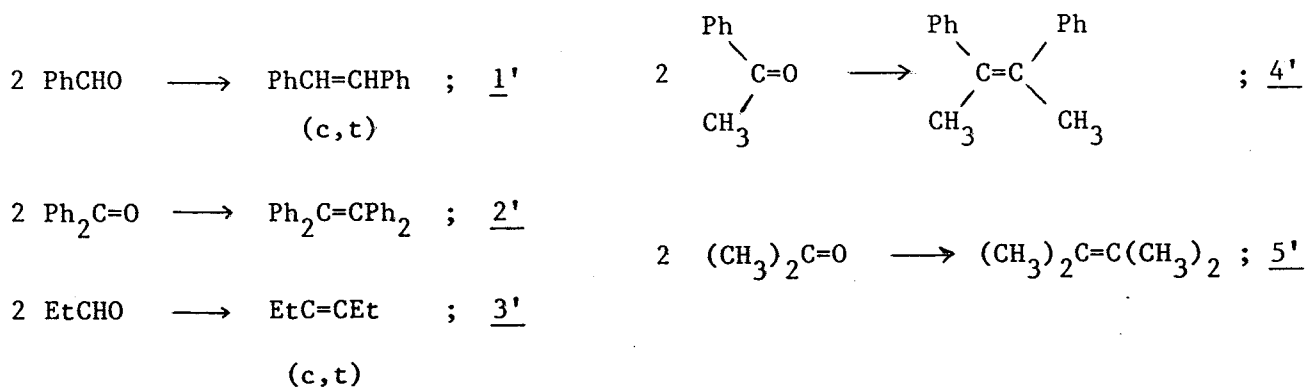


Tableau II-14 : Electrocouplage réducteur de dérivés carbonylés

Substrat	V <sub>c</sub> (mV) (ECS)	intensité (mA)	temps (h)	Q <sub>1u</sub> (Cb)	TTG (%)	TTU (%)	Δ m <sup>*</sup> (%)
<u>1</u>	- 1800	80 ↘ 11,3	2	200	99	98,5	0
<u>2</u>	- 1800	105 ↘ 5	8	208	36,2	18,4	10
<u>3</u>	- 1800	75 → 21,6	2		59,2	0	
	- 2100	6,3 → 2,3	20	267	100	7,8	88,4
<u>4</u>	- 1800	75 ↘ 3,8	20	247	21,8	4	10
<u>5</u>	- 1800	130 → 2,9	2				
	- 2100	24 → 7,5	5	192	26	9,9	15

Conditions expérimentales : WCl<sub>6</sub> = 0,5 mmole ; Substrat/W = 2/1

THF = 35 ml

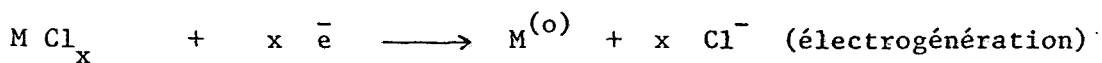
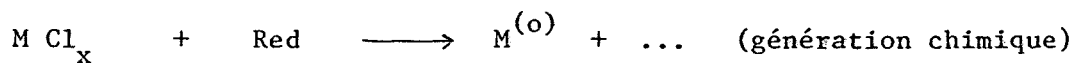
(\*) % >C=O complexé ou polymérisé



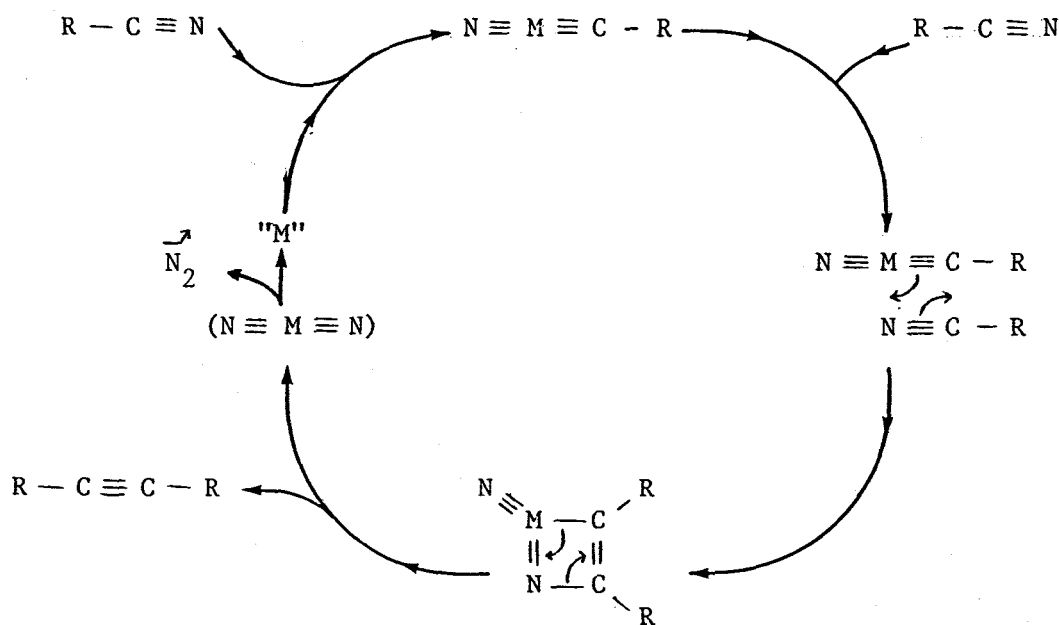
## 4 - ELECTRODIMERISATION DES NITRILES

### 1. CONSIDERATIONS MECANIQUES

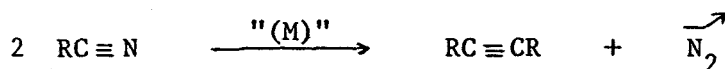
Au vue du mécanisme de l'électrocouplage réducteur du benzaldéhyde qui s'apparente à celui des réactions de métathèse, on pouvait penser qu'une extension de ce type d'électrosynthèse au substrat nitrile était possible.



Exemple :  $M Cl_x = CrCl_3$  ; Red :  $LiAlH_4$



En cas de succès, cette généralisation aurait conduit à une nouvelle synthèse catalytique des hydrocarbures acétyléniques.



## 2. ESSAIS

Les électroréductions ont d'abord été effectuées dans le THF avec le couple "PhCN-WCl<sub>6</sub>" a un potentiel cathodique imposé de - 2,2 V (ECS) puis avec CrCl<sub>3</sub>.

$$E_{1/2}^1 = - 500 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}^2 = - 905 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}^3 = - 1350 \text{ mV}$$

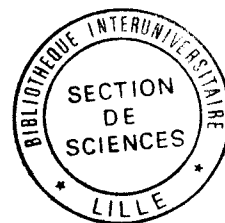
Tableau II-15 : Electroréduction du benzonitrile

M Cl <sub>x</sub>	V <sub>c</sub> (mV) (ECS)	i (mA)	Q <sub>A1</sub> (Cb)	F/mole	Transformation
WCl <sub>6</sub>	- 2000	48 → 1,2	244	4,9	-
CrCl <sub>3</sub>	- 1800	1,6 → 1	44	0,88	-

Conditions expérimentales : WCl<sub>6</sub> = 0,5 mmole ; PhCN/WCl<sub>6</sub> = 2/1 ;

THF = 35 ml

Elles n'ont donné lieu à aucune transformation du benzonitrile en tolane.





## 5 - CONCLUSION

La dimérisation réductrice du benzaldéhyde peut être réalisée dans le tétrahydrofurane

- à l'aide d'un sous chlorure de tungstène issu de la réduction stoechiométrique de  $WCl_6$  par  $LiAlH_4$  ; les meilleures sélectivités en stilbènes étant obtenues avec des rapports  $PhCHO/W = 2/1$ . Quoique fort intéressants, on se doit de dire que ces résultats sont difficiles à reproduire.

- par l'entremise d'une électroréduction à potentiel cathodique imposé de l'ensemble " $WCl_6-PhCHO$ " ( $V_c = - 1,8$  V (ECS)) . Un protocole rigoureux des conditions opératoires de coulométrie (milieu anhydre, ordre d'introduction des réactifs...) a été mis au point et a permis d'atteindre des rendements quasi quantitatifs en stilbènes.

L'électrocouplage réducteur ne donne malheureusement pas de bons résultats avec les dérivés carbonylés autres que le benzaldéhyde et n'a pu faire l'objet d'une extension aux nitriles.



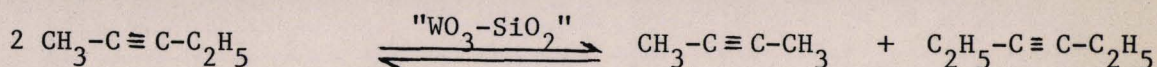
PARTIE III

DISPROPORTION DES ALCYNES



# I - INTRODUCTION - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'extension de la réaction de métathèse aux alcynes a été signalée pour la première fois en 1968 par Penella, Banks et Bailey qui transformèrent partiellement le pentyne-2 à l'aide d'une catalyse classique hétérogène "WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>" en un mélange peu sélectif de butyne-2 et d'hexyne-3<sup>(78)</sup>; sur cette même phase active les alcynes vrais se trimérisant<sup>(79)</sup>.



Il est très vite apparu que la silice était un bon support pour les oxydes de tungstène et de molybdène et c'est dans ce contexte que Blanchard et Mortreux préparèrent des molybdènes supportés sur silice qui se sont révélés être de bons catalyseurs de dismutation des oléfines<sup>(80)</sup> et des acétyléniques<sup>(81,82)</sup>.

Dans ces matériaux solides obtenus par dépôt ou traitement sur silice de molybdène carbonyle, d'oxyde de molybdène ou de tétrakis (πallyle) molybdène, on a pu mettre en évidence une interaction entre les groupes hydroxyles superficiels du support et le dérivé du métal de transition<sup>(83,84)</sup>.

## I - CATALYSES A L'AIDE DES SYSTEMES "Mo"-PhénoI

Partant du principe que les groupes OH de SiO<sub>2</sub> interviennent dans la formation des centres actifs des catalyseurs hétérogènes la réaction a donc été essayée en phase homogène avec des hydrocarbures acétyléniques disubstitués comme substrats sur des combinaisons solubles obtenues à partir de composés hydroxylés et à base de molybdène.

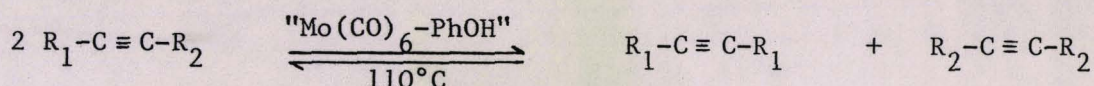
### 1.1 - Catalyseurs : caractéristiques et propriétés

Comme le catalyseur solide "Mo(CO)<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>" était facile d'accès



et actif en phase gazeuse, il fut donc l'objet d'une transposition par l'entremise de la combinaison soluble "Mo(CO)<sub>6</sub>-PhOH" qui se révéla être le premier système de catalyse homogène actif pour la réaction de métathèse des alcynes<sup>(85)</sup>.

Blanchard et Mortreux ont montré que le système "Mo(CO)<sub>6</sub>-PhOH-Alcyne" n'était actif que sous réserve d'une activation thermique (T ≥ 110°C) par ailleurs substituable par une activation photochimique.



Des études infrarouge, il s'avère impossible de relever un changement quelconque du spectre de Mo(CO)<sub>6</sub> pendant la catalyse. Ceci semble indiquer que les espèces actives ne sont présentes qu'en faible quantité et sont constituées par des composés sous carbonylés provenant d'une substitution du groupe CO par l'alcyne.

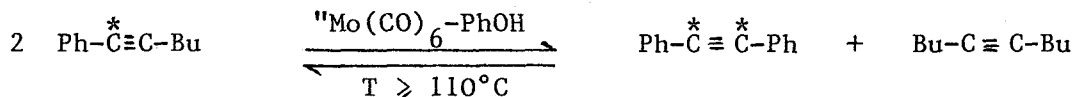
Une interaction entre le phénol et l'alcyne est néanmoins clairement mis en évidence puisque la région 3000-3500 cm<sup>-1</sup> est modifiée par l'apparition d'une nouvelle bande, large, correspondant à des liaisons OH associées, attribuées à la présence de liaisons hydrogène intermoléculaire entre les groupements hydroxyles et la triple liaison.

### 1.2 - Mécanisme réactionnel

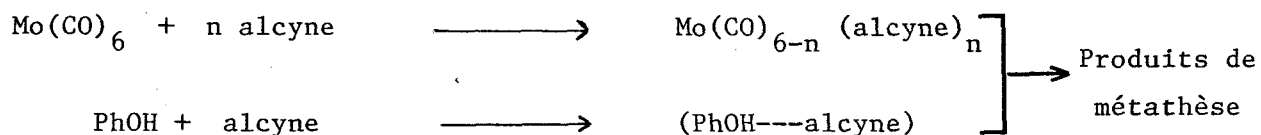
La formation rapide des adduits précités "Alcyne-Phénol" dans lesquels le pouvoir donneur de l'alcyne doit être diminué par rapport à l'alcyne libre, pourrait être une étape déterminante dans le schéma catalytique puisque l'on observe un ordre 1 par rapport au phénol. Il semble bien que le rôle du composé hydroxylé soit dû à la présence du proton et que son acidité intervienne pour une large part dans la valeur de l'activité catalytique<sup>(86)</sup>.

Des études au carbone<sup>13</sup> C, il ressort que le mécanisme de la métathèse

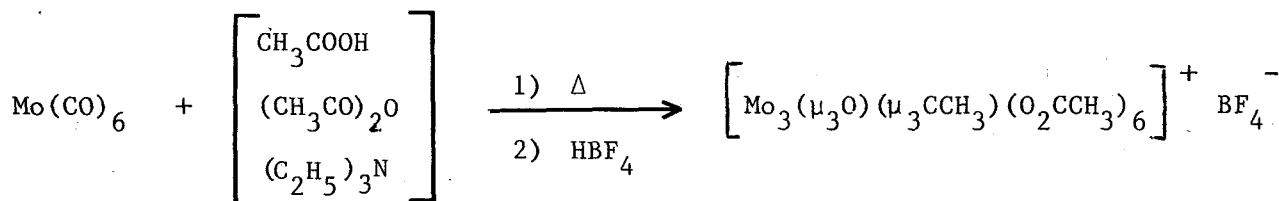
pas par une scission de la triple liaison plutôt que par une transalkylation (87).



Compte tenu de l'ensemble de ces observations, le schéma réactionnel suivant a été avancé :



Comme il ne fait pas intervenir de carbynes, il a immédiatement été contesté par le groupe de R.R Schrock d'autant qu'une publication assez récente (88) signale une possibilité de leur obtention à partir d'hexacarbonyle molybdène à reflux d'acide acétique, après traitement particulier. Les études au <sup>13</sup>C montrent que le groupe éthylidine provient de la réduction du groupe acétate.

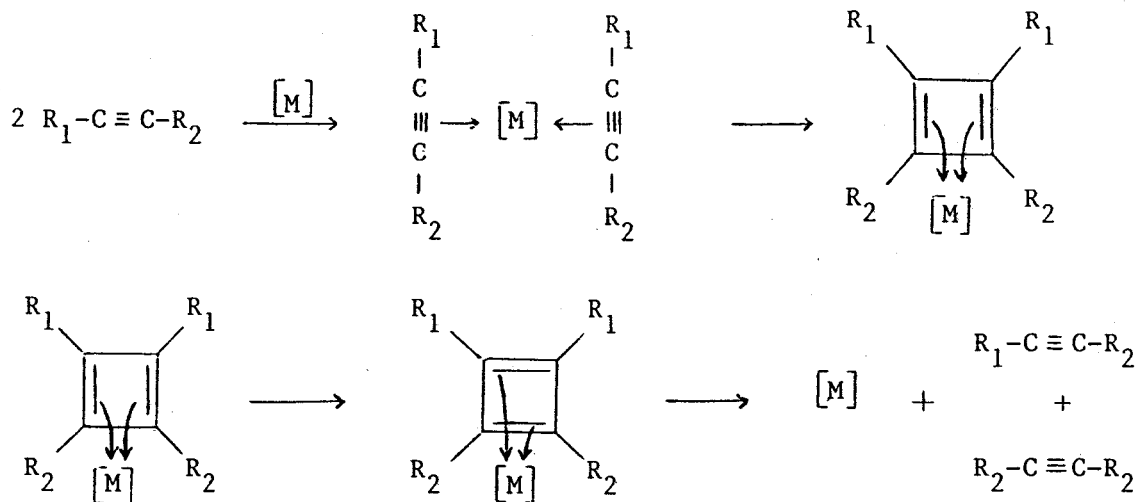


## 2 - CATALYSES A L'AIDE DES SYSTEMES CARBYNIQUES

### 2.1 - Mécanismes à l'aide des complexes "cyclobutadiène-métal"

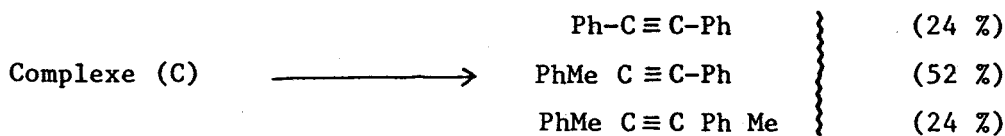
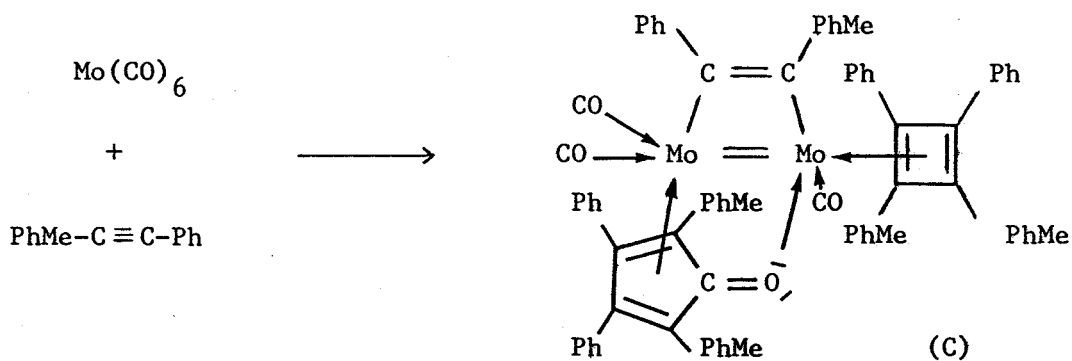
Suite aux mécanismes initialement proposés pour les réactions de dismutation des alcènes, Banks et Coll proposèrent l'intervention d'intermédiaires "cyclobutadiène-métal" pour celles des alcynes (78).



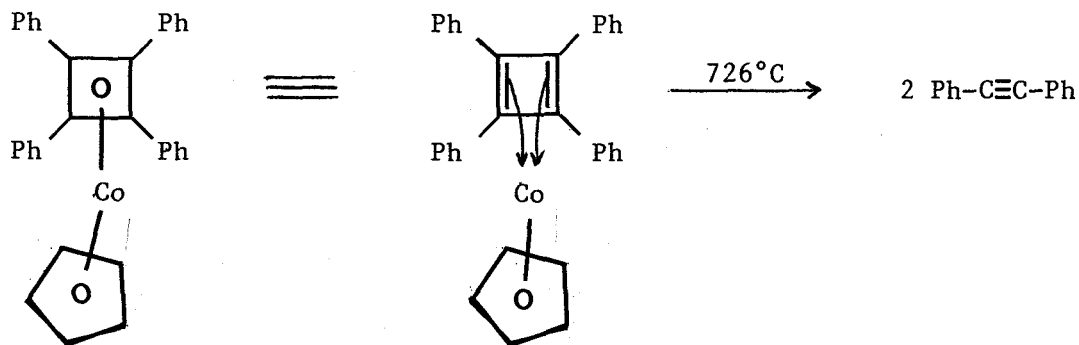


Pour essayer de confirmer cette hypothèse, la préparation de deux composés de ce type a par suite été effectuée.

Le premier, préparé dans le benzène à partir de molybdène hexacarbonyle et de paratolylphénylacétylène, a donné lieu à la formation lente de produits de disproportion lorsqu'il était mis en présence de phénol<sup>(89)</sup>.



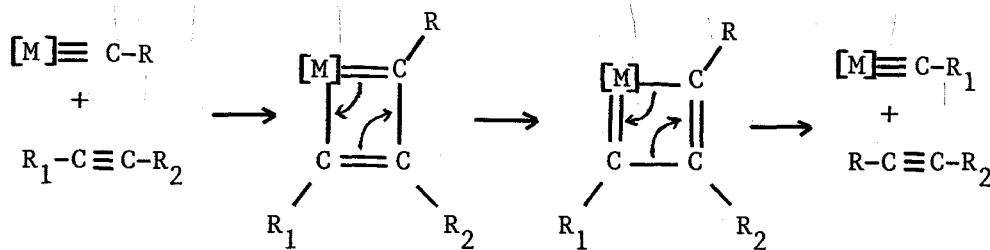
Quant au second ( $\eta^4$  tétraphénylcyclobutadiène -  $\eta^5$  cyclopentadiényl-cobalt), sa flash pyrolyse réalisée à 726°C conduisit à la formation de di-phénylacétylènes<sup>(90)</sup>.



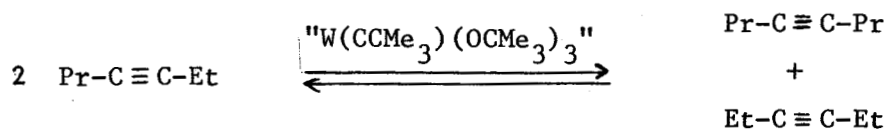
Compte tenu de ces résultats, ces composés avaient donc été proposés comme intermédiaires plausibles dans la réaction de métathèse des hydrocarbures acétyléniques. Cependant leur décomposition lente, la nécessité de travailler à température élevée étaient très peu compatibles avec les vitesses observées en phase homogène lors des réactions catalytiques souvent réalisées dans des conditions beaucoup plus douces.

## 2.2. Mécanisme par métallacarbynes

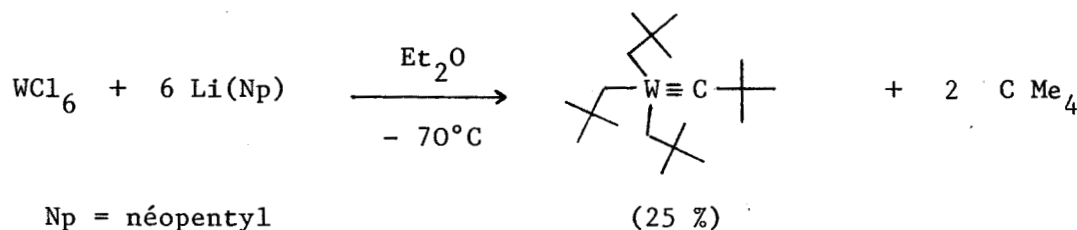
Par analogie avec le mécanisme avancé pour les oléfines (intervention de métallacyclobutanes), Katz proposa l'intervention des carbynes et des métallacyclobutadiènes pour la réaction de métathèse des alcynes<sup>(91)</sup>.



Cette hypothèse fut récemment confirmée par R.R Schrock et Coll. qui détectèrent par RMN<sup>13</sup>C la présence de carbynes intermédiaires du type  $[W] \equiv C-R$  : (R = Pr, Et) lors de la réaction de disproportion de l'heptyne-3 catalysée par  $W(CCMe_3)(OCMe_3)_3$  (92).



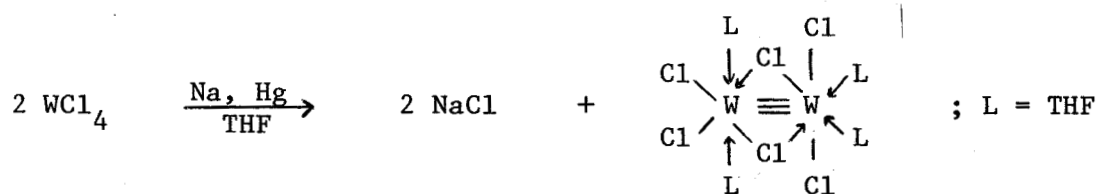
Fort de ces résultats, Schrock entreprit donc la synthèse des métallacarbynes à partir de  $WCl_6$  et de  $MoCl_5$  (93).



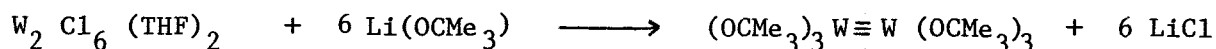
Ceux-ci n'activèrent par la réaction de dismutation des alcynes (93). En revanche, les carbynes plus électrophiles du type  $(OR)_3W \equiv C-R$  la catalysèrent.

Les métallacarbynes furent préparés à partir de  $WCl_4$  (76), ou de  $(Np)_3W \equiv C$  (94)

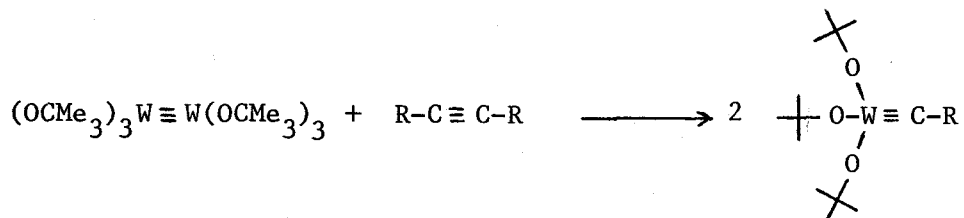
- La première synthèse fut amorcée par la réduction de  $WCl_4$  par l'amalgame sodium-mercure (formation de la triple liaison  $W \equiv W$ ),



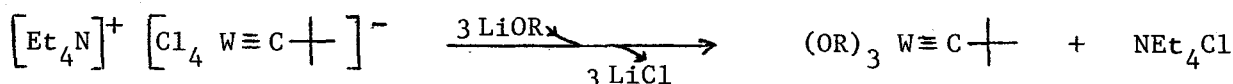
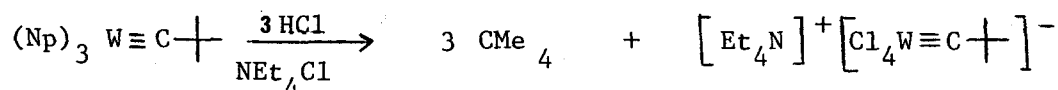
suivie de la formation de dimère de tungstène trialcoolate par action de LiOR.



l'action d'un hydrocarbure acétylénique la terminant <sup>(95)</sup>.

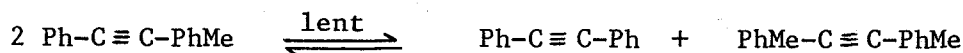
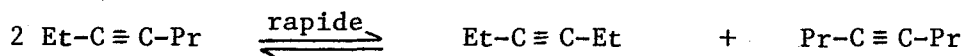


- La seconde fut réalisée à partir de  $(Np)_3 W \equiv C \text{---}$  selon la séquence ci-après <sup>(94)</sup>



Il montra que la vitesse de réaction de la métathèse productive dépendait alors beaucoup des propriétés stériques et électroniques des acétyléniques et des coordinats du précurseur catalytique <sup>(91)</sup>.

Pour expliquer la métathèse très rapide de l'heptyne-3 comparée à celle du p.tolylphénylacétylène, R.R Schrock postule que la nature électrophile de l'entité métallique importe beaucoup <sup>(94)</sup>. Avec  $(OR)_3 W \equiv C-R$  il observe :

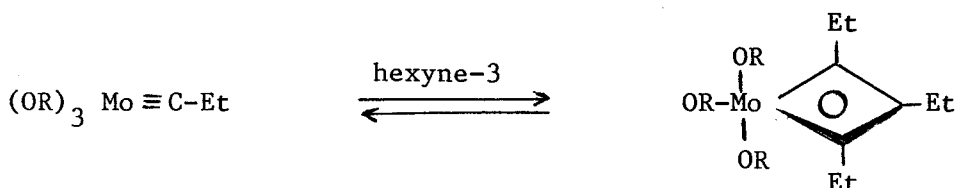


Selon lui, l'acétylénique interagit avec le métal sous la forme d'un système "acide-base" <sup>(94)</sup> et il n'est donc pas étonnant de constater que les

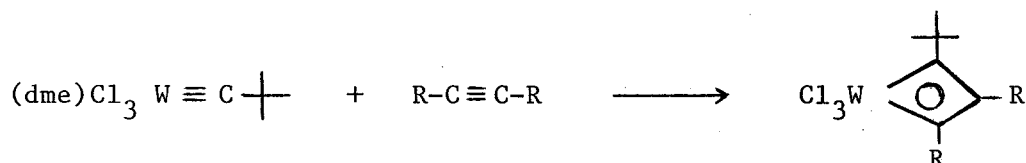


métallacarbynes à base de molybdène, métal moins électrophile que le tungstène ne sont actifs qu'en présence d'un environnement de ligands très attracteurs d'électrons ( $R = 2,6$  <sup>1</sup> Pr  $C_6H_3$ )

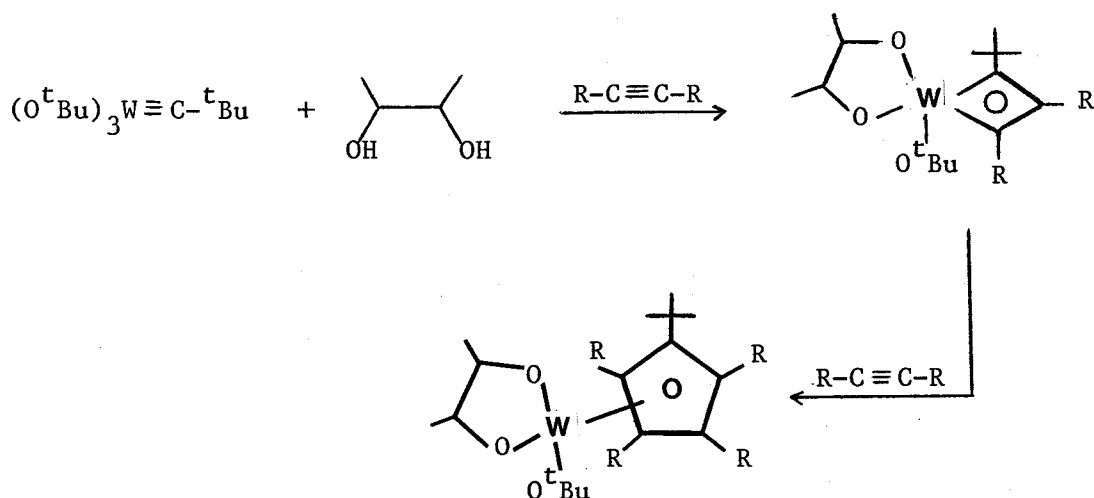
Dans ces conditions l'isolement des intermédiaires réactionnels molybdènecyclobutadiéniques a même été possible (96).



Par contre certains complexes carbyniques à haut degré d'oxydation susceptibles apparemment de dismuter catalytiquement les acétyléniques ne le font pas mais réagissent avec eux (1 eq) pour donner des tungsténecyclobutadiènes.



De même la réaction du carbyne  $(tBuO)_3W \equiv C-tBu$  avec un alcyne en présence de pinacol fournit le même type de métallocyclobutadiène ; l'addition ultérieure de dialkylacétylène conduisant à la formation d'un complexe tungsténecyclopentadiényle



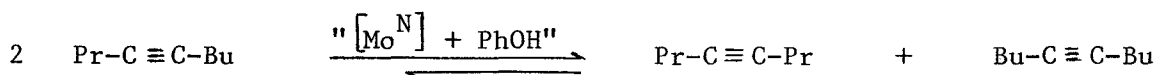
De ces observations, R.R Schrock propose d'une part qu'il y a de forte chance pour que le mécanisme de métathèse des alcynes se fasse par l'intermédiaire des métallacyclobutadiènes et d'autre part que la formation des métallacyclopentadiényles soit responsable de la désactivation des catalyseurs<sup>(97)</sup>.

## 2 - METATHESE CATALYTIQUE DU NONYNE-4

La réaction de disproportion des alcynes a été catalysée en phase homogène, pour la première fois en 1972 par Mortreux et Coll<sup>(81)</sup> à l'aide de la combinaison "Mo(CO)<sub>6</sub>-PhOH".

A ce jour, la nature même des espèces catalytiques n'a pu cependant être précisée avec certitude. Il nous a donc paru intéressant de rechercher de nouvelles séries de catalyseurs plus performants, susceptibles de générer plus aisément des entités actives dans le but de les identifier.

Dans ce contexte, nous avons d'abord préparé des précurseurs du molybdène zérovalent dans lesquels on a fait varier l'environnement électronique du métal de transition et les avons testés en présence de phénol en métathèse du nonyne-4 avant d'en synthétiser d'autres de degré d'oxydation différent.

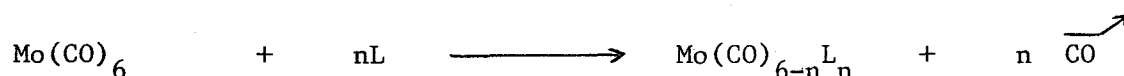


### 1. CATALYSES PAR DES COMPLEXES DU MOLYBDENE ZEROVALENT

Elles ont été réalisées dans du toluène à l'aide de précurseurs du type Mo(CO)<sub>6-n</sub>L<sub>n</sub> (n = 2,3,4) ; (L : ligand donneur de deux électrons), associés à du phénol.

#### 1.1. Synthèse des complexes Mo(CO)<sub>6-n</sub>L<sub>n</sub>

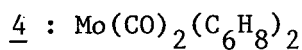
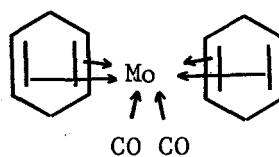
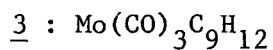
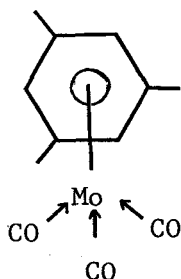
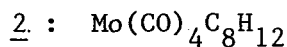
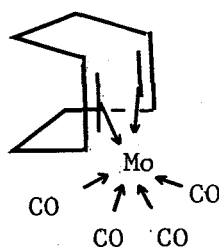
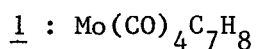
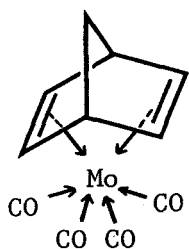
Ces composés ont été préparés avec ou sans solvant par simple mélange de molybdène hexacarbonyle et du coordinat approprié ; ce dernier étant ajouté en une seule fois afin de limiter les risques de polymérisation.



Leur purification a été effectuée par cristallisation ou sublimation et leur identification assurée par infra rouge (Tableau III.1).

Les quatre complexes suivants ont été ainsi synthétisés ; à savoir le :

- norbornadiène molybdène tétracarbyle, 1
- cyclooctadiène-1,5 molybdène tétracarbyle, 2
- mésitylène molybdène tricarbonyle, 3
- bis (cyclohexadiène-1,4) molybdène dicarbonyle, 4



Comme ils sont tous très sensibles à l'air lorsqu'ils sont en solution, un séchage systématique sous vide poussé a été effectué avant de les conserver sous azote.

### 1.2. Métathèse du nonyne-4

La difficulté de reproductibilité des manipulations a nécessité une comparaison systématique entre les complexes étudiés et le molybdène hexacarbonyle pris comme témoin. Celles-ci ont été faites à reflux de toluène pour éviter toute erreur due à des variations éventuelles de température.





COMPLEXE	LIGANDE	TEMPERATURE DU BAIN °C	TEMPS (h)	PURIFICATION	COULEUR	BANDES DE VIBRATION CARBONYLE en cm <sup>-1</sup>
2	Cyclooctadiène- ne-1,5	130	8	Cristallisation : à - 78°C	jaune	Exp 2040 1950 1900 (heptane) (CCl <sub>4</sub> )
3	Mésitylène	170	4	Sublimation : 70°C, 0,5 mm Hg	jaune	(99) 1965 1970 1985 (toluène) (nonane)
4	Cyclohexadiène -1,4	130	24	Solvant évaporé : sous vide 2 sublimations : successives 80°C, 0,4 mm Hg	jaune	1995 1045 (heptane)

Tableau III.1 : Synthèse des complexes du type Mo(CO)<sub>6-n</sub>L dans l'heptane

a) résultats

On a tracé les courbes  $TTU = f(t)$  correspondant à chaque essai ; les pentes à l'origine permettant de calculer les activités catalytiques initiales.

Le chloro-3 phénol, d'abord utilisé comme cocatalyseur a été rapidement abandonné au profit du phénol car il conduisait à des systèmes trop actifs ne permettant pas d'effectuer matériellement des prises d'essai à faible taux de conversion (figure III.1).

Les vitesses relatives  $v_R$  par rapport à  $Mo(CO)_6$  sont obtenues à partir des courbes représentées (fig. III 1,2,3 et 4) ; les valeurs attenantes étant consignées dans le tableau III.2 ci-après.

Tableau III.2 : Catalyse du nonyne-4 par  $Mo(CO)_{6-n}L_n$

Précurseur	$Mo(CO)_4C_7H_8$	$Mo(CO)_4C_8H_{12}$	$Mo(CO)_3C_9H_{12}$	$Mo(CO)_2(C_6H_8)_2$
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
$v_R$	2,7	2,6	0,05	2

Conditions expérimentales :  $Mo = 10^{-2}$  mmole,  $(C \equiv C)/(Mo) = 100$ ,

$(PhOH)/(Mo) = 100$  , toluène = 10 ml.

La faible activité observée avec 3 nous a amené à modifier les conditions expérimentales pour tenter d'explicitier ce phénomène. Deux séries de manipulations ont donc été réalisées dans l'octane (10 ml) dans les conditions suivantes :

.  $T = 120^\circ C$  ;  $C \equiv C = 10^{-2}$  mmole.,  $(C \equiv C)/(Mo) = 100$ ,  $(PhOH)/(Mo) = 100$

on obtient encore une valeur de  $v_R$  faible ( $v_R = 0,09$ )

.  $T = 120^\circ C$  ;  $C \equiv C = 10^{-2}$  mmole.,  $(C \equiv C)/(Mo) = 20$ ,  $(PhOH)/(Mo) = 10$

on constate par augmentation de la concentration en catalyseur et variation du rapport  $(PhOH)/(Mo)$  une augmentation de la vitesse relative ( $v_R = 1,1$ ).

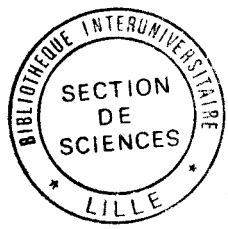
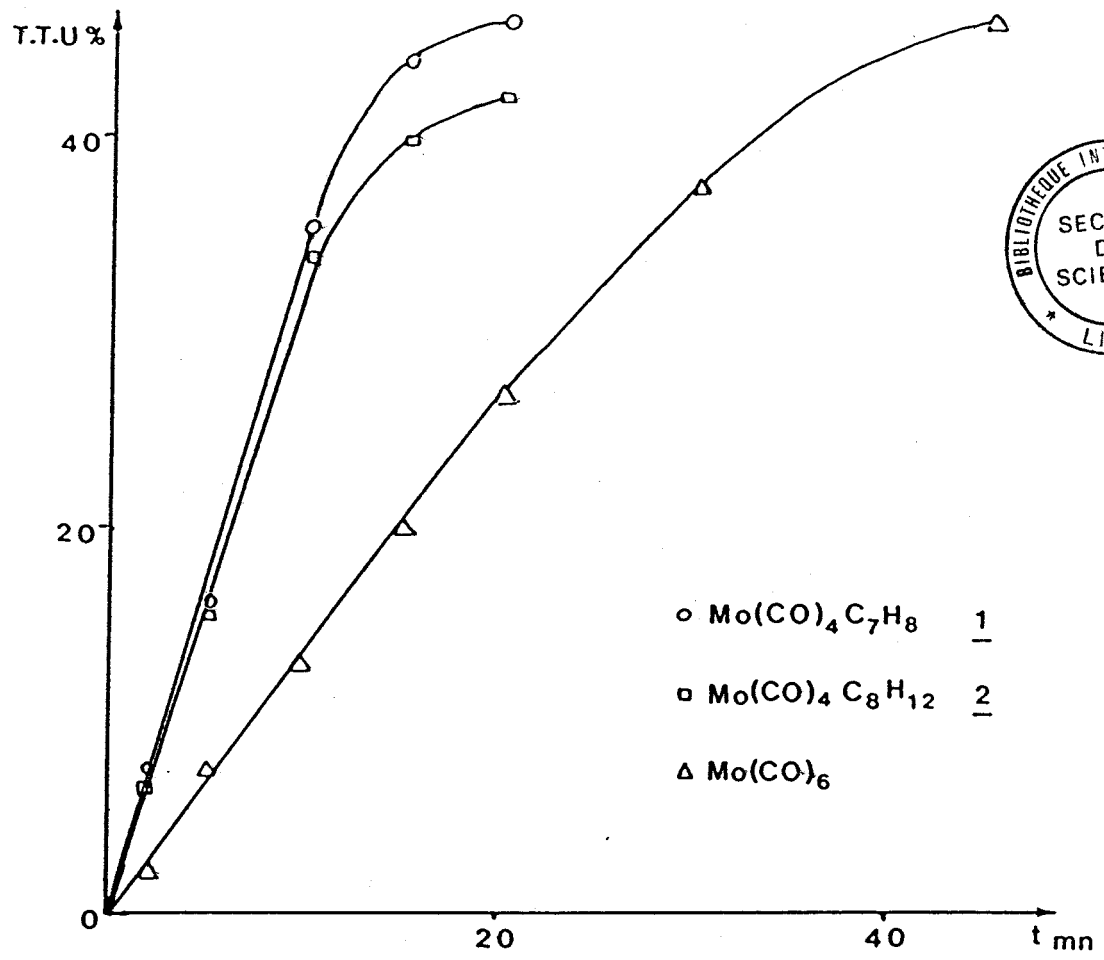


FIGURE III.1 : Métathèse du nonyne-4 sur les catalyseurs  $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$  en présence de 3 Cl-Ph-OH

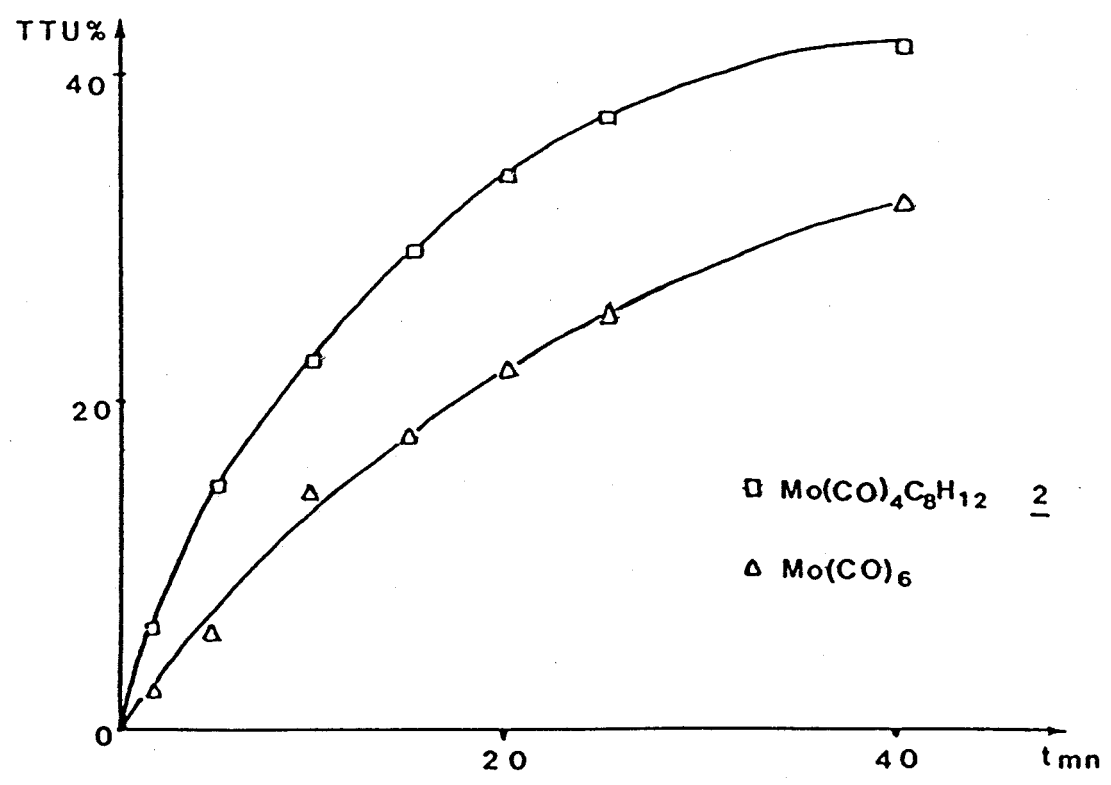


FIGURE III.2 : Métathèse du nonyne-4 sur le catalyseur  $\text{Mo(CO)}_4(\text{C}_8\text{H}_{12})$  en présence PhOH

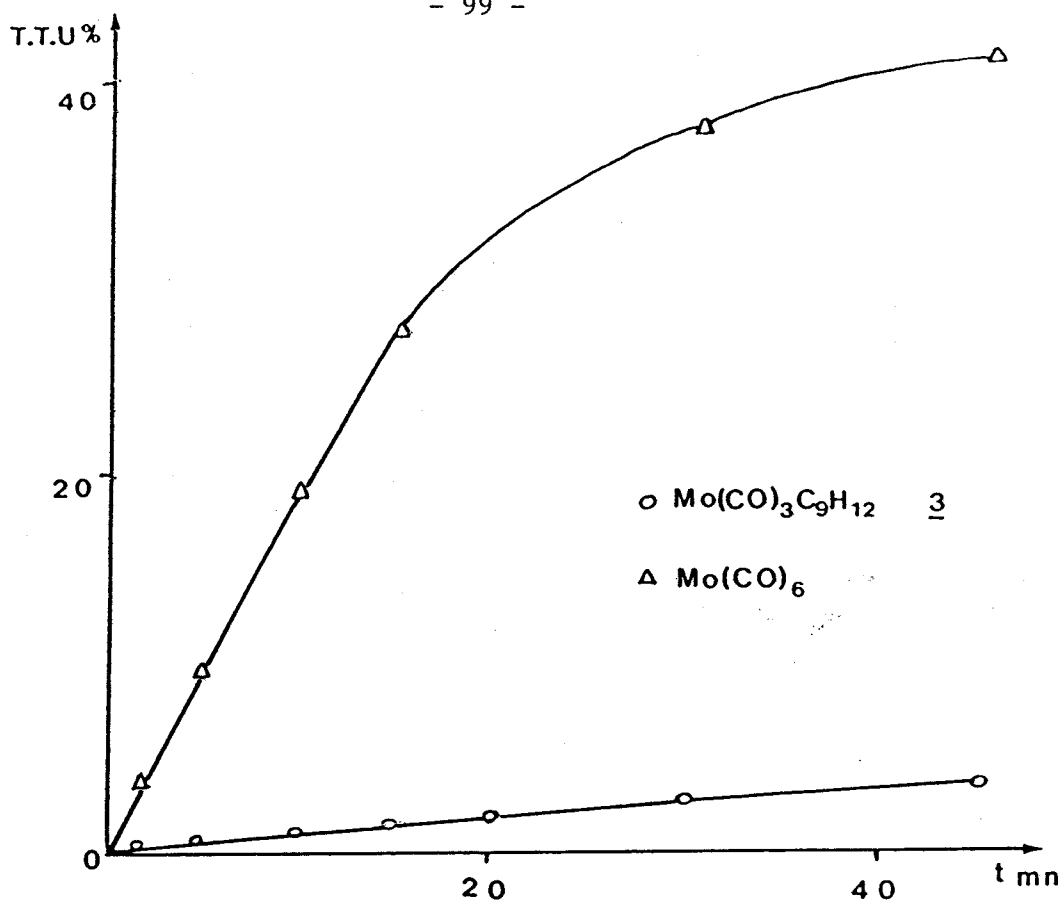


FIGURE III.3 : Métathèse du nonyne-4 sur le catalyseur  $Mo(CO)_3(C_9H_{12})_3$  en présence de PhOH

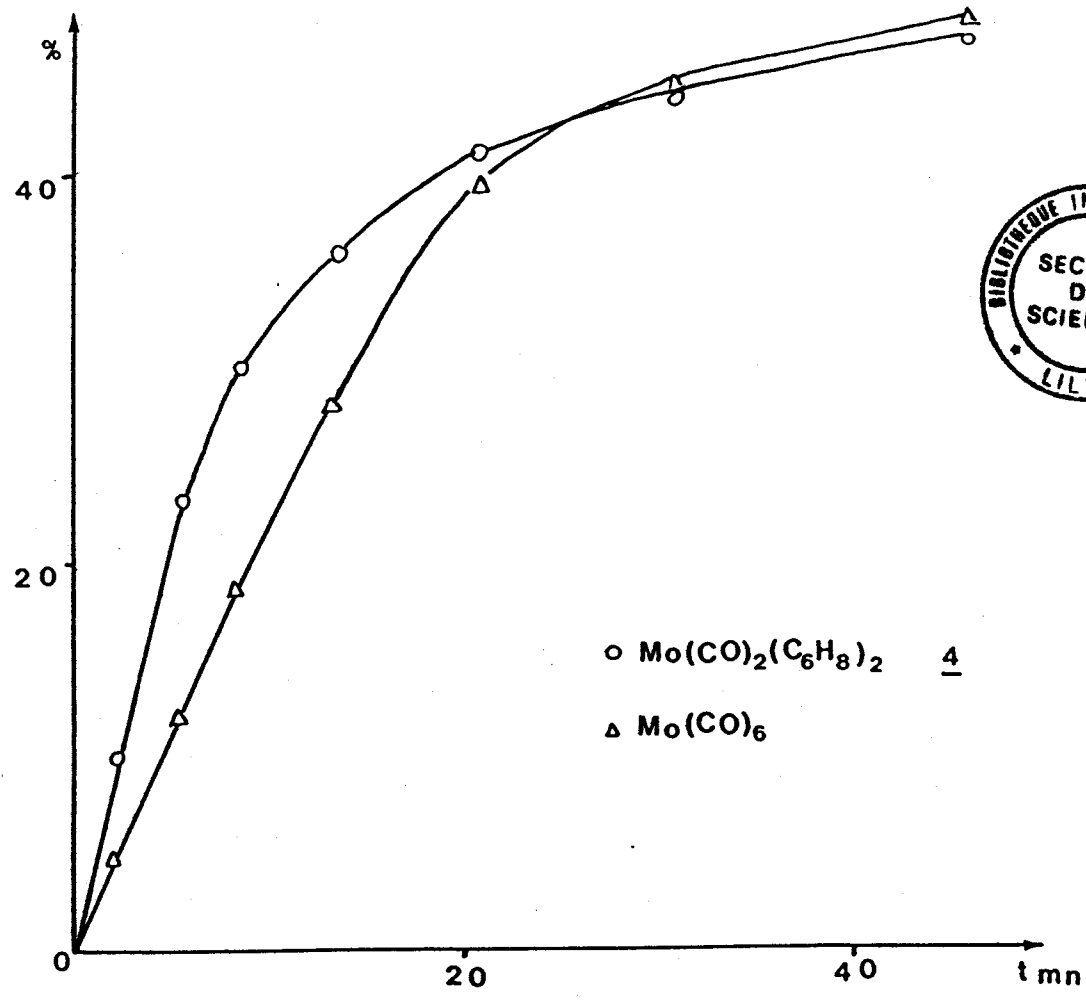


FIGURE III.4 : Métathèse du nonyne-4 sur le catalyseur  $Mo(CO)_2(C_6H_8)_2$  en présence de PhOH





b) discussion

La faible activité relative observée avec le mésitylène molybdène tricarbonyle, 3 peut s'expliquer par sa stabilité due à une délocalisation des électrons du trépied et du noyau aromatique. Comparée aux complexes "diène-métal" 1, 2 et 4 sa décomposition thermique serait plus lente et serait par suite un facteur important dans son manque de réactivité.

Pour expliquer la variation d'activité relative en fonction des variations de concentration dans la comparaison 3/Mo(CO)<sub>6</sub>, on peut envisager une différence fondamentale entre les cinétiques de formation des espèces actives formées dans ces deux cas : pour Mo(CO)<sub>6</sub>, l'espèce active peut se former lors du départ d'un ou plusieurs coordinats carbonyle tandis que dans 3, il peut en plus s'agir d'un départ de mésitylène formant des espèces sous carbonylées du type "Mo(CO)<sub>3</sub>" susceptibles d'être coordonnées par des ligands insaturés tels que les alcynes.

Concernant la comparaison de l'activité des complexes étudiés on constate que Mo(CO)<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, 2 fournit la meilleure mais on ne peut réellement faire un classement en fonction du nombre de coordinats.

Quant au problème de l'espèce active intervenante il reste plus que jamais posé, puisque l'on ne peut pas savoir si elle provient du déplacement d'un ligand diénique ou d'un départ de carbonyle.

2 - CATALYSES PAR LES SYSTEMES A BASE DE MOLYBDENE NON ZEROVALENT

Les complexes MoO<sub>2</sub> (acac)<sub>2</sub> et Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> ont servi de précurseurs catalytiques.

2.1. Catalyse par Mo O<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>

Contrairement à la réaction de métathèse des alcènes, où les combinaisons catalytiques à base de tungstène ou de molybdène sont actives à la température ambiante, celle des acétyléniques nécessite toujours une activation thermique ou photochimique. Elle est probablement nécessaire à la labilisation de molécules de CO pour créer un ou plusieurs sites vacants susceptibles de coordonner ensuite d'autres espèces insaturées telles que les alcynes.

Dans cette optique, la génération d'entités insaturées par réduction de sels de métaux de transition peut être envisagée. La présente étude sera donc consacrée à la recherche d'un précurseur catalytique à haut degré d'oxydation initial réduit par un organoaluminique.

Bien qu'un grand nombre de précurseurs à base de molybdène soit facilement accessible, notre choix s'est rapidement porté sur le dioxyacétyl acétonate de molybdène en égard à son coût peu élevé et à sa grande stabilité.

a) Choix du solvant  
.....

Des quelques solvants testés, trois se sont avérés particulièrement intéressants ; à savoir le toluène et le chlorobenzène qui conduisent à 110°C à des activités proches de (5 000 h<sup>-1</sup>) ainsi que le carbonate de propylène (2000 h<sup>-1</sup>) qui pourra donc être testé en électrocatalyse vu la valeur de sa constante diélectrique ( $\epsilon = 64,2$ ).

Finalement le toluène a été de nouveau choisi comme solvant car il permet une étude aisée de la réaction en fonction de la température (T<sub>Eb</sub> élevée) et une exploitation rapide des résultats par CPV lorsque le substrat est le nonyne-4. Signalons aussi que le phénol pur convient lui aussi tout aussi bien et que les solvants chlorés sont prohibés (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl...)

b) Choix du réducteur  
.....

La métathèse n'a pas lieu en l'absence du réducteur. On constate que les alkylaluminiums sont performants alors que LiAlH<sub>4</sub>, Zn(Et)<sub>2</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl ne le sont pas (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Influence du réducteur sur l'activité catalytique avec le système MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>

: Réducteur:	AlMe <sub>3</sub>	: AlEt <sub>3</sub>	: AlH( <sup>i</sup> Bu) <sub>2</sub>	: AlEt <sub>2</sub> Cl	: Zn(Et) <sub>2</sub>	: LiAlH <sub>4</sub>	:
:	:	:	:	:	:	:	:
: a (h <sup>-1</sup> )	: 72	: 435	: 700	: 0	: 0	: 0	:
:	:	:	:	:	:	:	:

Conditions expérimentales : Mo = 10<sup>-2</sup> mmole ; (Red)/(Mo) = 6 ,  
(PhOH)/(Mo) = 100 , (C<sub>9</sub><sup>45</sup>)/(Mo) = 100, toluène = 100 ml

A priori, il semble donc que le cocatalyseur doit être un puissant réducteur, exempt d'halogène, générateur d'une chaîne carbonée et éventuellement d'acide de Lewis.

Dans les conditions habituelles de travail, on constate que la réduction de  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  est instantanée et que l'activité est par suite indépendante du temps de réduction du précurseur catalytique (Tableau III.4).

Tableau III.4 : Influence du temps de réduction de  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  sur l'activité catalytique

: temps (mn)	: 5	: 10	: 30	: 60	:
:	:	:	:	:	:
: a ( $\text{h}^{-1}$ )	: 636	: 660	: 660	: 660	:
:	:	:	:	:	:

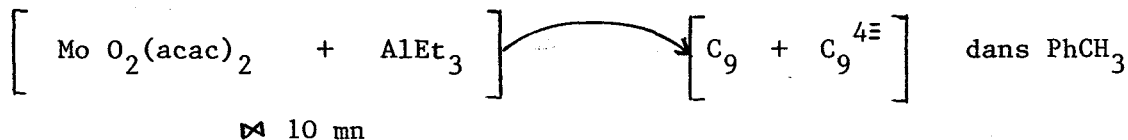
Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Al})/(\text{Mo}) = 6$ ,  $(\text{C}_9^{4\equiv})/(\text{Mo})=100$   
 $(\text{PhOH})/(\text{Mo}) = 100$  , toluène = 10 ml

c) influence de l'ordre d'introduction des réactifs  
 .....

Tous les essais ont été effectués dans le toluène à  $80^\circ\text{C}$ .

α) addition du phénol

Après avoir effectué rapidement (10 mn) la réduction du précurseur catalytique dans le toluène (10 ml),  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3]$ , on introduit 1 ml de la solution réduite dans le réacteur contenant le substrat (nonyne-4), l'étalon interne (nonane) et le solvant.



$\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Al})/(\text{Mo}) = 6$  ,  $(\text{C}_9^{4\equiv})/(\text{Mo}) = 100$ , toluène = 10 ml

L'addition trop tardive ( $t=3\text{h}$ ) de PhOH ne donne que très peu de méatèse. Son ajout au bout de 10 mn fait démarrer la réaction avec une activi-

té 4 fois plus faible que la normale ( $a = 1000 \text{ h}^{-1}$ ) et le taux à l'équilibre n'atteint pas 50 %.

$t = 3 \text{ h}$	$\tau = 3 \text{ \% (1h)}$	4,3 % (18 h)	$a = 3 \text{ h}^{-1}$
$t = 10 \text{ mn}$	$\tau = 11 \text{ \% (3 mn)}$	41,4 % (24 h)	$a = 225 \text{ h}^{-1}$

$\beta$ ) mise en solution du substrat

L'influence du temps  $t$  de mise en contact de l'ensemble phénol, nony-4, nonane, toluène avant l'addition de l'espèce réduite a été étudiée (Tableau III.5)



Tableau III.5 : Influence du temps de contact PhOH-C<sub>9</sub><sup>4Ξ</sup> sur l'activité catalytique

:	t (mn)	:	0	:	15	:	60	:
:	a (h <sup>-1</sup> )*	:	845	:	1054	:	1010	:
:	τ (%)*	:	46,9	:	40	:	43	:
:		:		:		:		:

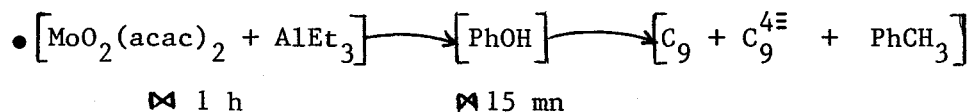
Conditions expérimentales : Mo = 10<sup>-2</sup> mmole, (Al)/(Mo) = 6,  
 (C<sub>9</sub><sup>4Ξ</sup>)/(Mo) = 100, T = 80°C, toluène : 10 ml  
 (\*) au bout de 3 mn

Une période d'initiation est observée pendant 3 mn, temps au bout duquel l'activité est maximale.

Au vue du tableau, il semble que l'association "Phénol-alcyne" soit rapide puisque le temps de contact entre le phénol et l'alcyne n'a que peu d'influence sur l'activité catalytique.

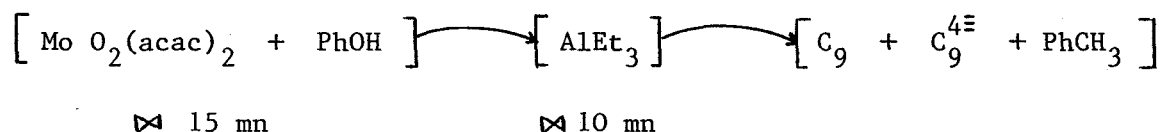
γ) ordre d'addition des réactifs

Lorsque l'ordre d'addition des réactifs est le suivant :  $\text{Mo O}_2(\text{acac})_2 / \text{AlEt}_3$   
 $\text{PhOH} / \text{C}_9^{4\equiv}$



il n'y a pas de période d'induction et l'activité initiale est importante. Elle décroît cependant rapidement et de ce fait l'équilibre n'est pas atteint facilement ( $\tau = 47,6 \%$ ,  $t = 30 \text{ mn}$ )

• quand le réducteur est ajouté après l'introduction du phénol, la réaction de métathèse n'a pas lieu.



d) influence du rapport (Al)/(Mo)  
 .....

Cette étude a été faite à  $30^\circ\text{C}$ , température à laquelle l'équilibre n'est pas atteint trop rapidement.

Au vue du tableau, il apparait clairement que l'activité croît jusqu'à un rapport proche de 6 (Tableau III.6)

Tableau III.6 : Métathèse catalytique du nonyne-4. Influence du rapport (Al)/(Mo)

⋮	(Al)/(Mo)	⋮	1	⋮	3	⋮	4	⋮	5	⋮	6	⋮	7	⋮	8	⋮	10	⋮
⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮
⋮	a ( $\text{h}^{-1}$ )	⋮	3	⋮	105	⋮	205	⋮	330	⋮	370	⋮	365	⋮	370	⋮	370	⋮
⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮		⋮

Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2} \text{ mmole}$  ( $\text{C}_9^{4\equiv}$ )/(Mo) = 100 ;  
 (PhOH)/(Mo) = 100, toluène = 10 ml



e) influence du rapport (PhOH)/(Mo)  
.....

L'étude de la variation de la concentration en phénol à teneur en molybdène constante montre sans ambiguïté que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en PhOH (Tableau III.7).

Tableau III.7 : Métathèse catalytique du nonyne-4. Influence du rapport (PhOH)/(Mo)

(PhOH)/(Mo)	25	50	75	100	125	150	200
a (h <sup>-1</sup> )	135	195	320	435	540	640	855
(PhOH), m mole	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,5	2

Conditions expérimentales : Mo = 10<sup>-2</sup> mmole, (Al)/(Mo) = 6, (C<sub>9</sub><sup>4≡</sup>)/(Mo)=100  
toluène = 10 ml , T = 60°C.

La courbe activité a = f (PhOH) est une droite (figure III.5). Les résultats obtenus antérieurement par Mortreux et Coll.<sup>(85)</sup> avec la combinaison "Mo(CO)<sub>6</sub>-PhOH" sont donc confirmés ; la réaction étant d'ordre 1 par rapport au phénol.

f) influence du rapport (C<sub>9</sub><sup>4≡</sup>)/(Mo) et de la teneur en Mo  
.....

Cette optimisation a été réalisée à concentration constante en molybdène et phénol [(Mo) = 10<sup>-3</sup> M, (PhOH) = 10<sup>-1</sup> M] en faisant varier uniquement la concentration en nonyne-4. On constate comme prévu que l'activité est fortement dépendante de la concentration en nonyne-4 (Tableau III.8).

Tableau III.8 : Métathèse catalytique du nonyne-4. Influence du rapport (C<sub>9</sub><sup>4≡</sup>)/(Mo)

(C <sub>9</sub> <sup>4≡</sup> )/(Mo)	100	200	500	1000	1500	2000
a (h <sup>-1</sup> )	7000	12700	32000	62500	100250	144000

Conditions expérimentales : Mo = 10<sup>-2</sup> mmole, (Al)/(Mo) = 6, PhOH = 1 mmole  
toluène = 10 ml, T = 110°C.

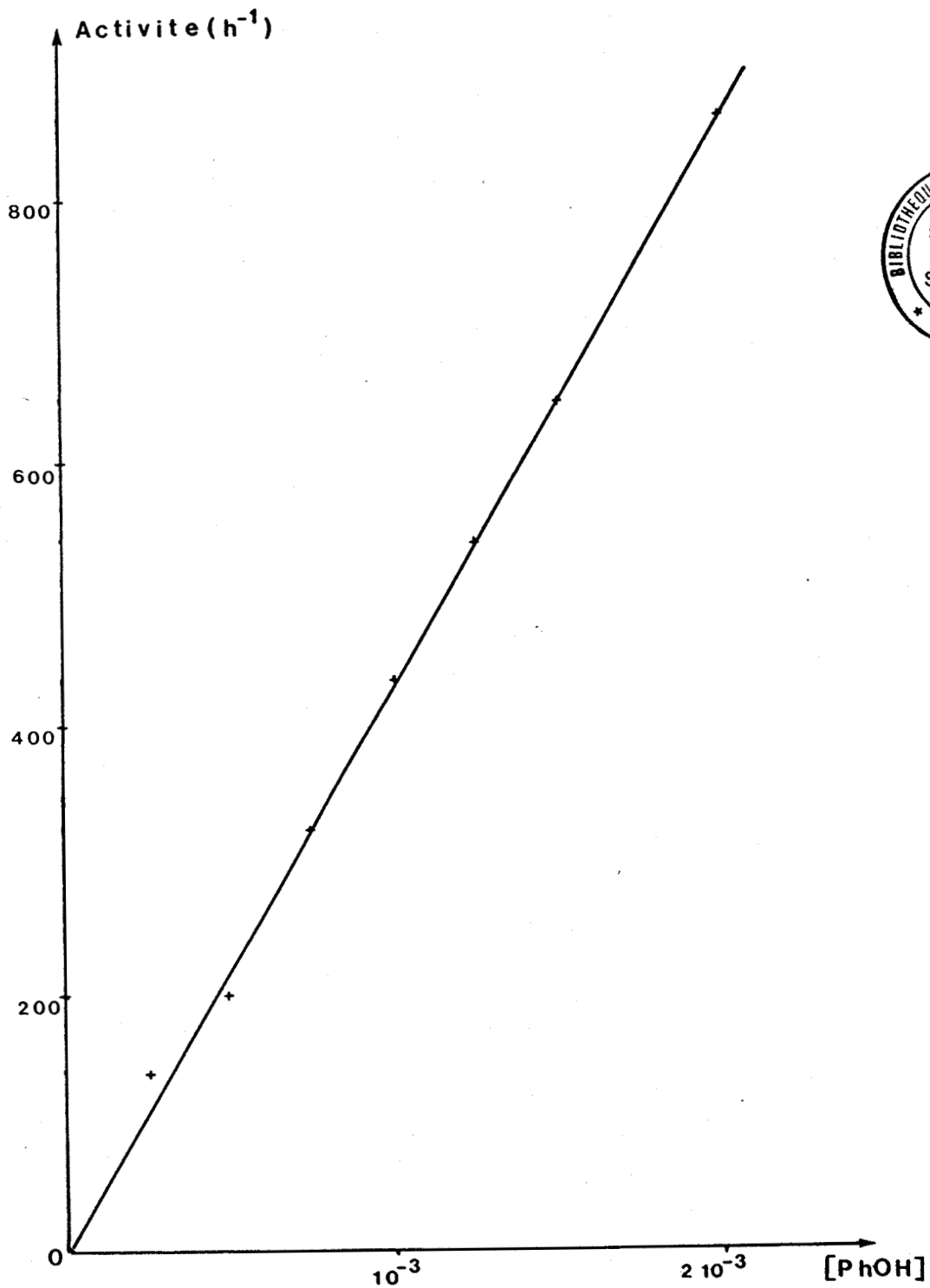


FIGURE III.5 :  $Activit\acute{e} = f[PhOH]$   
M\acute{e}tath\`ese catalytique du nonyne-4 avec le syst\`eme  
" $MoO_2(acac)_2 + AlEt_3 + PhOH$ "

Dans les conditions standards, elle se révèle approximativement proportionnelle à la concentration en molybdène  $[(Mo) = 10^{-3} M, a = 1072 h^{-1} ; (Mo) = 2.10^{-3} M, a = 2880 h^{-1}, T = 80^{\circ}C ]$ .

g) influence de la température  
.....

Il a pu être rapidement mis en évidence que l'association "MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-PhOH" permet de catalyser la réaction à température ordinaire à partir du nonyne-4 comme substrat.

L'activité de cette réaction, calculée à partir de la pente à l'origine de la courbe  $TTU = \tau = f(t)$  est égale à 2,6 h<sup>-1</sup>.

Afin de faire une étude rigoureuse de ce système, on se doit de savoir

- que les produits doivent être rigoureusement purifiés
- pour toute étude comparative qu'il y a lieu d'opérer toujours selon le même protocole opératoire sil'on veut obtenir des réactions reproductibles
- qu'il faut exploiter les résultats à faible taux de conversion lorsque l'équilibre est atteint en quelques minutes.

Afin de calculer l'énergie d'activation de cette réaction, une étude en fonction de la température a été entreprise entre 0 et 110°C (Tableau III.9)

Tableau III.9 : Métathèse catalytique du nonyne-4. Influence de la température

⋮	T° (C)	⋮	0	⋮	20	⋮	40	⋮	60	⋮	80	⋮	90	⋮	110	⋮
⋮	a (h <sup>-1</sup> )	⋮	9,5	⋮	42	⋮	165	⋮	431	⋮	1072	⋮	2196	⋮	4404	⋮
⋮	τ <sub>eq</sub> (%)	⋮	10,5	⋮	30,2	⋮	45,2	⋮	49,2	⋮	50	⋮	50	⋮	50	⋮

Conditions expérimentales : Mo = 10<sup>-2</sup> mmole, (Al)/(Mo) = 6, (C<sub>9</sub><sup>4≡</sup>)/(Mo) = 100  
(PhOH) = (C<sub>9</sub><sup>4≡</sup>), toluène = 10 ml

A 0°C, l'activité est obtenue par extrapolation car il y a une période d'initiation importante que l'on peut d'ailleurs observer jusqu'à T = 80°C. A cette température on constate de plus que la métathèse commence dès l'addition de l'espèce réduite.

La courbe d'Arrhénius  $L_n(a) = f\left(-\frac{1}{T}\right)$  est une droite dont la pente fournit la valeur de l'énergie d'activation apparente ( $E = 11,8 \text{ kcal/mole}^{-1}$ ).

h) influence des halogènes  
.....

Comme la réaction ne marche pas avec le cocatalyseur  $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$  ( $x = 1,2$ ) ni pour le mélange  $\text{AlEt}_3 + \text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$  (traces), nous avons émis l'hypothèse que cet échec était dû soit au caractère acide de ces composés, soit à la fonction complexante de leurs halogènes (bases de Lewis).

La première hypothèse a été rapidement rejetée car la métathèse du nonyne-4 s'arrête dès l'introduction de trifluorure de bore ou de trifluorure de bore étherate. En revanche, l'introduction d'halogénures ioniques ( $\text{NBu}_4^+ \text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+ \text{I}^- \dots$ ) et de dérivés halogénés covalents organiques ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), organominéraux ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) et minéraux ( $\text{BF}_3$ ) inhibent totalement la réaction (figure III.6) ; seul le chlorobenzène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  faisant exception (Tableau III.10).

Tableau III.10 : Métathèse du nonyne-4. Catalyse par " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_3$ "-PhOH

t (mn)	1	2	5	10	20	30	40	60
TTU (%)	2	15	36	46	48	49	50	50

Métathèse du nonyne-4. Catalyse par " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_3 + \text{RX} - \text{PhOH}$ "

t (mn)	1	2	5*	10	20	30	40	60
TTU (%)	2	15	36	38	38,2	38,2	38,5	38,5

Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2} \text{ mmole}$ ,  $(\text{Al})/(\text{Mo}) = 6$ ,  $\text{RX} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mmole}$   
 $\text{C}_9^{\text{H}_7} = \text{PhOH} = 1 \text{ mmole}$ ,  $t = 60^\circ\text{C}$ , toluène = 10 ml

(\*) addition RX

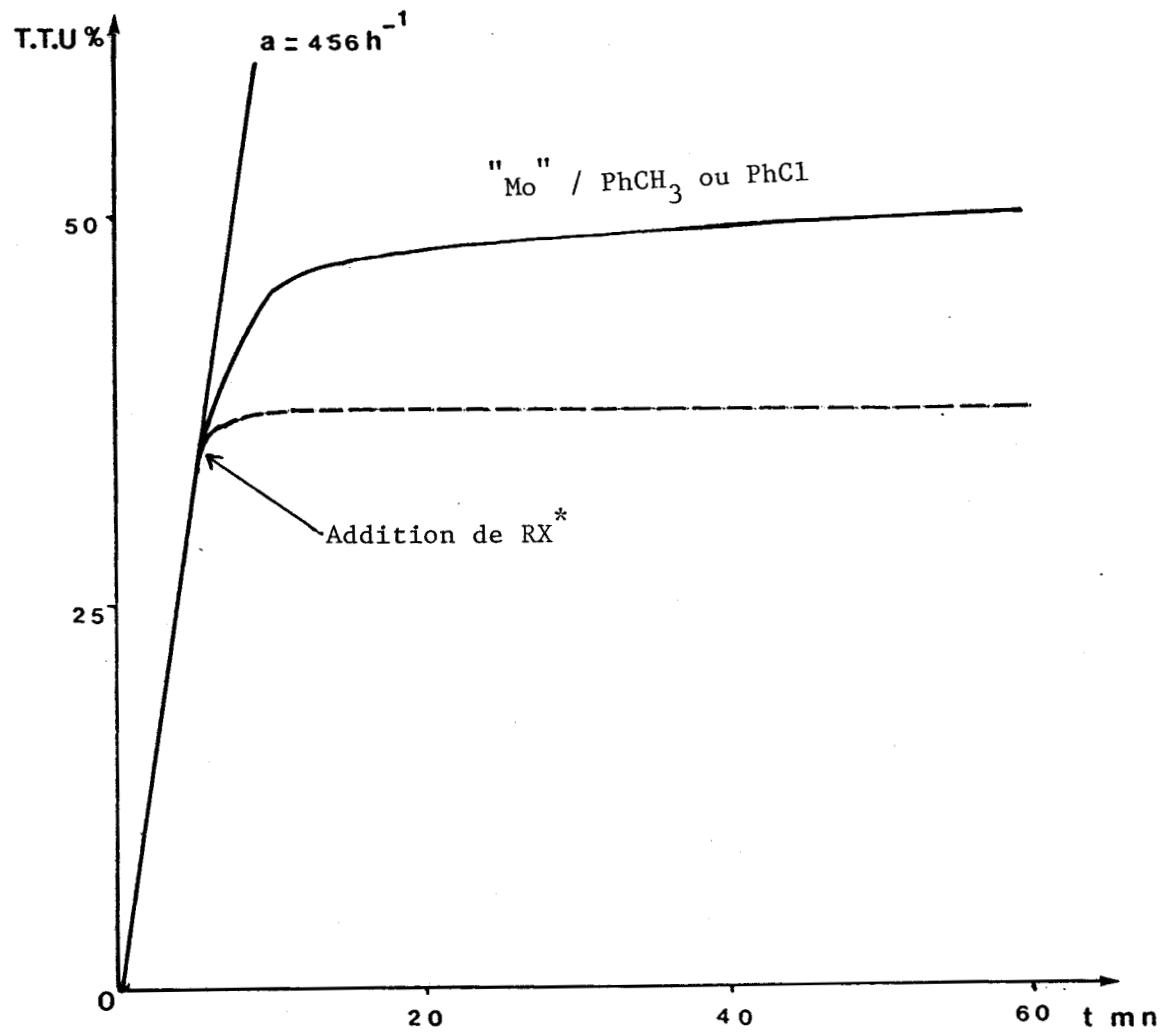
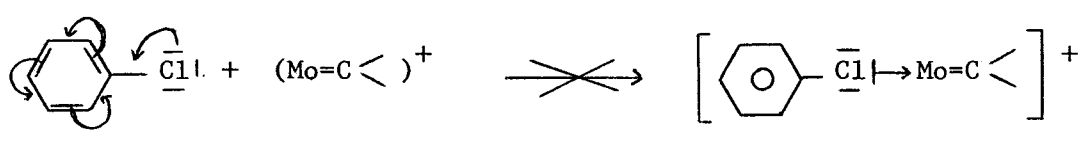


FIGURE III.6 : Influence de l'addition d'halogénures sur la métathèse catalytique du nonyne-4 avec le système "MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> + AlEt<sub>3</sub> + PhOH"

\* RX = NBU<sub>4</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl, BF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>



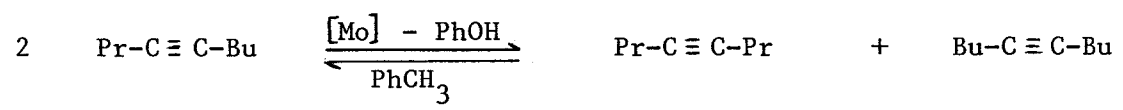
On peut donc en conclure que les halogènes non délocalisés par effet mésomère sont responsables de la désactivation par coordination de l'entité catalytique de métathèse qui peut être un "carbène cationique".



i) bilan  
.....

La combinaison catalytique "MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>-AlEt<sub>3</sub>/Alcyne-PhOH" étant beaucoup plus performante que la référence "Mo(CO)<sub>6</sub>-PhOH" a donc fait l'objet d'une optimisation.

Des activités de 1000 à 20 000 h<sup>-1</sup> et des sélectivités en octyne-4 et décène-5 de 100 % ont ainsi été atteintes en métathèse du nonyne-4 dans la plage 60-110°C à condition



- de bien respecter l'ordre d'additivité des réactifs "MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> + AlEt<sub>3</sub> / Alcyne-Phénol" et leur teneur (Al) / (Mo) = 6 , (C≡C) / (Mo) = 100, (C≡C) = (PhOH)

- d'opérer en l'absence d'oxygène, d'eau et d'halogénures (chlorures ioniques ou covalents non délocalisés).

### 2.2. Catalyse par Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>

Parmi les nombreux précurseurs catalytiques testés se révèlent :

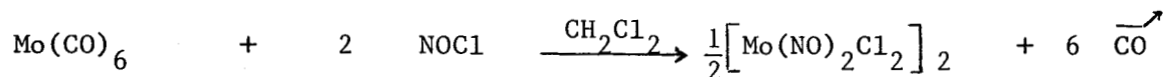
inactifs :  $WCl_6$ ,  $W(CO)_4Cl_2$ ,  $W(CO)_5(COMePh)$   
 $MoCl_x$  ( $x = 2, 4, 5$ ),  $MoO_2Cl_2$   
 $MoCl_3$  (polymérisation du nonyne-4)  
 $Mo(CO)_5I^-$ ,  $MoCl_6^=$

actifs :  $OMo(OPh)_4$  ( $2,8 h^{-1}$ )  
 $M(acac)_3$  ( $M = Co, 10^{-2} h^{-1}$  ;  $M=Cr, 3.10^{-2} h^{-1}$ )  
 $Mo(NO)_2Cl_2L_2$  ( $10 \text{ à } 4000 h^{-1}$ )

Compte tenu de ce bilan, une étude avec les complexes dichlorodinitrosyl molybdène déjà connus pour être actifs en métathèse des oléfines<sup>(31)</sup> a été entreprise en métathèse des alcynes.

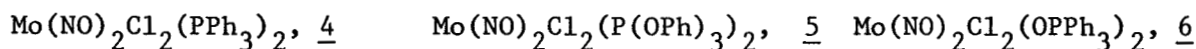
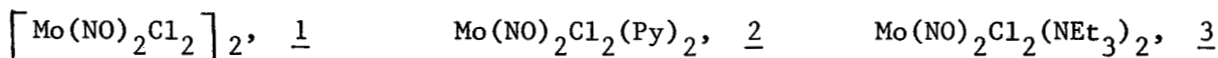
a) préparation des complexes  
 .....

Tous les composés " $Mo(NO)_2Cl_2L_2$ " ont été préparés par simple réaction d'addition à partir du complexe de base  $Mo(NO)_2Cl_2$  lui même obtenu selon l'équation suivante :



$L = Py, NEt_3, PPh_3, P(OPh)_3, OPPh_3$

L'ensemble de ces complexes a été synthétisé suivant le mode opératoire préconisé par Johnson et Cotton<sup>(101)</sup> et identifié par spectroscopie IR<sup>(102)</sup>.



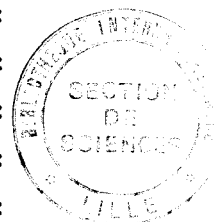
b) catalyse du nonyne-4  
 .....

Tous ces complexes ont été mis en oeuvre dans différents solvants ( $PhCH_3, PhCl, THF, CP$ ) le plus souvent à  $110^\circ C$  dans des conditions analogues

à celles employées lors des catalyses par  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  optimisées. Les résultats attenants sont consignés dans le tableau III.11 ci-après.

Tableau III.11 : Catalyse par les systèmes  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  à  $110^\circ\text{C}$

: a ( $\text{h}^{-1}$ )	Solvant :				
	PhCH <sub>3</sub>	PhCl	CP	THF	
: L = Py	: 3312*	: 2160	: 2700	:	:
: L = NEt <sub>3</sub>	: 4400*	: 3000	:	: 156	:
: L = PPh <sub>3</sub>	: 3960*	: 3641	: 400	:	:
: L = P(OPh) <sub>3</sub> **	: 3700*	: 2400*	:	: 0	:
: L = OPh <sub>3</sub>	: 4750*	: 3800	:	: 160	:

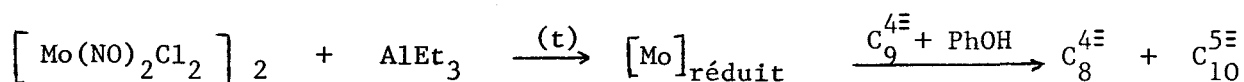


Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Al})/(\text{Mo}) = 6$ ,  $(\text{C}_9^{4\Xi})/(\text{Mo})=100$   
 $(\text{PhOH}) = (\text{C}_9^{4\Xi})$ ; solvant = 10 ml

\* Recharge possible

\*\* Sélectivité en octyne et décène < 50 %

Quant aux activités relatives au dimère de base  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_2$ , elles sont fortement dépendantes de son temps de réduction car ce composé s'avère difficile à dissoudre dans les solvants employés (Tableau III. 12).



On constate une évolution de la couleur du milieu au cours de la réduction.

Tableau III.12 : Catalyse par  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_2$  à 60°C. Influence du temps de réduction

t (mn)	5	10	20	30	40	50	60
a (h <sup>-1</sup> )	57	78	200	360	385	465	516

Conditions expérimentales : Mo = 10<sup>-2</sup> mmole, (Al)/(Mo) = 6, (C<sub>9</sub><sup>4Ξ</sup>)/(Mo) = 100  
(PhOH) = (C<sub>9</sub><sup>4Ξ</sup>) , toluène = 10 ml

Dans le cas de  $(\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2)_2$  il sera donc nécessaire d'effectuer une réduction d'environ 30 mn. La catalyse à 110°C dans différents solvants conduira aux résultats suivants (Tableau III.13)

Tableau III.13 : Catalyse par  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_2$  à 110°C.

Solvant	PhCH <sub>3</sub>	PhCl	THF
a (h <sup>-1</sup> )	3600 *	3590	140

Conditions expérimentales : Mo = 10<sup>-2</sup> mmole, (Al)/(Mo) = 6, (C<sub>9</sub><sup>4Ξ</sup>)/(Mo) = 100  
(PhOH) = (C<sub>9</sub><sup>4Ξ</sup>) , toluène = 10 ml

\* Recharge possible

De l'ensemble de ces résultats, il apparaît que les composés du type " $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ " ont des activités voisines dans le toluène et le chlorobenzène. Dans le carbonate de propylène et le tétrahydrofurane, elles sont nettement plus faibles mais non nulles et dépendent fortement de la préparation des solvants et des réactifs.

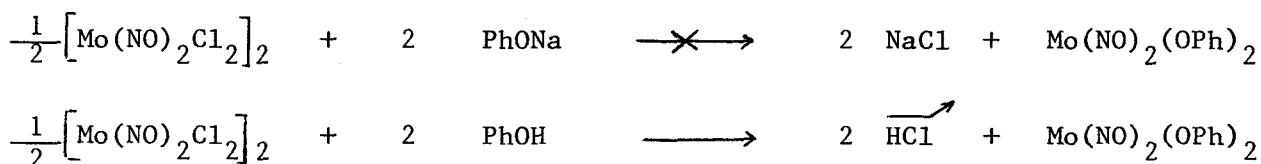
Il est bon de noter que ces systèmes demeurent d'une sensibilité extrême car ils sont apparemment difficilement rechargeables puisque très sensibles aux impuretés et aux poisons.

### 2.3. Catalyse par $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{OPh})_2$

Compte tenu de la bonne activité obtenue avec l'ensemble catalytique " $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{L}_2 + \text{AlEt}_3/\text{PhOH} + \text{C}_9^{\text{4}\equiv}$ ", on se devait de tester la combinaison " $\text{MoO}_2(\text{OPh})_2 + \text{AlEt}_3$ ".

#### a) préparation de $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{OPh})_2$

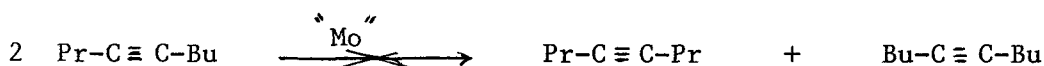
Les synthèses ont été réalisées à partir du dimère  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_2$ . Les meilleurs résultats sont obtenus avec le phénol ; l'emploi du phénate conduisant à un échec.



Le produit obtenu se présente sous forme de cristaux noirs métalliques de grande pureté lorsque la préparation est effectuée dans un mélange eau-éthanol par agitation, pendant 8 jours, évaporée et séchée sous vide poussé.

#### b) catalyse du nonyne-4

Lorsqu'elle est réalisée sans phénol, elle ne donne pas lieu à la formation des alcynes symétriques attendus



En revanche, en présence de phénol, des activités importantes ont été atteintes à 110°C.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 4200 \text{ h}^{-1}, \quad \tau_f = 50 \% \quad ; \quad \text{Mo} = 10^{-2} \text{ mmole}, \quad (\text{Al})/(\text{Mo}) = 6, \\ \text{PhOH} = \text{C}_9^{\text{4}\equiv} = 1 \text{ mmole}, \quad \text{toluène} = 10 \text{ ml} \end{array} \right.$$

Ce résultat signifie très probablement que le phénol n'agit pas directement au niveau de la sphère de coordination du métal.

Son action pourrait donc plutôt se situer au niveau de l'alcyne comme semble l'indiquer l'étude cinétique de la réaction (ordre 1 par rapport au phénol).



### 3 - ELECTROMETATHÈSE DU NONYNE-4

Avant de procéder à une électrométathèse (coulométrie suivie d'une addition du nonyne-4) une étude voltampérométrique a été effectuée.

#### 1 - VOLTAMPEROMETRIES CYCLIQUES

##### 1.1. du système Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>

Elles ont été réalisées dans du carbonate de propylène, CP (40 ml) en présence de sel de fond (NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> = 10<sup>-1</sup> M) ; le domaine d'électroactivité s'étendant de - 3V à + 3V. Les électrodes de travail et auxiliaire sont respectivement un fil et un panier de platine ; la référence étant Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>.

Le complexe Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub> donne les potentiels de pic anodiques et cathodiques suivants :

$$E_{p_c} = \begin{bmatrix} + 1,6 \text{ V} \\ + 1,1 \text{ V} \\ + 0,6 \text{ V} \\ - 0,34 \text{ V} \end{bmatrix} \qquad E_{p_a} = \begin{bmatrix} + 2,08 \text{ V} \\ + 1,6 \text{ V} \\ - 0,08 \text{ V} \end{bmatrix}$$

Une variation des vitesses de balayage ne change pas la position des pics précités ; les systèmes électrochimiques impliqués sont donc réversibles.

Lorsque l'on additionne le phénol, le pic cathodique à -0,34 V disparaît.

##### 1.2. du système MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>

Réalisée dans 40 ml de CP en présence de NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (10<sup>-1</sup>M) et de MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0,15 mmole), elle met en évidence trois potentiels de pic cathodique, dont un important (E<sub>p\_c</sub> = - 0,8 V)

$$E_{p_c} = \begin{bmatrix} + 1,3 \text{ V} \\ - 0,8 \text{ V} \\ - 2,5 \text{ V} \end{bmatrix} \qquad E_{p_a} = + 1 \text{ V}$$

La variation de vitesse de balayage ne change pas la position des pics (système réversible). L'addition de phénol (1 mmole) fait disparaître le pic à - 800 mV.

2 - COULOMETRIES

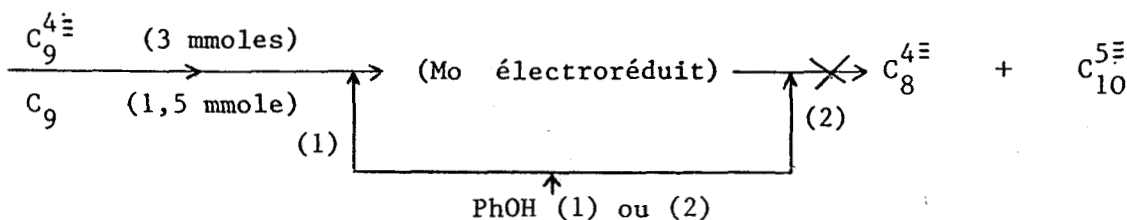
Dans une cellule à compartiments non séparés, on impose à une solution contenant 0,2 mmole de  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{Py}_2$  dissous dans 40 ml de CP, un potentiel cathodique  $V_c$  de - 400 mV (Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-$ ). Les conditions électriques correspondantes sont consignées dans le (tableau III.14).

Tableau III.14 : Coulométrie à potentiel cathodique imposé de  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{Py}_2$

$V_{(\text{sol})}$ (mV)	$V_c$ (mV)	$\Delta V_{ac}$ (V)	$i$ (mA)	$Q_{(\text{Cb})}$
+ 800	- 400	25	20	11,5
		1	0,2	

Conditions expérimentales : (Mo) = 0,2 mmole (72 mg),  $V_c = - 0,4$  V (Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-$ )  
 t = 2h , anode (Al), cathode (Pt)

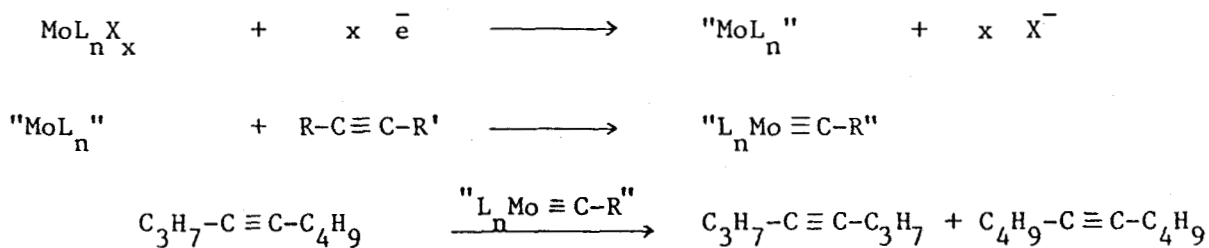
Quelque soit l'ordre d'addition des réactifs, il n'y a pas de réaction du nonyne-4 sur la solution électroréduite du molybdène IV.



Il n'y a toujours pas de métathèse quand on poursuit l'électroréduction sur la solution pré-réduite dans laquelle on a ajouté le substrat.

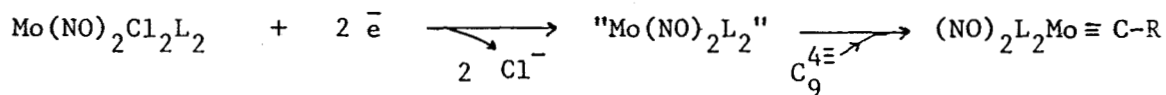
Le même phénomène a été constaté avec des solutions électroréduites de  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ( $V_c = -1$  V (Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-$ )) et ( $V_c = - 2,8$  V (Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-$ )).

A priori, il ne semble donc pas possible de générer des métallacarbynes  $L_n Mo \equiv C-R$ , espèces connues pour être actives en métathèse du nonyne-4.



### 3 - BILAN

Toute électrogénération de carbènes ou de carbynes se révèlent donc à ce jour impossible à partir du système  $Mo^N$ ,  $C_9^{4\equiv}$ , PhOH.



Il semble donc qu'une source d'alkyls conduisant à des entités carbéniques  $=CH_2$ ,  $=CHR$ ,  $=CR_2$  ou carbyniques  $\equiv C-H$ ,  $\equiv C-R$  se doit d'être présente ou générée pour que la métathèse du nonyne-4 ait lieu.

## 4 - AUTRES ALCYNES

### 1 - METATHESE DU PARATOLYLPHENYLACETYLENE

Avec les combinaisons  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3/\text{Phénol}$ ,  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2\text{-AlEt}_3/\text{Phé-}$   
 nol les alcynes vrais (hexyne-1, phénylacétylène) ne se métathétisent pas.

En revanche, le paratolylphénylacétylène se dismute lentement et donne  
 avec une très bonne sélectivité le tolane et le diparatolylacétylène.

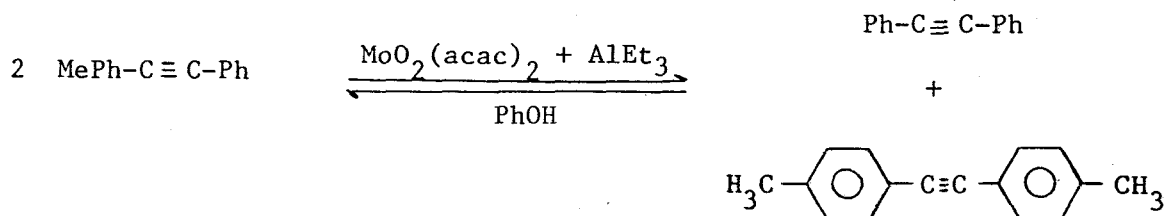


Tableau III. 15: Métathèse du paratolylphénylacétylène. Catalyse par  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

: t (mn)	: 2	: 4	: 6	: 8	: 10	: 15	: 20	: 30	: 40	: 50	: 60	: 90	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
: TTU (%)	: 8	: 15,5	: 18	: 20,5	: 22,5	: 27	: 30,8	: 33,4	: 36	: 38	: 39,5	: 49	:

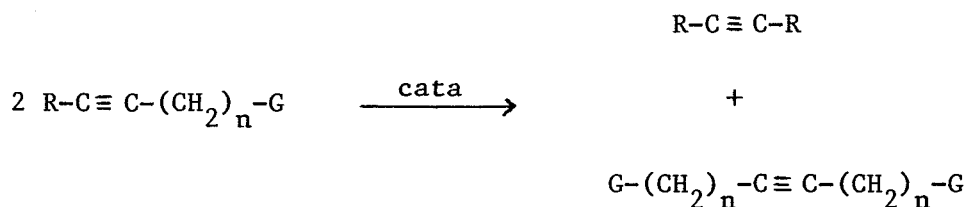
Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Mo})/(\text{Al}) = 6$ ,  $(\text{C}\equiv\text{C})/(\text{Mo})=100$   
 $(\text{PhOH}) = (\text{C}\equiv\text{C})$ ,  $T = 110^\circ\text{C}$ , toluène = 10 ml

### 2 - METATHESE DES ALCYNES FONCTIONNALISES

#### 2.1 Rappel

La majorité des phéromones étant des molécules porteuses de groupements  
 fonctionnels possédant une ou plusieurs doubles liaisons, la réaction de méta-  
 thèse a par suite été utilisée dans le processus de synthèse de tels composés.

Depuis la découverte par Boelhower de la combinaison catalytique "WCl<sub>6</sub>-SnMe<sub>4</sub>" permettant la disproportion de l'oléate de méthyle<sup>(19)</sup>, d'autres systèmes actifs ont été découverts<sup>(20)</sup>. Néanmoins, à ce jour, aucun système n'a permis la métathèse des hydrocarbures acétyléniques porteurs de groupes fonctionnels.



Nous avons donc décidé de tester l'un de nos systèmes catalytiques avec quelques substrats du type alcyne fonctionnalisé.

## 2.2. Métathèse des substrats (106)

La métathèse a été essayée sur les composés suivants

- phényl-4 butyne-3 one-2, (1)
- acétoxy-1 octyne-3 , (2)
- chloro-7 heptyne-3 , (3)
- nonène-1 yne-4 , (4)

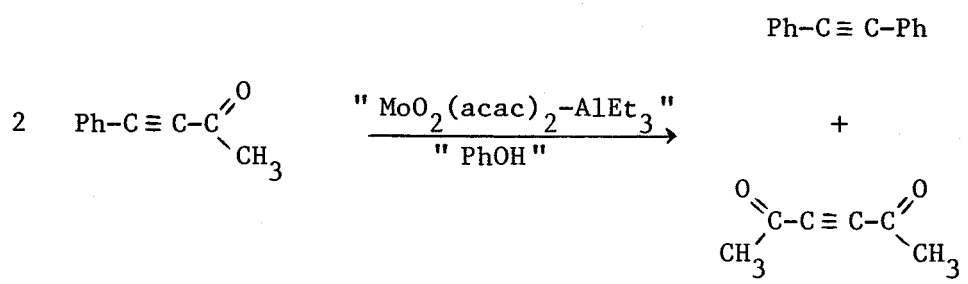
La combinaison MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>-AlEt<sub>3</sub>-PhOH a été employée avec les composés 1, 3 et 4.

L'ester 2 a fait l'objet d'un test avec l'association originelle Mo(CO)<sub>6</sub>-PhOH.

### a) métathèse du phényl-4 butyne-3 one 2 (1)

Malgré la présence d'une fonction carbonyle en α de la triple liaison, ce substrat a fait l'objet d'un test.



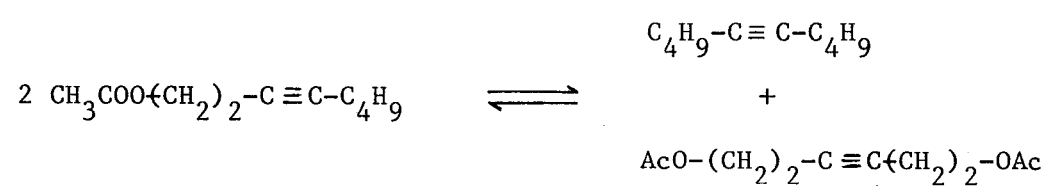


Une conversion de 27 %, évaluée sur le toluène, a été une fois obtenue ; la sélectivité n'atteignant que 60 %.

Cet essai positif n'a malheureusement jamais pu être reproduit.

b) métathèse de l'acétoxy-1 octyne-3

Des résultats intéressants n'ont été obtenus qu'avec la combinaison  $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-PhOH}$ , le système  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-PhOH}$  ne marchant pas.

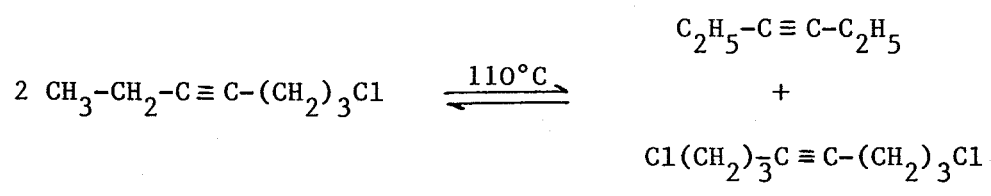


Des vitesses de rotation de  $13 \text{ h}^{-1}$  ont été atteintes à  $110^\circ\text{C}$  dans les conditions :

$\text{Mo} = 2 \text{ mmoles}$ ,  $(\text{C}\equiv\text{C}) / (\text{Mo}) = 100$ ,  $\text{PhOH} = 10^{-2} \text{ mmole}$ , toluène : 10 ml

c) métathèse du chloro-7 heptyne-3

Elle a été réalisée avec succès à  $110^\circ\text{C}$  avec production de dichloro-1,8 octyne-4 et d'hexyne-3.



Avec la combinaison  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3$ , en présence de phénol 0,1 M, les produits de réaction ont été obtenus très rapidement avec des sélectivités de 100 % (Tableau III.16) ; l'augmentation du rapport  $(\text{C}\equiv\text{C})/(\text{Mo})$  favo-

rise l'activité catalytique (Tableau III.17)

Tableau III.16 : Catalyse par  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-PhOH}$  du chloro-7 heptyne-3

t mn	0,5	1	1,5	2	2,5	3
TTU (%)	39	46	48	49	49,5	50

Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Mo})/(\text{Al}) = 6$ ,  $(\text{C}\equiv\text{C})/(\text{Mo}) = 100$

$(\text{PhOH})/(\text{Mo}) = 10$ ,  $T = 110^\circ\text{C}$ , toluène : 10 ml

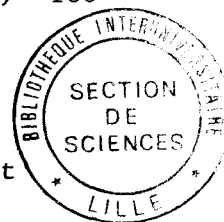


Tableau III.17 : Catalyse par  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3$ . Influence du rapport  $(\text{C}\equiv\text{C})/(\text{Mo})$

$(\text{C}\equiv\text{C})/(\text{Mo})$	10	100	250	500	1000
a ( $\text{h}^{-1}$ )	2700	7900	17400	33500	60000

Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Mo})/(\text{Al}) = 6$ ,  $(\text{PhOH})/(\text{Mo}) = 10$

$T = 110^\circ\text{C}$ , toluène : 10 ml

La possibilité d'utiliser des rapports (substrat) / (Mo) élevés contrairement aux oléfines chlorées, alliée à une vitesse réaction très rapide mène à penser que cette réaction pourrait faire l'objet d'un développement si besoin était.

d) métathèse du nonène-1 yne-4

Avec  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3$ , les produits sont obtenus assez rapidement avec une bonne sélectivité (TTU final = 44 %), la vitesse de rotation est proche de  $300 \text{ h}^{-1}$  pour un rapport :  $(\text{C}\equiv\text{C})/(\text{Mo}) = 100$  (tableau III.18).

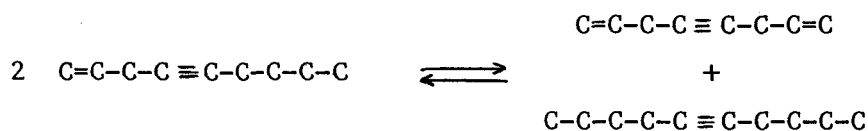


Tableau III.18 : Catalyse par  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-PhOH}$  du nonène-1 yne-4

:	t (mn)	:	1	:	3	:	5	:	10	:	15	:	20	:	40	:	60	:	80	:
:		:		:		:		:		:		:		:		:		:		:
:	TTU (%)	:	7,3	:	14	:	18	:	22	:	25	:	28	:	36	:	40	:	44	:
:		:		:		:		:		:		:		:		:		:		:

Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Mo})/(\text{Al}) = 6$ ,  $(\text{C}\equiv\text{C})/(\text{Mo})=100$   
(PhOH) = (C≡C) = 1 mmole , T = 110°C, toluène : 10 ml

La réaction de dismutation ne concerne que la triple liaison ; la double liaison restant totalement inerte.



## 5 - RECHERCHE DU MECANISME

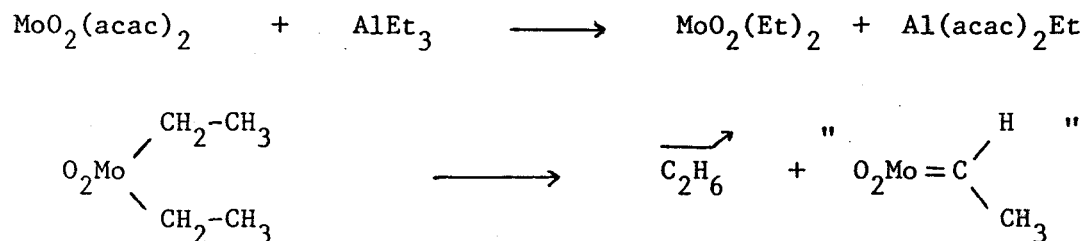
### I - CATALYSES PAR MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>

Comme les entités catalytiques ne sont présentes qu'à l'état de traces, nous nous sommes d'abord intéressés à l'identification de leurs précurseurs apparemment plus faciles à identifier.

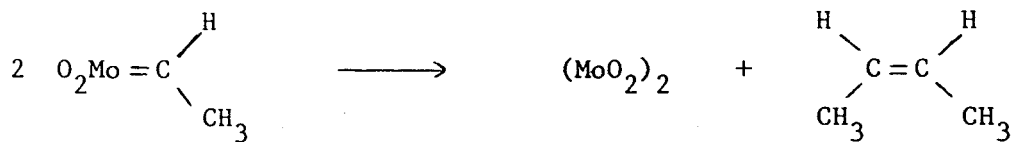
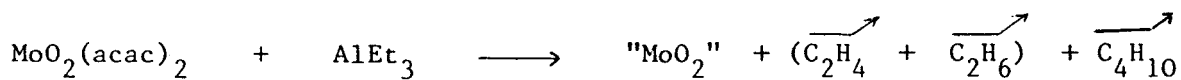
#### 1.1. Identification des précurseurs catalytiques

Elle n'a été réalisée que par voie chimique ; la résonance magnétique nucléaire n'a jamais pu être employée vu que toutes les solutions catalytiques intermédiaires ou finales se sont révélées être paramagnétiques.

L'action de AlEt<sub>3</sub> sur MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> peut probablement se résumer comme suit :

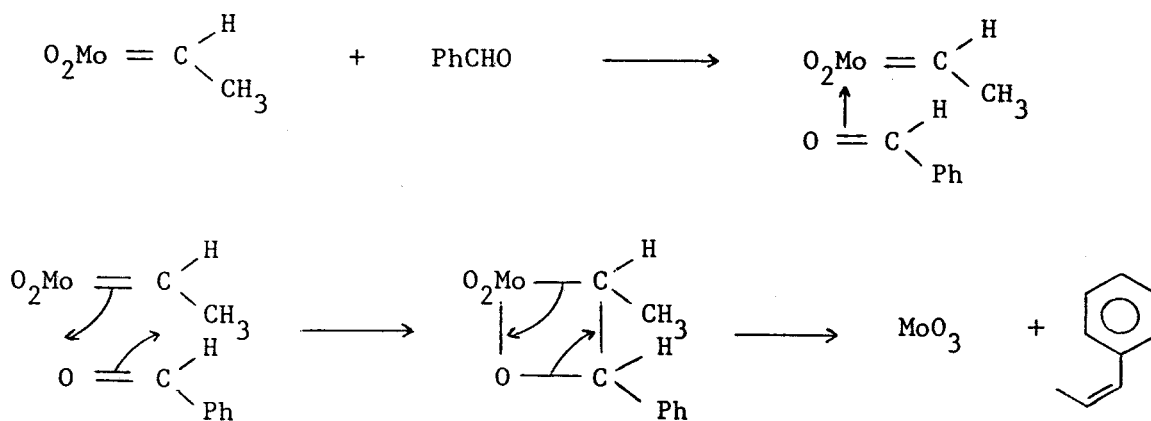


De nombreuses réactions parasites accompagnent la synthèse de ce carbène instable .

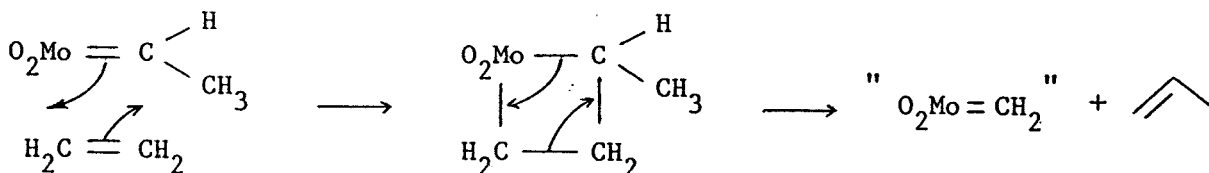


Cette affirmation est fondée sur le fait que :

. le benzaldéhyde conduit à la formation initiale de méthylstyrène (1,6 %) puis de styrène (1 %).

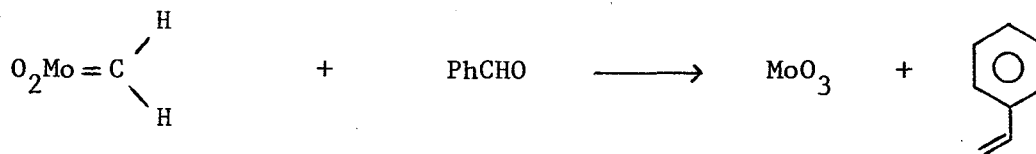


La présence de styrène peut s'expliquer par l'entremise d'un métalla-carbène méthylénique formé comme suit.





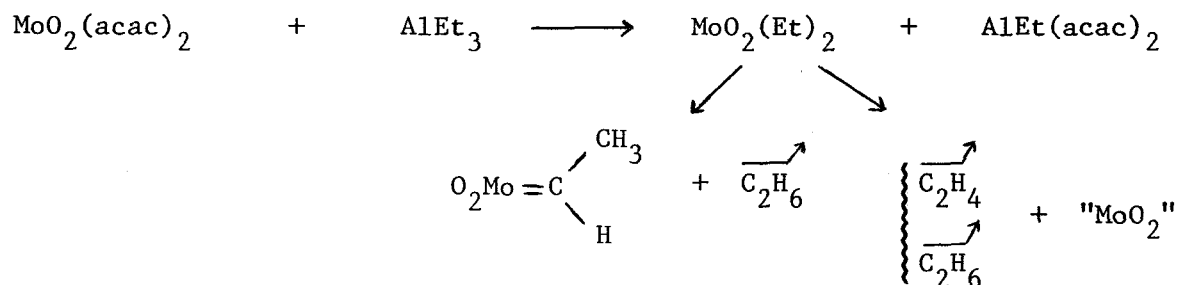
d'autant que du propène est détecté par CPV dans la phase gaz



. Le métallacarbène présumé catalyse la métathèse du pentène-2.

Il est intéressant de signaler que la formation du carbène " $\text{O}_2\text{Mo}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ "

est favorisée par la présence de phénol puisque la teneur en méthyl styrène peut alors atteindre 6 %. Cette observation est confirmée par une analyse précise de la phase gaz de la réaction de synthèse puisque



l'on constate qu'en présence de phénol la concentration en éthane augmente alors que celle en éthylène diminue (tableau III.19) ; ce qui est compatible avec une formation plus facile du métallacarbène.

Tableau III.19 : Réduction de  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  par  $\text{AlEt}_3$ , avec et sans phénol (Composition de la phase gaz au bout de 15 s)

Produits : t(s)	(%)	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6$	observations
15	80	15	2	3	0,8	sans phénol	
15	89	8	3	-	-	avec phénol	

Conditions expérimentales : "Mo" =  $10^{-2}$  mmole, (Mo)/(Al) = 6 ,  
 $\text{C}_9^{4\equiv}$  = 1 mmole , toluène = 10 ml, T = 15°C

Quant à la formation ultérieure du propylène, elle s'explique simplement par une disproportion avec l'éthylène.

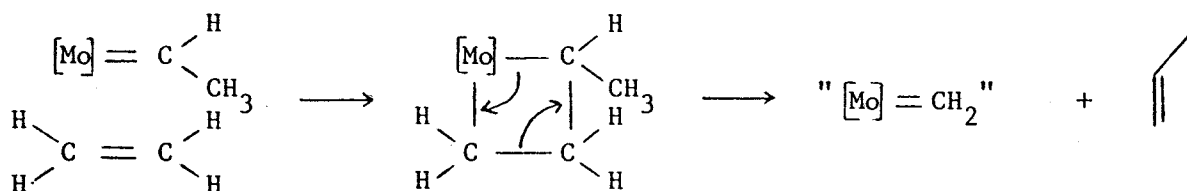




Tableau III.20 : Réduction de  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  par  $\text{AlEt}_3$  en présence de phénol

pro- duit : (%) :	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$			$\text{C}_5\text{H}_{12}$
15	0	91	5,6	-	3	0,3	-	-
60	0,9	90	6,6	0,8	3	0,9	0,5	0,3
120	0,9	87	4,7	3,6	3,6	0,6	0,5	0,5

Conditions expérimentales :  $\text{Mo} = 10^{-2}$  mmole,  $(\text{Mo})/(\text{Al}) = 6$ ,  $\text{C}_9^{4\equiv} = 1$  mmole = PhOH  
toluène = 10 ml,  $T^\circ = 0^\circ\text{C}$  (t = 30 mn, puis lent retour à l'ambiante)

### 1.2. Identification des espèces actives

Compte tenu de leur sensibilité aux faibles quantités d'oxygène, d'eau, il est certain que les entités actives n'existent qu'à l'état de traces (< 1%). Cette affirmation approuvée par R.R Schrock<sup>(92)</sup> a été grossièrement vérifiée à l'aide d'un dosage comparatif par résonance paramagnétique électronique.

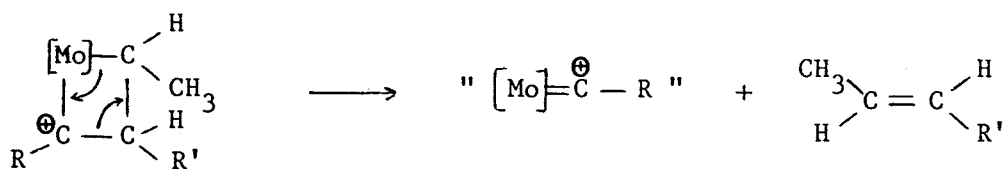
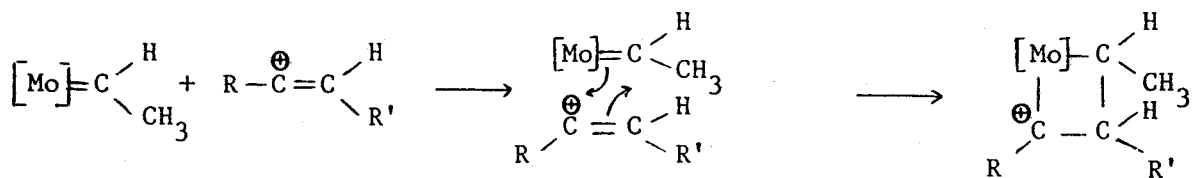
#### a) proposition

Leurs réactivités avec les halogénures mènent à penser qu'elles sont probablement de nature cationique.

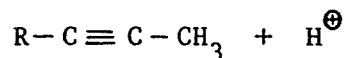
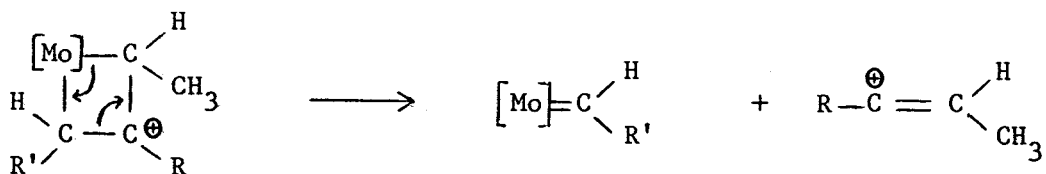
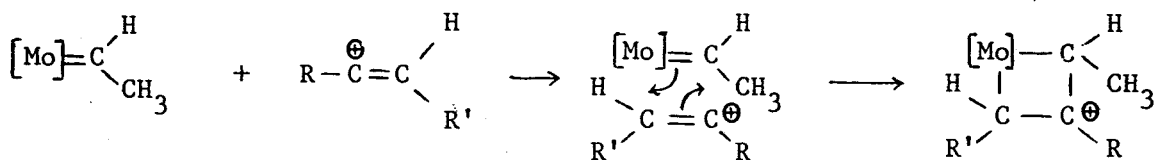
Elles pourraient être générées par action de métallacarbènes sur le carbocation vinylique, adduit de l'alcyne et du proton phénolique.



1er cas



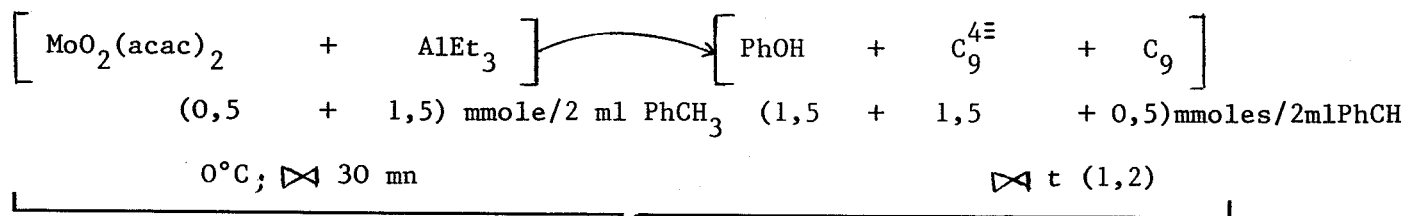
2ème cas



Si cette hypothèse était donc réalité les produits initiaux de la réaction devraient être des alcènes et des alcynes.

b) recherche des produits primaires  
 .....

La réduction de  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  a été faite à  $0^\circ\text{C}$  en 30 mn puis l'alcyne et le phénol ont été ajoutés et agités durant 2 h. Des prises d'essai analysées par CPV ont alors été faites jusqu'au retour à la température ambiante.



1)  $t = 2 \text{ h à } 0^\circ\text{C}$

2)  $t = 2 \text{ h à } 20^\circ\text{C}$

Après 2 h à  $0^\circ\text{C}$  on constate que les produits qui apparaissent primitivement sont dans l'ordre :

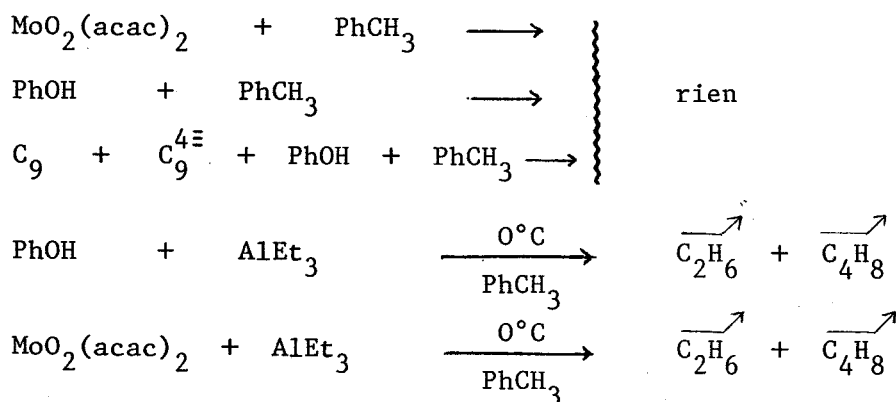
- éthane, butènes, pentènes
- hexènes-2 (c+t) : 0,6 %
- heptyne-2 0,4 %

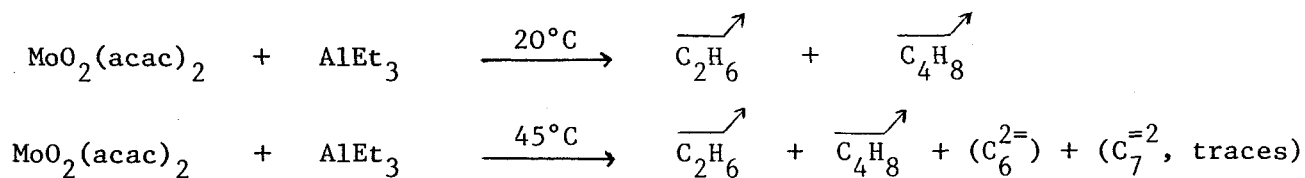
apparaissent ensuite progressivement

- |                            |      |                    |
|----------------------------|------|--------------------|
| - heptènes-2 (c+t) : 0,5 % | puis | - octène-4 : 0,2 % |
| - hexyne-2 : 0,4 %         |      | - nonène-4 : 0,2 % |
|                            |      | - decène-5 : 0,2 % |

l'octyne-4, le nonyne-4 et le décène-5 étant respectivement présents à raison de 1,8; 82; 3,3 %.

Quant aux essais à blanc, ils ont conduit aux résultats suivants :





Il est clair que les résultats permettent d'affirmer que :

- les produits primaires sont les hexènes-2 (c, t), 1'heptyne-2 et le couple heptènes-2, hexyne-2.
- les produits secondaires sont 1'octène-4, le nonène-4 et le décène-5
- les produits finaux sont 1'octyne-4, le nonyne-4 et le décène-5.

c) mécanismes proposés

• mécanisme par les métallacarbènes

Comme la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'alcyne et au phénol, il est probable que l'étape rapide du processus soit la protonation de l'hydrocarbure.



L'effet inductif du groupe propyle étant voisin de son homologue butyle, il est probable que

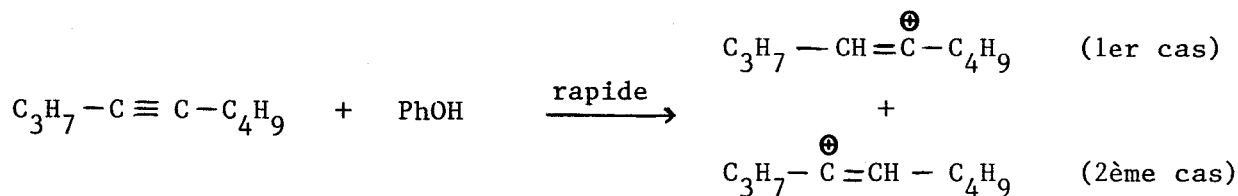


Les étapes lentes seraient les réactions entre les carbocations vinyliques et le métallacarbène "  $\text{O}_2\text{Mo}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  ".

Globalement la cinétique de la réaction serait régie par une loi du type

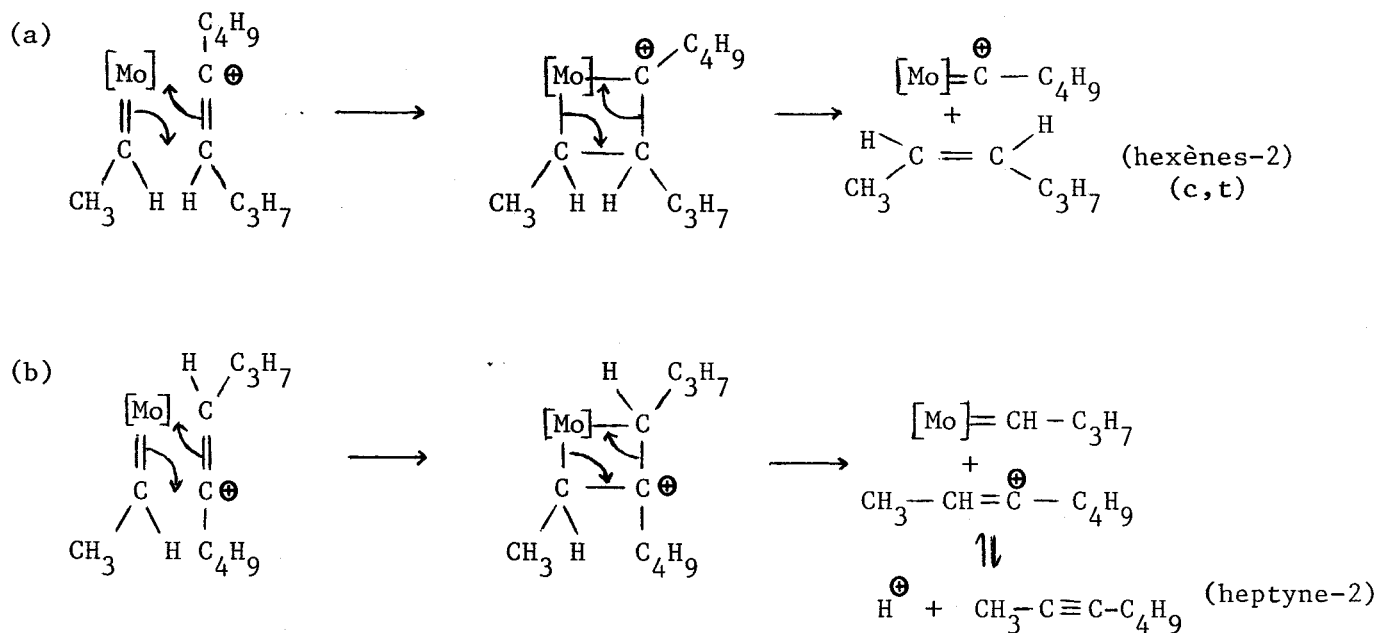
$$v = k [\text{PhOH}] [\text{C}_9^{4\equiv}] [\text{Mo}]^\alpha$$



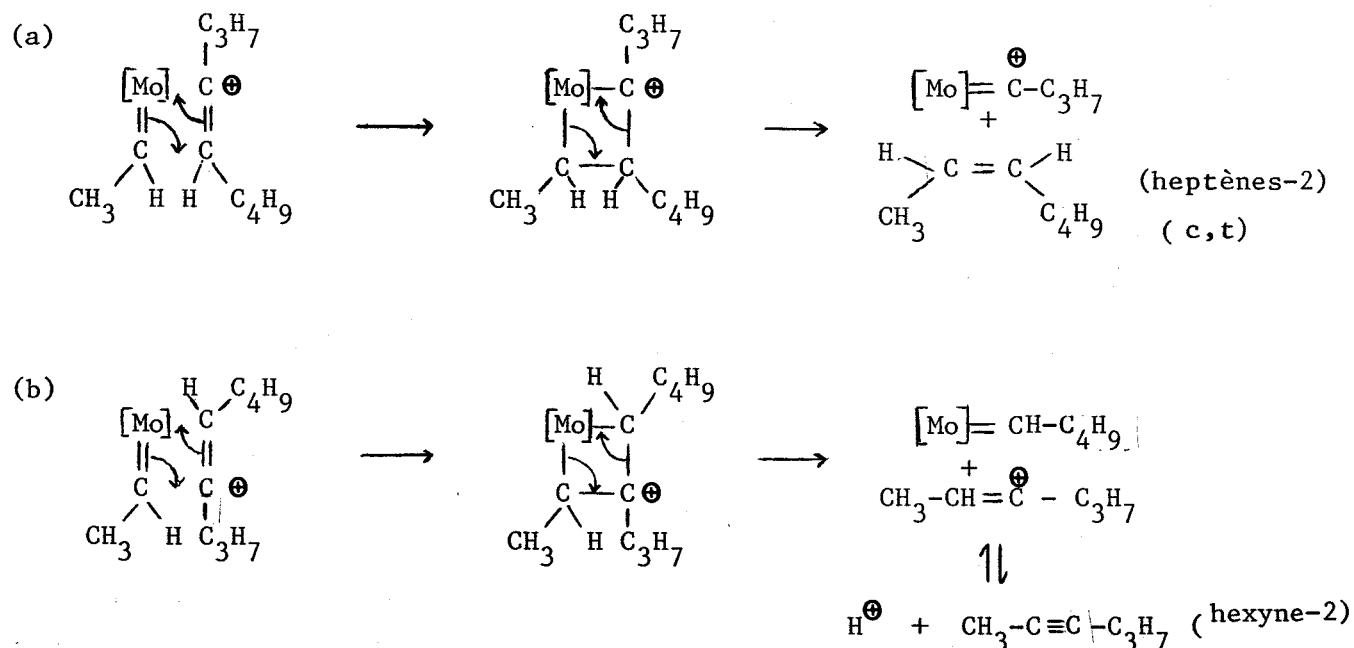


Il y aurait ensuite apparition des produits primaires : hexènes-2, heptyne-2, et heptènes-2, hexyne-2.

1er cas



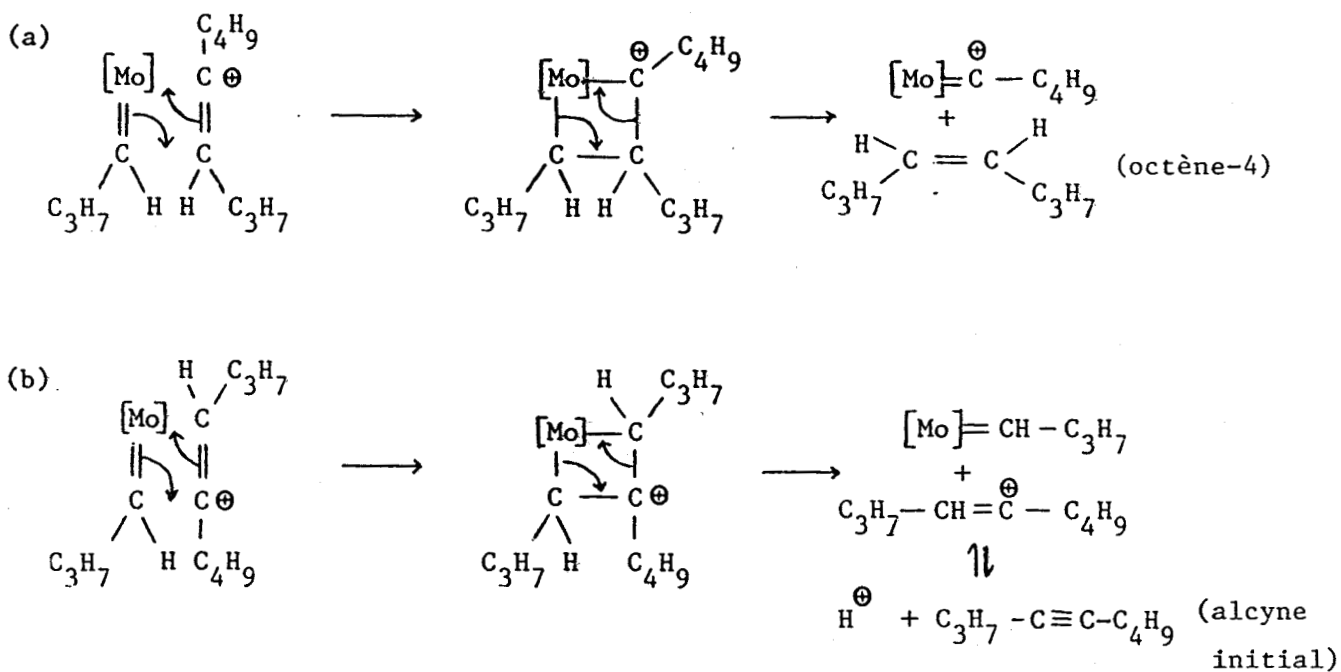
2ème cas



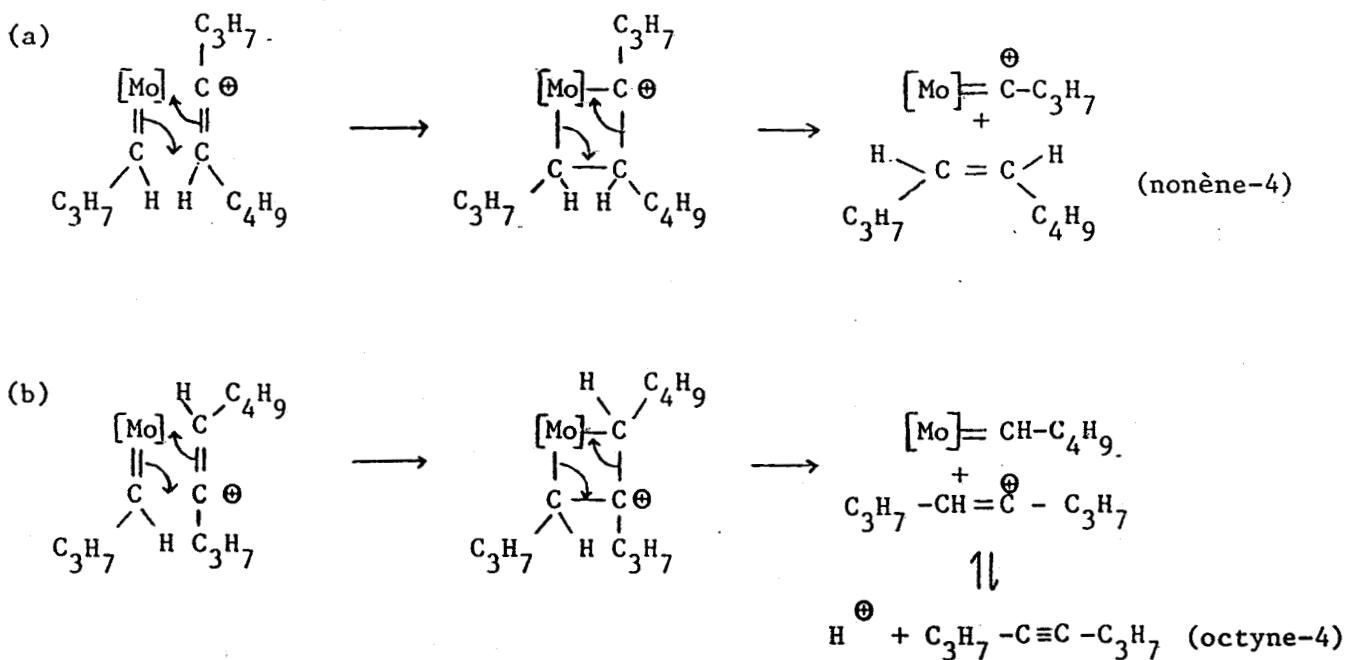
Statistiquement les carbènes cationiques ont peu de chance de réagir sur les carbocations vinyliques (antagonisme électrostatique). En revanche les métallacarbènes neutres  $[\text{Mo}] = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix}$  et  $[\text{Mo}] = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix}$  le font.

. A partir de  $[\text{Mo}] = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix}$

1er cas



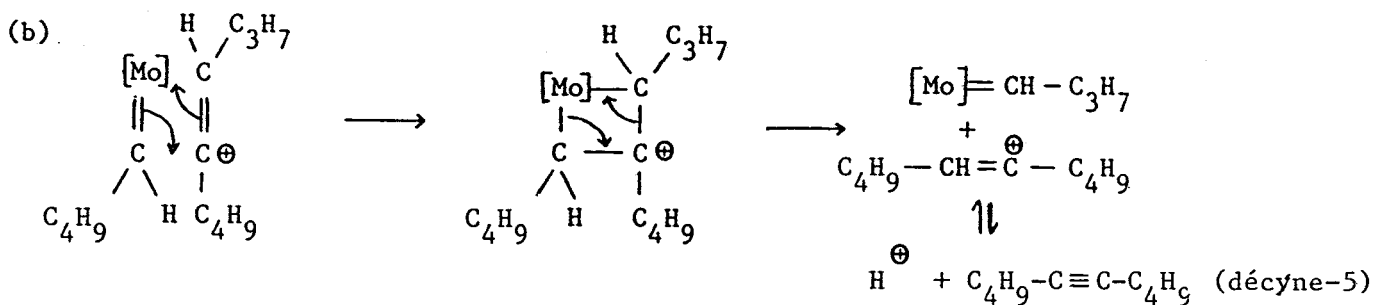
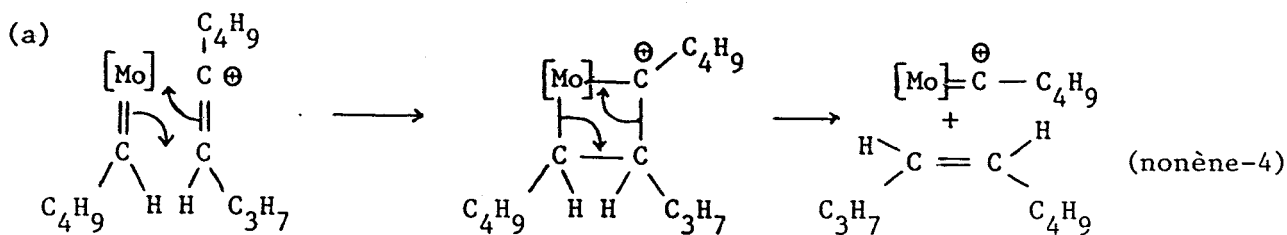
2ème cas



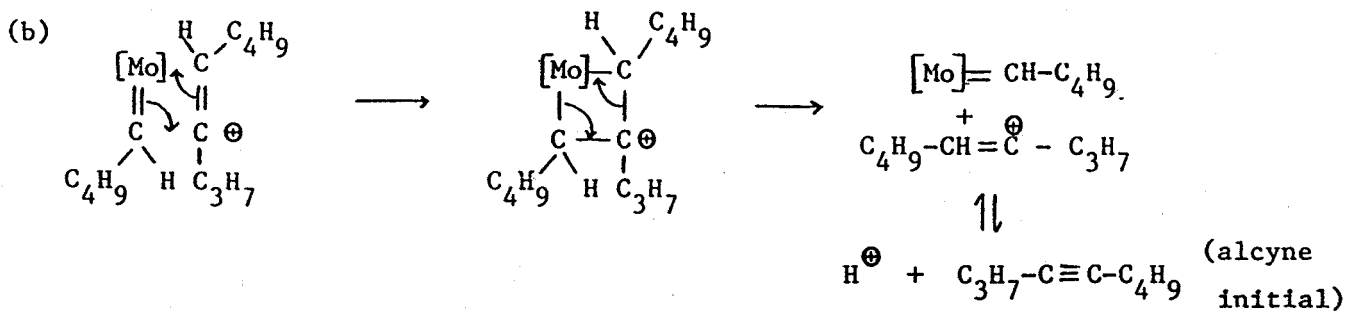
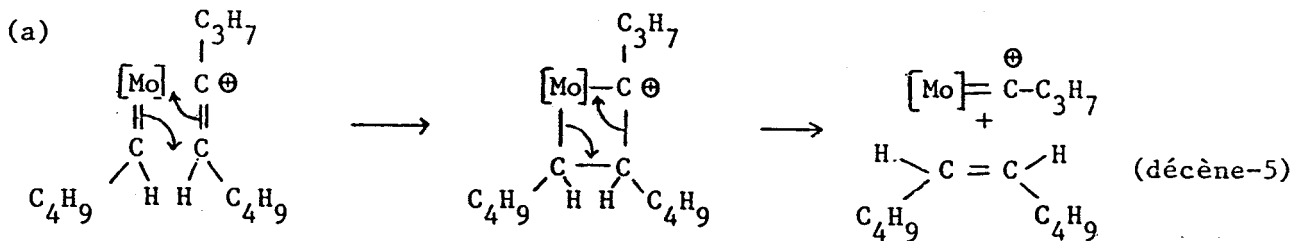
L'octyne-4 a été obtenu par le biais du métallacarbène  $[\text{Mo}] = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix}$ , le nonyne-4 réagissant sous la forme de l'un de ses carbocations vinyliques.

A partir du métallacarbène  $[\text{Mo}] = \text{C} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix}$ , on explique la formation du second produit final de la métathèse du nonyne-4 : le décène-5.

1er cas



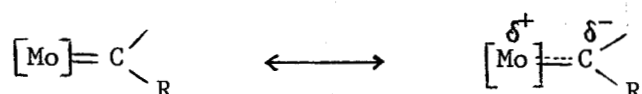
2ème cas



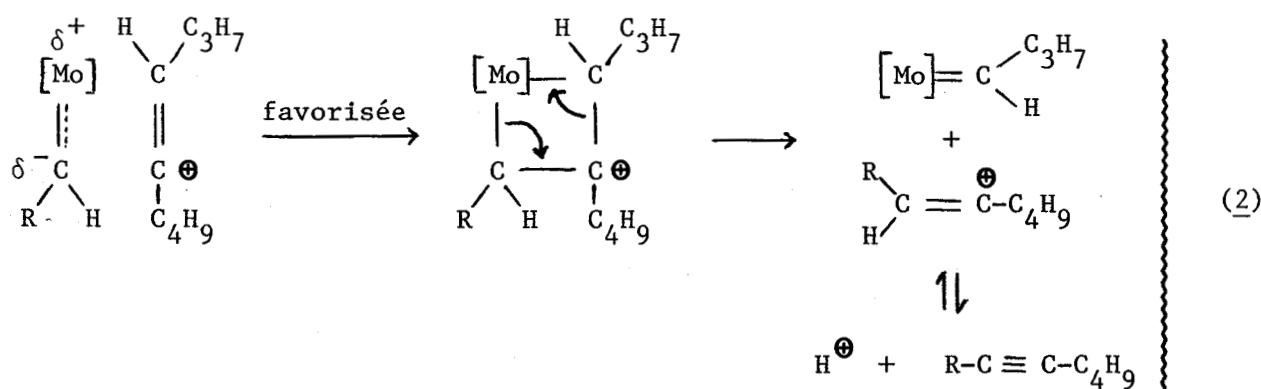
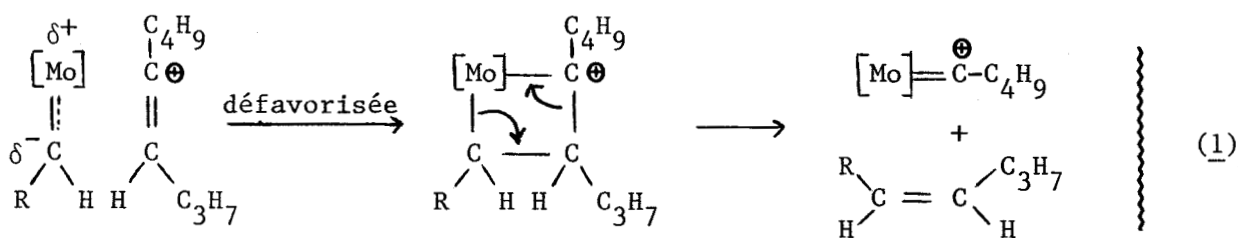
Au vue de ce mécanisme, il apparait donc que :

- les carbènes "cationiques" sont inactifs
- les espèces catalytiques agissantes sont les métallacarbènes neutres.

La forte électrophilie du métal dans ces carbènes explique que les alcynes (octyne-4 et décène-5) sont les produits majoritaires de la métathèse du nonyne-4 et que les oléfines attenantes ne sont présentes qu'à l'état de traces.



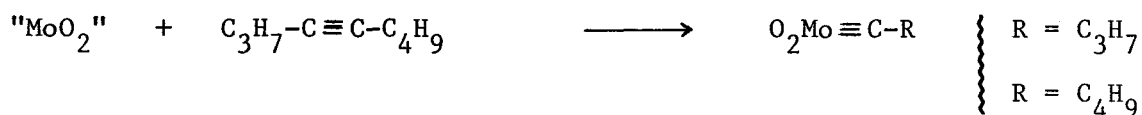
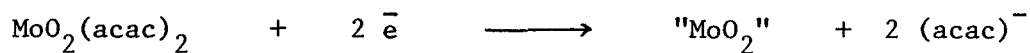
Les répulsions électrostatiques des charges positives défavorisent la formation du couple "métallacarbène cationique + alcènes" (1) au profit de celle du couple "métallacarbène neutre + alcyne" (2).



L'emploi de phénol deutéré permettra peut être de confirmer l'hypothèse avancée ; les oléfines formées devant être marquées.

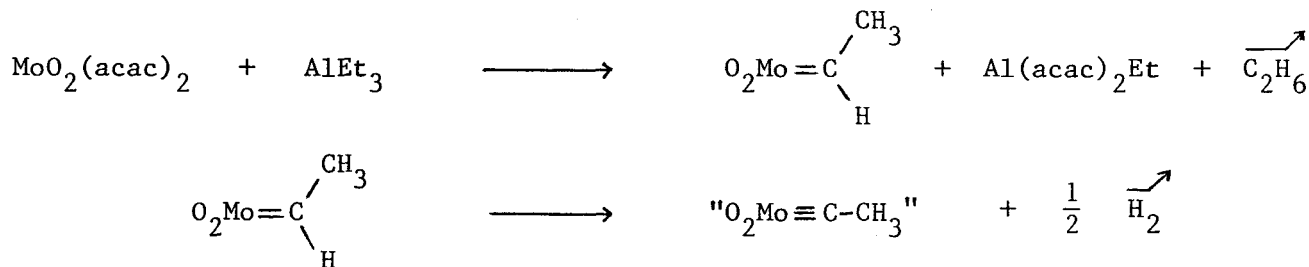
• mécanisme par métallacarbynes

Avec les systèmes  $(\text{MoO}_2(\text{acac})_2, \text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2)$  des carbynes ne peuvent à priori être électrochimiquement générés.

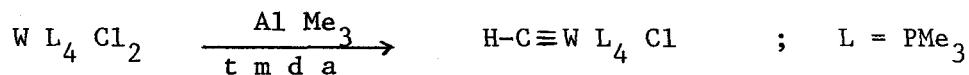


puisque l'électrométathèse du nonyne-4 s'est soldée par un échec.

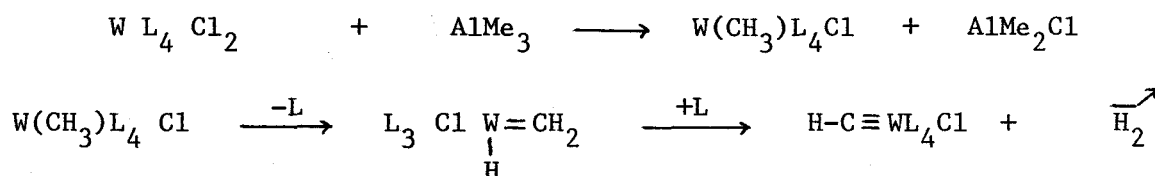
En revanche, une possibilité de formation existe à partir des métallacarbynes.



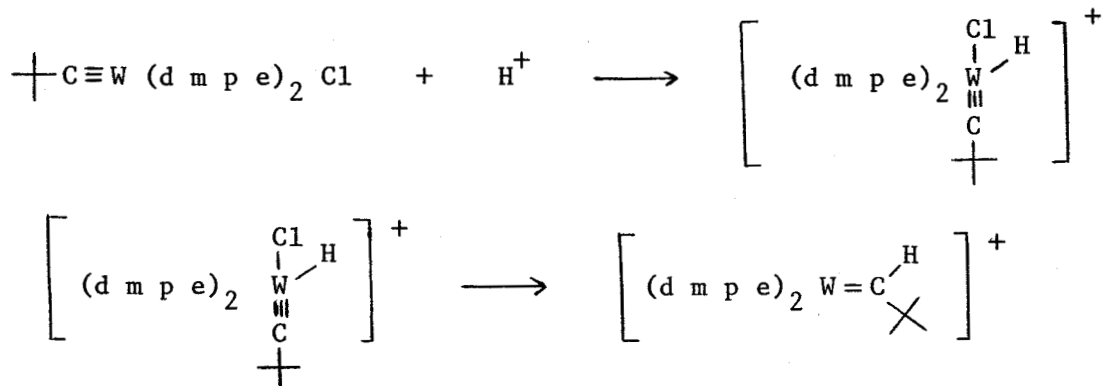
Cette hypothèse est plausible car des synthèses de ce type ont déjà été réalisées par R.R Schrock et Coll. <sup>(102)</sup>



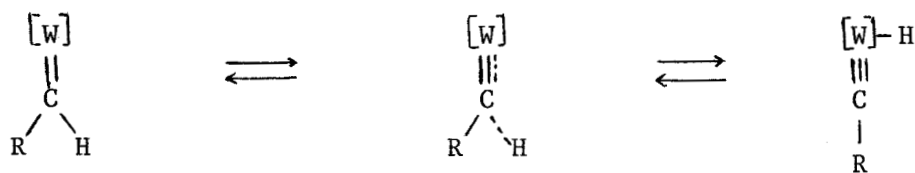
L'obtention de ce carbyne méthyldinique passe probablement par le biais d'un chlorométhyltungstène.



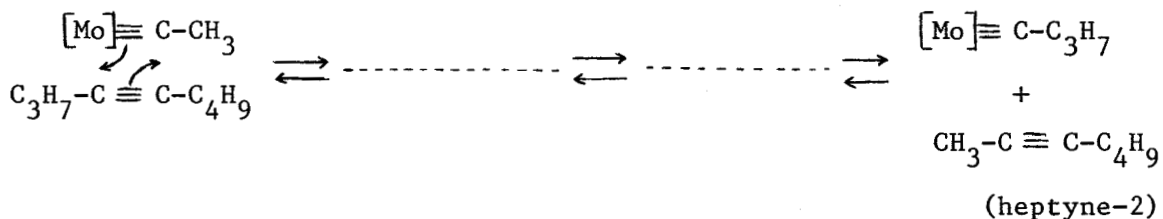
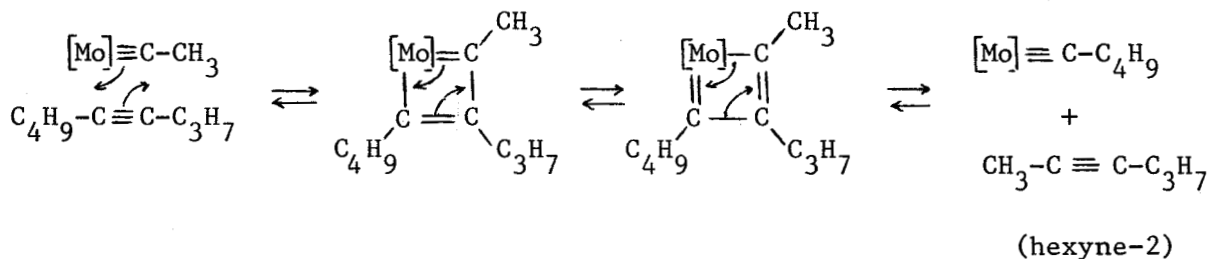
De même



Ces synthèses ont amené R.R Schrock à proposer le concept suivant



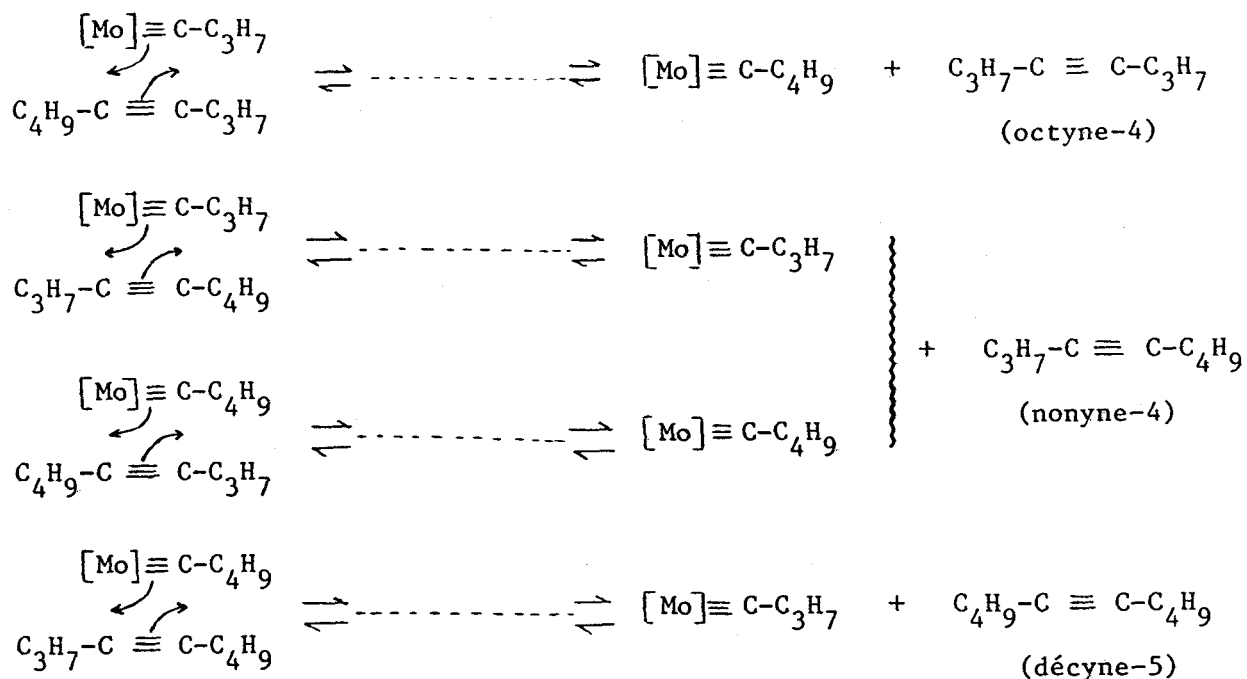
A partir du carbyne  $\text{O}_2[\text{Mo}] \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ , le mécanisme suivant peut être proposé.



l'hexyne-2 et l'heptyne-2 sont des produits primaires de la réaction.

A partir des metallacarbynes  $[\text{Mo}] \equiv \text{C} - \text{C}_3\text{H}_7$  et  $[\text{Mo}] \equiv \text{C} - \text{C}_4\text{H}_9$  les produits finaux seront l'octyne-4, le nonyne-4 et le décène-5.



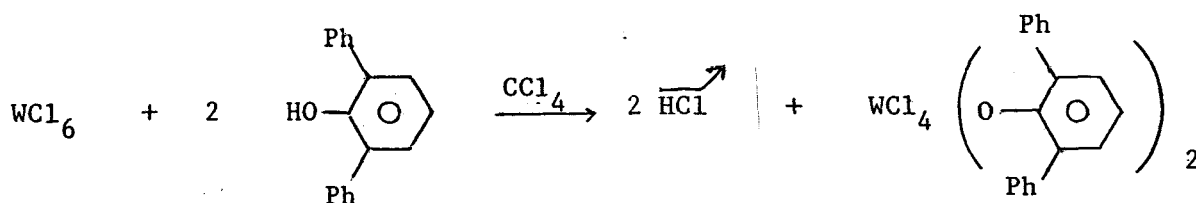


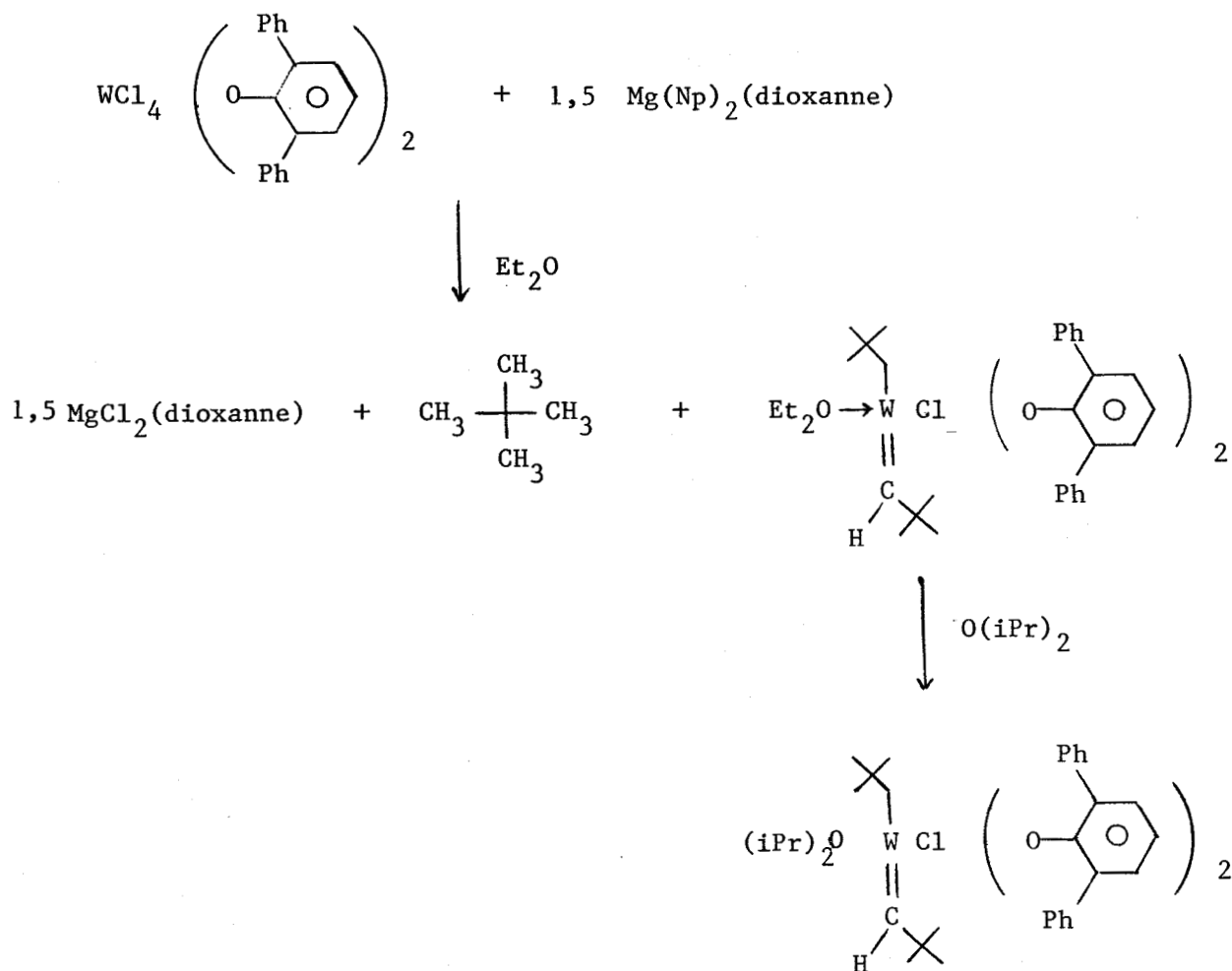
Quoique plausible, ce mécanisme n'explique pas la formation des oléfines primaires (hexènes-2 et heptènes-2) et secondaires (octène-4, nonène-4, décène-5).

### 1.3. Métathèse du nonyne-4 catalysée par des systèmes à base de carbènes

#### a) synthèse du métallacarbène

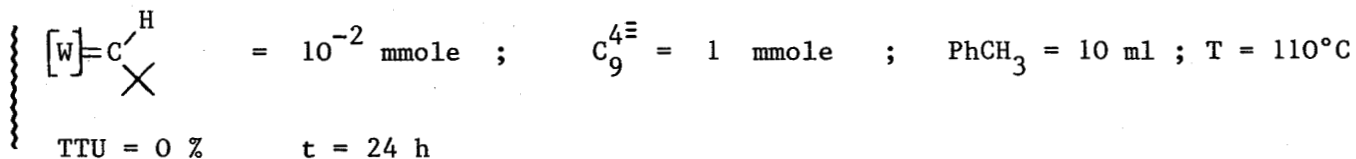
Elles ont été réalisées avec un métallacarbène à base de tungstène préparé par l'action d'un dinéopentylmagnésium sur un tétrachlorodiaryltungstène VI par J.M Basset et Coll<sup>(103)</sup> selon les séquences réactionnelles suivantes.





b) catalyses à l'aide du métallacarbène

Dans les conditions opératoires ci-après, elles se sont soldées par un échec d'autant que 40 % du nonyne-4 n'est pas retrouvé (polymères)



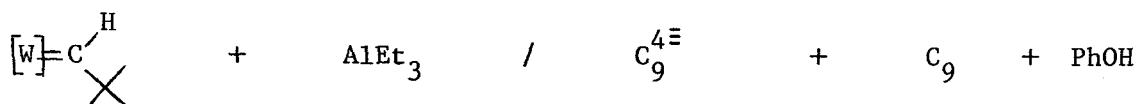
Lorsque l'on opère en présence de phénol (PhOH = 1 mmole) la conversion est toujours nulle, mais la perte en alcyne se limite à 15 %.

L'addition d'une solution molaire de AlEt<sub>3</sub> (60 μl) dans le milieu réac-

tionnel final conduit à un TTU de 4 % ; la perte en nonyne-4 demeurant assez importante (24 %).

c) catalyses à l'aide de systèmes à base de métallacarbènes

Dans les conditions opératoires précitées les associations



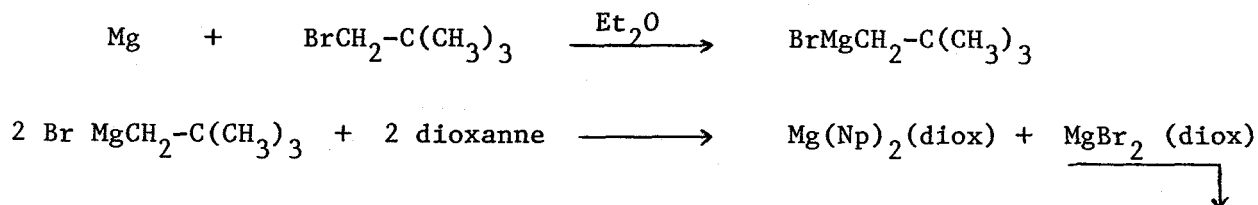
conduisent à des taux de transformation utiles respectivement égaux à 0,7 % et 5 % ; les pertes en nonyne-4 étant de 8 et 40 %.

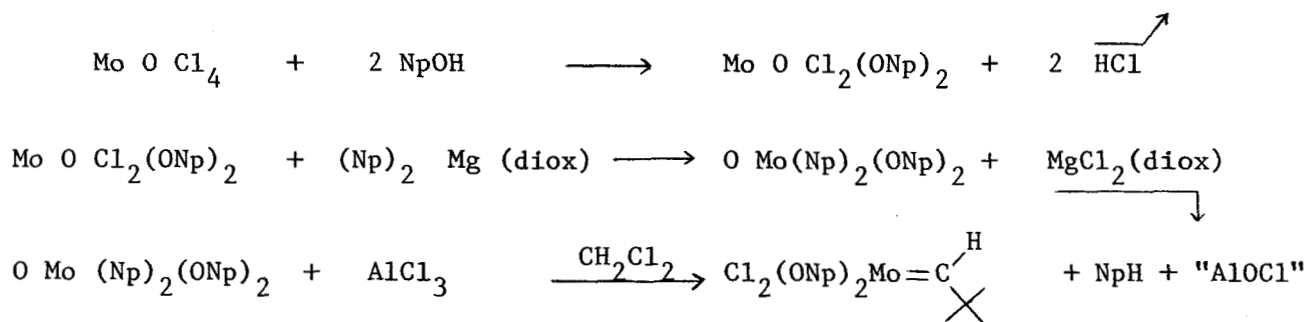
Le remplacement de  $\text{AlEt}_3$  par d'autres réducteurs ou acides de Lewis ( $\text{ZnEt}_2$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) n'a pas permis l'obtention de meilleurs résultats.

d) bilan

Bien que ces résultats soient peu encourageants, il faut noter qu'ils ont été obtenus avec des combinaisons à base de tungstène. Avant de tirer toute conclusion définitive, nous avons donc jugé utile de transposer les précédentes manipulations à la série du molybdène.

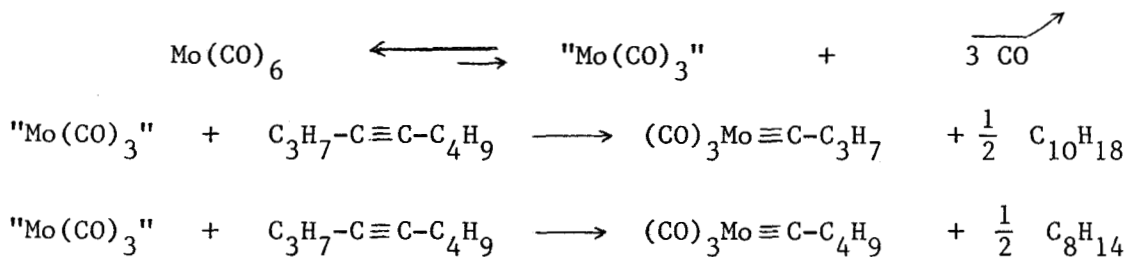
Dans ce contexte, une équipe du laboratoire<sup>(104)</sup> essaie actuellement de synthétiser des métallacarbènes à base de molybdène selon un protocole mis au point par J. Osborn et Coll<sup>(105)</sup> afin de les mettre en oeuvre en présence du système "nonyne-4-phénol".





2 - RECHERCHE DU MECANISME - CATALYSE PAR  $\text{Mo(CO)}_6$ ,  $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$

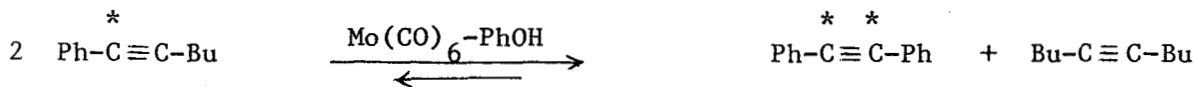
En revanche, les catalyses par  $\text{Mo(CO)}_6$ ,  $\text{Mo(CO)}_{6-n}\text{L}_n$  ne peuvent s'expliquer que par l'intervention de métallacarbynes ; la formation de ces derniers impliquant la rupture de la triple liaison de l'hydrocarbure<sup>(106)</sup>. On pourrait avoir



Les étapes de propagation passeraient ensuite par l'intermédiaire de métallacyclobutadiènes comme dans le mécanisme vu avec les carbynes.

Les produits finaux de métathèse sont l'octyne-4, le nonyne-4 et le décène-5.

Aucun produit primaire n'est détecté par CPV. Leur absence plaide en faveur de ce mécanisme d'autant que la dismutation du phénylbutylacétylène monomarké au <sup>13</sup>C conduit à un toluène doublement marqué et à un décène-5 non marqué<sup>(87)</sup>.

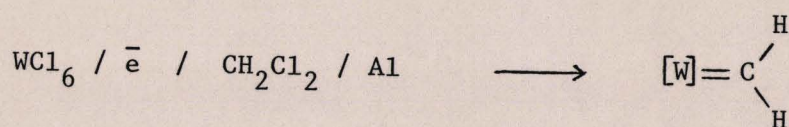


\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
D - CONCLUSION GENERALE  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

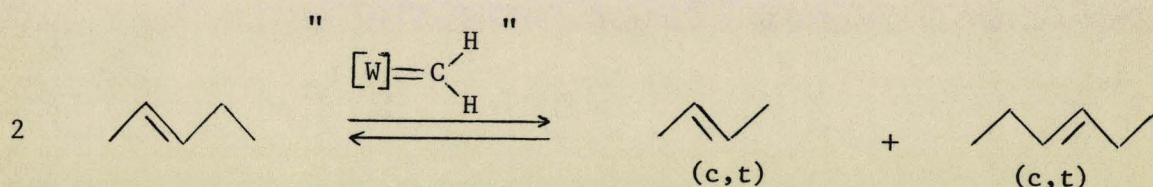


Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord mis au point un nouveau système catalytique permettant de réaliser "l'électrométathèse" sélective des oléfines à température ambiante.

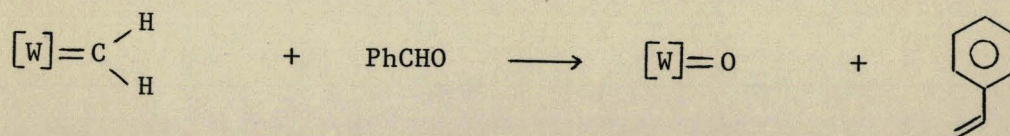
Les entités actives ont été générées par l'entremise d'une électrolyse à potentiel cathodique imposé de  $WCl_6$  dans  $CH_2Cl_2$  ; les électrodes étant en platine et en aluminium (anode soluble) ; la présence de sel de fond étant impérativement prohibée.



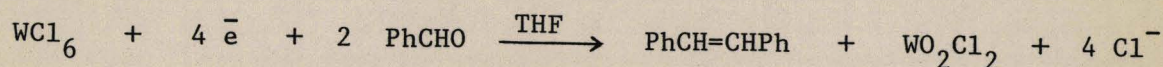
Les espèces actives ont été partiellement identifiées comme étant des métallacarbènes méthyléniques à haut degré d'oxydation en tungstène, fugaces, neutres ou cationiques, générateurs de carbènes classiques très réactifs en métathèse du pentène-2.



Ils se sont d'ailleurs comportés comme réactifs de Wittig dans l'oléfination du benzaldéhyde.



Nous avons ensuite transposé la réaction chimique de couplage du benzaldéhyde en stilbènes (Rdt = 40 %) en une électrosynthèse stoechiométrique.





Des rendements quasi quantitatifs en stilbènes ont été obtenus lorsque la coulométrie à potentiel cathodique imposé a été effectuée sur l'ensemble "WCl<sub>6</sub>-PhCHO-THF" ; la présence du substrat étant indispensable dès le début de l'électrolyse.

Dans ce contexte, la dimérisation réductrice des nitriles (métathèse des hétérotriples liaisons) qui aurait pu être catalytique, n'a malheureusement pas abouti.



La dernière partie de ce travail a été consacrée à la mise au point de deux nouvelles séries de catalyseurs très actifs dans la métathèse des hydrocarbures acétyléniques en phase homogène.

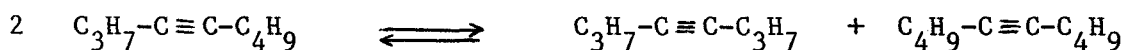
La première met en jeu des complexes zérovalents du molybdène du type "Mo(CO)<sub>x</sub>L<sub>y</sub>" tels que :



par ailleurs plus actifs que le système de base "Mo(CO)<sub>6</sub>-PhOH"

La seconde met en jeu des espèces issues de l'association "complexe du molybdène-AlEt<sub>3</sub>-/Phénol + Alcyne" (1/6/100/100).

Parmi les précurseurs catalytiques, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> et Mo(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> se sont révélés être dès plus performants puisque des activités supérieures à 10 000h<sup>-1</sup> étaient souvent atteintes : les sélectivités en alcynes de métathèse étant proches de 100 %.



Un mécanisme mettant en jeu des métallacarbènes et des carbocations vinyliques en tant que substrats (alcyne + phénol) a été avancé sur la base de l'identification des produits primaires et secondaires (oléfines).

Signalons enfin que l'emploi de ces systèmes catalytiques aux alcynes porteurs d'une fonction chimique a permis de réaliser la première métathèse de ces substrats.

\*\*\*\*\*  
\*  
\*  
\* E - PARTIE EXPERIMENTALE \*  
\*  
\*\*\*\*\*



## 1 - METATHESE DES OLEFINES

### 1.1. Electrométathèse du pentène-2

Lors des premiers essais, il a d'abord été procédé à un balayage manuel permettant de localiser le potentiel cathodique à imposer. Chaque essai était ensuite effectué selon le protocole ci-après :

- mise en place de la cellule et centrage des électrodes (cathode : panier grillagé en platine type Fisher,  $h = 25$  mm,  $d = 20$  mm; anode concentrique en aluminium (99,99 %,  $h = 30$  mm,  $d = 15$  mm)
- dégazage puis mise sous azote de la cellule (2 à 3 fois)
- introduction du précurseur catalytique ( $WCl_6 = 112$  mg), dégazage puis remise sous azote.
- refroidissement de la cellule par un courant d'eau.
- mise en place de l'électrode de référence ( $Ag/AgCl/Cl^-$  ou ECS)
- introduction du solvant ( $CH_2Cl_2 : 30$  ml), la dissolution de l'hexachlorure de tungstène (15 mn) s'accompagne de l'apparition d'une solution rouge vin.
- mesure du potentiel d'équilibre de la solution (1,98 V)
- démarrage de la coulométrie : potentiel cathodique imposé de 1 V/ECS ou 1,5 V/ $(Ag/AgCl/Cl^-)$ . Au bout de 10 mn la solution évolue de la couleur marron rouge au jaune orangé lumineux.
- arrêt de la coulométrie lorsque l'intensité du courant de réduction est de l'ordre de 5% du courant maximal. La durée moyenne d'une réduction est de 15 mn.
- retrait des électrodes et introduction de l'oléfine (30 mmoles; 2,1 g; 3,25 ml) et de l'hexane (30 mmoles; 2,5g; 3,9 ml) qui sert d'étalon interne.
- prises périodiques d'échantillon liquide du milieu réactionnel, analyses par chromatographie en phase vapeur (squalane 10% sur porasil L = 2 m,  $P_{N_2} = 2$  bar,  $T_f = 60^\circ C, T_i = T_d = 180^\circ C$ )

### 1.2. Mise en évidence du métallacarbène méthylénique

Après avoir effectué une coulométrie avec 198 mg de  $WCl_6$  (0,5mmole), 30 ml de  $CH_2Cl_2$ , dans les conditions électrochimiques suivantes :

$$V_G = 1,5 \text{ V (Ag/ AgCl/ Cl}^-) \quad V_{eq} = 1,98 \text{ V} \quad i_M = 27 \text{ mA} \quad Q = 9,4 \text{ Cb}$$

on ajoute 50  $\mu$ l de benzaldéhyde (0,5 mmole) et 50  $\mu$ l (= 0,5 mmole) d'éthylbenzène. En 12 mn, la couleur vire du marron rouge au noir jaunâtre. Au bout de 3 h, une analyse CPV (carbowax 20 M, L = 3 m,  $P_{N_2} = 1,5$  bar,  $P_{H_2} = 2$  bar,  $P_{air} = 1$  bar,  $T_f = 120^\circ C$ ,  $T_i = T_d = 250^\circ C$ ) permet de calculer la teneur en styrène obtenue (9,5%).

### 1.3. Identification RMN des métallacarbènes

Dans une microcellule thermostatée à  $-30^\circ C$ , on procède à l'électrolyse à potentiel cathodique imposé de 0,6 mg de  $WCl_6$  ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  mmole) dans 3 ml de  $CD_2Cl_2$  ( $V_C = 1,6$  V (Ag, AgCl,  $Cl^-$ )). La fin de la coulométrie correspond au passage de 0,4 Cb et à une perte anodique d'environ 1 mg.

On procède ensuite à l'addition de l'alcène

- soit sous la forme d'un bullage d'éthylène auquel cas la solution transférée dans un tube de RMN fournit un signal localisé à  $\delta = 13,38$  ppm à  $-30^\circ C$  ou 12,24 ppm à  $20^\circ C$ ) pouvant correspondre à un métallacarbène méthylénique

- ou sous celle de 11  $\mu$ l de pentène -2 (0,1 mmole). L'apparition normale de butènes-2 et d'héxènes-3 étant vérifiée par chromatographie, on procède alors au tirage du spectre de RMN de la solution obtenue ( $\delta = 15 - 16$  ppm)

## 2 - DIMERISATION REDUCTRICE DES DERIVES CARBONYLES

Elles ont été réalisées à l'aide de la combinaison " $WCl_6$  + Réducteur ( $LiAlH_4$ ...) ou par le biais de l'électrochimie; le substrat étant généralement le benzaldéhyde.

### 2.1. Système chimique

Dans un tube de Schlenk de 150 ml, refroidi à  $-78^\circ C$ , on introduit 40 ml de THF, 0,5 mmole de  $WCl_6$  (208 mg) sublimé et 1 mmole de  $LiAlH_4$  (39 mg). On laisse 2 h sous agitation, en laissant revenir à la température ambiante. On introduit ensuite sous azote 1 mmole de benzaldéhyde (113 mg : 105  $\mu$ l) et le mélange est laissé 6 h sous agitation.

La réaction est finalement arrêtée par addition de soude à 20%. On procède ensuite à une extraction à l'éther (3 x 40 ml). Les extraits étherés sont ensuite lavés à l'eau, filtrés et séchés sur  $MgSO_4$ . Après concentration, ils sont analysés par CPV (colonne carbowax 20 M). Les rendements ont rarement dépassé 40%.

Le même type de réaction a aussi été réalisée avec d'autres réducteurs ( $Ni(COD)_2$ ,  $AlEt_3$  ...) par ailleurs moins performants, selon le même protocole opératoire.

## 2.2. Electrodimerisation

La coulométrie est réalisée dans une cellule électrochimique avec un montage à trois électrodes (cathode : panier de platine; anode : cylindre concentrique en Al; référence ECS).

Auparavant, on a placé l'électrode de travail et l'anode en aluminium (traitée par HCl 10%, rincée et séchée) dans la cellule thermostatée à l'aide d'un courant d'eau et que l'on tire sous vide pendant toute la préparation.

On pèse 208 mg (0,5 mmole) de  $WCl_6$ , sublimé à  $160^\circ C$  sous  $10^{-3}$  mmHg et on l'introduit sous courant d'azote dans la cellule. On ajoute 35 ml de THF (passé sur alumine, bidistillé sur sodium) et 5,4 mg (0,35 mmole) de biphényle et on place l'électrode de référence.

L'agitation est ensuite mise en route, on ajoute alors très rapidement le substrat (1,09 mmole, 115,4 mg PhCHO). Le potentiel de la solution est alors de 1500 mV.

On impose alors "immédiatement" et progressivement le potentiel cathodique ( $V_C = -1,8$  V/ECS). La coulométrie démarre avant même la dissolution totale de  $WCl_6$ . La couleur évolue du jaune clair, marron puis vert avec une légère suspension jaune qui devient marron rouge au bout de 10 mn (1 F) puis marron chocolat (4 F). La coulométrie dure environ 2 h. Le rendement est fonction de la rapidité de la mise en route de la coulométrie.

Quand l'intensité du courant de réduction est égale à 5% de l'intensité maximale, on arrête l'électrolyse et on retire les électrodes de la solution. Les meilleurs résultats sont obtenus après 4 h d'agitation (Rdt  $\approx$  100%).

## 3 - METATHESE DES ALCYNES

### 3.1. Synthèse des complexes $Mo(CO)_xL_y$

L'exemple décrit est celui du norbornadiène tétracarbonyle.

Dans un tricol de 250 ml, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on solubilise 5 g de molybdène hexacarbonyle dans 100 ml de méthylcyclohexane en chauffant sous agitation magnétique puis on ajoute goutte à goutte 8 ml de norbornadiène pour limiter la polymérisation. On chauffe sous agitation pendant 16 h à reflux de méthylcyclohexane à l'aide d'un bain thermostaté à  $125^\circ C$ .

Après évaporation sous vide du solvant, on sublime à  $50^\circ C$  sous 0,5 mm de mercure le molybdène hexacarbonyle qui n'a pas réagi. On obtient par



sublimation à 100°C sous 0,5 mm Hg, 2,5 g d'un produit jaune identifié par IR et analyses centésimales comme étant le norbornadiène tétracarbonyle molybdène.

Le spectre IR de ce produit, solubilisé dans le méthylcyclohexane met en évidence l'absence de molybdène hexacarbonyle (pas de bande vibrationnelle carbonyle à 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) et donne les bandes de vibration suivantes : 2040, 1985, 1950 et 1905  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour les autres complexes :

- cyclooctadiène - 1,5 molybdène tétracarbonyle :  $\text{Mo}(\text{CO})_4 (\text{C}_8\text{H}_{12})$

- mésitylène molybdène tricarbonyle :  $\text{Mo}(\text{CO})_3 (\text{C}_9\text{H}_{12})$

- cyclohexadiène -1,3 molybdène dicarbonyle :  $\text{Mo}(\text{CO})_2 (\text{C}_6\text{H}_8)_2$

le mode opératoire est sensiblement le même que celui du norbornadiène molybdène tétracarbonyle.

Le produit est obtenu par mélange de molybdène hexacarbonyle et du coordinat approprié, mis en une fois, avec ou sans solvant. La purification est faite par cristallisation ou sublimation.

-  $\text{Mo}(\text{CO})_4 (\text{C}_8\text{H}_{12})$  : cristallisation à -78°C puis sublimation à 70°C sous 0,5 mm Hg (Rdt 50%)

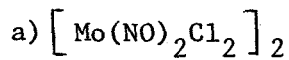
-  $\text{Mo}(\text{CO})_3 (\text{C}_9\text{H}_{12})$  : sublimation à 100°C sous 0,2 mm Hg, solide jaune (Rdt 60%)

$\nu \text{CO} = 1965 - 1985 \text{ cm}^{-1}$  (pris en solution dans le toluène)

-  $\text{Mo}(\text{CO})_2 (\text{C}_6\text{H}_8)_2$  : 2 sublimations successives à 80°C sous 0,4 mm Hg, solide jaune (Rdt 9,6%)

$\nu \text{CO} = 1945 - 1995 \text{ cm}^{-1}$  (pris en solution dans l'heptane).

### 3.2. Synthèse des composés du type $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$



Dans un tricol on introduit 5 g de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Après dégazage et mise sous azote du réacteur, on ajoute 50 ml de dichlorométhane et on met sous agitation.

Le chlorure de nitrosyle gazeux est produit dans un ballon auxiliaire par vaporisation de  $\text{NOCl}$  liquide en mélange avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1). On le refroidit initialement à -50°C (à l'aide d'un mélange alcool isopropylique-azote liquide). On purge le ballon à l'azote et on introduit un volume égal de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de  $\text{NOCl}$  liquide (1,75 ml). Au fur et à mesure que la température augmente, le mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-NOCl}$  passe à l'état gazeux et est poussé par l'azote dans le

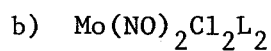


réacteur principal. Le point d'ébullition du NOCl étant voisin de  $-5,5^{\circ}\text{C}$ , celui-ci passe très facilement à l'état gazeux. Il est donc nécessaire d'opérer rapidement pour le transfert avec du matériel refroidi.

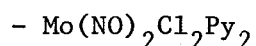
Dès l'addition du chlorure de nitrosyle un précipité vert foncé apparaît. On laisse l'agitation puis on transfère le précipité et le solvant dans un tube de Schlenk. On élimine le solvant en tirant sous vide.  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_2$  se présente sous forme de cristaux verts très hygroscopiques que l'on conserve sous argon.

Le spectre IR en solution solide dans KBr donne :

$$\checkmark \text{NO} = 1801, 1680 \text{ cm}^{-1} \quad \checkmark \text{Mo-Cl} = 300 \text{ cm}^{-1}$$

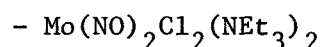


Les préparations ont lieu sous atmosphère inerte et sous agitation magnétique dans un tube de Schlenk



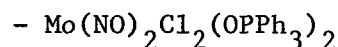
1,15 g (5 mmoles) de  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  sont dissous dans 15 ml de pyridine, la réaction est légèrement exothermique. L'ensemble est mis sous agitation pendant une quinzaine de minutes. 8 ml d'hexane dégazé et gorgé d'azote sont alors ajoutés. Après refroidissement, il y a précipitation de cristaux vert clair recueillis par filtration et lavés à l'hexane. Le complexe est ensuite séché sous vide et conservé sous azote (Rdt 81%).

$$\text{IR} : \checkmark \text{NO} = 1778 \text{ et } 1663 \text{ cm}^{-1} \quad \checkmark \text{C} = \text{N} : 1600 \text{ cm}^{-1} \quad \checkmark \text{C} = \text{C} : 1439 \text{ cm}^{-1}$$



1,15 g (5 mmoles) de  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$  sont dissous dans 20 ml d'acétone. L'addition de triéthylamine en excès (2 ml, 14 mmoles) fait apparaître un précipité brun. Le solvant est ensuite éliminé sous vide (0,5 mm Hg) et le précipité est séché (Rdt : 98%)

$$\text{IR} : \checkmark \text{NO} = 1747 \text{ et } 1630 \text{ cm}^{-1} \quad \checkmark \text{CH} = 1470 \text{ et } 1400 \text{ cm}^{-1} \quad \checkmark \text{CN} : 1260 \text{ à } 1030 \text{ cm}^{-1}$$



2,8 g d'oxyde de triphényl phosphine (0,01 mole) sont dissous dans 20 ml de benzène puis additionnés à 1,15 g de  $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_2$  (5 mmoles) en suspension dans 10 ml de benzène. Il y a précipitation instantanée de cristaux verts. Ceux-ci sont lavés à l'hexane puis séchés sous vide (Rdt : 75%)

$$\text{IR} : \checkmark \text{NO} = 1785 \text{ et } 1671 \text{ cm}^{-1} \quad \checkmark \text{P-Ph} = 1476 \text{ cm}^{-1} \quad \checkmark \text{C} = \text{C} = 1433 \text{ cm}^{-1}$$

$$\checkmark \text{P=O} = 1150 \text{ cm}^{-1}$$

### 3.3. Catalyse chimique

a) A l'aide des systèmes  $\text{Mo}(\text{CO})_x \text{L}_y - \text{PhOH}$   
-----

Dans un ballon de 20 ml muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 1 mmole de phénol et on injecte à l'aide de seringues hypodermiques le solvant (toluène 4 ml) puis les hydrocarbures (nonane + nonyne -4, 1 mmole en solution dans 2 ml de solvant) et enfin le catalyseur en solution ( $10^{-2}$  mmole) pour obtenir un volume global de 10 ml.

Les difficultés rencontrées dans la reproductibilité des manipulations nous ont amené à mener en parallèle une réaction témoin avec  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  pour mesurer l'activité de chacun des complexes.

Les prises d'essai sont effectuées à intervalle de temps réguliers, neutralisées par une solution de soude à 20% puis analysées par CPV (silicone SE 30 ou squalane).

b) A l'aide du système  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ou  $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2 - \text{AlEt}_3 / \text{PhOH}$   
-----

Le phénol (94 mg, 1 mmole) est dissous dans 9 ml de toluène sous courant d'azote dans un réacteur de 50 ml qui est amené à température de réaction dans un bain d'huile.

Le précurseur catalytique " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ " (32,6 mg,  $10^{-1}$  mmole) est dissous dans 9,4 ml de toluène dans un tube de Schlenk sous courant d'azote. On introduit alors 600  $\mu\text{l}$  d'une solution réductrice molaire de  $\text{AlEt}_3$  préparée dans le toluène ( $6 \cdot 10^{-5}$  mmole). La solution, devenue instantanément noire est laissée 10 mn sous agitation. On obtient ainsi l'espèce réduite à une concentration de  $10^{-2}$  M.

Le nonane (90  $\mu\text{l}$ , 0,5 mmole) et le nonyne (164  $\mu\text{l}$ , 1 mmole) sont introduits dans le réacteur maintenu à température constante.

1 ml de l'espèce réduite est alors ajoutée au mélange réactionnel ce qui conduit à une concentration en molybdène de  $10^{-3}$  M. Une première prise d'essai est réalisée juste avant l'addition, et une deuxième 15 s après... D'autres prises sont ensuite effectuées à intervalles de temps réguliers. Elles sont traitées immédiatement par une solution de soude à 20% neutralisant le phénol restant et stoppant la réaction. Elles sont ensuite analysées par CPV (colonne SE 30-10%,  $T_f = 80^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 1$  bar,  $T_i = T_d = 230^\circ\text{C}$ ).

Des conditions plus douces ont permis sur la même colonne le suivi des produits primaires de la réaction (colonne SE 30-10%,  $T_f = 20^\circ\text{C}$  puis programma-



tion de température de 20°C à 100°C à raison de 5°C/mn).

Solution n°1 :  $\text{Mo O}_2(\text{acac})_2$  0,5 mmole, 1,5 mmole  $\text{AlEt}_3$ , 2 ml  $\text{PhCH}_3$ .  
Agitation 30 mn à 0°C

Solution n°2 : nonyne 1,5 mmole, nonane 1,5 mmole, phénol 1,5 mmole

La solution n°2 est ajoutée à la solution n°1 et agitée pendant 2 h à 0°C, puis on laisse revenir lentement (2 h) à 20°C. Durant cette période de 4 h, des analyses CPV ont été faites régulièrement.

c) Métathèse d'alcynes fonctionnalisés

Dans le cas de métathèse d'acétyléniques fonctionnalisés donnant lieu à la formation de nouveaux produits nous avons été amenés à séparer les produits de la réaction en traitant d'abord le catalysat par de la soude à 20 %. On procède ensuite à une extraction à l'éther puis à un lavage à l'eau acidulée. En ajoutant du méthanol, on obtient le produit lourd (solide) qui se dépose. En distillant la phase légère à l'aide d'une colonne Nester Faust NFT 51 à bande tournante, on récupère le produit léger.

Cette méthode a été utilisée pour la réaction du chloro-7 heptyne-3 qui donne l'hexyne-3 et le dichloro 1-8 octyne-4 qui a été identifié par RMN.



\*\*\*\*\*  
\*  
\* F - BIBLIOGRAPHIE \*  
\*  
\*\*\*\*\*



- REFERENCES -

- 1 - V SCHNEIDER, P.K. FROHLICH., *Ind. and Eng. Chem.*, (1931), 23, 1405.
- 2 - R.L BANKS, G.C. BAILEY., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop* ; (1964), 3170.
- 3 - N. CALDERON, H.Y CHEN, K.W SCOTT., *Tetrahedron Lett*, (1967), 3327.
- 4 - J.J ROONEY, A. STEWART., *Catalysis*, (1977), 1, 277.
- 5 - R.H GRUBBS, *Progress in Inorg. Chem.*, (1978), 1, 24.
- 6 - N. CALDERON, J.P LAWRENCE, E.A OFSTEAD., *Adv in Organometall. Chem.*, (1979), 17, 449.
- 7 - J. OTTON, *Informations Chimie.*, (1980), 201, 161.
- 8 - R.L BANKS, *Chemteck*, (1986), 112.
- 9 - R.L BANKS, D.S BANASIAK, P.S HYDSON, J.R NORELL, *J. of Mol. Catal*, (1982), 15, 21.
- 10 - A. MORTREUX, F. PETIT, *J. Applied. Chem*, (1986), 24, 1.
- 11 - H. LEHMKUHL dans "Organic Electrochemistry", M.M Baizer Ed., M. Dekker, NY, (1973), 621.
- 12 - P.W JOLLY, G. WILKE., "The Organic Chemistry of Nickel", Academic Press, NY, (1975), Vol 2, 134.
- 13 - D. HUCHETTE, B. THERY, F. PETIT., *J. of Mol. Catal.* (1978), 4, 433.
- 14 - E. LEROY, F. PETIT, J. HENNION, J. NICOLE, *Tetrahedron Lett*, (1978) 28, 2403.
- 15 - D. HUCHETTE, J. NICOLE, F. PETIT, *Tetradedron Lett*, (1979), 12, 1035.
- 16 - A. MORTREUX, J. BAVAY, F. PETIT, *Nouv. J. Chim*, (1980), 4, 11, 671.
- 17 - M. GILET, A. MORTREUX, J. NICOLE, F. PETIT, *J.C.S, Chem Comm*, (1979), 521.
- 18 - J.L. HERISSON, Y. CHAUVIN, *Makromol. Chem.*, (1970), 141, 161.
- 19 - P.B VANDAM, M.C MITTELMELJER, C. BOELHOUWER., *J.C.S, Chem. Comm* (1972), 1221.
- 20 - J.C MOL, *J. of Mol. Catal*, (1982), 15, 35.
- 21 - J.M BASSET, Y. BEN TAARIT, G. COUDURIER, M. PRALIAUD, *J. Organometal. Chem.*, (1974), 74, 167.
- 22 - N. CALDERON, E.A OFSTEAD, J.P. WARD, W.A JUDY, K.W SCOTT., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1968), 90, 4133



- 23 - J.L WANG, H.R MENAPACE, J. Organometall. Chem, (1968), 33, 3794.
- 24 - S.A MATLIN, P.G SAMMES, J.C.S , Chem. Comm, (1973), 174.
- 25 - M.T MOCELLA, M.A BUSCH, E.L MUTTERTIES., J. Amer. Chem. Soc., (1976), 98, 1283.
- 26 - P. KRAUSZ, F. GARNIER, J.E DUBOIS, J. Amer. Chem. Soc., (1975), 97, 437.
- 27 - J. KRESS, M. WESOLEK, J.A OSBORN, J.C.S, Chem. Comm, (1982), 514.
- 28 - F. QUIGNARD, M. LECONTE, J.M BASSET., J. of Mol. Catal., (1986), 36, 13.
- 29 - V.W MOTZ, M.F FARONA., Inorg. Chem., (1977), 16, 2545.
- 30 - Y. UCHIDA, M. IDAI, T. TATSUNI, Bull. Chem. Soc. Jap., (1972), 45, 1158.
- 31 - E.A ZUECH, W.B HUGUES, D.H KUBICEK, E.T KITTELMAN., J. Amer. Chem. Soc., (1970), 92, 528.
- 32 - L.F HECKELSBERG, R.L BANKS, G.C BAILEY., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., (1968), 7, 29.
- 33 - A.L GLIER, G. WILKINSON, J. Chem. Soc., A, (1976), 2235.
- 34 - C.P.C BRADSHAW, E.J HONMAN, L. TURNER., J. Catal., (1967), 7, 269.
- 35 - G.S LEWANDOS, R. PETTIT., J. Amer. Chem. Soc., (1971), 93, 7087.
- 36 - R.M GRUBBS, T.K BRUNCK., J. Amer. Chem. Soc., (1972), 94, 2538.
- 37 - T.J KATZ, J.M<sup>C</sup> TINNIS., J. Amer. Chem. Soc., (1975), 97, 1592.
- 38 - R.H GRUBBS, D.D CARR, C. HOPPIN, P.L BURK., J. Amer. Chem. Soc., (1976), 98, 3478.
- 39 - J. WENGROVIUS, R.R SCHROCK, M.R CHURCHILL, J.R MISSERT, W.J YOUNG., J. Amer. Chem. Soc., (1980), 102, 4515.
- 40 - R.R SCHROCK., J. Amer. Chem. Soc., (1975), 97, 6577.
- 41 - G.A RUPPRECHT, L.W MESSERLE, J.D FELLMAN, R.R SCHROCK., J. Amer. Chem. Soc., (1980), 102, 6236.
- 42 - S.M ROCKLAGE, J.D FELLMAN, G.A RUPPRECHT, L.W MESSERLE, R.R SCHROCK., J. Amer. Chem. Soc., (1981), 103, 1440.
- 43 - M. EPHRITIKINE, M.L.H GREEN., J.C.S, Chem. Comm, (1976), 126.
- 44 - R.G GILLARD, M. KEETON, R. MASON, M.F PILBROW, D. RUSSEL., J. Organometal. Chem., (1971), 33, 247.
- 45 - C.P CASEY, T.J BURKHARDT, J. Amer. Chem. Soc., (1977), 99, 6099.
- 46 - T.J KATZ, G.R HOPPIN, J. Amer. Chem. Soc., (1975), 97, 1952.



- 47 - F.N TEBBE, G.W PARSHALL, G.S REDDY, J. Amer. Chem. Soc., (1978), 100, 3611.
- 48 - F.N TEBBE, G.W PARSHALL, D.W OVENALL., J. Amer. Chem. Soc., (1979), 101, 5074.
- 49 - T.R HOWARD, J.B LEE, R.H GRUBBS., J. Amer. Chem. Soc., (1980), 102, 6876.
- 50 - R.L BANKS, Chem. Techn., (1979), 494.
- 51 - E.R FREITAS, C.R GUM, Chem. Eng. Prog. (1979), 73.
- 52 - R.L BANKS, J.R KENTON, US Patent, (1970), 3.660.506.
- 53 - K.J IVIN, Olefin Metathesis, Academic Press, London (1983).
- 54 - R.L BANKS, D.S BANASIAK, D.S HUDSON, J.R NORELL., J. of Mol. Catal, (1982)  
15, 21
- 55 - M. GILET, A. MORTREUX, J.C FOLEST, F. PETIT, J. Amer. Chem. Soc, 1983,  
105, 3876  
- M. GILET, M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, ISOM V, Graz 1983, Proceedings  
page 4.
- 56 - M. LECOMTE, J.M. BASSET, Annals New York, Academy of Sciences (1980), 165.
- 57 - E.H MOTTUS, M.R ORT, J. Electrochem. Soc., (1970), 117, 7, 885.
- 58 - S.K KEGLEY, M. BROOKHART, G.R HUSK, Organometallics, (1982), 1, 760.
- 59 - A.F HILL, W.R ROPER, J.M WATERS, A.H WRIGHT, J. Amer. Chem. Soc., (1983),  
105, 5939.
- 60 - J. KRESS, M. WESOLEK, J.A OSBORN, J.C.S, Chem Comm, 1987, 514.
- 61 - E.L MUETTERTIES, E. BAND, J. Amer. Chem. Soc. 1980, 102, 6574
- 62 - J. KRESS, J. OSBORN, J. Amer. Chem. Soc., 1983, 105, 6346.
- 63 - K.B SHARPLESS, M.A UMBREIT, M.T NIEH, T.C FLOOD, J. Amer. Chem. Soc.,  
(1972), 94, 6530
- 64 - K.B SHARPLESS, T.C FLOOD, J.C.S., Chem. Comm., (1972), 370.
- 65 - S. TYRLIK, I. WOLOCHOWISZ, Bull. Soc. Chem. Fr., (1973), 2147.
- 66 - J.E M<sup>C</sup> MURRY, M.P FLEMING, J. Amer. Chem. Soc., (1974), 96, 4708.
- 67 - J.E M<sup>C</sup> MURRY; K.L KESS, J. Org. Chem., (1977), 2655.
- 68 - J.E M<sup>C</sup> MURRY, M.P FLEMING, J. Org. Chem., (1976), 41, 897.
- 69 - J.E M<sup>C</sup> MURRY, L.R KREPSKI, J. Org. Chem., (1976), 41, 3929.
- 70 - R.D RIEKE, P.M HUDNALL, J. Amer. Chem. Soc., (1972) 94, 7178.



- 71 - H. LEDON, I. TKATCHENKO, D. YOUNG, Tetrahedron Lett, (1979), 173.
- 72 - T. MUKAIYAMA, T. SATO, J. HANNA, Chem. Lett, (1973), 1041.
- 73 - E.J COREY, R.L DANHEISER, S. CHANDRASEKARAN, J. Org. Chem., (1976),  
41, 260.
- 74 - G.B PAYNE, B.H WILLIAMS, J. Org. Chem., (1959), 24, 54.
- 75 - Y. FUJIWARA, R. ISHIKAWA, F. AKIYAMA, S. TERANISHI, J. Org. Chem.,  
(1978), 43, 2477.
- 76 - P.R SHARP, R.R SCHROCK, J. Amer. Chem. Soc., (1980), 102, 1430.
- 77 - M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, J.C.S., Chem. Comm., (1984), 341.
- 78 - R.L BANKS, G.C BAILEY, J.C.S., Chem. Comm., (1968), 1548.
- 79 - J.A MOULIJN, H.J REITSMA, C. BOELHOUWER., J. Catalysis, (1972), 25, 434.
- 80 - J. SMITH, R.F HOWE, D.A WHAN, J. Catalysis, (1974), 34, 191
- 81 - A. MORTREUX, M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., (1972), 4, 1641.
- 82 - A. MORTREUX, F. PETIT, M. BLANCHARD, J. of Mol. Catal., (1980), 8, 97
- 83 - C. NACCACHE, J. BANDEIRA, M. DUFAUX, J. Catal, (1972), 25, 334.
- 84 - R.F HOWE, D.E DAVIDSON, D.A WHAN, J.C.S. Faraday Trans., (1972), 68, 2266.
- 85 - A. MORTREUX, N. DY, M. BLANCHARD, J. of Mol. Catal., (1975), 101.
- 86 - A. MORTREUX, J.C DELGRANGE, M. BLANCHARD, B. LUBOCHINSKY, J. of Mol.  
Catal, (1977), 2, 73.
- 87 - A. MORTREUX, F. PETIT, M. BLANCHARD, Tetrahedron Lett., (1978), 49, 4967.
- 88 - A. BINO, F. COTTON, Z. DORI, B. KOLTHAMMER, J. Amer. Chem. Soc., (1981),  
103, 5779.
- 89 - M. BLANCHARD, A. MORTREUX, Rol. Koordination.V.Katalyse, (1976), 137.
- 90 - J.R FRICHT, K.P.C VOLLHARDT, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., (1979), 18, 409.
- 91 - T.J KATZ, J.M<sup>C</sup> GINNIS, J. Amer. Chem. Soc., (1975), 97, 1592.
- 92 - J. WENGROVIUS, J. SANCHO, R. SCHROCK, J. Amer. Chem. Soc., (1981),  
103, 3992.
- 93 - D.N CLARK, R.R SCHROCK, J. Amer. Chem. Soc., (1978), 100, 6774.
- 94 - J. SANCHO, R.R SCHROCK, J. of Mol. Catal, (1982), 15, 75
- 95 - R.R SCHROCK, M.L LISTEMANN, L.G STURGEOFF, J. Amer. Chem. Soc., (1982),  
104, 4291

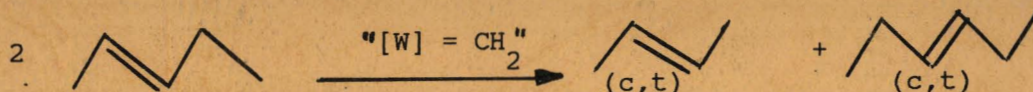
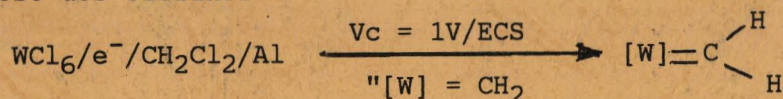


- 96 - L.G M<sup>C</sup> CULLOUGH, R.R SCHROCK, J. Amer. Chem. Soc., (1984), 106, 4067.
- 97 - S.F PEDERSON, R.R SCHROCK, M.R CHURCHILL, H.J WASSERMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1982, 104, 6808.
- 98 - M.A BENETT, G. WILKINSON, Chem. and Ind., (1959), 1516.
- 99 - N. DY, Thèse 3<sup>è</sup> Cycle, (1975), Université de POITIERS.
- 100 - R.D FISHER, Chem. Ber, (1960), 93, 165.
- 101 - F.A COTTON, B.G.F JOHNSON, Inorg. Chem., (1964), 3, 1609.
- 102 - S.J HOLMES, D.N CLARCK, H.W TURNER, R.R SCHROCK, J. Amer. Chem. Soc., (1982), 104, 6322.
- 103 - F. LLECHA LLOP-QUIGNARD, Thèse Doctorat d'Etat (1985), Université de LYON I.
- 104 - S. BAGES, A. BRAY (Travail en cours).
- 105 - A. AGÜERO, Thèse Doctorat d'Etat (1985), Université de STRASBOURG.
- 106 - M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, J.C.S., Chem. Comm., (1982), 1385.



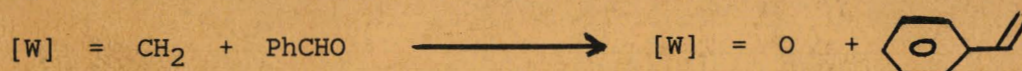
## RESUME

Par l'entremise d'une coulométrie à potentiel cathodique imposé de  $WCl_6$  dans  $CH_2Cl_2$  ; l'anode soluble étant en aluminium, il est possible de générer des métallacarbènes méthyléniques à haut degré d'oxydation actifs en métathèse des oléfines.

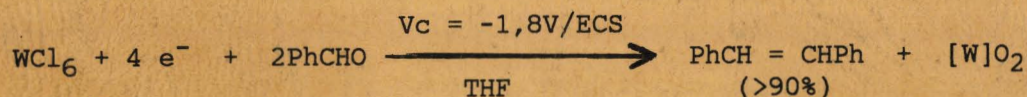


Les activités catalytiques initiales sont de l'ordre de  $10000h^{-1}$ , les sélectivités voisines de 100%.

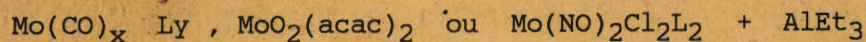
Ces entités carbéniques se comportent de plus comme des réactifs de Wittig.



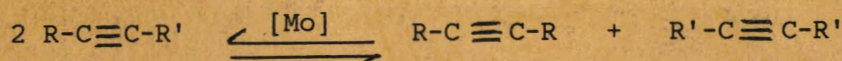
L'électrosynthèse stoechiométrique des stilbènes par dimérisation réductrice du benzaldéhyde a par ailleurs été réalisée.



La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la métathèse catalytique des alcynes avec les précurseurs catalytiques.



actifs uniquement en présence de phénol.



Un mécanisme mettant en jeu des métallacarbènes et des carbocations vinyliques en tant que substrat (alcyne + phénol) a été avancé sur la base de l'identification des produits primaires et secondaires (oléfines) dans les catalyses avec les précurseurs non zérovalent du molybdène.

### MOTS CLES

CATALYSE  
ELECTROCHIMIE  
METALLACARBENES  
METATHESE

ALCENES  
ALCYNES  
COUPLAGE REDUCTEUR  
DERIVES CARBONYLES