

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 29.06.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.01.03 Bulletin 03/01.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés : Division demandée le 15/01/02 bénéficiant de la date de dépôt du 29/06/01 de la demande initiale n° 01 08692.

71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société par actions simplifiée — FR.

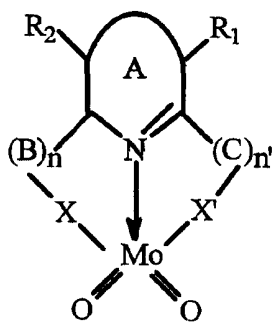
72) Inventeur(s) :

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54) CATALYSEURS ORGANOMETALLIQUES, ET LEUR UTILISATION POUR REALISER DES OXYDATIONS D'OLEFINES ET DES OXYDATIONS DE SULFURES EN SULFOXYDES.

57) La présente invention a pour objet principal l'utilisation d'un complexe de Mo (VI), de formule générale (I):



pour réaliser des oxydations d'oléfines et des oxydations de sulfures en sulfoxydes.

Elle vise également des complexes de Mo (VI) de formule apparentée.



La présente invention se rapporte au domaine des catalyseurs organométalliques, notamment utiles pour réaliser des époxydations d'oléfines et des oxydations de sulfures en sulfoxydes.

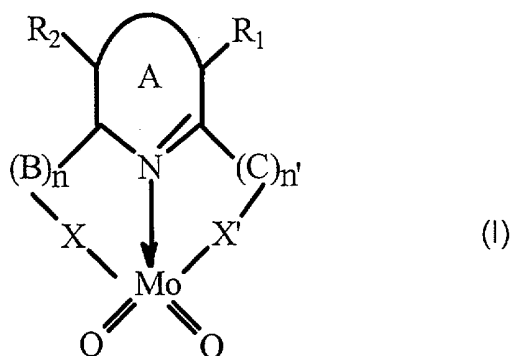
Les dioxo-complexes de Mo(VI) à l'image du $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ont déjà été
5 proposés comme catalyseurs pour époxyder des oléfines ou oxyder des sulfures par des peroxydes.

Ce type de catalyseur est avantageux dans la mesure où il est actif à température ambiante et conduit à des taux de conversion élevés. Toutefois, compte tenu de sa faible liaison métal-ligand, il s'avère inefficace pour
10 réaliser des oxydations énantiosélectives.

La présente invention a précisément pour objet de proposer une nouvelle famille de catalyseurs qui, en fonction de la nature des ligands du métal, permet avantagement de réaliser des oxydations énantiosélectives d'oléfines et de sulfures.

Plus précisément, la présente invention a pour premier objet l'utilisation d'un complexe de Mo(VI) pour l'oxydation de sulfures en sulfoxydes ou l'époxydation d'oléfines, caractérisé en ce que ledit complexe répond à la formule générale (I)

20



25

dans laquelle :

- X et X' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
30 d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore ;

- B et C représentent, indépendamment l'un de l'autre :

- CH_2- ,
- CHAR_1- ,
- CAr_1Ar_2- ,
- CAr_1R_3- ,

5

avec Ar_1 et Ar_2 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupe aryle, substitué ou non, condensé ou non et comprenant le cas échéant un ou plusieurs hétéroatomes, et

R_3 représente :

10

- un groupe alkyle,
- un groupe alcényle,
- un groupe arylalkyle, ou
- un groupe arylalcényle ; ou

- B peut être lié avec R_2 et/ou C avec R_1 , de manière à constituer avec les atomes de carbone qui les portent un radical cycloalkyle, saturé, insaturé ou aromatique ; ou

15

- lorsque n ou n' est égal à 2, B et/ou C peuvent figurer une liaison éthylénique, le cas échéant présente dans un cycle, insaturé ou aromatique, condensé ou non, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes et/ou être substitué par un cycle aromatique, ladite liaison pouvant être substituée par au moins un groupe Ar_1 et/ou R_3 ;

20

- R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou répondent à la définition proposée pour R_3 ,

25

- A figure un hétérocycle, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, pouvant incorporer outre l'atome d'azote, un ou plusieurs autres hétéroatomes, et

- n et n' ont pour valeurs, indépendamment l'un de l'autre, 1 ou 2, avec ledit complexe comprenant au moins deux noyaux aromatiques, et leurs dérivés.

Au sens de la présente invention, on entend couvrir sous le terme "dérivé", notamment les sels d'addition des complexes de formule générale (I) obtenus avec des acides organiques ou minéraux et leurs solvates. La présente invention s'étend également aux forme dimères de ces complexes. Ces dimères peuvent notamment résulter de l'établissement d'un lien covalent entre les atomes de molybdène de chacun des complexes via un de leurs atomes d'oxygène. Plus précisément, cette liaison est de type Mo-O-Mo.

Dans le cadre de l'invention, on entend couvrir par le terme "groupe alkyle" un radical hydrocarboné saturé linéaire ou ramifié pouvant éventuellement inclure un ou plusieurs cycle(s) aliphatique(s) saturé(s). Au sens de l'invention, les groupes alkyles peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone. Ils contiennent de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone. Ainsi, des exemples non limitatifs de groupes alkyles sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, 2-méthylbutyle, 1-éthylpropyle, hexyle, isohexyle, néohexyle, 1-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1-méthyl-1-éthylpropyle, heptyle, 1-méthylhexyle, 1-propylbutyle, 4,4-diméthylpentyle, octyle, 1-méthylheptyle, 2-éthylhexyle, 5,5-diméthylhexyle, nonyle, décyle, 1-méthylnonyle, 3,7-diméthyl-octyle et 7,7-diméthyl-octyle.

De façon particulière, un groupe alkyle peut également désigner, au sens de l'invention, un groupe cycloalkyle, c'est-à-dire un radical hydrocarboné saturé cyclique, présentant de préférence de 3 à 10 atomes de carbone, tels que, par exemple, le cyclopentyle, le cyclohexyle, le cycloheptyle ou le cyclooctyle.

Par ailleurs, on entend par "groupe alcényle" au sens de la présente description, un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, présentant au moins une double liaison C=C. Les groupes alcényles de l'invention

peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone. Elles comprennent de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

5 Un groupe "aryle" est quant à lui, au sens de l'invention, un groupe aromatique mono- ou poly- cyclique possédant généralement de 5 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 10 atomes de carbone.

Selon une variante particulière un groupe "aryle" au sens de l'invention peut intégrer un ou plusieurs hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, ou l'azote. Dans ce cas particulier, le groupe "aryle" au sens de
10 l'invention désigne un groupement hétéroaromatique mono- ou polycyclique.

Les groupes "arylalkyles" et "arylalcényles" au sens de l'invention sont des chaînes alkyles, aryles ou alcényles substituées par un groupement aryle tel que défini ci-dessus. En d'autres termes, il s'agit de groupements de
15 type Ar_1-Ra- , où Ar_1- représente un groupement aryle et où $-Ra-$ représente une chaîne alkylène ou alcénylène.

En ce qui concerne la double liaison figurée par B et C, elle peut être présente dans un cycle aromatique. En l'occurrence, il peut s'agir d'un cycle phényle, ou naphthyle le cas échéant lui-même substitué par un second cycle
20 aromatique identique ou différent. A titre illustratif de ce type de composés, on peut notamment citer les biphényles et binaphtyles.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par "aromatique" la notion classique d'aromaticité telle que définie dans la littérature, notamment par J. March « Advanced Organic Chemistry », 4^{ème}
25 ed., John Wiley & Sons, 1992, pp 40 et suivantes.

Dans la formule générale (I), A peut représenter :

- un groupe hétérocyclique monocyclique, aromatique, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont un ou deux hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; les atomes de carbone de

cet hétérocycle peuvent également être substitués. Comme exemples de tels cycles, on peut notamment mentionner le groupe pyridyle ;

- un groupe constitué par au moins deux hétérocycles aromatiques contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péri-condensés ; et

- un groupe condensé comprenant au moins un cycle hydrocarboné aromatique ou non et au moins un hétérocycle aromatique ou non formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péri-condensés avec l'un des deux cycles étant aromatique et les atomes de carbone desdits cycles pouvant éventuellement être substitués.

A titre d'exemple de ce type d'aromatique hétérocyclique, on peut citer entre autres, les dérivés pyrrolyle, isoxazolyle, furazannyle, isothiazolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, pyridazinile, pyrimidinyle, pyrannyle et les dérivés quinolyle, naphtyridinyle, benzopyrannyle, benzofurannyle et indolyle.

En ce qui concerne les substituants présents au niveau du complexe de formule générale (I), ils sont bien entendu choisis de manière à ne pas interagir lors des applications des complexes revendiqués, pour l'époxydation d'oléfines et/ou l'oxydation de composés sulfurés. Il peut notamment s'agir de groupements hydroxyle, ester et/ou d'atome(s) d'halogène.

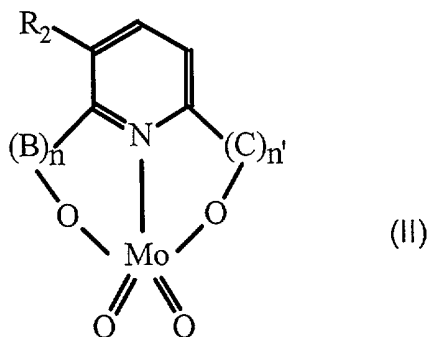
De préférence, X représente un atome d'oxygène.

S'avèrent particulièrement avantageux les complexes de formule générale (I), dans laquelle au moins l'un des deux paramètres n ou n' est égal à 2, et plus préférentiellement n et n' sont tous deux égaux à 2.

Selon une variante préférée de l'invention, les groupes A, R₁, R₂, B, C et n et n' sont choisis de manière à ce que le composé de formule générale (I) comprenne au moins 2 et de préférence 3 noyaux aromatiques.

Selon une variante préférée, le complexe utilisé possède au moins 5 noyaux aromatiques.

S'avèrent tout particulièrement intéressants les complexes métalliques selon l'invention de formule générale (II) :



10 avec R_2 , B, C, n et n' étant tels que définis en formule générale (I).

Sont plus particulièrement préférés, les complexes de formule générale (I) ou (II), dans lesquelles :

- R_2 représente un atome d'hydrogène ou forme avec B et les atomes de carbone qui les portent un cycle aromatique en C_6 ;

15 - n et n', indépendamment l'un de l'autre, représentent 1 ou 2, et de préférence 2 ;

- B et C, indépendamment l'un de l'autre, représentent :

20 - un groupe $C(Ar_1)(Ar_2)$ ou $C(Ar_1)(R_3)$ avec Ar_1 , Ar_2 et R_3 étant tels que définis en formule générale (I), et de préférence représentant respectivement pour Ar_1 et Ar_2 un groupe phényle le cas échéant substitué, et pour R_3 un radical alkyle en C_1-C_5 ; ou

- lorsque n est égal à 2, une liaison oléfinique présente dans un radical alcényle en C_2-C_5 , linéaire ou ramifiée, ou dans un cycle phényle.

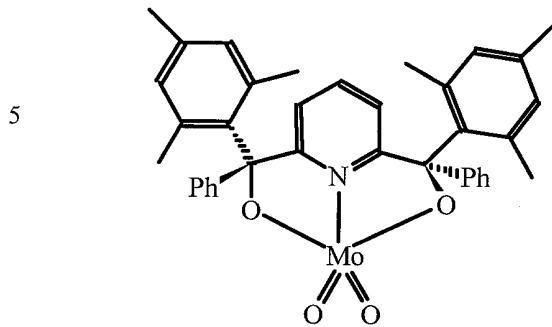
Selon une variante de l'invention, B est identique à C.

25

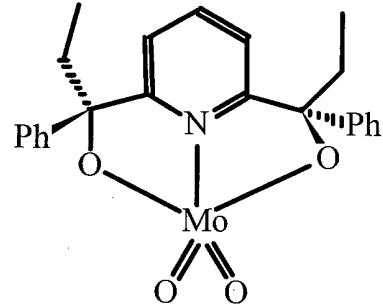
Selon un mode préférentiel de l'invention, les complexes de formules générales (I) et (II) possèdent au moins un centre ou axe de chiralité au niveau de leur structure. Ce centre ou axe de chiralité peut être situé au niveau de l'atome de molybdène. Plus préférentiellement, il est présent au

30 niveau de l'axe Mo-N.

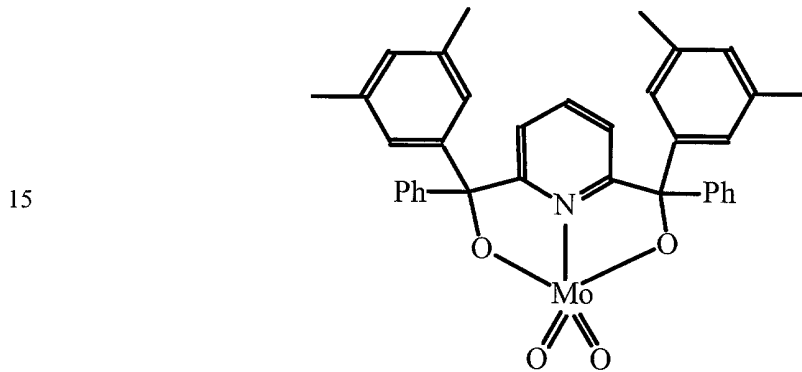
A titre représentatif des complexes convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés suivants :



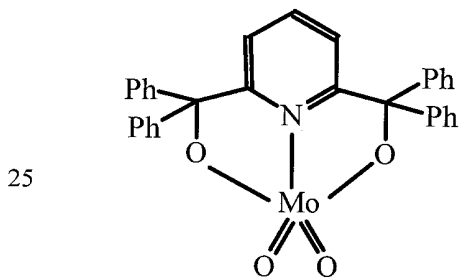
10 $L_{3a}Mo$



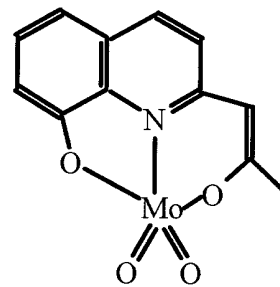
10 $L_{5a}Mo$



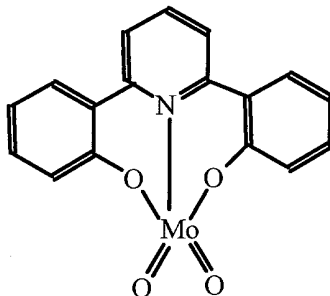
20 LMo



30 L_1Mo



L_2Mo

L₄Mo

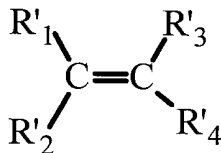
5
10 Comme il ressort des exemples figurant ci-après, les complexes revendiqués s'avèrent particulièrement efficaces pour l'oxydation de substrats sulfurés ou insaturés. Par ailleurs, compte tenu de leurs propriétés physiques, certains catalyseurs, notamment le catalyseur L₃Mo sont inaltérés lors de la réaction. Il s'avère donc possible de les récupérer à
15 l'issue de la réaction en vue d'une nouvelle utilisation.

La présente invention a également pour objet un procédé d'époxydation d'un substrat insaturé en présence d'un agent d'oxydation, caractérisé en ce que ladite époxydation est conduite en présence d'une
20 quantité efficace d'un complexe de formule générale (I) ou (II) telle que définie ci-dessus.

Les oléfines susceptibles d'être époxydées selon le procédé revendiqué peuvent être choisies parmi tout composé organique possédant au moins une double liaison. Il peut s'agir d'un composé aliphatique, linéaire
25 ou ramifié, ou d'un composé aromatique, alkylaromatique ou cyclique. Il s'agit préférentiellement d'un hydrocarbure oléfinique possédant de 2 à 30 atomes de carbone et contenant au moins une double liaison.

A titre représentatif de ces composés, on peut plus particulièrement citer ceux répondant à la formule générale (III) :

30



(III)

dans laquelle R'₁, R'₂, R'₃ ou R'₄, identiques ou différents peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle possédant de 1 à 20 atomes de carbone, un radical aryle, un radical alkylaryle possédant de 7 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle possédant de 6 à 10 atomes de carbone, un radical alkyle cycloalkyle possédant de 7 à 20 atomes de carbone.

Les radicaux R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ peuvent le cas échéant former, en étant associés par deux, un cycle saturé ou insaturé.

Ces radicaux peuvent le cas échéant contenir des atomes d'halogène, un groupement nitro, nitrile, sulfonique, des esters, des groupements carbonyle, hydroxyle, carboxyle, amine et éther, dans la mesure où ils demeurent inertes lors de la réaction d'oxydation.

A titre illustratif des oléfines susceptibles d'être époxydées selon le procédé revendiqué, on peut plus particulièrement citer l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique, le butène, le pentène, l'hexène, l'octène, l'oxyde de métylène, isoprène, cyclooctène, cyclohexène, transtilbène, styrène, cyclohexénol, géraniol ou des composés bicycliques tels que le norbornène, l'épinène, etc.

Avantageusement, les doubles liaisons allyliques possédant une fonction OH sont époxydées sélectivement.

L'invention se rapporte également à un procédé d'oxydation d'un composé sulfuré en présence d'un agent d'oxydation, caractérisé en ce que ladite oxydation est conduite en présence d'une quantité efficace d'un complexe de formule générale (I) ou (II) telle que définie ci-dessus.

En ce qui concerne plus particulièrement les composés sulfurés susceptibles d'être oxydés selon le procédé revendiqué, il s'agit plus particulièrement de composés répondant à la formule générale (IV) :



dans laquelle R'₅ et R'₆ identiques ou différents peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle possédant de 1 à 20 atomes de carbone, un radical aryle, un radical alkylaryle possédant de 7 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle possédant de 6 à 10 atomes de carbone, un radical alkyle cycloalkyle possédant de 7 à 20 atomes de carbone, l'ensemble de ces radicaux pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupement nitro, nitrile, sulfonique, ester, carbonyle, hydroxyle, carboxyle, amine et éther, dans la mesure où ces substituants demeurent inertes lors de la réaction d'oxydation.

A titre illustratif de ces substrats, on peut plus particulièrement citer PhSMe, PhSPh, EtSEt, PhS(CH₂)₄SPh, MeSCH₂COOMe, MeCH(SMe)COMe et PhSCF₃.

La quantité en catalyseur utilisée dans le procédé revendiqué n'est pas critique. Elle est ajustée de manière à permettre la réalisation de l'oxydation considérée dans le meilleur délai.

Cette quantité en catalyseur est généralement choisie en fonction de nombreux paramètres, tels que la température réactionnelle, la concentration et la réactivité du substrat considéré, la concentration en agent d'oxydation, et le type de solvant.

Dans le cas général, le catalyseur est mis en œuvre à raison de $1,25 \cdot 10^{-3}$ M à $5 \cdot 10^{-3}$ M pour une concentration en substrat de l'ordre de 0,25 M à 10 M et de préférence de 0,5 M à 1 M.

Plus préférentiellement, le rapport en pourcentage molaire du catalyseur vis-à-vis du substrat varie de 0,1 à 5 % et plus préférentiellement est de l'ordre de 0,5 à 3%, et plus préférentiellement 2%.

En ce qui concerne l'agent d'oxydation associé, il peut être choisi parmi les peracides, le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes organiques tels les esters de peroxyde généralement employés pour l'oxydation des

oléfines. S'avèrent tout particulièrement intéressants dans le cadre de la présente invention, l'hydroperoxyde d'alkyle de préférence de tertbutyle, l'hydroperoxyde de cumène et l'hydroperoxyde d'éthylebenzène.

5 Les composés de formule générale (I) peuvent être introduits dans les réactions à catalyser ou y être générés *in situ*. Selon cette dernière variante, ils sont générés dans le milieu réactionnel préalablement à la réalisation de la réaction souhaitée.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la réaction
10 d'oxydation est conduite en présence d'un solvant capable de solubiliser le substrat et le complexe de formule (I) considérés. Ce solvant est généralement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques, éventuellement halogénés ; les éthers ; les nitriles ; les esters ; ou encore les cétones. Avantagement, mais de façon non
15 limitative, il s'agit d'un hydrocarbure halogéné tel que, par exemple, CH_2Cl_2 .

Il est à noter que, selon ce premier mode de mise en œuvre, il n'est pas nécessaire que le solvant utilisé solubilise le catalyseur selon l'invention. En effet, dans le cas le plus général, la réaction d'addition peut être conduite aussi bien avec le complexe solubilisé dans le milieu réactionnel qu'avec le
20 complexe en suspension dans le milieu.

Toutefois, dans le cas où le catalyseur selon l'invention n'est pas soluble dans le milieu réactionnel, il est avantageux de conduire la réaction d'addition sous une agitation suffisante pour permettre une mise en contact efficace du catalyseur et des différents substrats.

25 Dans le cadre de ce premier mode de mise en œuvre, la concentration en substrat est généralement comprise entre 0,25 et 10 moles par litre de solvant, avantagement entre 0,5 et 1 mole par litre de solvant. La concentration en complexe est quant à elle de préférence comprise entre
30 $1,25 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^3$ moles par litre de solvant, et de façon avantageuse entre

$2,5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ moles par litre de solvant, étant entendu que le pourcentage molaire du complexe sur le substrat est compris entre 0,1 et 5% avantageusement compris entre 0,5 et 3%.

5 Selon un deuxième mode de mise en œuvre des procédés de l'invention, la réaction d'addition est conduite en l'absence de solvant additionnel. Dans ce cas, l'agent d'oxydation assure généralement le rôle du solvant. En tout état de cause, en l'absence de solvant, le complexe est avantageusement mis en œuvre à raison de $0,1 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-3}$ équivalents molaires, et encore plus avantageusement à raison de $1 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-3}$ équivalents molaires par rapport au substrat. On préfère souvent, en 10 l'absence de solvant, que le pourcentage molaire complexe/substrat soit supérieur ou égal à 0,01, et de préférence supérieur ou égal à 0,1. Par ailleurs, on préfère que ce pourcentage molaire soit inférieur ou égal à 0,5, et de préférence inférieur ou égal à 0,3. Ainsi, ce pourcentage peut 15 avantageusement être compris entre 0,1 et 0,3.

Réaliser la réaction d'oxydation en absence du solvant, peut être avantageux à plusieurs titres. Il est ainsi possible de réduire de manière significative la quantité de catalyseur nécessaire. Il en résulte une plus grande facilité de purification du produit. Ceci est économiquement 20 avantageux. Par ailleurs, comme il ressort de l'exemple 6 ci-après, on obtient de très bons rendements en temps plus brefs par rapport aux réactions réalisées en présence du solvant. Enfin, la vitesse d'addition du TBHP peut influencer la sélectivité et l'on observe un effet limité d'inhibition par ce produit.

25 Quel que soit le mode de réalisation des procédés de l'invention, la réaction d'addition est conduite à une température qui, de façon générale, peut s'étendre de la température ambiante jusqu'à la température de reflux du mélange réactionnel. Généralement, cette température est comprise entre 10°C et 100°C . Il est à noter que la température à laquelle les 30 procédés sont conduits est avantageusement proche de la température

ambiante, et de préférence comprise entre 15°C et 60°C. Une élévation de la température du milieu réactionnel ne mène en effet généralement pas à une amélioration du rendement. En revanche, elle est susceptible d'accélérer la cinétique de cette réaction.

5 Les procédés revendiqués sont conduits sous pression atmosphérique.

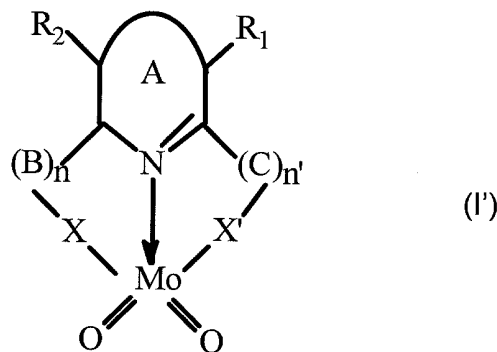
En fonction de la nature des différents réactifs mis en œuvre et des différents paramètres choisis pour la réaction, il peut être nécessaire de laisser se poursuivre la réaction pendant une durée prolongée.

10 Avantageusement mais de façon non limitative, on ajoute ledit complexe dans un milieu comprenant un mélange du substrat et de l'agent d'oxydation selon l'invention dans les proportions précitées.

Les produits des réactions d'oxydation obtenus dans le cadre de la présente invention peuvent quant à eux être extraits du milieu par tout mode
15 d'extraction connu de l'homme du métier, et notamment par des méthodes de distillation, de chromatographie ou encore de cristallisation.

La présente invention a également pour objet un complexe de Mo(VI), caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (I) :

20



25

dans laquelle :

- X et X' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
30 d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore ;

- B et C représentent, indépendamment l'un de l'autre :

- CH₂-,
- CHAr₁-,
- CAr₁Ar₂-,
- CAr₁R₃-,

5

avec Ar₁ et Ar₂ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupe aryle, substitué ou non, condensé ou non et comprenant le cas échéant un ou plusieurs hétéroatomes, et

R₃ représente :

10

- un groupe alkyle,
- un groupe alcényle,
- un groupe arylalkyle, ou
- un groupe arylalcényle ; ou

15

- B peut être lié avec R₂ et/ou C avec R₁, de manière à constituer avec les atomes de carbone qui les portent un radical cycloalkyle, saturé, insaturé ou aromatique ; ou

20

- lorsque n ou n' est égal à 2, B et/ou C peuvent figurer une liaison éthylénique, le cas échéant présente dans un cycle, insaturé ou aromatique, condensé ou non, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes et/ou être substitué par un cycle aromatique, ladite liaison pouvant être substituée par au moins un groupe Ar₁ et/ou R₃ ;

25

- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou répondent à la définition proposée pour R₃,

- A figure un hétérocycle, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, pouvant incorporer outre l'atome d'azote, un ou plusieurs autres hétéroatomes, et

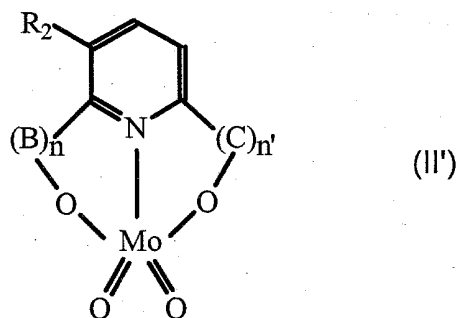
- n et n' ont pour valeurs, indépendamment l'un de l'autre, 1 ou 2, sous réserve que si n et n' représentent tous deux 2, X et X' représentent tous deux un atome d'oxygène et A un cycle pyridinique, alors B et C ne

figurent pas simultanément un groupe $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Ph})_2-$ avec $\text{C}(\text{Ph})_2$ situé en α de l'atome d'oxygène, avec ledit composé de formule générale (I') comportant au moins deux noyaux aromatiques ;
et leurs dérivés.

5 Ces dérivés sont conformes à la définition proposée ci-dessus. Ils incluent les sels, les solvates et les dérivés des complexes revendiqués.

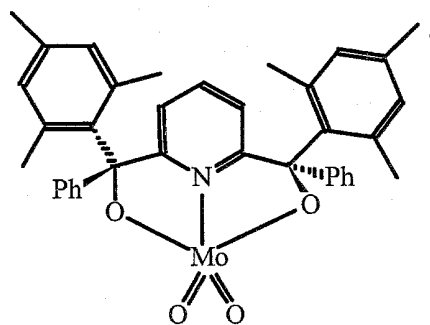
En ce qui concerne l'ensemble des substituants et paramètres de la formule générale (I'), ils répondent aux définitions proposées dans le cadre de la définition générale (I).

10 Les complexes métalliques selon l'invention peuvent notamment répondre à la sous-formule générale (II') :



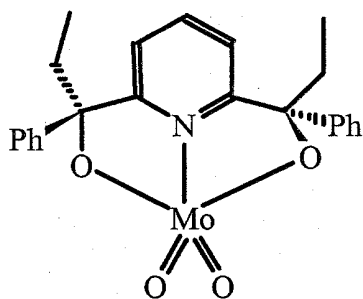
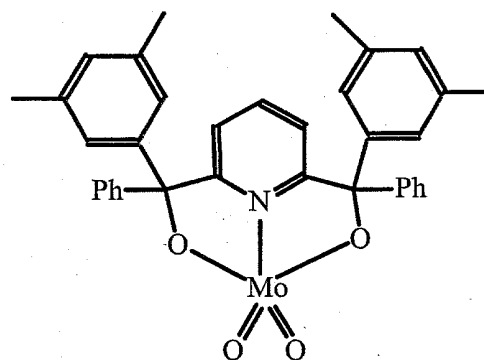
20 avec R_2 , B, C, n et n' étant tels que définis en formule générale (I') ci-dessus.

Sont plus particulièrement revendiqués dans le cadre de la présente invention les complexes suivants :

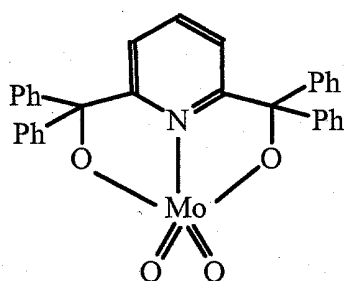
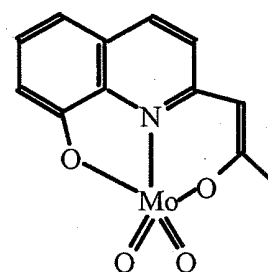
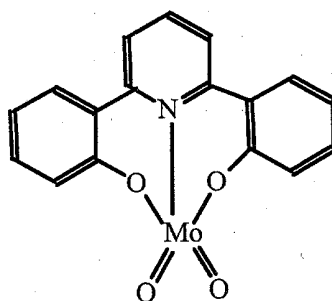


L₃aMo

16

L_{5a}Mo

LMo

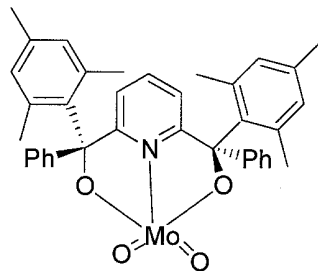
L₁MoL₂MoL₄Mo

Les complexes selon l'invention sont généralement préparés par une réaction d'échange qui consiste à mettre en présence le complexe MoO₂(acac)₂ avec le ligand considéré. La réaction est généralement conduite dans un solvant organique, de préférence le dichlorométhane, à température ambiante.

Ce type de réaction d'échange, et plus particulièrement la détermination des paramètres opératoires à savoir température, temps de réaction, relève bien entendu des compétences de l'homme de l'art.

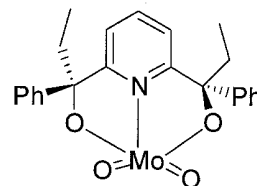
Il est ainsi possible d'avoir accès aux formes chirales pour certains complexes revendiqués.

Ont ainsi été préparés les complexes chiraux suivants :



(-) L₃aMo

[a] = - 228 (c 2.5 10⁻³, DCM)

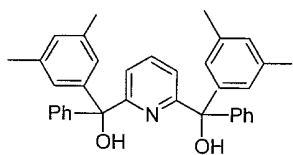


L₅aMo

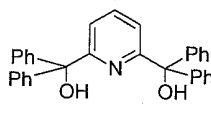
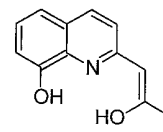
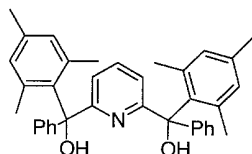
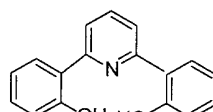
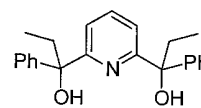
Les complexes de Mo L₃a (homochiral) et du L₃ racémique (pas résolu) ont révélé une structure différente à l'état solide. Le complexe homochiral est cristallin. Son spectre infrarouge possède les fréquences Mo=O à 939 et 922 cm⁻¹, confirmant la présence d'une structure monomérique. Le complexe du ligand racémique n'est, en revanche, pas cristallin et son spectre infrarouge révèle les fréquences de 933 et 857 cm⁻¹, caractéristiques d'une forme dimérique.

Pour ce qui concerne le complexe dit L₅aMo, le spectre infrarouge possède les fréquences Mo=O à 942 et 911 cm⁻¹, mais est dépourvu en fréquence 850 cm⁻¹ caractéristique d'une structure dimérique typique d'un racémique.

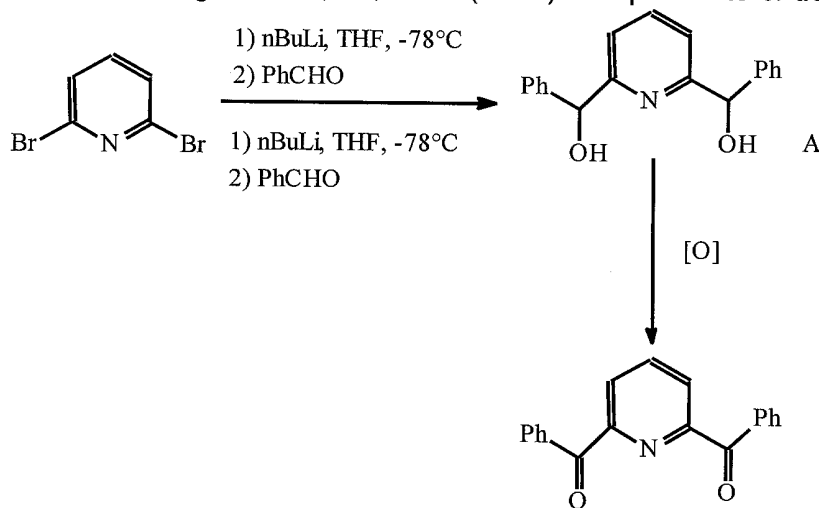
Les exemples figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif du domaine de l'invention.

MATERIEL ET METHODE**Synthèse des ligands**

L

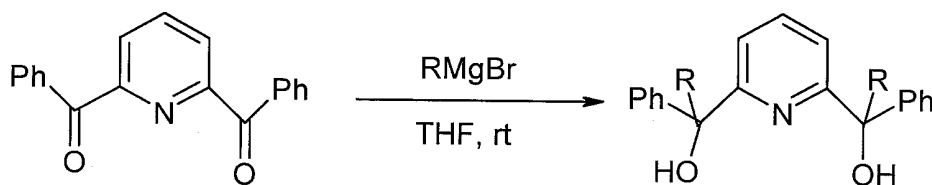
L₁L₂L₃L₄L₅

Pour la synthèse des ligands L, L₁, L₃ et L₅, il a été procédé au préalable à la synthèse du synthon A selon le protocole reporté par Sharpless in *Inorg. Chem.*, 25, 1501 (1986) et représenté ci-dessous.

**EXEMPLE 1 :**

Synthèse des ligands L, L₁, L₃, L₅.

Avec R représentant Et (pour L₅) ; phényle (pour L₁) ; 3,5-



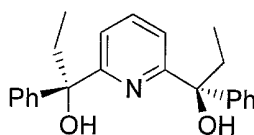
diméthylphényle (pour L) ; ou 2,4,6-triméthylphényle (pour L₃)

a) Préparation du ligand L₅ (R = éthyle).

L'éthyle MgBr (3 M dans Et₂O, 1.46 ml, 4.38 mmol) est additionné
 5 goutte-à-goutte à une solution du dicétone (503 mg, 1.75 mmol) dans 15 ml
 de THF anhydre à -78 °C sous une atmosphère d'argon (solution bleue
 intense). Après agitation pendant environ 30 min, l'eau est ajoutée et le
 mélange réchauffé à température ambiante. Le mélange est extrait avec de
 l'EtOAc et les phases organiques lavées avec de la saumure puis séchées
 10 sur MgSO₄ anhydre. Après élimination du solvant sous vide, on obtient le
 produit brut sous forme d'une houille marron qui est purifiée par colonne
 chromatographique de gel de silice (EtOAc/hexane : 1/9). On obtient 203 mg
 (0,58 mmol, 33 %) de produit sous forme d'un solide blanc. Il s'agit d'un
 mélange de deux diastérisomères.

15 Par HPLC, on vérifie que L₅ est obtenu sous la forme d'un mélange de
 diastérisomères méso (ligand R,S) et racémique (ligand R,R et S,S). Le
 méso possède un temps de rétention intermédiaire aux deux énantiomères.

La résolution par HLCP chirale (Chiralpak AD, 3% isopropanol dans
 l'hexane) du ligand L₅ conduit à l'unique formation de l'énantiomère plus
 20 polaire L_{5a}.



L_{5a}, plus polaire
 $[\alpha]_D = + 115,4$ (c 0.021, DCM)

b) Préparation du ligand L₁ (R = phényle).

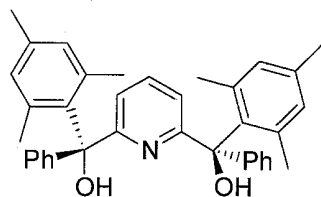
25 Le phénylmagnésiumbromure (1 M dans le THF, 1.91 ml, 1.91 mmol)
 est additionné goutte-à-goutte à une solution de dicétone (250 mg, 0,87

mmol) dans de l'éther sec à température ambiante et sous une atmosphère d'argon. La couleur du mélange réactionnel évolue du lilas au noir, puis au vert. Après agitation à température ambiante pendant environ 1 h 40, de la glace est ajoutée et la phase aqueuse est extraite avec de l'EtOAc. Les phases organiques sont lavées avec de la saumure puis séchées sur MgSO₄ anhydre. Après élimination du solvant sous vide, on obtient le produit brut sous forme d'une huile marron qui est purifiée par colonne chromatographique de gel de silice (EtOAc/hexane : 10/90). On obtient 306 mg (0,69 mmol, 79 %) de produit sous forme d'une mousse incolore.

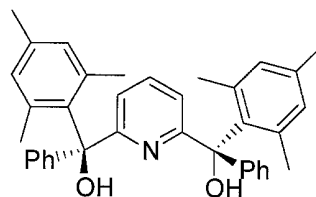
c) Préparation du ligand L₃ (R = 2,4,6-triméthylphényle).

Le mésityle MgBr (1 M dans l'Et₂O, 12,6 ml, 12,6 mmol) est additionné goutte-à-goutte à une solution de dicétone (1,20 g, 4,19 mmol) dans 20 ml de THF sec à température ambiante et sous une atmosphère d'argon (solution bleue intense). Après agitation pendant environ 30 min, une deuxième portion (4 ml, 4 mmol) de réactif de Grignard est additionnée. Après 30 min d'agitation supplémentaires, le mélange réactionnel est transféré dans la glace et enfin extrait avec de l'AcOEt. Les phases organiques sont lavées avec de la saumure puis séchées sur MgSO₄ anhydre. Après élimination du solvant sous vide, on obtient le produit brut sous forme d'un solide jaune qui est purifié par colonne chromatographique de gel de silice (EtOAc/hexane : 3/97). On obtient 1,27 g (2,41 mmol, 57 %) de produit sous forme d'un solide blanc.

Le ligand L₃ est synthétisé seulement sous sa forme racémique. La résolution des ligands racémiques est effectuée par préparation HPLC chirale (Chiralpak AD, 3 % isopropanol dans l'hexane). Ont également été obtenus les ligands chiraux suivants (leur configuration absolue est caractérisée par analyse RX des cristaux du L₃b) :



(R,R) L₃a, moins polaire
 $[\alpha] = +185$ (c 5 10⁻³, DCM)



(S,S) L₃b, plus polaire,
 $[\alpha] = -185$ (c 5 10⁻³, DCM)

d) Préparation du ligand L (R = 3,5 diméthylphényle).

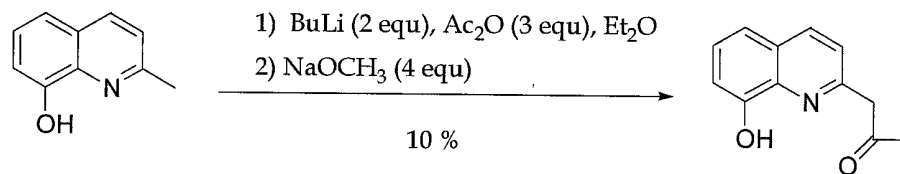
Il est préparé selon le protocole décrit pour la préparation du ligand L₃ en substituant le 3,5 diméthylphényle au 2,4,6 triméthylphényle.

Par HPLC chiral, on note que L est obtenu sous forme d'un mélange de diastérisomères méso (ligand R,S) et racémique (ligand R,R et S,S). Le méso possède un temps de rétention intermédiaire aux deux énantiomères.

10 EXEMPLE 2 :

Synthèse du ligand L₂.

Il est préparé selon le schéma de synthèse suivant :



15

Dans un tricol de 250 ml placé dans un bain de carboglace et isopropanol et muni d'un agitateur magnétique, on introduit, sous atmosphère d'argon, 20 ml de *n*BuLi (1,6 N dans de l'hexane, 32 mmol, 2 équ.). On additionne goutte-à-goutte une solution de 3,95 g de 8-hydroxy-2-méthylquinoléine (16 mmol, 1 équ.) dans 100 ml d'éther anhydre. On agite la solution pendant quelques minutes. Le bain de carboglace est ensuite ôté et le ballon laissé revenir à température ambiante (solution jaune). La solution

20

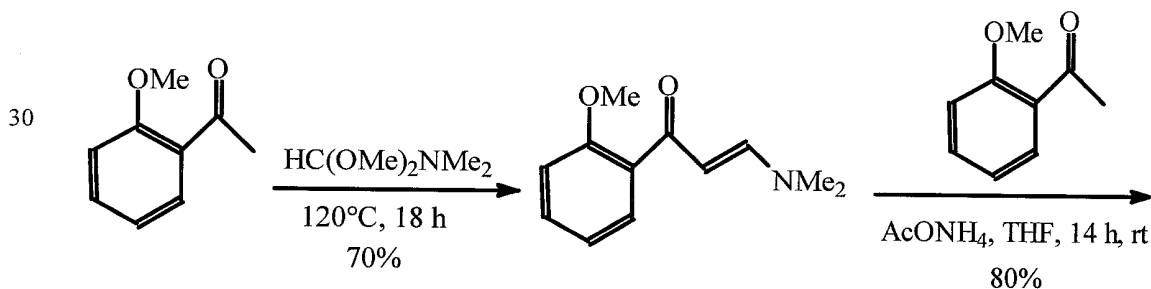
est de teinte rouge brique. On additionne très lentement la solution à un ballon placé dans un bain de carboglace et d'isopropanol qui contient 4,9 g de Ac_2O (48 mmol, 3 éq.) dissous dans 50 ml d'éther anhydre. La solution est agitée pendant une heure à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ puis trois heures à température ambiante. Ensuite, on additionne très lentement la solution à un ballon placé sur un bain à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ et qui contient 2,56 g de NaH (64 mmol, 60 %, 4 éq.) dissous dans 100 ml de CH_3OH . La solution est agitée toute une nuit. Elle prend une teinte brune. On ajoute alors 4,32 g de AcONH_4 (56 mmol, 3,5 éq.) et le solvant est distillé sous pression réduite. On verse 300 ml d'eau sur le distillat puis on sépare les phases. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (2 x 200 ml) puis avec du CH_2Cl_2 (2 x 200 ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur NaSO_4 anhydre et les solvants éliminés sous pression réduite. Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme éluant pour la première fraction un mélange EP/AcOEt 5/1. On obtient ainsi le réactif de départ. La deuxième fraction est éluée par un mélange EP/AcOEt 2/1 pour obtenir le produit attendu sous la forme d'un solide jaune. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice et élué par un mélange EP/AcOEt 1/1. On obtient le produit purifié toujours sous forme d'un solide jaune (rendement de 10 %).

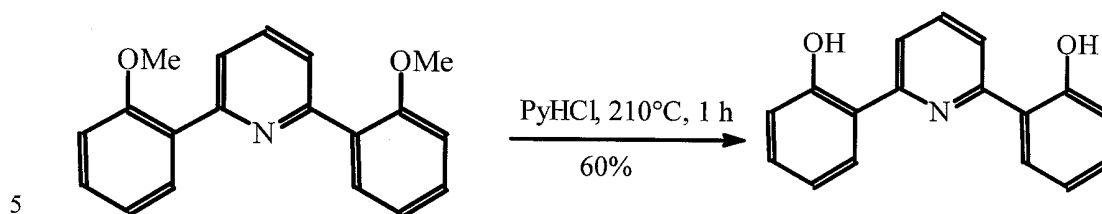
EXEMPLE 3 :

Synthèse du ligand L_4 .

La synthèse du ligand L_4 est réalisée en utilisant le protocole figurant dans *Tetrahedron*, 53, 11645 (1997).

Le schéma réactionnel ci-après rend compte des différentes étapes de synthèse ainsi que des rendements obtenus pour chacune d'entre elles.





EXEMPLE 4 :

Synthèse des complexes LnMo.

10

a) LMo, L₁Mo, L₃Mo, L₅Mo

15

MoO₂(acac)₂ (1 éq.) est additionné à une solution du ligand considéré (1 éq.) dans le dichlorométhane (2 ml / 0,1 mmol de substrat) anhydre sous une atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est agité pendant 72H. Le solvant est ensuite concentré par un flux d'argon et du pentane sec lui est additionné. Le précipité est récupéré par filtration, lavé avec du pentane anhydre et séché sous vide. Les rendements sont de l'ordre de 80–85%.

b) L₂Mo

20

25

Dans un ballon de 100 ml muni d'un agitateur magnétique, on introduit, sous argon, 150 mg de ligand L₂ (2 mmol, 1 éq.) dans 50 ml de dichlorométhane sec et 245 mg de MoO₂(acac)₂. La solution est agitée à température ambiante pendant 48 H et la réaction est suivie par CCM (Rf : complexe 0,01, ligand 0,34, acac 0,76) en utilisant comme éluant un mélange d'éther de pétrole et d'AcOet 50/50. Le complexe, sous la forme d'un solide brun, est obtenu en filtrant la solution (195 mg, 79 %).

c) L₄Mo

30

Dans un ballon bicol de 25 ml, sec, sous argon, équipé d'un agitateur magnétique et connecté à une rampe elle-même reliée à une pompe à vide,

sont introduits L_4 (1 éq.) et $MoO_2(acac)_2$ (1 éq.). Un cycle vide/argon est répété trois fois. A travers un septum, x ml de dichlorométhane anhydre et désaéré (10 ml/0,1 mmol) sont ajoutés. On obtient alors une solution de teinte verte-jaune brune. Un précipité vert-jaune foncé se forme rapidement.

5 On laisse le mélange en agitation, soit à température ambiante pendant 48 H, soit à reflux du dichlorométhane pendant environ 30 min. Le précipité, une poudre jaune-verte, est récupéré par filtration à l'air et lavé plusieurs fois avec du dichlorométhane. Le produit obtenu est enfin purifié par dissolution à chaud dans le dichlorométhane puis précipitation à température ambiante

10 sous forme d'une poudre orange qui, séchée sous vide, devient jaune. Les rendements sont de l'ordre de 80-90 %.

EXEMPLE 5 :

Oxydation de PhSMe avec *t*BuOOH (1,5 eq.) en présence d'un

15 catalyseur Mo(VI) selon l'invention dans CH_2Cl_2 .

On utilise le protocole suivant :

Dans un ballon bicol sec, équipé d'un réfrigérant connecté à une rampe elle-même reliée à une pompe à vide, le catalyseur est ajouté et un cycle sous vide à atmosphère d'argon est répété trois fois. A travers un

20 septum, le solvant puis le substrat liquide sont introduits successivement. Dans le cas d'un substrat solide, celui-ci est introduit en même temps que le catalyseur préalablement au solvant.

Le ballon de réaction est chauffé à la température T (température du bain d'huile). La solution 5,5 M de *t*BuOOH dans le décane (solution

25 commerciale stockée à $-4\text{ }^\circ\text{C}$) est alors ajoutée goutte-à-goutte à l'aide d'une seringue.

Le brut réactionnel est filtré sur Florisil® avec le solvant de réaction qui est ensuite évaporé sous vide. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

Le tableau présenté ci-après rend compte, outre des taux d'oxydation obtenus, des conditions opératoires retenues, à savoir température, durée de réaction, nature et quantité des réactifs utilisés (1,5 éq. de TBHP).

TABLEAU I

cat. (2%)	T (°C)	Concentration catalyseur (mole/l)	Concentration substrat (mole/l)	T (h)	Conv. % GC (% RMN)	PhSOMe % GC (% RMN)	PhSO ₂ Me %GC (% RMN)
-	80	-	0,25	5 24	17,4 (25) 100 (100)	17,4 (25) 100 (92,4)	- (-) - (7,6)
LMo	80	5 10 ⁻³	0,25	6 10 24	(65,2) (100) (100)	(65,2) (95,7) (76,5)	(-) (4,3) (23,5)
L ₁ Mo	80	5 10 ⁻³	0,25	2 6	85,7 (76,6) 100 (100)	88,2 (91,9) 76,2 (63,6)	11,8 (9) 23,8 (36,4)
L ₂ Mo	80	5 10 ⁻³	0,25	1 4 6	100 (100) 100 (100) 100 (100)	80,6 (96,4) 57 (69) 48 (59,9)	19,4 (3,6) 43 (31) 52 (40,1)

* GC = chromatographie gazeuse capillaire

EXEMPLE 6 :

Oxydation de PhSMe avec *t*BuOOH (1 eq.) en présence de L₂ Mo dans du CH₂Cl₂.

a) influence de la température

5 La réaction est conduite dans du dichlorométhane en présence de 2% du catalyseur, soit une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M en catalyseur pour 0,25 M en PhSMe.

TABLEAU II

T (°C)	T (H)	Conv (% RMN)	Sulfoxyde (%)
80	0,5	82	100
	1	100	100
50	1	81,2	100
	2	97,8	100
25	2	-	
	5	11,8	100
	6	25,5	100
	7	27,6	100
	8	32	100
	24	66,8	100

10 On note qu'à partir de 50°C, la cinétique de la réaction a atteint son maximum. La sélectivité est excellente dans la mesure où l'on observe que des traces de sulfone.

b) influence de la concentration en catalyseur MoVI et/ou en substrat.

La réaction est conduite dans du dichlorométhane à 50°C.

TABLEAU III

cat. %	Conc. Cat. (mol/l)	Conc. Substrat (mol/l)	T (h)	Conv (% RMN)	Sulfoxyde (%)
2	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	1	81,2	100
			2	97,8	100
1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,25	1	60,8	100
			2	75,6	100
			3	86	100
			4	90,7	100
			5	94	100
0,5	$1,25 \cdot 10^{-3}$	0,25	1	32,7	100
			2	45,2	100
			3	52	100
			4	58,5	100
			5	59,6	100
			6	70,6	100
			17	94,8	100
1	$5 \cdot 10^{-3}$	0,5	1	67,5	100
			2	83,5	100
			3	82,3	100
			4	94,4	100
0,5	$5 \cdot 10^{-3}$	1	1	61,1	100
			2	77	100
			3	83,2	100
			4	86,1	100
0,5 (en présence de 1 éq de PhSOPh)	$5 \cdot 10^{-3}$	1	1	43,1	100
			4	83,2	100

On peut remarquer que dans les conditions indiqués on obtient toujours de très bons rendements et qu'augmenter la concentration en substrat, peut permettre en particulier d'utiliser une très faible quantité de catalyseur. La sélectivité est également satisfaisante puisque l'on observe que des traces du sulfone. Enfin, on peut souligner que le produit n'a qu'un effet d'inhibition limité sur le catalyseur.

c) Réaction conduite sans solvant

Les réactions sont réalisées avec 1% de catalyseur à une température de 50°C.

Les résultats sont présentés en tableau IV.

5

TABLEAU IV

Solvant	cat. %	T (h)	Conv (% RMN)	Sulfoxide (%)	Sulfone (%)
5 min pour l'addition de la totalité de TBHP	0,1	0,5	50	100	-
		3	75,1	100	-
		7	87,8	100	-
1 goutte de TBHP toutes les 30 sec. (temps d'addition de la totalité de TBHP > 5 min)	0,1	1	29,1	100	-
		6	82,3	<100	traces
		8	83,2	<100	traces
1 goutte de TBHP toutes les 90 sec (temps d'addition de la totalité de TBHP > 5 min).	0,1	1	19,4	100	-
		8	67	<100	traces
		24	88	96,2	3,8

On observe qu'il est possible de réduire significativement la quantité en catalyseur et que la bonne sélectivité de la réaction est conservée. Enfin, la réaction s'effectue généralement dans un délai plus bref.

10

EXEMPLE 7 :

Oxydation de sulfures avec *t*BuOOH (1 éq.) en présence de L₂Mo dans le dichlorométhane.

L'ensemble des essais est réalisé avec 0,5% de catalyseur ($5 \cdot 10^{-3}M$), une concentration de 1M en substrat, à 50°C.

15

Le tableau V rend compte des sulfures testés.

TABLEAU V

Substrat	T (h)	Conv. (% GC)	sulfoxyde	sulfone	Mono/disulfoxyde (%)
PhSMe	1	61,1	100	-	
	4	86,1	100	-	
PhSPh	1	67,9	100	-	
	6	90	98,9	1,4	
	8	91,4	98,4	1,6	
EtSEt	7	82,5 (purifié)	100	-	
PhS(CH ₂) ₄ SPh	1	52,3			81,5/18,5
	5	56,2			71,5/23,5
MeSCH ₂ COOMe	1	94	100	-	
MeCH(Sme)COMe	1	96,4	100	-	

On note que dans tous les essais, l'oxydation est accomplie efficacement.

EXEMPLE 8 :

5 Oxydation de PhSMe avec *t*BuOOH (1 éq.) en présence de L₄Mo dans le dichlorométhane.

Les essais sont réalisés avec une concentration de 1M en substrat.

Le tableau VI rend compte des résultats obtenus en faisant varier la température et la concentration en substrat.

TABLEAU VI

Solvant	cat. (%)	T (°C)	T (h)	Conv (% RMN)	Purifié (%)
Dichlorométhane	0,5	25	1	78,5	90
			5	89,2	
			16	96	
Dichlorométhane	0,2	50	0,5	46,3	90
			6	88,7	
			8	95	
-	0,2	50	0,5 3	77,2 89,8	68,7
Dichlorométhane/O ₂	0,5	25	24	-	97
-----		50	24	-	
+ TBHP		50	30'	100	

5 On note que le taux de conversion demeure très satisfaisant. Une augmentation de température permet d'accélérer la réaction. Quant à la présence d'oxygène, elle n'a aucune incidence sur le déroulement de la réaction.

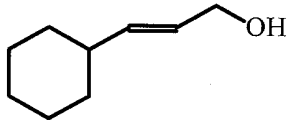
EXEMPLE 9

Oxydation de différents substrats oléfiniques avec *t*BuOOH (1 éq.) en présence de L₄Mo dans du dichlorométhane.

10 L'ensemble des essais est conduit à 50°C avec 5.10³M en catalyseur (0,5% mol.) et 1 M du substrat considéré.

Le tableau VII rend compte des résultats obtenus ainsi que de la nature des substrats oléfiniques.

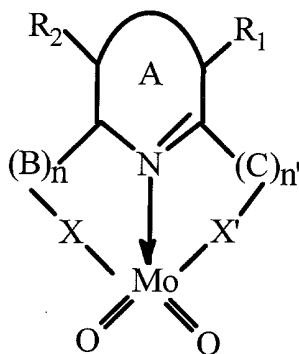
TABLEAU VII

Substrat	T (h)	Conv (% GC)
Cyclooctène	0,5	37,6
	24	88
Cyclohexenol	0,5	-
	1	32,3
	7	71
	24	77,6
géranol	0,5	35,5
	7	70,3
	24	84,8
	1	24
	3	38,6
	6	54,7
	18	70,8
	24	72,3

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un complexe de Mo(VI) pour l'oxydation de sulfures en sulfoxydes ou l'époxydation d'oléfines, caractérisé en ce que ledit complexe répond à la formule générale (I)

5



10

(I)

dans laquelle :

15

- X et X' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore ;

- B et C représentent, indépendamment l'un de l'autre :

20

- CH₂-,
- CHAr₁-,
- CAr₁Ar₂-,
- CAr₁R₃-,

avec Ar₁ et Ar₂ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupe aryle, substitué ou non, condensé ou non et comprenant le cas échéant un ou plusieurs hétéroatomes, et

25

R₃ représente :

- un groupe alkyle,
- un groupe alcényle,
- un groupe arylalkyle, ou
- un groupe arylalcényle ; ou

- B peut être lié avec R₂ et/ou C avec R₁, de manière à constituer avec les atomes de carbone qui les portent un radical cycloalkyle, saturé, insaturé ou aromatique ; ou

- lorsque n ou n' est égal à 2, B et/ou C peuvent figurer une liaison éthylénique, le cas échéant présente dans un cycle, insaturé ou aromatique, condensé ou non, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes et/ou être substitué par au moins un cycle aromatique, ladite liaison éthylénique pouvant être substituée par au moins un groupe Ar₁ et/ou R₃ ;

- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou répondent à la définition proposée pour R₃,

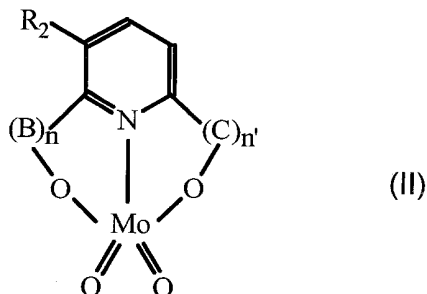
- A figure un hétérocycle, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, pouvant incorporer outre l'atome d'azote, un ou plusieurs autres hétéroatomes, et

- n et n' ont pour valeurs, indépendamment l'un de l'autre, 1 ou 2, avec ledit complexe comprenant au moins deux noyaux aromatiques, et leurs dérivés.

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que dans la formule générale (I) A, R₁, R₂, B, C et n et n' sont choisis de manière à ce que ledit composé possède au moins 3 noyaux aromatiques.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que dans la formule générale (I) les deux X représentent un atome d'oxygène.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le complexe Mo(VI) répond à la formule générale (II) :



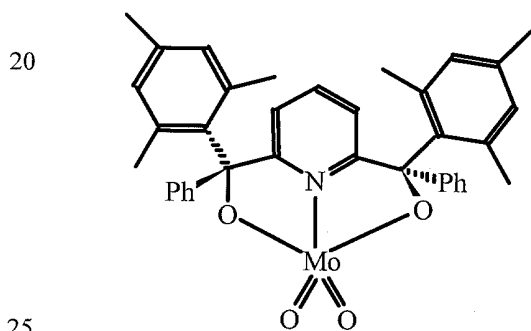
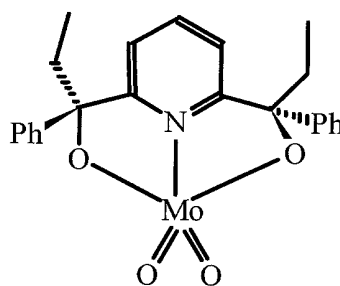
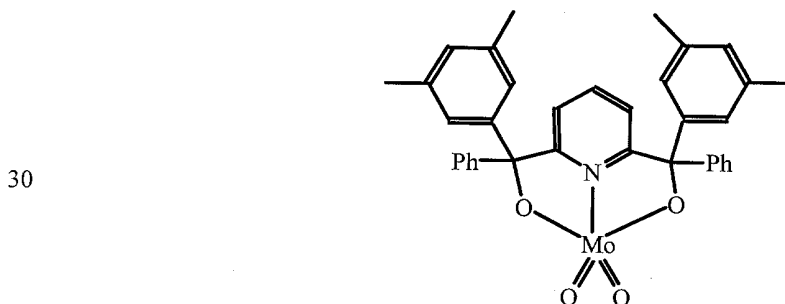
avec R_2 , B, C, n et n' étant tels que définis en revendication 1, 2 ou 3.

5 5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que dans la formule générale (I) ou (II) au moins l'un des deux paramètres n ou n' est égal à 2, et plus préférentiellement n et n' sont tous deux égaux à 2.

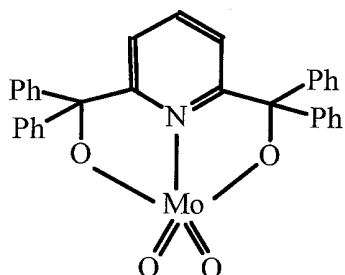
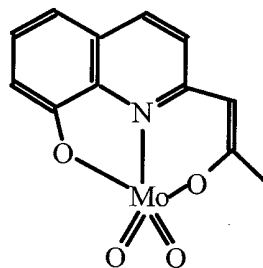
6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans les formules générales (I) ou (II) :

- 10 – R_2 représente un atome d'hydrogène ou forme avec B et les atomes de carbone qui les portent un cycle aromatique en C_6 ;
- n et n', indépendamment l'un de l'autre, représentent 1 ou 2 ;
- B et C, indépendamment l'un de l'autre, représentent :
- un groupe $C(Ar_1)(Ar_2)$ ou $C(Ar_1)(R_3)$ ou
 - lorsque n est égal à 2, une liaison oléfinique présente dans un
- 15 radical alcényle en C_2-C_5 , linéaire ou ramifiée, ou dans un cycle phényle.

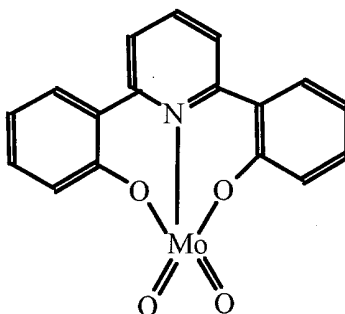
7. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le complexe utilisé est choisi parmi :

L_{3a}MoL_{5a}Mo

LMo

L₁MoL₂Mo

et

L₄Mo

8. Procédé d'époxydation d'un substrat insaturé en présence d'un agent d'oxydation, caractérisé en ce que ladite époxydation est conduite en présence d'une quantité efficace d'un composé de formule générale (I) ou (II) tel que défini en revendications 1 à 7.

9. Procédé d'oxydation d'un dérivé sulfuré en présence d'un agent d'oxydation, caractérisé en ce que ladite oxydation est conduite en présence d'une quantité efficace d'un complexe de formule générale (I) ou (II) tel que défini en revendications 1 à 7.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que l'agent d'oxydation est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes organiques tels les esters de peroxyde.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent d'oxydation est un hydroperoxyde d'alkyle, de préférence de tert-butyle.

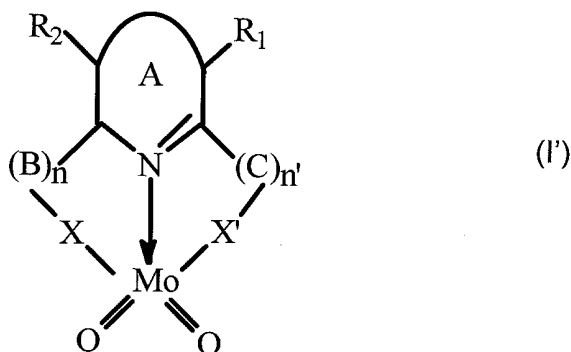
5 12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur est mis en œuvre à raison de 0,1 à 5% molaire par rapport au substrat.

10 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport est compris entre 0,5 et 3% molaire par rapport au substrat.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que la réaction est conduite soit dans un solvant organique, de préférence halogéné, soit en absence de solvant.

15

15. Complexe de Mo(VI), caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (I) :



25

dans laquelle :

- X et X' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore ;

- B et C représentent, indépendamment l'un de l'autre :

30

– CH₂–,

- CHAr₁-,
- CAr₁Ar₂-,
- CAr₁R₃-,

avec Ar₁ et Ar₂ représentant, indépendamment l'un de l'autre,
 5 un groupe aryle, substitué ou non, condensé ou non et comprenant le cas
 échéant un ou plusieurs hétéroatomes, et

R₃ représente :

- un groupe alkyle,
- un groupe alcényle,
- 10 - un groupe arylalkyle, ou
- un groupe arylalcényle ; ou

- B peut être lié avec R₂ et/ou C avec R₁, de manière à constituer
 avec les atomes de carbone qui les portent un radical cycloalkyle, saturé,
 insaturé ou aromatique ; ou

- 15 • lorsque n ou n' est égal à 2, B et/ou C peuvent figurer une liaison
 éthylénique, le cas échéant présente dans un cycle, insaturé ou aromatique,
 condensé ou non et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, ladite
 liaison pouvant être substituée par au moins un groupe Ar₁ et/ou R₃ ;

- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
 20 d'hydrogène ou répondent à la définition proposée pour R₃,

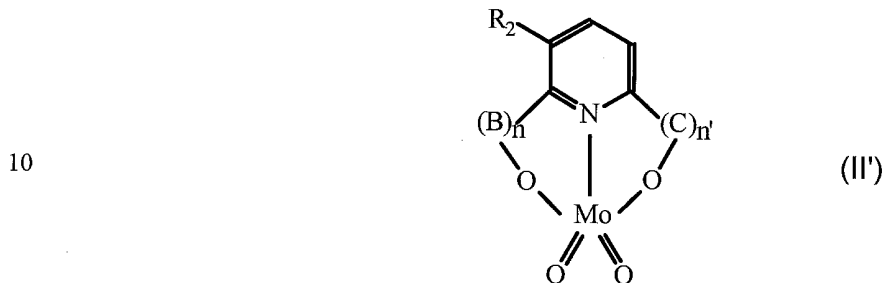
- A figure un hétérocycle, insaturé ou aromatique, monocyclique ou
 polycyclique, pouvant incorporer outre l'atome d'azote, un ou plusieurs
 autres hétéroatomes, et

- n et n' ont pour valeurs, indépendamment l'un de l'autre, 1 ou 2,
 25 sous réserve que si n et n' représentent tous deux 2, X et X' représentent
 tous deux un atome d'oxygène et A un cycle pyridinique, alors B et C ne
 figurent pas simultanément un groupe -CH₂-C(Ph)₂- avec C(Ph)₂ situé en α
 de l'atome d'oxygène,

avec ledit composé de formule générale (I') comportant au moins
 30 deux noyaux aromatiques ; et leurs dérivés.

16. Complexe selon la revendication 15, caractérisé en ce que A, R₁, R₂, B, C, X, X', n et n' sont tels que définis en revendications 1 à 7.

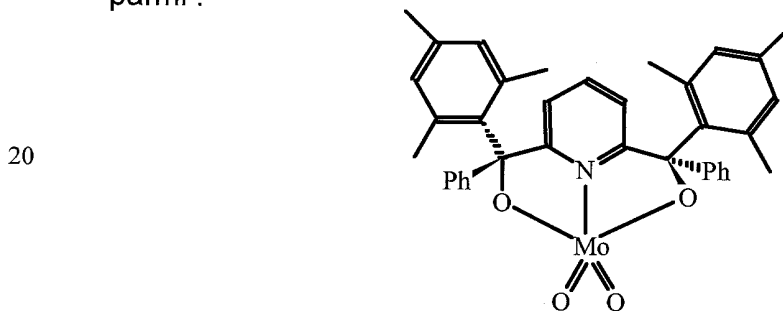
5 17. Complexe selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (II') :



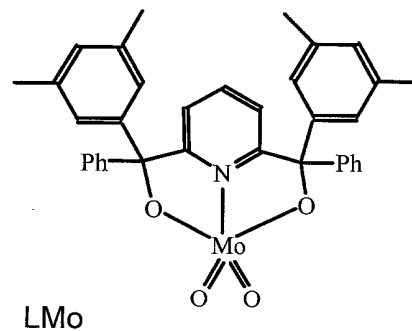
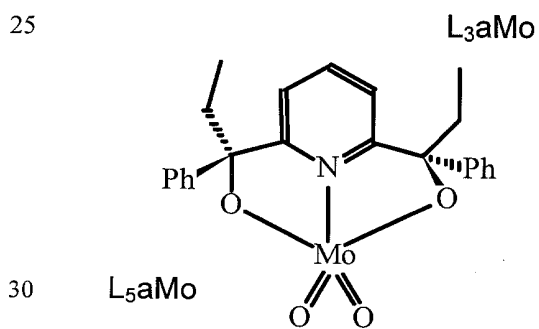
avec R₂, B, C, n et n' étant tels que définis en revendications 1 à 7.

15

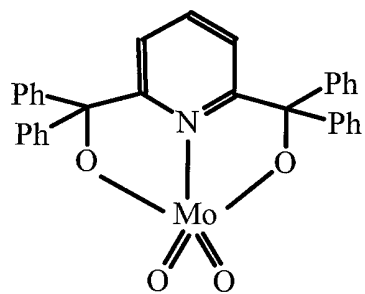
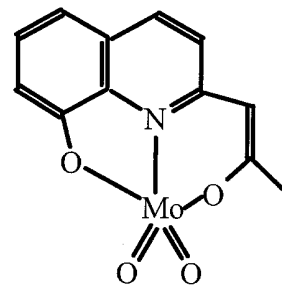
18. Complexe, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un complexe choisi parmi :



25

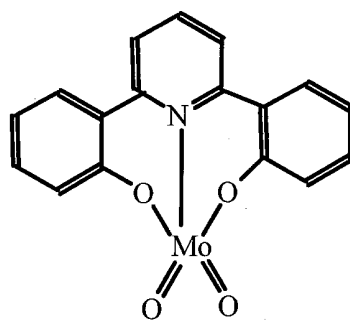


5

L₁MoL₂Mo

10

et

L₄Mo

15

20

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 611571
FR 0108692

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	BERG, JEREMY M. ET AL: "Synthetic approach to the mononuclear active sites of molybdoenzymes: catalytic oxygen atom transfer reactions by oxomolybdenum(IV,VI) complexes with saturation kinetics and without molybdenum(V) dimer formation" J. AM. CHEM. SOC., vol. 106, no. 10, 1984, pages 3035-3036, XP001059176 * page 3035; figure 1 *	15-18	B01J31/34 C07F11/00 C07D213/30 C07D215/14
X	FISCHER, BERTHOLD ET AL: "Models for the active center of pterin-containing molybdenum enzymes. Crystal structure of a molybdenum complex with sulfur and pterin ligands" HELV. CHIM. ACTA, vol. 80, no. 1, 1997, pages 103-110, XP001059179 * page 104 *	15,16	
A	BERG, JEREMY M. ET AL: "Model for the active sites of oxo-transfer molybdoenzymes: reactivity, kinetics, and catalysis" J. AM. CHEM. SOC., vol. 107, no. 4, 1985, pages 925-932, XP001059175 * page 926 * * page 931; figures 7,8 *	1,8,9, 15,18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07F B01J
A	US 4 089 904 A (CISNEY MERLE E ET AL) 16 mai 1978 (1978-05-16) * colonne 7; revendication 1 *	1,9	
A	DE 37 04 532 C (DEGUSSA AG) 7 juillet 1988 (1988-07-07) * page 4; exemples 1-3 *	1,8	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 mai 2002		Bader, K	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0108692 FA 611571**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28-05-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4089904	A	16-05-1978	CA	1079751 A1	17-06-1980
			DE	2612799 A1	21-10-1976
			GB	1545834 A	16-05-1979
			JP	51136647 A	26-11-1976

DE 3704532	C	07-07-1988	DE	3539268 A1	07-05-1987
			DE	3704532 C1	07-07-1988
			AT	56208 T	15-09-1990
			DE	3860537 D1	11-10-1990
			EP	0282708 A1	21-09-1988
			JP	1034975 A	06-02-1989
			AT	55278 T	15-08-1990
			EP	0222167 A2	20-05-1987
			JP	62114980 A	26-05-1987
