

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2013/079820 A1**

(43) Date de la publication internationale  
6 juin 2013 (06.06.2013)

W I P O I P C T

- (51) Classification internationale des brevets :  
C07C 6/04 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)  
C07C 11/02 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/000458
- (22) Date de dépôt international :  
14 novembre 2012 (14. 11.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1103696 2 décembre 2011 (02. 12.2011) FR
- (71) Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR). ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE RENNES [FR/FR]; Avenue du Général Leclerc, CS 50837, F-35708 Rennes Cedex 7 (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).
- (72) Inventeurs : BERTHOD, Mikael; 124, rue Chaponnay, F-69003 Lyon (FR). OLTVIER-BOURBIGOU, Hélène; 18, rue Francisque Darcieux, F-69230 St Genis Laval (FR). BORRE, Etienne; 26, avenue des Monts d'Arrée, F-35700 Rennes (FR). MAUDUIT, Marc; 36 rue Nicolas Copernic, F-35500 Vitré (FR).
- (74) Mandataire : NGUYEN, Jean-Paul; IFP Energies nouvelles, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2013/079820 A1

(54) Title : METHOD FOR METATHESIZING LINEAR ALPHA OLEFINS USING A RUTHENIUM COMPLEX COMPRISING AN ASYMMETRICAL N-HETEROCYCLIC CARBENE

(54) Titre : PROCEDE DE METATHESE D'OLEFINES LINEAIRES ALPHA UTILISANT UN COMPLEXE DU RUTHENIUM COMPORTANT UN CARBENE N-HETEROCYCLIQUE DISSYMETRIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a method for metathesizing identical or different linear alpha olefins into linear internal olefins having excellent selectivity, using a ruthenium complex comprising an asymmetrical N-heterocyclic carbene as a catalyst, wherein one of the nitrogen atoms has a cycloalkyl grouping having a carbon number greater than 3 and the other nitrogen atom has an aryl grouping.

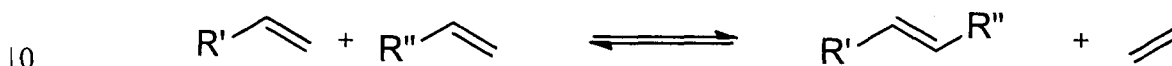
(57) Abrégé : La présente invention décrit un procédé de métathèse d'oléfines linéaires alpha, identiques ou différentes, en oléfines linéaires internes, avec une excellente sélectivité, utilisant comme catalyseur un complexe du ruthénium comportant un carbène N-hétérocyclique dissymétrique pour lequel un des atomes d'azote porte un groupement cycloalkyle ayant un nombre de carbone supérieur à 3 et l'autre atome d'azote porte un groupement aryle.

**PROCEDE DE MÉTATHÈSE DOLEFINES LINEAIRES ALPHA UTILISANT UN  
COMPLEXE DU RUTHENIUM COMPORTANT UN CARBENE  
N-HETEROCYCLIQUE DISSYMETRIQUE**

**Domaine de l'invention**

La présente invention concerne la métathèse des oléfines linéaires alpha, qui est une réaction catalytique de transformation des oléfines, consistant à échanger les groupements alkylidènes des oléfines de départ.

5 Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de métathèse d'oléfines alpha linéaires (identiques ou différentes) en oléfines internes linéaires utilisant un catalyseur particulier selon la réaction : métathèse croisée si R' différent de R" ou homométathèse si R'=R".



**Étude de l'art antérieur**

La réaction de métathèse est devenue un outil important pour la formation de liaisons carbone-carbone. Elle est mise en oeuvre dans les domaines de la  
15 pétrochimie, des polymères, de l'oléo-chimie et de la chimie fine. Les complexes carbéniques isolés à base de ruthénium ont été décrits pour catalyser cette réaction (Chem Rev, 2010, 110, 1746-1787).

Le brevet WO 01/46096 décrit un procédé pour convertir des oléfines C4-C10 issues d'un procédé Fisher-Tropsch en oléfines C6-C18 en utilisant un catalyseur  
20 homogène à base de ruthénium de type Grubbs (1<sup>ère</sup> génération) de formule  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})$  avec une sélectivité améliorée par rapport aux catalyseurs hétérogènes connus de l'homme de l'art.

Les complexes du Ru comportant un ligand carbénique hétérocyclique à 5  
membres de type NHC non symétriques ont été décrits par Blécher  
25 (Organometallics, 2006, 25, 25-28). On entend par complexe "NHC" des complexes carbéniques N-hétérocycliques selon la terminologie anglo-saxonne "N-heterocyclic carbenes". Les complexes décrits dans Blécher ont été utilisés pour catalyser la métathèse croisée d'oléfines, mais ils ne montrent pas d'avantage par rapport aux complexes portant des carbènes NHC symétriques décrits précédemment par  
30 Grubbs.

Le brevet WO2011/056874 décrit une composition catalytique à base d'un complexe de Ru comprenant un carbène NHC dissymétrique pour la production d'oléfines alpha par métathèse de triglycérides ou d'acides gras, par exemple pour la production de décène-1 par réaction de l'oléate de méthyle avec l'éthylène.

5 Le brevet WO2007/075427 décrit un complexe du ruthénium portant un carbène NHC à 5 membres dans lequel un des atomes d'azote est substitué par un groupe phényle qui contient un hydrogène en position ortho et qui est substitué en position ortho prime. Ces complexes sont utilisés pour catalyser la métathèse d'oléfines par fermeture de cycle (RCM).

0 Une variété importante de catalyseurs à base de ruthénium est décrite, mais chacun de ces catalyseurs est conçu pour être appliqué à une réaction de métathèse bien spécifique. Leur transposition à une autre réaction de métathèse n'est pas évidente.

5 Par ailleurs, l'isomérisation parasite de la double liaison des oléfines de la charge ou des produits de la métathèse conduit très souvent à la formation de sous produits non souhaités et apparaît comme étant une limitation au développement économique de ces systèmes catalytiques. L'isomérisation de la double liaison se traduit par une baisse de sélectivité en oléfines internes linéaires recherchées.

0 Il a maintenant été trouvé que, de façon surprenante, l'utilisation d'un complexe carbénique N hétérocyclique (NHC) dissymétrique à 5 membres à base de ruthénium, ayant des substituants spécifiques sur les deux atomes d'azote du carbène, dans un procédé de métathèse d'oléfines linéaires alpha permettait d'obtenir des oléfines internes linéaires avec une excellente sélectivité. En effet, 5 lorsque les deux atomes d'azote du carbène hétérocyclique à 5 membres NHC sont respectivement substitués par i) un groupement cycloalkyle dont le nombre de carbone est supérieur à 3 et ii) par un groupe aryle, alors la sélectivité de la réaction de métathèse des oléfines alpha linéaires est nettement améliorée.

Un avantage de l'invention est en particulier d'améliorer la sélectivité de la réaction de métathèse d'oléfines alpha linéaires de façon à optimiser le rendement en oléfine désirée, ce qui a pour conséquence de simplifier la séparation des produits et d'améliorer l'économie globale du procédé.

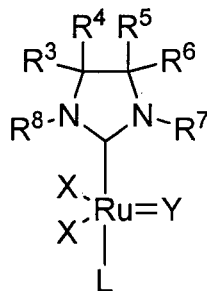
5 Un autre avantage de l'invention est que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une bonne conversion des oléfines à transformer et cela avec des concentrations en ruthénium très faibles.

### Objectif de l'invention

) Un objectif de l'invention est de fournir un procédé de métathèse utilisant un système catalytique permettant de produire des oléfines linéaires internes à partir d'oléfines alpha linéaires, avec à la fois de bonnes conversions, une teneur en ruthénium faible, et avec une excellente sélectivité en oléfine linéaire, en limitant notamment la production d'autres oléfines par isomérisation de la double liaison.

### Description détaillée de l'invention

La présente invention décrit un procédé de métathèse d'oléfines linéaires alpha en oléfines linéaires internes utilisant comme catalyseur un complexe du ruthénium ayant la formule (I) ci-dessous, comportant au moins un carbène N-hétérocyclique dissymétrique pour lequel un des atomes d'azote porte un groupement cycloalkyle R<sup>7</sup> ayant un nombre de carbone supérieur à 3 et l'autre atome d'azote porte un groupement aryle R<sup>8</sup>,



**Formule I**

dans laquelle :

- X sont identiques ou différents et sont des ligands anioniques,
- L est un ligand donneur à 2 électrons,
- Y représente un fragment alkylidène, vinylidène, allenylidène ou indenylidène, substitués ou non, Y pouvant optionnellement former un cycle avec L,
- $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, sont des groupements hydrogène, alkyle, cycloalkyle, aryle ou arylalkyle, chacun pouvant être substitué par des groupements alkyle, halogénure, alcoxy ou par un groupe phényle optionnellement substitué par des groupements halogénures, alkyle ou alcoxy.

#### **Le catalyseur (formule I)**

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est un complexe carbénique N-hétérocyclique (NHC) dissymétrique à base de ruthénium. On entend par complexe NHC dissymétrique un complexe dans lequel un atome d'azote porte un groupement différent du groupement de l'autre atome d'azote. Dans le cas de la formule I, le ligand  $R^7$  est donc différent du ligand  $R^8$ .

Au sens de la présente invention,  $R^7$  est un groupement cycloalkyle ayant un nombre de carbone supérieur à 3.

Par "cycloalkyle ayant un nombre de carbone supérieur à 3", on entend un groupe hydrocarboné monocyclique ayant un nombre de carbone supérieur à 3, de préférence entre 4 et 24, de manière plus préférée entre 6 et 12, de préférence un groupe cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ou cyclododécyle, ou polycyclique (bi- ou tricyclique) ayant un nombre de carbone supérieur à 3, de préférence entre 4 et 18, tels que par exemple les groupes adamantyle ou norbornyle.

$R^8$  est un groupement aryle.

Par « aryle », on entend un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de préférence mono- ou bicyclique, ayant un nombre de carbone entre 6 et 20. Des groupes aryles préférés sont avantageusement choisis parmi les groupes phényle, naphthyle et mésityle. Lorsque le groupe est polycyclique, c'est-à-dire qu'il comprend plus d'un noyau cyclique, les noyaux cycliques peuvent avantageusement être condensés deux à deux ou rattachés deux à deux par des liaisons  $\sigma$ .

Au sens de la présente invention, les substituants  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, sont des groupements alkyle, cycloalkyle, aryle ou arylalkyle, chacun pouvant être substitué par des groupements alkyle, halogénure, alcoxy ou par un groupe phényle optionnellement substitué par des groupements halogénures, alkyle ou alcoxy. On entend par un substituant « alkyle », une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence ayant de 1 à 10 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement ayant de 1 à 4 atomes de carbone. Des exemples de substituants alkyle préférés sont notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle. On entend par un substituant « alcoxy », un groupe alkyl-O- dans lequel le terme alkyle a la signification donnée ci-dessus. Des exemples préférés de substituants alcoxy sont les groupes méthoxy ou éthoxy.

Par "alkyle", on entend pour  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$  une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 et encore plus préférentiellement de 1 à 4. Des groupes alkyle préférés sont avantageusement choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle et tertio-butyle.

Par « cycloalkyle », on entend pour  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$  un groupe hydrocarboné cyclique, monocyclique ayant de 3 à 10 atomes de carbone de préférence, notamment un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle, ou polycyclique (bi- ou tricyclique) ayant de 4 à 18 atomes de carbone, notamment adamantyle ou norbornyle.

Par « aryle », on entend pour R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de préférence, mono- ou bicyclique ayant de 6 à 20 atomes de carbone, 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  $\sigma$ .

Par « arylalkyle », ou « aralkyle » on entend pour R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique ayant de 7 à 12 atomes de carbone, la chaîne aliphatique comprenant 1 ou 2 atomes de carbone. Un groupe arylalkyle ou aralkyle préféré est le groupe benzyle.

0

### Les ligands X

X est un ligand anionique avantageusement choisi parmi les halogénures, les sulfates, les alkylsulfates, les arylsulfates, les alkylsulfonates, les arylsulfonates, les alkylsulfinates, les arylsulfinates, les acyles, les carbonates, les carboxylates, les alcoolates, les phénolates, les amidures et les pyrroles. Lesdits ligands anioniques peuvent avantageusement être substitués ou non, de préférence par un ou plusieurs des groupements substituants choisis parmi les groupements alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements alcoolates ayant 1 à 12 atomes de carbone, les groupements aryle ayant 5 à 24 atomes de carbone et les halogénures. Lesdits groupements substituants, à l'exception des halogénures, peuvent avantageusement être eux-mêmes substitués ou non, par un ou plusieurs des groupes choisis parmi les halogénures, les groupements alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone, les groupements alcoolates ayant 1 à 6 atomes de carbone, et les groupements aryles.

De préférence, les ligands X sont des ligands anioniques, identiques ou différents, choisis parmi les ligands halogénures, les benzoates, les tosylates, les mesylates, les trifluoromethane-sulfonates, les pyrroles, les trifluoroacétates CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, les acétates CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, les groupes alcoolates tels que CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CO, (CF<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, les phénolates tels que C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.

De manière préférée, les ligands anioniques X sont choisis parmi les ligands halogénures et de manière très préférée les deux ligands X sont identiques et sont des chlorures ou des bromures.

## 5 Le ligand L

L est un ligand donneur de 2 électrons. De préférence L est un ligand phosphoré de formule  $PR'_3$  dans lequel P est un atome de phosphore et R' est choisi parmi les groupes R et (OR) dans lesquels les groupements R sont identiques ou différents et sont choisis parmi les groupements hydrogène, halogénures, alkyles, cycloalkyles, aryles et arylalkyles, substitués ou non, chacun des groupements comportant jusqu'à 20 atomes de carbone. Les substituants desdits groupements peuvent avantageusement être choisis parmi les halogénures, les groupes alkyles et les groupes aryles ayant jusqu'à 20 atomes de carbone. Dans le cas où R' est un groupe OR, R' et R ne sont pas un hydrogène ou un halogénure. Dans le cas où R' est un groupe R, au moins un des R n'est pas un hydrogène ou un halogène.

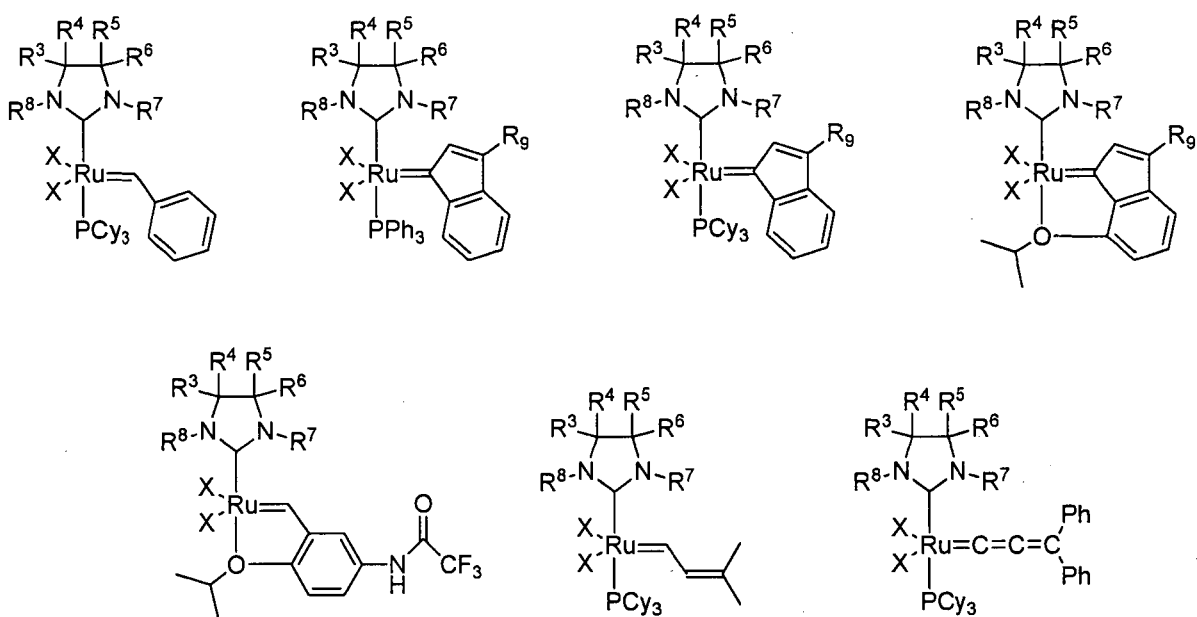
Le groupement (**PR'3**) est de préférence choisi parmi les phosphines et les phosphites de formule  $PR_3$ ,  $P(OR)_3$ ,  $PH_2R$ ,  $PHRR^1$ ,  $PRR^1R^2$  et  $P(OR)(OR^1)(OR^2)$  dans lesquelles les groupements R,  $R^1$  et  $R^2$  sont tous identiques ou différents et sont choisis parmi les groupes alkyles, cycloalkyles, aryles et arylalkyles ayant chacun de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence de 1 à 12 atomes de carbone. Chacun desdits groupes R,  $R^1$  et  $R^2$  peut avantageusement être substitué ou non. Les substituants peuvent avantageusement être choisis parmi les halogènes, de préférence le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I), les groupements alkyles et les groupements aryles ayant jusqu'à 20 atomes de carbone, de préférence jusqu'à 12 atomes de carbone et de manière encore plus préférée jusqu'à 8 atomes de carbone.

Le ligand phosphoré (**PR'3**) du composé de ruthénium (I) est de préférence une phosphine, de manière préférée une tri-alkyle ou une tri-cycloalkyle phosphine choisie parmi la tricyclohexylphosphine, la triisopropylphosphine et la tricyclopentylphosphine, une di-alkyle ou une di-cycloalkyle phosphine choisie parmi la dicyclohexylphosphine, la dicyclohexylphenylphosphine, la di-tert-butylphosphine



et la di-tert-butylchlorophosphine ou une tri-aryle phosphine choisie parmi la triphénylphosphine, la tri(méthylphényl)phosphine, la trimesitylphosphine, la tri(diméthylphényl)phosphine, la tri[(trifluorométhyl)phényl]phosphine.

5 D'une manière particulièrement préférée, le catalyseur utilisé dans cette invention répond aux formules suivantes:



0 dans lesquelles X est choisi parmi les ligands chlorure et bromure et R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> sont définis tels que pour la formule 1.

R<sup>9</sup> peut être un hydrogène ou un groupement aryle substitué ou non. De manière préférée R<sup>9</sup> est un groupement phényle substitué ou non.

5 De manière très préférée, les ligands X sont identiques et sont choisis parmi les ligands chlorures ou bromures, L est une tricyclohexylphosphine et Y est un groupement indenylidène, substitué ou non.

### La charge

Les oléfines mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont choisies parmi les alpha-oléfinés linéaires.

De manière préférée, les oléfines sont choisies parmi des alpha-oléfines linéaires ayant de 3 à 20 atomes de carbone, de préférence entre 4 à 14 et de manière encore préférée entre 5 et 10. On citera par exemple le pentène-1, l'hexène-1, heptène-1, l'octène-1, le nonène-1 ou le décène-1.

5 Les oléfines alpha linéaires peuvent être utilisées seules ou en mélange.

La charge peut par exemple provenir d'un procédé Fischer-Tropsch.

### **Mise en œuvre du catalyseur**

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  
0 réactionnelles qui sont employées. De ce fait, la quantité de composition catalytique nécessaire sera définie de manière optimale et indépendante pour chaque réaction. Toutefois, de préférence, la quantité de complexe de ruthénium par rapport aux oléfines, exprimée en moles, est comprise entre 1 et 10000 ppm, de manière préférée entre 1 et 200 ppm et de manière particulièrement préférée entre 1 et 100  
5 ppm.

### **Le procédé**

Le procédé de métathèse des oléfines selon l'invention peut avantageusement être réalisé 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  
0 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 tels que le benzène, le toluène et les xylènes, les hydrocarbures aromatiques halogénés tels que le chlorobenzène et le dichlorobenzène, les hydrocarbures aliphatiques tels que le pentane, l'hexane,  
5 l'heptane et le cyclohexane, les alcanes chlorés tels que le dichlorométhane, le chloroforme et le 1,2-dichloroéthane, les éthers tels que le diéthyléther et le tétrahydrofurane, les alcools tels que le méthanol et l'éthanol ou l'eau. Un solvant préféré est le chlorobenzène.

Les combinaisons de ces solvants peuvent également être avantageusement utilisées. N'importe quelle quantité de solvant peut avantageusement être employée, mais l'utilisation au moins de la quantité minimale exigée pour la dissolution du composé de formule (I) est préférée et une telle quantité minimale est facilement déterminée par l'homme du métier. Le volume du solvant peut être très petit relativement au volume de réactifs d'oléfines employées.

Ledit procédé de métathèse des oléfines selon l'invention est avantageusement mis en œuvre sous une vigoureuse agitation, dans la mesure où elle permet un bon contact entre les réactifs (qui peuvent être gazeux pour certains) et ladite composition catalytique.

Ledit procédé de métathèse des oléfines selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre sous une atmosphère d'azote ou d'argon, de préférence à pression atmosphérique. Généralement, une gamme large de températures peut être utilisée. Ledit procédé de métathèse des oléfines selon l'invention est avantageusement mis en œuvre à une température comprise entre 0°C et 180°C, et de préférence entre 20°C et 150°C.

La pression de la réaction est avantageusement comprise entre la pression atmosphérique et 10 MPa (100 bars) et de préférence entre la pression atmosphérique et 3 MPa (30 bars). Si le réactif est gazeux, il est avantageusement utilisé pur ou en mélange ou dilué avec une paraffine inerte.

Ledit procédé de métathèse des oléfines selon l'invention peut avantageusement être conduit aussi bien en système fermé (batch), qu'en système semi-ouvert ou en système continu, et ce avec un ou plusieurs étages de réaction.

Généralement, le temps de réaction ou le temps de séjour dans une réaction continue pour le procédé de métathèse d'oléfines selon l'invention est avantageusement d'environ une seconde à environ un jour, de préférence environ cinq minutes à environ 10 heures.

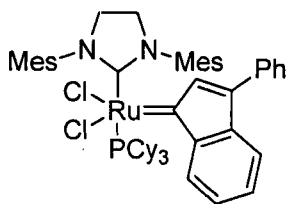
L'invention sera encore davantage explicitée au vu des exemples illustratifs donnés ci-après qui mettent en évidence les avantages des compositions catalytiques et du procédé selon l'invention.

5 Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

### Exemples

#### 0 **Exemple 1 : Procédé de métathèse de l'octène-1 avec le catalyseur A portant un NHC symétrique (non conforme à l'invention)**

La métathèse de l'octène-1 a été effectuée avec un complexe carbénique NHC **symétrique** de la structure suivante :



#### 5 **Catalyseur A**

Dans un tube réactionnel muni d'un barreau aimanté et sous atmosphère d'argon, on introduit la quantité nécessaire de catalyseur A en solution dans 0.5 mL de dichlorométhane. Toujours sous flux d'argon, on ajoute 200 mg de dodécane, utilisé comme étalon interne. On règle la consigne de chauffe à la température voulue (50 ou 80°C). Lorsque la température de consigne est atteinte, on ajoute 5 mL d'octène-1, fraîchement distillé et filtré sur alumine basique, puis dégazé avant le test, ce qui correspond au temps t=0 de la réaction. En fin de réaction, le milieu réactionnel est neutralisé avec quelques gouttes de butyl vinyl éther et dilué dans 5 l'heptane avant analyse par chromatographie en phase gazeuse.

La conversion de l'octène-1 est calculée avec la formule suivante :

$$((\text{mole octène-1 de départ} - \text{mole octène-1 finale}) / \text{mole octène-1 départ}) * 100$$

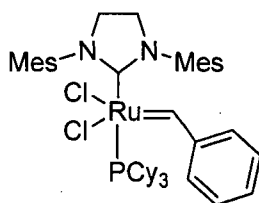
La sélectivité en tétradécène est calculée avec la formule suivante :

$$((\text{mole tétradécène} * 2) / (\text{mole octène-1 départ} - \text{mole octène-1 finale})) * 100$$

Les résultats après 4h de test figurent dans le tableau ci-dessous.

5

**Exemple 2 : Procédé de métathèse de l'octène-1 avec catalyseur B portant un NHC symétrique (non conforme à l'invention)**



**Catalyseur B**

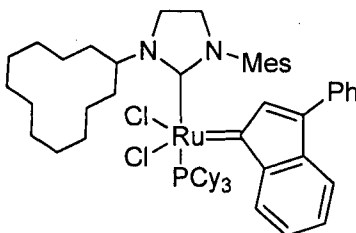
0

La réaction de métathèse de l'octène-1 est réalisée comme dans l'Exemple 1 en utilisant le catalyseur B à la place du Catalyseur A.

Les résultats après 4h de test figurent dans le tableau ci-dessous.

5

**Exemple 3 : Procédé de métathèse de l'octène-1 avec catalyseur C portant un NHC dissymétrique (conforme à l'invention)**



**Catalyseur C**

0

La réaction de métathèse de l'octène-1 est réalisée comme dans l'Exemple 1 en utilisant le catalyseur C à la place du Catalyseur A.

Les résultats après 4h de test figurent dans le tableau ci-dessous.

5

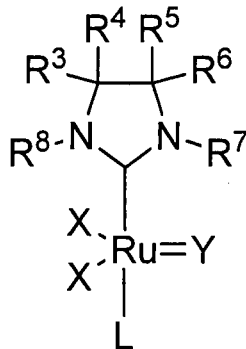
Tableau : Résultats des tests catalytiques décrits dans les Exemples 1-3

	Quantité en mole de Ru par rapport à l'oléfine (ppm)	Température (°C)	Conversion de l'octène-1 (%)	Sélectivité homométathèse (%)
<b>Exemple 1:</b> Catalyseur A (non conforme)	50	50	79	95
	50	80	80	91
<b>Exemple 2:</b> Catalyseur B (non conforme)	50	50	75	96
	50	80	77	92
<b>Exemple 3:</b> Catalyseur C (selon l'invention)	50	50	80	99
	50	80	72	99
	10	80	47	99

On observe que le procédé selon l'invention permet d'obtenir à partir d'octène-1 du tétradécène (C14) avec une sélectivité de 99%, supérieure à celle obtenue avec les catalyseurs connus. Cette excellente sélectivité permet une séparation plus aisée du produit et un recyclage facile de l'oléfine non réagie.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de métathèse d'oléfines linéaires alpha en oléfines linéaires internes utilisant comme catalyseur un complexe du ruthénium ayant la formule (I) ci-dessous, comportant au moins un carbène N-hétérocyclique dissymétrique pour lequel un des atomes d'azote porte un groupement cycloalkyle R<sup>7</sup> ayant un nombre de carbone supérieur à 3 et l'autre atome d'azote porte un groupement aryle R<sup>8</sup>,

**Formule I**

dans laquelle :

- X sont identiques ou différents et sont des ligands anioniques,
  - L est un ligand donneur à 2 électrons,
  - Y représente un fragment alkylidène, vinylidène, allenylidène ou indenylidène, substitués ou non, Y pouvant optionnellement former un cycle avec L,
  - R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup>, identiques ou différents, sont des groupements hydrogène, alkyle, cycloalkyle, aryle ou arylalkyle, chacun pouvant être substitué par des groupements alkyle, halogénure, alcoxy ou par un groupe phényle optionnellement substitué par des groupements halogénures, alkyle ou alcoxy.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel R<sup>7</sup> est un groupement cycloalkyle monocyclique ayant un nombre de carbone entre 4 et 24, ou polycyclique ayant un nombre de carbone entre 4 et 18.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel R<sup>8</sup> est un groupe mono- ou polycyclique aromatique ayant un nombre de carbone entre 6 et 20.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel dans lequel  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$  sont identiques ou différents, et sont choisis parmi
- un groupement alkyle linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 15 atomes de carbone,
  - un groupement cycloalkyle monocyclique ayant de 3 à 10 atomes de carbone, ou polycyclique ayant de 4 à 18 atomes de carbone,
  - un groupement mono- ou bicyclique aromatique ayant de 6 à 20 atomes de carbone,
  - un groupement arylalkyle linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique ayant de 7 à 12 atomes de carbone, la chaîne aliphatique comprenant 1 ou 2 atomes de carbone.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel X est un ligand anionique choisi parmi les haiogénures, les sulfates, les alkylsulfates, les arylsulfates, les alkylsulfonates, les arylsulfonates, les alkylsulfinates, les arylsulfinates, les acyles, les carbonates, les carboxylates, les alcoolates, les phénolates, les amidures et les pyrrolures, substitués ou non par un ou plusieurs groupement choisis parmi les groupements alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les groupements alcoolates ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les groupements aryle ayant de 5 à 24 atomes de carbone et les haiogénures, lesdits groupements substituants, à l'exception des haiogénures, étant eux-mêmes substitués ou non par un ou plusieurs des groupes choisis parmi les haiogénures, les groupements alkyles ayant de 1 à 6 atomes de carbone, les groupements alcoolates ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et les groupements aryles.
6. Procédé selon la revendication précédente dans lequel X est choisi parmi les ligands haiogénures, les benzoates, les tosylates, les mesylates, les trifluoromethane-sulfonates, les pyrrolures, les groupes trifluoroacétates  $CF_3CO_2$ , acétates  $CH_3CO_2$ , les alcoolates et les phénolates.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel L est un ligand phosphoré de formule  $PR'_3$  dans lequel P est un atome de phosphore et R' est choisi parmi les groupes R et (OR) dans lesquels les groupements R sont identiques ou différents et sont choisis parmi les groupements hydrogène, haiogénures, alkyles, cycloalkyles, aryles et arylalkyles, substitués ou non,



- chacun des groupements comportant jusqu'à 20 atomes de carbones, les substituants desdits groupements sont choisis parmi les halogénures, les groupes alkyles et les groupes aryles ayant jusqu'à 20 atomes de carbone, et dans le cas où R' est un groupe OR, R' et R ne sont pas un hydrogène ou un halogénure, et dans le cas où R' est un groupe R, au moins un des R n'est pas un hydrogène ou un halogène.
- 5
8. Procédé selon la revendication précédente dans lequel L est une tri-alkyle ou une tri-cycloalkyle phosphine choisie parmi les tricyclohexylphosphines, les triisopropylphosphines et les tricyclopentylphosphines, une di-alkyle ou une di-cycloalkyle phosphine choisie parmi les dicyclohexylphosphines, les dicyclohexylphenylphosphines, les di-tert-butylphosphines et les di-tert-butylchlorophosphines ou une tri-aryle phosphine choisie parmi la triphénylphosphine, la tri(méthylphényl)phosphine, la trimésitylphosphine, la tri(diméthylphényl)phosphine, la tri[(trifluorométhyl)phényl]phosphine.
- 10
9. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les ligands X sont identiques et sont choisis parmi les ligands chlorures ou bromures, L est une tricyclohexylphosphine et Y est un groupement indenylidène, substitué ou non.
- 15
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les oléfines sont choisies parmi des alpha-oléfines linéaires ayant de 3 à 20 atomes de carbone, seules ou en mélange.
- 20
11. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'oléfine est choisie parmi le pentène-1, l'hexène-1, heptène-1, l'octène-1, le nonène-1 ou le décène-1.
- 25
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la quantité de complexe de ruthénium par rapport aux oléfines, exprimée en moles, est comprise entre 1 et 10000 ppm.
- 30
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes réalisé en présence d'un solvant choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aromatiques halogénés, les hydrocarbures aliphatiques, les alcanes chlorés, les éthers, les alcools ou l'eau, seuls ou en mélange.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes mis en œuvre à une température comprise entre 0°C et 180°C et à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 10 MPa (100 bars).
- 5 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes conduit en système fermé, en système semi-ouvert ou en système continu, et ce avec un ou plusieurs étages de réaction.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2012/000458
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C07C6/04 C07C11/02 C07F15/00  
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)  
 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 practicable, search terms used)  
 EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/282068 AI (HERRMANN WOLFGANG ANTON [DE] ET AL) 17 November 2011 (2011-11-17) page 4, paragraph 0115; compound 6 -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Spécial catégories of cited documents :

<p>"A" document defining the général state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other spécial reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  17 January 2013	Date of mailing of the international search report  28/01/2013
--	--

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  Bourghi da, E
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011282068	AI	17-11-2011	
		DE 19815275 AI	07-10-1999
		EP 1087838 AI	04-04-2001
		IL 138595 A	31-08-2004
		JP 4531253 B2	25-08-2010
		JP 2002510658 A	09-04-2002
		US 6635768 B1	21-10-2003
		US 2004095792 AI	20-05-2004
		US 2005107626 AI	19-05-2005
		US 2008009598 AI	10-01-2008
		US 2008207911 AI	28-08-2008
		US 2011282068 AI	17-11-2011
		Wo 9951344 AI	14-10-1999
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000458

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE                  INV. C07C6/04 C07C11/02 C07F15/00                  ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)                  C07C C07F</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>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 , WPI Data, CHEM ABS Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 2011/282068 AI (HERRMANN WOLFGANG ANTON [DE] ET AL) 17 novembre 2011 (2011-11-17) page 4, alinéa 0115; composé 6                  -----</p>	1-15
<p><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>	
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p>17 janvier 2013</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>28/01/2013</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2                  NL - 2280 HV Rijswijk                  Tel. (+31-70) 340-2040,                  Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Bourghida, E</p>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000458

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011282068	AI	17-11-2011	DE 19815275 AI 07-10-1999
			EP 1087838 AI 04-04-2001
			IL 138595 A 31-08-2004
			JP 4531253 B2 25-08-2010
			JP 2002510658 A 09-04-2002
			US 6635768 BI 21-10-2003
			US 2004095792 AI 20-05-2004
			US 2005107626 AI 19-05-2005
			US 2008009598 AI 10-01-2008
			US 2008207911 AI 28-08-2008
			US 2011282068 AI 17-11-2011
			Wo 9951344 AI 14-10-1999
-----			