

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 janvier 2010 (28.01.2010)

PCT

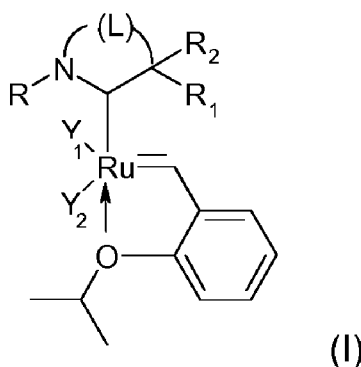
(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/010290 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B01J 31/22 (2006.01) *C07C 6/04* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051459
- (22) Date de dépôt international :
21 juillet 2009 (21.07.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0855134 25 juillet 2008 (25.07.2008) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). **IFP** [FR/FR]; 1 à 4, Avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2 avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). **PEVERE, Virginie** [FR/FR]; 37, rue Bataille, F-69008 Lyon (FR). **OLIVIER-BOURBIGOU, Hélène** [FR/FR]; 18 Francisque Darcieux, F-69230 Saint Genis Laval (FR). **VALLEE, Christophe** [FR/FR]; 14 rue Jean Moulin,
- (74) Mandataires : **BLOT, Philippe** et al.; Cabinet Lavoix, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : CATALYTIC COMPOSITIONS FOR THE METATHESIS OF UNSATURATED FATS WITH OLEFINS, AND METATHESIS METHODS USING SAME

(54) Titre : COMPOSITIONS CATALYTIQUES POUR LA MÉTATHÈSE DE CORPS GRAS INSATURÉS AVEC DES OLÉFINES ET PROCÉDÉS DE MÉTATHÈSE LES METTANT EN OEUVRE



(57) Abstract : The present invention relates to a catalytic composition for carrying out the metathesis of unsaturated fats, particularly unsaturated fats containing oleic acid or oleic acid esters. The catalytic composition of the invention contains an isolatable ruthenium catalyst having the Formula (I) below. The invention also relates to the preparation of compositions containing said catalyst and to the unsaturated fat metathesis methods using said catalytic compositions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition catalytique adaptée pour effectuer la métathèse de corps gras insaturés, notamment de corps gras insaturés comprenant de l'acide oléique ou des esters d'acide oléiques. La composition catalytique de l'invention comprend un catalyseur isolable à base de ruthénium répondant à la formule (I) ci-dessous : L'invention concerne également la préparation des compositions comprenant ce catalyseur, ainsi que les procédés de métathèse de corps gras insaturés mettant en œuvre ces compositions catalytiques.

WO 2010/010290 A1



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

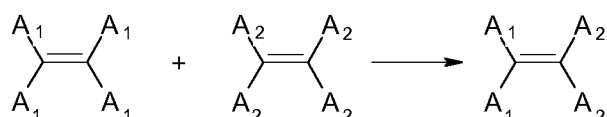
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

Compositions catalytiques pour la métathèse de corps gras insaturés avec des oléfines et procédés de métathèse les mettant en œuvre

La présente invention a trait à des compositions catalytiques bien adaptées, entre autres, à la métathèse d'oléfinés. Plus précisément, les compositions catalytiques de l'invention se révèlent particulièrement intéressantes pour effectuer des réactions de métathèse impliquant des corps gras insaturés, notamment des esters gras du type de ceux obtenus à partir d'huiles végétales ou animales.

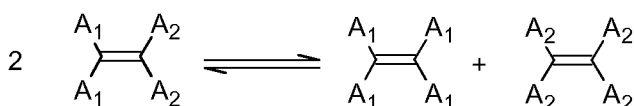
La métathèse des oléfines a connu un développement considérable ces dernières années dans des domaines aussi variés que la pétrochimie, les polymères, l'oléo-chimie et la chimie fine, et s'est notamment développée comme un outil important pour la formation de liaisons carbone-carbone.

La réaction dite de métathèse est une réaction de type bien connu, qui s'opère entre deux composés oléfiniques (composés porteurs de fonctions C=C). Cette réaction conduit à un échange des alkylidènes des deux composés oléfiniques de départ, selon le schéma réactionnel ci-dessous :



Une réaction de métathèse de ce type peut mettre en œuvre deux composés oléfiniques distincts, auquel cas on parle de métathèse croisée.

Une réaction de métathèse peut, à l'inverse, mettre en œuvre un composé oléfinique unique qui réagit sur lui-même, auquel cas on parle d'homo-métathèse. Une telle homo-métathèse permet typiquement la synthèse d'oléfinés symétriques à partir d'une oléfine dissymétrique, typiquement selon la réaction schématique suivante :



Il existe de très nombreuses réactions de métathèse croisées et d'homo-méthathèse, qui sont généralement réalisées en présence de catalyseurs dérivant des métaux de transition, le plus souvent à base de métaux de transition des

groupes 4 à 10, et ce, soit en phase homogène, soit en phase hétérogène. Dans ce cadre, il est bien connu que la nature du catalyseur utilisable pour effectuer une réaction de métathèse donnée est à adapter au cas par cas en fonction notamment de la nature exacte du ou des composés oléfiniques mis en jeu.

5 La présente invention s'attache plus particulièrement aux réactions de métathèse mettant spécifiquement en œuvre des composés oléfiniques de type corps gras insaturés.

Par "corps gras insaturé", on entend, au sens de la présente description, un composé porteur d'une chaîne grasse insaturée, cette chaîne grasse étant une
10 chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée (de préférence linéaire) comportant au moins une double liaison C=C (typiquement une chaîne alcényle linéaire ou ramifiée), et contenant typiquement de 10 à 22 atomes de carbone. La notion de "corps gras insaturé" au sens de la présente description inclut en particulier les composés insaturés présents dans les huiles végétales et animales et les esters
15 des acides gras contenus dans ces huiles avec ainsi que les acides gras (acides carboxyliques non estérifiés) correspondants

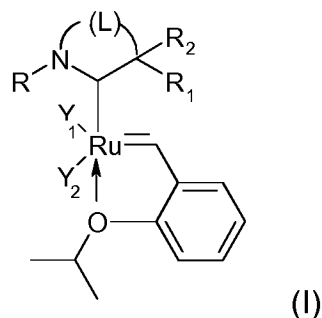
Il existe assez peu d'enseignement concernant les catalyseurs adaptés lorsque la réaction de métathèse met spécifiquement en œuvre un corps gras insaturé de ce type à titre de composé oléfinique.

20 Dans ce cadre, on peut citer l'article de J.C.Mol (*Topics in Catalysis*, 2004, 27, 1), qui passe en revue des transformations catalytiques disponibles pour convertir les esters d'acides gras en utilisant des réactions de métathèse.

Par ailleurs, WO 2008/01096 décrit des catalyseurs à base de ruthénium ou d'osmium complexés par des ligands incluant un carbène N-hétérocyclique (NHC)
25 et précise qu'ils sont adaptés pour effectuer une réaction de métathèse spécifique, dite d'éthénolyse, qui consiste à faire réagir une oléfine avec de l'éthylène CH₂=CH₂, ce qui permet la synthèse d'oléfines terminales (à savoir terminées par un groupe terminal >C=CH₂). Dans la demande internationale WO 2008/010961, la réaction d'éthénolyse est mise à profit pour effectuer la conversion d'huiles de
30 type huile de graines («*seed oil*») en présence d'éthylène.

Un but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions catalytiques qui soient bien adaptées pour catalyser de façon efficace des réactions de métathèse impliquant des corps gras insaturés à titre de composés oléfiniques. Dans ce cadre, l'invention vise notamment à fournir des compositions catalytiques qui soient de préférence utilisables aussi bien pour catalyser des réactions de métathèses croisées mettant en œuvre la réactions de corps gras insaturés avec des composés oléfiniques, que des réactions d'homo-métathèse de corps gras insaturés.

A cet effet, la présente invention a pour objet une composition catalytique comprenant (et éventuellement constitué par) un catalyseur à base de ruthénium répondant à la formule (I) ci-dessous :



où

- Y₁ et Y₂ sont deux ligands anioniques identiques ou différents ;
- R est un groupe alkyle ramifié, un groupe aryle ou un groupe aryle substitué ;
- R₁ est un groupe comportant un groupe aromatique, R₁ étant le plus souvent un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle, substitué ou non ;
- R₂ est un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle, substitué ou non, identique ou différent de R₁ ; ou bien un groupe alkyle ; et
- Le groupe -(L)- est un groupe divalent hydrocarboné, étant entendu que le cycle de formule suivante :



4

formé par ce groupe divalent -(L)-, l'azote, le carbone relié au ruthénium et le carbone porteur des groupes R1 et R2, est un cycle comprenant 5 ou 6 atomes l'atome d'azote y compris.

5 Selon un aspect particulier, l'invention a également pour objet les catalyseurs répondant à la formule (I) précitée, qui sont des composés isolables en tant que tels.

10 Dans le cadre de la présente invention, les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence que les catalyseurs à base de ruthénium répondant à la formule (I) ci-dessus, et les compositions catalytiques le comprenant, permettent d'effectuer des réactions de métathèse de corps gras insaturés (notamment d'esters d'acides gras) avec des oléfine et des réactions d'homométhèses de corps gras insaturés, et ceci avec des conversions élevées et des sélectivités importantes en les produits recherchés.

15 De plus, les compositions catalytiques de l'invention présentent l'avantage de ne pas catalyser les réactions d'isomérisation des doubles liaisons oléfiniques des produits et des réactifs mis en œuvre, ce qui permet de réaliser les réactions de métathèse précitées sans formation de sous-produits isomères indésirables.

20 En outre, les compositions catalytiques de l'invention s'avèrent simple à préparer, les inventeurs ayant développé un procédé de préparation de ces composés de formule (I) comportant à la fois un nombre d'étapes limitées, et se révélant efficace et peu coûteux, ce qui permet d'envisager sa mise en œuvre à l'échelle industrielle, et ce d'autant plus qu'il met en œuvre des précurseurs relativement peu onéreux et disponibles. Ce procédé de préparation des compositions de l'invention, qui sera décrit en détails ci-après, constitue un autre
25 objet particulier de la présente invention.

Ces différents aspects de l'invention vont maintenant être décrits plus en détails.

Les compositions catalytiques et le catalyseur de formule (I)

Les compositions catalytiques de l'invention contiennent un catalyseur répondant à la formule (I) précitée.

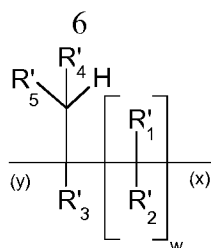
5 Dans ce catalyseur de formule (I), les ligands anioniques Y_1 et Y_2 sont identiques ou différents (et généralement identiques), et peuvent typiquement être choisis parmi les halogénures, les alkyles, les aryles, le sulfate, les alkylsulfates, les arylsulfates, les alkylsulfonates, les arylsulfonates, les alkylsulfinates, les arylsulfinates, les acyles, les carbonates, les carboxylates, les alcoolates, les phénates, les amidures, et les pyrrolures. Ces ligands peuvent être substitués
10 notamment par un ou plusieurs des groupements substituants suivants: C_1 - C_{12} alkyle, C_1 - C_{12} alcoolates, C_5 - C_{24} aryle ou des halogénures. Ces groupements substituants, à l'exception des halogénures, peuvent eux-mêmes être substitués, notamment par un ou plusieurs des groupes suivants : halogénures, C_1 - C_6 alkyles, C_1 - C_6 alcoolates, et aryles.

15 De manière préférée, les ligands Y_1 et Y_2 sont des ligands anioniques, choisis parmi les ligands suivants : halogénures (chlorures ou bromures en particulier), benzoate, CF_3CO_2 , CH_3CO_2 , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, C_6F_5O , PhO, MeO, EtO, tosylate, mésylate ou trifluorométhane-sulfonate, ou pyrrolure.

20 Selon un mode de réalisation particulier, les ligands Y_1 et Y_2 peuvent être reliés entre eux au sein d'une même espèce présentant un caractère de double ligand anionique (ligand bidentate typiquement). A titre d'exemple d'espèce de ce type comprenant deux ligands Y_1 et Y_2 reliés, on peut notamment citer $C_6H_4O_2$.

25 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les deux ligands Y_1 et Y_2 sont des chlorures.

Par ailleurs, dans le catalyseur de formule (I) présent dans les compositions catalytiques de l'invention, le groupe divalent $-(L)-$ répond de préférence à la formule suivante :



où :

(x) et (y) repèrent respectivement les deux liaisons établies entre l'atome de carbone porteur des groupes R₁ et R₂ et l'atome d'azote porteur du groupe R, dans le composé de formule (I),

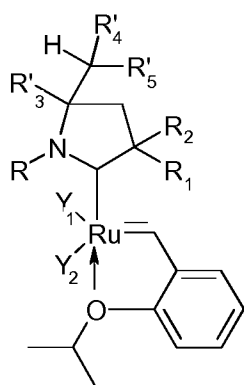
5

w est un nombre égal à 1 ou 2 ; et

chacun des groupes R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, ou bien un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou arylalkyle.

10

Préférentiellement, le catalyseur présent dans la composition catalytique de l'invention répond à la formule (II) suivante :



(II)

où :

- R représente un groupe alkyle ramifié, un groupe aryle, ou un groupe aryle substitué ;
- R₁ est un groupe aryle ou aryle substitué ;
- R₂ est un groupe aryle ou un groupe aryle substitué, identique ou différent de R₁ ; ou bien un groupe alkyle ;
- R₃ est atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe aryle substitué ;

15

20

- chacun de R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, ou un groupe aryle substitué.

Des catalyseurs particulièrement avantageux selon l'invention sont ceux
5 répondant à la formule (II) ci-dessus, et dans lesquels :

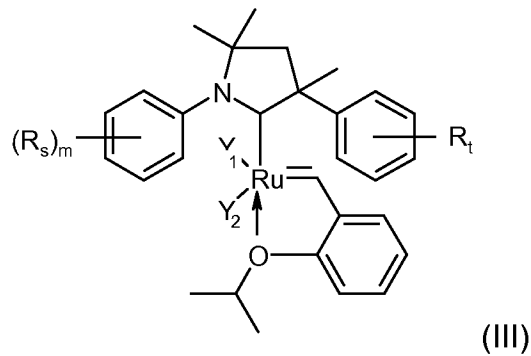
- R est un groupe tert-butyle ; un groupe phényle substitué par 3 groupes méthyle ou éthyle en position o, o' et p ; un groupe phényle substitué par 2 groupes isopropyle ou tert-butyle en position o et o' ; un groupe phényle substitué par 3 groupes isopropyle ou tert-butyle en position o, o' et p ; ou
10 un groupe phényle substitué par deux groupe éthyle en positions o et o' ;
- R_1 est un groupe phényle, phényle substitué, naphthyle ou naphthyle substitué ;
- R_2 est un groupe phényle, phényle substitué, naphthyle ou naphthyle substitué, identique ou différent de R_1 , ou bien un groupe méthyle, éthyle,
15 propyle, ou isopropyle,
- R'_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- chacun des groupes R'_4 , R'_5 , identiques ou différents, est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Des catalyseurs encore davantage préférés sont ceux répondant à la
20 formule (II) précitée et où :

- R est un groupe phényle substitué par 2 groupes isopropyle en position o et o' ; un groupe phényle substitué par 3 groupes méthyle ou isopropyle en position o, o' et p ; ou un groupe phényle substitué par deux groupe éthyle en positions o et o' ou un groupe tert-butyle ;
- R_1 , R_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi un groupe phényle, phényle substitué, naphthyle, ou naphthyle substitué ;
- R'_3 est un groupe méthyle,
- R'_4 et R'_5 sont tous deux des atomes d'hydrogène.

8

Des catalyseurs particulièrement intéressants selon l'invention répondent à la formule (III) ci-dessous (qui comprend deux groupes aryle) :



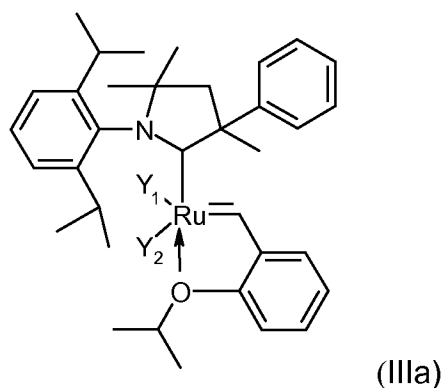
où :

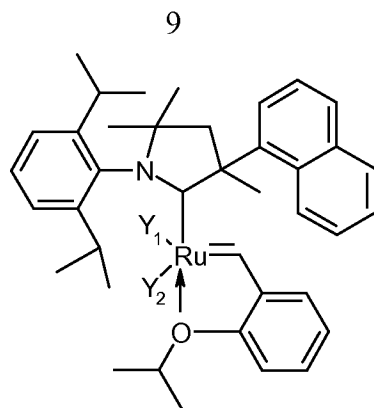
- 5 - m est le nombre de substituants portés par le groupe aryle lié à l'azote, ce nombre étant égal 1, 2 ou 3, m étant plus préférentiellement égal à 2 ou 3,
- chacun des m groupes R_s , identiques ou différents, représente un substituant choisi parmi les groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- 10 - R_t représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents, choisis parmi les groupes alkyles ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; et
- Y_1 et Y_2 ont les significations précitées.

Lorsque m est égal à 2, les substituants sont préférentiellement en position ortho et ortho' par rapport à l'atome de carbone relié à l'atome d'azote, et lorsque m est égal à 3, les substituants sont avantageusement en position ortho, ortho' et para par rapport à l'atome de carbone relié à l'atome d'azote.

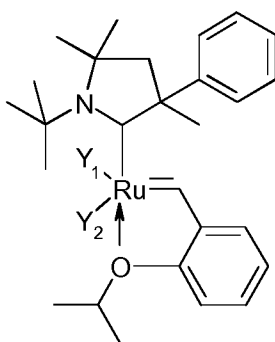
15

Des catalyseurs intéressants selon l'invention sont notamment les composés répondant à l'une des formules (IIIa) à (IIIc) ci-dessous :





(IIIb)



(IIIc)

où Y_1 et Y_2 ont les significations précitées.

5 Au sens de la présente description, on entend par « alkyle », une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 - C_{15} , de préférence en C_1 - C_{10} , et encore plus préférentiellement en C_1 - C_4 . Des exemples de groupes alkyle préférés sont notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle.

10 Par « alcoxy », on entend un groupe alkyl-O- dans lequel le terme alkyle a la signification donnée ci-dessus. Des exemples préférés de groupes alcoxy sont les groupes méthoxy ou éthoxy.

Par « alkoxy-carbonyl », on fait référence au groupe alkoxy-C(O)- dans lequel le groupe alcoxy a la définition donnée précédemment.

15 Par « alcényle », on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comprenant une double liaison en C_2 - C_8 , de préférence en C_2 - C_6 et encore plus préférentiellement en C_2 - C_4 . Des exemples de groupes alcényle préférés sont notamment les groupes vinyle, 1-propényle, 2-propényle, isopropényle, 1-butényle, 2-butényle, 3-butényle et isobutényle.

Par « alcynyle », on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comprenant une triple liaison en C_2 - C_8 , de préférence en C_2 - C_6 et encore plus

préférentiellement en C₂-C₄. Des exemples de groupes alcynyle préférés sont notamment les groupes éthyne, 1-propynyle, 1-butynyle, 2-butynyle.

Par « alcényloxy » et « alcynioxy », on entend respectivement un groupe alcényl-O- et alcynyl-O- dans lesquels les termes alcényle et alcynyle ont la
5 signification donnée précédemment.

Par « cycloalkyle », on entend un groupe hydrocarboné cyclique, monocyclique en C₃-C₁₀ de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle ou polycyclique (bi- ou tricyclique) en C₄-C₁₈, notamment adamantyle ou norbornyle.

Par « aryle », on entend un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de
10 préférence, mono- ou bicyclique en C₆-C₂₀, de préférence, phényle ou naphthyle. Lorsque le groupe est polycyclique c'est-à-dire qu'il comprend plus d'un noyau cyclique, les noyaux cycliques peuvent être condensés deux à deux ou rattachés deux à deux par des liaisons σ . Des exemples de groupes (C₆-C₁₈)aryle sont notamment phényle, naphthyle.

15 Par « aryloxy », on entend un groupe aryl-O- dans lequel le groupe aryle a la signification donnée précédemment.

Par « arylalkyle », ou « aralkyle » on entend un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique en C₇-C₁₂, de préférence, benzyle : la chaîne aliphatique comprenant 1 ou 2 atomes de carbone.

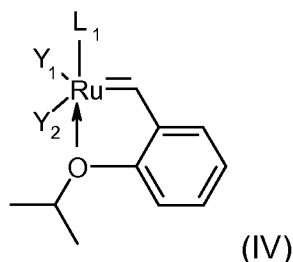
20 Il est à noter que dès lors que l'un des groupes R₁, R₂, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅ précité comprend un cycle, celui-ci peut être substitué par au moins un substituant (de préférence deux ou trois). Comme exemples préférés de substituants, on peut citer notamment les groupes alkyle, alcoxy, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle, arylalkyle, amino, amino substitué par des groupes alkyle, cycloalkyle ; un groupe
25 nitrile ; un atome d'halogène de préférence chlore ou fluor ; un groupe haloalkyle de préférence perfluorométhyle.

Préparation des compositions catalytiques de l'invention

Les compositions catalytiques de la présente invention, qui comprennent (et éventuellement consistent en) les catalyseurs précités peuvent avantageusement
30 être obtenues selon un procédé comprenant une étape où on met en contact :

11

- un précurseur à base de ruthénium répondant à la formule générale (IV) ci-dessous :



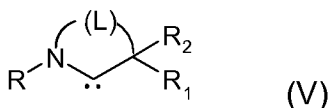
où :

- 5 - Y₁ et Y₂ sont des ligands, identiques ou différents, tels que définis plus haut pour la formule (I) ; et
 - L₁ est un ligand neutre donneur d'électrons ;

et

- un carbène répondant à la formule (V) ci-dessous :

10



où :

R, R₁, R₂ et -(L)-, sont tels que définis plus haut pour la formule (I) précitée.

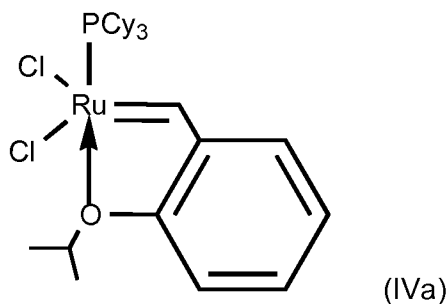
15 Dans le procédé de préparation des compositions catalytiques de la présente invention, l'étape de mise en contact des composés (IV) et (V) peut avantageusement être suivie d'une étape d'isolation du catalyseur formé par réaction des composés (IV) et (V) et/ou par une étape d'ajout d'un solvant dans la composition obtenue à l'issue de la réaction des composés (IV) et (V) ou après isolation du catalyseur formé.

20 De façon préférentielle, dans le précurseur (IV) mis en œuvre dans la présente description préférée, Y₁ et Y₂ sont des halogénures, le benzoate, CF₃CO₂, CH₃CO₂, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, C₆F₅O, PhO, MeO, EtO, tosylate, mésylate ou trifluorométhane-sulfonate ou pyrolure. De façon plus préférée Y₁ et Y₂ sont des chlorures.

Par ailleurs, dans le précurseur (IV), le ligand L₁, neutre et donneur d'électrons, est avantageusement choisi parmi les ligands phosphorés tels que les phosphines, phosphites, phosphinites, phosphonites; ou encore les arsines, les stibines, les ligands azotés tels que les amines, cycliques ou non, aromatiques ou non, les amides, les imines.

Plus préférentiellement, le ligand L₁ est un groupe phosphine, typiquement de formule PR₃R₄R₅, ou R₃, R₄ et R₅ sont de préférence des groupes alkyle, cycloalkyle ou aryle. Avantageusement, le ligand L₁ présent dans le composé (IV) est un groupe phosphine choisi parmi les groupes P(cyclohexyl)₃; P(cyclopentyl)₃; P(isopropyl)₃; ou P(phenyl)₃.

Ainsi, à titre d'exemple de composé (IV) utile selon l'invention on peut par exemple citer le composé de formule (IVa) suivante :



Où Cy désigne un groupe cyclohexyle.

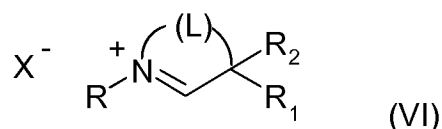
Le carbène (V) mis en œuvre dans le procédé de préparation des compositions catalytique de la présente invention est quant à lui un carbène à motif alkylaminocyclique (dit « CAAC » ; abréviation provenant de la dénomination anglaise "Cyclic Alkyl Amino Carbene"). Les carbènes de ce type sont des composés connus, notamment de WO2006/138166.

Le carbène (V) mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un carbène CAAC particulier, qui présente spécifiquement un groupe aryle ou aryle substitué à titre de groupe R₁. Sa synthèse ne pose aucune difficulté particulière et il peut être préparé selon tout moyen connu en soi.

Selon un mode de réalisation avantageux, le carbène (V) mis en œuvre dans la préparation des compositions catalytiques de l'invention est préparé en

faisant réagir une base sur un sel d'iminium correspondant. Dans ce cas, le plus souvent, le carbène (V) est obtenu en faisant réagir :

- un sel d'iminium répondant à la formule (VI) ci-dessous :

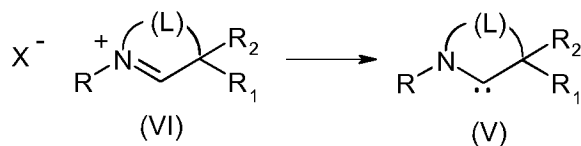


5 où : R, R₁, R₂ et -(L)- ont les définitions précitées ; et
 X⁻ est un anion, choisi préférentiellement parmi un halogénure, un groupe acétate, un trifluoracétate, un mésylate ou un tosylate ou un mélange de ces ions, cet anion X⁻ étant plus avantageusement un chlorure ou un bromure et encore plus avantageusement un chlorure, qui peut être notamment
 10 sous la forme Cl⁻, ou HCl₂⁻ ;

et

- un composé basique, organique ou inorganique.

15 Les carbènes de formule (V) peuvent avantageusement être préparés par réaction de précurseurs de type sels d'iminium de formule (VI) avec une base forte, par exemple du butyllithium, de l'amidure de sodium ou du bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDS), dans un solvant organique aprotique, par exemple du THF, et en conditions anhydres.

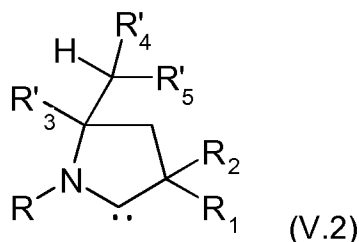


20

Quel que soit son mode de mise en œuvre exact, la formation du carbène à partir du sel d'iminium peut avoir lieu soit en amont de la réaction mettant en contact le carbène et le composé (IV), soit *in situ* dans le milieu de la réaction entre le carbène et le composé (IV).

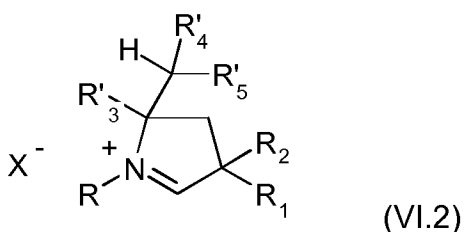
14

Lorsqu'on souhaite préparer selon l'invention des compositions comprenant des catalyseurs répondant à la formule (II) précitée, le carbène (V) mis en œuvre répond avantageusement à la formule (V.2) ci-dessous :



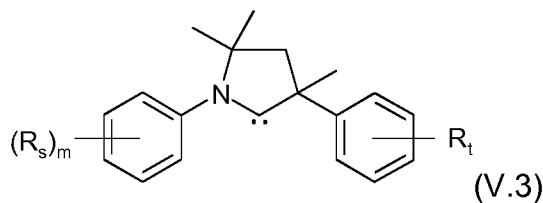
5 où R, R₁, R₂, R'₃, R'₄ et R'₅ ont les significations précitées.

Ce carbène (V.2) peut alors typiquement être obtenu par attaque basique d'un sel d'iminium de formule (VI.2) ci-dessous :



10 où R, R₁, R₂, R'₃, R'₄ et R'₅ ont les significations précitées ; et X⁻ est un anion du type précité, avantageusement un chlorure, notamment sous la forme Cl⁻, et/ou HCl₂⁻ (et généralement au moins partiellement sous forme de HCl₂⁻).

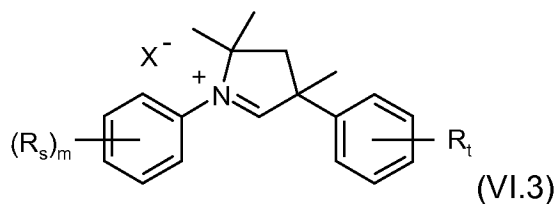
15 De même, lorsqu'on souhaite préparer selon l'invention des compositions comprenant des catalyseurs répondant à la formule (III) précitée, le carbène (V) mis en œuvre répond avantageusement à la formule (V.3) ci-dessous



où m, Rs et Rt ont les significations précitées.

15

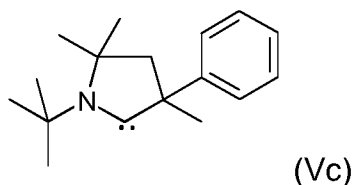
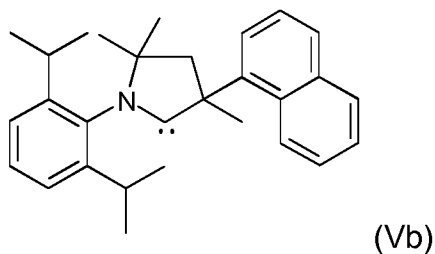
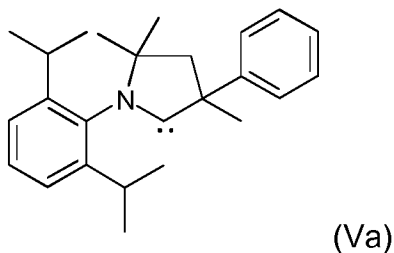
Ce carbène (V.3) peut alors typiquement être obtenu par attaque basique d'un sel d'iminium répondant à la formule (VI.3) ci-dessous :



5 où m, Rs et Rt ont les significations précitées précitées ; et X⁻ est un anion du type précité, avantageusement un chlorure, notamment sous la forme Cl⁻, ou HCl₂⁻.

Des carbènes (V) intéressants pour la mise en œuvre du procédé de l'invention sont les carbènes suivants :

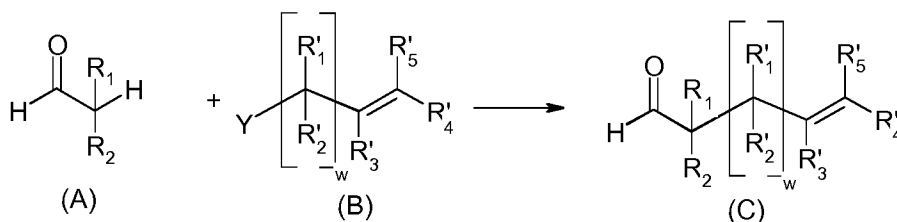
10



15 qui permettent respectivement d'accéder aux catalyseurs de formule (IIIa), (IIIb) et (IIIc) décrits plus haut dans la présente description. Ces carbènes spécifiques peuvent, là encore, être synthétisés à partir des sels d'iminium correspondants.

Dans l'étape de réaction de l'aldéhyde insaturé de formule (C) avec l'amine de formule (D) pour former l'imine de formule (E), la conversion de la réaction est généralement améliorée en éliminant l'eau du mélange réactionnel, par exemple par distillation azéotropique ou en ajoutant un agent déshydratant, comme du tamis moléculaire, au milieu réactionnel.

L'aldéhyde insaturé de formule (C) ci-dessus peut avantageusement être obtenu par réaction d'un aldéhyde de formule (A) avec un réactif insaturé de formule (B) porteur d'un groupe partant Y, par exemple le chlore ou le brome, en présence d'une base, par exemple de l'hydroxyde de sodium, et d'un catalyseur de transfert de phase, par exemple du bromure de tétrabutylammonium, dans un mélange biphasique comportant un solvant organique, par exemple du toluène, et une phase aqueuse, selon le schéma réactionnel suivant :



où R, R₁, R₂, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅ et w ont les significations précitées.

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le procédé de préparation de la composition catalytique de l'invention comprend les étapes suivantes :

(E1) on met en contact au moins un sel d'iminium répondant à la formule (VI) précitée avec au moins une base, organique ou inorganique, ce par quoi on forme un carbène de formule (V) ;

(E2) éventuellement, on isole le carbène (V) formé lors de l'étape (E1) ;

(E3) on ajoute au moins un précurseur à base de ruthénium de formule générale (IV) au carbène obtenu dans l'étape (E1) et éventuellement préalablement isolé dans l'étape (E2), ce par quoi on forme le catalyseur de formule (I) ;

(E4) éventuellement, on isole le catalyseur formé dans l'étape (E3),

(E5) éventuellement, on ajoute un solvant au catalyseur formé dans l'étape (E3), éventuellement préalablement isolé dans l'étape (E4).

Les étapes (E1) à (E5) sont avantageusement mises en œuvre dans les conditions ci-après :

5 Etape (E1) : mise en contact du sel d'iminium avec une base..

Dans l'étape (E1), la mise en contact du composé (VI) avec la base est avantageusement conduite à une température comprise entre -78°C et +150 °C, de préférence entre 0 et 80°C.

10 La durée de la réaction se situe généralement entre 30 min et 15h de préférence entre 2h et 5h.

L'étape (E1) est le plus souvent conduite en milieu solvant, les solvants utilisés pour cette étape étant alors choisis parmi les solvants organiques classiques polaires ou apolaires, tels que les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques tels que le toluène, le xylène, le cyclohexane, les solvants chlorés tels que le dichlorométhane, les éthers tels que le tétrahydrofurane ou le diéthyléther, 15 ou le dioxane. Ces solvants peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ces solvants sont de préférence séchés, par distillation ou par passage sur un adsorbant, avant d'être utilisés.

20 La concentration en composé (VI) et en base peut varier en une assez large mesure dans l'étape (E1), typiquement entre 0,01 et 10 mol/L, de préférence entre 0,05 et 1 mol/L.

Par ailleurs, le rapport molaire de la quantité de base à la quantité de sel d'iminium (VI) introduites dans l'étape (E1) est généralement compris entre 1 et 10 et de préférence entre 1 et 5.

25 Etape (E2) optionnelle : isolation du carbène (V) formé dans l'étape (E1)

La solution obtenue à l'issue de l'étape (E1) peut être utilisée directement dans l'étape (E3). Néanmoins, il peut se révéler intéressant dans certains cas d'isoler le carbène (V) formé dans l'étape (E1).

Le cas échéant, on peut isoler le carbène (V) par exemple en évaporant le solvant de l'étape (E1) puis éventuellement en extrayant le solide obtenu par un solvant approprié, puis enfin en évaporant ce solvant. Le solvant d'extraction utilisé pour cette étape est alors avantageusement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques tels que le pentane, l'hexane, l'heptane ou le cyclohexane, et les mélanges de ces solvants. Ces solvants sont de préférence séchés, par distillation ou par passage sur un adsorbant, avant d'être utilisés.

Etape (E3) : ajout du composé de ruthénium au carbène (V)

Dans l'étape (E3), on ajoute au milieu obtenu à l'issue de l'étape (E1), ou le cas échéant à l'issue de l'étape (E2), le précurseur de ruthénium de formule (IV).

La réaction de l'étape (E2) peut être effectuée à une température comprise entre -20 et 150°C, et de préférence entre 10 et 40 °C.

La durée de la réaction est quant à elle généralement de l'ordre de 10 min à 12h, et elle est de préférence entre 30min et 6h.

Dans le cas où le carbène (V) a été isolé dans l'étape (E2), il s'avère le plus souvent préférable d'ajouter en outre un solvant au milieu réactionnel, notamment pour optimiser la réaction entre les composés (IV) et (V). De façon plus générale, l'étape (E3) peut avantageusement être conduite en milieu solvant. Le cas échéant, les solvants utilisables dans l'étape (E3) peuvent être les mêmes que ceux préconisés pour l'étape (E1). Ainsi, lorsqu'un solvant est employé dans l'étape (E3), il peut par exemple être choisi parmi les solvants organiques usuels polaires ou apolaires, tels que les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques tels que le toluène, le xylène, le cyclohexane, les solvants chlorés tels que le dichlorométhane, les éthers tels que le tétrahydrofurane ou le diéther, et les mélanges de ces solvants. Ces solvants sont de préférence séchés, par distillation ou par passage sur un adsorbant, avant d'être utilisés.

La concentration des réactifs dans l'étape (E3) peut varier très largement, typiquement entre 0,01 et 10 mol/L, les concentrations étant de préférence entre 0,05 et 1 mol/L.

Par ailleurs, on préfère que le rapport molaire entre la quantité de sel d'iminium introduite dans l'étape (E1) à la quantité de précurseur de ruthénium

introduite dans l'étape (E3) soit compris entre 1 et 10, plus avantageusement entre 1 et 3.

Etape (E4) optionnelle : isolation du catalyseur (I) formé dans l'étape (E3)

De manière optionnelle le catalyseur formé dans l'étape (E3) peut être isolé. Cette isolation comprend alors typiquement une évaporation du solvant employé dans l'étape (E3), puis éventuellement un ou plusieurs lavages du solide obtenu par un solvant approprié puis une filtration. Le produit isolé est ainsi obtenu sous la forme d'un solide.

Le cas échéant, le solvant de lavage utilisé pour cette étape est de préférence choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques tels que le pentane, l'hexane, l'heptane ou le cyclohexane. Ces solvants sont de préférence séchés, par distillation ou par passage sur un adsorbant, avant d'être utilisés

Etape (E5) optionnelle : Ajout d'un solvant

Avant utilisation de la composition catalytique il est possible de la dissoudre dans un solvant, notamment pour la fluidifier.

Le cas échéant, le solvant est généralement ajouté de façon à obtenir une concentration en catalyseur dans la composition diluée allant de 0,001 et 10 mol/L, par exemple entre 0,005 et 1 mol/L.

Le cas échéant, le solvant utilisé pour effectuer la fluidification de la composition catalytique dans l'étape (E5) est de préférence choisi parmi les solvants organiques classiques polaires ou apolaires, tels que les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques tels que le toluène, le xylène, le cyclohexane, les solvants chlorés tels que le dichlorométhane, les éthers tels que le tétrahydrofurane ou le diéthyléther, et leurs mélanges. Avant d'être utilisés, ces solvants sont de préférence séchés, typiquement par distillation ou passage sur un adsorbant.

Utilisation des compositions catalytiques : réactions de métathèse

Comme souligné plus haut dans la présente description, les compositions catalytiques de l'invention se révèlent particulièrement adaptées pour réaliser la métathèse de corps gras insaturés.

5 Plus précisément, les compositions catalytiques de l'invention se révèlent adaptées pour effectuer des réactions d'homo-métathèses, où deux molécules identiques de corps gras insaturé réagissent ensemble, ainsi que des réactions de métathèse croisée, où le corps gras insaturé réagit avec un composé oléfinique distinct. Le catalyseur de l'invention peut notamment être utilisé à titre de
10 catalyseur de métathèses croisées pour effectuer des réactions d'éthénolyse de corps gras insaturés (métathèse croisée où le corps gras insaturé réagit avec de l'éthylène, ce qui le clive en deux composés porteurs de fonction oléfiniques terminales $>C=CH_2$).

15 La présente invention a également pour objet ces applications spécifiques des compositions catalytiques. Selon un aspect plus particulier, l'invention a pour objet les procédés de métathèse d'un corps gras insaturé avec un composé oléfinique différent ou non de ce corps gras insaturé, dans lesquels on met en contact ledit corps gras avec le composé oléfinique, en présence d'une composition catalytique ou un catalyseur selon l'invention.

20 Dans ce cadre, selon un mode de réalisation spécifique, l'invention a pour objet un procédé de métathèse croisée d'un corps gras insaturé avec un composé oléfinique distinct du corps gras, ce composé oléfinique étant alors de préférence employé en excès par rapport au corps gras. Le composé oléfinique mis en œuvre dans ce cadre est alors typiquement une oléfine linéaire, terminale ou interne. De
25 préférence cette oléfine est symétrique. En particulier, le procédé de métathèse croisée selon l'invention peut mettre en œuvre l'éthylène, le butène-2, ou l'hexène-3 à titre de composé oléfinique.

Les corps gras insaturés qui peuvent être traités selon les réactions de métathèse croisée et d'homo-métathèse de la présente invention peuvent varier
30 en une très large mesure.

Le procédé de métathèse se révèle en particulier bien adapté pour la métathèse de corps gras insaturés comprenant au moins un monoacide carboxylique possédant de 10 à 22 atomes de carbone et comportant au moins une insaturation éthylénique.

5 Le procédé de métathèse de l'invention est également adapté aux esters d'acide gras insaturés formé entre

- au moins un acide monocarboxylique comportant au moins une insaturation éthylénique et ayant avantageusement au moins 10 atomes de carbone, par exemple au moins 12 atomes de carbone ; et
- 10 - au moins un alcool aliphatique saturé (monoalcool ou polyol), par exemple un monoalcool comportant de 1 à 8 atomes de carbone, ou un polyol tel que le glycérol.

Plus particulièrement, le procédé de l'invention se révèle généralement intéressant lorsque le corps gras insaturé comprend de l'acide oléique ou des esters de l'acide oléique.

15

Le procédé de métathèse de l'invention se révèle également bien adapté pour effectuer la métathèse de mélanges comprenant les corps gras précités, en particulier les huiles végétales.

En particulier, le procédé de métathèse est bien adapté pour réaliser la métathèses des corps gras insaturés présent dans les huiles végétales riches en acide oléique, en particulier les huiles de tournesol oléiques, les huiles de colza oléiques, ainsi que pour réaliser la métathèses des esters de monoalcool obtenus par transestérification de ces huiles. Les huiles oléiques de colza et de tournesol sont caractérisées par une composition en acides gras riche en acide oléique (en général au moins 80 %), la teneur en chaînes grasses linoléiques n'excède pas 12 % et la teneur en chaînes grasses linoléiques n'excède pas 0,3 % et aucune autre chaîne oléfinique n'étant présente à une teneur supérieure à 0,3 %, dans ces huiles.

20

25

Les huiles riches en acide oléique précitées peuvent être utilisées sous leur forme naturelle (incluant des triglycérides d'acide gras) ou sous la forme d'un mélange d'esters de monoalcool obtenu par transestérification de l'huile (par

30

exemple avec des alcools renfermant de 1 à 8 atomes de carbone comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol).

Le procédé de métathèse de l'invention concerne également des corps gras insaturés enrichis en acides gras monoinsaturés de type oléique par hydrogénation sélective de corps gras contenant des acides polyinsaturés en C18.

Le procédé de métathèse de l'invention, lorsqu'il est conduit en présence d'éthylène à titre de composé oléfinique, permet, à partir d'acides gras insaturés du type de l'acide oléique précité, d'obtenir des acides monocarboxyliques comprenant une fonction $>C=CH_2$ en position terminale (éthénolyse de l'acide gras).

De même, au départ d'esters de monoalcools d'acides gras insaturés, le procédé de l'invention conduit, en présence d'éthylène à titre de composé oléfinique, à des esters de monoalcool d'acide monocarboxyliques monoinsaturés comprenant une fonction $>C=CH_2$ en position terminale (éthénolyse de l'ester gras).

De façon spécifique, le procédé de l'invention permet notamment l'éthénolyse de l'oléate de méthyle (réaction de métathèse entre l'oléate de méthyle et l'éthylène) ce qui permet d'accéder au 9-décénoate de méthyle.

Quelle que soit la nature du corps gras insaturé employé dans le procédé de métathèse de l'invention, ce procédé est avantageusement mis en œuvre dans les conditions ci-après.

La quantité de composition catalytique utilisée pour la réaction de métathèse dépend d'une variété de facteurs comme l'identité des réactifs et des conditions réactionnelles qui sont employées. De ce fait, la quantité de composition catalytique nécessaire sera définie de manière optimale et indépendante pour chaque réaction. Toutefois, en général, le ratio molaire du précurseur de ruthénium utilisé et du corps gras insaturé est compris entre 1 : 50 et 1 : 10 000 000. Préférentiellement, le ratio molaire ruthénium/corps gras insaturé est compris entre 1 : 500 000 et 1 : 500.

La réaction de métathèse du corps gras selon l'invention peut être conduite en l'absence ou en présence d'un solvant. Le cas échéant, des solvants utilisables selon le procédé de l'invention peuvent être choisis parmi les solvants organiques, les solvants protiques ou l'eau. Les solvants utilisables pour la métathèse selon la présente invention peuvent par exemple être choisis parmi les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylènes, etc.), les hydrocarbures aromatiques halogénés (chlorobenzène, dichlorobenzène, etc.), les hydrocarbures aliphatiques (pentane, hexane, heptane, cyclohexane, etc.), les alcanes chlorés (dichlorométhane, chloroforme, 1,2-dichloroéthane, etc.), les éthers (diéthyléther, tétrahydrofurane, etc.), les alcools (méthanol, éthanol, etc.) ou l'eau. Un solvant bien adapté est le toluène.

Une agitation vigoureuse est souvent intéressante dans le procédé de l'invention, dans la mesure où elle permet un bon contact entre les réactifs (qui peuvent être gazeux pour certains) et le mélange catalytique.

Par ailleurs, la température de mise en œuvre de la réaction de métathèse de la présente invention est typiquement comprise entre -78°C et 150°C , de préférence entre 20 et 80°C .

Dans le cas d'un réactif gazeux (comme l'éthylène par exemple) la pression de la réaction peut être comprise entre la pression atmosphérique et 100 bars (10^7 Pa), cette pression étant de préférence entre la pression atmosphérique et 30 bars ($3 \cdot 10^6$ Pa). Ce réactif gazeux peut être utilisé pur ou en mélange ou dilué avec une paraffine (inerte).

Les réactions du procédé de l'invention sont catalysées par la composition catalytique qui a été décrite précédemment. La composition catalytique est typiquement ajoutée au milieu réactionnel en tant que solide mais elle peut également être ajoutée en solution quand elle est dissoute dans un solvant approprié.

La réaction de métathèse des corps gras insaturés selon l'invention peut être conduite aussi bien en système fermé (batch), qu'en systèmes semi-ouvert ou en système continu, et ce avec un ou plusieurs étage(s) de réaction.

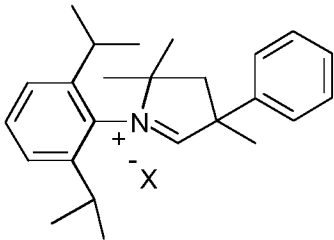
L'invention sera encore davantage explicitée au vu des exemples illustratifs donnés ci-après qui mettent en évidence les avantages des compositions catalytiques de l'invention.

EXEMPLE 1

5 Préparation d'une composition catalytique C1 selon l'invention

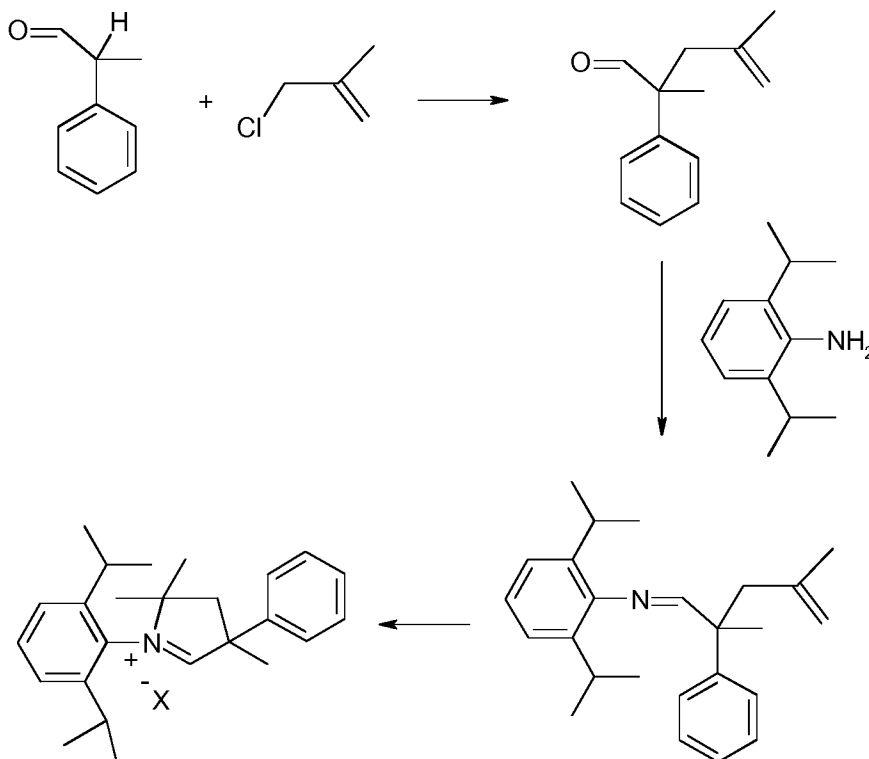
98.8 Préparation du sel d'iminium

Un sel d'iminium répondant à la formule ci-dessous :



10 où X représente des ions chlorures au moins partiellement sous forme HCl_2^-

a été synthétisé selon le schéma réactionnel ci-après :



Plus précisément, le sel d'iminium a été préparé comme suit :

• **Synthèse du 2,4-diméthyl-2-phényl-pent-4-enal**

Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique et d'un dispositif de chauffage (bain d'huile), on a chargé une solution contenant 11,76 g (0,13 mole) de 3-chloro-2-méthyl-propène et 13,4 g (0,1 mole) de 2-phényl-propionaldéhyde dans 50 mL de toluène.

A cette solution, on a ajouté, goutte à goutte à une température maintenue entre 70 et 80°C à l'aide du bain d'huile, un mélange d'une solution aqueuse à 50 % en poids de soude (2 équivalents molaire par rapport à l'aldéhyde), et de bromure de tétrabutylammonium (4 % molaire par rapport à l'aldéhyde). Le mélange obtenu a ensuite été laissé sous agitation pendant 4 h 30 à 70-80°C.

A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à température ambiante (25°C) puis extrait avec 40 mL d'eau distillée. La phase aqueuse obtenue a été extraite avec 3 fois 20 mL de toluène, et la phase organique obtenue lors de cette deuxième extraction a été séchée sur MgSO₄ et filtrée sur verre fritté n°4. Le filtrat a été soumis à une pression réduite (50 mmHg - Rotavapeur) pour évaporer le solvant, puis distillé sous pression réduite.

On a ainsi obtenu 15 g du 2,4-diméthyl-2-phényl-pent-4-enal recherché (rendement : 80%) sous la forme d'une huile ayant les propriétés suivantes :

Température d'ébullition : 62-64°C à 0,8 mbar

RMN¹H d (ppm): 9,49(s,1H) ; 7,25(m, 5H) ; 4,76(s, 1H) ; 4,58(s, 1H) ; 2,65 (dd, 2H) ; 1,42 (s, 3H) ; 1.36 (s, 3H).

25 • **Synthèse de l'imine**

Le 2,4-diméthyl-2-phényl-pent-4-enal préparé dans l'étape précédente a été mise à réagir avec 10 g de 2,6-diisopropyl-phénylamine (0,05 mole) (1,1 équivalent de 2,4-diméthyl-2-phényl-pent-4-enal pour 1 équivalent de 2,6-diisopropyl-phénylamine) dans 20 mL de toluène en présence d'une quantité catalytique (2% en mole) d'acide p-toluènesulfonique.

La réaction a été conduite à reflux du toluène dans un ballon monocol surmonté d'un Dean-Starck et d'un réfrigérant. La formation d'eau a été observée dans le Dean Starck.

5 A l'issue de la réaction, le toluène a été évaporé sous pression réduite (50 mmHg - Rotavapeur), puis le culot a été distillé sous pression réduite. Après purification par chromatographie sur colonne, on a isolé 10,4g de l'imine (rendement : 65%), ayant les caractéristiques suivantes :

10 RMN¹H d (ppm): 7.66(s,1H), 7.40(m,2H), 7.30(m,2H), 7.20(m,1H), 4.79(s,1H), 4.63(s,1H), 2.93(m,2H), 2.88(m,2H), 1.65(s,3H), 1.33(s,3H), 1.10(s,12H).

IR (cm⁻¹) : 1654 (ν C=N), 892 (ν C=C).

• **Synthèse du sel d'iminium (cyclisation)**

15 L'imine formée dans l'étape précédente a été remise en solution dans 30 mL de toluène sec et la solution obtenue a été refroidie à 0°C, puis un bullage de HCl gazeux a été établi dans la solution à 0°C et maintenu pendant 5 heures.

Au bout de ces 5 heures de bullage, le milieu réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 12 heures. Durant cette étape on a observé un changement de couleur du milieu réactionnel, mais pas de formation de précipité.

20 A l'issue de la réaction, on a évaporé à sec le solvant toluène sous pression réduite (50 mmHg - Rotavapeur), ce par quoi on a conduit à une poudre blanche qui a été reprise à l'éther, filtré sur verre fritté N°4, et à nouveau séchée.

On a ainsi obtenu le sel d'iminium recherché, sous la forme d'une poudre blanche (rendement : 79 %) ayant les caractéristiques suivantes :

25 Température de fusion = 204-205°C

RMN¹H d (ppm) : 11, 9(s, 1H) ; 7,36(m, 5H) ; 7,21(m, 3H) ; 3,14(d, 2H) ; 2,62(m, 2H) ; 1,92(s, 3H).

1.2 Préparation de la composition catalytique à partir du sel d'iminium

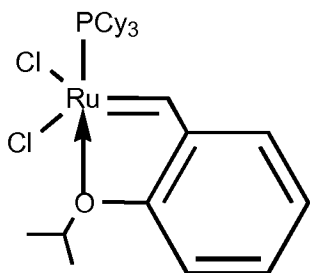
Formation du carbène à partir du sel d'iminium

A 0,199 g (0,55 mmol) du sel d'iminium préparé dans l'étape 1.1, on a ajouté lentement, à -78°C , 10 mL de THF sec et 3 équivalents molaires de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ noté KHMDs (0.33 g, 1.65 mmol). Le milieu réactionnel ainsi obtenu a été mis sous agitation à température ambiante (25°C) pendant 16 h.

- 5 Après 16h d'agitation, le solvant présent dans le milieu réactionnel obtenu a été évaporé. Le résidu obtenu après évaporation a été dissous dans 10 mL de toluène, ce par quoi on a obtenu une solution (s) contenant un carbène.

Préparation de l'espèce catalytique par réaction du carbène avec un composé du ruthénium

- 10 La solution obtenue dans l'étape précédente a été additionnée, à température ambiante et sous agitation, à 0,55 mmol d'un composé de ruthénium répondant à la formule suivante :



(complexe d'Hoveyda de 1^{ère} génération)

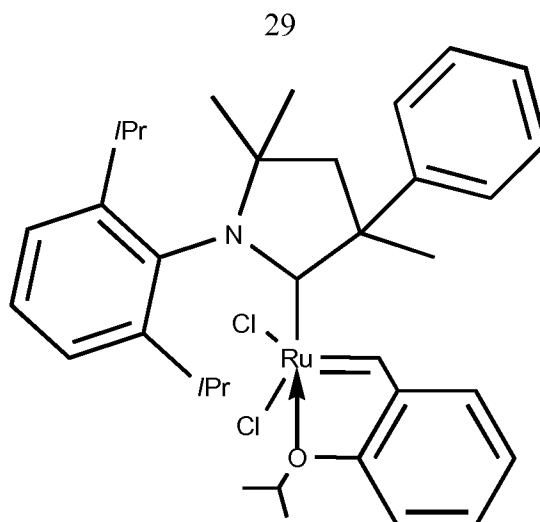
où chacun des 3 Cy représente un groupement cyclohexyle.

- 15 Ce composé de ruthénium est un produit commercialisé par la société ALDRICH sous la référence 577944.

Le mélange réactionnel obtenu a été laissé sous agitation pendant 16h sous argon, puis on a évaporé sous vide. Le résidu obtenu a été lavé par 2 fois 10 mL de pentane, puis il a été séché.

- 20 On a ainsi obtenu un catalyseur C1 selon l'invention, sous la forme d'une poudre verte.

Cette poudre, qui a été caractérisée par RMN et spectroscopie de masse, correspond à la formule développée suivante.



RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): 16,59 (s, 1H, Ru=CH), 8,38 (d, *m*-CH Ar), 7,5 (m, 2H, *p*-CH Ar), 7,34-7,23 (m, 4H, CH Ar), 7,08-6,93 (m, 2H, CH Ar), 6,61 (t, 1H, *p*-CH), 6,37 (d, 1H, CH Ar), 4,51 (sept., 1H, OCH(CH₃)₂), 3,25 (sept., 2H, CH(CH₃)₂), 2,87 (d, 1H, CCH₂), 2,49 (s, 3H, CH₃), 1,93 (d, 1H, CCH₂), 1,52 (d, 3H, CH₃), 1,35 (d, 3H, CH₃), 1,21 (d, 3H, CH₃), 1,13 (d, 3H, CH₃), 1,05 (m, 9H, CH(CH₃)₃), 0,78 (d, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C { ^1H } (75 MHz, C_6D_6): 293,71 ; 266,23 ; 153,53 ; 149,17 ; 148,85 ; 143,54 ; 143,03 ; 137,48 ; 130,53 ; 130,38 ; 129,66 ; 129,09 ; 126,19 ; 125,91 ; 123,9 ; 121,77 ; 113,58 ; 77,13 ; 74,77 ; 63,39 ; 48,96 ; 29,18 ; 28,53 ; 28,44 ; 27,76 ; 26,73 ; 24,49 ; 24,38 ; 22,42 ; 22,28

HRMS (FAB) *m/z* : 667.1921 [M⁺]

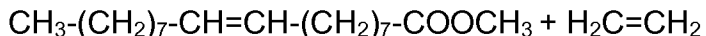
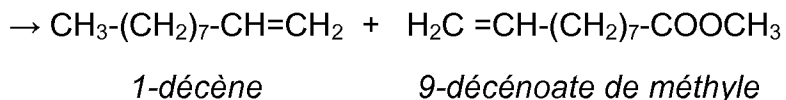
EXEMPLE 2

Utilisation du catalyseur C1 de l'exemple 1 pour la métathèse d'un corps gras insaturé : éthénolyse de l'oléate de méthyle.

Des réactions de métathèse d'oléate de méthyle (*cis*) et d'éthylène catalysées par des quantités variables de catalyseur de l'exemple 1 ont été conduites dans différentes conditions de température et de pression, selon le protocole ci-dessous.

La réaction de métathèse qui a lieu dans ce cadre est la réaction de métathèse croisée suivante :

30

*oléate de méthyle*

5 Dans un autoclave de 50 mL, on a introduit la quantité requise de catalyseur tel qu'obtenu dans l'exemple 1 (poudre verte) pour obtenir une concentration donnée en Ru dans le milieu, qu'on a mis en solution dans 1 mL de toluène.

10 On a ensuite ajouté dans l'autoclave 1,05 mL (soit 3,46 mmol) d'oléate de méthyle dans 20 mL de toluène.

Le réacteur a ensuite été mis à la pression et à la température souhaitées au temps $t=0$.

15 Des prélèvements ont été réalisés au cours du temps au moyen d'un tube plongeur pour effectuer le suivi de la réaction. Chaque échantillon de milieu réactionnel ainsi prélevé a été neutralisé par du butylvinyléther, filtré sur une colonne de célite avant d'être analysé en chromatographie phase gazeuse.

20 Les résultats obtenus après des temps de réaction variables dans les différentes conditions de concentration, température (T) et pressions en éthylène ($P_{\text{C}_2\text{H}_2}$) mises en œuvre sont résumés dans les tableaux 1 et 2 ci-après, où les abréviations employées ont les significations suivantes :

- OM : oléate de méthyle
- %mol Ru : concentration en ruthénium (reflétant la quantité de catalyseur introduite), calculée par le rapport suivant :

$$\% \text{mol Ru} = (n_{\text{Ru}}) / (n_{\text{OM}}^i) \times 100$$

25 où n_{Ru} et n_{OM}^i désignent respectivement les quantités, en mole, de Ru et d'oléate de méthyle présentes initialement dans le milieu réactionnel

- $P_{C_2H_2}$: pression en éthylène mise en oeuvre dans la réaction d'éthénolyse
- T : température à laquelle est conduite la réaction d'éthénolyse
- t_R : durée de la réaction d'éthénolyse
- C_{OM} : conversion de l'oléate de méthyle, calculée par le rapport suivant :

5
$$C_{OM} = (n_{OM}^i - n_{OM}^f) / (n_{OM}^i) \times 100$$

où n_{OM}^i et n_{OM}^f désignent respectivement les quantités, en mole, d'oléate de méthyle présentes initialement et à la fin de la réaction dans le milieu réactionnel

- 10 - Sel : sélectivité de la réaction d'éthénolyse réalisée, calculée par le rapport ci-dessous (la formation de 2 moles de produit d'éthénolyse nécessitant une mole de réactif OM) :

$$sel = [(n_{1\text{-décène}}^f + n_{9\text{-décénoate de méthyle}}^f)/2] / (n_{OM}^i - n_{OM}^f) \times 100$$

15 où $n_{1\text{-décène}}^f$ et $n_{9\text{-décénoate de méthyle}}^f$ sont respectivement les quantités en mole, de 1-décène et de 9-décénoate de méthyle présents dans le milieu à l'issue de la réaction, et où n_{OM}^i et n_{OM}^f ont les sélectivités précitées.

Tableau 1 : réaction d'éthénolyse de l'oléate de méthyle employant le catalyseur préparé dans l'exemple 1 - % mol Ru = 0,14% - t_R = 2h

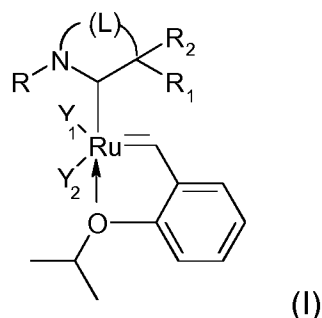
Conditions opératoires	C_{OM} (%)	S e l (%)
T=50°C	9 9	9 7
$P_{C_2H_2} = 10^6$ Pa (10 bars)		

Tableau 2 : réaction d'éthénolyse de l'oléate de méthyle employant le catalyseur préparé dans l'exemple 1 - % mol Ru = 0,023% - t_R = 2h.

Conditions opératoires	C_{OM} (%)	Se l (%)
T = 50°C $P_{C_2H_2} = 10^6$ Pa (10 bars)	8 1	9 9
T = 23°C $P_{C_2H_2} = 10^6$ Pa (10 bars)	1 6	> 9 9
T = 50°C $P_{C_2H_2} = 3 \cdot 10^6$ Pa (30 bars)	5 4	> 9 9
T = 50°C $P_{C_2H_2} = 1,5 \cdot 10^5$ Pa (1,5 bar)	4 7	9 9

REVENDEICATIONS

1.- Composition catalytique comprenant un catalyseur à base de ruthénium répondant à la formule (I) ci-dessous :



5 où

-Y₁ et Y₂ sont deux ligands anioniques, identiques ou différents ;

- R est un groupe alkyle ramifié, un groupe aryle ou un groupe aryle substitué ;

- R₁ est un groupe comportant un groupe aromatique, R₁ étant le plus souvent un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle, substitué ou non;

10 - R₂ est un groupe aryle, alkylaryle ou arylalkyle, substitué ou non, identique ou différent de R₁ ; ou bien un groupe alkyle ; et

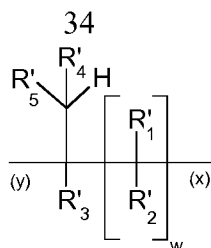
- Le groupe -(L)- est un groupe divalent hydrocarboné, étant entendu que le cycle de formule suivante :



15 formé par ce groupe divalent -(L)-, l'azote, le carbone relié au ruthénium et le carbone porteur des groupes R₁ et R₂, est un cycle comprenant 5 ou 6 atomes l'atome d'azote y compris.

2.- Composition catalytique selon la revendication 1, où, dans le catalyseur de formule (I), les deux ligands Y₁ et Y₂ sont chlorures.

20 3.- Composition catalytique selon la revendication 1 ou 2, où, dans le catalyseur de formule (I), le groupe divalent -(L)- répond à la formule suivante :



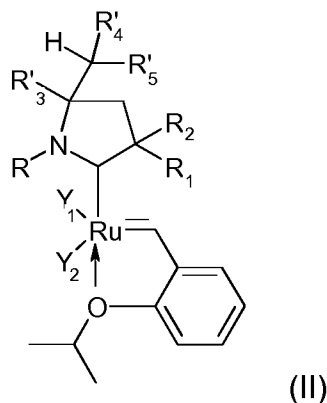
où :

(x) et (y) repèrent respectivement les deux liaisons établies entre l'atome de carbone porteur des groupes R_1 et R_2 et l'atome d'azote porteur du groupe R, dans le composé de formule (I),

w est un nombre égal à 1 ou 2

chacun des groupes R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, ou bien un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, ou arylalkyle.

- 10 4.- Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le catalyseur répond à la formule (II) ci-dessous :



où :

- R représente un groupe alkyle ramifié, un groupe aryle, ou un groupe aryle substitué ;
- R_1 est un groupe aryle ou aryle substitué ;
- R_2 est un groupe aryle ou un groupe aryle substitué, identique ou différent de R_1 ; ou bien un groupe alkyle ;
- R'_3 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un

- chacun de R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, ou un groupe aryle substitué ; et
- Y_1 et Y_2 sont tels que définis dans la revendication 1 ou 2.

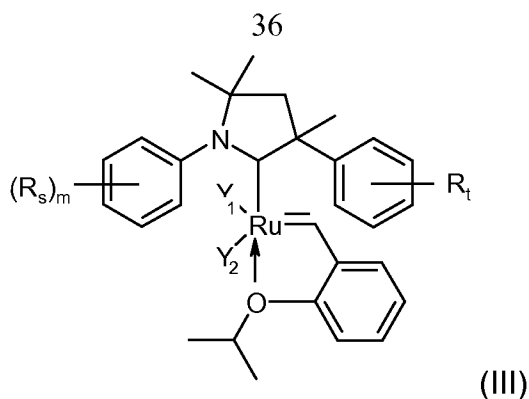
5.- Composition catalytique selon la revendication 4, où :

- 5 - R est un groupe tert-butyle ; un groupe phényle substitué par 3 groupes méthyle ou éthyle en position o, o' et p ; un groupe phényle substitué par 2 groupes isopropyle ou tert-butyle en position o et o' ; un groupe phényle substitué par 3 groupes isopropyle ou tert-butyle en position o, o' et p ; ou un groupe phényle substitué par deux groupe éthyle en positions o et o' ;
- 10 - R_1 est un groupe phényle, phényle substitué, naphtyle, ou naphtyle substitué ;
- R_2 est un groupe phényle, phényle substitué, naphtyle ou naphtyle substitué, identique ou différent de R_1 , ou bien un groupe méthyle, éthyle, propyle, ou isopropyle,
- 15 - R'_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- chacun des groupes R'_4 , R'_5 , identiques ou différents, est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

6.- Composition catalytique selon la revendication 4, où :

- 20 - R est un groupe phényle substitué par 2 groupes isopropyle en position o et o' ; un groupe phényle substitué par 3 groupes méthyle ou isopropyle en position o, o' et p ; ou un groupe phényle substitué par deux groupe éthyle en positions o et o', ou un groupe tert-butyle ;
- R_1 , R_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi un groupe phényle, phényle substitué, naphtyle, ou naphtyle substitué ;
- 25 - R'_3 est un groupe méthyle,
- R'_4 et R'_5 sont tous deux des atomes d'hydrogène.

7.- Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où le catalyseur répond à la formule (III) ci-dessous :



où :

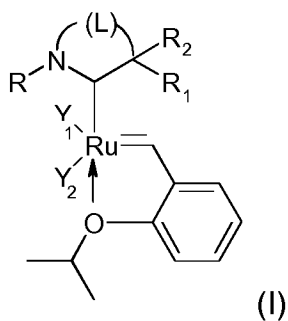
- m est le nombre de substituants portés par le groupe aryle lié à l'azote, ce nombre étant égal 1, 2 ou 3,

5 - chacun des m groupes R_s , identiques ou différents, représente un substituant choisi parmi les groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- R_t représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents, choisis parmi les groupes alkyles ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; et

- Y_1 et Y_2 sont tels que définis dans la revendication 1 ou 2.

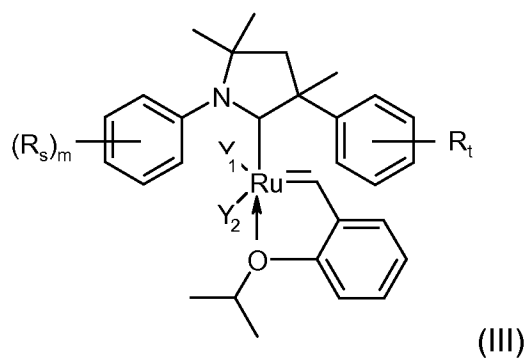
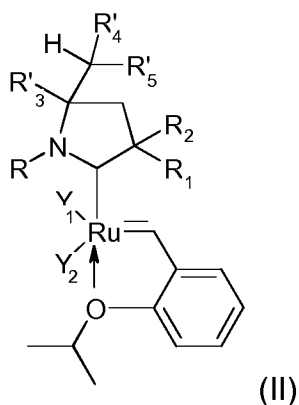
10 8.- Catalyseur répondant à la formule (I) suivante :



où Y_1 , Y_2 , R, R_1 , R_2 , et -(L)- sont tels que définis dans l'une des revendications 1 à 3.

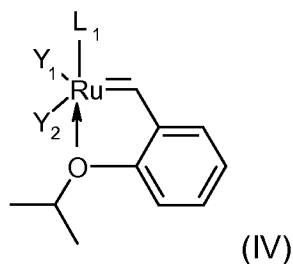
15 9.- Catalyseur selon la revendication 8, répondant à l'une des formules (II) ou (III) suivantes :

37



où R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, Y₁ et Y₂, sont tels que définis dans l'une des revendications 4 à 7.

- 5 10.- Procédé de préparation d'une composition catalytique selon l'une quelconque des revendication 1 à 7, comprenant une étape où on met en contact :
- un précurseur à base de ruthénium répondant à la formule générale (IV) ci-dessous :

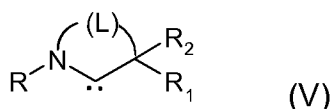


10 où :

- Y₁ et Y₂ sont des ligands, identiques ou différents, tels que définis dans la revendication 1 ou 2; et
- L₁ est un ligand neutre donneur d'électrons ;

et

- un carbène répondant à la formule (V) ci-dessous :

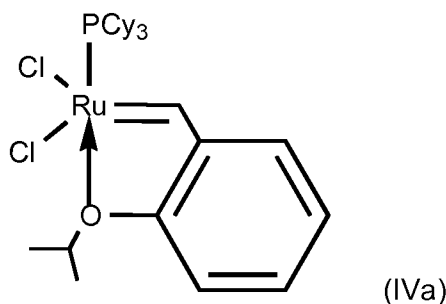


5 où :

R, R₁, R₂ et -(L)-, sont tels que définis dans la revendication 1.

11.- Procédé selon la revendication 10, où, dans le précurseur à base de ruthénium (IV), le ligand L₁, est un groupe phosphine, de préférence P(cyclohexyl)₃; P(cyclopentyl)₃; P(isopropyl)₃; ou P(phenyl)₃.

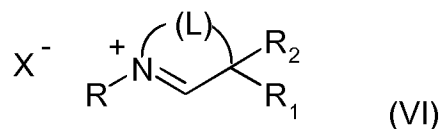
10 12.- Procédé selon la revendication 11, où le précurseur à base de ruthénium répond à la formule (IVa) ci-dessous :



Où Cy désigne un groupe cyclohexyle.

15 13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, où le carbène (V) utilisé est obtenu en faisant réagir :

- un sel d'iminium répondant à la formule (VI) ci-dessous :



où R, R₁, R₂ et -(L)- ont les définitions précitées ; et X⁻ est un anion ;

et

20 - un composé basique, organique ou inorganique.

14.- Procédé selon la revendication 13, où X^- est un anion chlorure, sous la forme Cl^- et/ou HCl_2^-

15.- Procédé selon la revendication 13 ou 14, qui comprend les étapes suivantes :

5 (E1) on met en contact au moins un sel d'iminium répondant à la formule (VI) tel que défini dans la revendication 13 ou 14 avec au moins une base, organique ou inorganique, ce par quoi on forme un carbène de formule (V) ;

(E2) éventuellement, on isole le carbène (V) formé lors de l'étape (E1) ;

10 (E3) on ajoute le précurseur à base de ruthénium de formule générale (IV) au carbène obtenu dans l'étape (E1) et éventuellement préalablement isolé dans l'étape (E2), ce par quoi on forme le catalyseur de formule (I) ;

(E4) éventuellement, on isole le catalyseur formé dans l'étape (E3),

(E5) éventuellement, on ajoute un solvant au catalyseur formé dans l'étape (E3), éventuellement préalablement isolé dans l'étape (E4).

15 16.- Composition catalytique susceptible d'être obtenue à l'issue du procédé de la revendication 15.

17.- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'un catalyseur selon la revendication 8 ou 9, pour catalyser une réaction de métathèse de corps gras insaturés.

20 18.- Procédé de métathèse d'un corps gras insaturé, dans lequel on met en contact ledit corps gras insaturé avec un composé oléfinique différent ou non de ce corps gras insaturé, en présence d'une composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'un catalyseur selon la revendication 8 ou 9.

25 19.- Procédé selon la revendication 18, permettant une métathèse croisée du corps gras insaturé, dans lequel le composé oléfinique est une oléfine linéaire distincte du corps gras

20.- Procédé selon la revendication 19, où le composé oléfinique est une oléfine linéaire symétrique choisie parmi l'éthylène, le butène-2, ou l'hexène-3.

21.- Procédé selon la revendication 20, où le composé oléfinique est l'éthylène.

22.- Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, où le corps gras insaturé comprend au moins un monoacide carboxylique possédant de 10 à 22 atomes de carbone et comportant au moins une insaturation éthylénique, ou des esters d'acide gras insaturés formés entre :

- au moins un acide monocarboxylique comportant au moins une insaturation éthylénique et ayant avantageusement au moins 10 atomes de carbone ; et
- 10 - au moins un alcool aliphatique saturé (monoalcool ou polyol), par exemple un monoalcool comportant de 1 à 8 atomes de carbone, ou un polyol tel que le glycérol.

23.- Procédé selon la revendication 21 ou 22, où le corps gras insaturé comprend de l'acide oléique ou des esters de l'acide oléique.

15 24.- Procédé selon la revendication 23 où le corps gras insaturé est l'oléate de méthyle et où le composé oléfinique est l'éthylène, qui conduit à la formation de 9-décénoate de méthyle par éthénolyse de l'oléate de méthyle

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/051459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J31/22 C07C6/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/027194 A1 (SCHRODI YANN [US]) 31 January 2008 (2008-01-31) paragraph [0043] paragraphs [0071], [0072] paragraph [0088] paragraphs [0099] - [0111] examples 2,3; tables 2,3; compound C578 C606 C646 claims 2-9,11,20-33 ----- -/--	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 novembre 2009

Date of mailing of the international search report

03/12/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051459

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>ANDERSON D R ET AL: "Synthesis and Reactivity of Olefin Metathesis Catalysts Bearing Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 46, 10 July 2007 (2007-07-10), pages 7262-7265, XP002468754 ISSN: 1433-7851 the whole document</p>	1-18
A	<p>-----</p>	19-24
A	<p>WO 2006/138166 A (UNIV CALIFORNIA [US]; BERTRAND GUY [US]; LAVALLO VINCENT [US]; CANAC Y) 28 December 2006 (2006-12-28) paragraphs [0028], [0029] paragraphs [0047] - [0052]; claims 1-11; examples</p> <p>-----</p>	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008027194 A1	31-01-2008	WO 2008010961 A2	24-01-2008
WO 2006138166 A	28-12-2006	CA 2611791 A1	28-12-2006
		EP 1910253 A2	16-04-2008
		JP 2008546693 T	25-12-2008
		KR 20080016668 A	21-02-2008
		US 2007004917 A1	04-01-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051459

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. B01J31/22 C07C6/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B01J C07C C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/027194 A1 (SCHRODI YANN [US]) 31 janvier 2008 (2008-01-31) alinéa [0043] alinéas [0071], [0072] alinéa [0088] alinéas [0099] - [0111] exemples 2,3; tableaux 2,3; composé C578 C606 C646 revendications 2-9,11,20-33 ----- -/--	1-24

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 novembre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/12/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tél. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Goebel, Matthias

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051459

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>ANDERSON D R ET AL: "Synthesis and Reactivity of Olefin Metathesis Catalysts Bearing Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 46, 10 juillet 2007 (2007-07-10), pages 7262-7265, XP002468754 ISSN: 1433-7851 le document en entier</p>	1-18
A	<p>-----</p>	19-24
A	<p>WO 2006/138166 A (UNIV CALIFORNIA [US]; BERTRAND GUY [US]; LAVALLO VINCENT [US]; CANAC Y) 28 décembre 2006 (2006-12-28) alinéas [0028], [0029] alinéas [0047] - [0052]; revendications 1-11; exemples</p> <p>-----</p>	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051459

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008027194 A1	31-01-2008	WO 2008010961 A2	24-01-2008
WO 2006138166 A	28-12-2006	CA 2611791 A1	28-12-2006
		EP 1910253 A2	16-04-2008
		JP 2008546693 T	25-12-2008
		KR 20080016668 A	21-02-2008
		US 2007004917 A1	04-01-2007