

50376
1989
141

50376
1989
141

N° d'ordre 393

THESE

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET
MACROMOLECULAIRE

par

Sylvie BAGES



**METATHÈSE D'ALCÈNES ET D'ALCYNES :
CATALYSE PAR DES TUNGSTENACARBÈNES
ELECTROGENÈRES ET PAR DES COMPLEXES
DU MOLYBDÈNE**

Soutenue le 29 Juin 1989 devant la commission d'examen :

MM	F. PETIT	Président
	R. POILBLANC	Rapporteurs
	A. MORTREUX	
	Y. CHAUVIN	Examineurs
	J. BROCARD	

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA C.N.R.S. 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Francis PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail.

Monsieur Y. CHAUVIN, Responsable du service de catalyse homogène de l'I.F.P., m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter la présidence de ce jury. Je l'en remercie vivement.

Monsieur R. POILBLANC, Professeur à l'Université de TOULOUSE III, a bien voulu juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, pour son aide efficace. Je le remercie d'avoir bien voulu juger ce travail.

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

Je remercie Madame PETIT, Maître Assistant à l'I.U.T. de Lille, de m'avoir initiée aux techniques expérimentales utilisées dans ce laboratoire.

Monsieur Alvar BRAY, Postdoctorant de l'Université de Bristol, et Monsieur P. PENNEQUIN ont collaboré à la synthèse des complexes du tungstène, je les remercie sincèrement.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Madame C. MELIET et à Monsieur B. MOUCHEL qui ont assuré avec compétence la réalisation des analyses spectroscopiques du présent travail.

Je remercie Madame N. VANDENBERGHE pour sa participation à la frappe de ce mémoire, ainsi que le personnel de l'E.N.S.C.L qui par sa gentillesse m'a toujours permis d'effectuer mes travaux dans de bonnes conditions.

Je ne saurais terminer sans remercier mes camarades de laboratoire qui ont su me donner le goût du travail en équipe.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I METATHÈSE DES ALCYNES

A-INTRODUCTION - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
----------------------------------------	---

- 1 - Les systèmes catalytiques
- 2 - Le mécanisme
 - 2 - 1 Mécanisme par métallacarbynes
 - 2 - 2 Pour le système "Mo(CO)₆-PhOH-Alcyne"
 - 2 - 2 - 1 A l'aide d'un complexe "cyclobutadiène-métal"
 - 2 - 2 - 2 Mécanisme n'impliquant pas un carbyne.
- 3 - Les substrats

B-METATHÈSE CATALYTIQUE DU NONYNE-4 PAR UN COMPLEXE DU MOLYBDÈNE NON ZEROVALENT	16
------------------------------------------------------------------------------------	----

- 1 - Rappels sur le système "MoO₂(acac)₂-AlEt₃-PhOH"
- 2 - Identification des espèces actives et rôle du phénol
 - 2 - 1 Identification des précurseurs catalytiques
 - 2 - 2 Mise en évidence des espèces actives
 - 2 - 2 - 1 Hypothèse de départ
 - 2 - 2 - 2 Recherche des produits primaires
 - 2 - 3 Proposition de mécanisme par métallacarbènes
 - 2 - 4 Discussion
 - 2 - 5 Conclusion
- 3 - Réactivité d'un métal-alkylidène en présence de (nonyne-4 + phénol)
 - 3 - 1 Synthèse et caractérisation de W(CH^tBu)(OPh)₂(O^tBu)₂
 - 3 - 1 - 1 Synthèse du métallacarbyne précurseur

- 3 - 1 - 2 Synthèse de $W(CH^tBu)(OPh)_2(OtBu)_2$
- 4 - Tests catalytiques - Compétition métathèse-polymérisation
 - 4 - 1 Résultats expérimentaux
 - 4 - 2 Etude du polymère - Discussion
 - 4 - 3 Métathèse de l'hexyne-1

C-CONCLUSION 54

CHAPITRE II
METATHÈSE DES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

A-INTRODUCTION 55

B-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA METATHÈSE
DES ALCÈNES 57

- 1 - Les systèmes catalytiques
- 2 - Le mécanisme
 - 2 - 1 Par rupture de la double liaison C=C
 - 2 - 2 Mécanisme non concerté
 - 2 - 3 Modélisation de la réaction - métallacarbènes,
métallacyclobutanes
 - 2 - 3 - 1 Les métallacarbènes
 - 2 - 3 - 2 Les métallacyclobutanes
 - 2 - 4 Les substrats
 - 2 - 5 Applications industrielles

C-TECHNIQUES EXPERIMENTALES 80

- a) Réactifs et solvants
- b) Les sels de fond
- c) Voltampérométrie cyclique

- d) Réduction à potentiel cathodique imposé
- e) Les électrodes

D-INFLUENCE DU DEGRE D'OXYDATION DU TUNGSTENE 86

E-ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE 86

- 1 - Du système "WCl₆-CH₂Cl₂"
- 2 - Du système "WCl₆-(-CH₂Cl)₂"

F-ELECTROREDUCTIONS ET CATALYSES 90

- 1 - A l'aide du couple "WCl₆-CH₂Cl₂"
 - 1 - 1 Electroréduction
 - 1 - 2 Electrocatalyse
- 2 - A l'aide du couple "WCl₆-(-CH₂Cl)₂"
 - 2 - 1 Electroréduction
 - 2 - 2 Electrocatalyse
- 3 - Bilan

G-ETUDE DES ESPECES ACTIVES DANS LA SOLUTION ELECTROREDUITE 99

- 1 - Présence d'alkylaluminium et donc d'acides de Lewis
- 2 - Existence d'un métallacarbène instable
 - 2 - 1 Produits de dégradation dans CH₂Cl₂ et (-CH₂Cl)₂
 - 2 - 2 Réaction de Wittig en présence de benzaldéhyde
 - 2 - 3 Analyse des produits de métathèse
- 3 - Proposition de mécanisme dans CH₂Cl₂ et (-CH₂Cl)₂
- 4 - Confirmation du mécanisme dans CH₂Cl₂
 - 4 - 1 Observation de l'espèce active par spectroscopie RMN
 - 4 - 1 - 1 Après essai d'isolation des métallacarbènes
 - 4 - 1 - 2 Directement dans CD₂Cl₂

- 4 - 2 Observation des carbènes intermédiaires au cours de la
métathèse du pentène-2 dans CH_2Cl_2

H-CONCLUSION

116

CHAPITRE III
PARTIE EXPERIMENTALE

- 1 - Purification des solvants 117
- 2 - Les réactifs
- 3 - Les gaz
- 4 - La rampe
- 5 - Les techniques expérimentales
- 5 - 1 Polarographie
 - 5 - 2 Voltammétrie
 - 5 - 3 Coulométrie à potentiel imposé
 - 5 - 4 Technique infrarouge.
 - 5 - 5 Spectroscopie de masse
 - 5 - 6 Résonance magnétique nucléaire
 - 5 - 7 Chromatographie en phase gazeuse
- 6 - Modes opératoires
- 6 - 1 Mise en oeuvre d'une catalyse chimique à l'aide du système " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-PhOH}$ "
 - 6 - 2 Mise en oeuvre d'une voltammétrie
 - 6 - 3 Mise en oeuvre d'une coulométrie
 - 6 - 4 Electrométathèse du pentène-2
 - 6 - 5 Mise en évidence du métallacarbène méthylénique
- 7 - Préparation des complexes organométalliques
- 7 - 1 Synthèse de $\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$
 - 7 - 2 Synthèse de $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$
 - 7 - 3 Synthèse de $\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$
- 8 - Expression des résultats
- 8 - 1 Taux de transformation global
 - 8 - 2 Taux de transformation utile
 - 8 - 3 Sélectivité
 - 8 - 4 Vitesse de rotation
 - 8 - 4 - 1 Activité catalytique
 - 8 - 5 Application à la réaction de métathèse

CONCLUSION GENERALE 130

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 131

ANNEXES 137

- 1 - Spectre RMN ^1H de $(\text{tBuO})_3\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})$
- 2 - Spectre RMN ^{13}C (découplé) de $(\text{tBuO})_3\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})$
- 3 - Spectre RMN ^{13}C (couplé) de $(\text{tBuO})_3\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})$
- 4 - Contrôle de la formation de $(\text{tBuO})_2(\text{OPh})_2\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})$ par addition de phénol à $(\text{tBuO})_3\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})$ (RMN ^{13}C)

ABREVIATIONS

TTG(X): Taux de transformation global d'un produit de départ X.

$$TTG(X) = (X_{\text{initial}} - X_{\text{final}}) / X_{\text{initial}}$$

TTU(X): Taux de transformation utile du substrat X en produit Y

$$TTU(X) = (m_Y \times 100) / X_{\text{initial}}$$

avec m_Y = nombre de moles de substrat transformé en produit Y

S(Y₁): Selectivité en produit final Y₁:

Soient Y₁, Y₂, Y₃..... les produits de transformation de X,

$$S(Y_1) = Y_1 / (Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots)$$

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'amélioration des réactions chimiques mises en oeuvre industriellement représente toujours un grand enjeu économique. De ce fait, la catalyse de coordination et, par là-même, la chimie organométallique, ont pris un essor considérable. En effet, la grande diversité structurale des complexes métalliques, souvent synthétisés de façon originale, a suscité un grand intérêt en recherche fondamentale tout en ouvrant la perspective de catalyseurs plus performants.

Dans ce contexte, parmi les études qui ont abouti à des procédés industriels se distinguent les réactions de transformation des oléfines.

Notre travail porte sur une de ces réactions, découverte en 1931 par Frohlich et Schneider (1), et, caractérisée par la rupture de la liaison insaturée et recombinaison statistique des fragments obtenus; il s'agit de la métathèse des hydrocarbures insaturés.

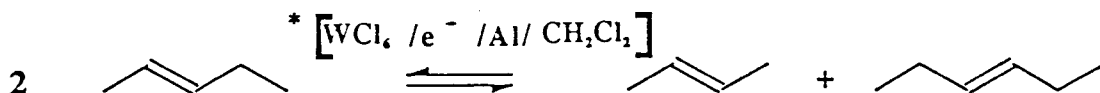


Le terme "hydrocarbure insaturé" sera étendu, dans notre cas, aux alcynes, puisque ce mémoire est consacré à deux systèmes différents catalysant, respectivement, la métathèse des alcynes et des alcènes.

Dans un premier chapitre, nous traiterons d'un système catalytique de la métathèse des alcynes qui appartient à la famille des catalyseurs mis au point par Mortreux et Blanchard (2). Ce système est constitué de l'association d'un complexe du molybdène qui est à un degré d'oxydation supérieur à zéro, d'un alkylaluminium et de phénol : $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-PhOH}$.

Nous tenterons de clarifier le mécanisme intervenant dans cette catalyse chimique et surtout de déterminer le rôle du phénol. Par la suite nous serons amené à synthétiser des entités carbéniques précurseurs catalytiques modèles de la réaction.

Forts des résultats déjà obtenus au laboratoire en électrocatalyse, (en particulier pour la cyclodimérisation du butadiène (3,4)) nous avons tenté une transposition "catalyse chimique-électrocatalyse" pour la métathèse des oléfines. Ceci fera l'objet de notre deuxième chapitre.



* catalyseur électrogénéré dans le dichlorométhane à partir d'un complexe du tungstène électroréduit en présence d'une anode en aluminium.

Cette adaptation électrochimique semblait d'autant plus intéressante que nous savions que l'utilisation de catalyseurs électrogénérés présentait de nombreux avantages tels que (5) :

- des activités et des sélectivités souvent supérieures à celles obtenues avec des systèmes chimiques.
- un contrôle du degré d'oxydation du métal.
- synthèse facile et rapide *in situ* de l'entité catalytique et possibilité de récupération, voire de recyclage du catalyseur.

Dans un premier temps, nous mettrons en valeur les qualités de ce système électrocatalytique puis nous identifierons les espèces actives et nous décrirons le mécanisme de formation de ces espèces catalytiques.

CHAPITRE - I
METATHESE DES ALCYNES

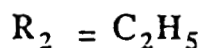
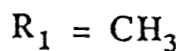
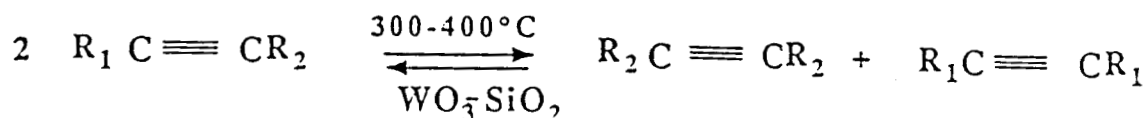
A- INTRODUCTION - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1- Les systèmes catalytiques

Depuis sa découverte en 1931 par Schneider et Frölich (1), la réaction de métathèse des composés insaturés a donné lieu à une grande quantité de travaux.

Cette réaction, dans le cas des alcènes, consiste en la rupture d'une double liaison carbone-carbone et recombinaison des fragments. On obtient, par redistribution statistique des fragments alkyldènes, deux oléfines différentes.

L'extension de cette réaction aux alcynes a été signalée pour la première fois en 1968 par Penella, Banks et Bailey (6) en catalyse hétérogène.

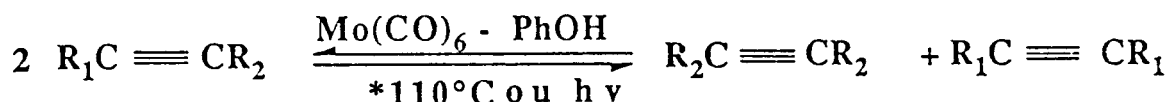
Schéma I - 1

Dans ces conditions réactionnelles la sélectivité en produits de métathèse est mauvaise, les alcynes terminaux se cyclotrimérisant préférentiellement (7).

Blanchard et Mortreux réalisèrent un système supporté sur silice $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{SiO}_2$ qui donna de bons résultats en dismutation des alcènes et alcynes (8,9,10).

Il fut démontré que la formation de centres catalytiques actifs était le résultat d'une interaction entre le dérivé du métal de transition et les groupes hydroxyles du support (11,12).

Dans ce contexte une transposition à la phase homogène s'avérait possible. "Mo(CO)₆-PhOH" fut choisi et se révéla être le premier système homogène actif en métathèse des alcynes (2).

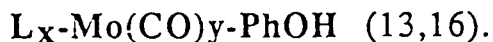


*activation chimique ou photochimique

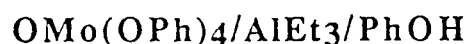
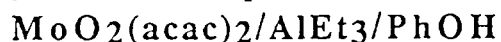
Schéma I - 2

Dès lors d'autres systèmes à base de réactifs phénoliques et de complexes de molybdène furent étudiés :

- Le molybdène est directement à un bas degré d'oxydation :



- Le molybdène est à un degré d'oxydation plus élevé [sels du groupe VIB] mais le complexe est réduit par un alkylaluminium :



Lors de recherches sur le mécanisme de cette réaction Schrock trouva de nouvelles espèces à base de tungstène VI susceptibles de catalyser la métathèse des alcynes (17). Ces complexes sont des métallacarbynes* ou alkylidynes.

Une deuxième école, si l'on peut dire, de catalyse de disproportion des alcynes naquit ainsi. Elle conduisit l'équipe de Schrock à la synthèse de nombreux alkylidynes du tungstène, du molybdène et du rhénium.

* Les termes "métallacarbynes" et "alkylidynes" sont utilisés pour désigner des complexes contenant un carbone trivalent lié au métal sans que cela implique une différence structurale. Fischer et coll. obtinrent le premier exemple et l'appelèrent "carbynes" pour être cohérents avec

leur nomenclature. Schrock nomme alkyldynes tous les complexes de ce type (18)

2- Le mécanisme

2-1 Mécanisme par métallacarbynes

Par analogie avec le mécanisme généralement admis pour les oléfines (19) Katz proposa le premier l'implication de métallacarbynes et d'intermédiaires cyclobutadiéniques dans la métathèse des alcynes (20) selon le schéma suivant :

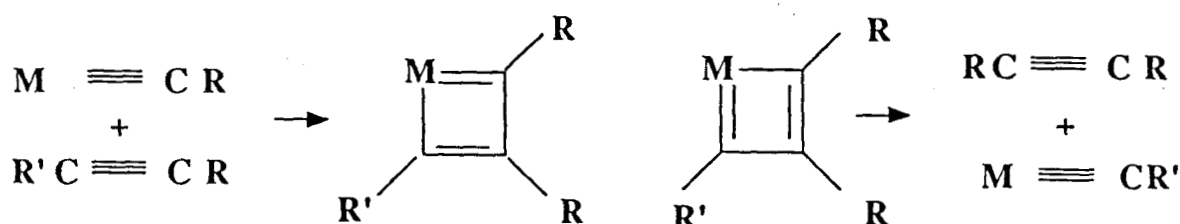
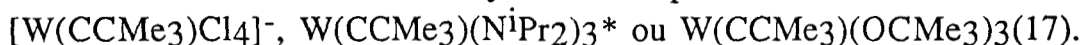


Schéma I - 3

Dans ce contexte Schrock pensa que des alkyldynes du tungstène VI ($\equiv\text{C}$ compté comme un trianion) pourraient métathétiser les alcynes. Considérant que le seul exemple de métallacarbyne en sa possession ne convenait pas ($\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$), il entreprit la synthèse de nouveaux métallacarbynes tels que:



 * $\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$ est préparé en ajoutant trois équivalents de LiN^iPr_2 dans le THF à $[\text{W}(\text{CCMe}_3)\text{Cl}_4]^-$

Certains de ces complexes s'avèrent d'excellents catalyseurs de métathèse des alcynes, en particulier ceux ayant un caractère électrophile marqué comme $W(CMe_3)(OCMe_3)_3$. $W(CMe_3)(OCMe_3)_3$ fut préparé dans un premier temps selon la séquence (21) :

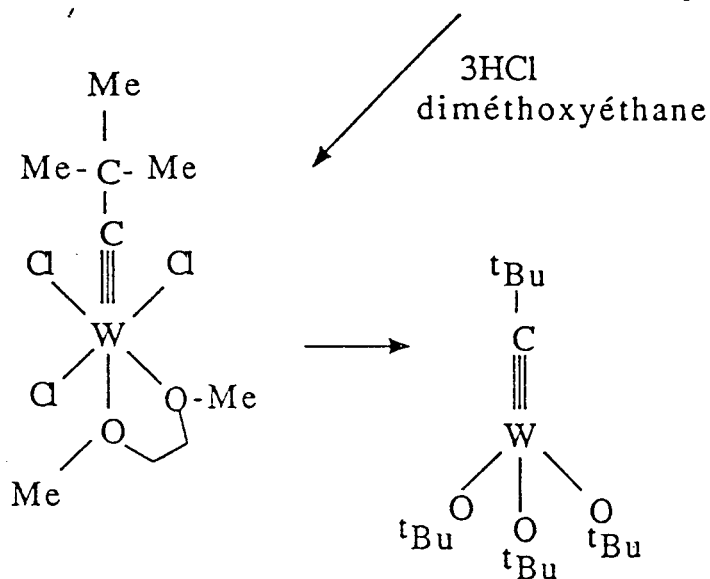
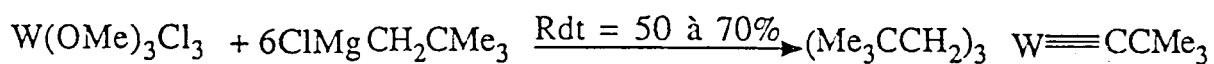


Schéma I 4

Le passage par la formation de $W(CMe_3)(Me_3CCH_2)_3$ présentant des inconvénients, Schrock trouva une nouvelle voie permettant de synthétiser facilement une grande variété de métallacarbynes. Il s'agit d'une "quasi-métathèse" entre $W_2(O^tBu)_6$ et un hydrocarbure acétylénique (22).

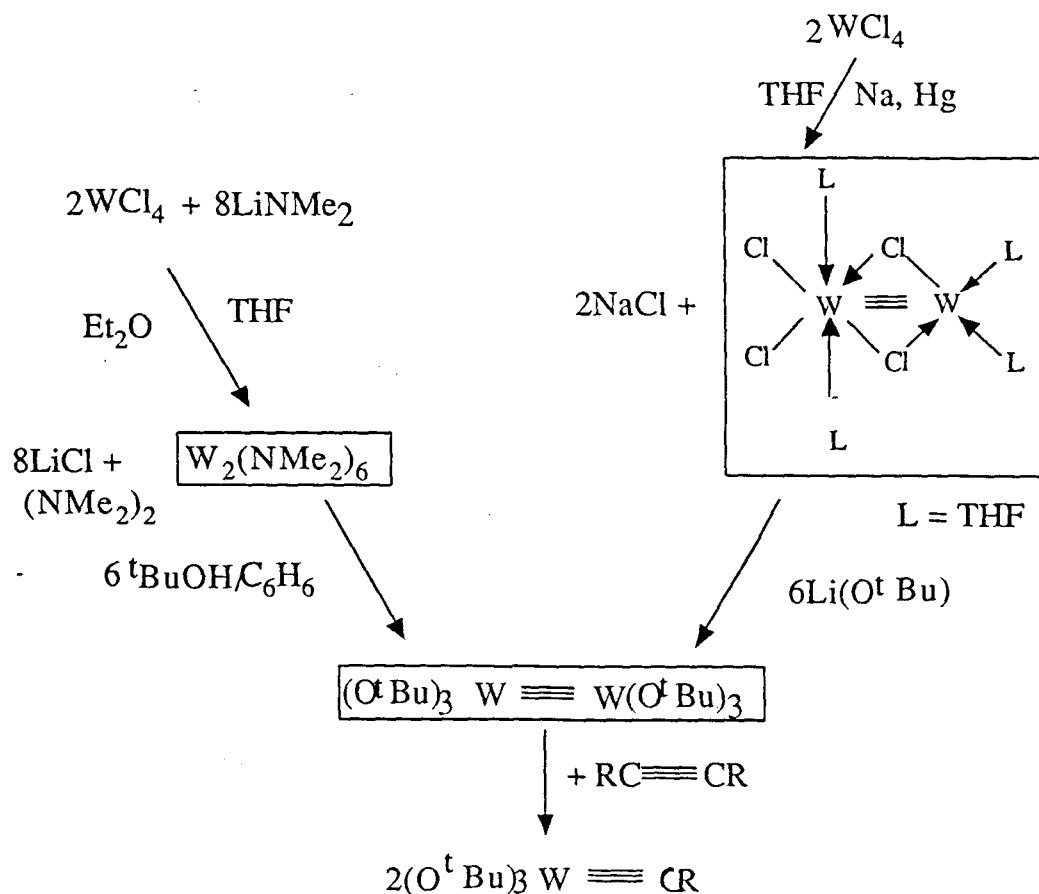


Schéma I - 5

$\text{W}_2(\text{OR})_6$ ne réagit pas avec les alcynes tels que $\text{Me}_3\text{CC} \equiv \text{CCMe}_3$ et $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CSiMe}_3$ pour des raisons stériques; dans le cas de $\text{PhC} \equiv \text{CPh}$ un effet électronique indésirable semble être aussi impliqué, dans l'hypothèse où la première étape de cette quasi-métathèse serait une attaque électrophile du substrat par le centre métallique (22).

Cette réaction impliquant la rupture d'une liaison $\text{W} \equiv \text{W}$ a suscité un grand intérêt en recherche fondamentale. Ainsi Chisholm et coll. ont fourni bon nombre de publications intéressantes sur ce sujet (23,24,25).

Plusieurs réactions significatives ont permis de confirmer le mécanisme proposé par Schrock et coll..

- 1. La disproportion d'un hydrocarbure insaturé marqué au ^{13}C donne des résultats démontrant que la réaction passe par une scission de la triple liaison (28).

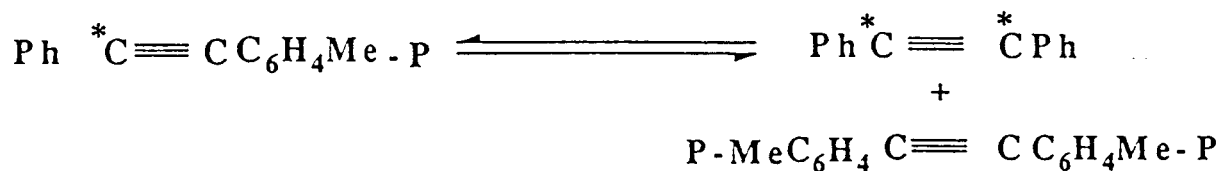
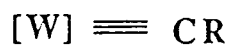
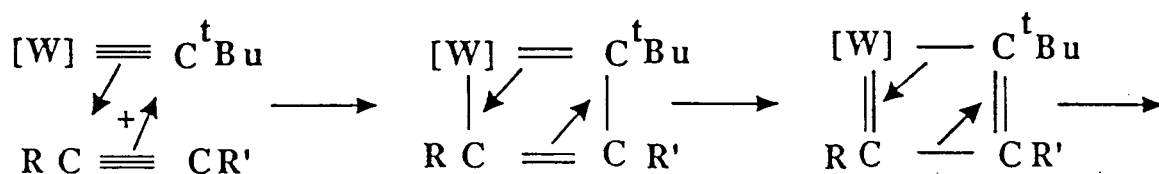
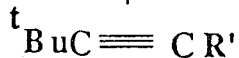


Schéma I - 6

- 2 La présence de métallacarbynes intermédiaires tels que $\text{W}(\text{CPr})(\text{OCMe}_3)_3$ et $\text{W}(\text{CEt})(\text{OCMe}_3)_3$ a été clairement mise en évidence par RMN^{13}C (17) au cours de la métathèse de l'heptyne-3 par $\text{W}(\text{CCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_3$.

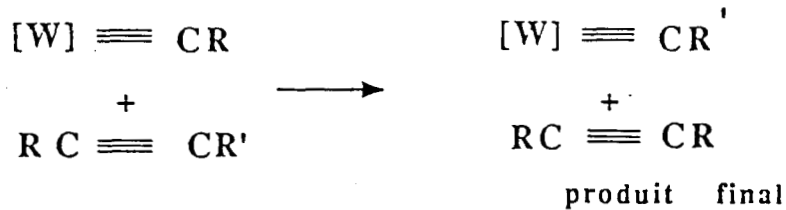


+



alkylidyne intermédiaire
et produit primaire

A partir du métallacarbyne intermédiaire:



Deux possibilités de formation de métallacarbènes se présentent:

A) R=Et, R'=Pr

B) R=Pr, R'=Et

Schéma I - 7

3. Après la découverte de quelques tungsténacyclobutadiènes, comme $(W[C(CMe_3)C(Et)C(Et)](OCMe_2CMe_2O)(OCMe_3))$, non actifs en métathèse des alcynes, Schrock et coll. parvinrent à isoler et caractériser des métallacyclobutadiènes qui eux s'avérèrent de bons catalyseurs de métathèse(29). Parmi ces métallacyclobutadiènes, $W(C_3Et_3)(O(iPr)_{2-2,6}C_6H_3)_3$ (figure I - 1) est synthétisé de la manière suivante:

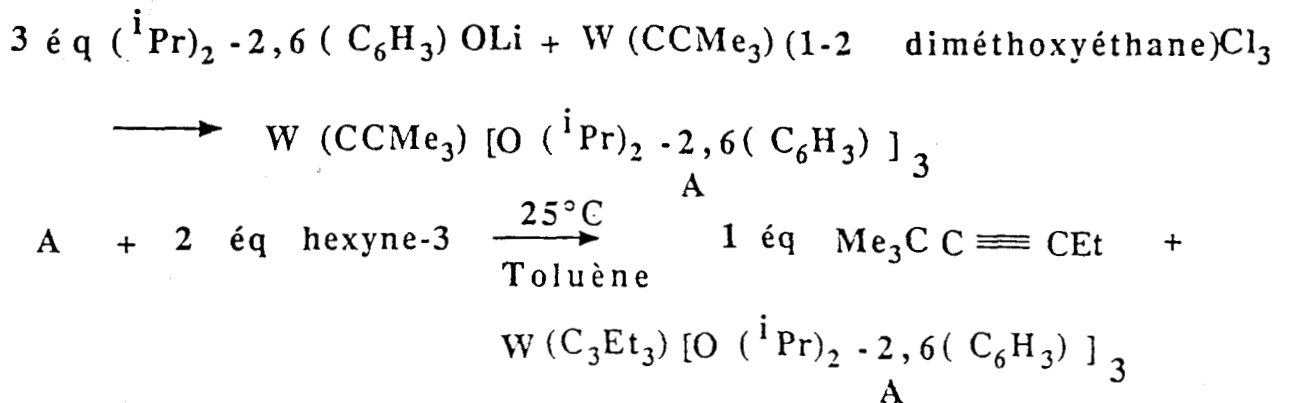


Schéma I - 8

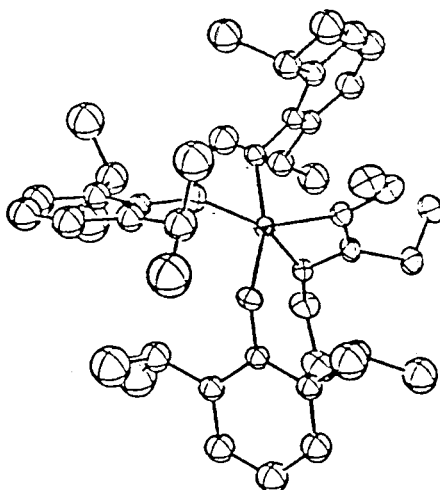


Figure I-1 Spectre R.X. de $W(C_3Et_3)(O(iPr)_{2-2,6}C_6H_3)_3$

Si on ajoute seulement 1 éq d'hexyne-3, il y a alors formation de 0,5 éq de (A) et 0,5 éq du métallacyclobutadiène. Ceci tend à prouver que (A) réagit avec l'hexyne-3 pour donner un tungsténacyclobutadiène qui se décompose en donnant $(Me_3C)C\equiv CEt$ et $W(CEt)[O(iPr)_{2-2,6}C_6H_3]_3$

Remarque:

Le cyclobutadiène formé lors de la réaction avec $W(CMe_3)(OCMe_3)_3$ n'a pu être isolé bien que les groupements $[O^tBu]$ présentent sensiblement le même encombrement stérique que $[O(iPr)_{2-2,6}C_6H_3]$. Les raisons de ce phénomène peuvent être électroniques .

En effet le fait que le groupement $^tBuO^-$ soit beaucoup plus basique que le groupement phénoxyde (pK_a phénol ≈ 9) (pK_a alcool tertiaire ≈ 16) implique que le métal plus riche en électrons se sépare plus facilement du donneur d'électrons (par rétrodonation Π) qu'est l'alcyne.

L'étude de la vitesse et du rendement de la métathèse en fonction de l'alcyne en présence pour le catalyseur $W(CMe_3)(OCMe_3)_3$ montre que :

- La réaction est du premier ordre par rapport au catalyseur et au substrat.

-Le rendement de la réaction dépend fortement des propriétés

stériques et électroniques des ligands du catalyseur et du substrat. Un bon catalyseur de métathèse comporte des ligands alkoxy ayant un encombrement important. Ceci empêchera, pour des raisons stériques, l'association du métallacyclobutadiène à une nouvelle molécule d'alcyne.

De plus le métallacycle formé, sera, pour des raisons stériques et électroniques, déstabilisé, permettant la perte d'une molécule d'alcyne et formation d'un nouveau métallacarbyne.

-Il a été également admis que le centre métallique doit être électrophile, propriété qui peut être contrôlée par la nature du ligand alkoxyde (OCMe_3 , $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$, $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$). La liaison $\text{W}\equiv\text{C}$ est alors une liaison polarisée $\text{W}^{\delta+}\equiv\text{C}^{\delta-}$.

L'étape initiale de la réaction de métathèse est une attaque électrophile du métal sur le substrat suivie d'une attaque nucléophile de l'atome de carbone en α .

De ce fait, tout groupement électrodonneur fixé sur le métal ou électroattracteur fixé sur le carbone en α défavorise la réactivité du métallacarbyne en tant que catalyseur de métathèse.

Il faut cependant remarquer que cette réactivité trouve une limite lorsque les liaisons $\text{M}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{C}$ sont chacune très polarisées. En effet dans ce cas, seul le métallacycle le plus favorisé se formera impliquant une métathèse dégénérée.

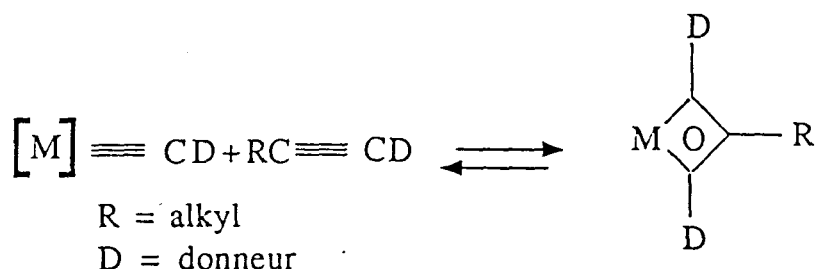


Schéma I - 9

Enfin, la désactivation des catalyseurs semble être due à la formation de métallacyclopentadiényles (30).

2-2 Pour le système " $Mo(CO)_6$ -PhOH-Alcyne"

2-2-1 A l'aide d'un complexe
"cyclobutadiène-métal"

Se référant au mécanisme initialement proposé pour la réaction de dismutation des alcènes, Banks et coll. proposèrent l'intervention d'intermédiaires "cyclobutadiène-métal" pour celle des alcynes (31).

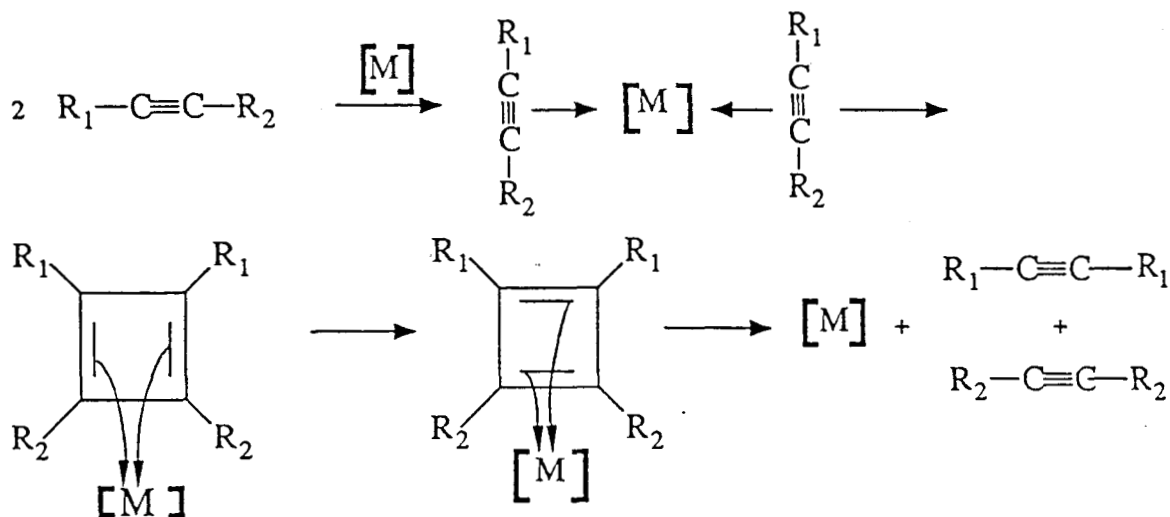


Schéma I - 10

Dans le but de confirmer cette hypothèse quelques composés ont été synthétisés, mais leur temps de décomposition très long et la nécessité de travailler à haute température parurent peu compatibles avec les vitesses observées lors des réactions catalytiques.

Nous pouvons citer tout de même, à titre d'exemple, le complexe (A) ci-après synthétisé dans le benzène à partir de molybdène hexacarbonyle et de paratolylphénylacétylène, qui donna lieu, en présence de phénol, à la formation lente de produits de métathèse(32).

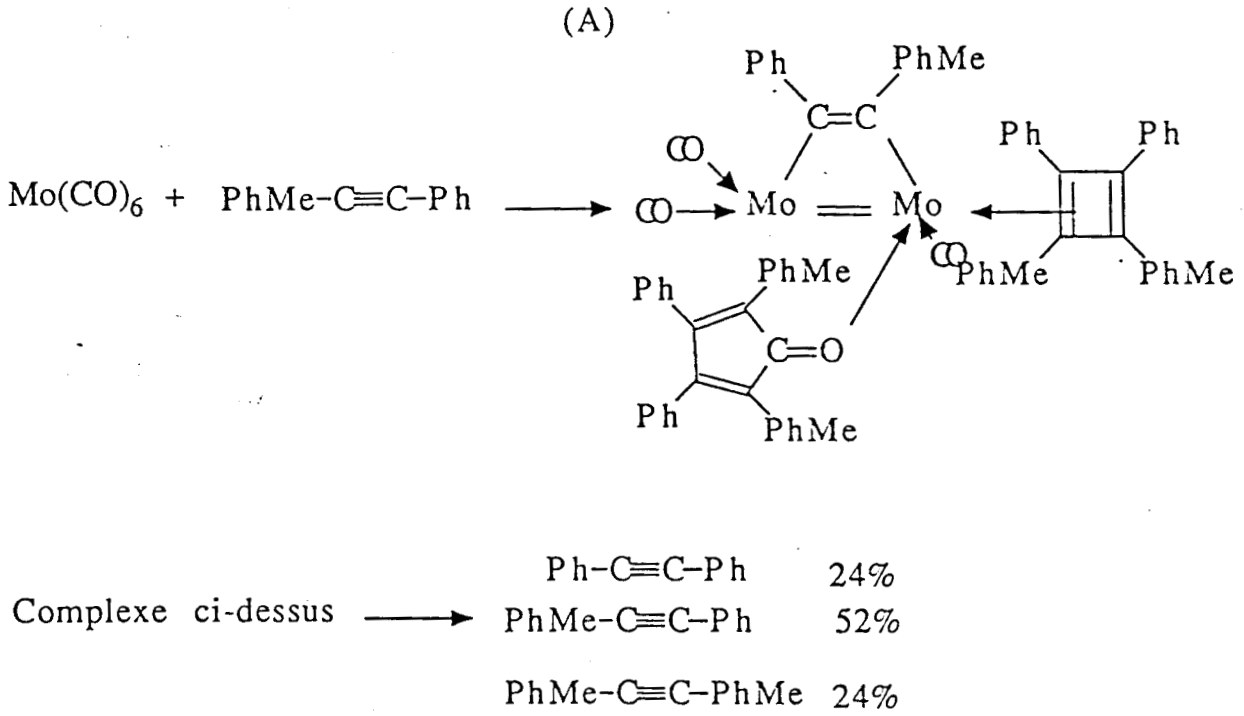


Schéma I - 11

2-2-2 Mécanisme ne mettant pas en jeu un carbyne

La métathèse des alcynes avec les catalyseurs $\text{Mo(CO)}_6\text{-PhOH}$ nécessite une activation thermique ou photochimique.

Seul le préchauffage du molybdène hexacarbonyle et de l'hydrocarbure acétylénique a permis de produire les centres actifs capables de réaliser la métathèse sous l'action du phénol.

Les espèces actives sont sans doute formées en faibles quantités car durant l'activation ou la catalyse aucune modification du spectre infrarouge de Mo(CO)_6 n'a pu être décelée.

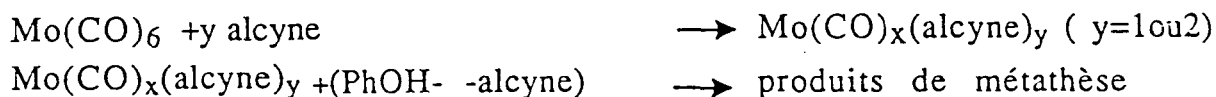
Une étude infrarouge montre qu'il existe une association entre le phénol et l'alcyne par la formation d'une liaison hydrogène intermoléculaire.

Cette interaction est rapide et donne des complexes "alcyne-phénol" dans lesquels le pouvoir donneur de l'alcyne doit être diminué par rapport à l'alcyne libre. Ceci expliquerait l'inhibition de la décomposition de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (2).

Selon la force de l'interaction "alcyne-phénol" des différences de vitesse de transformation de l'alcyne apparaissent.

De plus, on observe un ordre 1 de la réaction par rapport au phénol (33), (34).

Toutes ces observations permettent d'envisager un schéma réactionnel original; la première étape consisterait en une activation favorisant la formation d'un premier intermédiaire. Ce n'est que dans une seconde étape, semble-t-il déterminante, que le composé hydroxylé interviendrait.



On peut noter que l'association alcyne-phénol n'est pas en faveur d'un mécanisme impliquant un carbyne intermédiaire, contrairement aux hypothèses de Schrock et coll. (35).

3- Les substrats

La plupart des alcynes disubstitués sont métathésés par les métallacarbynes de Schrock et coll.. Les acétyléniques porteurs de groupements méthyles ont une réactivité inférieure à celle des acétyléniques porteurs de groupements éthyles (17).

Schrock suggère que les acétyléniques vrais ne seraient pas métathésés, les tungsténacyclobutadiènes intermédiaires présumés pouvant être facilement déprotonés(36).

Ceci s'appuie sur le fait que la métathèse de $\text{PhC} \equiv \text{CH}$ par $\text{W}(\text{CPh})(\text{OCMe}_3)_3$ donne un complexe $\text{W}(\text{OCMe}_3)_2(\text{C}_3\text{Ph}_2)(\text{Py})_2$ de structure très semblable à celle d'un complexe $\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{tBu}_2)\text{Cl}$

(figure I -2); ce dernier est obtenu par addition de ${}^t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ et de $\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$

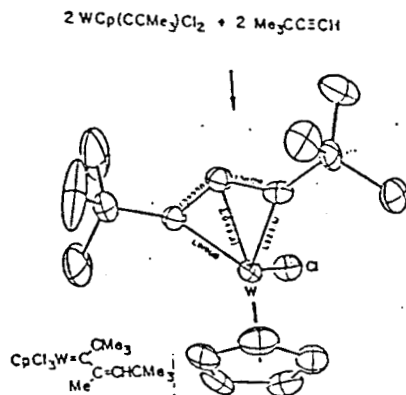


Figure I - 2

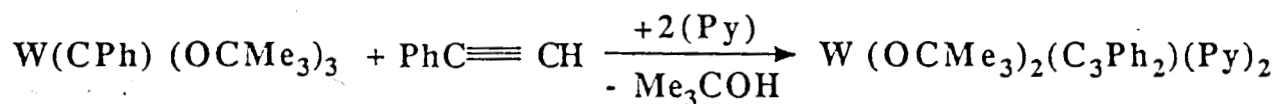


Schéma I - 12

L'étude de la déprotonation du complexe $\text{W}(\text{C}^t\text{BuCHCR})(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3$ par perte d'une molécule d'alcool ne permet pourtant pas à Schrock d'expliquer comment un proton en β du tungstène sur le cycle peut être transféré à un ligand alkoxy (36 b).

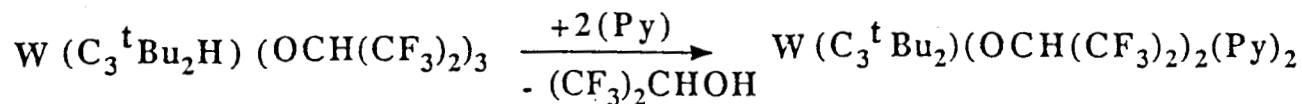


Schéma I - 13

Avec les systèmes à base de molybdène quelques alcynes fonctionnalisés ont pu être métathésés (37).

B - METATHESE CATALYTIQUE DU NONYNE-4 PAR
UN COMPLEXE DU MOLYBDENE NON ZEROVALENT

1 - Rappels sur le système $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

La perspective d'obtenir des espèces catalytiques plus facilement identifiables que dans le système de référence " $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-PhOH}$ " a abouti à la synthèse de systèmes catalytiques plus ou moins actifs (37).

La combinaison catalytique " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{/Alcyne-PhOH}$ ", apparaissant performante, a fait l'objet d'études plus approfondies.

Des activités de 1000 à 20 000 h^{-1} et des sélectivités en octyne-4 et décène-5 de 100% ont ainsi été obtenues en métathèse du nonyne-4 sous certaines conditions que nous rappellerons ici de façon succincte.

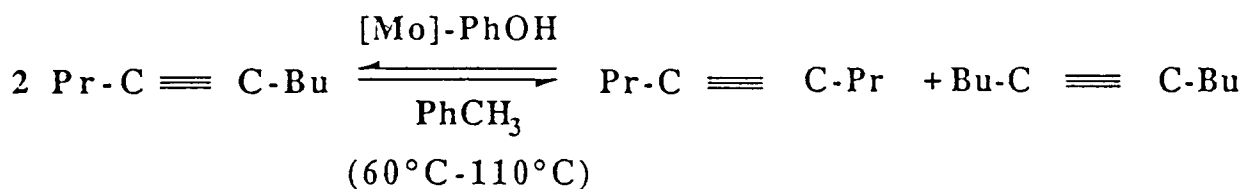


Schéma I - 14

a) Comme pour le système de référence " $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-PhOH}$ " la réaction de disproportion nécessite une activation thermique. Les activités les meilleures sont obtenues entre 80°C et 110°C dans le toluène. Toutefois, il faut remarquer que l'association " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-PhOH}$ " permet une catalyse à température ordinaire (activité très faible 2,6 h^{-1}).

b) Le cocatalyseur doit être un puissant réducteur exempt d'halogènes, générateur d'une chaîne carbonée; les deux cocatalyseurs

les plus efficaces sont AlEt_3 et $\text{AlH}(\text{iBu})_2$ (tableau I - 1). La réduction est instantanée et l'activité est par suite indépendante du temps de réduction du précurseur catalytique (tableau I - 2).

Tableau I - 1 : Influence du réducteur sur l'activité catalytique avec le système $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

Réducteur	AlMe_3	AlEt_3	$\text{AlH}(\text{iBu})_2$	AlEt_2Cl	$\text{Zn}(\text{Et})_2$	LiAlH_4
$a(\text{h}^{-1})$	72	435	700	0	0	0

Conditions expérimentales :

$[\text{Mo}] = 10^{-2} \text{mmole}$; $(\text{Red})/[\text{Mo}] = 6$; $(\text{PhOH})/[\text{Mo}] = 100$;
 $\text{nonyne-4}/[\text{Mo}] = 100$ $T = 80^\circ\text{C}$

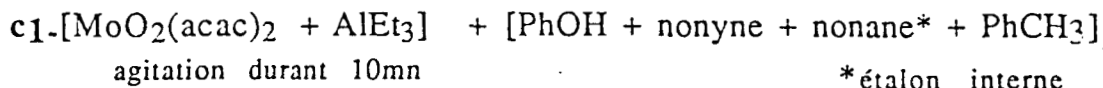
Tableau I - 2 : Influence du temps de réduction de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ sur l'activité catalytique

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

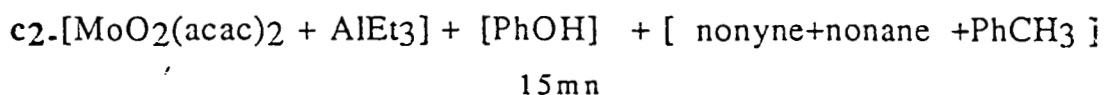
Conditions expérimentales :

$[\text{Mo}] = 10^{-2} \text{mmole}$; $(\text{Red})/[\text{Mo}] = 6$; $(\text{PhOH})/[\text{Mo}] = 100$;
 $\text{nonyne-4}/[\text{Mo}] = 100$ $T = 80^\circ\text{C}$

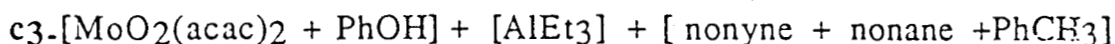
c) L'ordre d'additivité des réactifs est un facteur important dans le bon déroulement de la réaction comme le démontre les diverses expériences suivantes:



Une période d'induction est observée, l'association phénol-alcyne est rapide car le temps de contact entre phénol et alcyne a peu d'influence sur l'activité catalytique.



Il n'y a pas de période d'induction, l'activité initialement importante décroît rapidement. On atteint de ce fait difficilement l'équilibre.



Dans ce cas il n'y a pas de métathèse

d) Une optimisation de la réaction est atteinte lorsque nous avons comme rapports:

$$[\text{Al}] / [\text{Mo}] = 6$$

$$[\text{c}\equiv\text{c}] / [\text{Mo}] = 100$$

$$[\text{c}\equiv\text{c}] = [\text{PhOH}]$$

e) Enfin on observe que O_2 , H_2O et les halogénures sont des poisons de la réaction.

2 - Identification des espèces actives et rôle du phénol

Les observations faites lors de l'optimisation du système " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ -PhOH" apportèrent les premiers éléments de compréhension dans l'étude du mécanisme de la réaction catalysée par

ce système.

Cette étude s'avérait d'autant plus difficile que les entités catalytiques sont en très faibles concentrations (<1%) comme le suggèrent certains auteurs (17, 28, 37). Cette présence sous forme de traces interdit donc toute étude spectroscopique en résonance magnétique nucléaire.

2. 1. Identification des précurseurs catalytiques

L'étude suivie par CPV de la réduction de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ par AlEt_3 a permis de déterminer les précurseurs catalytiques en tenant compte des résultats suivants :

- Lors de la réduction apparaissent en phase gaz et liquide de l'éthane, de l'éthylène, du butane, du butène.

- L'addition de benzaldéhyde conduit à la formation de méthylstyrène (1,6%) , puis de styrène (1%) ce qui semble impliquer une entité carbénique ayant pour formule $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$

En effet le méthylstyrène est obtenu selon la réaction :

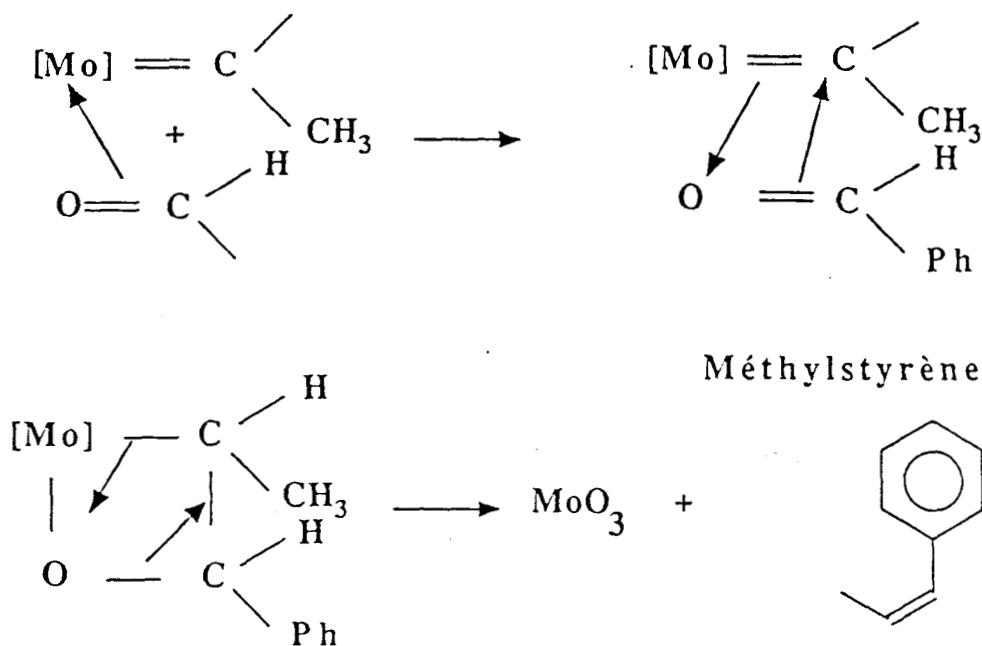
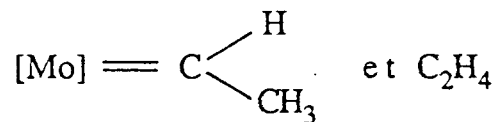


Schéma I - 15

Remarque : la présence de styrène s'explique par l'action d'un métallacarbène méthylénique formé à partir de



A la vue de ces résultats l'action de $\text{Al}(\text{Et})_3$ sur le dioxyacétylacétonate de molybdène peut être envisagée comme suit :

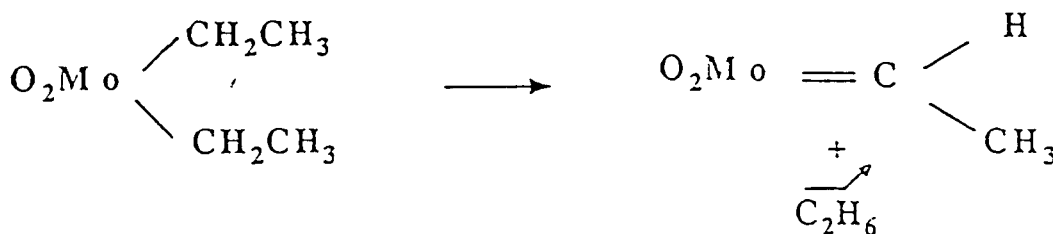
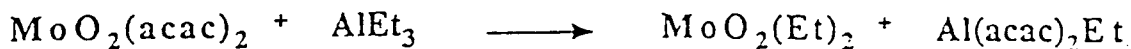


Schéma I - 16

Réactions Parasites :

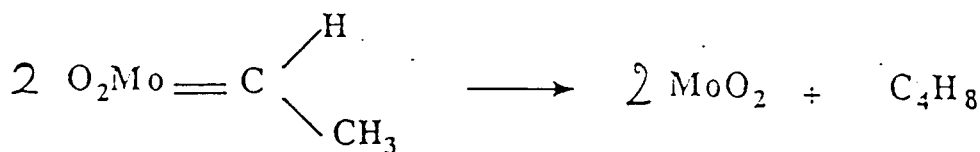


Schéma I - 17

La structure carbénique du précurseur catalytique n'a pu être confirmée par RMN car toutes les solutions catalytiques intermédiaires ou finales se sont révélées être paramagnétiques. Il faut noter que le système catalytique bien que peu actif métathétise le pentène-2.

2. 2. Mise en évidence des espèces actives

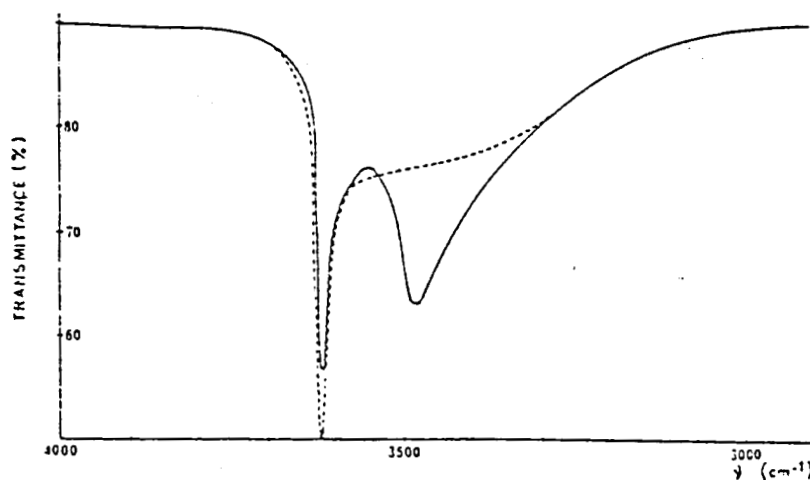
2- 2- 1. Hypothèse de départ

Nous avons constaté que :

- les halogènes non délocalisés par effet mésomère désactivent la réaction. Il semblerait donc que des entités cationiques soient impliquées dans le mécanisme de la métathèse.

- la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'alcyne et au phénol .

- il existe des liaisons hydrogènes intermoléculaires faibles entre ces deux molécules (mises en évidence par I.R.(13)).

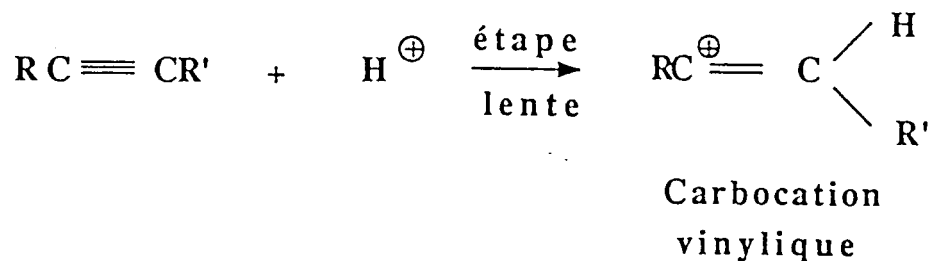


... Spectre de la bande O-H du phénol (0,075M) dans le nonane: ----- sans nonyne-4; — en présence de nonyne-4 (0,15M).

Figure I - 3

Nous proposons comme hypothèse de départ une protonation de l'hydrocarbure (*étape déterminante*) impliquant la formation d'un carbocation vinylique qui réagirait sur le métallacarbène précurseur catalytique. La propagation de la réaction se ferait par la génération d'entités cationiques et de métallacarbènes intermédiaires.

Cette proposition est schématisée comme suit:



Si cette hypothèse est vérifiée, les produits initiaux de la réaction sont des alcènes et alcyne.

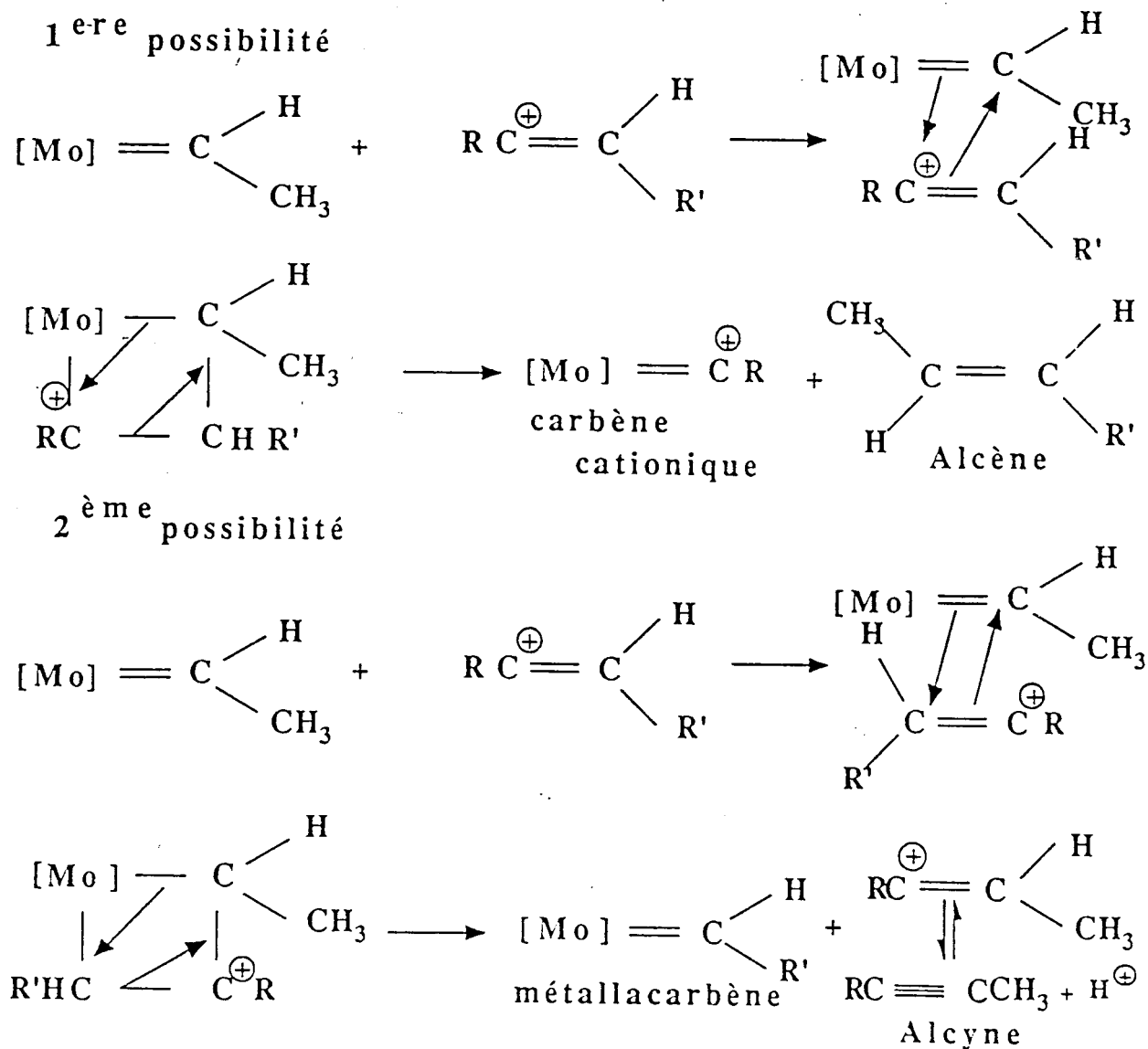


Schéma I -18

2. 2. 2. Recherche des produits primaires

Cette étude a été élargie à quatre systèmes différents dans le but d'avoir plusieurs résultats permettant de confirmer notre proposition.

Ces systèmes sont :

$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ - AlEt_3 / nonyne-phénol
 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ - AlPr_3 / heptyne-phénol
 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ - AlPr_3 / nonyne-phénol
 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ - AlMe_3 / nonyne-phénol

Conditions opératoires :

Nous opérons dans des conditions assez douces permettant d'avoir une réaction lente. La réduction de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ a été faite à 0°C en 30mn puis l'alcyne et le phénol ont été ajoutés; la solution est laissée sous agitation durant deux heures. Des prises d'essai analysées par CPV ont alors été faites jusqu'au retour à la température ambiante.

$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$:	0,5 mmoles
$\text{Al}(\text{Et}_3)$:	1,5 mmoles
PhOH	:	4,5 mmoles (en excès par rapport à AlEt_3)
alcyne (nonyne-4)	:	4,5 mmoles
étalon interne (nonane)	:	1,5 mmoles

Tableau I - 3 MoO₂(acac)₂-AlL₃/Alcyne-Phénol/nonane

Nonyne-4 + Reducteur	Al(Et) ₃	Al(Me) ₃	Al(Pr) ₃
Précurseur catalytique	[Mo]=CH(Me)	[Mo]=CH ₂	[Mo]=CH(Et)
Produits primaires	hexène-2 0,6% heptène-2 0,8% Hexyne-2 0,8% Heptyne-2 ε	Pentène-1 / hexène-1 / Pentyne-1 / Hexyne-1 /	heptène-3 0,6% Octène-3 0,4% Heptyne-3 ε Octyne-3 0,5%
Produits secondaires	Octène-4 ε	nonène ε	Décène-5 ε
(Heptyne-2) ----- Produits Primaires			Pentène-2 0,3% Octène-3 0,8% Octyne-3 0,3% Pentyne-2 ε

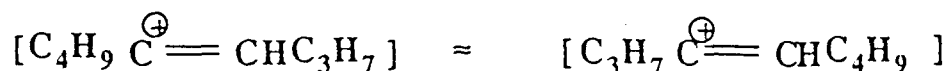
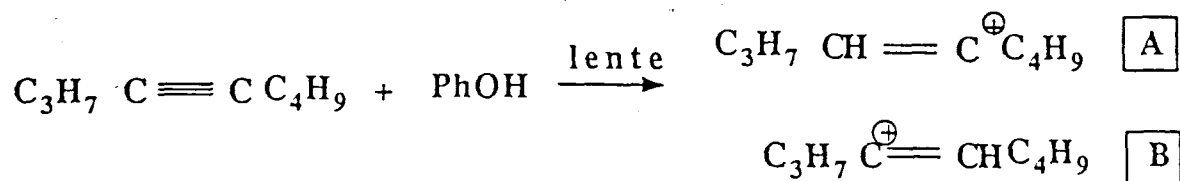
Des essais à blanc ont été effectués avant chaque étude.

Remarques : Nous avons vérifié que les alcènes ne provenaient pas d'une hydrogénation en ajoutant en cours de manipulation de l'éthanol et en étudiant l'évolution de la quantité d'alcènes en présence.

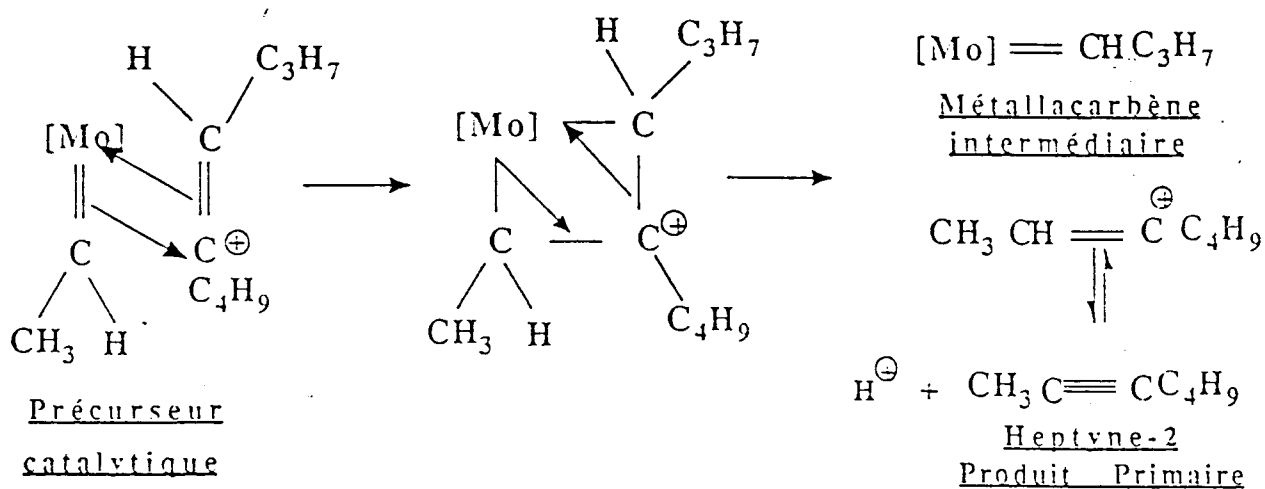
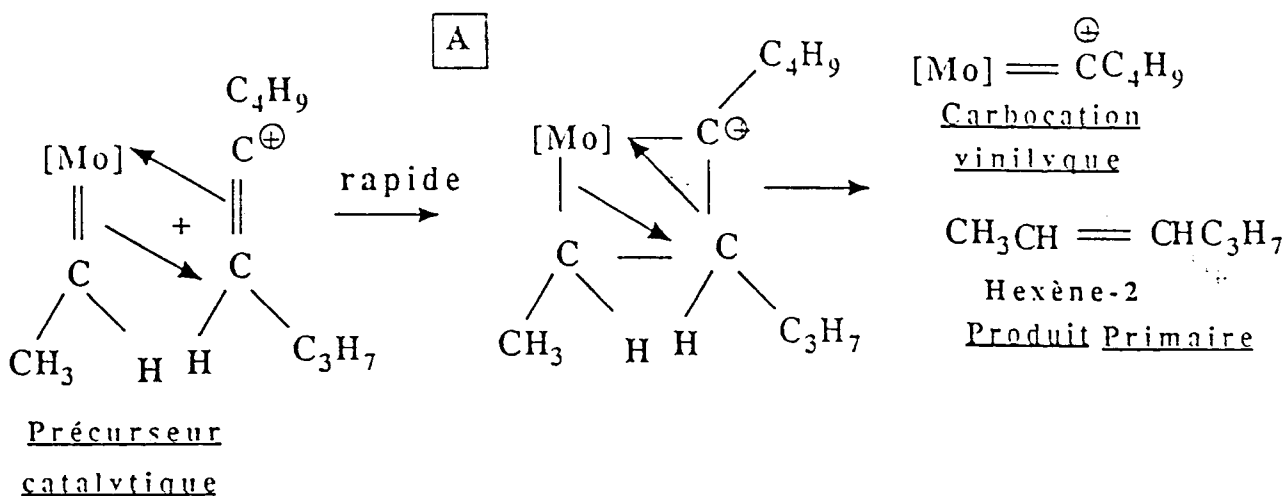
Les résultats obtenus avec AlMe_3 ne sont pas exploitables. Ceci peut s'expliquer par le fait que le système " $\text{MoO}_2(\text{acac})_2\text{-AlMe}_3$ " n'est pas un bon système de métathèse du nonyne-4 (instabilité du précurseur catalytique) et que les produits primaires seraient des alcynes vrais.

Pour les trois autres systèmes nous avons bien obtenu comme produits primaires des alcènes et alcynes.

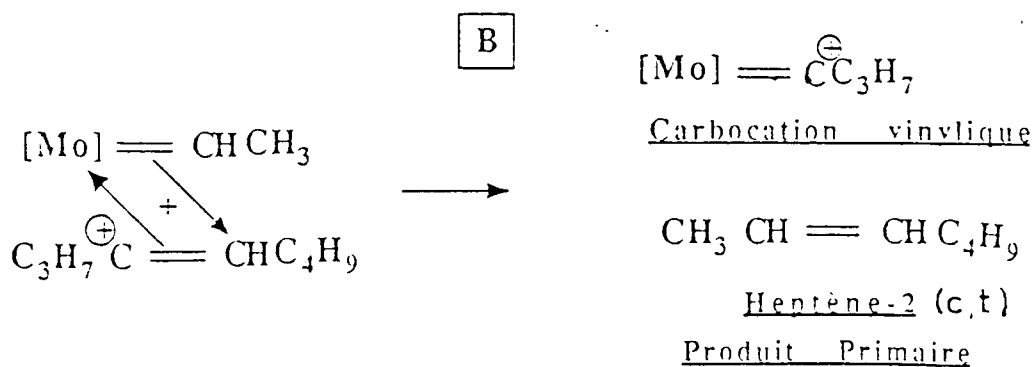
2-3 Proposition de mécanisme par
métallacarbènes



L'effet inductif du groupe propyle est voisin du butyle



Selon le même mécanisme que pour A nous avons :



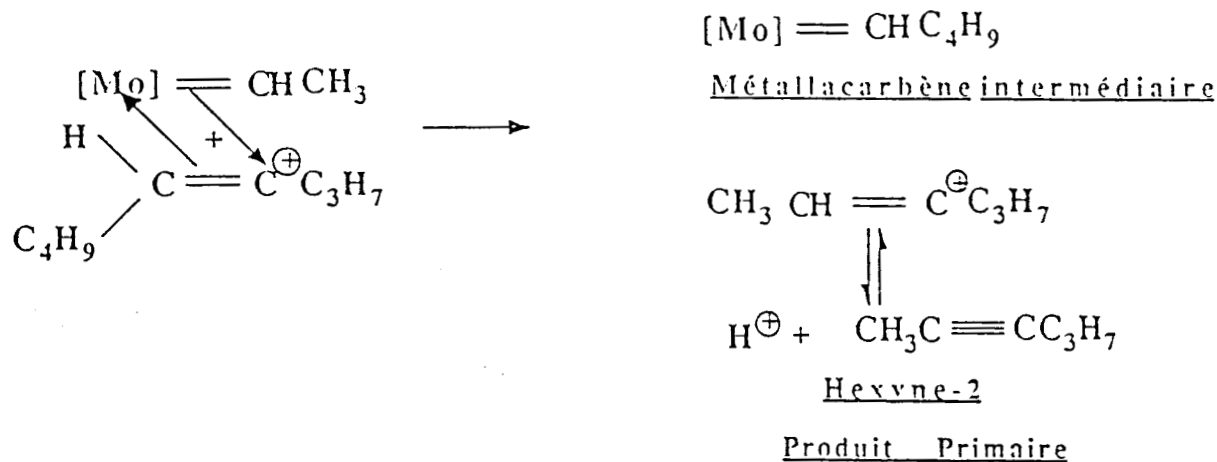
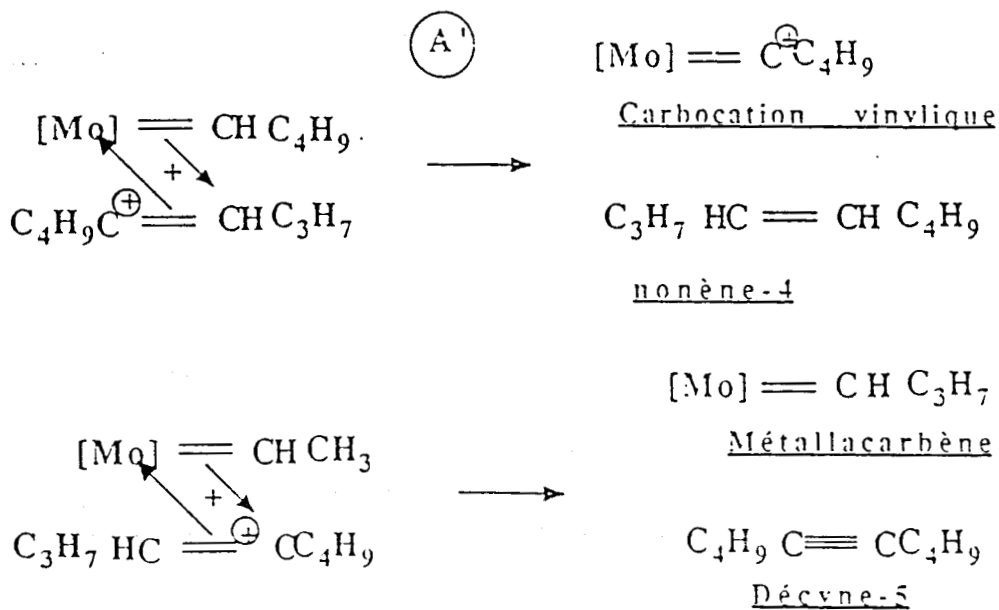


Schéma I - 19

En raison des répulsions électrostatiques, il est peu probable que des entités cationiques réagissent avec des carbocations vinyliques. Ainsi il semblerait que la propagation de la réaction implique les métallacarbènes neutres.

A partir de $[\text{Mo}]=\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)$ nous avons les quatre mêmes possibilités de réaction que pour le carbène initiateur:



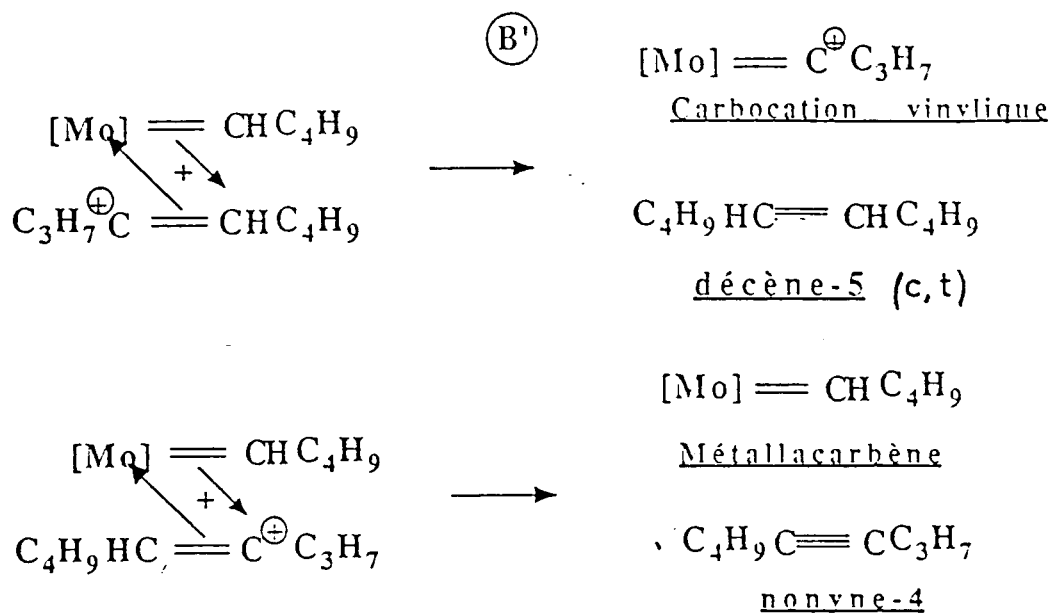
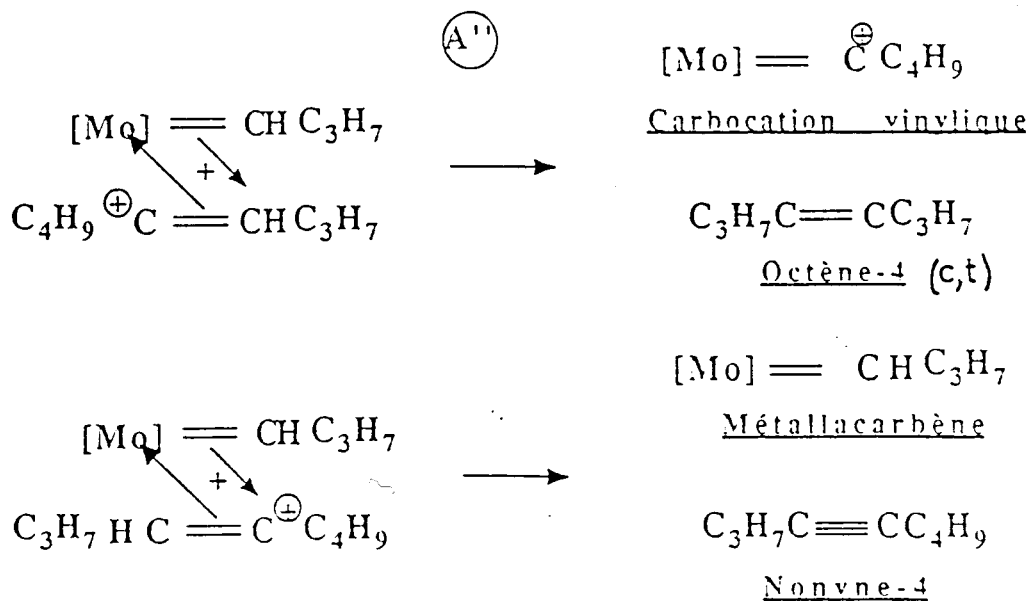


Schéma I- 20

La réaction avec le métallacarbène $[Mo]=CH(C_3H_7)$ conduit à la formation du deuxième produit final l'octyne-4.



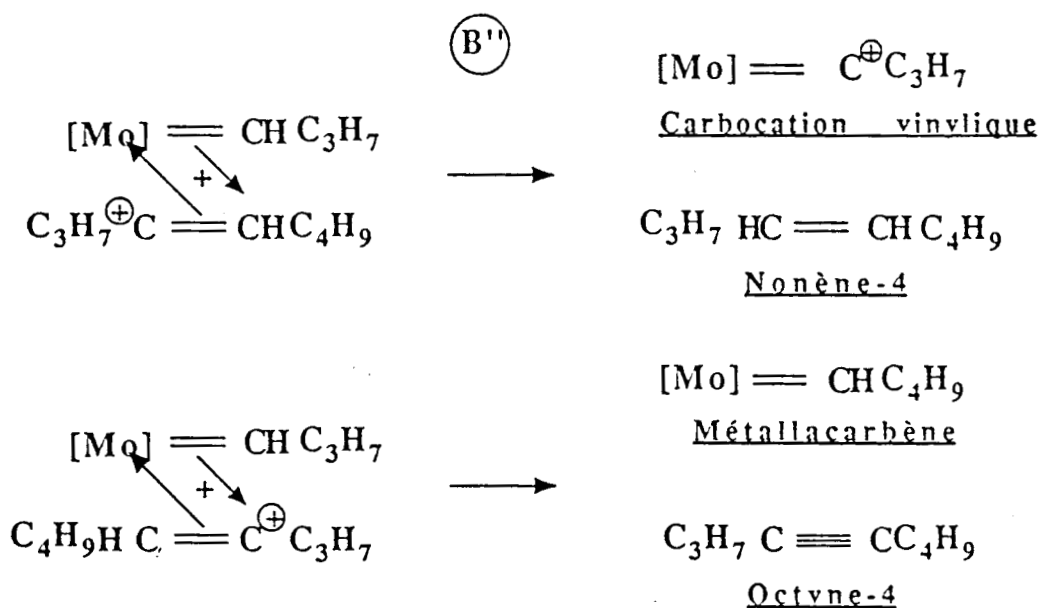


Schéma I -21

2-4 Discussion

Il peut paraître audacieux de proposer, comme étape déterminante de notre mécanisme, une attaque électrophile sur une triple liaison. En effet, bien que ces liaisons aient une densité électronique globale importante, le recouvrement excellent des orbitales conduit à une force accrue des liaisons π et donc à des électrons π moins disponibles que dans les doubles liaisons.

Les liaisons hydrogènes faibles* établies avec le phénol peuvent atténuer ce phénomène et donc favoriser l'attaque de H^+ . De plus la disparition momentanée d'une quantité de phénol pourrait s'expliquer par la neutralisation de certains cations par les ions $(\text{PhO})^-$ très stables existant dans la solution.

Les espèces catalytiques propagatrices de la réaction sont les métallacarbènes neutres, les carbènes cationiques, qui sont des cations vinyliques instables ont peu de probabilité de réagir sur une autre espèce chargée positivement.

*faibles par rapport à celles où les atomes impliqués sont de petits atomes à grande densité électronique.

La formation majoritaire des alcynes par rapport aux alcènes, qui n'existent qu'en très faibles quantités, s'explique par le caractère fortement "métal-alkylidène"*(polarisation de la liaison $\text{Mo}^{\delta+}=\delta-\text{CHR}$) des métallacarbènes neutres.

Les répulsions électrostatiques des charges positives défavorisent la formation du couple "métallacarbène cationique + alcène" par rapport à celle du couple "métallacarbène neutre + alcyne".

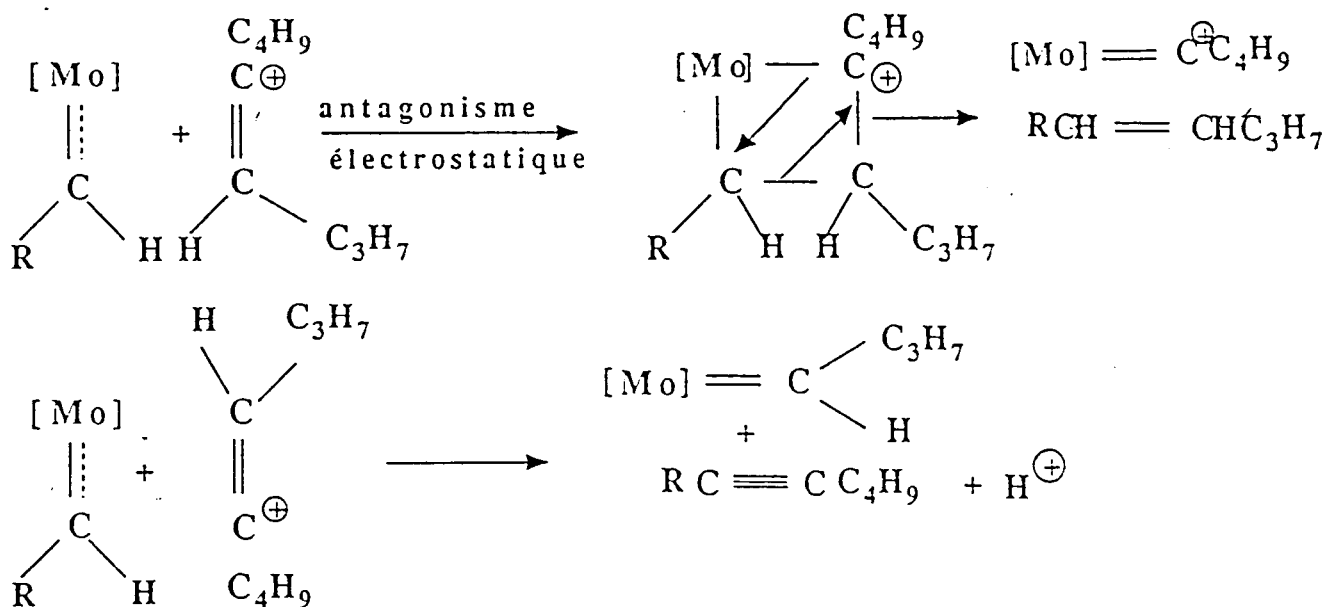
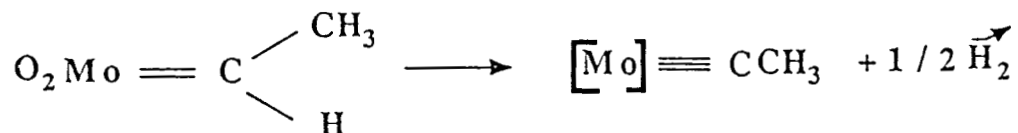


Schéma I - 22

 *par opposition aux "métaux-carbènes" (complexes de Fisher) qui contiennent un atome de carbone électrophile $\text{M}^{\delta-}=\delta^+\text{C}$.

On pourrait, comme le préconise Schrock, envisager un mécanisme par métallacarbyne. En effet à partir du précurseur catalytique $\text{O}_2\text{Mo}(\text{CHCH}_3)$, " $[\text{Mo}\equiv\text{CCH}_3]$ " peut se former par abstraction d'un hydrogène en α .



Mais dans ce cas le mécanisme conduit à la formation exclusive d'alcynes en tant que produits primaires et secondaires

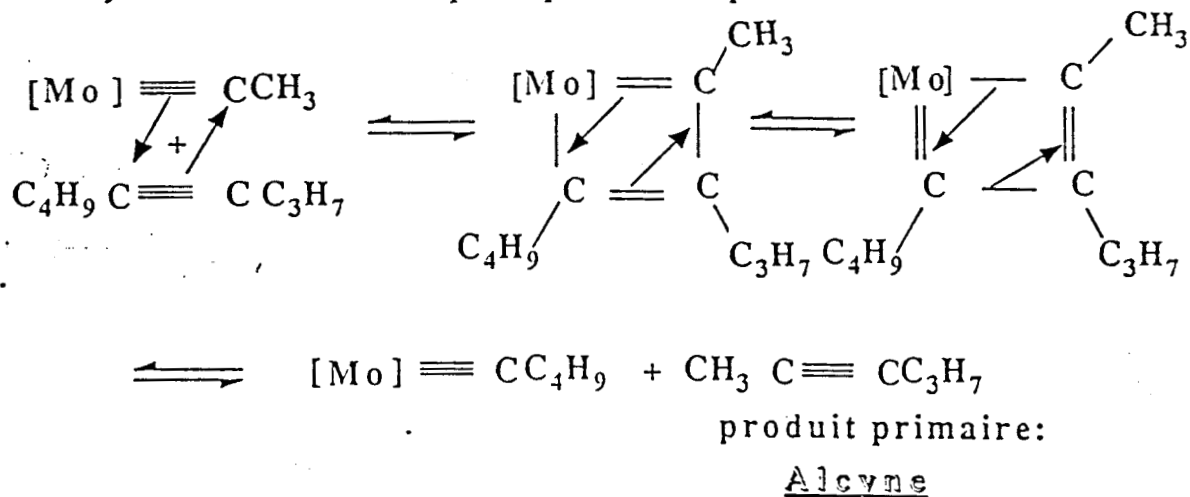


Schéma I - 23

Le fait que l'électrométathèse du nonyne-4 (électrogénération d'un métallacarbyne à partir de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) n'ait pu être menée à bien semble être un argument de plus en faveur de notre mécanisme(37).

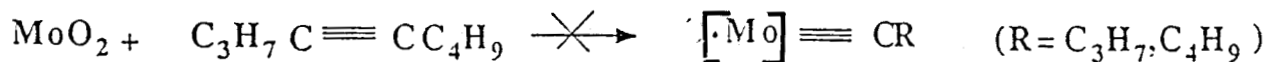


Schéma I - 24

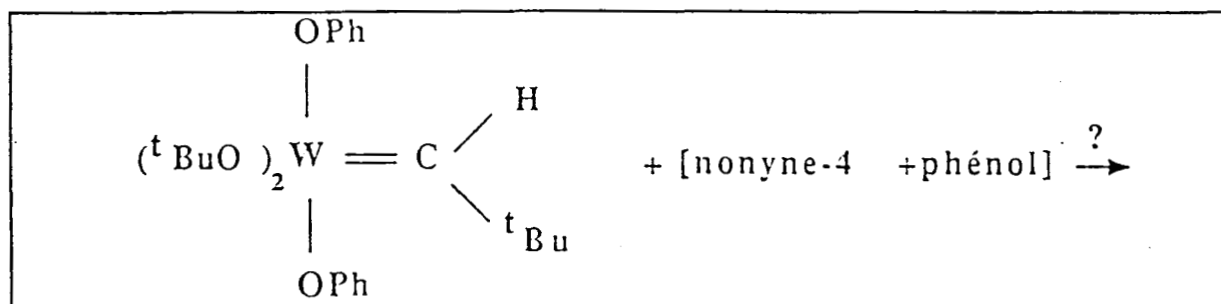
2 - 5 conclusion

Le système catalytique "MoO₂(acac)₂/AlEt₃/nonyne-4/Phénol" apparait comme un système original, différent de ceux de Schrock, puisqu'il semble être actif grâce à une entité carbénique capable de métathétiser un alcyne en présence de phénol.

Dans ce contexte il s'avérait intéressant de synthétiser un métallacarbène et de le tester en métathèse des alcynes en présence de phénol. Ainsi, nous pourrions corroborer le mécanisme avancé.

La chimie du molybdène étant très délicate, nous avons été amenés à synthétiser un complexe du tungstène.

3 - Réactivité d'un métal-alkylidène en présence de nonyne-4 et de phénol



3 -1 Synthèse et caractérisation de (tBuO)₂(PhO)₂W(CH^tBu)

La chimie des complexes alkylidènes étant particulièrement intéressante, il existe de nombreuses méthodes de synthèse de ce composé. On trouve dans la littérature des mises au point exhaustives traitant de ces diverses voies synthétiques (38).

Nous obtenons le métallacarbène $W(CH^tBu)(O^tBu)_2(OPh)_2$ par protonation d'un métallacarbyne que nous devons synthétiser au préalable.

Il s'agit d'une méthode préconisée par Schrock et coll. (39).

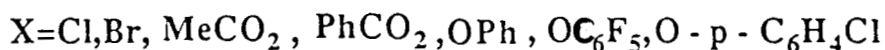
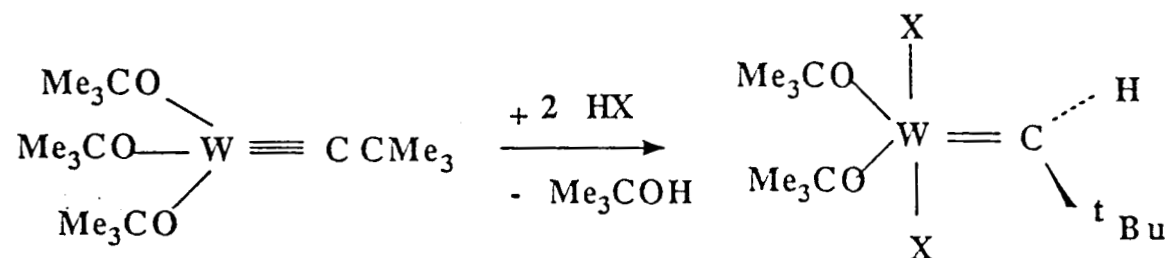
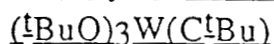


Schéma I - 25

Remarque : Lorsque X est un halogène nous avons un carbène du même type que ceux étudiés par Osborn (40,41).

$W(CH^tBu)(O^tBu)_2(OPh)_2$ se révèle être un catalyseur de métathèse des alcènes en présence d'acides de Lewis (42).

3 - 1 - 1 - Synthèse du métallacarbyne



La synthèse de $W(\text{C}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$ se résume en trois étapes : (19)

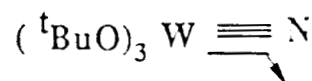
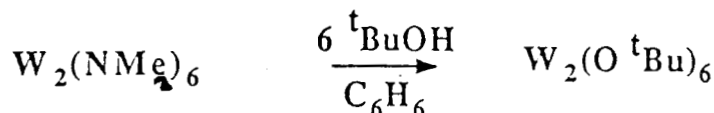
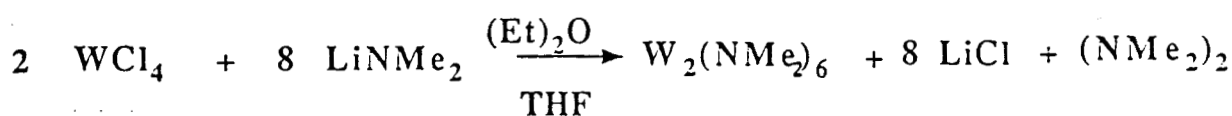


Schéma I - 26

Conditions opératoires :

a) *Synthèse de $W_2(NMe_2)_6$* . Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte, les composés étant extrêmement sensibles à l'air.

$LiNMe_2$ en solution, dans l'hexane et le THF, est ajouté goutte à goutte à une suspension de WCl_4 dans Et_2O à $0^\circ C$.

Les cristaux jaunes de $W_2(NMe_2)_6$ sont obtenus purs par sublimation après lavage et recristallisation dans l'hexane.

b) *Synthèse de $W_2(O^tBu)_6$* . Les cristaux rouges de $W_2(O^tBu)_6$ sont obtenus par réaction de $W_2(NMe_2)_6$ dans un mélange $C_6H_6/tBuOH$.

c) *Synthèse de $(^tBuO)_3W(CR)$* Il suffit d'effectuer la réaction de quasimétathèse de $W_2(O^tBu)_6$ avec un alcyne.

Dans le cas de $(^tBuO)_3W(C^tBu)$, $^tBuC\equiv C^tBu$ ne réagit pas avec $W_2(O^tBu)_6$ pour des raisons stériques.

De ce fait, nous avons utilisé comme substrat $^tBuC\equiv N$.

Nous perdons alors 50% de $W_2(O^tBu)_6$ de départ sous forme d'un précipité de $(O^tBu)_3W\equiv N$.

Remarque :

Nous avons synthétisé par ailleurs $(^tBuO)_3W(CMe)$ et $(^tBuO)_3W(CPr)$. Des trois carbynes $W(C^tBu)(O^tBu)_3$ s'avère être le plus stable. Il donne, néanmoins, les meilleurs résultats en métathèse du nonyne-4.

Tous les carbones carbyniques des métallacarbynes possèdent des déplacements chimiques à des champs faibles en résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (Tableau I - 4).

Nous avons vérifié la composition des métallacarbynes supposés par une étude RMN du ^{13}C .

Tableau I - 4 : Déplacements chimiques des carbones carbyniques en ^{13}C

composés	$^{13}\text{C}\delta$	J _{WC.} Hz	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ Hz	réf.
2W(CCMe ₃)(CH ₂ Me ₃) ₃	317	230		a
trans-W(CCMe ₃)(dpme) ₂ (H)	281,6	208		b
trans-W(CCMe ₂)(dpme) ₂ Cl	271,1			b
[W((CCMe ₃)(dpme) ₂ (H)Cl)Cl]	285,5			b
W(CCMe ₃)(PMe ₃) ₄ Cl	271			b
W(CH)(dmpe) ₂ Cl	246,2	205	130	b
[W(CH)(H)(dmpe) ₂ Cl]Cl	263,2		125	b
W(CPh)(PMe ₃) ₃ Cl ₃	357			c
W(CPh)(OCMe ₃) ₃	257			c
W(CCMe ₃)X ₃				
X = OCMe ₃	271			c
X = NMe ₂	288			d
X = SCMe ₃	335			d
W(CCMe ₃)(OMe) ₃ (NMe ₂ H) ₂	286			d
[PEt ₃ H][W(CCMe ₃)Cl ₄]	339	205		d
[NEt ₄][W(CCMe ₃)Cl ₄]	333			d
[NEt ₄][W(CCMe ₃)(PEt ₃)Cl ₄]	335			d
W(CCMe ₃)(dme)Cl ₃	335	225		d
W(CCMe ₃)(Et ₃ PO)Cl ₃	329	208		d
W(CCMe ₃)(Et ₃ PO)(PEt ₃)Cl ₃	340			d
W(CCMe ₃)(PMe ₃)Cl ₃	401			d

a) R.A. Andersen, M.H. Chisolm, J.F. Gibson, W.W. Reichert, I.P. Rothwell, G. Wilkinson G, *Inorg. Chem.*, (1981), 20, 3934.

b) S.J. Holmes, D.N. Clark, H.W. Turner, R.R. Schrock, *J.A.C.S.*, (1981), 20, 3934.

c) J.H. Wengrovius, J. Sancho, R.R. Schrock, *J.A.C.S.*, (1981), 103, 3932.

d) R.R. Schrock, D.N. Clark, J. Sancho, J.H. Wengrovius, S.M. Rocklage, S.F. Pedersen, *Organometallics*, (1982), 1, 1645.

Tableau I - 5 Comparaison des déplacements chimiques du carbyne synthétisé avec ceux donnés dans la littérature (δ donné en ppm /TMS)

^{13}C	δ obtenu ppm	δ littérature ppm	Multiplicité	Couplages Hertz
-O-C(CH ₃) ₃	32,6		quadruplet	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ 125
W C-C(CH ₃) ₃	35		quadruplet	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ 125
-O-C(CH ₃) ₃	78,9		singulet	
W C-C(CH ₃) ₃	49,9		singulet	$^2\text{J}_{\text{CW}}$ 46,5
W C-C(CH ₃) ₃	271	271	singulet	

3 - 1 - 2 - Synthèse de : $\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OPh})_2(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (39)

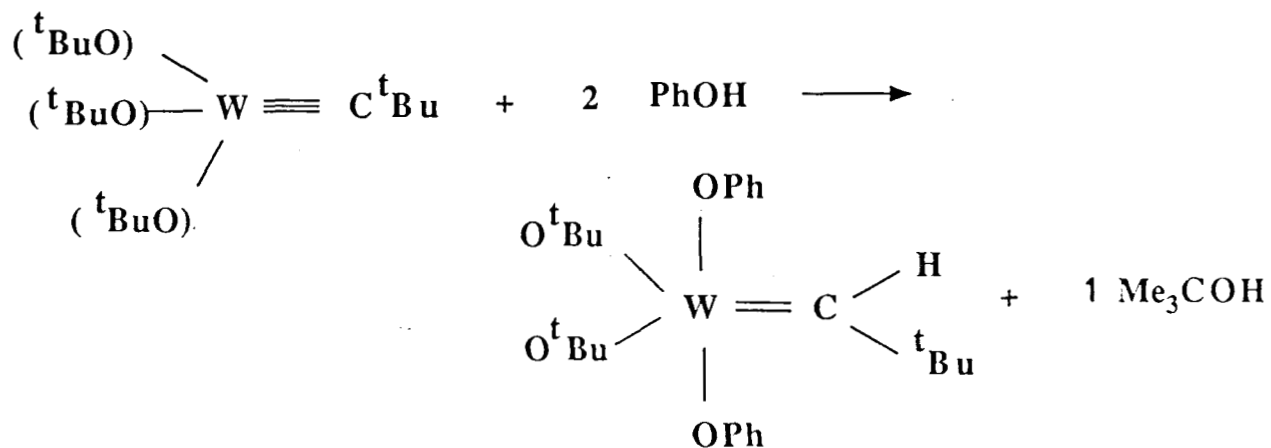


Schéma I - 27

3 - 1 - 2 - 1 - Contrôle de la réaction

Nous avons effectué une étude RMN du ^{13}C en fonction de la quantité de phénol ajouté nous permettant de déterminer avec précision les conditions dans lesquelles nous aurons exclusivement le métallacarbène.

Tableau I -6 Déplacement chimique des carbones carbéniques et carbyniques en ^{13}C de $\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OPh})_2(\text{OtBu})_2$ et $\text{W}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_3$

^{13}C 400 MHz	Valeurs des déplacements chimiques données dans la littérature : δ (par rapport au TMS)
$^t\text{BuC}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$	271 ppm
$^t\text{BuCH}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$	263 ppm ($J_{\text{C-W}} = 183 \text{ Hz}$)

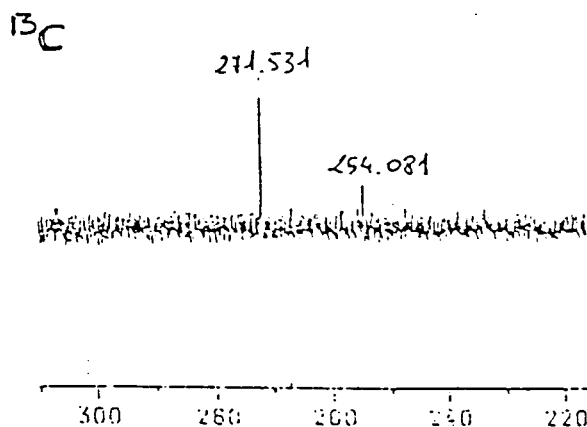
Pour simplifier la présentation, nous ne présentons dans cette étude que la partie des spectres correspondant à la zone très déblindée où des pics de carbone carbénique et carbynique sont susceptibles d'apparaître. Cette zone est comprise entre 300 et 200ppm (les spectres dans leur totalité se trouvant en annexe).

a) Conditions opératoires

- L'addition du phénol au carbyne est faite à 0°C .
- L'agitation est de 15mn.

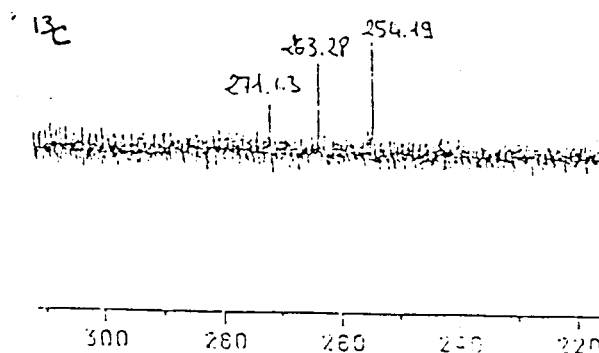
RMN à -30°C dans CD_2Cl_2 sur appareil fonctionnant à 400 MHz.

- On exprime les quantités ajoutées en équivalents par rapport au carbyne.

b) Résultats1) $(^1\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}^1\text{Bu} + 1 \text{ équivalent de PhOH}$ Figure I - 4

Noùs avons le pic du $\text{C}\equiv\text{W}$ à 271ppm et un pic de faible intensité à 254ppm.

Ce pic pourrait correspondre à la formation d'un complexe de formule $(^1\text{BuO})_3\text{W}(\text{CH}^1\text{Bu})(\text{OPh})$ d'autant qu'un pic vers 8,4ppm en ^1H semble indiquer qu'il s'agit bien d'un carbène.

2) $(^1\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}^1\text{Bu} + 2\text{éq. PhOH}$ Figure I - 5

Nous constatons que le pic correspondant au carbène recherché apparaît à 263ppm mais que la réaction n'est pas totale, le pic du métallacarbyne à 271ppm étant encore présent. De plus, la formation du complexe $(^t\text{BuO})_2\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OPh})_2$ est en compétition avec celle du complexe caractérisé par le pic à 254ppm.

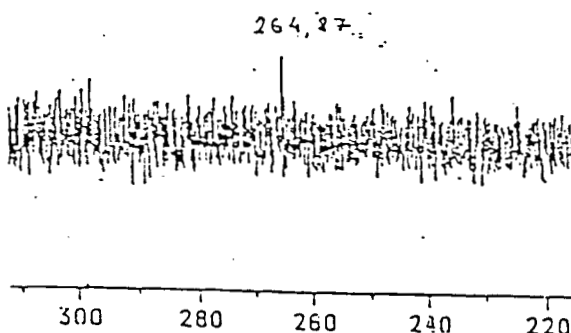
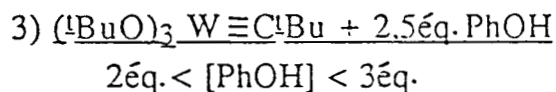


Figure I - 6

Seul le signal du métallacarbyne choisi ($\delta = 264$ ppm) est présent. Entre deux et trois équivalents de phénol ajoutés nous avons donc un contrôle de la réaction.

Ceci est sûrement dû au fait que la quantité théorique de carbyne en présence doit être légèrement supérieure à la réalité.

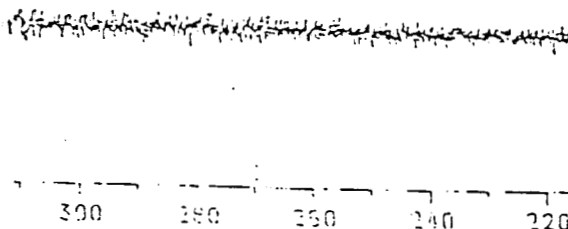
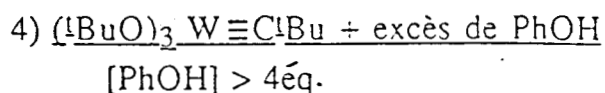
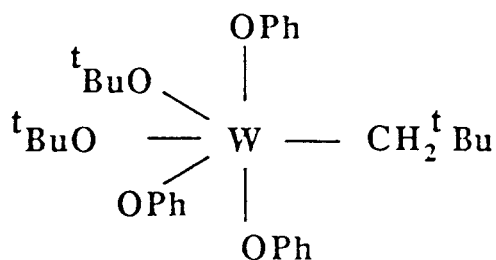


Figure I - 7

La zone carbénique et carbynique est dépourvue de pics.

Si on se réfère à quelques réactions du même genre, nous pouvons envisager que l'excès de phénol sur $(^t\text{BuO})_2 \text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OPh})_2$ conduise à une molécule de type :



- Schrock et Fellmann ont signalé une réaction d'addition d'HCl sur la double liaison Ta=C à -78°C (44).

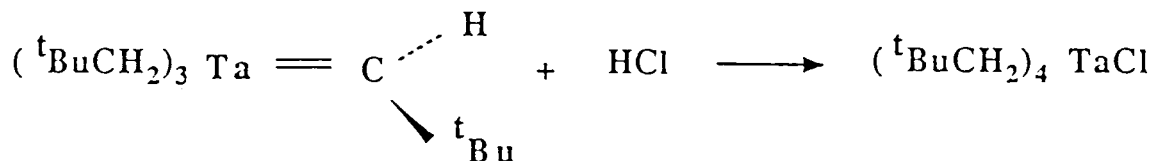


Schéma I- 27

- Plus récemment Rothwell et Chamberlin ont signalé une addition intramoléculaire d'une liaison C-H sur une double liaison "Ta = C" conduisant à la formation d'un alkyle et d'un ligand "cyclométallique" (45).

- L'excès de phénol pourrait peut-être même conduire à une "alcoolyse" des $^t\text{BuO}^-$ et remplacement complet de ces groupements $^t\text{BuO}^-$ par PhO^- .

D'après l'étude RMN précédente nous savons que l'ajout de 2,5 équivalents de PhOH au carbyne $W(C^tBu)(O^tBu)_3$ donne exclusivement le carbène $W(C^tBu)(OPh)_2(O^tBu)_2$.

Nous rappelons que notre but est de tester ce carbène en métathèse du " nonyne-4 + PhOH " pour confirmer le mécanisme proposé pour le système "MoO₂(acac)₂/AlEt₃/nonyne-4/ PhOH".

La réaction de métathèse du nonyne-4 + PhOH (en quantités stoechiométriques) démarre lentement, évolue difficilement vers l'équilibre puis est bloquée.

Il apparait dans la solution un précipité qui s'avérera insoluble dans tous solvants et qui doit être un polymère.

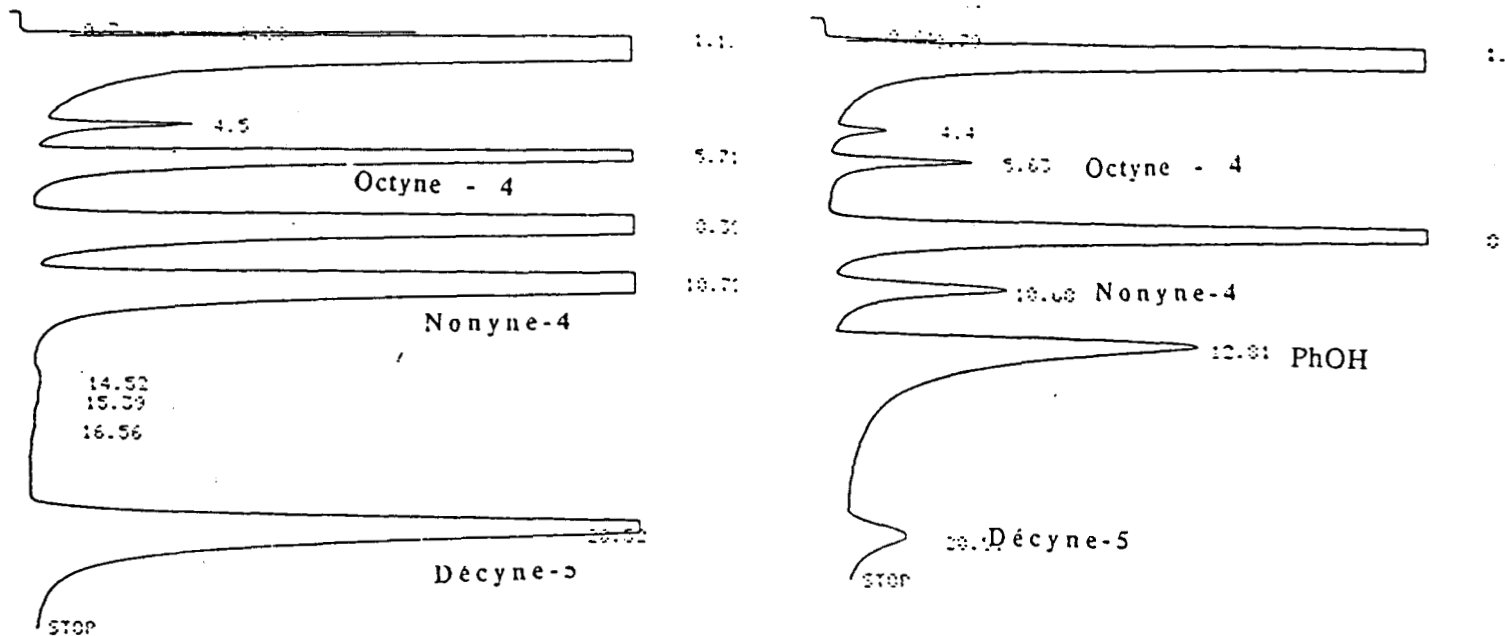
Nous constatons donc qu'une réaction de polymérisation est en compétition avec la métathèse puisque cette dernière dégénère rapidement.

Dans le but de mieux comprendre ce phénomène nous avons essayé plusieurs combinaisons possibles de réaction entre CARBYNE, ALCYNE, PHENOL résumées de façon succincte dans le paragraphe suivant .

Tableau I - 7 ALCYNE + PhOH + CARBYNE ($T = 20^{\circ}C$)

<p style="text-align: center;">1</p> <p>(Alcyne + carbyne) + PhOH 20éq 1éq 20éq</p> <p>$\frac{[C\equiv C]}{[W]} = 20$ $[C\equiv C] = 2 \cdot 10^{-3}$ moles</p>	<ul style="list-style-type: none"> - métathèse rapide - équilibre atteint en quelques minutes. - l'ajout de PhOH donne une polymérisation instantanée. On constate une diminution très nette des alcynes après apparition du polymère (Fig I - 8,9) - Rd^{\dagger} Poly = 81%
<p style="text-align: center;">2</p> <p>(PhOH en excès + carbyne) + (alcyne + PhOH)</p> <p>$W_2(O^tBu)_6$ + alcyne $W_2(O^tBu)_6$ + (PhOH + alcyne) 1éq 20éq</p>	<ul style="list-style-type: none"> - polymérisation - pas de métathèse <p style="text-align: right;">Polymère ($Rd^{\dagger} > 100\%$?) Polymère</p>
<p style="text-align: center;">3</p> <p>PhOH + carbyne + (alcyne + $2,5\text{éq}$ 1éq 20éq</p> <p style="text-align: center;">PhOH) 20éq</p>	<p style="text-align: center;">métathèse lente rapidement bloquée et polymérisation</p> <p>4h : TTG(Net) = 53 % TTU=41% $S^{\dagger}=77\%$ 21h : TTG(Net) = 60 % TTU=16% $S^{\dagger}=26\%$</p>
<p style="text-align: center;">4</p> <p>(alcyne + PhOH) + carbyne 30éq 6éq 1éq</p> <p>(alcyne + PhOH) + carbyne 30éq 1éq</p>	<p style="text-align: center;">métathèse mais la polymérisation est favorisée</p> <p style="text-align: right;">Polymère.</p>

Figures I - 8 et I - 9 Consommation des alcynes durant la polymérisation



Analyse CPV

4 - 2 - Etude du polymère - Discussion

Au vu des résultats précédents, nous pensons que nous sommes en présence d'un polymère d'alcynes de formule $(-RC=CR-)_n$, formé compétitivement par rapport aux produits de métathèse (conf. fig. I - 8,9). Quelques études préliminaires, visant à sa caractérisation, nous ont donné des indices intéressants mais ce n'est que par une étude associant les spectroscopies I.R. et Raman, que nous avons pu confirmer la structure proposée.

a) Etudes préliminaires :

Ce polymère stable à l'air, se présente sous forme de poudre beige. Il s'avère pratiquement insoluble dans tous les solvants testés (Benzène, DMSO, Toluène, CH_2Cl_2 , Pentane) mais se dissout toutefois, légèrement dans les alcynes.

Un test de fusibilité effectué jusqu'à 300°C nous permet de penser que nous sommes bien en présence d'un polymère.

Une analyse pondérale (ATX) indique que ce composé est formé, presque exclusivement, de carbone et d'hydrogène. Il existe des traces d'oxygène et de tungstène.

b) Spectroscopies I.R et Raman

Nous avons, tout d'abord, étudié le polymère obtenu lors de la réaction avec le nonyne-4 ($C_3H_7C\equiv CC_4H_9$); pour cela nous avons préparé une pastille de KBr et tracé le spectre I. R..

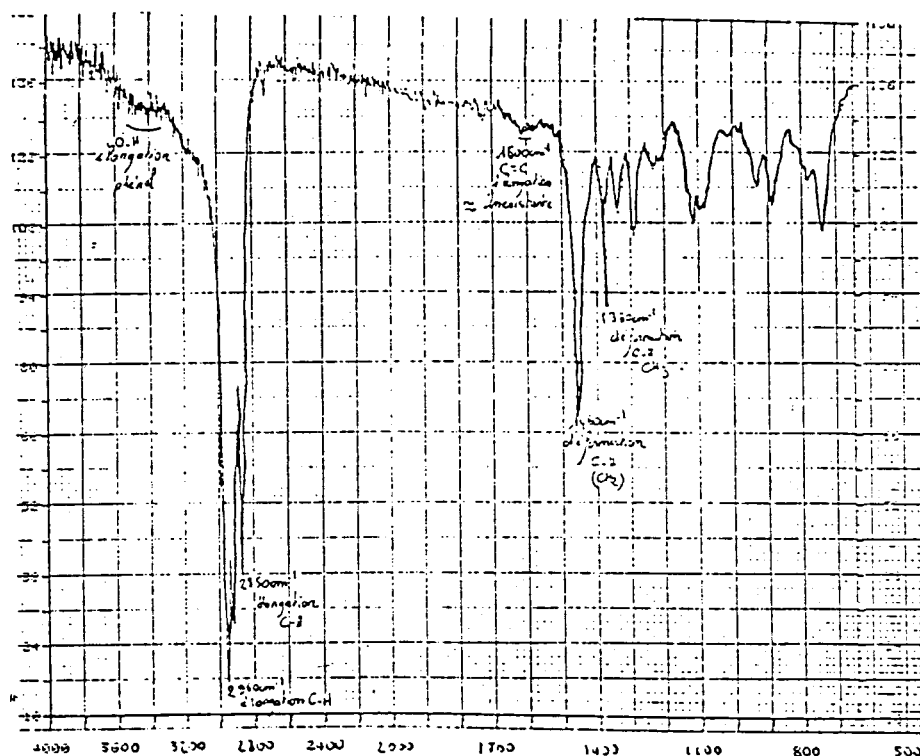
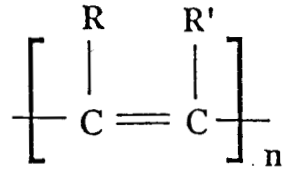


Figure I - 10 Polymère formé à partir du nonyne-4

Nous voyons sur ce spectre les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H à 2960-2850 cm^{-1} , ainsi que les vibrations de déformation des liaisons C-H des groupements alkyles CH_2 et CH_3 à 1460 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} .

Il faut remarquer qu'il n'y a pas de bandes entre 3000 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} ce qui exclut la présence d'hydrogène lié au carbone oléfinique $HC=C$; ceci est compatible avec la structure proposée :



Nous constatons que le spectre ne présente aucun pic dans la zone (1580cm^{-1} - 1620cm^{-1}) où apparaissent normalement les bandes correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=C conjuguée.

Deux hypothèses se présentent alors:

-Nous sommes en présence d'une chaîne saturée.

-La symétrie est telle autour de la double liaison que la vibration d'élongation est faible et donc la bande d'absorption est inexistante. En effet les trois exemples ci-joints (Figures I - 11,12,13) montrent bien que selon la symétrie autour de la double liaison, la bande d'absorption correspondant à la vibration d'élongation de C=C sera plus ou moins intense.

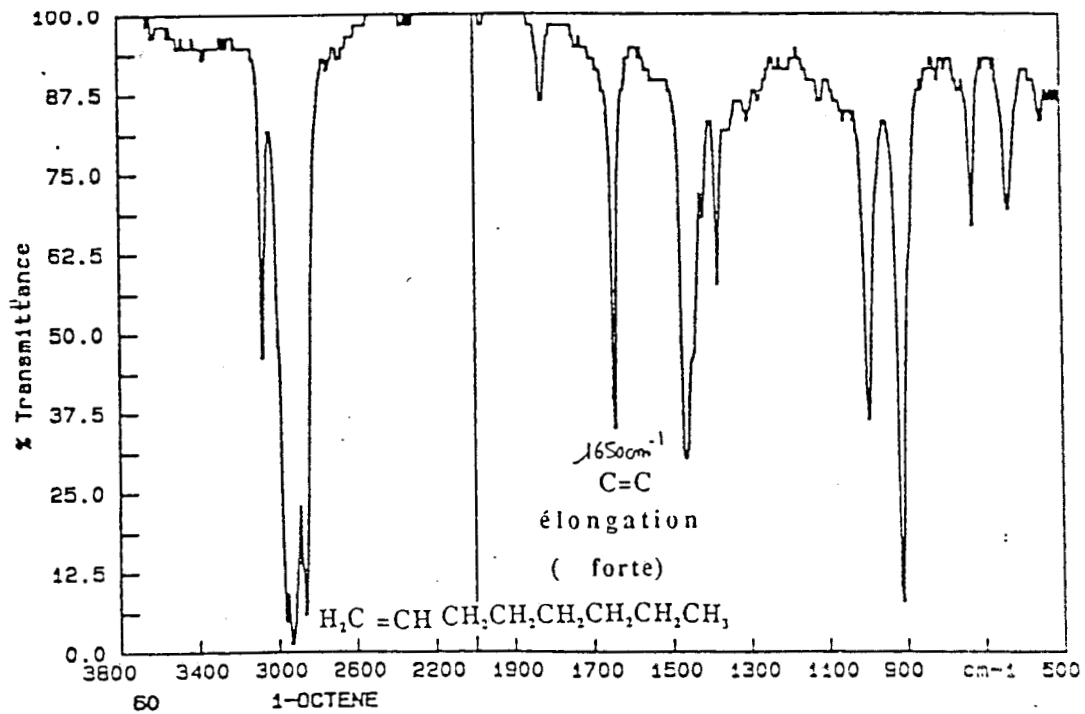


Figure I - 11

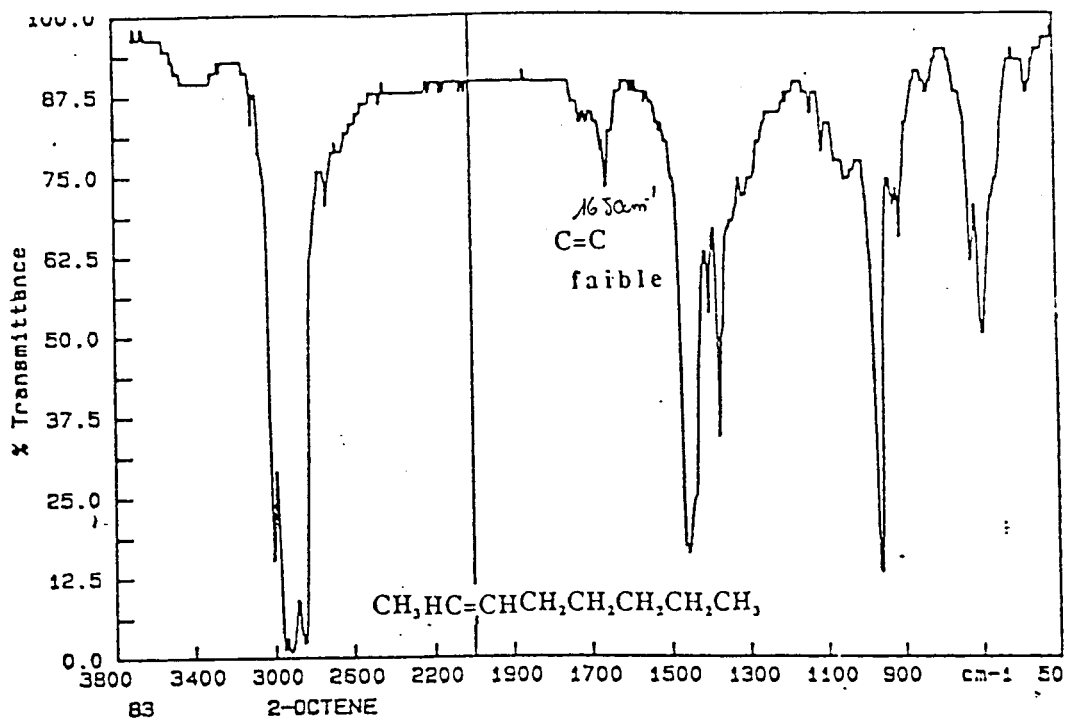


Figure I - 12

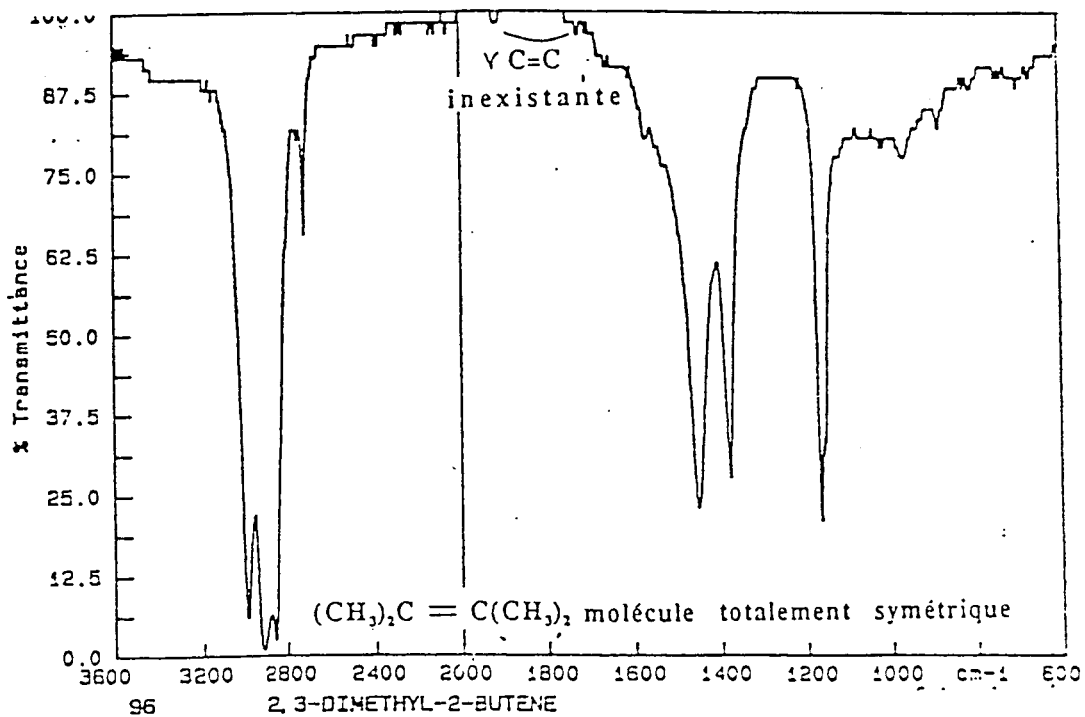


Figure I - 13

Dans ce cas seul un spectre Raman pourra nous permettre de voir la vibration de la liaison C=C.

La substance sera soumise à un rayonnement intense de haute énergie (en général U.V) , la lumière diffusée par la molécule sera analysée. Les bandes fournies sont comparables à celles obtenues en I.R..

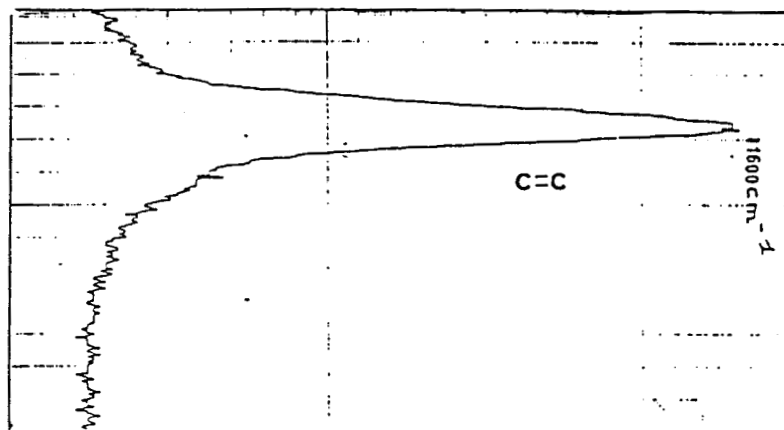
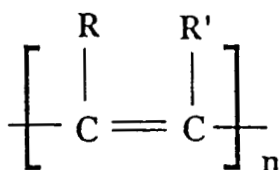


Figure I - 14 bande d'absorption de C=C

Le spectre Raman obtenu montre une raie intense à 1580cm⁻¹-1600cm⁻¹ (Figure I - 14), ce qui correspond à la double liaison.

Nous avons donc parfaitement confirmé la structure proposée.:



Les groupements R, R' peuvent être (C₃H₇,C₄H₉),(C₃H₇,C₃H₇),(C₄H₉,C₄H₉) .

Remarque

Nous ne pouvons préciser si les groupements R, R' sont en trans ou cis autour de la double liaison , la zone 700 cm⁻¹, 1000cm⁻¹ étant difficilement exploitable en I.R.

Pour compléter cette étude nous avons pris comme substrat de la réaction de polymérisation, l'hexyne-1.

Le polymère formé doit être de la forme (-HC=CR-)n et donc présenter une bande d'absorption à 1600cm⁻¹ correspondant à la vibration

d'élongation C=C. Nous obtenons dans ce cas un produit très visqueux dont nous ne pouvons éliminer totalement le phénol.

Le polymère visqueux est étalé sur une plaque de NaCl et étudié en I.R.

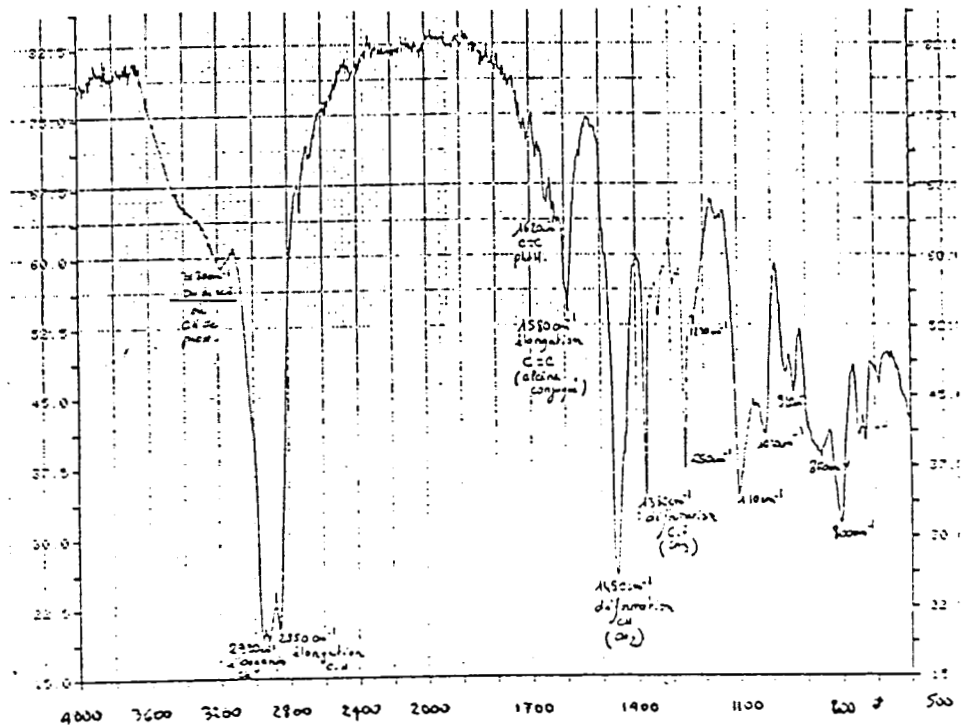


Figure I - 15 Polymère formé à partir de
l'hexyne-1

La bande à 3180 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration de la liaison C-H en α de la double liaison.

Les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-H apparaissent à 2920 cm^{-1} - 2850 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} - 1380 cm^{-1} .

Nous avons un pic à 1580 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=C conjuguée (la bande d'absorption des liaisons C=C du phénol étant à 1600 cm^{-1})(Figure I - 16).

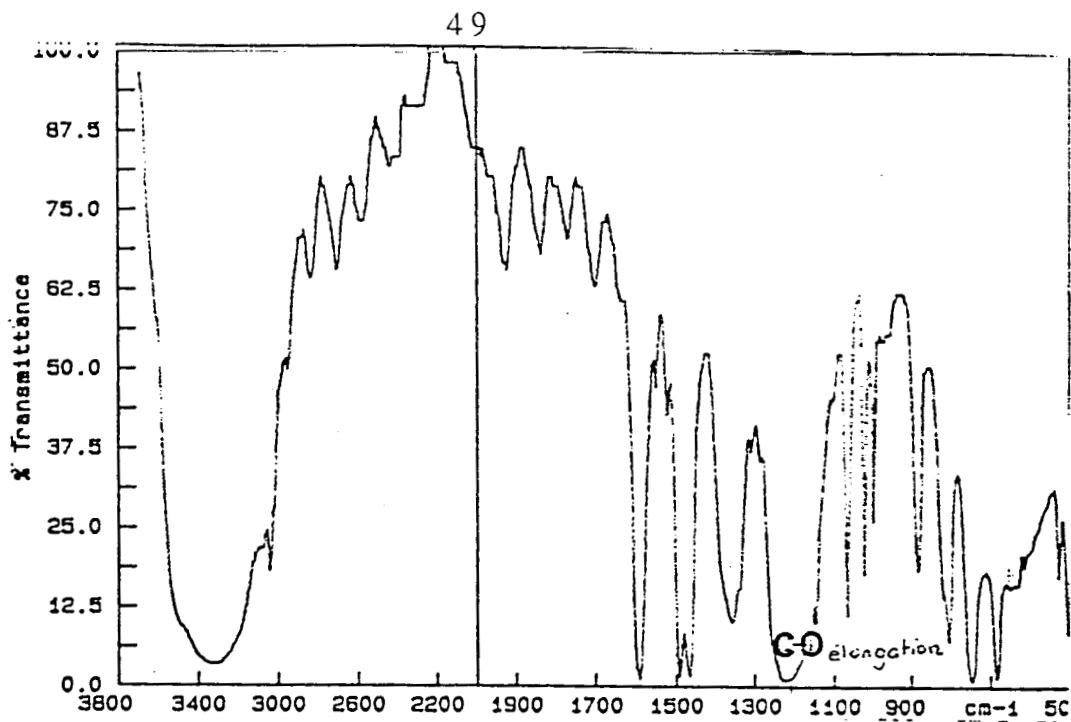


Figure I - 16: Spectre du phénol

Il semble donc bien que nous ayons un polymère $(-HC=CR-)_n$; nous devons cependant, dans ce cas, émettre quelques réserves, la présence d'une faible quantité de phénol pouvant fausser l'interprétation du spectre I.R.. Il faut remarquer, toutefois, que la bande à 1230cm^{-1} caractéristique de l'élongation C-O du phénol est très faible (conf. figure I -15).

4-3 Métathèse de l'hexyne-1

Lors de l'étude de polymérisation de l'hexyne-1 par le système "W(CtBu)(OtBu)₃-PhOII" nous avons constaté, qu'en présence du métallacarbyne, l'hexyne-1 donne un produit qui après isolation par chromatographie préparative, RMN et SM se révèle être du décène-5.

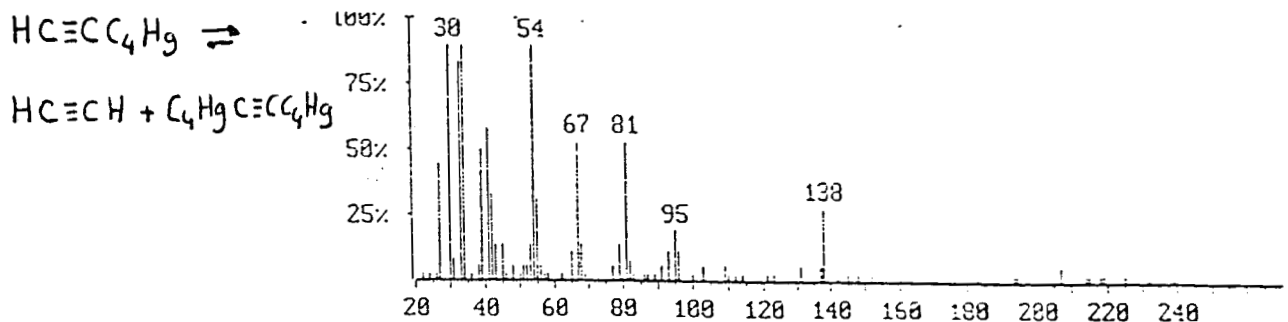


Figure I - 17: Décène-5 (M=138) mis en évidence par S.M.

De plus lorsque nous ajoutons (à 20°C) l'hexyne-1 à la solution contenant le métallacarbyne nous observons un léger dégagement gazeux qui pourrait être de l'acétylène. Cette hypothèse est en cours de vérification.

Malgré une sélectivité, qui dans ces conditions, s'avère mauvaise, il semble que nous ayons métatéthysé un alcyne terminal ce qui est parfaitement inattendu.

Remarque

Lorsque nous travaillons à 20°C nous sommes en présence d'une solution visqueuse. Nous avons donc augmenté la température lors de la réaction dans le but d'améliorer la métathèse tout en diminuant la viscosité (Tableau I - 8).

Tableau I - 8 Métathèse de l'hexyne-1 en fonction de la température



température °C	2 h	TTG%	TTU%	S%
+20°C		97	21	21
+50°C		90	23	23
+70°C		90	32,5	36

[alcyne]/[W] = 20 ; temps réactionnel = 2h

[hexyne-1] = 6 mmoles

[nonane] = 3 mmoles

[toluène] = 12cm³

Temps réaction = 2h

La réaction de métathèse des alcynes vrais est très controversée. Schrock postule qu'elle ne peut être effective car le métallacyclobutadiène formé se déprotone facilement donnant un complexe qui bloque la propagation de la métathèse (36 a, b). Dans le cas de W(C^tBu)(O^tBu)₃, du fait du caractère électronique donneur des ^tBuO-

la réaction de métathèse est peut-être en compétition avec la déprotonation du métallacyclobutadiène.

En effet le cycle peut se décomposer très rapidement se séparant facilement de l'alcyne, donneur d'électrons par rétrodonation Π .

Discussion:

Si nous faisons le bilan des diverses combinaisons entre alcyne, phénol, carbyne, nous constatons que la présence de PhOH favorise la réaction de polymérisation par rapport à la métathèse.

Les résultats du cas 2 de notre étude (tableau I-7) nous conduisent à penser que PhOH et un excès d'alcyne favorisent peut-être la formation de molécules du type $W_2(OPh)_6$ à partir de l'équilibre $W_2(O^tBu)_6 \rightleftharpoons 2 (O^tBu)_3W \equiv C^tBu$ qui serait déplacé vers la gauche par le phénol (46,47,48). A partir de là, la réaction de polymérisation serait favorisée, les groupements (OPh) du nouveau métallacyclobutadiène permettant l'attaque du centre métallique par plusieurs molécules d'alcynes. Ceci impliquerait la formation irréversible de liaisons C-C et donc de polymères.

De nombreux exemples de polymérisation des alcynes par des carbènes ont été donné dans la littérature (49, a, b, c, d) ; en particulier avec des complexes du type Fischer (polarité de la liaison $W^s=C^s+$)(50).

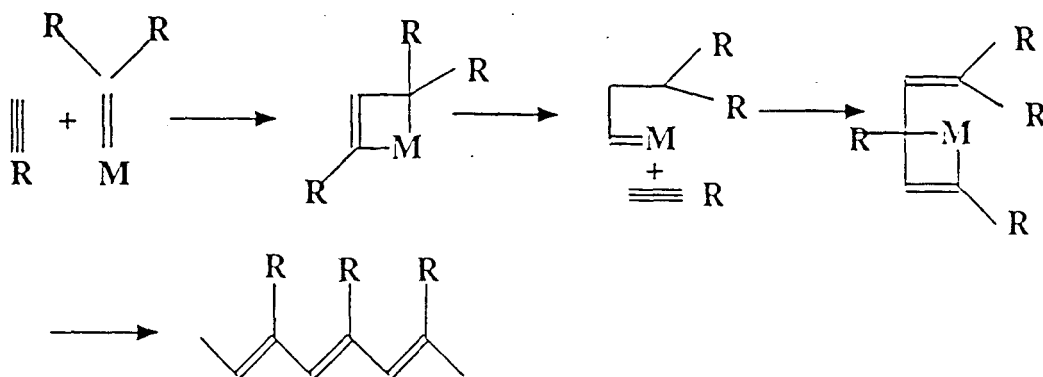


Schéma I - 28

Le premier exemple de réaction d'un complexe alkyldène dans un état d'oxydation élevé $Ta(\eta^5-C_5H_5)(CHCMe_3)Cl_2$ avec un alcyne

(PhC \equiv CPh) a été fourni en 1979 (51). Certains auteurs suggèrent même que le développement de cycles importants se fait grâce à l'insertion d'alcynes dans des doubles liaisons et que cela pourrait expliquer la formation de polymères à partir de complexes "alkylidynes" du tungstène (VI) et du molybdène (VI).

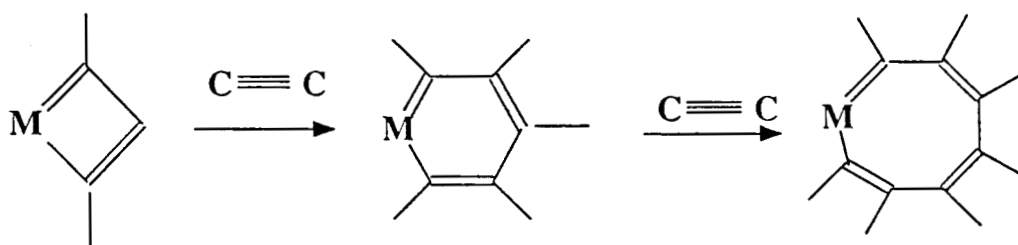
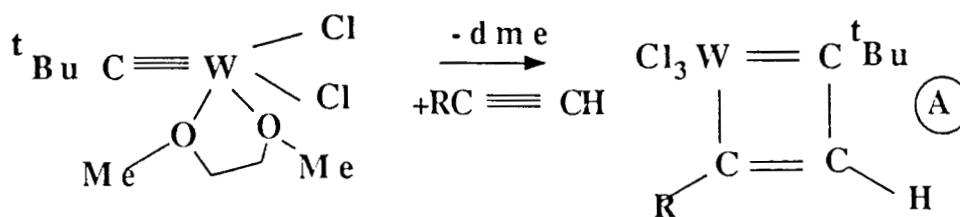


Schéma I - 29

Il faut noter que certains métallacarbynes de Schrock tels que $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{CCMe}_3$ polymérisent les alcynes terminaux(52). Ces carbynes sont par ailleurs de bons catalyseurs de la métathèse des alcènes. Le mécanisme de cette réaction s'apparente avec celui de la métathèse stoechiométrique des hétéroallènes.(schéma 30)



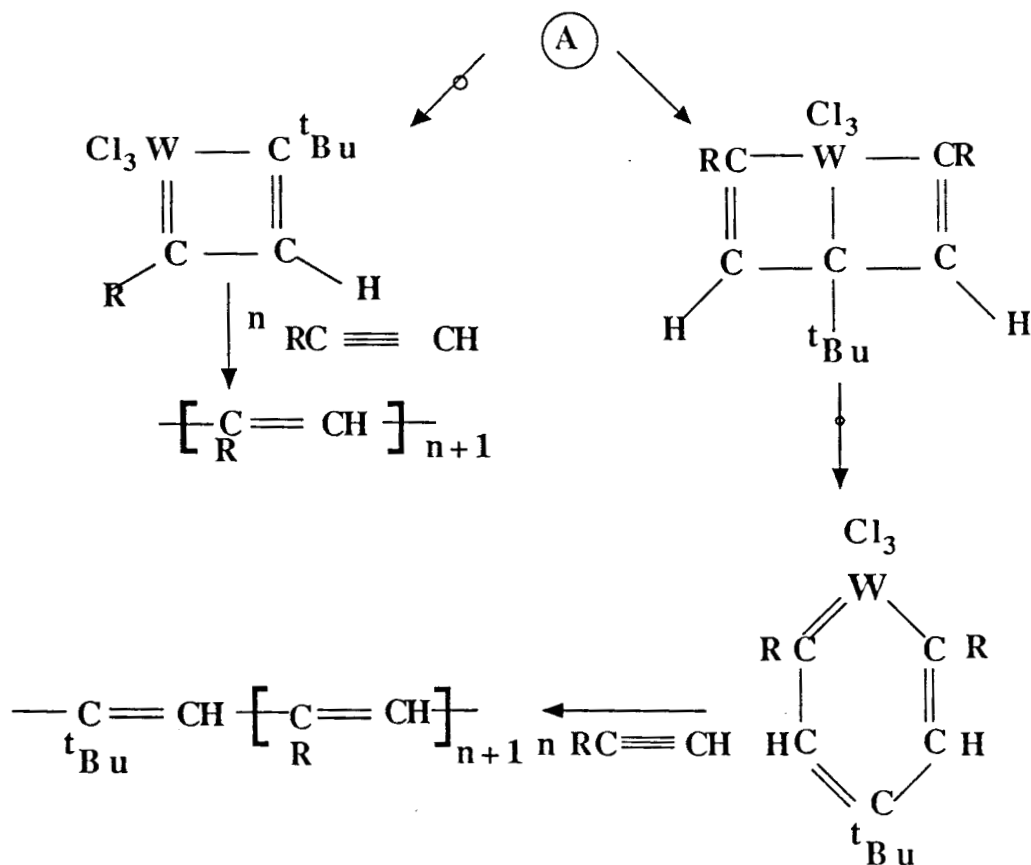


Schéma I - 30

De même la première étape de la polymérisation est caractérisée par la perte de dme et création de sites vacants.

Ce type de réaction ne peut s'appliquer au métallacarbyne $(\text{O}^{\text{tBu}})_3\text{W} \equiv \text{C}^{\text{tBu}}$ par suite d'encombrement stérique du aux groupements $^{\text{tBu}}\text{O}^-$.

C - CONCLUSION

Après optimisation du système "MoO₂(acac)₂-AlEt₃/nonyne-4-PhOH", nous avons étudié les produits primaires de cette réaction et avons proposé un mécanisme original où interviennent un précurseur catalytique carbènique et des entités cationiques. La première étape de la réaction est la protonation de l'alcyne.

Cette proposition de mécanisme a pu être étayée par le fait que nous avons mis en évidence des produits primaires oléfiniques au cours de la réaction.

Pour corroborer ce résultat nous avons synthétisé un métallacarbène que nous avons testé en métathèse du nonyne-4 en présence de phénol. Comme le phénol intervient directement sur la structure du complexe, les résultats obtenus n'ont pu être extrapolés au système avec MoO₂(acac)₂-phénol où là le phénol n'est censé intervenir que sur le substrat acétylénique. Par contre, nous avons constaté un phénomène de polymérisation entrant en compétition avec la métathèse.

Des études spectroscopiques I.R. et Raman ont permis de déterminer la structure de ce polymère.

Enfin l'utilisation de l'hexyne-1 comme substrat a permis la découverte d'un phénomène assez remarquable. Il semblerait que nous puissions métathétiser un alcyne terminal. Quelques études complémentaires sont en cours pour confirmation définitive.

CHAPITRE - II
METATHESE DES HYDROCARBURES
ETHYLENIQUES PAR VOIE
ELECTROCHIMIQUE

A - INTRODUCTION

Dans le domaine de la chimie organométallique, l'électrochimie n'a longtemps été utilisée que dans le but de synthétiser des complexes (53, 54) ou d'étudier les transferts électrochimiques et la nature des espèces formées lors d'un processus électrochimique.

Pourtant, il n'existe que peu d'applications de cette technique en catalyse homogène (55).

La génération électrochimique d'entités actives en phase homogène a été conduite avec succès pour les réactions suivantes :

- cyclodimérisation du butadiène (55,3,4) pour former le précurseur du styrène : le vinyl-4 cyclohexène.
- la dimérisation des oléfines légères.
- l'hydroformylation des oléfines
- l'activation de CO₂

A la lumière des réactions précédentes, l'électrosynthèse de métallacarbène s'imposait d'autant que certains résultats obtenus à partir de l'association WCl₆/e⁻/CH₂Cl₂/Al semblaient très prometteurs (56) .

Nous nous sommes donc attaché, dans un premier temps, à confirmer les premiers résultats obtenus. Nous avons donc entrepris une étude plus approfondie de ces systèmes originaux où le catalyseur de métathèse est généré *in situ* dans un solvant chloré.

Ceci est le résultat d'une électrolyse à potentiel imposé dans une cellule, à compartiments non séparés, munie impérativement d'anode en aluminium, la cathode étant le plus souvent en platine.

"Al/WCl₆, CH₂Cl₂/e⁻, Vc/Pt"

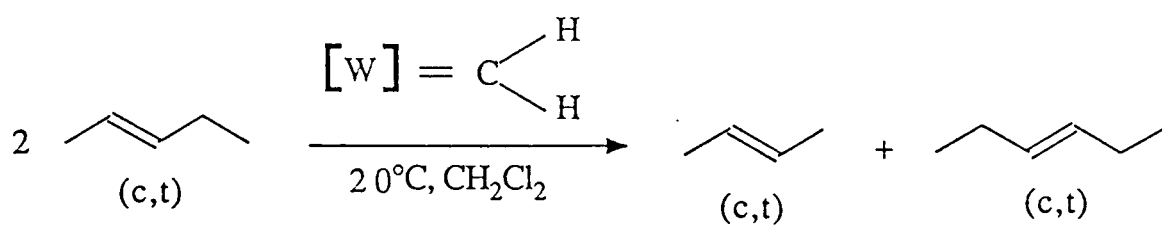


Schéma II - 1

Dans ce cadre nous mettrons en valeur les caractéristiques et performances de cette réaction issue d'une transposition "*catalysée-électrolyse*".

D'autre part nous essaierons de mieux en connaître le mécanisme et pour cela nous tenterons l'identification des espèces actives de cette catalyse.

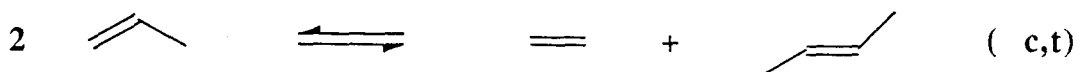
B - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA METATHESE DES ALCENES

La réaction de métathèse consiste dans l'échange intermoléculaire des fragments alkylidéniques d'un ou plusieurs alcènes.

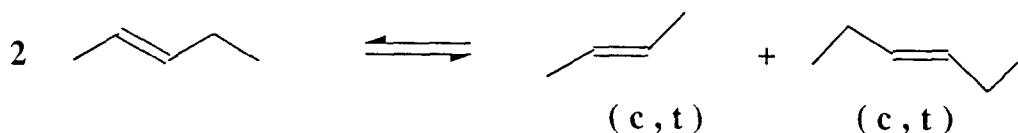
La répartition des oléfines formées est sous contrôle thermodynamique (57).



C'est en phase hétérogène que cette réaction a été catalysée pour la première fois, en 1964, par Banks et Bailey (58). Le substrat était le propylène, le catalyseur un complexe à base de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ou $\text{W}(\text{CO})_6$ supporté sur alumine.



Trois ans plus tard le premier système actif en phase homogène fut découvert par Calderon; il s'agit du système " $\text{WCl}_6\text{-EtOH-AlEtCl}_2$ " catalysant la métathèse du pentène-2 et des β oléfines à température ambiante (59).



1 - Les systèmes catalytiques

Depuis le premier système de Calderon de nombreuses autres combinaisons actives, en phase homogène et hétérogène, ont été mises au point.

Elles se caractérisent toutes par la présence d'un complexe de transition dont la valence peut varier de zéro à six, et, dans la plupart des cas, d'un cocatalyseur réducteur ou (et) du type acide de Lewis (par exemple $AlRX_2$, AlX_3 , SnX_4 , SnR_4 , R: alkyle) (60,42,61). Il faut noter que parfois ce cocatalyseur joue aussi le rôle d'agent d'alkylation.

Les principaux métaux utilisés dans les systèmes les plus actifs sont le molybdène, le tungstène et le rhénium.

Nous reportons dans les tableaux ci-après quelques systèmes remarquables pour leur performance, c'est-à-dire caractérisés par:

- une bonne sélectivité vis à vis de la réaction
- une absence de réactions parasites de polymérisation, d'isomérisation ou d'alkylation
- une bonne vitesse (nombres de moles d'alcènes converties/moles de catalyseurs/h)
- une durée de vie assez longue.

Tableau II - 1 : Catalyseurs de métathèse en phase hétérogène

Catalyse hétérogène	Références
WO_3-SiO_2	(62)
$W(CH_3)_6/Al_2O_3$	(63)
$Mo(CO)_6/SiO_2/Al_2O_3$	(8)

Tableau II - 2 : catalyseurs de métathèse en phase homogène

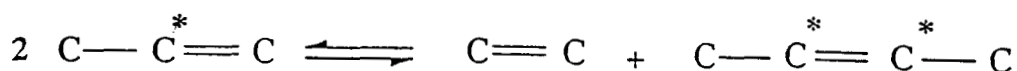
Catalyse homogène	Références
WCl_6 -EtAlCl ₂ -EtOH (1/4/1)	(64)
WCl_6 -BuLi	(65)
WCl_6 -LiAlH ₄	(66)
$W(OCH_3)_6$ -EtAlCl ₂	(67)
$W(CO)_6$ -CCl ₄ (hv)	(68)
$W(ONp)_2Br_2(CH^tBu)$ -AlBr ₃	(42)
$W(OPh)_4Cl$ -SnMe ₄	(69)
Re(CO) ₅ Cl-EtAlCl ₂	(70)
MoCl ₅ -EtAlCl ₂	(71)
Mo(CO) ₅ Py-R ₄ NCl-RAICl ₂	(70)
Mo(NO) ₂ Cl ₂ L ₂ -Me ₃ Al ₂ Cl ₂	(72)

2 - Le mécanisme

2 - 1 Par rupture de la double liaison C=C

Plusieurs réactions utilisant le marquage au ^{14}C et au deutérium ont mis clairement en évidence la rupture homolytique de la double liaison carbone-carbone.

Dans le cas des alcènes aliphatiques, le propène et le butène ont été utilisés comme substrats (73).



Quant aux alcènes cycliques, il a été démontré qu'un copolymère de cyclooctène et de cyclopentène, enrichi en ^{14}C , ne présentait de radioactivité que sur le fragment C_5 . Ce dernier est obtenu par ozonolyse du polymère.

Le fait que les carbones enrichis en ^{14}C ne se trouvent que dans un diol contenant les 5 carbones du cyclopentène indique bien que la polymérisation se fait par clivage de la double liaison et non par clivage des simples liaisons carbone-carbone en α (74).

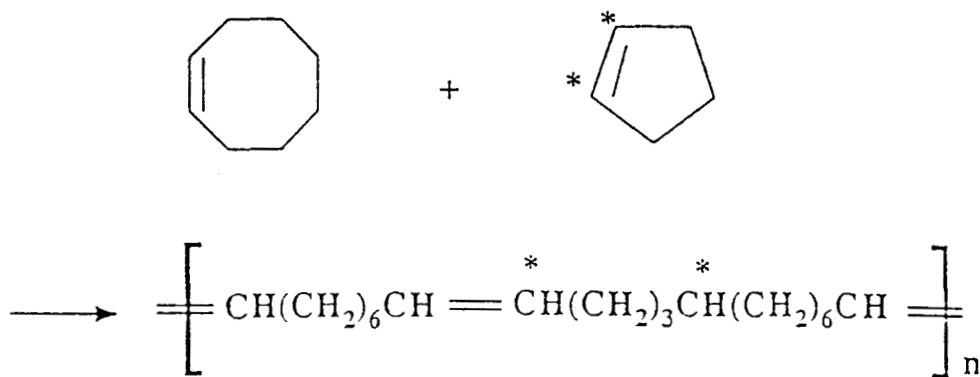


Schéma II - 1

2 - 2 Mécanisme non concerté

Dès 1970, Hérisson et Chauvin proposèrent un mécanisme basé sur l'étude de la répartition des produits issus d'une métathèse croisée entre une oléfine cyclique et une acyclique (75).

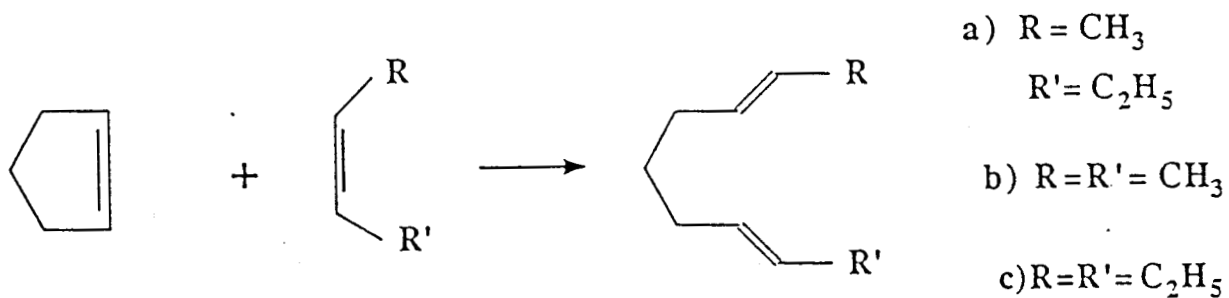


Schéma II - 2

Ce mécanisme dit non concerté* est aujourd'hui bien établi (76, 95)

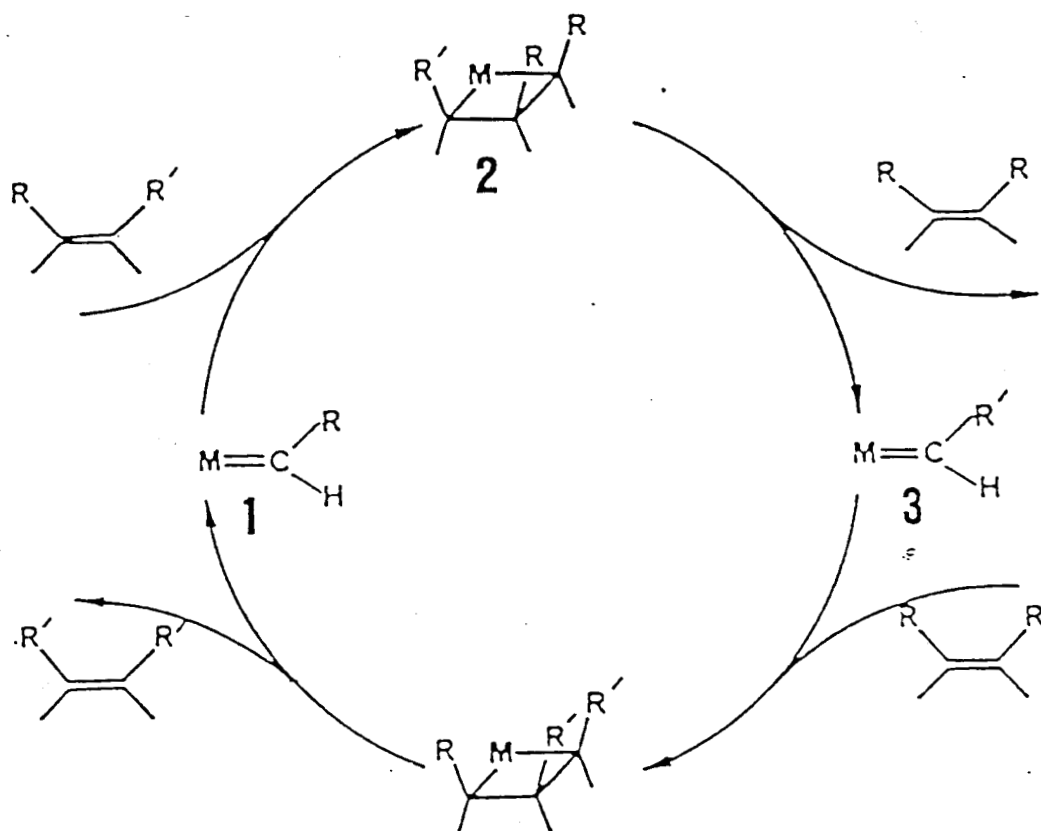
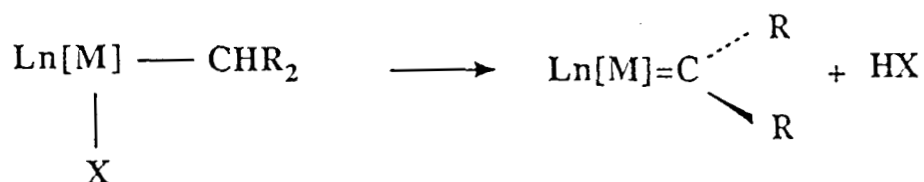


Schéma II - 3 : cycle catalytique de la métathèse d'un alcène

a) L'étape initiale correspond à la formation d'un complexe métallacarbène du métal de transition.

 * Par opposition aux propositions de mécanisme concerté faisant intervenir des intermédiaires quasi-cyclobutaniques.

Cette génération d'entité carbénique implique le plus souvent, l'élimination d'un hydrogène en position α à partir d'un complexe métal-alkyle (95,81,86).



X=halogénure, alkoxy, alkyle

Schéma II - 4

Ce métal-alkyle est formé par réaction avec le cocatalyseur ($\text{SnR}_4, \text{AlRX}_2 \dots$). Dans certains cas une insertion d'oléfine dans une liaison métal-hydrure peut être envisagée (86, 97).

b) Durant l'étape de propagation de la réaction, le métallacarbène 1 formé réagit avec l'oléfine, après coordination de cette dernière, pour donner un complexe métallacyclobutane 2 instable.

Ce dernier se fragmente, soit par la réaction inverse, soit avec formation d'un nouveau métallacarbène 3 et d'un nouvel alcène comprenant le fragment carbène initialement coordonné au métal.

Le cycle catalytique peut alors se poursuivre avec ce nouveau métallacarbène selon le schéma global (II - 3) dans lequel toutes les réactions sont réversibles.

c) L'étape de terminaison pourrait être due à une décomposition des métallacarbènes. Cette décomposition pourrait être intermoléculaire et dans certains cas intramoléculaire (98, 99).

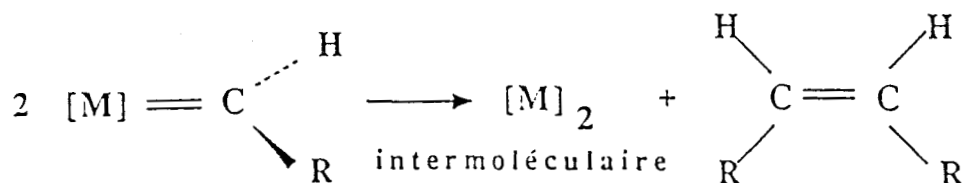


Schéma II - 5

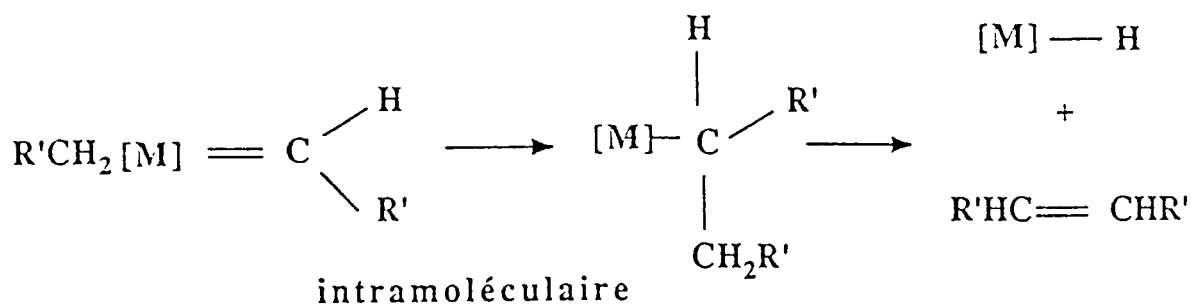


Schéma II - 6

On peut donner comme exemple d'élimination intramoléculaire la décomposition d'un complexe du tungstène étudié par Schrock et coll. (100).

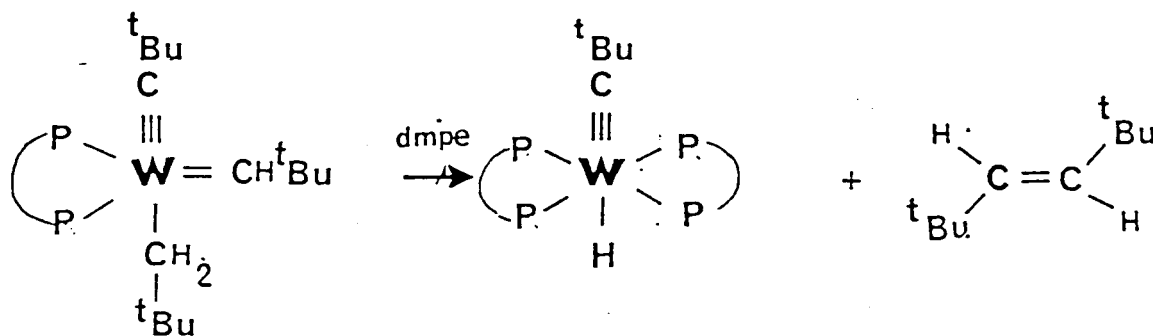


Schéma II - 7

La rupture du cycle catalytique peut aussi impliquer la décomposition des metallacyclobutanes formés, par élimination réductrice directe ou précédée d'une β élimination (101,102,103).

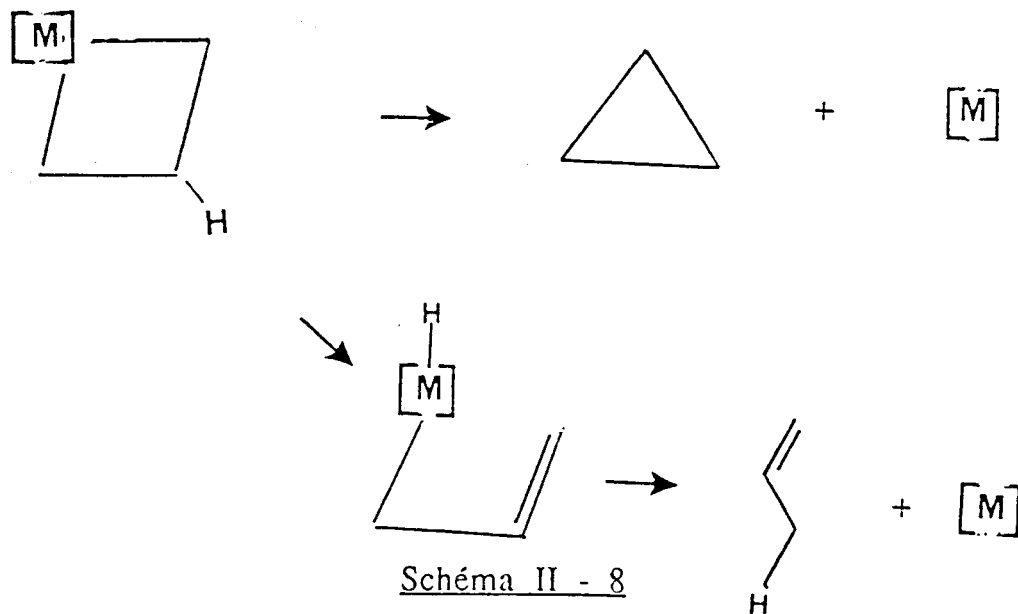


Schéma II - 8

2 -3 Modélisation de la réaction -
Métallacarbènes, Métallacyclobutanes.

Si nous faisons le bilan du mécanisme de la métathèse des alcènes nous constatons que deux composés fondamentaux sont impliqués, les complexes métallacarbènes et métallacyclobutanes.

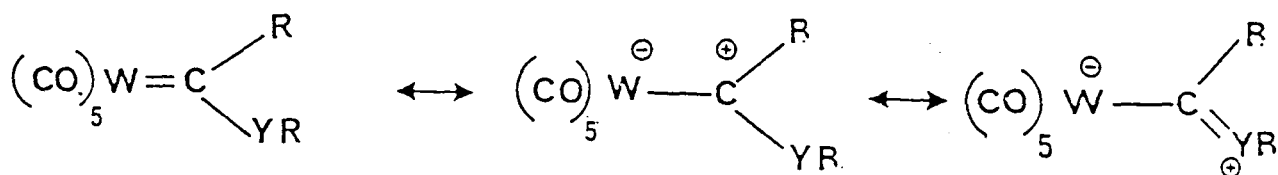
Ces deux types d'intermédiaires ont donné lieu à de nombreux travaux traitant de leur synthèse, leur caractérisation, et bien sûr de leur réactivité vis-à-vis des alcènes. Le hiatus étant que les composés modèles, du fait même de leur obtention, ont des ligands qui jouent un rôle stabilisateur important et donc souvent une faible réactivité vis-à-vis des alcènes.

2 - 3 -1 Les métallacarbènes

Dans ce contexte deux grands types de métallacarbènes ont été étudiés.

1) Les métaux-carbènes :

C'est à Fischer que revient le mérite d'avoir synthétisé le premier carbène d'un métal de transition par addition d'un organolithien au tungstène-hexacarbonyle (104). Ce type de carbène est stabilisé par un hétéroatome et est caractérisé par un atome de carbone électrophile.



M=Cr, Mo, W; Y =NR, O, S; R=alkyle , aryle

Schéma II - 9

En effet il implique la combinaison :

-d'un fragment organométallique possédant une ou plusieurs orbitales $d\sigma$ ou s vides et une ou plusieurs orbitales $d\pi$ occupées; c'est le cas des métaux des groupes VI et VII dans un degré d'oxydation bas. Les ligands sont des ligands L à deux électrons qui forcent le métal à adopter une configuration électronique à bas spin.

-d'un groupement CXY à l'état singulet, c'est-à-dire possédant à l'état fondamental deux électrons dans une orbitale σ et une orbitale $P\pi$ vacante.

La liaison créée entre la partie carbénique et le métal est du type σ donneur- π accepteur.

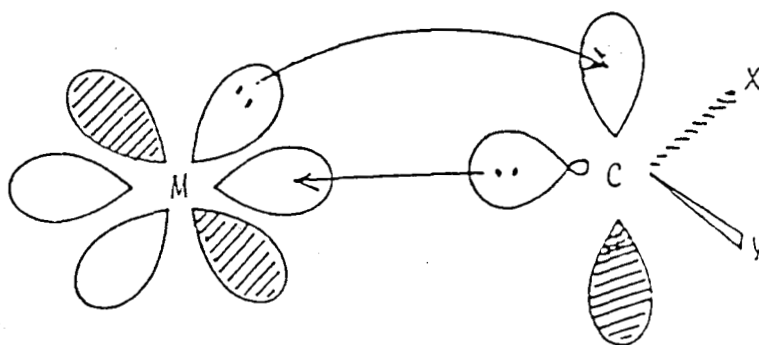


Figure II - 10

Parmi ces complexes le complexe $(CO)_5W=C(Ph)_2$, non stabilisé par un hétéroatome, a permis à Casey de fournir un modèle pour l'étape de propagation du mécanisme de Chauvin (105,106).

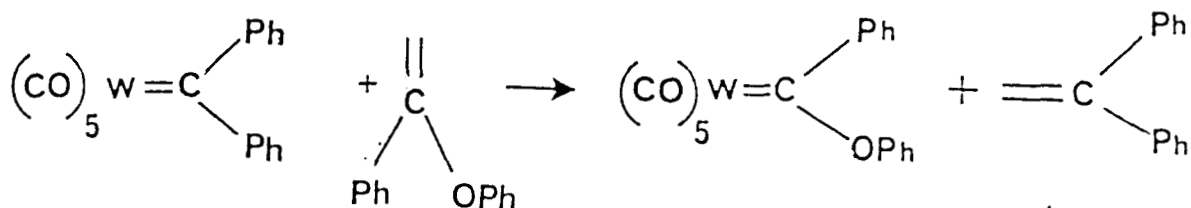
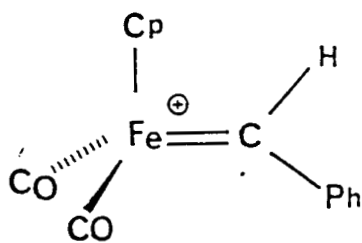


Schéma II - 10

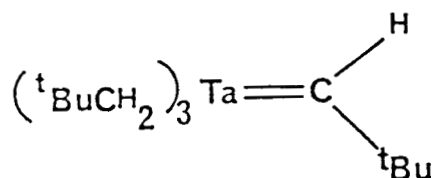
Malgré cet exemple de réactivité vis-à-vis d'un alcène il faut constater que les "métaux-carbènes", dans leur ensemble, ne catalysent pas la métathèse des oléfines.

Remarque : il existe aussi un autre type de carbène dans lequel le carbone a un caractère électrophile(107); il s'agit des complexes cationiques. Ces derniers n'induisent aucune réaction de métathèse.



2) Les métaux alkyldènes :

Le premier de ces composés a été synthétisé par Schrock en 1974.



Ils résultent de la combinaison :

-d'un fragment organométallique dans lequel le métal possède un électron non apparié dans une orbitale $d\pi$ et un électron non apparié dans une orbitale $d\sigma$. Cette nécessité d'avoir des électrons non appariés implique que le métal soit dans un degré d'oxydation élevé (Ti,Nb,Ta,Cr,Mo,W,Re). Les ligands sont des ligands X à un électron.

-un groupement CXY à l'état triplet, c'est-à-dire comportant un électron dans une orbitale σ et un électron dans une orbitale P.

Le carbone divalent porte des groupements alkyles et (ou) hydrogène.

Le ligand carbène présente des propriétés nucléophiles. La liaison créée entre la partie carbénique et le métal est covalente.

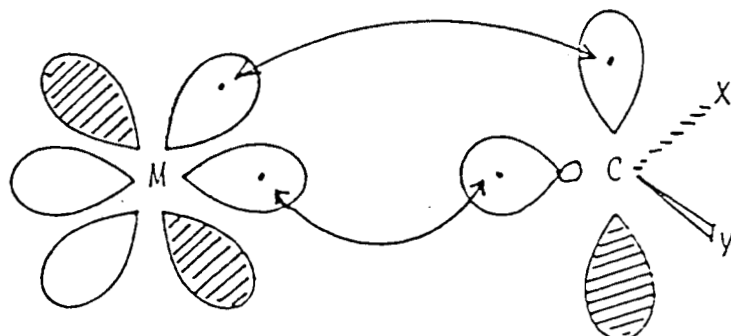
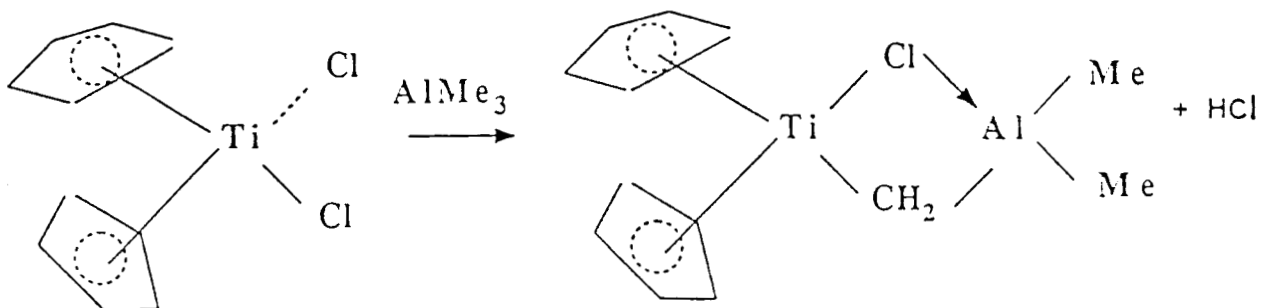


Figure II 2

Bien que ce type de complexe ait une certaine capacité à induire la métathèse des alcènes, il fallut attendre 1978 pour avoir les premières descriptions d'activation catalytique de la métathèse par ces métallacarbènes.

C'est ainsi que Tebbe et Parshall mirent en évidence le premier système catalytique à base du complexe $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{AlMe}_2\text{Cl}$ synthétisé à partir de travaux antérieurs(110).

L'utilisation d'un substrat enrichi en ^{13}C et le suivi (par RMN ^{13}C) de la réaction montrent parfaitement le passage du fragment $^{13}\text{CH}_2$ sur le catalyseur.



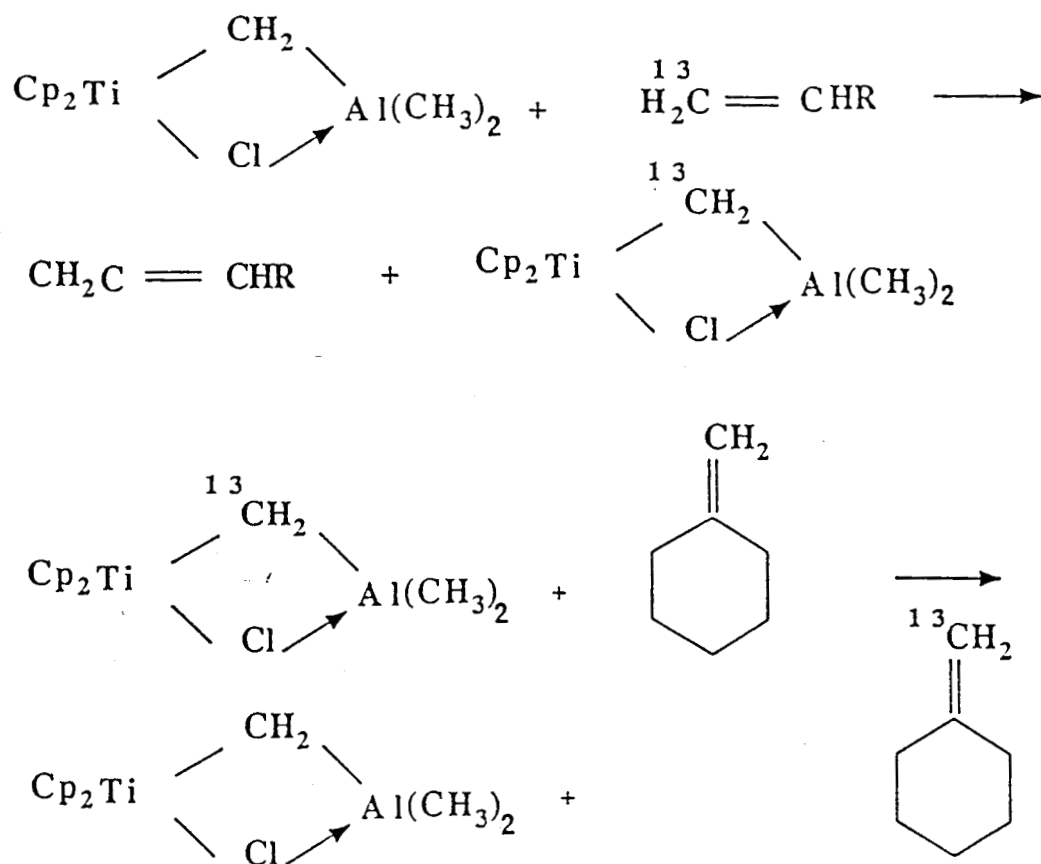


Schéma II - 11

Le complexe $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{AlMe}_2\text{Cl}$ est intéressant à d'autres titres :

- c'est un exemple d'interaction carbène-acide de Lewis
- un métallacyclobutane de conformation totalement plane à pu être isolé (111) au cours de la métathèse de $(\text{H}_2\text{C})(\text{CHPh})$ par ce complexe.

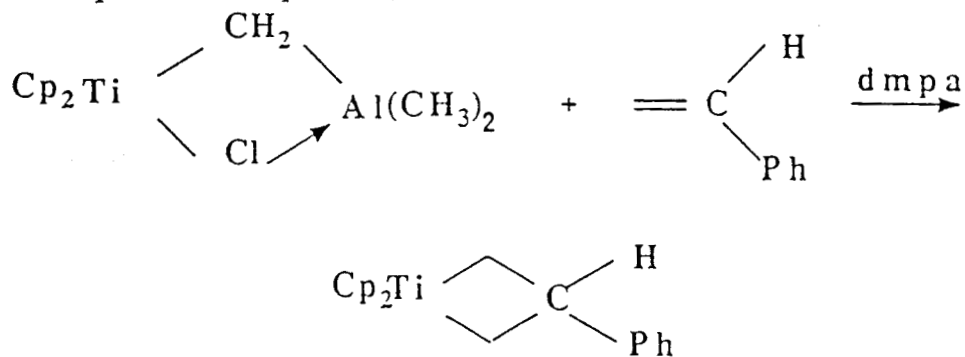


schéma II - 12

Des métallacarbènes actifs en métathèse des alcènes, en présence d'acide de Lewis, ont par la suite été mis au point, principalement par les équipes de Schrock et Osborn.

Dans ce contexte, des métallacarbènes intermédiaires, résultats de l'échange des fragments alkylidènes, ont pu être isolés ou caractérisés par des études spectroscopiques (112,42).

De plus l'étude du rôle du cocatalyseur a permis de mieux distinguer ce que pouvait être une espèce très proche du cycle catalytique. Ceci sera illustré par deux exemples.

1er exemple :

Après avoir synthétisé le carbène $W(CH^tBu)(OCH_2^tBu)_2$ par transformation lente de l'oxo bis (néopentoxo)bis(néopentyl) tungstène en présence d'acide de Lewis, J. Osborn et coll. constatèrent que ce dernier donnait un système très actif en métathèse des alcènes au contact de l'acide de Lewis (schéma II - 13) (40,41).

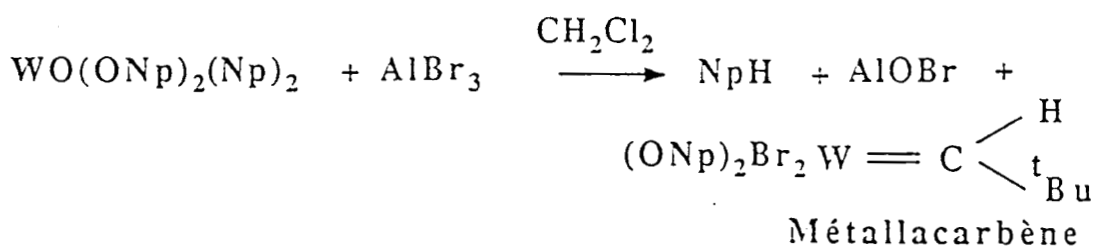


Schéma II - 13

a) Espèces présentes lors de l'étape d'initiation

La nature des espèces présentes dans les phases d'initiation et de propagation a pu être clairement mise en évidence par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C et du 1H .

La détermination des espèces présentes avant la métathèse a été faite par une étude spectroscopique à basse température d'une solution de métallacarbène après addition de AlBr_3 en quantités variables.

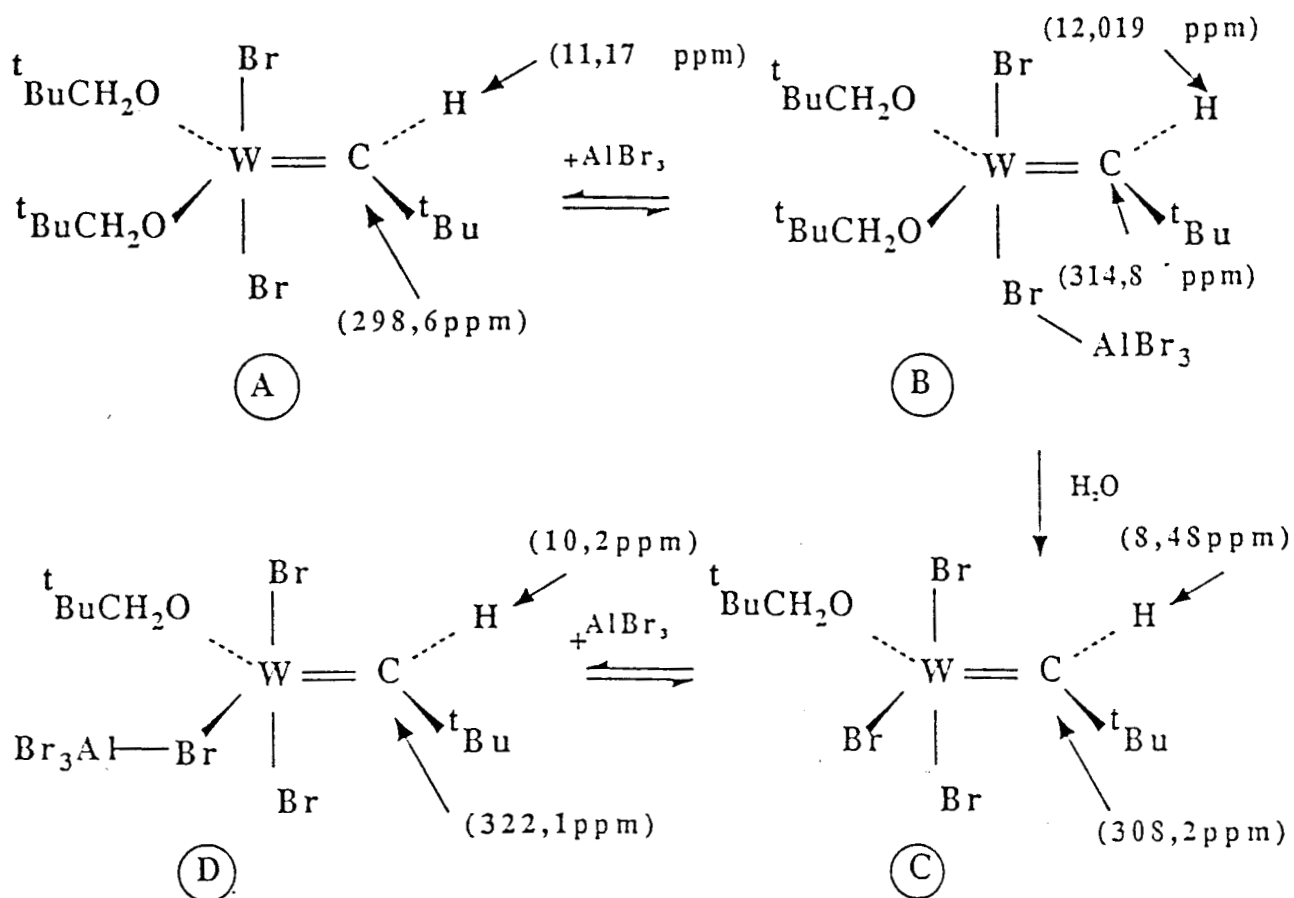


Schéma II - 13

Le signal du proton carbénique est fortement déplacé vers les champs faibles sous l'influence de la complexation de AlBr_3 . Les données spectroscopiques obtenues pour B sont en accord avec une complexation de AlBr_3 sur un des deux bromes équivalents.

b) Espèces présentes lors de l'étape de propagation

Une addition de trois équivalents de AlBr_3 à une solution de $\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OR})_2\text{Br}_2$ dans $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ donne le spectre a (Figure II - 3) où nous voyons les deux signaux à 12ppm et 10,2 ppm dus respectivement aux complexes d'addition $\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OR})_2\text{Br}_2\text{AlBr}_3$ et $\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OR})\text{Br}_3\text{AlBr}_3$.

A cette solution sont ajoutés 10 équivalents molaires de pentène-2 cis .

L'ensemble est porté à -10°C durant 30 secondes puis refroidit à -30°C . On observe sur le spectre b l'apparition de quatre nouveaux pics sous forme de quadruplet large et de triplet (RMN du proton).

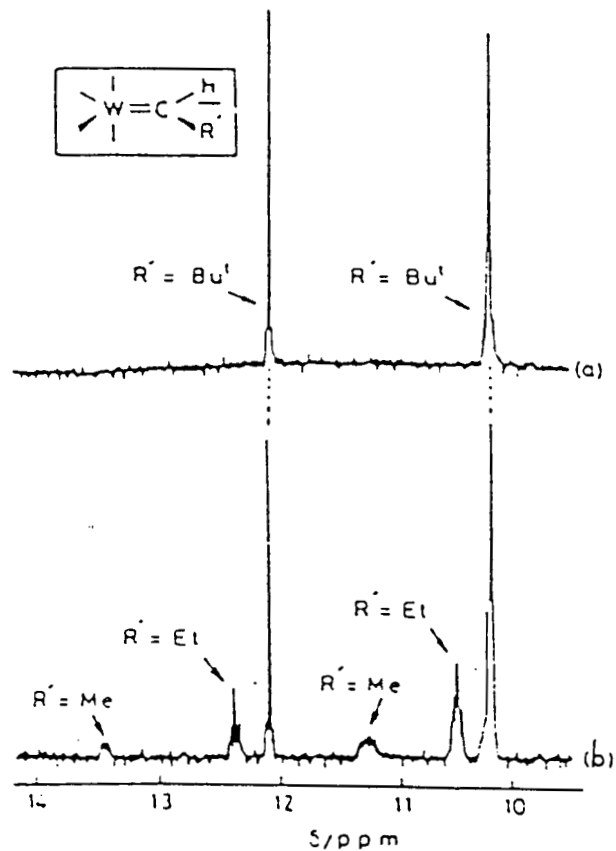
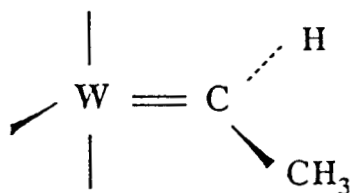


Figure II - 3 : Spectre RMN ^1H à -30°C dans $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ (42).

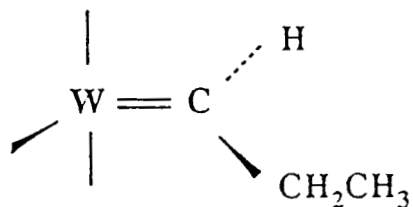
a) des espèces B et D

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

Les espèces métallacarbènes impliquées dans le cycle sont :



Quadruplet (couplage avec les protons du groupement CH₃)



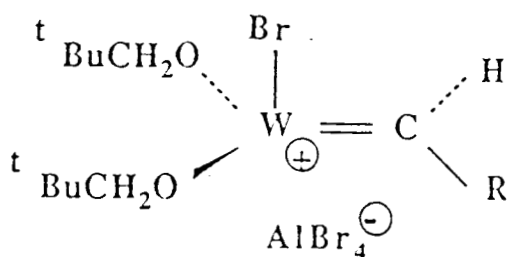
Triplet (couplage avec les protons de CH₂)

Ceci confirme bien le mécanisme proposé par Chauvin. Les complexes métallacyclobutanes ne sont pas observés, par contre on voit quatre nouveaux métallacarbènes dont :

- deux issus du complexe B
- deux issus du complexe D

c) *Catalyseur effectif*

Osborn propose qu'une espèce très proche de l'espèce catalytique réelle pourrait être une espèce cationique.



Le cycle catalytique serait donc :

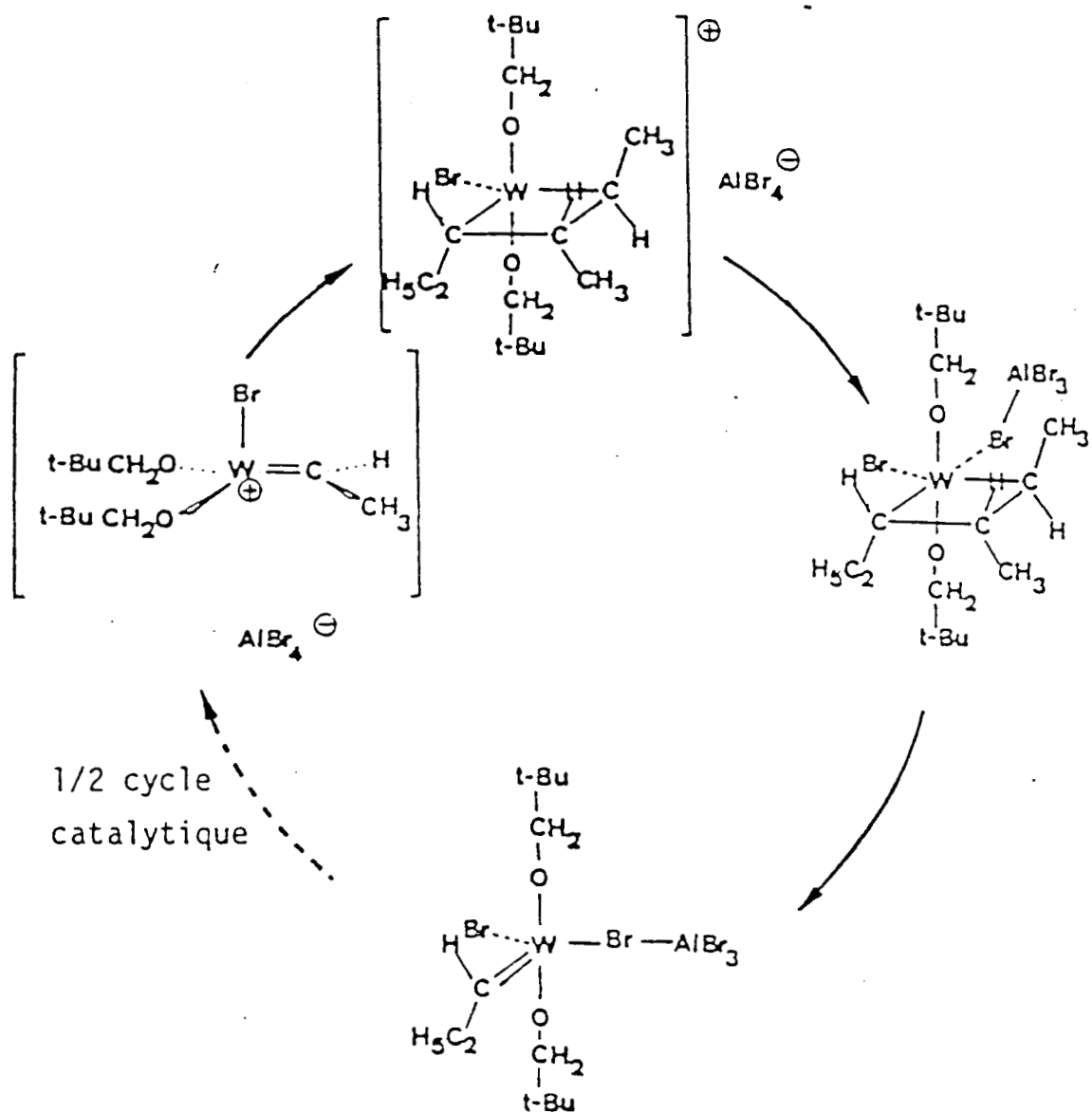
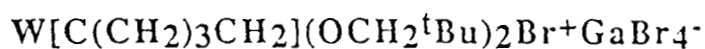
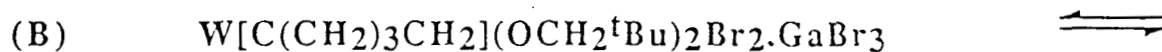
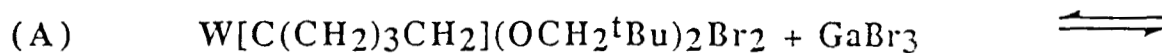


Schéma II - 14 : 1/2 cycle catalytique où l'anion AlBr₄⁻ contribue à l'ouverture du complexe métallacyclobutane intermédiaire formé (dans le deuxième 1/2 cycle interviendrait le métallacarbène D décrit dans le schéma II - 13).

L'espèce analogue a été décrite par J. Kress en utilisant le gallium (113).

2ème exemple :

L'étude du complexe $W[C(CH_2)_3CH_2](OCH_2^tBu)_2Br_2$ (A) et de son complexe d'addition avec $GaBr_3$ (B) a conduit J. Osborn et coll. à proposer comme espèce proche de l'espèce catalytique de la métathèse, l'espèce cationique (114) $W[C(CH_2)_3CH_2](OCH_2^tBu)_2Br^+$ obtenue par dissociation de (B) selon le schéma :



Le métallacyclobutane intermédiaire est de la forme :

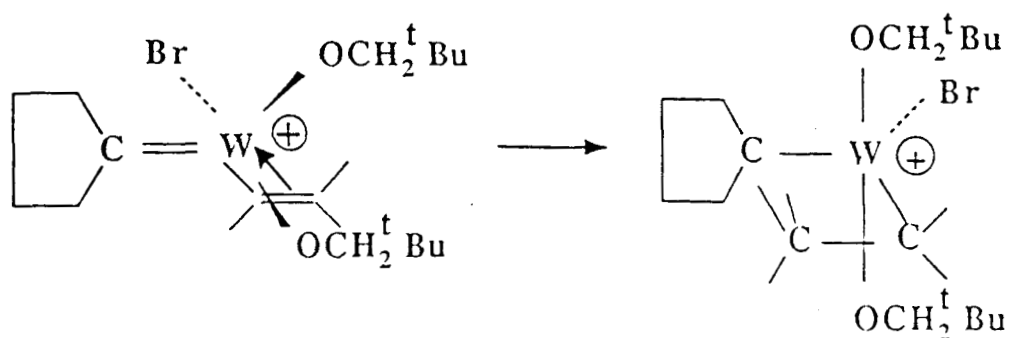


Schéma II - 15

2 -3 -2 Les métallacyclobutanes

A part les composés du titane dont nous avons déjà parlé (111), quelques études avec les complexes du type $Cp_2WCHR_1CHR_2CH_2$ mettent en évidence l'implication des métallacyclobutanes dans la métathèse (115).

De plus la stéréochimie de la réaction peut être expliquée par les interactions entre les substituants de ces intermédiaires métallacyclobutanes (116-119).

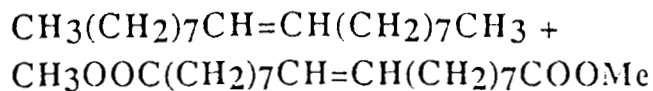
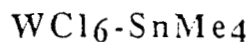
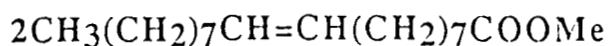
2 -4 Les substrats

En phase homogène, les systèmes catalytiques sont beaucoup moins actifs envers les oléfines terminales ($CH_2=CR_1R_2$) qu'envers les oléfines internes ($R_1R_2C=CR_3R_4$).

Les alcènes cycliques conduisent par ouverture du cycle à des polymères cycliques ou en chaîne.

Les oléfines fonctionnalisées :

La plupart des systèmes catalytiques conventionnels sont empoisonnés par la présence de groupements polaires; ce n'est qu'en 1972 que Boelhouwer et coll. ont développé le premier système capable de produire la métathèse des esters insaturés en phase homogène (120).



2 -5 Applications industrielles

Ces dernières peuvent être classées en trois grands groupes: synthèse de polymères, synthèse d'oléfines et chimie fine.

Nous ne donnerons ici que quelques exemples succincts de ces applications .

Synthèse du néohexène (Société Philips)

Le procédé valorise un produit peu onéreux, le diisobutylène, par réaction avec de l'éthylène sur un catalyseur mixte métathèse-isomérisation en néohexène selon le schéma suivant:

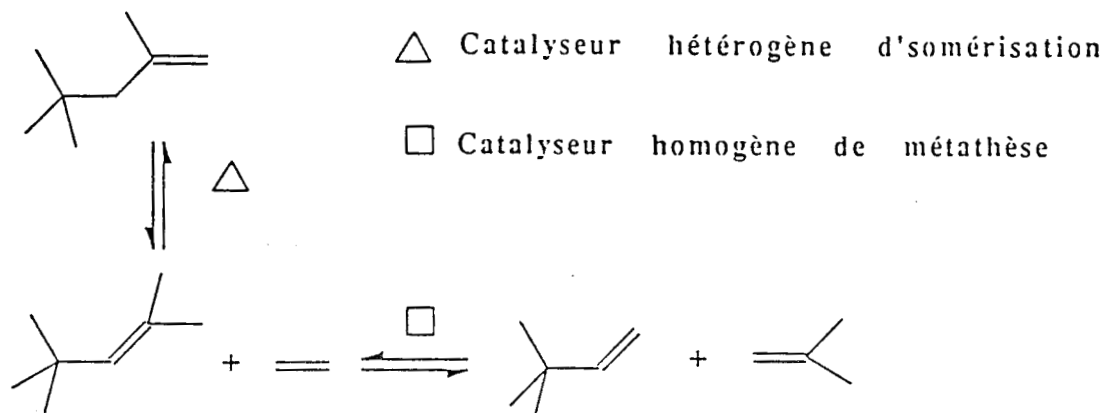
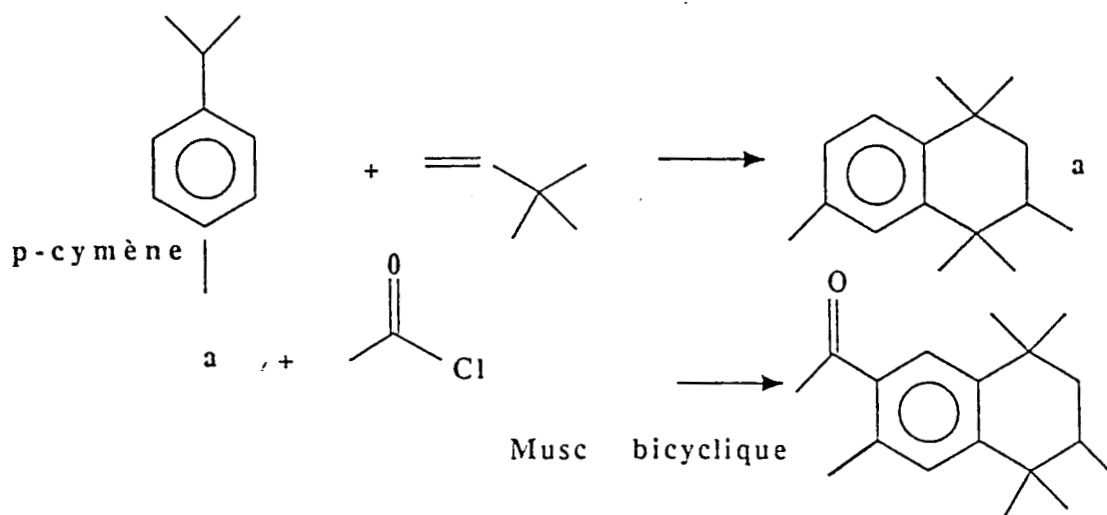


Schéma II - 16

Le néohexène intervient en effet dans la synthèse de muscs bicycliques dans l'industrie des parfums.

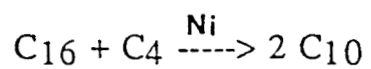
Synthèse du musc bicyclique:Schéma II - 17**Procédé SHOP (Société Shell)**

Ce procédé combine la réaction de métathèse à celle d'oligomérisation et d'isomérisation des alcènes, permettant la conversion de l'éthylène en alcènes terminaux en C₁₀-C₂₀ et en alcènes internes en C₁₁-C₁₄.

a) oligomérisation de l'éthylène en alcènes terminaux à l'aide d'un catalyseur au nickel qui donne accès à un mélange d'alcènes terminaux de longueur de chaîne variable.

b) séparation des fractions légères (< C₈) et lourdes (> C₁₆) et isomérisation en alcènes internes.

c) rectification par métathèse croisée de ces deux fractions réunies, par exemple:



La fraction en C₈-C₁₀ d'alcènes linéaires est utilisée dans la fabrication d'alcools plastifiants et la fraction C₁₂-C₁₆ est utilisée dans la production synthétique de lubrifiants et d'une variété de surfactants.

C - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'espèce catalytique mise en jeu lors de la réaction de métathèse est extrêmement sensible et se dégrade facilement à la moindre trace d'eau ou d'oxygène donnant une coloration bleue très caractéristique. De ce fait toutes les manipulations seront faites sous atmosphère inerte.

a) Réactifs et solvants

Le dichlorométhane (Fluka), le dichloro-1, 2 éthane sont percolés sur alumine basique, portés à reflux pendant plusieurs jours et ensuite distillés sur P_2O_5 .

On dose l'eau dans le solvant par la méthode de Karl Fisher; la teneur en eau ne dépasse pas alors $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Les alcènes (pentène-2, hexène-3) sont déperoxydés sur alumine basique puis distillés sur CaH_2 .

b) Les sels de fond

Ils sont recristallisés dans l'éthanol anhydre, puis séchés sous vide poussé pendant plusieurs semaines avant utilisation.

Les études de polarographie, voltampérométrie cyclique ainsi que les réductions du complexe WCl_6 sont effectuées dans une cellule en verre, (figures II - 4, II - 5) non compartimentée, munie d'une double enveloppe. La réduction de WCl_6 dans CD_2Cl_2 est faite dans une petite cellule adaptée (figure II - 6).

c) Voltampérométrie cyclique

L'appareillage utilisé se compose :

- d'un potentiostat *Tacussel PRT 100* muni d'un tiroir générateur de signaux triangulaires

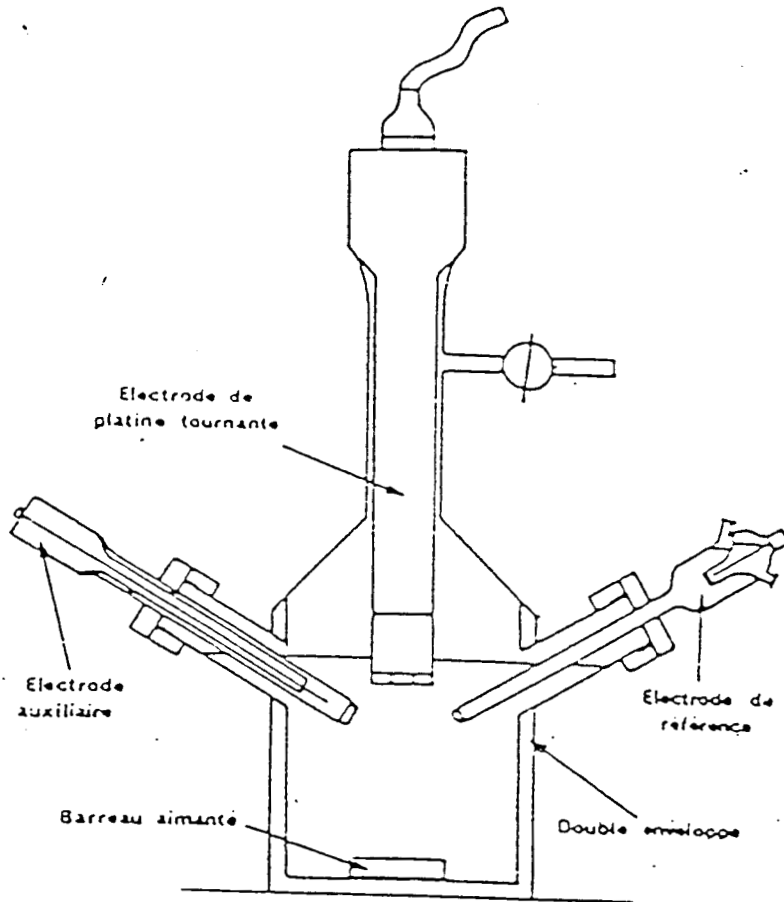


Figure II - 4 : Cellule de polarographie

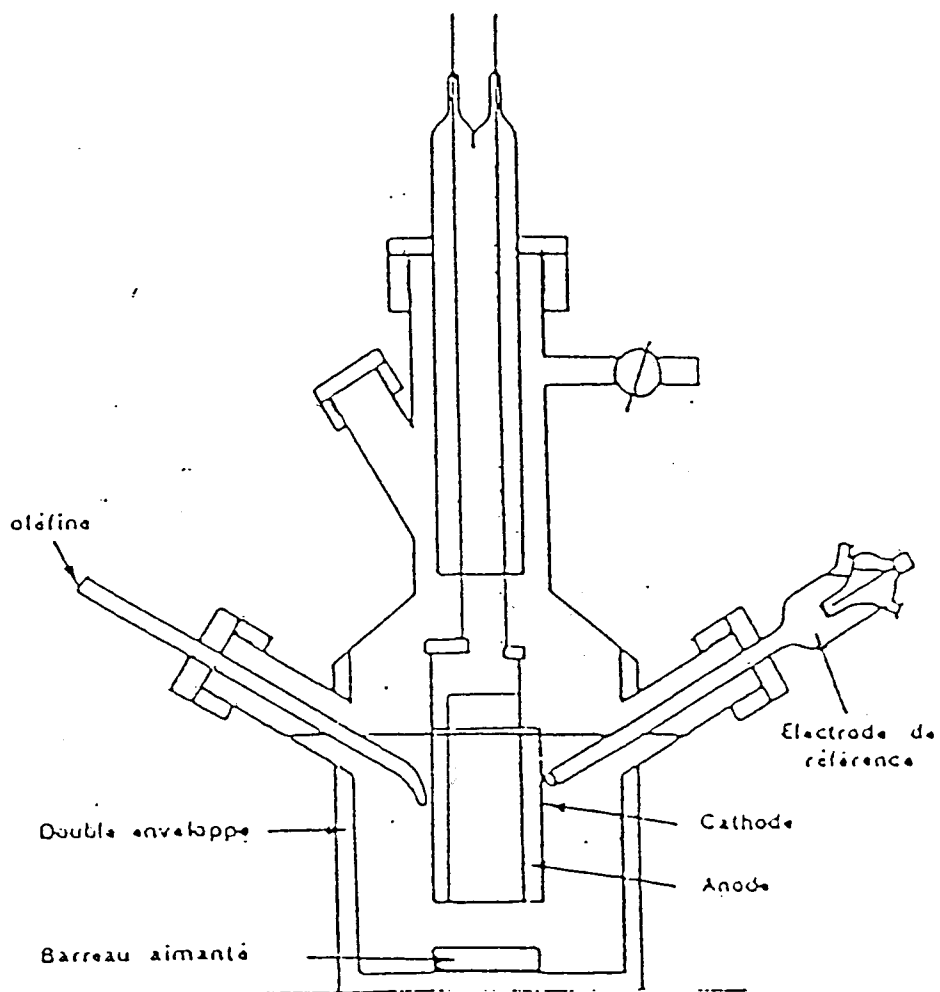


Figure II - 5 : Cellule de coulométrie dans CH_2Cl_2

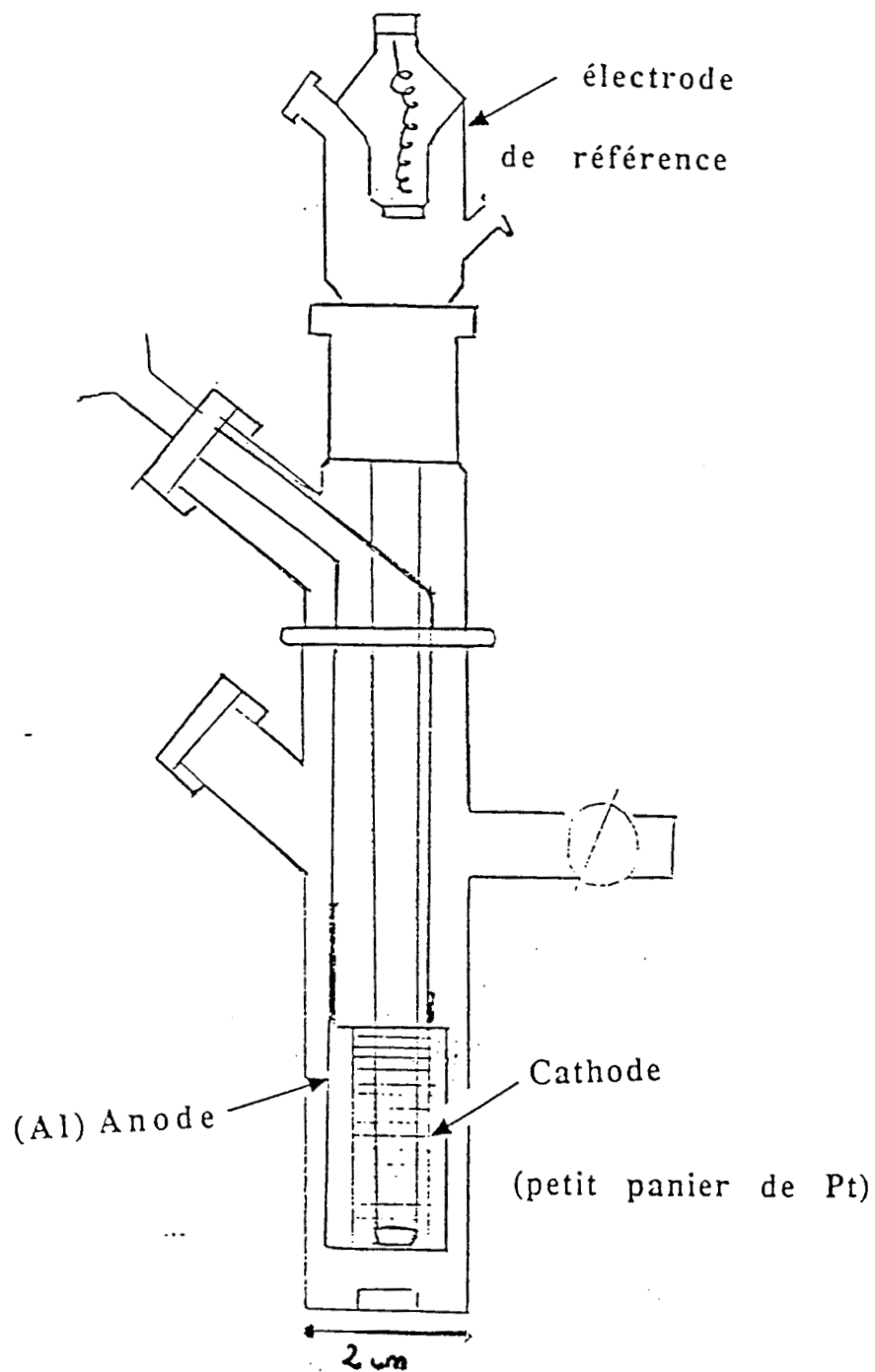


Figure II - 6 Petite cellule de coulométrie

-d'une table traçante *SEFRAM TGM-101* où sont relevés les voltampérogrammes.

-d'un millivoltmètre *Tacussel Aries 20000* qui affiche le potentiel fixé entre l'électrode de référence et la cathode.

d) Réduction à potentiel cathodique imposé

Les réductions s'effectuent à l'aide :

-d'un potentiostat *Tacussel PRT 100* qui permet de fixer le potentiel de la cathode par rapport à l'électrode de référence par l'intermédiaire d'un potentiomètre hélicoïdal.

-d'un coulomètre électronique *Tacussel IG6-N* qui intègre la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

-d'un enregistreur *Tacussel TILOG 101* qui visualise l'intensité en fonction du temps.

-d'un millivoltmètre *Tacussel Aries 20 000*.

e) Les électrodes

L'électrode de référence :

Elle est de type $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, le fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure de tétrabutylammonium (${}^t\text{Bu}_4\text{NCl}$).

Le mélange de solvants utilisé pour la préparation de l'électrode est identique en composition à celui utilisé pour les études électrochimiques.

L'électrode de travail :

En voltampérométrie cyclique, c'est un fil de platine, en réduction à potentiel cathodique imposé, une grille cylindrique de platine (panier), de dimension

hauteur : 25mm ;

diamètre : 20mm.

L'électrode auxiliaire :

En voltampérométrie cyclique, c'est le panier de platine qui joue ce rôle alors qu'en réduction à potentiel cathodique imposé, l'anode est constituée d'un métal de très haute pureté(Al).

D - INFLUENCE DU DEGRE D'OXYDATION DU TUNGSTENE

Il est clair que dans les systèmes catalytiques les plus efficaces en métathèse des oléfines, les métaux de transition, associés à des organoaluminiques, sont à un haut degré d'oxydation.

Il est donc important de pouvoir contrôler le degré d'oxydation du métal en présence dans le système catalytique. C'est en cela que l'électrochimie nous semble être un outil parfaitement adapté.

E - ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE

Nous avons étudié deux systèmes " $WCl_6-CH_2Cl_2$ " et " $WCl_6(-CH_2Cl)_2$ " à la fois par voltampérométrie ou polarographie ainsi que par voltampérométrie cyclique.

1 - Du système " $WCl_6-CH_2Cl_2$ "

Lors d'études préliminaires (121) la polarographie de " $WCl_6-CH_2Cl_2$ " a mis en évidence quatre paliers de réduction correspondant chacun à la perte d'un degré d'oxydation (figure II - 7)

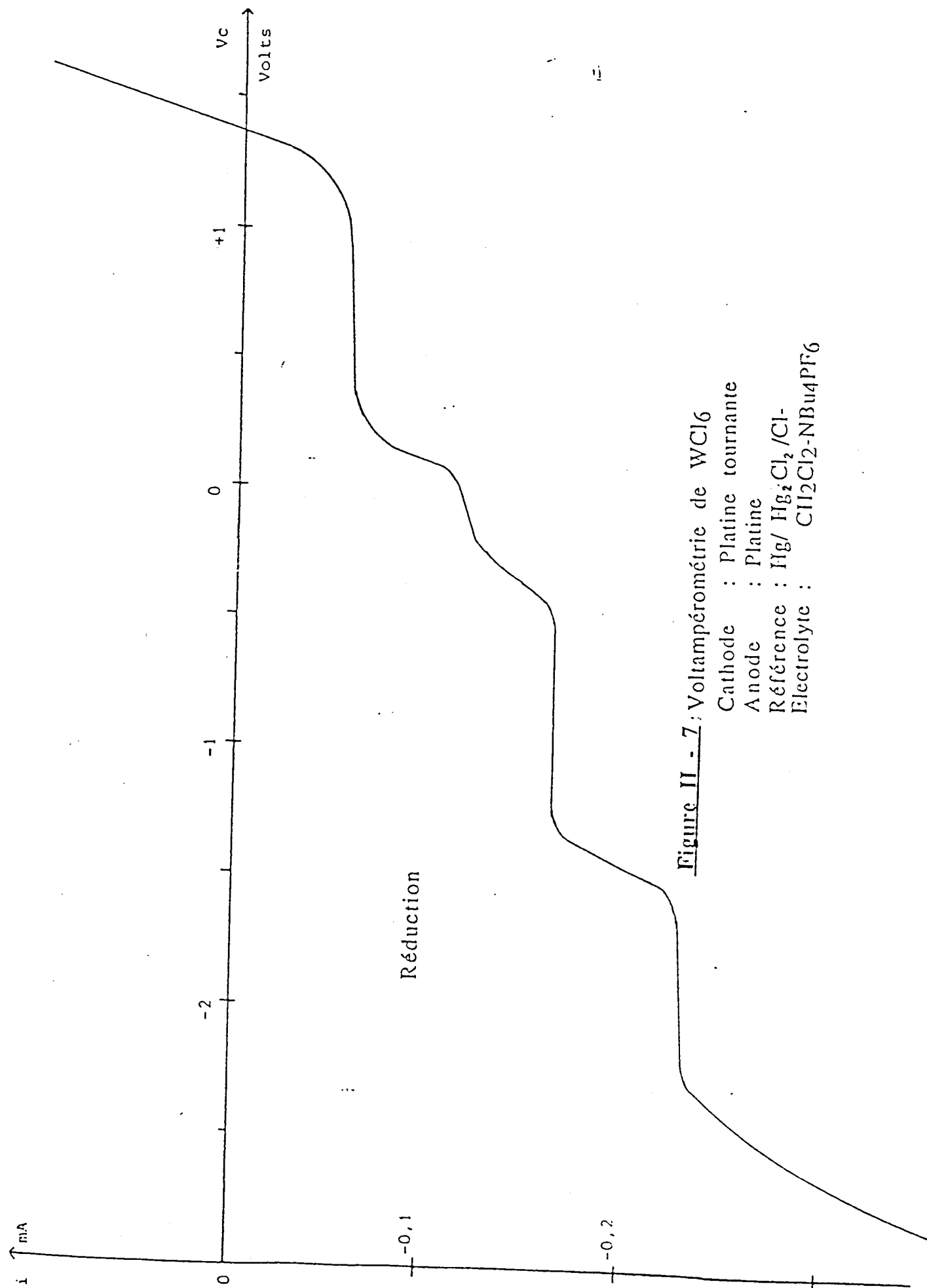


Figure II - 7 : Voltampérométrie de WCl_6
Cathode : Platine tournante
Anode : Platine
Référence : $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$
Electrolyte : $CH_2Cl_2-NBu_4PF_6$

Potentiels de demi-vague :

- 1 $E_{1/2} = +1,28V$ (ECS)
- 2 $E_{1/2} = +0,13V$ (ECS)
- 3 $E_{1/2} = -0,32V$ (ECS)
- 4 $E_{1/2} = -1,48V$ (ECS)

-L'électrode de référence est au calomel, le sel de fond est NBu_4PF_6 .

Le tracé point par point $I=f(E_{el})$, par balayage manuel, nous permet de déterminer quatre vagues de réduction dont les potentiels de demi-vague sont :

- 1 $E_{1/2} = +1,56V$ (ECS)
- 2 $E_{1/2} = +0,94V$ (ECS)
- 3 $E_{1/2} = -0,01V$ (ECS)
- 4 $E_{1/2} = -1,34V$ (ECS)

- Etude menée sans sel de fond

Ces résultats s'avèrent confirmés par voltampérométrie cyclique puisque quatre pics cathodiques apparaissent respectivement à :

- (E_p)₁ = +1,66V
- (E_p)₂ = +1,06V (figure II -8)
- (E_p)₃ = +0,36V
- (E_p)₄ = -1,34V

Lorsqu'on opère en milieu $CH_2Cl_2-NBu_4ClO_4$ ($5 \cdot 10^{-2}M$) dans le domaine d'électroactivité (-2,5V, +2,5V) du solvant avec une électrode d'argent comme référence, l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire étant en platine.

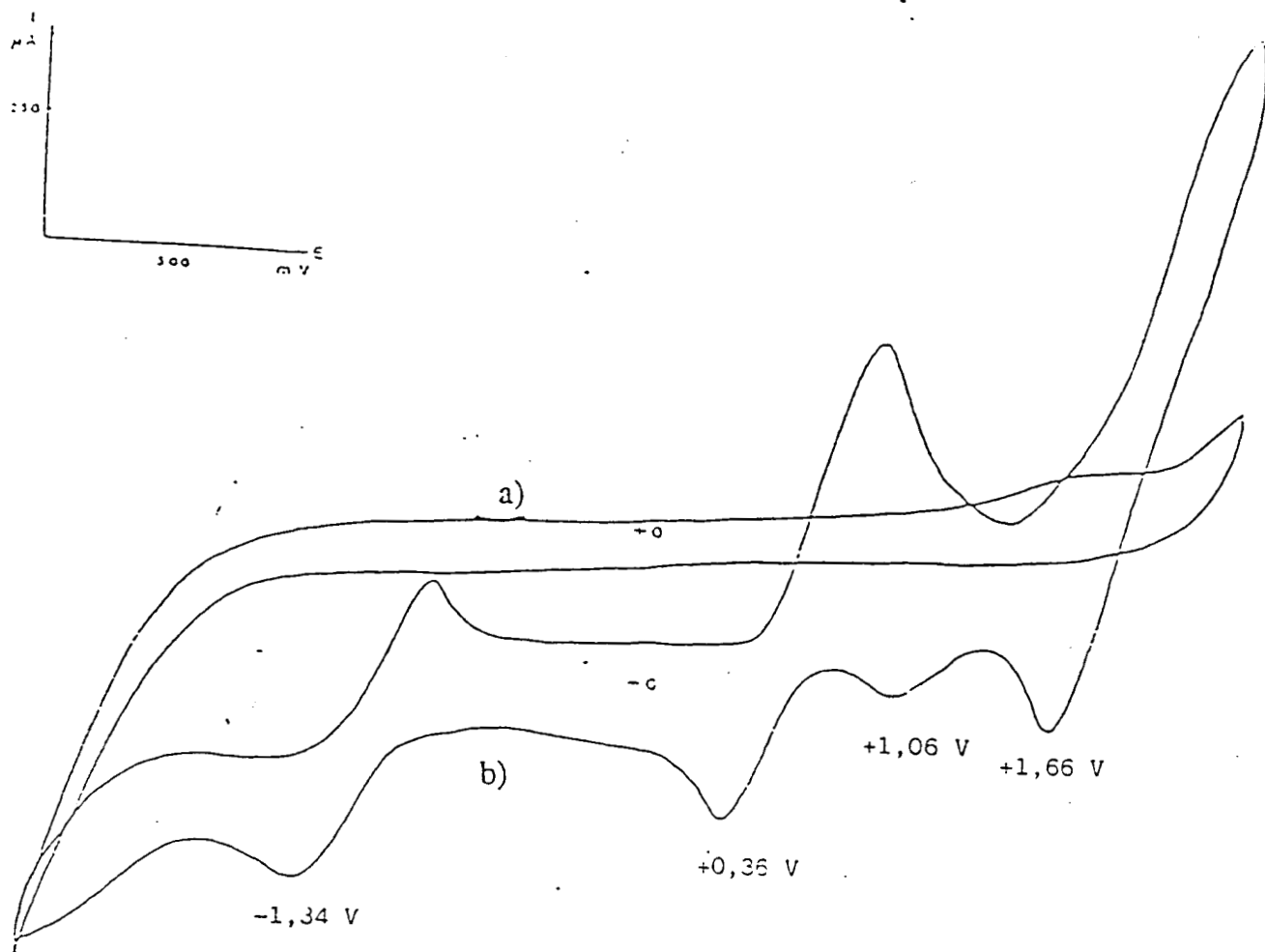


Figure II - 8 Voltammétrie cyclique de WCl_6 dans $CH_2Cl_2 + NBu_4ClO_4$ ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)

$V=0,4 \text{ V: S}^{-1}$

a) CH_2Cl_2 seul

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

Réf: (Ag/AgCl/Cl⁻)

2 - Du système $WCl_6-(-CH_2Cl)_2$

La voltampérométrie cyclique de WCl_6 dans $ClCH_2CH_2Cl$ en présence de NBu_4ClO_4 ($10^{-1}M$) dans la zone d'électroactivité du solvant met en évidence quatre vagues de réduction donc les valeurs des pics cathodiques sont :

$$\begin{aligned} (Ep)1 &= +1,8V \\ (Ep)2 &= +0,3V && \text{(Figure II - 9)} \\ (Ep)3 &= -0,6V \\ (Ep)4 &= -1,3V \end{aligned}$$

Valeurs qui avaient déjà été avancées lors d'une étude voltampérométrique $I=f(E_{el})$ relative à la microélectrolyse (polarographie) de WCl_6 dans le dichloro-1,2 éthane en présence de tétrabutylammonium (figure II - 10).

F - ELECTROREDUCTIONS ET CATALYSES

1 - A l'aide du couple " $WCl_6-CH_2Cl_2$ "

Nous avons réalisé la coulométrie à divers potentiels cathodiques imposés $+1,5V$, $+0,9V$, $+0,3V$ correspondant respectivement au premier, deuxième et troisième palier de réduction de WCl_6 .

1 - 1 - Electroréduction

Les coulométries à potentiel cathodique imposé ont été effectuées dans une cellule en verre non compartimentée refroidie en permanence par un courant d'eau afin d'obtenir une solution limpide et très peu de dépôt sur les électrodes. La cathode est une grille cylindrique en platine,

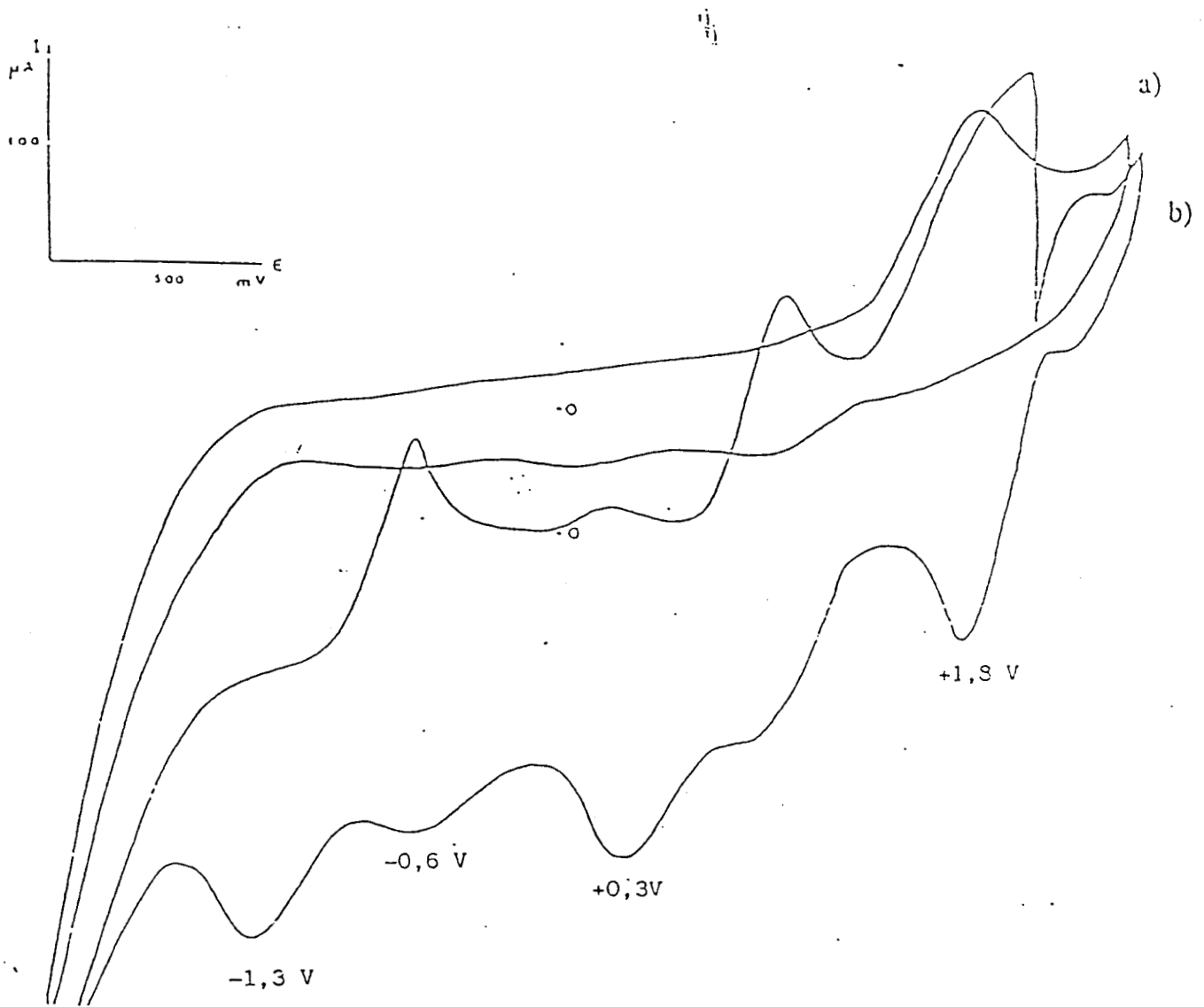


Figure II - 9 Voltammétrie cyclique de WCl_6 dans $(-CH_2Cl)_2 + NBu_4ClO_4$ ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)
 $V=0,4 \text{ V: S}^{-1}$
 a) $(-CH_2Cl)_2$
 b) WCl_6 ($C=10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$)
 Réf: (Ag/AgCl/Cl-)

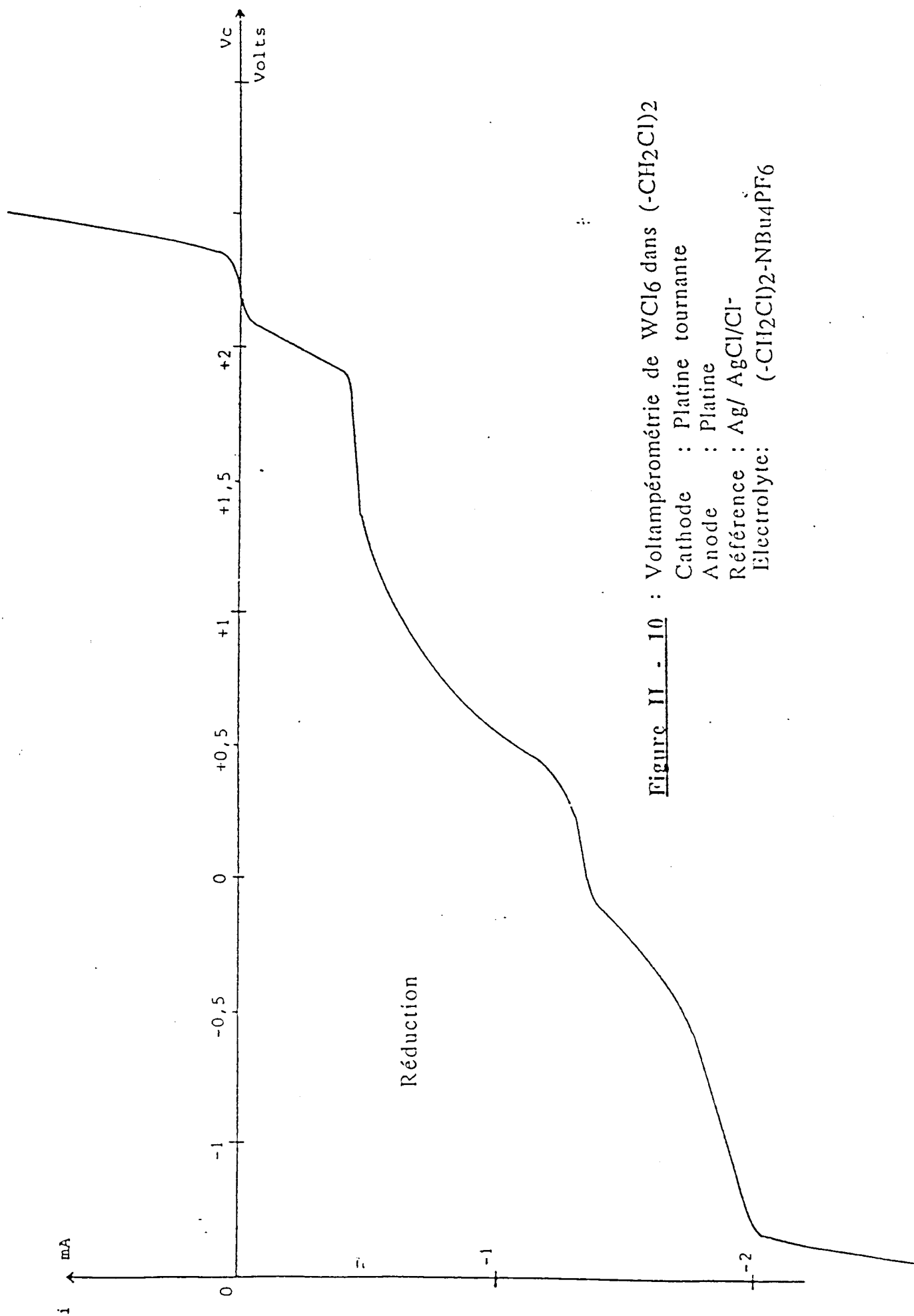


Figure II - 10 : Voltampérométrie de WCl_6 dans $(-CH_2Cl)_2$

Cathode : Platine tournante

Anode : Platine

Référence : Ag/ AgCl/Cl⁻

Electrolyte: $(-CH_2Cl)_2-NBu_4PF_6$

l'anode soluble, est une feuille d'aluminium de même forme géométrique, la référence une électrode d'argent (Ag/AgCl/Cl⁻).

De ces électrolyses sous courant d'azote, sans sel de fond, il ressort que seules, celles qui correspondent au premier palier de réduction, conduisent à des entités performantes en métathèse du pentène-2. Le degré d'oxydation du tungstène a une influence déterminante sur la qualité du système catalysant la métathèse de l'oléfine.

Tableau II - 3 : Influence du potentiel cathodique imposé V_c

	V_c (mV) réf:Ag/Cl/Cl ⁻	Sélectivité (%)	Activité (h ⁻¹)
WVI-->WV	+1500	97,6	10000
WV-->WIV	+900	45,0	2100
WIV-->WIII	+300		0

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

Conditions expérimentales :

- [oléfine/WCl₆]₀ = 100
- précurseur catalytique : [WCl₆] = 10⁻²M, 112mg (310⁻⁴mole) dans 30ml de dichlorométhane.

Pour avoir des résultats reproductibles nous avons été amenés à :

- Sublimier WCl₆ sous vide poussé et distiller CH₂Cl₂ sous azote juste avant leur utilisation.

- Effectuer les manipulations à une température inférieure à la température ambiante.

- Le potentiel initial d'équilibre de la solution est égal à +1,98V.

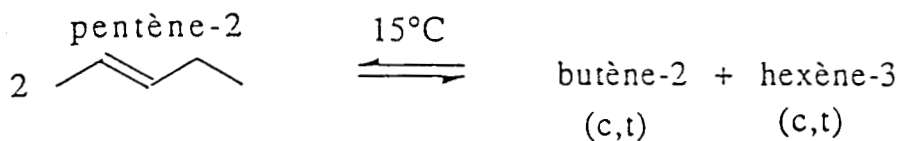
Durant la coulométrie sur le premier palier de réduction ($V_c=1500\text{mV}$, Ag, AgCl,Cl^-) l'intensité du courant passe par un maximum (22mA) avant d'avoisiner zéro en un quart d'heure (Figure II - 11).

- Pendant l'électroréduction, la solution évolue du rouge vin au jaune orangé lumineux, donnée qualitative non négligeable (la moindre trace d' O_2 fait virer la solution du jaune au bleu).

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

- de la perte de masse anodique $m=4,8\text{mg}$
- de la quantité initiale de WCl_6 (0,3mmoles).

1 - 2 - Electrocatalyse



La réaction organique s'effectue après électroréduction et retrait des électrodes (Pt,Al). La métathèse a lieu dès l'addition d'un mélange équimoléculaire pentène-2- étalon interne (hexane). Après avoir viré au noir la solution évolue lentement vers un marron jaunâtre.

Nous suivons l'évolution de la métathèse par CPV (prélèvement périodique d'échantillons dans la phase liquide).

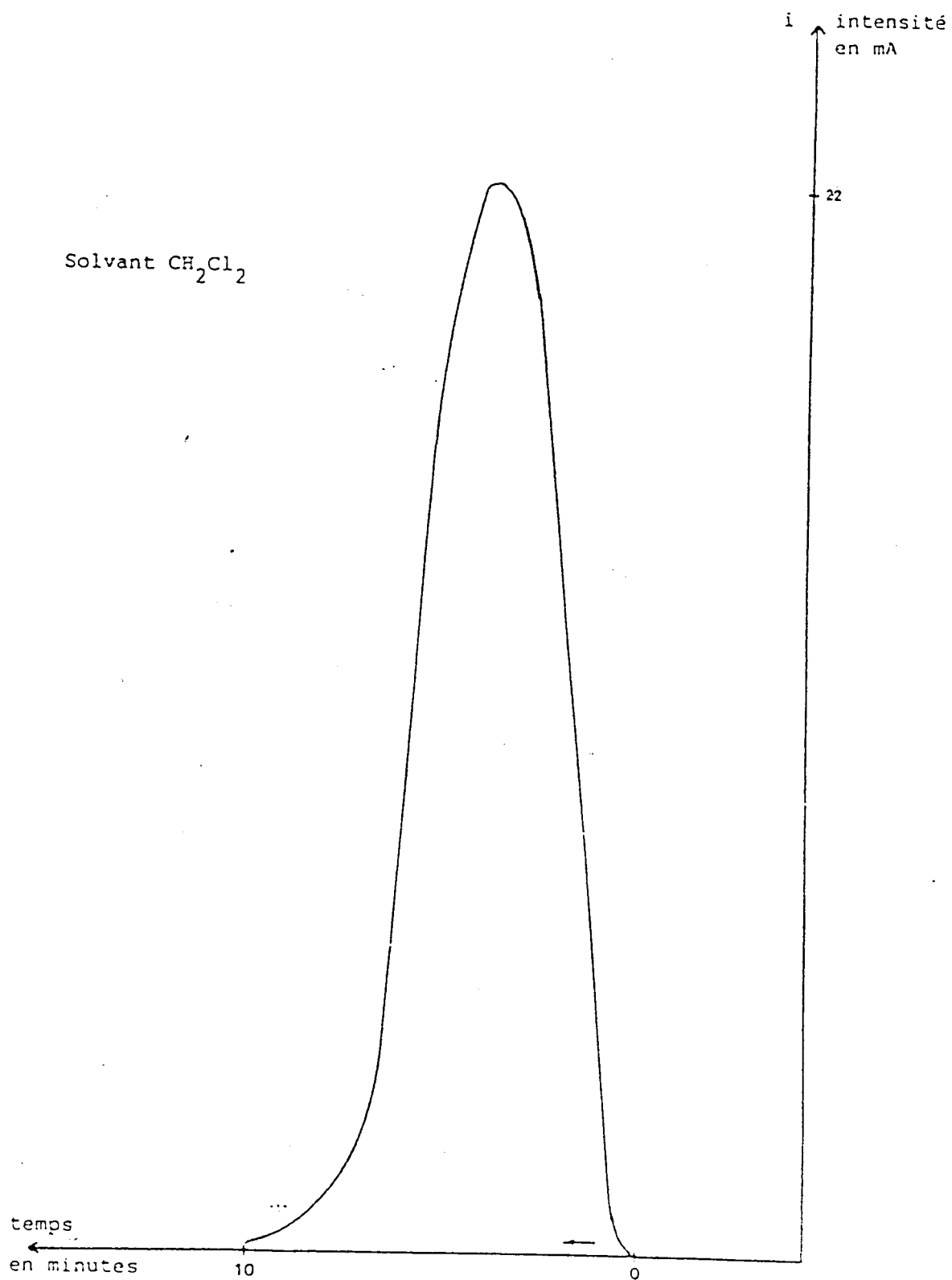


Figure II - 11 Courbe de réduction de WCl_6 dans CH_2Cl_2

Tableau II - 4: Métathèse du pentène-2 après coulométrie de WCl_6 sur le premier palier de réduction

temps (mn)	TTG(%°)	TTU(%°)	S(%)
0,4	43	42	97,6
2	51,8	46,6	90
8	53,8	47	88

Conditions expérimentales

- $[WCl_6]_{initial} = 10^{-2}M$, 112mg
- $[oléfine]_0 = 1M$, soit 2,1g (3,25ml)
- $[CH_2Cl_2]$ 30ml

2 - Système " $WCl_6-(-CH_2Cl)_2$ "

La méthode d'investigation est similaire à celle décrite pour le système " $WCl_6-CH_2Cl_2$ ".

2 - 1 - *Electroréduction*

Avec le dichloro-1,2 éthane seule la réduction sur le premier palier fournit une solution électrocatalytique.

La coulométrie a donc été effectuée au potentiel cathodique imposé de +1,8V (Ag/AgCl/Cl-) sans sel de fond. Le potentiel d'équilibre est égal à +2V, l'intensité maximale à 30mA.

La quantité d'électricité consommée est de 10Cb soit un rendement électrochimique par rapport à WCl_6 de 28% et 22% par rapport à l'aluminium.

2 - 2 - Electrocatalyse

Après réduction on ajoute à la solution le mélange pentène-2-hexane et l'on suit l'évolution de la métathèse par CPV.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour le système " $WCl_6-CH_2Cl_2$ ".

Tableau II - 5 : Métathèse du pentène-2 dans $(-CH_2Cl_2)_2$
après électroréduction de WCl_6 sur le 1^{er} palier.

temps (mn)	TTG(%)	TTU(%°)	S(%)	Activité (h-1)
3	20	6	30	120
30	64	30	50	-----
55	68	32	50	-----

Conditions expérimentales :

- $[WCl_6]_{initiale} = 10^{-2}M$
- $[oléfine]_{initiale} = 1M$
- $[CH_2Cl_2] = 30ml$
- $[Oléfine/WCl_6]_0 = 100$



3 - Bilan

Si l'on compare ces deux systèmes on constate que seul le système "WCl₆/CH₂Cl₂/Al/e⁻" fournit des espèces électrogénérées actives en métathèse des oléfines.

En effet la disproportion du pentène-2 avec le système "WCl₆/(CH₂Cl)₂/Al/e⁻" s'avère décevante car peu rapide et peu sélective.

Les espèces électrogénérées à base de WCl₆ doivent être à un haut degré d'oxydation pour être efficaces en métathèse du pentène-2.

Cela est vrai pour les deux systèmes. En effet des réactions parasites affectent la sélectivité de la métathèse lorsque le tungstène est à un degré inférieur à 5.

Lorsque nous nous plaçons dans les conditions les meilleures, il apparait une consommation surstoéchiométrique de l'anode soluble en aluminium.

La réaction est rapide et très sélective (absence d'isomérisation). Comme l'indiquent certains travaux de Basset et coll. (123), le pentène-2 trans donne préférentiellement des oléfines trans (t/c = 1,25) et le cis majoritairement des insaturés cis (t/c = 0,73).

Il est à noter que "WCl₆/Al/e⁻/CH₂Cl₂" est actif en métathèse des α oléfines.

Ce système permet la transformation de plusieurs charges d'alcènes sans perte notable d'activité.

De plus, la génération in situ du précurseur catalytique est très intéressante car, tout en étant d'usage facile, elle permet d'obtenir une activité supérieure à celle des systèmes chimiques traditionnels.



G - ETUDE DES ESPECES ACTIVES DANS LA SOLUTION ELECTROREDUITE

1 - Présence d'alkylaluminiums et donc d'acides de Lewis

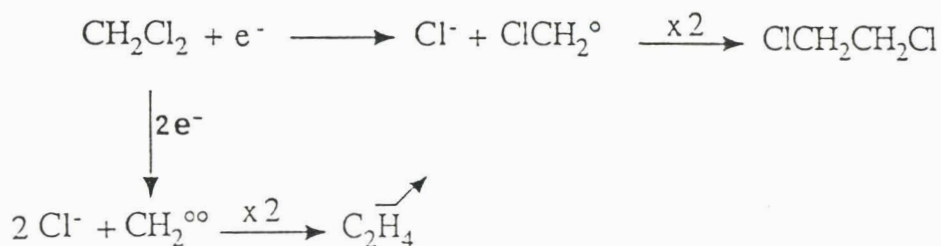
Nous pouvons affirmer que des alkylaluminiums tels que $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{Cl}$ et $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ sont synthétisés au cours de l'électroréduction dans respectivement CH_2Cl_2 et $(-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ car nous avons décelé :

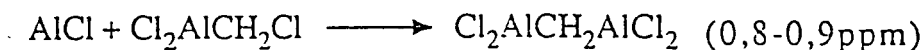
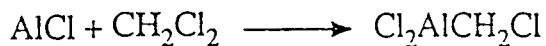
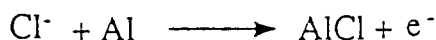
- du $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ par R.M.N. ^1H (0,8-0,9ppm).

Ceci est confirmé par comparaison avec le spectre RMN d'un véritable échantillon préparé selon le mode opératoire de Mottus et Ort. (124).

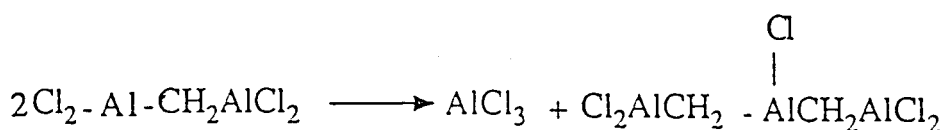
Il s'agit d'une électrolyse à potentiel régulé d'une solution composée d'eau (1mmole), de AlCl_3 (1mmole) et de CH_2Cl_2 .

Cathode



Anode

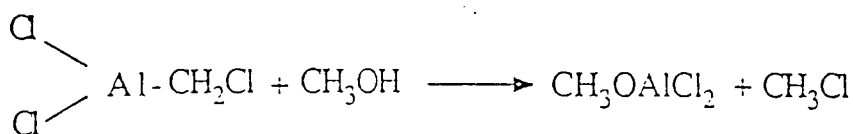
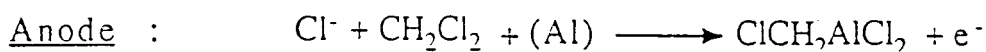
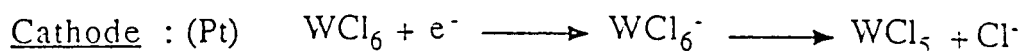
En fin d'électrolyse nous pouvons observer la dimérisation suivante :

Schéma II - 18

Nous formons par ce mécanisme :

- du dichloro-1,2 éthane susceptible de réagir suivant un mécanisme similaire pour donner un alkyle électrochimique ou un nouveau solvant chloré.

- du CH_3Cl par action de méthane ou d'eau sur la solution issue du système $\text{Pt/WCl}_6/\text{e}^-/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Al}$ et du $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ après méthanolyse avec le système $\text{Pt/WCl}_6/\text{e}^-/(-\text{CH}_2\text{Cl})_2/\text{Al}$.

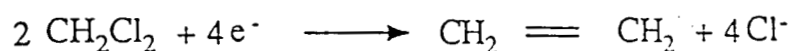
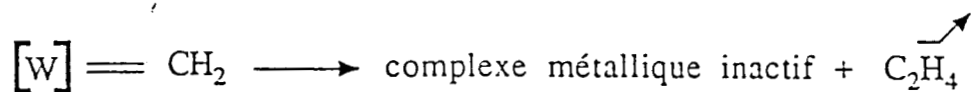
Schéma II - 19

2 - Existence d'un métallacarbène instable

2 - 1 - Produits de dégradation dans CH_2Cl_2 et $(-\text{CH}_2\text{Cl})_2$

Durant l'électroréduction à potentiel imposé de WCl_6 dans CH_2Cl_2 ou $(-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ nous détectons par CPV de l'éthylène, de façon non proportionnelle à la quantité d'électricité consommée.

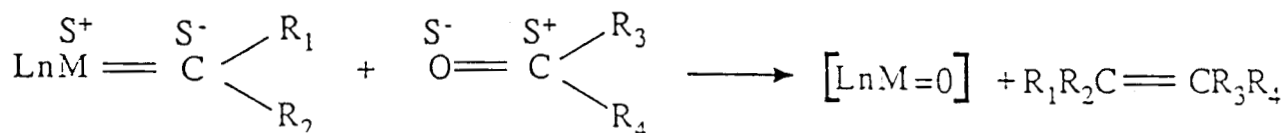
Il semblerait donc, comme certains résultats le soulignent par ailleurs (125, 126), que l'éthylène provienne de la décomposition d'espèce du type $\text{LnM}=\text{CH}_2$ et non de la coulométrie.



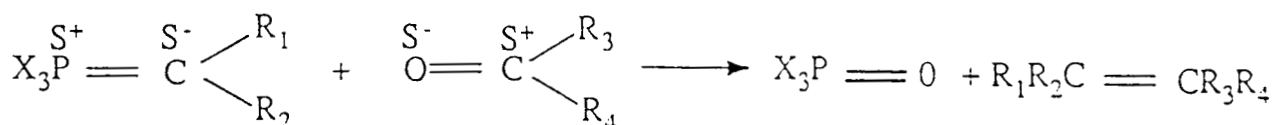
2 - 2 - Réaction de Wittig en présence de Benzaldéhyde

La réactivité des composés alkyldènes des métaux des premières colonnes des séries de transition présente des analogies importantes avec celles des ylures du phosphore (127).

Complexe alkyldène



Réaction de Wittig



Ainsi, le carbone carbénique de ces complexes possède un caractère nucléophile, et réagit avec la fonction carbonyle pour conduire à la formation d'une double liaison carbone-carbone de la même manière que lors de la réaction de Wittig.

On peut citer, comme exemple, le métallacarbène $\text{Np}_3\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})$ (synthétisé par Schrock) qui réagit à température ambiante avec une série de molécules contenant la fonction carbonyle pour former les oléfines correspondantes (127).

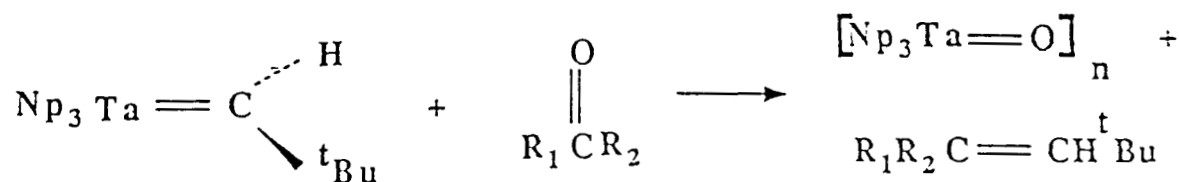
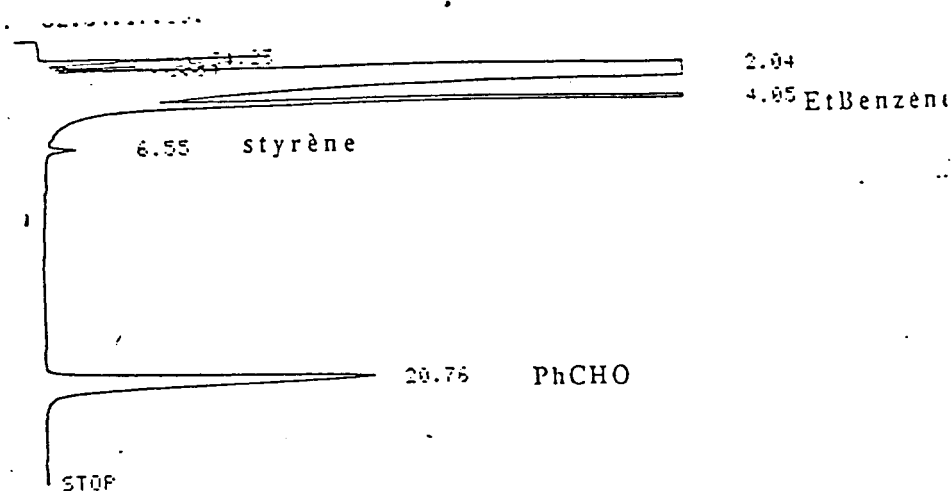


Schéma II - 2I

. Du styrène (9,5%, 3h) et de l'éthylène, des traces de méthylstyrène (phase liquide) et du butène (phase gaz) se forment respectivement dans le CH_2Cl_2 et $(-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ après ajout de benzaldéhyde.

Figure II - 12 : Formation de styrène après ajout de benzaldéhyde à la solution électroréduite dans CH_2Cl_2 (suivi par CPV).

Le styrène est formé en quantité très faible (Rdt=2,3 %)



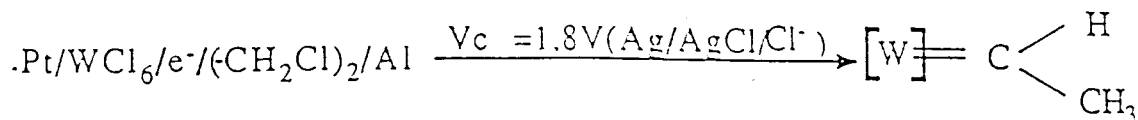
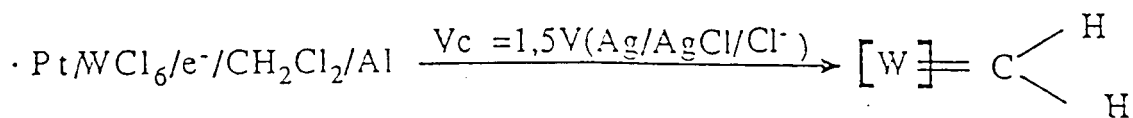
Colonne SE 30 10%

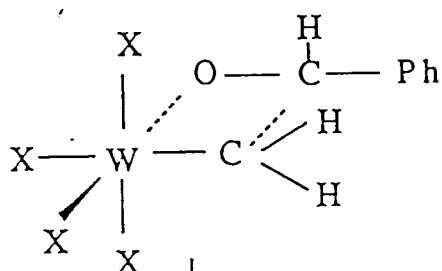
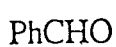
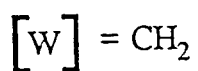
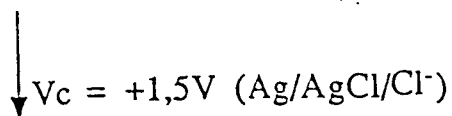
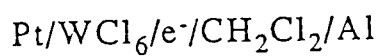
$T^\circ\text{C}(\text{four})=120^\circ\text{C}$, $T^\circ\text{C}(\text{injecteur})=120^\circ\text{C}$,

$T^\circ\text{C}(\text{détecteur})=180^\circ\text{C}$, $\text{PN}_2=1,5\text{bar}$;

étalon interne = Ethylbenzène

Ces résultats nous portent à croire, si on se réfère aux données précédentes, que nous sommes bien en présence d'espèces actives instables du type alkylidène :





* Métallaoxoéthane

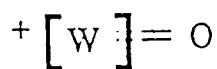
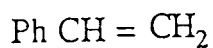
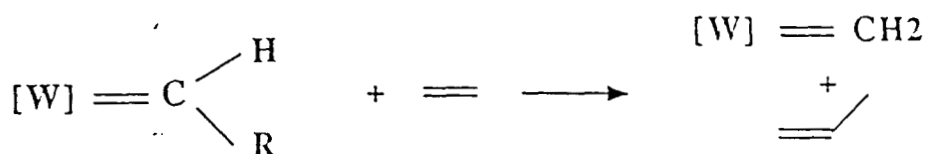


Schéma II - 22

*intermédiaire également proposé dans la formation initiale (128, 129) de complexes alkylidènes en métathèse des oléfines à partir des composés oxométalliques et dans l'oxygénation des oléfines et désoxygénation des aldéhydes et cétones pour donner des alcènes(38, 130).

2 - 3 - Analyse des produits de métathèse

L'adjonction d'éthylène à la solution d'hexachlorure de tungstène électroréduite dans le dichloro-1,2 éthane permet la détection de propylène.



Au début de l'électrocatalyse du pentène-2 dans le dichlorométhane nous détectons par CPV deux produits primaires qui sont le propène et le butène-1, ces intermédiaires n'étant visibles, en faible quantité, qu'un début de réaction.

Les électrométathèses effectuées dans le dichlorométhane CD_2Cl_2 ont donné des intermédiaires totalement deutérés (dosage CPV-SM. Figure II - 12)(121, 122).

Le solvant semble donc avoir un rôle important dans la formation des précurseurs catalytiques.

Compte tenu de tous ces résultats, nous pensons que dans CH_2Cl_2 et $(-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ l'espèce active est un métallacarbène initiateur.

Il est clair que le solvant intervient dans l'électrosynthèse du précurseur catalytique. Enfin la détection d'alkylaluminiums nous permet une approche plus complète de la réaction.

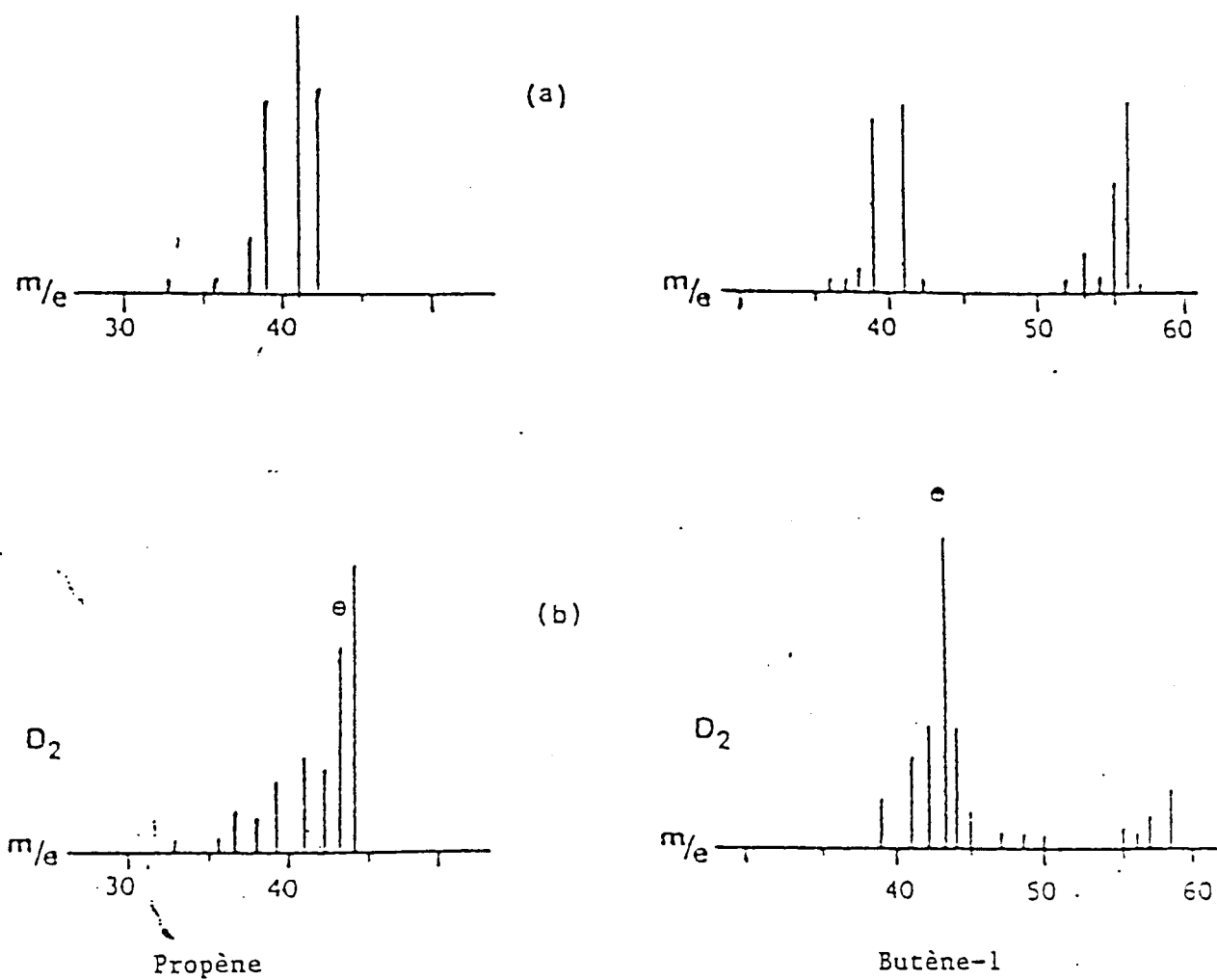
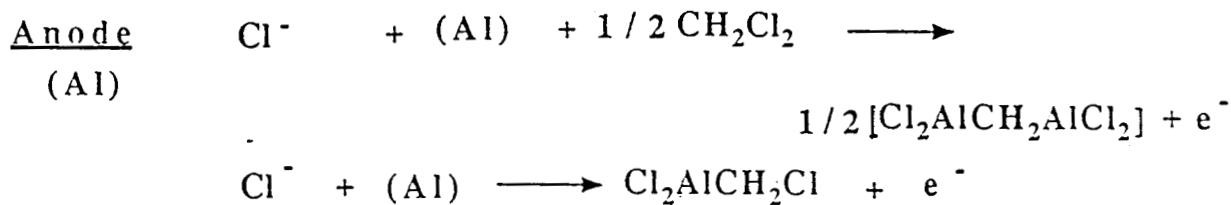


Figure II - 13 : Spectre de masse du propène (gauche) et du butène-1 (droite) durant l'étape initiale de la métathèse dans CH_2Cl_2 (a) et CD_2Cl_2 (b).

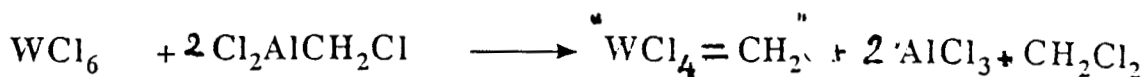
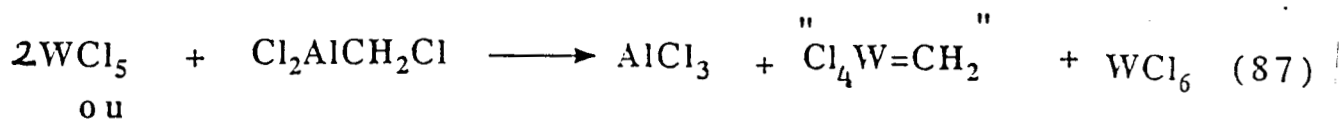
3 - Proposition de mécanisme dans CH_2Cl_2 et $(-\text{CH}_2\text{Cl})_2$

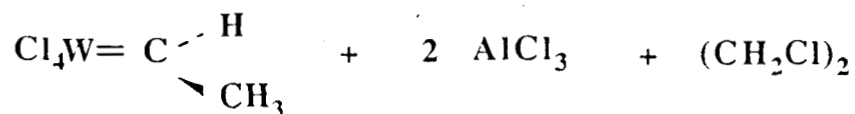
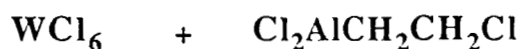
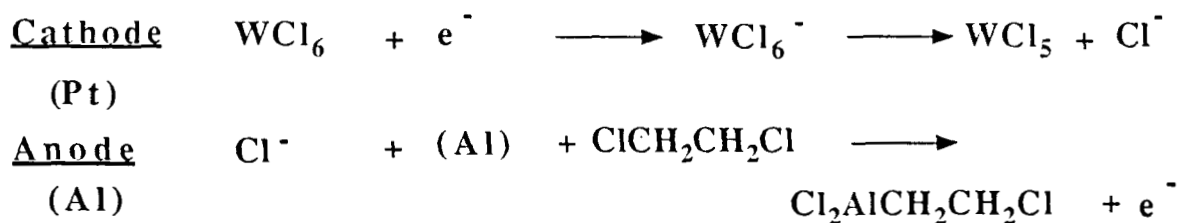
Il est possible de générer les entités carbéniques $[\text{W}]=\text{CH}_2$ et $[\text{W}]=\text{CHCH}_3$ selon le processus suivant :

Dans CH_2Cl_2



Le dialuminique est moins réactif que le mono (121,122) on a donc:





4 - Confirmation du mécanisme dans CH_2Cl_2

Pour vérifier notre proposition de mécanisme il nous a semblé indispensable d'essayer d'identifier spectroscopiquement l'espèce active.

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de décrire les diverses études visant à déterminer la structure du métallacarbène proposé.

4. 1. Observation de l'espèce active par spectroscopie RMN

Les déplacements chimiques des hydrogènes en position α apparaissent en général à champs faibles en résonance magnétique du

proton (RMN ^1H). En résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C) tous les carbones carbéniques des complexes alkylidènes possèdent également des déplacements chimiques à champs faibles (tableau II - 6).

Tableau II -6 : Déplacements chimiques (δ /TMS) des carbones et protons carbéniques en RMN ^{13}C et ^1H pour quelques complexes alkylidènes.

Complexes	^{13}C (ppm) M=C	^1H (ppm) M=C H	Références
Ti(CH ₂)CpEt ₃	298,7	12,04	131
Ta(CH ₂)Cp ₂ Me	228	10,22	132
W(CH ^t Bu)(C ^t Bu)Np(PMe ₃) ₂	286	9,15	20
W(CH ^t Bu)(ONp) ₂ Br ₂	298,7	11,17	40
[W(CH ₂)Cp(CO) ₂ PPh ₃] ⁺	303,6	14,2 -16	133
W(CPh) ₂ (CO) ₅	358,3		106
Mn(CMe) ₂ Cp(CO) ₂	372,75		135
Re(CH ^t Bu)(NBu) ₂ Np	262,2	11,95	136
[Re(CH ₂)Cp(NO)PPh ₃] ⁺	290,3	15,65-15,48	147
[Fe(CHMe)Cp(CO)PPh ₃] ⁺	380	17,94	141

4 - 1 - 1 Après essai d'isolation de l'espèce active

Ceci s'avérait extrêmement délicat s'agissant d'une espèce réputée instable.

Diverses méthodes ont été utilisées :

- 1)- Précipitation à froid du complexe carbénique avec élimination des alkylaluminiums formés.
- 2)- Evaporation de la solution de dichlorométhane et extraction au pentane dans lequel le complexe semble soluble.

Remarque:

Nous avons effectué un test catalytique sur le composé obtenu après extraction. On atteint l'équilibre pentène -2 \rightleftharpoons butène-2 + hexène -3 au bout de 15h...

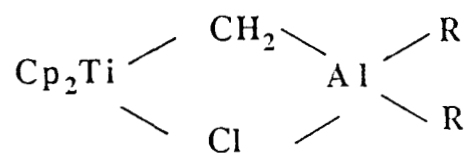
Il est à noter que le rapport (butène-2 Trans)/(butène-2 Cis) = 0,33 est différent de celui obtenu lors de la métathèse après simple évaporation de la solution électroréduite (dans ce cas le rapport est égal à 1,2). Ceci prouve bien que la quantité d'AlCl₃ en présence est différente (40).

Les spectres de RMN ¹³C et ¹H obtenus à partir de ces solutions ne nous ont pas permis de mettre en évidence la présence de [W]=CH₂.

Dans la plupart des cas seuls les pics correspondant aux alkylaluminiums apparaissent entre 0,1ppm et 0,6 ppm.

Il à noter cependant que nous avons obtenu, après extraction au dichlorométhane, un composé orange, dont le spectre en proton et ¹³C donne des pics respectivement à 8,9ppm et 176,26 ppm.(Figures II - 14,15).

Ces déplacements chimiques pourraient correspondre à des protons méthyléniques appartenant à une structure pontée du genre de celles décrites par Tebbe dans les complexes du titane :



$$^1\text{H } \delta = 8,49 \text{ ppm}$$

$$^{13}\text{C } \delta = 188\text{ppm}$$

Figure II - 14 Spectre ¹H du composé obtenu après extraction au dichlorométhane

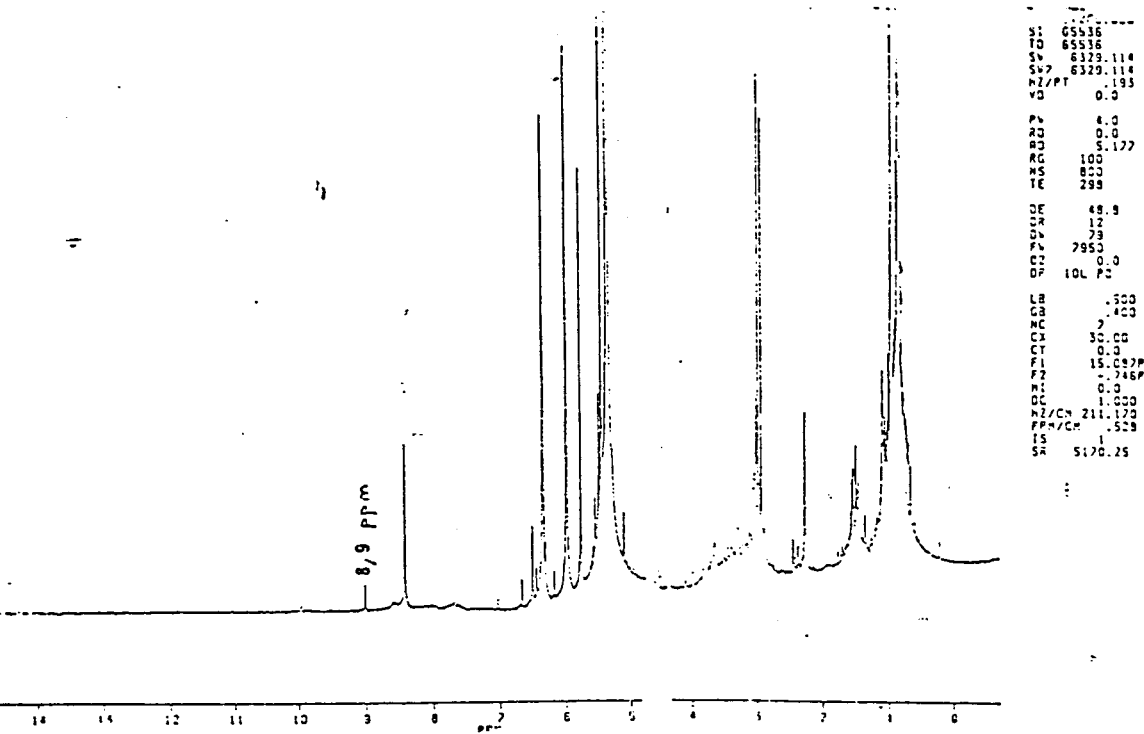
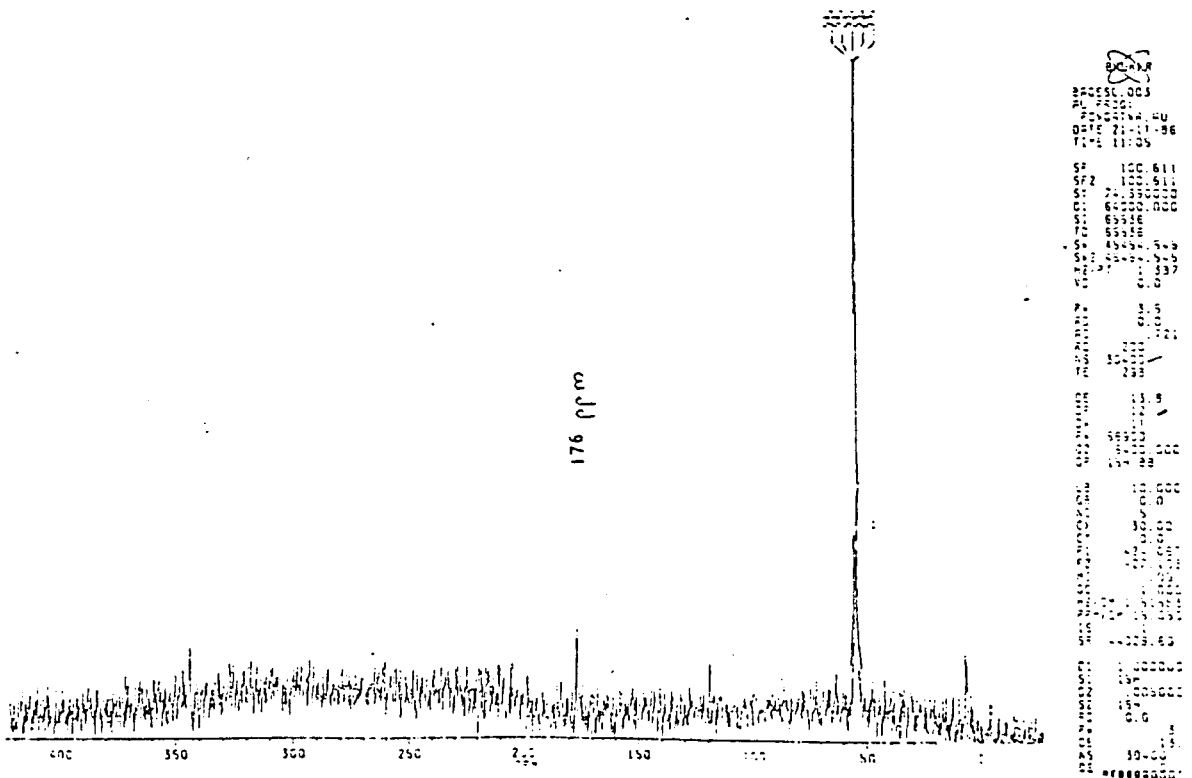


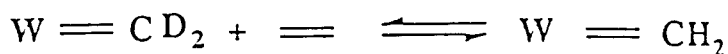
Figure II -15 Spectre ¹³C du même composé



4 -1 2 Directement dans CD₂Cl₂

Nous avons effectué l'électroréduction directement dans le solvant deutéré CD₂Cl₂ pour éviter toute manipulation susceptible de détruire l'espèce active; pour cela nous avons fabriqué une petite cellule électrochimique (figure II- 3, p 83) permettant de travailler avec une faible quantité de solvant.

Un bullage d'éthylène permet l'échange isotopique nécessaire à l'étude RMN.



Dans un premier temps nous avons effectué l'électroréduction à température ambiante puis à -30°C (la solution étant réchauffée à -10°C durant le bullage de l'éthylène).

Remarque : Des tests catalytiques effectués sur ces solutions s'avèrent positifs.

Nous obtenons en RMN ¹H un petit pic à 13,38 ppm, qui appartient à la zone de déblindage des protons méthyléniques.(Figure II - 16).

En ¹³C un pic très peu intense apparaît à 303,89ppm.(Figure II -17).

Figure II-16: RMN 1H 80 MHz

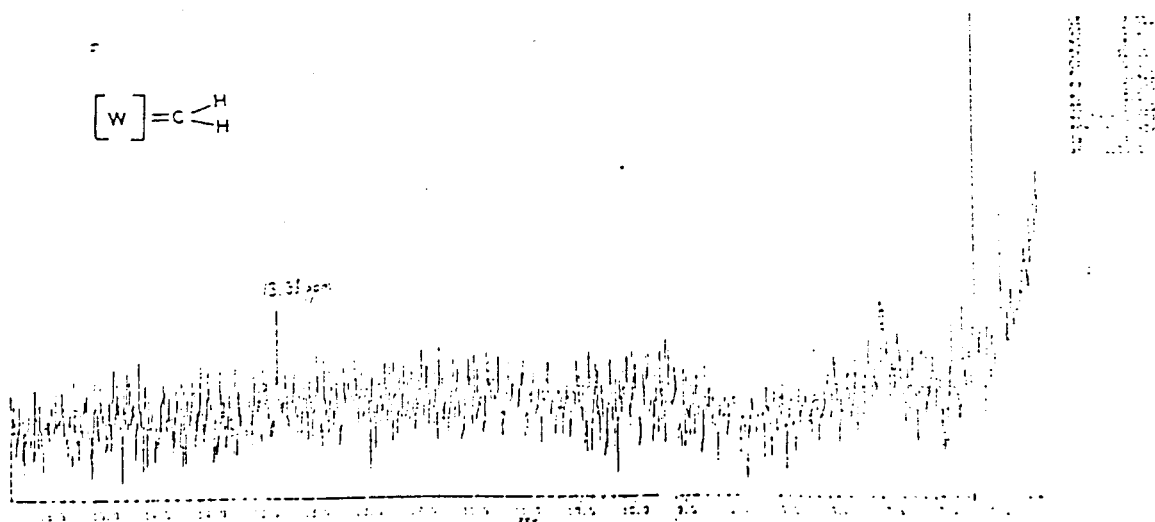
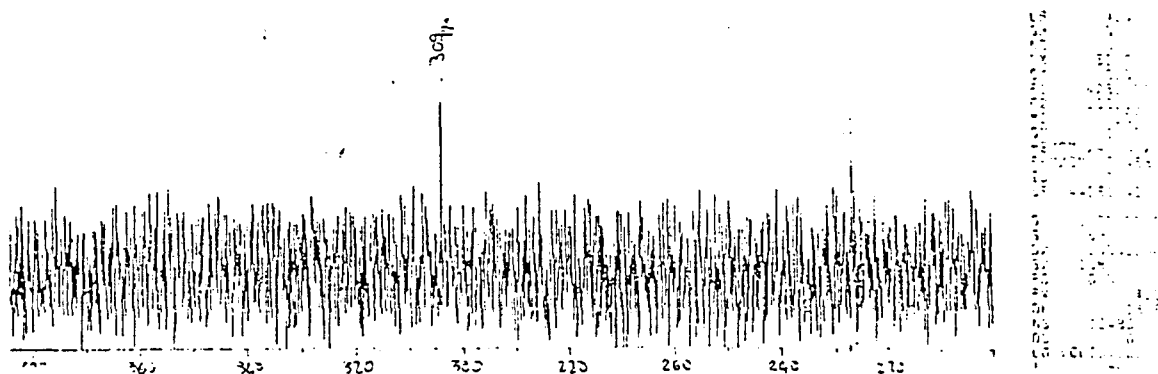
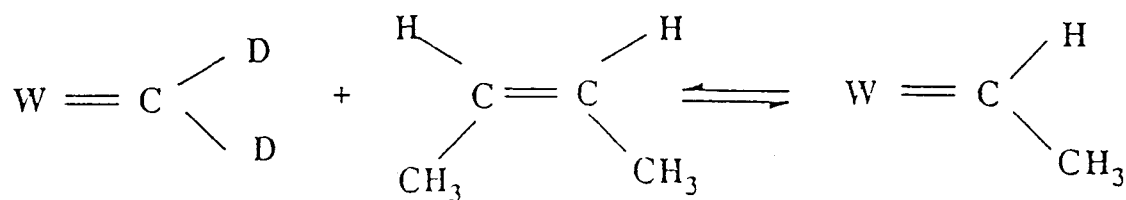


Figure II - 17 : RMN ^{13}C 

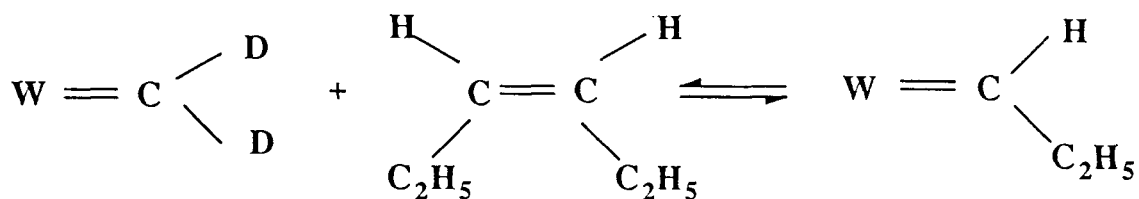
4 - 2 *Observation des carbènes intermédiaires au cours de la métathèse du pentène-2 dans CH_2Cl_2*

Ces résultats encourageants nous ont conduit à essayer de caractériser les métallacarbènes intermédiaires $[\text{W}]=\text{CHCH}_3$, $[\text{W}]=\text{CHC}_2\text{H}_5$, lors de la métathèse du pentène-2. La méthode d'investigation des trois manipulations qui suivent est similaire à celle décrite dans le paragraphe 4 -1 -1 précédent :

A)-Nous avons électroréduit WCl_6 dans CD_2Cl_2 puis nous avons fait buller dans cette solution du butène-2 pour former le premier métallacarbène impliqué dans la métathèse du pentène-2 :



B)- Nous ajoutons de l'hexène-3 à la solution de WCl_6 électroréduit dans CD_2Cl_2 .



Nous formons ainsi le deuxième métallacarbène intermédiaire impliqué dans la métathèse du pentène-2.

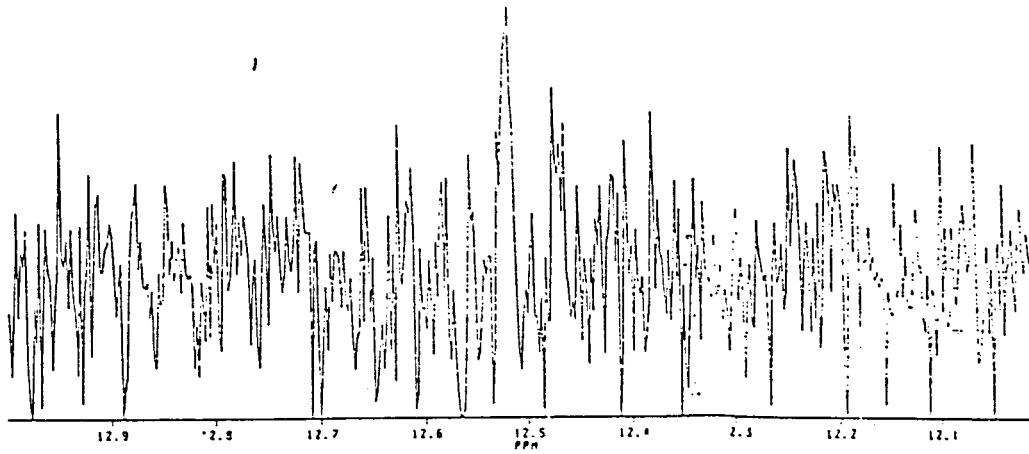
C)- A WCl_6 électroréduit dans CD_2Cl_2 , est ajouté du pentène-2. La métathèse sera suivie par RMN dans l'espoir d'obtenir deux pics correspondant aux métallacarbènes intermédiaires identifiés lors des deux premières manipulations.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau II-7 (RMN 400 MHz)

$ \begin{array}{c} W = CD_2 + CH_3 H C = C HCH_3 \\ \longrightarrow W = CHCH_3 \end{array} $	12,53ppm <u>figure 18</u>	298ppm
$ \begin{array}{c} W = CD_2 + \text{Hexène-3} \\ \longrightarrow W = CHC_2H_5 \end{array} $	13,02ppm <u>figure 19</u>	
$ \begin{array}{c} W = CD_2 + \text{Pentène-2} \\ \longrightarrow W = CHC_2H_5 + W = CHCH_3 \end{array} $	14,97ppm 16,17ppm <u>figure 20</u>	

Figure II -18 W=CD₂ + CH₃HC=CHCH₃



12.9
 12.8
 12.7
 12.6
 12.5
 12.4
 12.3
 12.2
 12.1

Figure II -19 W=CD₂ + Hexène-3

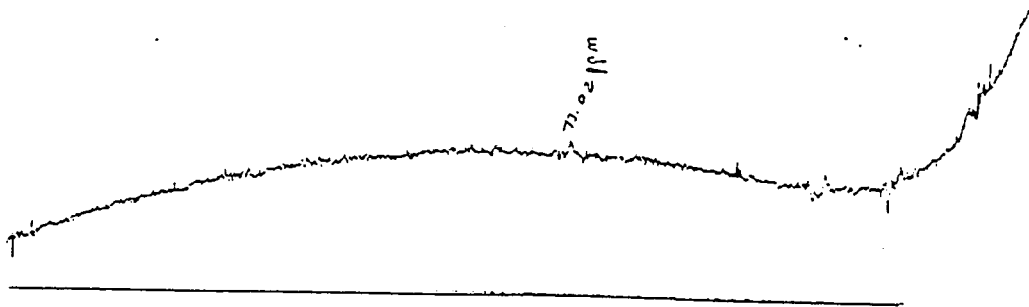
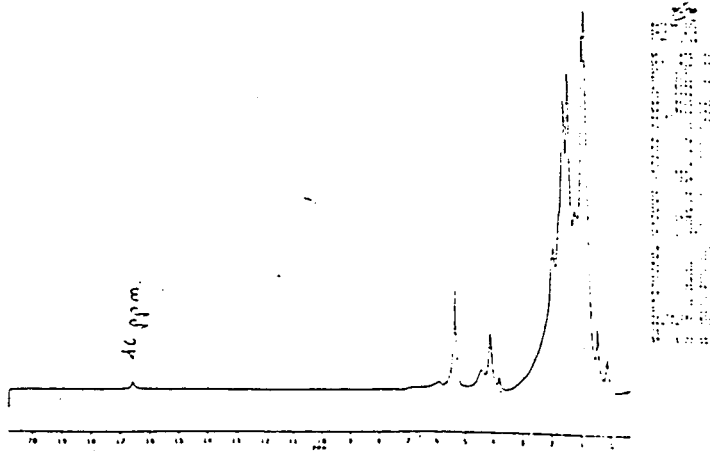


Figure II -20 W=CD₂ + Pentène - 2



L'étude de la réaction de métathèse du pentène-2 ne nous donne pas les pics escomptés.

Lors des deux premières études RMN visant à caractériser $[W]=CHCH_3$ et $[W]=CHC_2H_5$ les pics détectés sont vraiment très peu intenses

Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il existe un seuil de détection en RMN correspondant à un minimum de concentration. En effet durant la réaction de métathèse du pentène-2, la concentration en chaque métallacarbène intermédiaire sera deux fois plus faible que celle du carbène $[W]=CH_2$ de départ ce qui peut expliquer les résultats obtenus.

De plus la concentration en $AlCl_3$ n'étant pas vraiment maîtrisée les déplacements chimiques des protons et carbones carbéniques peuvent sensiblement varier.

Enfin le pic apparaissant entre 16 et 17ppm pourrait être attribué à une structure cationique formée durant la métathèse du pentène-2.

H - CONCLUSION.

Nous avons vu dans ce chapitre que le système étudié, issu d'une transposition "catalyse-électrocatalyse", est un système très performant.

Dans ce cadre nous avons mis en valeur l'importance du contrôle du degré d'oxydation du métal. Le mécanisme proposé antérieurement a pu être étayé par une étude très détaillée des espèces actives en solution. En particulier les études RMN nous ont permis de montrer la présence d'entités carbéniques initiatrices et propagatrices de la réaction; ceci bien que nous ayons été confrontés à des problèmes de stabilité des espèces actives et de limite de détection, eu égard à la faible concentration en catalyseurs de ces solutions.

CHAPITRE - III
PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Purification des solvants

Les solvants chlorés : CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$)₂

Ils sont déperoxydés sur alumine basique Woëlm puis desséchés et dégazés par distillation à reflux total sous atmosphère inerte sur P_2O_5 .

Les hydrocarbures : pentane, hexane, nonane

Ils sont mis à reflux sur CaH_2 sous azote pendant plusieurs jours, puis distillés juste avant la manipulation.

Toluène : distillation sur CaH_2

THF : déperoxydation sur alumine basique, mis à reflux, distillé sur potassium (benzophénone) avant les manipulations.

Et_2O : déperoxydé sur alumine basique et mis à reflux sur sodium-potassium (+ benzophénone) et distillé avant les manipulations.

Benzène : distillation sur fil de sodium.

benzène/ $^t\text{BuOH}$: distillation sous pression réduite.

2 - Réactifs

WCl_6 : (VENTRON) Sublimation sous vide (160°C) avant usage.

AlCl_3 : (MERCK) Sublimation avant usage.

Alcènes : pentène-2, hexène-3, distillation sur CaH_2 ,
butène-2 N_2 fourni par Air Liquide.

Benzaldéhyde : séché sur sulfate de magnésium anhydre et distillé sous vide.

Al(Et)₃ : Les solutions d'alkylaluminium sont préparées par dilution du produit commercial (Shering AG) dans du toluène de manière à obtenir une solution molaire qui sera conservée sous argon à -18°C.

Phénol : distillé sous vide partiel, ^tBuC≡N distillé sous azote sur CaH₂.

Alcynes : distillés sous azote sur CaH₂.

LiN(Me)₂, WCl₄ sont utilisés sans purification préalable mais stockés sous argon.

3 - Les gaz

L'azote U, l'argon et le butène-2 proviennent de la société l'Air Liquide.

4 - La rampe

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte sous argon à l'aide d'une rampe mixte composée respectivement d'une ligne à vide et d'une ligne à argon.

5 - Les techniques expérimentales

5 - 1 - La polarographie

L'étude voltampérométrique consiste à tracer les courbes $I=f(E_{el})$; I intensité du courant parcourant la solution; E_{el} 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.

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

- 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 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. L'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ est utilisée pour le tracé des courbes $I=f(E_{\text{Cl}})$.

- l'électrode de travail est une électrode tournante en platine.

5 - 2 - Voltampérométrie

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 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 balayage des potentiels et $E_p = (E_{p_a} - E_{p_c})$ est constant.

Appareillage :

Electrode de travail : fil de platine

Electrode auxiliaire : panier de platine

Electrode de référence : (E_{ref}) = $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$

5 - 3 - Coulométrie

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

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

V_A et V_C sont respectivement les potentiels anodiques et cathodiques; ce dernier est imposé par le biais d'un potentiomètre auxiliaire.

Si la réduction est réalisée à potentiel cathodique imposé, elle est 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 :

- électrode de travail, grille cylindrique en platine maintenue à un potentiel V_C par rapport à l'électrode de référence.
- électrode de référence $Ag/AgCl/Cl^-$
- électrode auxiliaire constituée d'une plaque d'aluminium 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 de substrat.

Pour les réactions dans CD_2Cl_2 nous utilisons un montage spécial que nous avons fabriqué pour avoir le minimum de solvant dans la cellule.

Le rendement électrique sera donné par $R^{dt} = Q'/Q$, Q' étant la quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse.

5 - 4 - Les spectre infrarouges

Les spectres des solides ont été enregistrés par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr.

Les spectres des solutions ont été enregistrés en utilisant une cellule à pas variable munie de fenêtres en KBr.

L'appareil utilisé est du type *Perkin-Elmer 683. PE 3500 Data Station.*

5 - 5 - La spectroscopie de Masse

Les spectres de masse ont été obtenus grâce à un spectromètre de masse R10-10 contrôlé par un système *DPP8M*, couplé à un chromatographe phase gazeuse *Girdel Série 30*.

5 - 6 - *La résonance magnétique nucléaire*

Les spectres RMN en ^{13}C , ^1H , deutérium ont été enregistrés pour la plupart sur un appareil *Brüker WP400 MHz*, certaines études spectroscopiques ont été faites sur un appareil de 80 MHz.

5 - 7 - *La chromatographie en phase gazeuse*

Les catalysats sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur des chromatographes *Girdel Série 30 et 3000* équipés de détecteurs à ionisation de flamme. Les chromatogrammes sont directement exploités par un intégrateur *Intersmat ICR 1B* utilisant la méthode de l'étalon interne.

Conditions d'analyse par CPV utilisées pour chacune des réactions étudiées dans les chapitres précédents.

Métathèse des alcynes :

Mise en évidence des produits primaires

Les dosages des produits primaires formés sont effectués sur un appareil *Girdel Série 30* (L = 1,5m) équipé d'une colonne SE 30 10%, le gaz vecteur qui est l'azote est à une pression de 0,6 bar. la température de l'injecteur est de 180°C, la température du détecteur est de 150°C. La température du four est de 35°C pendant 8mn puis nous programmons l'augmentation de température jusqu'à 120°C (10°C/mn). Nous injectons 0,1µl de solution.

Test métathèse : réaction avec le métallacarbène



Dans ce cas, la température de l'injecteur est de 250°C, la température du détecteur de 250°C, la température du four est de 80°C, la pression du gaz vecteur de 1bar. L'étalon interne est le nonane.

Test métathèse des alcènes :

La colonne utilisée est une squalane sur *porasil 10% 100-120Mesh* (2m: longueur).

La température de l'injecteur est de 180°C, du détecteur de 180°C, la température du four est de 60°C, la pression du gaz vecteur est de 2bar. L'étalon interne est l'hexane.

Pour l'étude des produits primaires par ajout de PhCHO on utilise une colonne "*Carbowax Ni*".

PN₂ = 1,5bar

T° four = 120°C

T° injecteur = 150°C

T° détecteur = 180°C

PhCH₂CH₃ est utilisé comme
étalon interne

6 - Mode opératoire

6 - 1 - Mise en oeuvre d'une catalyse chimique à l'aide du système *MoO₂(acac)₂/AlEt₃/PhOH*

Le phénol (94mg, 1mmole) est dissous dans 9ml sous courant d'azote dans un réacteur de 50ml qui est amené à température de réaction dans un bain d'huile.

Le précurseur catalytique "*MoO₂(acac)₂*" (32,6mg, 10⁻¹mmole) est dissous dans 9,4ml de toluène dans un tube de Schlenk sous courant d'azote.

On introduit alors 600μl d'une solution réductrice molaire de AlEt₃ préparée dans le toluène (6.10⁻⁵mmole). La solution, devenue instantanément noire est laissée 10mn sous agitation. On obtient ainsi l'espèce réduite à une concentration de 10⁻²M.

Le nonane (90μl, 0.5mmole) et le nonyne (164μl, 1mmole) sont introduits dans le réacteur maintenu à température constante.

Un ml de l'espèce réduite est alors ajouté au mélange réactionnel ce qui conduit à une concentration en molybdène de 10⁻³M. Une

prise d'essai est réalisée juste avant l'addition, et une deuxième 15s 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.

- Des conditions plus douces ont permis le suivi des produits primaires de la réaction.

Solution A : $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$:0,5mmoles; AlEt_3 :1,5mmoles; 2ml PhCH_3 ; agitation 30mn à 0°C .

Solution B : nonyne:1,5mmole; nonane:0,5mmole; phénol 4,5mmoles.

La solution B est ajoutée à la solution A et mise sous agitation pendant deux heures à 0°C , puis on laisse revenir lentement à 20°C . Durant cette période des analyses CPV ont été faites régulièrement.

6 - 2 - Mise en oeuvre d'une voltammétrie

Une étude préliminaire du solvant, en présence d'électrolyte support NBu_4ClO_4 [10^{-1}M] permet de déterminer le domaine d'électroactivité du solvant.

Le précurseur catalytique est ensuite dissous à une concentration de $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ 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 pic déterminent les conditions optimales d'obtention des produits de réduction du précurseur catalytique.

6 - 3 - Mise en oeuvre d'une coulométrie à potentiel cathodique imposé

Les électrodes ont été soigneusement nettoyées avant l'électroréduction :

- le panier de platine est décapé dans l'eau régale
- l'anode soluble en aluminium est dépassivée par action de HCl aq dilué. Les électrodes sont ensuite séchées à l'étuve pendant plusieurs heures à $T = 100^{\circ}\text{C}$.

La cellule préalablement séchée est ensuite assemblée et dégazée. On introduit alors le précurseur catalytique suivi du solvant. Après dissolution du précurseur catalytique, on plonge les électrodes dans la solution et on met en place l'électrode de référence au voisinage de la surface externe de la cathode.

Le potentiel de réduction déterminé par la voltampérométrie cyclique est alors appliqué. La coulométrie est arrêtée quand la quantité de courant ayant traversé le circuit correspond à celle nécessaire pour réduire le précurseur. Ce résultat est confirmé par la pesée de l'anode après réduction.

6 - 4 - *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, $h = 25\text{mm}$, $d = 20\text{mm}$; anode concentrique en aluminium (99,99 %, $h = 30\text{mm}$, $d = 15\text{mm}$).
- dégazage puis mise sous azote de la cellule (2 à 3 fois).
- introduction du précurseur catalytique ($\text{WCl}_6 = 112\text{mg}$), 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 30ml), la dissolution de l'hexachlorure de tungstène (15mn) s'accompagne de l'apparition d'une solution rouge vin.
- mesure du potentiel d'équilibre de la solution (1,98V).
- démarrage de la coulométrie : potentiel cathodique imposé de 1V/(ECS) ou 1,5V/(Ag/AgCl/Cl⁻). Au bout de 10mn, 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 15mn.

- retrait des électrodes et introduction de l'oléfine (30mmoles; 2,1g; 3,25ml) et de l'hexane (30mmoles; 9ml) qui sert d'étalon interne.

- prises périodiques d'échantillon liquide du milieu réactionnel, analyses par chromatographie en phase vapeur (squalane 10% sur porasil L = 2m, $P_{N_2} = 2\text{bar}$, $T_f = 60^\circ\text{C}$, $T_i = 180^\circ\text{C}$).

6 - 5 - Mise en évidence du métallacarbène méthylénique

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

$V_C = 1,5V$ (Ag/AgCl/Cl⁻) $V_{eq} = 1,98V$ $i_M = 22mA$ $Q = 9,4Cb$.

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

Identification RMN des métallacarbènes :

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

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 $\delta = 13,38\text{ppm/TMS}$ à -30°C ou $12,24\text{ppm}$ à 20°C) pouvant correspondre à un métallacarbène méthylénique.

- ou sous celle de 11 μ l de pentène-2 (0,1mmole). L'apparition normale de butène-2 et d'hexène-3 étant vérifiée par chromatographie,

on procède au tirage du spectre de RMN de la solution obtenue ($\delta = 15 - 16$ ppm/TMS).

7 - Préparation de complexes organométalliques

7 - 1 - Synthèse de $W_2(NMe)_6$

WCl_4 (2,645g, 8,1mmoles) est dissous dans $16cm^3$ d'éther. A cette suspension refroidie à $0^\circ C$, est ajoutée une solution de $LiNMe_2$ (1,63g, 32mmoles) dissous dans $24cm^3$ de THF et $14cm^3$ d'hexane. Le mélange obtenu est laissé sous agitation durant une nuit puis porté à reflux durant deux heures. Après extraction à l'hexane, on effectue une cristallisation du produit. On obtient des cristaux jaunes de $W_2(NMe_2)_6$. Le produit peut être purifié par sublimation. (Rdt=70%)

*M. H. CHISHOM, F. A. COTTON MEXTINE, and R. B. STULTS, J. Am. Chem. Soc., (1976), 4477.

7 - 2 - Synthèse de $W_2(O^tBu)_6$

1g de $W_2(NMe_2)_6$ est dissous dans $60cm^3$ d'un mélange benzène/alcool tertibutylique. Cette solution est laissée sous agitation durant 24h. La solution jaune devient rouge. Le solvant est évaporé, le produit extrait avec $40cm^3$ d'hexane et recristallisé.

Les cristaux rouges de $W_2(O^tBu)_6$ sont très sensibles à l'air et conservés à basse température sous argon.

7 - 3 - Synthèse de $W(C^tBu)(O^tBu)_3$

55mg de $W_2(O^tBu)_6$ sont dissous dans $10cm^3$ de pentane. A cette solution orange est ajoutée $^tBu C N$ ($8 \mu l$, 0,07mmoles). Le mélange est laissé sous agitation durant 10mn. Il apparait un précipité de $[WN(O^tBu)_3]_x$ éliminé par décantation et filtration. Le rendement de la réaction est donc de 50% maximum.

*R. R. SCHROCK, M. L. LISTEMANN, L. G. STURGEOFF, J. Am. Chem. Soc., (1982), 104, 4291.

8 - Expression des résultats

Soit m_0 le nombre de moles initial de substrat et m le nombre de moles final de substrat.

Le taux de transformation global de ce substrat est exprimé par la relation suivante :

$$TTG = \frac{(m_0 - m) \times 100}{m_0}$$

8 - 2 - Taux de transformation utile (TTU)

Soit m_A le nombre de moles de substrat transformé en produit A.

Le taux de transformation utile du substrat en produit A est donné par l'expression suivante :

$$TTU = \frac{m_A \times 100}{m_0}$$

8 - 3 - Sélectivité

La sélectivité en produit A se définit de la façon suivante:

$$S_A = \frac{TTU_A}{\sum TTU}$$

Pour la métathèse des alcènes la sélectivité de la réaction est proche de 100%, le TTU et le TTG sont donc assimilables à un taux de conversion. La plupart des résultats seront donc exprimés sous la forme $\tau=f(t)$.

La sélectivité molaire (S_m)

Soit N_A le nombre de moles de produit A et N le nombre de moles de produits formés au cours du test catalytique.

La sélectivité molaire en produit A est exprimée par la relation suivante :

$$S_m^A = \frac{N_A \times 100}{N}$$

8 - 3 - Vitesse de rotation

Soit C le nombre de moles de catalyseur utilisé pour la réaction et t la durée du test catalytique.

La vitesse de rotation en produit A est exprimée par la relation suivante:

$$VR(A) = \frac{N_A}{Cxt}$$

Activité catalytique (alcènes)

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 de produit obtenues par métathèse par nombre de moles de catalyseur et par heure.

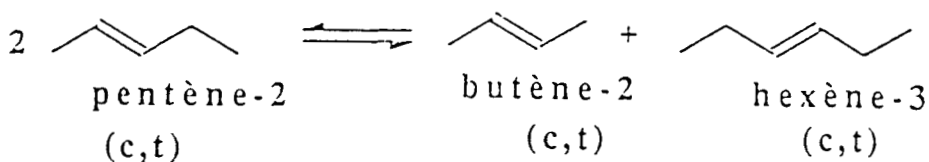
$$a \text{ [h}^{-1}\text{]} = \frac{\text{nombre de moles de substrat transformé}}{\text{nombre de moles de catalyseurs temps(h)}}$$

$$a = \frac{N_0}{C_0} \times \frac{d\tau}{dt}$$

N_0 = nombre de moles de pentène-2 initial

C_0 = nombre de moles de catalyseur initial

Pour la métathèse des alcènes nous avons:



$$TTG = \frac{(\text{pentène-2})_o - (\text{pentène-2})}{(\text{pentène-2})_o} \times 100$$

$$TTU = \frac{(\text{butène-2}) + (\text{hexène-3})}{(\text{pentène-2})_o} \times 100$$

$$S = \frac{(\text{butène-2})+(\text{hexène-3})}{(\text{pentène-2})o-(\text{pentène-2})} \times 100 = \frac{\text{TTU}}{\text{TTG}} \times 100$$

Pour la métathèse des alcynes.

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

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

$$a \text{ [h}^{-1}\text{]} = \frac{\text{nombre de moles d'alcyne transformé}}{\text{nombre de moles de catalyseurs temps(h)}}$$

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire concerne la réaction de métathèse. Dans ce cadre, nous avons eu pour objectif de mieux comprendre deux réactions impliquant les alcynes et les alcènes et, plus particulièrement, d'examiner les espèces organométalliques intervenant comme entités catalytiques.

Notre premier chapitre est donc consacré à l'étude de la métathèse des alcynes disubstitués sur des combinaisons molybdène-Phénol. Après une optimisation du système "MoO₂(acac)₂-AlEt₃/Nonyne-4-Phénol", nous nous sommes orientés vers une recherche des intermédiaires de réaction. Ceci nous a mené à proposer un mécanisme original, où interviennent un précurseur carbénique et des entités cationiques.

Ce mécanisme dans lequel la première étape de la réaction consiste en la protonation de l'alcyne a pu être étayé par l'isolement de produits primaires oléfiniques.

Pour confirmer notre hypothèse, il nous a semblé nécessaire de synthétiser des carbènes du tungstène par réaction entre un carbyne et le phénol. La mise en oeuvre des complexes ainsi obtenus montre, en présence de phénol, une activité à la fois en métathèse et en polymérisation. Outre ce phénomène, il semble que ces complexes catalysent la métathèse des alcynes vrais ce qui est parfaitement inédit.

Dans un deuxième chapitre nous nous sommes intéressés au problème de l'identification des espèces actives dans les catalyseurs générés par voie électrochimique WCl₆/e⁻/CH₂Cl₂/Al.

Les études spectroscopiques faites sur les solutions électroréduites permettent de montrer la présence de l'entité carbénique à la fois juste après l'électroréduction "W=CH₂" et en tant qu'entités propagatrices "W=CHR" lors de l'addition de l'oléfine.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - V. SCHNEIDER, P.K. FROLICH, *Ind and Eng. Chem.* (1931), **23**, 1405.
- 2 - A. MORTREUX, N. DY et M. BLANCHARD, *J. Mol. Catal.*, (1975), 101.
- 3 - D. HUCHETTE, B. THERY ET F. PETIT., *J. Mol. Catal*, (1978),**4**, 433 .
- 4 - D. HUCHETTE ET F. PETIT, *US Pat* 4238301, 1981 .
- 5 - A. MORTREUX et F. PETIT "Electrochemistry and homogeneous catalysis" dans "Industrial applications of homogeneous catalysis and related topics". Villeneuve d'Ascq, Septembre, 1985 .
- 6 - R.L. BANKS, G.C. BAILEY, *J.C.S. Chem. Comm.* (1968), 1548.
- 7 - J.A. MOULIJN, H.J. REITSMA, C. BOELHOVER, *J. Catalysis*, (1972), **25**, 434.
- 8 - J. SMITH, R.F. HOWE, D.A. WHAN, *J. Catalysis*, (1974),**34**, 191.
- 9 - A. MORTREUX, M. BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, (1972), **4**, 1641.
- 10 - A. MORTREUX, F. PETIT, M. BLANCHARD, *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 97.
- 11 - C. NACCACHE, J. BANDEIRA, M. DUFAUX, J. DUFAUX, *J. Catal.*, (1972), **25**, 334.
- 12 - R.F. HOWE, D.E. DAVIDSON, D.A. WHAN, *J.C.S. Faraday Trans.*, (1972), **68**, 2266.
- 13 - A. MORTREUX, J.C. DELGRANGE, M. BLANCHARD and B. LUBOCHINSKY, *J.Mol. Catal.*, (1977), **2**, 73.
- 14 - S. DEVAJARAN, D.R.M. WALTON and G.J. LEIGH, *J. Organomet. Chem.*, **181** (1979), 99.
- 15 - A. MORTREUX, M. PETIT, A. MORTREUX and M. BLANCHARD, *Tetrahedron. Lett.*, (1978), **49**, 4967.
- 16 - A. BENCHEICK, M. PETIT, A. MORTREUX and F. PETIT., *J. Mol. Catal.*,(1982),**15**, 93 .
- 17 - J H. WENGROVIUS, J. SANCHO and R R. SCHROCK, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 3932 .
- 18 - E.O. FISHER, G. KREISS, C.G. KREITER, J. MULLER, G. HUTTNER, H. LORNY, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1974), **13**, 609.
- 19 - a) N. CALDERON, J.P. LAWRENCE and E.A. OFSTEAD, *Adv. Organomet. Chem.*, (1979), **17**, 449.
b) R.H. GRUBBS, *Prog. Inorg. Chem.*, (1978), **24**, 1.
c) T.J. KATZ, *Adv. Organomet. Chem.*, (1977), **16**, 283.
- 20 - D.N. CLARK, R.R. SCHROCK, *J. Am. Chem. Soc.*, (1978), **100**, 6774.

- 21 - R.R. SCHROCK, D.N. CLARK, J. SANCHO, J.H. WENGROVIUS, S.M. ROCKLAGE, S.F. PEDERSEN, *Organometallics*, (1982), **1**, 1645.
- 22 - R.R. SCHROCK, M.L. LISTEMANN, I.G. STURGEOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, 4291.
- 23 - M.H. CHISHOLM, F.A. COTTON, M. EXTINE, and B.R. STULTS, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98**, 4477.
- 24 - R.R. SCHROCK, M.L. LISTERMANN, *Organometallics*, (1985), **4**, 74.
- 25 - M.H. CHISHOLM, K. FOLTING, D.M HOFFMAN, J.C HUFFMAN, *J. Am. Chem. Soc.*,(1984), **106**, 6794.
- 26 - M.H. CHISHOLM, J.C. HUFFMAN, J. C. HUFFMAN , *J. Am. Chem. Soc.* (1984), **106**, 6806.
- 27 - M.H. CHISHOLM, J.C. HUFFMAN. *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 6162.
- 28 - G.J. LEIGH, M.T. RAHMAN and D.R.M. WALTON. *J. C. S., Chem. Commun.* (1982), 541.
- 29 - (a) M.R. CHURCHILL, J.W. ZILLER, J.H. FREUDENBERGER, R.R. SCHROCK, *Organometallics* , (1984), **3**, 1554.
(b) J.H. FREUDENBERGER, R.R. SCHROCK, M.R. CHURCHILL, A.L. RHEINGOL J.W. ZILLER, *Organometallics*, (1984), **3**, 1563.
- 30 - S.F. PEDERSON, R.R. SCHROCK, M.R. CHURCHILL, H.J. WASSERMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, 6808.
- 31 - R.L. BLANKS, G.C. BAILEY, *J.C.S, Chem. Comm.*,(1968), 1548.
- 32 - M. BLANCHARD, A. MORTREUX, *Rev. Koordination.V.Katalyse*, (1976), 137.
- 33 - a)J.R FRICHT, K.P.C. VOLLHARDT, *Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.*, (1979), **18**, 409.
b)Z. YOSHIDA , N. ISHIBE et H. OZOE , *J. Am. Chem. Soc.*, (1972), **94**, 4948.
- 34 - P.VAN HUONG, *Rev,IFP*, **18**(9) (1963) 1.
- 35 - T.J. KATZ and J.Mc. GINNIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1975), **97**, 1592.
- 36 - a)L.G. McCULLOUGH, M.L. LISTEMANN, R.R. SCHROCK, M.R. CHURCHILL and J.W. ZILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 6729.
b)J.H. FREUDENBERGER and R. SCHROCK, *Organometallics*, (1986), **5**, 144.
- 37 - M.PETIT, Thèse Doctorat d'Etat (1987), Université de LILLE I.
- 38 - A . AGÜERO , Thèse Doctorat es Sciences Physiques (1985) Université Louis Pasteur de Strasbourg .
- 39 - J . FREUDENBERGER and R. SCHROCK, *Organometallics*, (1985), **4**, 1938 .
- 40 - J. KRESS, M.WESOLEK, J.P LENY, J. A OSBORN, *J. C. S, Chem. Comm.*, (1981), 1039.
- 41 - J. KRESS, M. WESOLEK, J.A OSBORN, J.A . *Ibid* . (1982), 514.

- 42 - J. KRESS, M. WESOLEK, J.A. OSBORN, J. C. S., Chem. Comm, (1987), 514.
- 43 - M. LISTEMANN and R. SCHROCK, Organometallics, (1985), 4, 74.
- 44 - R.R. SCHROCK, J.D FELLMANN, J. Am. Chem. Soc., (1978), 100, 335.
- 45 - L.R CHAMBERLAIN, A P ROTHWELL, submitted for publication.
- 46 - M.H. CHISOLM, D.M. HOFFMAN and J. C. HUFFMAN, J. Am. Chem. Soc., (1984), 106, 6806.
- 47 - H. STRUTZ, J. C. DEWAN and R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. (1985), 107, 5999.
- 48 - M. H. CHISOLM, K. FOLTING, D. M. HOFFMAN, J. C. HUFFMAN, J. Am. Chem Soc., (1984), 106, 6794.
- 49 - -a) K. H. DÖTZ, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1984), 23, 587.
-b) T. J. KATZ, T. M. SIVAVEC, J. Am. Chem. Soc., (1985), 107, 737.
-c) T. J. KATZ, S.J. LEE, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 422.
-d) W. D. WULFF, R. W. KAESLER, G. A. PETERSEN, P.C TANG, J. Am. Soc., (1980), 102, 422.
- 50 - C.D WOOD, S.J McLAIN, R.R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. (1979), 101, 3210.
- 51 - K. WEISS, R. GOLLER and G. LOESSEL, J. Mol. Catal., (1988), 46, 267.
- 52 - K. WEISS, U. SHUBERT, R.R SCHROCK, Organometallics., (1986), 5, 397.
- 53 - D.C. OLSON et W KEIM, Inorg. Chem . , (1969), 8 ,2028 .
- 54 - G. ZOTTI, S. ZECCHIN et G. PILLONI, J. Organomet. Chem. (1983), 61.
- 55 - E. LEROY, F. PETIT, J. HENNION, J. NICOLE, Tet. Letters., (1978), 28, 2403.
- 56 - M. GILET, A. MORTREUX, J. NICOLE, F. PETIT, J. C. S., Chem. Comm. , (1979), 521 .
- 57 - W. B. HUGHES , J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1969) , 431.
- 58 - R.L BANKS, G.C BAILEY., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., (1964), 3170.
- 59 - N. CALDERON, H-Y. CHEN, K. W. SCOTT, Tetrahedron Lett., (1967), 3327 .
- 60 - J.J ROONEY et A STEWART, Catalysis (LONDON) (1977), 1, 277.
- 61 - N. CALDERON, J.P. LAURENCE et E.A. LAURENCE, Adv. Organomet. Chem, (1979), 17, 449.
- 62 - L.F. HECKELSBERG, R.L. BANKS, G.C. BAILEY, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., (1968), 7, 29.
- 63 - A.L. GLIER, G. WILKINSON, J. Chem. Soc., (1976), 2235.
- 64 - N. CALDERON, E.A. OFSTEAD, J. PWARD, W.A. JUDY, K.W. SCOTT, J. Am. Chem. Soc., (1968), 90, 4133.
- 65 - K.B. SHARPLESS, M.A. UMBREIT, M.T. NIEH, T.C FLOOD, J. Am. Chem. Soc., (1972), 94, 6530..

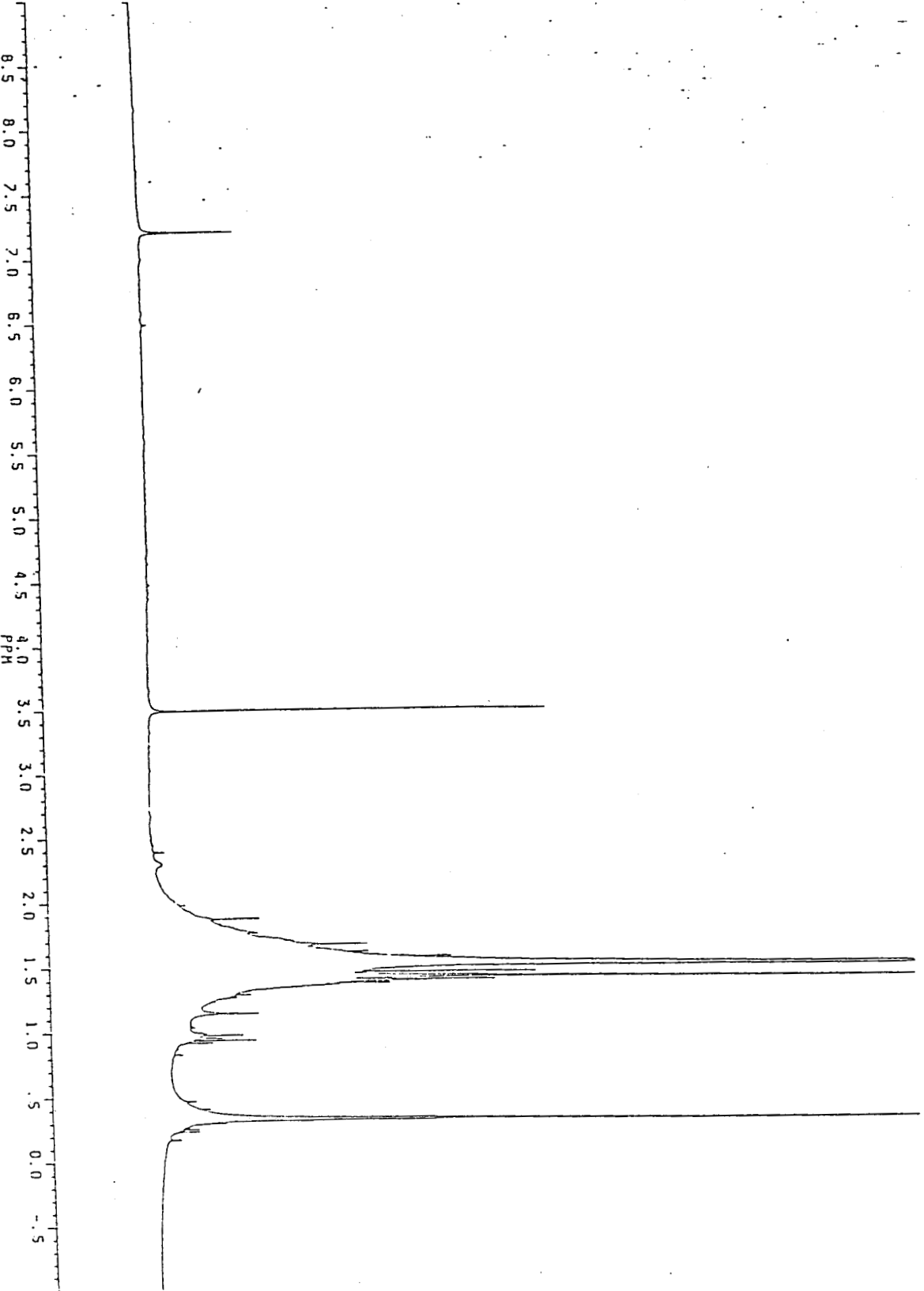
- 66 - S.A. MATLIN, P.G. SAMMES, J. C. S., Chem. Comm, (1973), 174.
- 67 - M.T. MOCELLA, M.A. BUSCH, E.L. MUTTERTIES, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 437.
- 68 - P. KRAUSZ, F. GARNIER, J.E DUBOIS, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 437.
- 69 - F. QUGNARD, M. LECONTE, J.M. BASSET, J. Mol. Catal., (1986), 36, 13.
- 70 - V.W. MOTZ, M.F. FARONA, Inorg. Chem., (1977), 16, 2545.
- 71 - Y.UCHIDA, M. IDAI, T. TATSUNI, Bull. Chem. Soc., JAP., (1972), 45, 1158.
- 72 - E.A. ZUECH, W.B. HUGUES, D.H. KUBICEK, E.T. KITTELMAN, J. Am. Chem. Soc., (1970), 92, 528.
- 73 - J.C. MOL, J.A. MOULIJN et C. BOELHOUWER, Coll. Czech. Chem. Comm., (1968), 633.
- 74 - G. DALL'ASTA et G. MOTRONI, Eur. Polym. Journal, (1971), 7, 707.
- 75 - L. HERISSON, Y. CHAUVIN, Makromol. Chem., (1970), 141, 161.
- 76 - M.T. MOCELLA, R. ROVNER, E.L. MUETTERTIES, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 4689.
- 77 - R.H. GRUBBS, D.D. CARR, C. HOPPIN, P.C. BURK, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 3478.
- 78 - T.J. KATZ, J. Mc GINNIS, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 1592.
- 79 - E.L. MUETTERTIES, M.A. BUSCH, M.T. MOCELLA, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 1283.
- 80 - P.G. GASMAN, T.H. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 6055.
- 81 - J.D. FELLMANN, R.R. SCHROCK, D.D. TRAFICANTE, Organometallics, (1982), 1, 481.
- 82 - N.J. COOPER, M.L.H. GREEN, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1974), 761.
- 83 - E. KHURSH, J. Gen. Chem., URSS, (1981), 41, 1787.
- 84 - R.J. GODDARD, R. HOFFMAN, E.D. JENNIS, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 7667.
- 85 - R.H. GRUBBS, P.L. BURK, D.D. CARR, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 3265.
- 86 - Y. YWASAWA, H. HANAMURA, J. C. S., Chem. Commun., (1983), 130.
- 87 - E.L. MUETTERTIES, E. BAND, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 6574.
- 88 - P.B. VAN DAM, M.C. MITTELMAYER, C. BOELHOUWER, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972), 1221.
- 89 - R.J. PUDDEPHATT, M.A. QUYSER, C.F.H. TIPPER, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1976), 626.
- 90 - P. FOLEY, G.M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc., (1979), 101, 2732.
- 91 - M. EPHRITIKINE, B.R. FRANCUS, M.L.H. GREEN, M.E. MACKENZIE, M.J. SMITH, J. C. S., Dalton Trans., (1978), 1131.

- 92 - R.A. ANDERSEN, R.A. JONES, G. WILKINSON, J. C. S. Dalton Trans., (1987), 446.
- 93 - T.R. HOWARD, J.B. LEE, R.H. GRUBBS. J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 6878.
- 94 - C. LARROCHE, J.P. LAVAL, A.LATTES, F. QUGNARD, J.M. BASSET, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983), 220.
- 95 - R.R SCHROCK, C.D. WOOD, S.J. McLAIN, J. Am. Chem. Soc., (1979), 101, 3210.
- 96 - C.P. BRADSHAW, E.J. HONMAN, L. TURNER., J. Catal., (1967), 7, 269.
- 97 - G.A. MILLER, N.Y. COOPER, J. Am. Chem. Soc., (1985), 107, 709.
- 98 - R.R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc.(1975), 97, 6577.
- 99 - G.A. RUPPRECHT, L.W. MESSERLE, J.D. FELLMANN et R.R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 6236.
- 100 - S.J. HOLMES, D.N. CLARCK, H.W. TURNER et R.R SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., (1982), 104, 6322.
- 101 - M. EPHRITIKINE et M.L.H. GREEN, J.C.S., Chem. Comm., (1976), 926.
- 102 - R.G. GILLARD, M. KEETON, R. MASON, M.F. PILBROW et D. RUSSEL,,J. Organomet. Chem., (1971), 33, 247.
- 103 - S.M ROCKLAGE, J.D. FELLMANN, G.A. RUPPRECHT, L.W MESSERLE et R.R SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., (1981), 103, 1440.
- 104 - E.O FISHER et A. MAASBÖL, Angew. Chem. Int. Edit., 3, (1964), 580.
- 105 - C.P. CASEY et T.J. BURKHARDT, J. Am. Chem. Soc., (1973), 95, 5833.
- 106 - C.P. CASEY et T.J. BURKHARDT, C.A. BUNNELL et J.C. CALABRESE, J. Am. Chem. Soc., (1977), 99, 2177.
- 107 - M. BROOKHART, G.O. NELSON, J. Am. Chem. Soc., (1977), 99, 6099.
- 108 - R.R SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., (1974), 96, 1796.
- 109 - F.N. TEBBE, G.W. PARSHALL, G.S REDDY, J. Am. Chem. Soc., (1978), 100, 3611.
- 110 - E. HEINS, H. HINCK, W. KAMINSKY, G. OPPERMAN, P. RAVLINAT und H. SINN, Makromol. Chem., (1970), 134, 1.
- 111 - J.B. LEE, G.J GAJDA, W.P. SCHAEFER, T.R. HOWARD, T. IKARIYA, D.A STRAUS,et R.H GRUBBS, J. Am. Chem. Soc., (1981), 103, 7358.
- 112 - J. WENGROVIUS, R.R. SCHROCK, M.R. CHURCHILL, J.R. MISSERT, W.J. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 4515.
- 113 - J. KRESS et J. A. OSBORN, J. Am. Chem. Soc., (1983), 105, 6346.
- 114 - M.T. YOUINOU, J. KRESS, J. FISHER, A. AGÜERO et J.A. OSBORN., J. Am. Chem. Soc., (1988), 110, 1488.
- 115 - M. EPHRITIKINE, M.L.H. GREEN, J. C. S., Chem. Comm., (1976), 926.
- 116 - M. LCONTE, J.M. BASSET, J. Am. Chem. Soc., (1979), 101, 7296.

- 117 - C. LARROCHE, J.P. LAVAL, A. LATTES, M. LECONTE, F. QUGNARD, J.M. BASSET, J. Org. Chem., (1982), 6, 61.
- 118 - C. LARROCHE, J.P. LAVAL, A. LATTES, M. LECONTE, F. QUIGNARD, J.M. BASSET, Nouveau J. Chim., (1982), 6, 61.
- 119 - C. LARROCHE, J.P. LAVAL, A. LATTES, M. LECONTE, F. QUIGNARD, J.M. BASSET, J. C. S., Chem. Commun., (1983), 220.
- 120 - P.B. VAN DAM, M.C. MITTELMEIJER et C. BOELHOVER, J. C S., Chem. Comm.(1972), 1221.
- 121 - M. GILET, A. MORTREUX, J.C FOLEST, F. PETIT, J. Am. Chem. Soc., (1983), 105, 3876.
- 122 - M. GILET, M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, ISOM V, GRAZ (1983), Proceedings P4.
- 123 - M. LECONTE, J.M. BASSET, Annals New York, Academy of Sciences, (1980), 165.
- 124 - E.H. MOTTUS, M.R. ORT, J. Electrochem. Soc.,(1970), 117, 7885.
- 125 - R.R SCHROCK, SCIENCE, (1983), 219, 13.
- 126 - J.H. MERRIFIELD, G.Y. LING, W.A. KIEL, J.A. GLADYSZ, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 446.
- 127 - R.R SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 5399.
- 128 - K.B. SHARPLESS, A.Y. TERANISHI, J.E. BACKWALL., J. Am. Chem. Soc., (1977), 99, 3120.
- 129 - A.K. RAPPE, W.A. GODDARD III, J. Am. Chem. Soc., (1988), 104, 448.
- 130 - K.B. SHARPLESS, M.A UMBREIT, M. T. NIEH.,T. C. FLOOD, J. Am. Chem. Soc., (1972), 94, 6539.
- 131 - I.W. HARTNER, J. SHWATZ, S.M. CLIFT, J. Am. Chem. Soc., (1983), 105, 640.
- 132 - R.R SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 6577.
- 133 - S.K. KEGLEY, M. BROOKHARDT, G.R. HUSK, Organometallics, (1982), 1, 760.
- 134 - E.O. FISHER, R.L. CLOUGH, G. BESL, F.R. KREISS, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1976), 15, 543.
- 135 - D.S. EDWARDS, R.R SCHROCK, J. Am. Chem. Soc., (1982), 104, 6806.
- 136 - M. BROOKHART, J.R. TUCKER, T.C. FLOOD, J. JENSEN. J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 1203.
- 137 - M. BROOKHART, J.R. TUCKER, G.R. HUSK, J. Am. Chem. Soc., (1983), 105, 259.
-

ANNEXES

RMN I II (tBuO)₃ W ≡ C^tBu

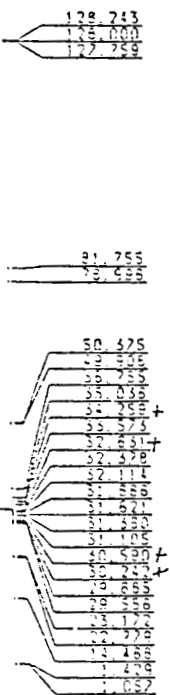


ORCESM.002
 DATE 31-7-91

H_2N
 SF 400.134
 ST 133.320650
 O1 5995.005
 S1 32768
 TD 32265
 SV 4000.000
 HZ/PT .244
 FW 4.0
 RO 0.0
 RG 4.096
 NS 4
 GA 4
 TC 298
 FV 5000
 OZ 0.0
 DP 10L P0
 LB 0.0
 GB 0.0
 CX 30.00
 CY 0.0
 F1 8.999P
 F2 997P
 HZ/CH 133.325
 PPM/CH 333
 SR 4396.753

RMN ^{13}C
(découplé)

($tBuO$) $_3W \equiv C^tBu$



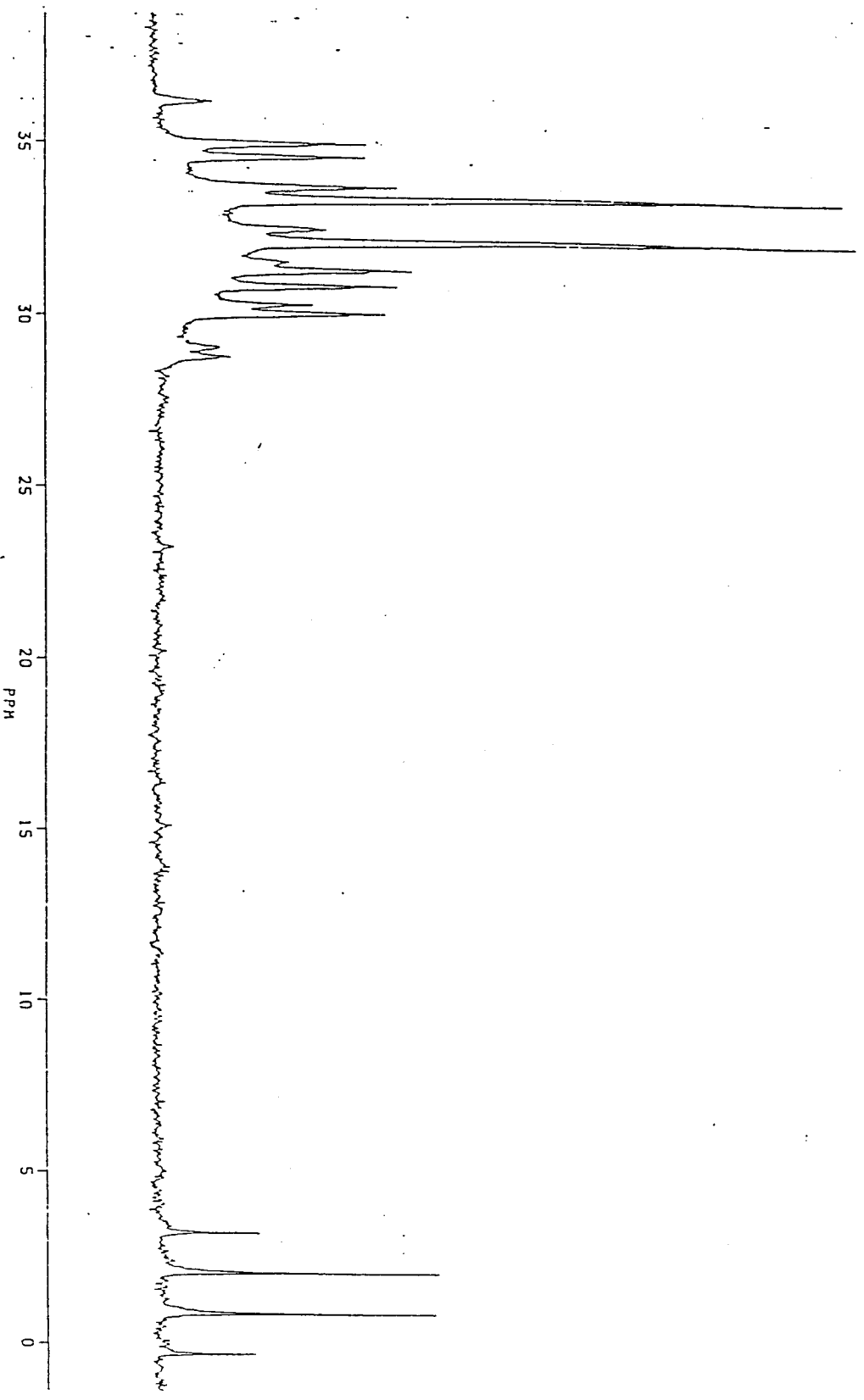
C 13 COUPLE S. ONGES 7/6/80 TUBE 2

3635.77
3514.56
3509.82
3505.45
3475.21
3471.61
3468.01
3389.65
3384.26
3379.54
3349.64
3346.04
3342.24
3252.25
3253.51
3224.65
3220.64
3215.63
3157.88
3140.63
3098.68
3095.03
3091.40
3043.01
3015.12
2918.22
2899.62

RMN 13C

(¹BuO)₃W ≡ C¹Bu

320.83
203.16
85.13
-32.53

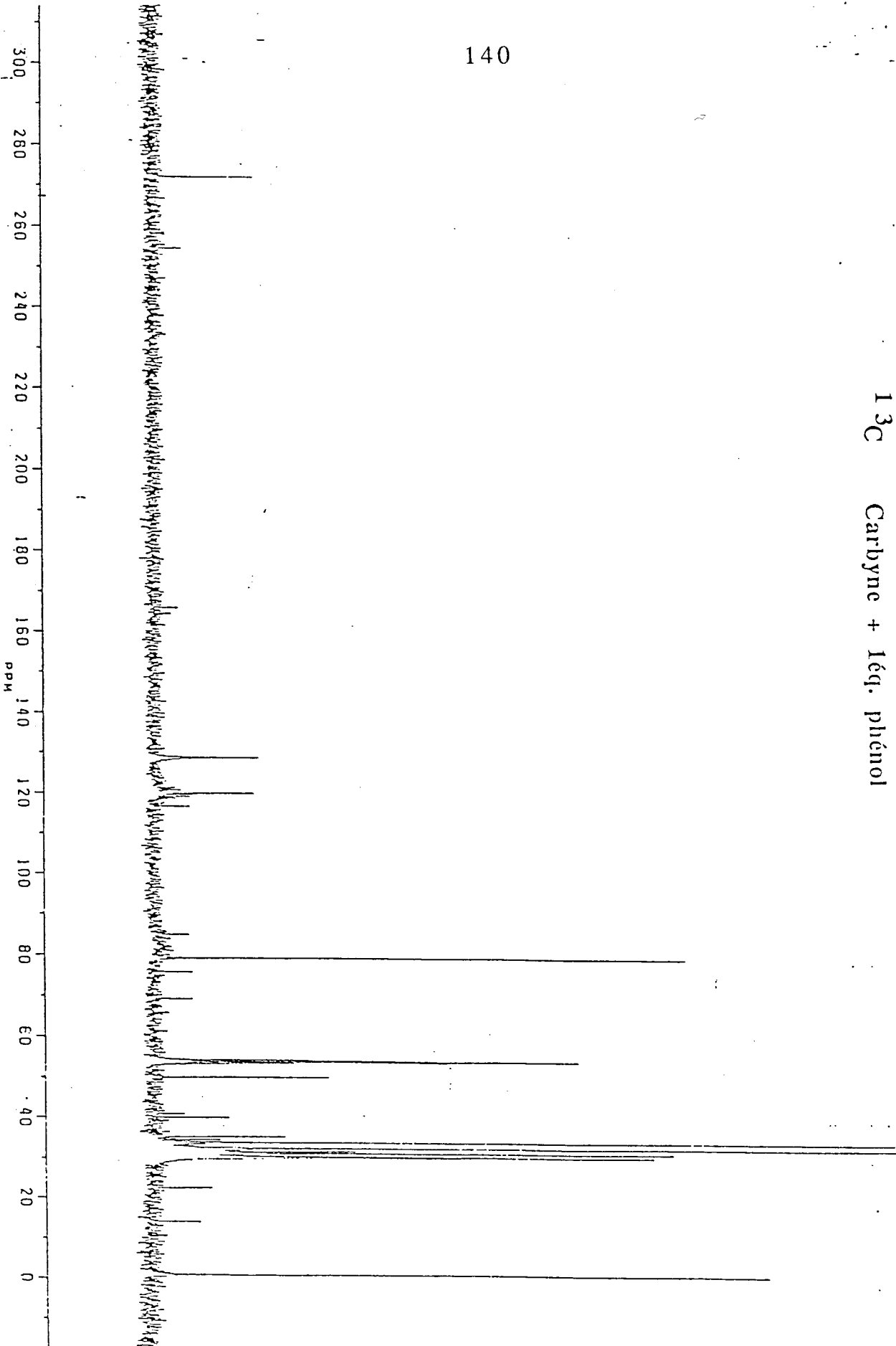


BRUNSK

30GESC.003
NU PROG:
GATEDEC. RU
DATE 31-7-91

SF	100.614
SY	24.8900000
Q1	59000.000
S1	65536
I0	65536
S*	55535.535
HZ/PT	1.017
PW	6.0
KD	0.0
40	.983
RG	200
N5	5600
TE	296
F2	41700
O2	6200.000
DP	15H 00
L0	2.000
G0	0.0
CX	30.00
CT	0.0
F1	38.715P
F2	-1.394P
H2/CH	134.515
PPM/CH	1.557
SR	45849.90
O1	5000000
S1	15H
RD	0.0
P*	6.0
DE	18.6
NS	3600
DS	0
O2	.0050000

13C Carbonyne + Iéq. phénol



271.531

254.061

178.676
176.540
176.430

119.695
116.841
116.804
116.187

84.789

78.906
75.823

68.958
54.208
53.838
53.667
53.396
53.128
49.780
40.775
39.822
35.142
34.401
34.205
33.647
33.285
32.169
30.958
30.546
30.493
30.230
30.057
29.800
22.551
14.122
8.83



BRGESC.004
 NU PROG:
 POWGATZ.AU
 ORTE 31-11-93

SF 100.614
 ST 24.890000
 O1 59000.000
 S1 655.66
 TD 655.66
 SW 3333.533
 HZ/PT 1.017
 PW 3.5
 RD 0.0
 AQ .983
 RG 200
 NS 1800
 TE 298
 FW 41200
 O2 2200.000
 DP 15H 00
 LB 2.000
 GB 0.0
 CX 30.00
 CY 0.0
 F1 314.155F
 F2 -12.125F
 HZ/CH 1.111E3
 PPM/CH 11.043
 SR 44027.69
 D1 1.0000000
 S1 15H
 D2 .00500000
 S2 15H
 RD 0.0
 PW 3.6
 DE 18.6
 NS 1800
 DS 0

PPM

141

271.630

263.281

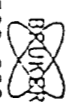
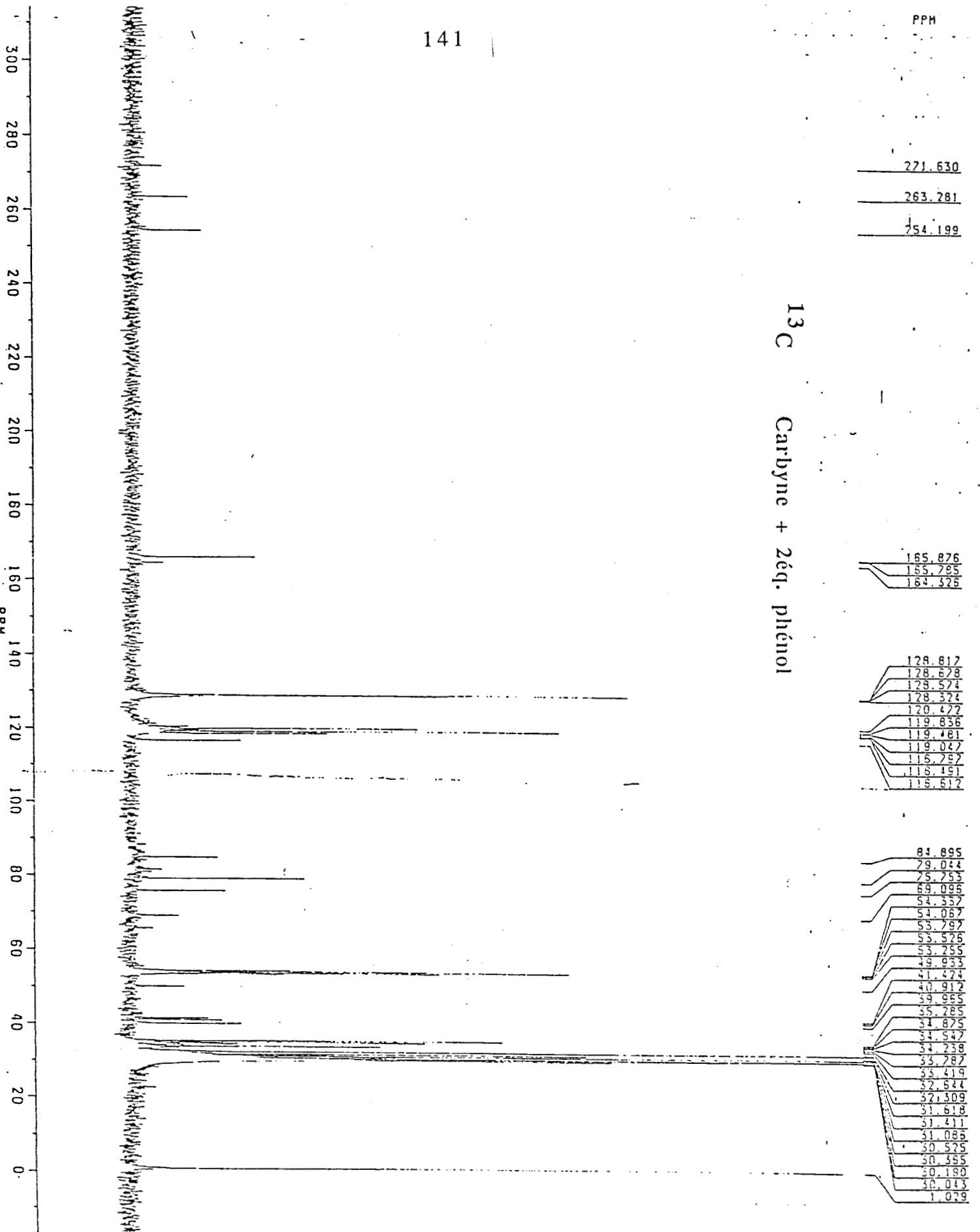
254.199

¹³C Carbyne + 2éq. phénol

165.876
165.785
164.325

128.817
128.678
128.574
128.324
120.472
119.836
119.481
119.042
116.792
116.491
116.612

84.895
79.044
75.753
69.095
54.357
54.067
53.797
53.526
53.255
49.633
41.474
40.912
39.665
35.285
34.875
34.547
34.238
33.787
33.419
32.644
32.309
31.618
31.411
31.085
30.525
30.365
30.190
30.043
1.029



RBCESC.002
RU PROG:
POWGATZ:RU
DATE 31-11-86

SF 100.6
ST 24.89000
O1 59000.0
S1 65536
TD 65536
SW 33333.3
H2/PT 1.0

PW 3.5
RD 0.0
RU .96
RG 200
NS 2040
TE 298

FW 41700
O2 2200.00
DP 15H D0

L3 2.000
GB .50
CX 30.000
CY 0.0
F1 314.28
F2 -17.02
H2/CH 1.11E
PPM/CH 11.04
SR 44062.51

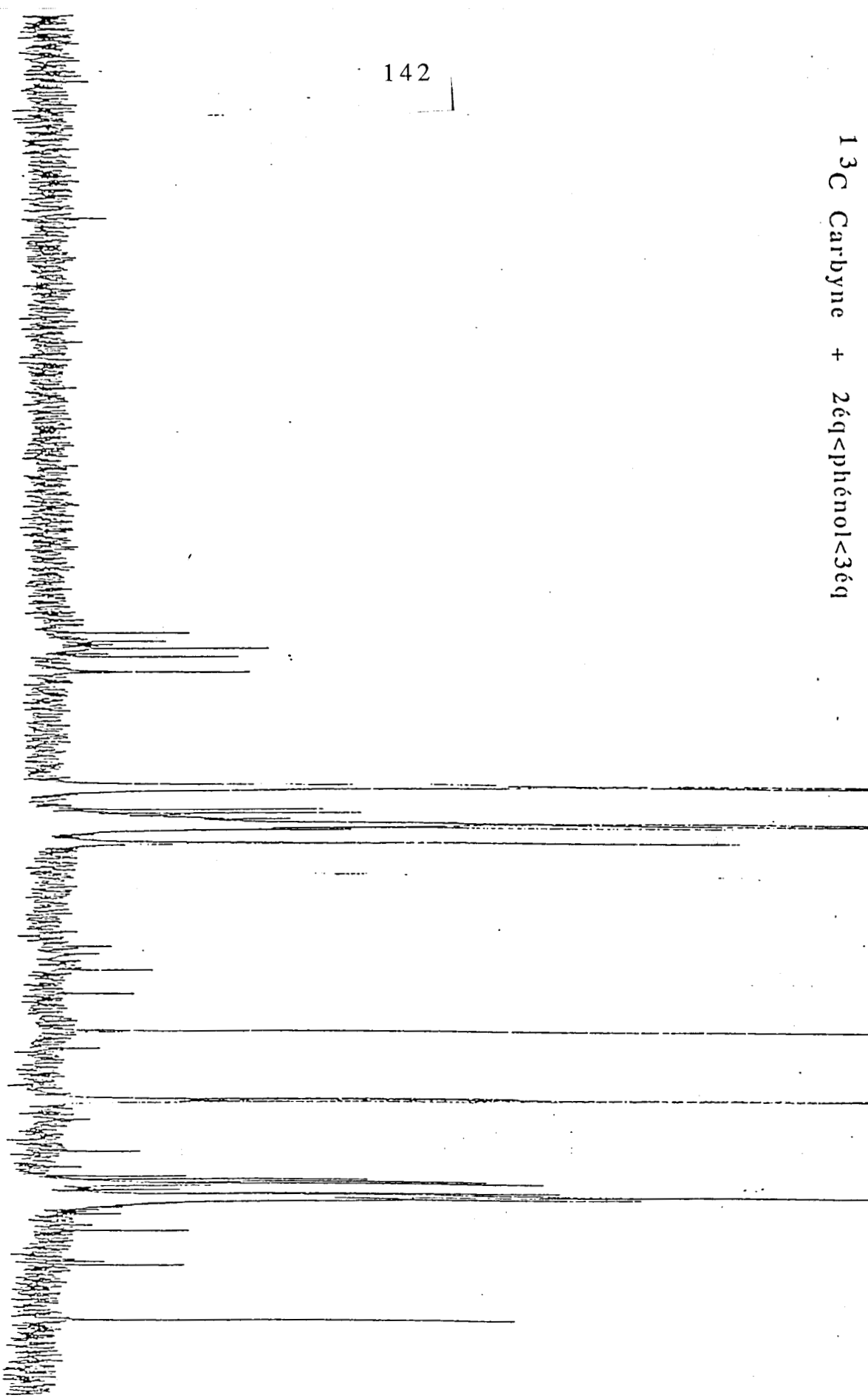
RU FILE FOR
NOT FOUND!

¹³C Carbyne + 2 ϵ q<phénol<3 ϵ q

264.822

- 165.932
- 165.955
- 163.252
- 162.245
- 160.950
- 160.236
- 156.602
- 129.559
- 129.052
- 128.925
- 128.691
- 128.325
- 125.779
- 122.899
- 122.456
- 121.991
- 121.442
- 120.629
- 120.422
- 120.220
- 119.773
- 119.122
- 116.293
- 118.612
- 115.600
- 90.683
- 65.003
- 79.302
- 70.192
- 54.291
- 54.021
- 53.750
- 53.479
- 53.209
- 41.565
- 35.672
- 35.052
- 34.656
- 34.288
- 34.009
- 33.776
- 33.412
- 32.500
- 31.528
- 30.885
- 30.561
- 30.049
- 29.725
- 29.413
- 26.224
- 22.225
- 14.315
- 1.122

300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0



BQCSC.003
 RU PROG:
 PWCATZ.RU
 DATE: 31-11-93

SF 100.614
 SY 24.8900000
 O1 59000.000
 S1 65536
 I0 65536
 SW 33333.333
 HZ/PT 1.012

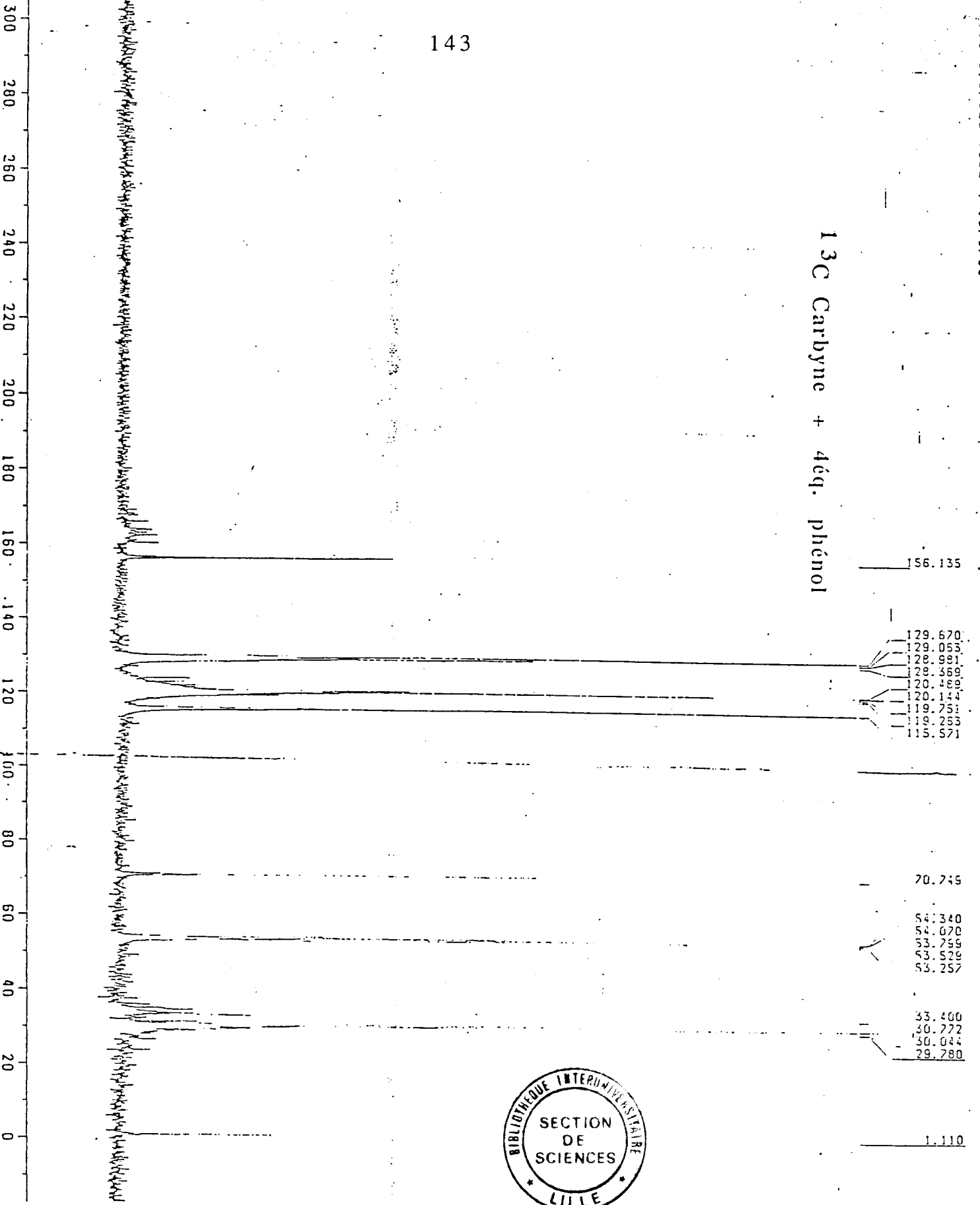
PW 3.5
 RD 0.0
 AQ 983
 RG 200
 NS 2120
 TE 298

FW 41200
 O2 7200.000
 DP 15H 00

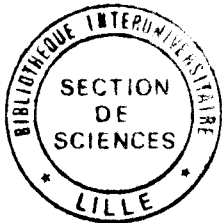
LB 2.000
 GB 0.0
 CX 30.00
 CY 0.0
 F1 314.322P
 F2 -17.282P
 HZ/CH 1.112E3
 PPH/CH 11.054
 SR 44077.69

D1 1.0000000
 S1 15H
 O2 .0050000
 S2 15H
 RD 0.0
 PW 3.5
 DE 16.8
 NS 2120
 DS 0

13C Carbyne + 4éq. phénol



- 156.135
- 129.670
- 129.053
- 128.981
- 128.369
- 120.489
- 120.154
- 119.751
- 119.263
- 115.571
- 70.745
- 54.340
- 54.070
- 53.799
- 53.529
- 53.257
- 33.400
- 30.772
- 30.044
- 29.280
- 1.110



BNCESC.001
 RU PROG:
 PWSGATE.RU
 DATE 31-11-93

SF 100.614
 ST 74.8900000
 O1 59000.000
 S1 65536
 T0 65536
 SW 33333.333
 HZ/PT 1.017

PV 3.5
 RD 0.0
 RO .983
 RC 200
 NS 2680
 TE 298

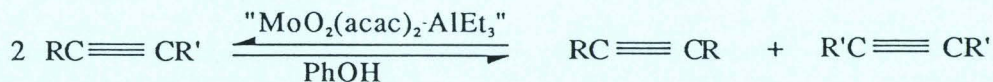
FW 41700
 O2 7200.000
 DP 15H.D0

LB 4.000
 GB 0.0
 CX 30.00
 CY 0.0
 F1 313.800P
 F2 -17.489P
 HZ/CH 1.111E3
 PPM/CH 11.043
 SR 44027.69

D1 1.0000000
 S1 15H
 D2 .0050000
 S2 15H
 RD 0.0
 PW 3.5
 DE 18.8
 NS 2680
 DS 0

Résumé :

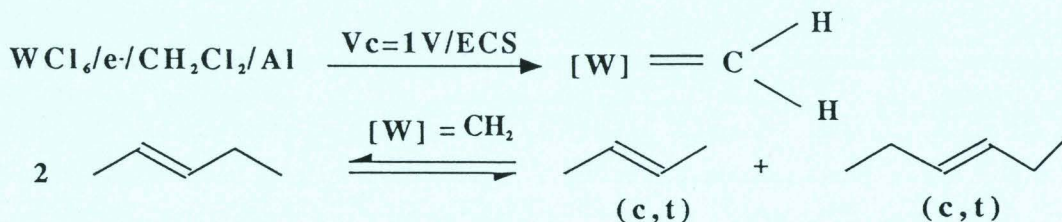
La métathèse des alcynes peut être catalysée par un système chimique dont le précurseur catalytique est un complexe du molybdène non zérovalent actif uniquement en présence de phénol.



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

L'étude de la réaction avec un précurseur catalytique modèle ($\text{W}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OPh})_2(\text{OtBu})_2$) a mis en évidence une réaction de polymérisation entrant en compétition avec la métathèse. Le polymère formé à partir des alcynes en présence a été caractérisé par I.R. et spectroscopie Raman.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à la génération électrochimique de métallacarbènes éthyléniques à un haut degré d'oxydation actifs en métathèse des oléfines. Ces catalyseurs sont obtenus par coulométrie à potentiel cathodique de WCl_6 dans CH_2Cl_2 , l'anode soluble étant en aluminium.



Les activités catalytiques initiales sont de l'ordre de 10000h^{-1} , les sélectivités voisines de 100%. Une étude des espèces actives dans la solution nous a permis de proposer un mécanisme.

MOTS CLES

CATALYSE
ELECTROCHIMIE
METALLACARBENES
METALLACARBYNES

METATHESE
POLYMERISATION
ALCENES
ALCYNES