

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 525 224

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 06631

(24) Nouveaux complexes de métaux de transition coordinés avec un acide de Lewis — procédé de préparation de ces complexes — utilisation de ces complexes en tant que catalyseurs dans la réaction de métathèse des oléfines.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 F 11/00; C 07 C 69/52.

(22) Date de dépôt..... 14 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 21-10-1983.

(71) Déposant : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. — FR.

(72) Invention de : Jacky R. M. Kress, John A. Osborn et Marcel G. Wesolek.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Guy Chichery, Rhône-Poulenc Recherches
69190 Saint-Fons.

NOUVEAUX COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION COORDINES AVEC UN
ACIDE DE LEWIS - PROCEDE DE PREPARATION DE CES COMPLEXES -
UTILISATION DE CES COMPLEXES EN TANT QUE CATALYSEURS
DANS LA REACTION DE METATHÈSE DES OLEFINES

05

La présente invention concerne à titre de produits industriels nouveaux des complexes organobimétalliques obtenus par réaction mettant en oeuvre un complexe organométallique d'un métal de transition et un acide de LEWIS.

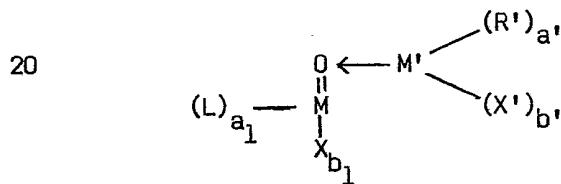
10 L'invention concerne également un procédé d'obtention de ces nouveaux complexes ainsi que leur utilisation en tant que catalyseurs dans la réaction de métathèse des oléfines simples ou fonctionnalisées.

On connaît de nombreux systèmes catalytiques homogènes ou hétérogènes utilisables dans la réaction de métathèse des oléfines [cf. 15 par exemple R.H. GRUBBS : Progress in Inorganic Chemistry 24, 1, p. 1 à 50 (1978) ; et J. OTTON Informations Chimie n° 201 mai 1980]. Les systèmes utilisés en catalyse homogène sont de manière générale obtenus en adjoignant à un dérivé minéral ou organique d'un métal de transition (tungstène, molybdène, rhénium...) un deuxième composé dit cocatalyseur 20 celui-ci étant un composé organométallique ou minéral d'un métal autre qu'un métal de transition (halogénures d'aluminium, halogénures d'alkylaluminium, halogénures d'étain, halogénures d'alkylétain, alkylétain...). L'activité de ces divers systèmes qui sont en réalité constitués d'un mélange de divers composés organométalliques ayant des 25 solubilités (ou insolubilités) différentes et dont la nature exacte n'est pas connue (cf. GRUBBS référence citée p. 3) est évidemment fonction de la nature des divers groupements appartenant au catalyseur ou au cocatalyseur et dépend par ailleurs du rapport entre les quantités engagées de catalyseur et de cocatalyseur. Parmi les systèmes les plus 30 actifs on a ainsi préconisé le système catalytique engendré à partir de $W(OCH_3)_6$ [ou $WO(OCH_3)_4$] et $C_2H_5AlCl_2$ [J. American Chemical Society 98 1283 (1976)]. Mais de tels systèmes n'ayant ni une constitution ni une structure chimique définie ne permettent pas de métathétiser les oléfines dans des conditions bien reproductibles ; par 35 ailleurs il convenait, d'élever l'efficacité catalytique celle-ci pouvant

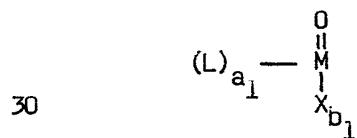
être exprimée par le nombre de moles d'oléfines susceptibles d'être métathétisées par un même atome de métal de transition du catalyseur avant disparition totale de l'activité catalytique de la molécule de complexe contenant ce dit métal de transition.

05 Il apparaissait donc intéressant de préparer des nouveaux complexes organométalliques qui aient une constitution et une structure chimique bien définies et qui soient à la fois des catalyseurs actifs et très efficaces dans la réaction de métathèse des oléfines. De tels catalyseurs permettraient en effet en maîtrisant la vitesse de la 10 réaction et les réactions secondaires, d'avoir une conduite bien reproductive et donc beaucoup plus facile de la réaction de métathèse des oléfines, et pourraient ouvrir l'accès à un procédé réalisé en continu.

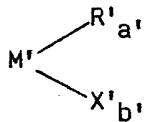
15 La demanderesse a déjà apporté une contribution importante à la résolution de ce problème en préparant des nouveaux complexes oxo métalliques de métaux de transition coordonnés par l'atome oxygène à un acide de LEWIS. Ces complexes qui font l'objet de la demande de brevet français 81/02293 et qui ont pour formule :



25 sont obtenus en faisant réagir en proportion voisine de la stoechiométrie un dérivé oxométallique d'un métal de transition porteur de groupement de nature hydrocarbonée et ayant pour formule :



avec un acide de LEWIS de formule :

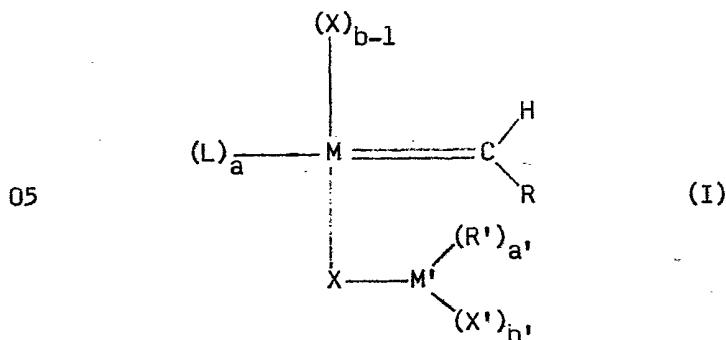


05 dans laquelle les divers symboles représentent :

- M : un métal de transition choisi parmi le tungstène, le molybdène ou le rhénium
- L : un groupement R, CH_2R , ou OR, R étant un groupement de nature hydrocarbonée dont la valence libre est portée par un atome de carbone.
- 10 - X : un atome d'halogène
- a_1 : un nombre entier au moins égal à 1
- b_1 : un nombre entier, la somme $(a_1 + b_1 + 2)$ étant égale à la valence maximale du métal M.
- 15 - M' : un métal autre qu'un métal de transition et choisi parmi les groupes IIIB, IVB, et VB de la classification périodique des éléments
- R' : un groupement alkyle
- X' : un atome d'halogène
- 20 - a' et b' : des nombres entiers, b' étant au moins égal à 1, la somme $(a' + b')$ étant égale à la valence du métal M'
- De tels catalyseurs possèdent une bonne activité catalytique mais celle-ci peut initialement être souvent inférieure à celle d'un catalyseur obtenu en ajoutant directement au complexe oxométallique la
- 25 quantité optimum de cocatalyseur de manière à avoir initialement l'activité catalytique la plus élevée.

Il se posait donc le problème de préparer des complexes organométalliques qui aient une constitution et une structure chimiques bien définies et qui aient vis à vis de la réaction de métathèse des 30 oléfines une activité catalytique accrue. L'invention répond précisément à ce but.

Il a été maintenant trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention de nouveaux complexes de métaux de transition du type carbène coordinés avec un acide de LEWIS et ayant pour formule (I) :



10 dans laquelle les divers symboles représentent :

- M : un métal de transition choisi parmi le tungstène, le molybdène, ou le rhénium
- L : un groupement $R, -CH_2R, NR_2$ ou OR , R étant un groupement de nature hydrocarbonée dont la valence libre est portée par un atome de carbone
- 15 - X : un atome d'halogène
- M' : un métal autre qu'un métal de transition et choisi parmi les groupes IIIB, IVB et VB de la classification périodique des éléments
- 20 - R' : un groupement alkyle
- X' : un atome d'halogène
- a : un nombre entier au moins égal à 1
- b : un nombre entier au moins égal à 1 la somme $(a + b + 2)$ étant égale à la valence maximale du métal M
- 25 - a' et b' : des nombres entiers, b' étant au moins égal à 1, la somme $a' + b'$ étant égale à la valence du métal M'

En ce qui concerne la classification périodique des éléments et pour éviter toute ambiguïté on se reportera, au tableau périodique donné dans le supplément du bulletin de la Société Chimique de France n° 1
30 janvier 1966.

On notera que l'on entend par radical de nature hydrocarbonée tout radical constitué essentiellement de groupements entièrement hydrocarbonés et contenant éventuellement divers groupements inertes tels que par exemple des groupements $-Si(R'')_3$, les groupements R'' étant des
35 groupements hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques, aryles,

alkylaryles ou arylalkyles. R peut être aussi un groupement hydrocarboné substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes tels les atomes de fluor, de brome ou de chlore.

L'invention concerne plus particulièrement les complexes

05 coordinés de formule (I) dans laquelle les divers symboles représentent :

- M : un métal de transition choisi parmi le tungstène, le molybdène ou le rhénium
- L : un groupement R, CH_2R , NR_2 ou groupement OR, R représentant un groupement de nature hydrocarbonée

10 comportant au plus 12 atomes de carbone et dont la valence libre est portée par un atome de carbone

M' : un métal autre qu'un métal de transition et choisi parmi le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le tantale, l'étain, l'arsenic, l'antimoine

15 R' : un radical alkyle droit ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone

b : un nombre entier au moins égal à 2

les autres symboles X, X', a, a', b' ayant les significations préalablement données

20 Parmi les complexes coordinés dernièrement présentés on mentionnera à titre préférentiel les composés de formule (I) dans laquelle le symbole R, appartenant au groupement L ou au groupement carbène représente un radical, hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique, phényle, naphtyle, alkylphényle ou phénylalkyle et

25 comportant au plus 12 atomes de carbone, les autres symboles ayant les significations préalablement données et où a' est nul alors que X et X' représentent un atome de chlore ou un atome de brome

Enfin on citera à titre avantageux les complexes de formule (I) dans laquelle les divers symboles ont la signification suivante :

30 M : un métal de transition choisi parmi le tungstène et le molybdène

L : un groupement $-R$, $-\text{CH}_2\text{R}$, NR_2 ou OR, le symbole R représentant un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique, phényle, alkylphényle ou phénylalkyle

35 ayant au plus 12 atomes de carbone et ne comportant pas

lorsque L représente un groupement R et en position β de la valence libre, un atome d'hydrogène

X : un atome de chlore ou de brome

M' : un métal choisi parmi l'aluminium et le gallium.

05 a : un nombre entier au moins égal à 1

b : un nombre entier au moins égal à 2

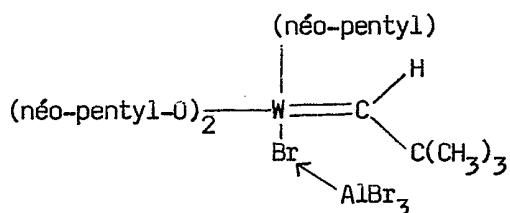
a' : le nombre zéro

X' : un atome de chlore ou de brome

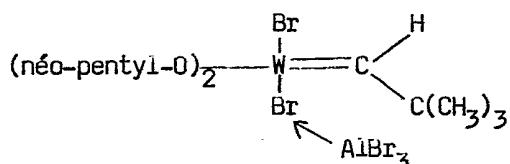
Parmi les divers complexes de formule (I) on citera les divers

10 composés suivants :

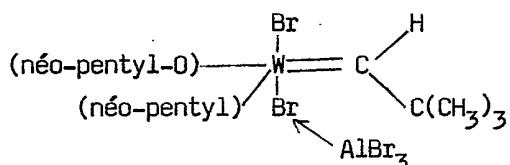
15



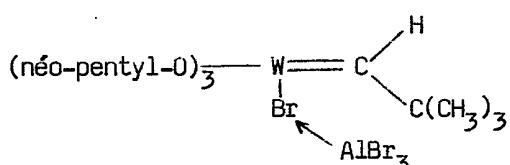
20



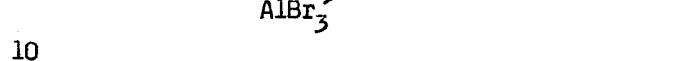
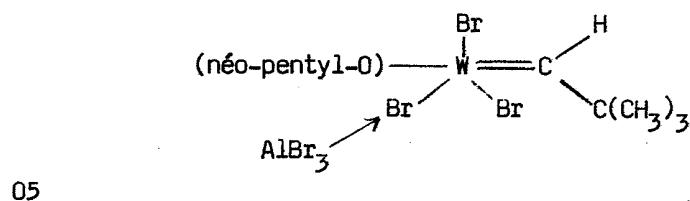
25

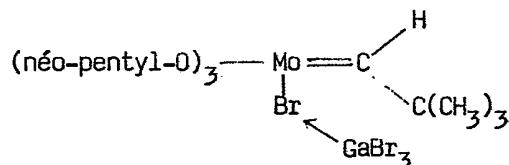


30

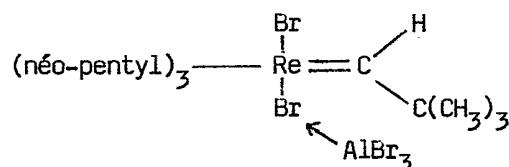


35

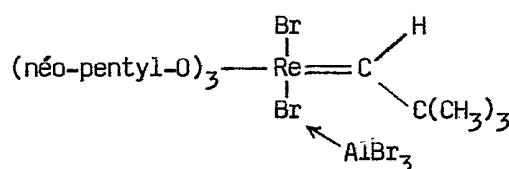




05

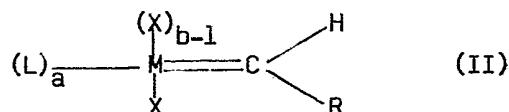


10



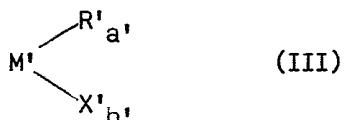
15

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation des complexes organobimétalliques de formule (I) tels que précédemment définis, le procédé étant caractérisé en ce que l'on fait réagir en proportion voisine de la stoechiométrie un complexe organométallique du type carbène et ayant pour formule (II) :



25

avec un acide de LEWIS de formule :



30

les divers symboles M, L, X, R, M', R', X', a, b, a' et b' ayant les significations préalablement données.

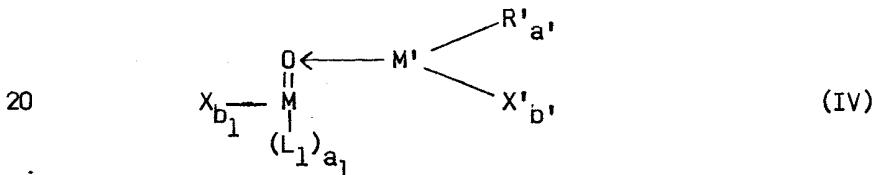
Par proportion voisine de la stoechiométrie on entend un rapport molaire acide de LEWIS/complexe de métal de transition compris entre 0,70

et 1,50 et préférentiellement entre 0,80 et 1,00. Avantageusement, ce rapport est égal à 1.

Le procédé est effectué de manière générale au sein d'un solvant non coordinant à une température en général comprise entre - 50°C et + 70°C et de préférence entre - 30°C et 40°C. Le solvant peut être un alcane éventuellement halogéné ou un hydrocarbure aromatique éventuellement halogéné. Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, on utilise un hydrocarbure aromatique halogéné tel que le chlorobenzène. On peut en outre utiliser tout autre solvant aromatique non coordinant et comportant un ou plusieurs substituants qui, comme le font les atomes d'halogène, désactivent le noyau aromatique.

Les complexes carbènes de formule (II) peuvent être eux-mêmes obtenus à partir de complexes oxométalliques de métaux de transition coordonnés par l'atome d'oxygène à un acide de LEWIS.

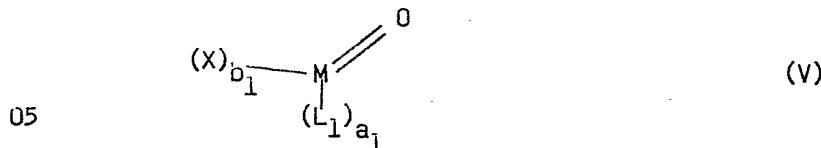
15 Les complexes oxométalliques coordinés à un acide de LEWIS ont pour formule (IV) :



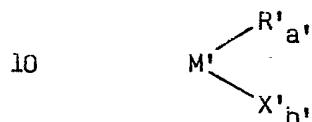
25 dans laquelle les divers symboles M, M', R', X, X', a', b', ont l'une des significations préalablement données et où L_1 représente un groupement choisi parmi les groupements R, $-CH_2R$, NR_2 , $-OR$, l'un au moins des groupements L_1 étant un groupement $-CH_2R$, R ayant la signification préalablement donnée, a_1 étant un nombre entier au moins égal à 1, b_1 étant un nombre entier, la somme (a_1+b_1+2) étant égale à la valence maximale du métal M.

30 Les complexes (IV) sont décrits dans la demande de brevet français 81/02293 au nom de la demanderesse et sont eux-mêmes obtenus en faisant réagir, en milieu solvant non coordinant (benzène, chlorobenzène...), à une température en général comprise entre -30°C et 40°C et en proportion voisine de la stoechiométrie, un dérivé
35 oxométallique d'un métal de transition porteur de groupement de nature

hydrocarbonée et ayant pour formule (V) :



avec un acide de LEWIS de formule :



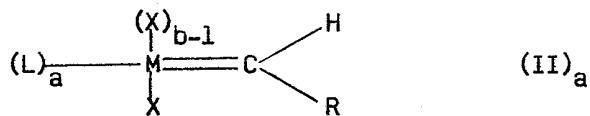
[cf. également Chemical Society ; Chemical communications, p. 1039 (1981)].

15 Quant aux complexes de formule (V) ils sont obtenus aisément selon toute méthode connue par introduction des divers groupements R, (OR) ou CH_2R sur les oxohalogénures des métaux de transition correspondants.

Par exemple, pour obtenir un complexe plus alkylé on fera réagir 20 divers composés organométalliques appropriés tels que des complexes alkylés de divers métaux tels que Mg, Zn ...

A titre indicatif, on pourra par exemple citer la méthode décrite dans Journal of Chemical Society - Chem. Comm. p. 431-432 (1980) et selon laquelle on fait réagir dans un solvant anhydre du type éther, 25 un oxychlorure de tungstène ou de molybdène avec un complexe bis(néo-pentyl)magnésium dioxanne.

Il a été constaté selon une observation faite par la demanderesse que les complexes oxométalliques (IV) coordinés à un acide de LEWIS pouvaient être transformés en complexes carbènes de formule (II) 30 par simple réchauffement au sein d'un solvant non coordinant tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique éventuellement halogéné. Il suffit alors de réchauffer un complexe oxométallique coordiné (IV) porteur d'au moins un groupement $-\text{CH}_2\text{R}$ pour obtenir un complexe carbène de formule (II). Par une telle méthode on parvient par exemple aux complexes de 35 formule (II)_a :



05 dans laquelle b est un nombre entier en général égal ou supérieur à 2. On peut également, à partir des complexes de formule $(II)_a$, préparer d'autres complexes (II) plus halogénés, obtenus par exemple en remplaçant par un atome d'halogène un ou plusieurs groupements L. Pour y parvenir on peut utiliser des réactifs tels que le tribromure de bore ...

10 Enfin on a également mis en évidence que certains complexes de formule (I) pouvaient lorsque l'on réchauffait les solutions les contenant, conduire à des certains complexes de formule (II) porteurs d'atomes d'halogène supplémentaires.

On observe alors que les complexes I selon l'invention sont 15 obtenus en plusieurs étapes à partir des complexes oxométalliques de formule (IV) en ajoutant d'abord mole à mole une mole d'acide de LEWIS puis en laissant se transformer sous l'action de la chaleur le complexe oxo (III) en complexe (II) et enfin en ajoutant au complexe II une deuxième mole d'acide de LEWIS. Cette addition en deux temps de l'acide 20 de LEWIS permet d'obtenir des complexes qui sont différents de ceux que l'on obtiendrait en ajoutant en une fois deux moles d'acide de LEWIS à un mole de complexe (IV). Il a été en effet observé par la demanderesse que les catalyseurs selon l'invention obtenus en deux temps ont en général une vitesse initiale plus élevée tout en n'induisant aucune réaction 25 secondaire de polymérisation des groupements oléfiniques. Cet avantage est particulièrement net pour les oléfines non cycliques à double liaison terminale. Il a été constaté que par contre les catalyseurs préparés en un temps (dans le but de rechercher la vitesse initiale la plus forte) entraînaient toujours des réactions secondaires de polymérisation.

30 Les catalyseurs selon l'invention entraînent donc vis à vis des catalyseurs de l'art antérieur un effet totalement inattendu, à savoir la suppression des réactions de polymérisation. Ce résultat est bien entendu totalement non évident au vu de l'art antérieur.

Les complexes coordinés (I) selon l'invention peuvent être 35 obtenus à l'état cristallisé par évaporation lente du solvant à basse

température ou par refroidissement de la solution à basse température ou encore par addition d'un non solvant. On peut également les recristalliser en les dissolvant à température ambiante par exemple dans des solvants tels que le toluène, le chlorobenzène, puis en les

05 précipitant par refroidissement vers - 20° - 40°C. Leur structure est confirmée par analyse infrarouge et surtout par analyse RMN (déplacement des bandes relatives au proton et au carbone 13).

Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des complexes coordinés selon l'invention en tant que 10 catalyseurs de la réaction de métathèse des oléfines.

Comme on le sait la réaction de métathèse des oléfines a un domaine extrêmement varié. On peut ainsi dismuter une oléfine simple ou fonctionnalisée ou bien transformer par métathèse (ou dismutation croisée) un mélange d'oléfine simples et/ou fonctionnalisées. Enfin les 15 diverses oléfines peuvent être acycliques avec une double liaison interne ou placée en bout de chaîne, ou être cycliques. On mentionnera ainsi tout particulièrement la métathèse croisée entre une oléfine cyclique et une oléfine acyclique porteuse d'une ou deux fonctions et qui permet d'obtenir des hydrocarbures linéaires insaturés pouvant être facilement 20 transformés par hydrogénéation en leurs homologues linéaires saturés porteurs d'un ou de deux groupements fonctionnels. On citera par exemple l'obtention d'un monoalcool gras comportant de 12 à 18 atomes de carbone, utilisable avantageusement en détergence du fait de son caractère totalement biodégradable, ainsi que la préparation de composés linéaires 25 difonctionnels (diols, diamines ...) évidemment recherchés pour l'obtention de polycondensats divers ...

Enfin, il est également possible de préparer, par réaction de métathèse et à l'aide des catalyseurs de l'invention, des polymères pouvant avoir des masses moléculaires très élevées et ceci à partir de 30 cyclooléfines telles que le cyclooctène ...

Les nouveaux complexes, selon l'invention, sont des catalyseurs de métathèse très actifs, qui permettent de dismuter de manière simple ou croisée toute oléfine ou tout mélange d'oléfine simple et/ou fonctionnalisé tel que précédemment défini. Le nouveau système 35 catalytique s'avère en particulier remarquable sous les aspects

suivants : une mole de complexe peut permettre en effet de dismuter des oléfines à raison en général d'au moins 500 moles par minute et souvent d'au moins 100 moles par minute.

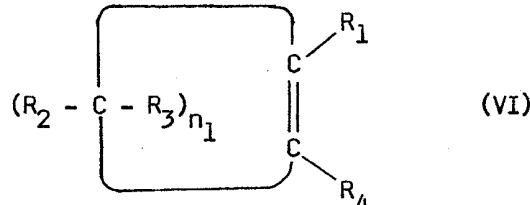
Par ailleurs, un tel système peut permettre de métathétiser par 05 mole de complexe une quantité d'oléfine pouvant atteindre, dans les cas les plus favorables, de l'ordre de 10^6 à 10^7 .

Le procédé de métathèse selon l'invention s'applique en particulier à la métathèse croisée des cyclooléfines et des oléfines linéaires telles que les esters d'acides éthyléniques, les esters 10 d'alcools éthyléniques, les halogénures éthyléniques, les nitriles éthyléniques, les éthers éthyléniques et les nitrooléfines ...

Le procédé selon l'invention s'applique tout spécialement à la préparation des esters linéaires insaturés ou des diesters linéaires insaturés par réaction de cyclooléfines éventuellement alcoylées avec des 15 oléfines mono ou bifonctionnalisées. Le procédé s'applique ainsi aux cyclooléfines et oléfines mono ou bifonctionnalisées telles que décrites dans les demandes de brevets français 77/13.804 et 78/11.986 dont le contenu est introduit dans la présente demande par référence.

Plus précisément les oléfines cycliques ont pour formule (VI) :

20



25

dans laquelle,

30

- R_1 et R_4 identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène, le radical méthyle et le radical éthyle,

35

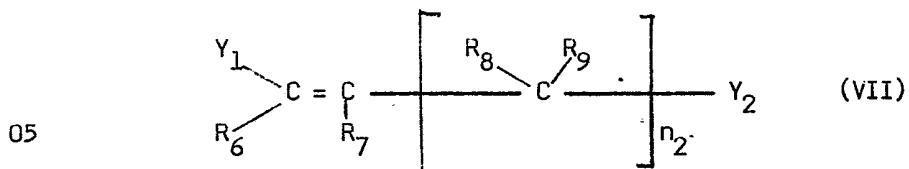
- R_2 et R_3 identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 5,

- et n_1 est un nombre entier tel que $2 \leq n_1 \leq 12$

35

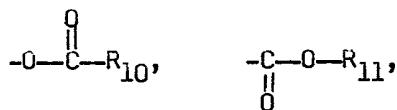
Les oléfines acycliques mono ou bifonctionnalisées ont pour

formule (VII) :



dans laquelle :

- R₆ et R₇ identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène, le 10 radical méthyle et le radical éthyle,
- R₈ et R₉ identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 5,
- 15 - Y₂ représente un groupement choisi parmi le groupe comprenant les groupements :

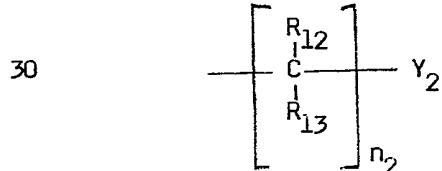


20 et les groupements halogènes où R₁₀ et R₁₁ représentent un radical choisi parmi les radicaux alkyle, aryle ramifiés ou non,

- et n₂ est un nombre entier supérieur ou égal à 1 sauf dans le cas où R₂ représente le radical :

25 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}_{10}$ où il est alors supérieur ou égal à 2,

- Y₁ représente soit un radical R₅ ayant la même signification que R₆ et R₇, soit un groupement de formule :



35 Y₂ et n₂ ayant la signification préalablement donnée et R₁₂ et R₁₃ identiques ou différents étant choisis parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyle ayant un

nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 5.

Parmi les cyclooléfines utilisables on peut citer :

05

- le cyclobutène,
- le cyclopentène,
- le cycloheptène,
- le cyclooctène,
- le cyclodécène,
- le cyclododécène,
- le méthyl-4 cyclooctène,

10

- le diméthyl-4,5 cyclooctène,
- le méthyl-3 cyclopentène,
- le diméthyl-1,8 cyclooctène,
- le tétraméthyl-1,4,5,8 cyclooctène.

15

Le procédé selon la présente demande est particulièrement bien

adapté pour :

- le cyclopentène,
- le cyclooctène,
- le cyclodécène,
- le cyclododécène.

20

Parmi les oléfines mono-fonctionnalisées utilisables on peut citer :

25

- le butène-3 oate de méthyle,
- le butène-3 oate d'éthyle,
- le pentène-4 oate de méthyle,
- le pentène-4 oate d'éthyle,
- le pentène-3 oate de méthyle,
- le pentène-3 oate d'éthyle,
- l'hexène-5 oate de méthyle,
- l'hexène-5 oate d'éthyle,

30

- l'acétoxy-4 butène-1,
- l'acétoxy-5 pentène-1,
- l'acétoxy-6, hexène-1,
- le benzoxy-4 butène-1,
- le benzoxy-4 butène-3 oate de benzyle,
- le benzoxy-4 pentène-3 oate de benzyle,

35

05 - le diméthyl-3,3 pentène-4 oate de méthyle,
- le chloro-4 butène-1,
- le chloro-5 pentène-1,
- le chloro-6 hexène-1,
- le bromo-4 butène-1,
- le bromo-6 hexène-1.

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté

pour

10 - le butène-3 oate de méthyle,
- le butène-3 oate d'éthyle,
- le pentène-3 oate de méthyle,
- le pentène-3 oate d'éthyle,
- l'acétoxy-6 hexène-1.

Parmi les oléfines bis-fonctionnalisées utilisables on peut

15 citer :

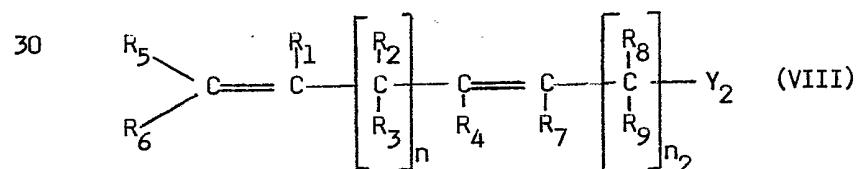
20 - 1'hexène-3-dioate-1,6 d'éthyle ou de méthyle,
- 1'octène-4-dioate-1,8 d'éthyle ou de méthyle,
- 1'octène-3-dioate-1,8 d'éthyle ou de méthyle,
- le décène-5-dioate-1,10 d'éthyle ou de méthyle,
- le diacétoxy-1,6 hexène-3,
- le diacétoxy-1,8-octène-3 ou octène-4,
- le diacétoxy-1,10-décène-3 ou décène-4 ou décène-5.

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté

DOUR

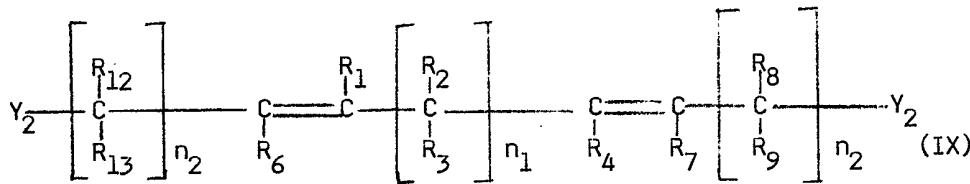
25 - l'hexène-3-dioate-1,6 de méthyle ou d'éthyle,
- le diacétoxy-1,6 hexène-3,

Le procédé de métathèse permet donc de préparer les oléfines fonctionnalisées de formule (VIII) :



35 ou de formule (IX) :

17



05 Comme exemples de composés de formule VI on peut citer :

- l'acétoxy-12 dodécadiène-1,9,
- l'éthoxy-12 dodécadiène-1,9,
- l'acétoxy-13 tridécadiène-1,9,
- l'éthoxy-13 tridécadiène-1,9,
- 10 - l'acétoxy-14 tétradécadiène-1,9,
- l'éthoxy-14 tétradécadiène-1,9,
- le dodécadiène-3,11 oate d'éthyle,
- le dodécadiène-3,11 oate de méthyle,
- le tridécadiène-4,12 oate de méthyle,
- 15 - le tridécadiène-4,12 oate d'éthyle,
- le tétradécadiène-5,13 oate de méthyle,
- le tétradécadiène-5,13 oate d'éthyle,
- l'acétoxy-14 tétradécadiène-1,11,
- l'acétoxy-15 pentadécadiène-1,11,
- 20 - l'acétoxy-16 hexadécadiène-1,11,
- l'éthoxy-14 tétradécadiène-1,11,
- l'éthoxy-15 pentadécadiène-1,11,
- l'éthoxy-16 hexadécadiène-1,11,
- le butoxy-14 tétradécadiène-1,11,
- 25 - le butoxy-15 pentadécadiène-1,11,
- le butoxy-16 hexadécadiène-1,11,
- le pentoxy-14 tétradécadiène-1,11,
- le pentoxy-15 pentadécadiène-1,11,
- le pentoxy-16 hexadécadiène-1,11,
- 30 - le tétradécadiène-3,13 oate de méthyle,
- le tétradécadiène-3,13 oate d'éthyle,
- le pentadécadiène-4,14 oate de méthyle,
- le pentadécadiène-4,14 oate d'éthyle,
- l'hexadécadiène-5,15 oate de méthyle,
- 35 - l'hexadécadiène-5,15 oate d'éthyle,

Comme exemples de composés de formule VII on peut citer :

05 - le tétradécadiène-3,11-dioate-1,14 de méthyle ou d'éthyle,
- l'hexadécadiène-4,12-dioate-1,16 de méthyle ou d'éthyle,
- l'hexadécadiène-5,11-dioate-1,16 de méthyle ou d'éthyle,
- l'octadécadiène-5,13-dioate-1,18 de méthyle ou d'éthyle,
- l'octadécadiène-4,12-dioate-1,18 de méthyle ou d'éthyle,
- l'octadécadiène-3,11-dioate-1,18 de méthyle ou d'éthyle,
- le diacétoxy-1,14-tétradécadiène-3,11,
- le diacétoxy-1,16-hexadécadiène-4,12,
10 - le diacétoxy-1,16-hexadécadiène-3,11,
- le diacétoxy-1,18-octadécadiène-5,13,
- le diacétoxy-1,18-octadécadiène-4,12,
- le diacétoxy-1,18-octadécadiène-3,11.

La réaction de métathèse est effectuée à une température

15 comprise en général entre 20°C et 150°C et de préférence entre 50°C et 100°C, elle est en général effectuée en présence de solvant. Ce solvant est de préférence un composé halogénoaromatique. Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, on utilise le chlorobenzène. On peut utiliser un autre solvant aromatique équivalent porteur d'un ou 20 plusieurs substituants qui, comme les substituants halogénés, désactivent le noyau aromatique et ne bloquent pas le catalyseur, c'est-à-dire permettent à ce dernier de coordiner simultanément l'oléfine cyclique et l'oléfine fonctionnelle.

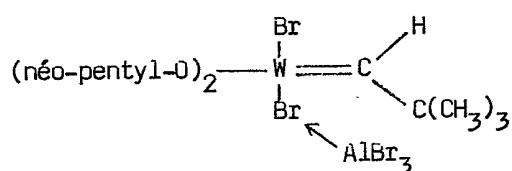
Le procédé de métathèse est en général effectué en ajoutant

25 l'oléfine ou le mélange d'oléfines dans la solution du complexe. Il n'est donc pas nécessaire de manière générale d'isoler le complexe coordiné à partir de sa solution dans lequel il a été préparé.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

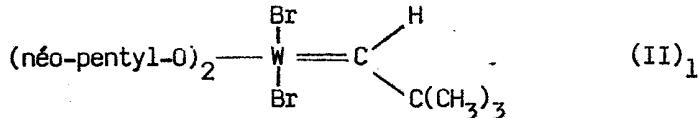
Exemple 1

30 Préparation du complexe carbène de formule (I)



On ajoute, à -30°C et dans le rapport molaire égal à 1, du tribromure d'aluminium en solution dans le chlorobenzène (10^{-2} M), à une solution 10^{-2} M dans le chlorobenzène du complexe carbène (II_1) :

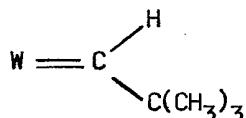
05



Par addition de pentane à -30°C , on cristallise une poudre 10 blanche qui est instable lorsque la température remonte au-dessus de 0°C .

On montre par analyse IR et RMN que l'on a obtenu le nouveau complexe carbène de formule (I_1) caractérisé notamment par le déplacement de 11,17 ppm à 12,09 ppm de la bande RMN correspondant au proton du groupement :

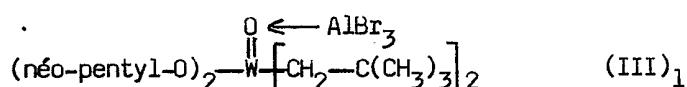
15



20 On a également mis en évidence un déplacement de 298,6 à 314,9 ppm de la bande RMN relative au carbone 13.

Préparation du complexe (II_1)

Il a été obtenu à partir du complexe oxotungstique coordonné de 25 formule (III_1) :



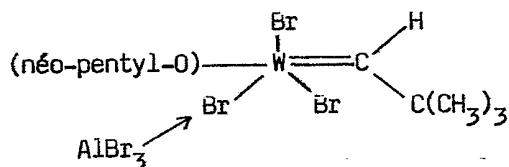
30 Une solution du complexe (III_1) dans du dichlorométhane (10^{-2} M) est maintenue à température ordinaire (20°C) durant 24 heures. Après évaporation de la solution, extraction au pentane, évaporation puis sublimation du solide résiduel (à 60°C sous un vide de $10^{-4}\text{ mm de mercure}$), on obtient un solide jaune pâle fondant à -5°C . Ce solide est 35 identifié par analyse infrarouge et RMN comme ayant la formule (II_1).

On précisera en outre que le complexe (III₁) a lui-même été préparé par addition à température ordinaire d'une solution benzénique 10⁻² M de tribromure d'aluminium dans une solution benzénique (10⁻² M) contenant l'oxo(bis-néo-pentyl)(bis-néo-pentyloxy)tungstène, 05 le rapport atomique Al/W étant égal à 1.

Exemple 2

Préparation du complexe carbène (I)₂

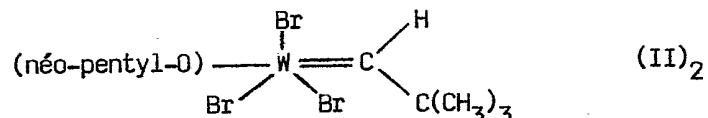
10



15

15 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on fait réagir à - 30°C et dans le rapport molaire égal à 1, du tribromure d'aluminium en solution dans le chlorobenzène (10⁻² M) avec une solution 10⁻² M dans le chlorobenzène du complexe carbène (II)₂

20



25

Par addition de pentane à - 30°C, on cristallise une poudre blanche qui devient instable lorsque la température remonte au-dessus de 0°C.

On montre par analyse IR et RMN que l'on a obtenu le nouveau complexe carbène de formule (I)₂ caractérisé notamment par le déplacement de 8,48 ppm à 10,20 ppm de la bande RMN correspondant au 30 proton du groupement W=CH[C(CH₃)₃]. On a également mis en évidence le déplacement de 308,2 à 322 ppm de la bande RMN relative au carbone 13.

Préparation du complexe (II)₂

Il a été obtenu en solution à partir du complexe (II)₁ de 35 l'exemple 1, par réaction en solution 10⁻² M dans CH₂Cl₂ à - 50°C,

avec BBr_3 , le rapport atomique B/W étant égal à 1 :

Exemple 3

Selon les modes opératoires décrits dans les exemples 1 et 2, on a préparé les divers complexes suivants :

05

10

15

25

30

35

:		: déplacement δ H du :
:	Composés	: proton du groupement :
:		: carbène \longrightarrow :
10	-----	-----
:	$W(CHCMe_3)(ONp)_2Br_2, GaBr_3$: 12,12 ppm
:	$W(CHCMe_3)(ONp)_2Cl_2, AlCl_3$: 11,95 ppm
:	$W(CHCMe_3)(ONp)_2Cl_2, GaCl_3$: 11,95 ppm
:	$W(CHMe)(ONp)_2Br_2, GaBr_3$: 12,40 ppm
15	$W(ChEt)(ONp)_2Br_2, GaBr_3$: 12,42 ppm
:	$W[CH(C_3H_7)](ONp)_2Br_2, GaBr_3$: 12,51 ppm
:	$W(CH_2)(ONp)_2Br_2, GaBr_3$: 11,60 ppm
:	-----	-----

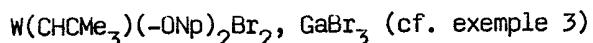
20 Le symbole Np désigne un groupement néo-pentyl.

Exemple 4

Utilisation des complexes dans la réaction de métathèse des oléfines.

A) Métathèse du pentène-1

25 On prépare en solution 10^{-2} M et dans le chlorobenzène le complexe de formule :



puis on ajoute 500 équivalents molaires de pentène-1.

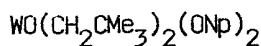
Dans les conditions ambiantes on observe les caractéristiques

30 suivantes :

- vitesse initiale : 5 moles/mn/W (mole de pentène consommé)
- durée de vie du catalyseur : 2 h
- polymérisation du pentène-1 en fin de réaction : 0 %
- oléfines obtenues : éthylène et octène-4

35 A titre comparatif, on a effectué un essai de métathèse en

utilisant un catalyseur obtenu en ajoutant directement 2 équivalents de GaBr_3 au complexe OXO :



On observe que la vitesse initiale est plus faible, alors que le 05 taux de polymérisation est de 5 %.

B) Métathèse du cis pentène-2

Dans les conditions analogues à celles utilisées avec le pentène-1 et avec 5000 équivalents molaires de pentène-2, on effectue la réaction de métathèse avec les catalyseurs suivants :

10 $\text{W}(\text{CHCMe}_3)(\text{ONp})_2\text{Br}_2$, GaBr_3 (I)₃
et $\text{W}(\text{CHCMe}_3)(\text{ONp})_2\text{Br}_2$, AlBr_3 (I)₁

Dans les conditions ambiantes on observe les caractéristiques suivantes :

avec complexe (I)₁

15 vitesse initiale : 3000 moles/mn/W
durée de vie : 1 h
oléfines obtenues : butène-2 ; hexène-3
sélectivité : cis/trans butène-2 : 1
taux de polymérisation : 0 %

avec complexe (I)₃

20 vitesse initiale : 700 moles/mn/W
durée de vie : 1 h
oléfines obtenues : butène-2 ; hexène-3
sélectivité : cis/trans butène-2 : 1
taux de polymérisation : 0 %

REVENDICATIONS

1 - Complexes de métaux de transition du type carbène coordinés avec un acide de LEWIS et ayant pour formule (I) :

05

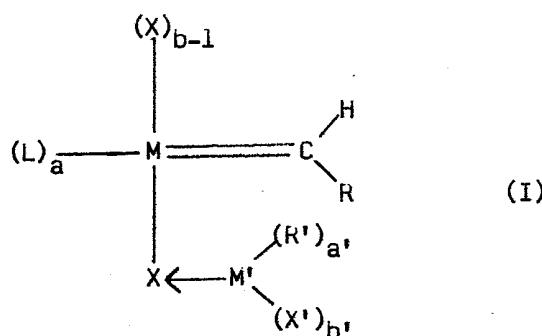
10

20

25

30

35



15 dans laquelle les divers symboles représentent :

- M : un métal de transition choisi parmi le tungstène, le molybdène, ou le rhénium
- L : un groupement R, $-\text{CH}_2\text{R}$, NR_2 ou OR , R étant un groupement de nature hydrocarbonée dont la valence libre est portée par un atome de carbone
- X : un atome d'halogène
- M' : un métal autre qu'un métal de transition et choisi parmi les groupes IIIB, IVB et VB de la classification périodique des éléments
- R' : un groupement alkyle
- X' : un atome d'halogène
- a : un nombre entier au moins égal à 1
- b : un nombre entier au moins égal à 1 la somme $(a + b + 2)$ étant égale à la valence maximale du métal M
- a' et b' : des nombres entiers, b' étant au moins égal à 1, la somme $a' + b'$ étant égale à la valence du métal M'

2 - Complexes coordinés de formule (I) selon la revendication 1 dans laquelle les divers symboles ont les significations suivantes:

- M : un métal de transition choisi parmi le tungstène, le

molybdène ou le rhénium

- L : un groupement R, CH_2R , NR_2 ou groupement OR, R
représentant un groupement de nature hydrocarbonée
comportant au plus 12 atomes de carbone et dont la valence
libre est portée par un atome de carbone

05

M' : un métal autre qu'un métal de transition et choisi parmi
le bore, l'aluminium, le gallium, l'indium, le tantale,
l'étain, l'arsenic, l'antimoine

10

R' : un radical alkyle droit ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes
de carbone

b : un nombre entier au moins égal à 2

les autres symboles X, X', a, a', b' ayant les significations
préalablement données dans la revendication 1.

15

3 - Complexes selon la revendication 2 de formule I dans
laquelle le symbole R, appartenant au groupement L ou au groupement
carbène représente un radical, hydrocarboné aliphatique,
cycloaliphatique, phényle, naphtyle, alkylphényle ou phénylalkyle,
comportant au plus 12 atomes de carbone, les autres symboles ayant les
20 significations préalablement données et où a' est nul alors que X et X'
représentent un atome de chlore ou un atome de brome

25 suivante :

M : un métal de transition choisi parmi le tungstène et le
molybdène

L : un groupement $-R$, $-\text{CH}_2\text{R}$, NR_2 ou OR le symbole R
représentant un radical hydrocarboné aliphatique,
cycloaliphatique, phényle, naphtyle, alkylphényle ou
phénylalkyle ayant au plus 12 atomes de carbone et ne
comportant pas lorsque L représente un groupement R et en
position β de la valence libre, un atome d'hydrogène

30

X : un atome de chlore ou de brome

35

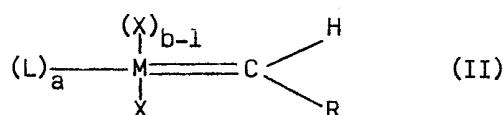
M' : un métal choisi parmi l'aluminium et le gallium.

- a : un nombre entier au moins égal à 1
- b : un nombre entier au moins égal à 2
- a' : le nombre zéro
- x' : un atome de chlore ou de brome

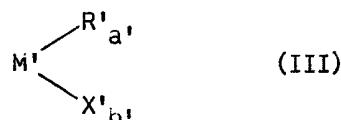
05

5 - Procédé de préparation de complexes selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on fait réagir en proportion voisine de la stoechiométrie un complexe organométallique du type carbène et ayant pour formule (II) :

10



15 avec un acide de LEWIS de formule :



20

les divers symboles M, L, X, R, M', R', X', a, b, a' et b' ayant les significations préalablement données.

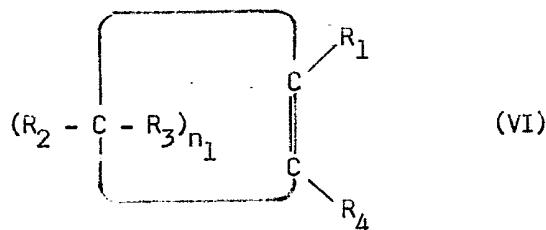
6 - Utilisation des complexes selon l'une des revendications 1 à 25 5 en tant que catalyseurs de réaction de métathèse des oléfines.

7 - Utilisation des complexes selon l'une des revendications 1 à 5 en tant que catalyseurs de la réaction de métathèse entre une oléfine cyclique de formule (VI) :

30

35

05



dans laquelle

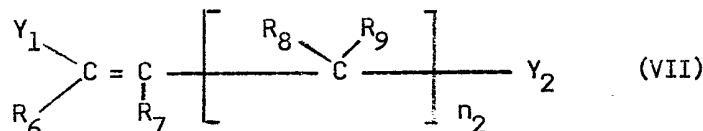
10

- R_1 et R_4 identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène, le radical méthyle et le radical éthyle,
- R_2 et R_3 identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 5,
- et n_1 est un nombre entier tel que $2 \leq n_1 \leq 12$

15

et une oléfine acyclique mono ou bifonctionnalisée de formule (VII) :

20

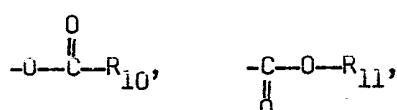


dans laquelle :

25

- R_6 et R_7 identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène, le radical méthyle et le radical éthyle,
- R_8 et R_9 identiques ou différents, représentent chacun un radical choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 5,
- Y_2 représente un groupement choisi parmi le groupe comprenant les groupements :

30

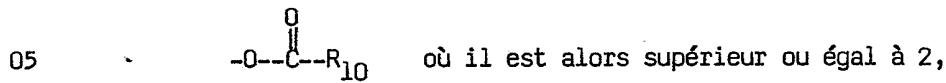


35

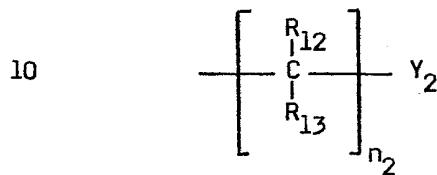
et les groupements halogènes où R_{10} et R_{11} représentent un radical choisi parmi les radicaux alkyle, aryle ramifiés ou

non,

- et n_2 est un nombre entier supérieur ou égal à 1 sauf dans le cas où R_2 représente le radical :



- γ_1 représente soit un radical R_5 ayant la même signification que R_6 et R_7 , soit un groupement de formule :



γ_2 et n_2 ayant la signification préalablement donnée et R_{12} et R_{13} identiques ou différents étant choisis parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 5.