

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 132 097**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **22 00609**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 B 41/02 (2022.01), C 07 F 13/00, B 01 J 31/32**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 25.01.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.07.23 Bulletin 23/30.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① **Demander(s)** : Centre National de la Recherche
Scientifique Etablissement Public à caractère Scienti-
fique et Technologique (EPST) — FR et Université Tou-
louse III - Paul Sabatier Etablissement Public à
caractère Scientifique et Technologique (EPST) — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : SORTAIS Jean-Baptiste, BASTIN
Stéphanie, CANAC Yves, VALYAEV Dmitry, BUHAI-
BEH Ruqaya et AZOUZI Karim.

⑦③ **Titulaire(s)** : Centre National de la Recherche Scienti-
fique Etablissement Public à caractère Scientifique et
Technologique (EPST), Université Toulouse III - Paul
Sabatier Etablissement Public à caractère Scientifique
et Technologique (EPST).

⑦④ **Mandataire(s)** : IPSILON.

⑤④ **Hydrogénation d'esters en présence d'un complexe de manganèse.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé d'hydro-
génation d'esters en présence d'un catalyseur au manga-
nèse, ainsi qu'un catalyseur au manganèse utilisable pour
la mise en œuvre de ce procédé.

FR 3 132 097 - A1



Description

Titre de l'invention : Hydrogénation d'esters en présence d'un complexe de manganèse

- [0001] La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation d'esters en présence d'un catalyseur au manganèse, ainsi qu'un catalyseur au manganèse utilisable pour la mise en œuvre de ce procédé.
- [0002] Les esters carboxyliques ou esters sont des fonctions largement répandues dans les molécules naturelles, comme par exemple dans les triglycérides. Ces composés sont utilisés notamment dans l'industrie agroalimentaire ou la parfumerie pour leur odeur agréable.
- [0003] Les molécules, notamment les molécules naturelles, comprenant une fonction ester peuvent également servir à la synthèse de nouveaux produits. En particulier, il est possible d'hydrogéner la fonction ester de manière à former deux molécules d'alcool, l'une provenant de la partie alkanoate de l'ester et l'autre provenant de la partie alkyle de l'ester. Une telle réaction d'hydrogénation d'ester peut permettre la préparation d'alcools utiles dans différents domaines comme l'industrie alimentaire, la chimie fine et la parfumerie.
- [0004] Les fonctions esters sont également présentes dans certaines matières plastiques, comme par exemple les polyesters tels que le polytéréphtalate d'éthylène (abrégié PET), dont elles peuvent constituer l'un des motifs de base. Le recyclage des matières plastiques, et notamment des polyesters, est un enjeu majeur, et l'hydrogénation de leur(s) fonction(s), comme par exemple leur(s) fonction(s) ester(s), fait partie des voies qui pourraient permettre de dépolymériser les matières plastiques.
- [0005] Une des méthodes d'hydrogénation d'une fonction ester fait intervenir du dihydrogène en présence d'un catalyseur métallique. Les métaux utilisés dans ces catalyseurs d'hydrogénation sont notamment du ruthénium (Ru), de l'osmium (Os) ou de l'Iridium (Ir). Cependant, ces métaux sont toxiques, chers et/ou rares. Par ailleurs, les conditions de réaction sont en général assez dures car les esters sont plus difficiles à hydrogéner que les autres fonctions carbonylées comme les cétones ou les aldéhydes.
- [0006] Récemment, des catalyseurs au manganèse (Mn) ont été développés pour l'hydrogénation de molécules carbonylées car ce métal présente différents avantages, notamment une faible toxicité, un faible coût et une abondance importante dans la nature. De nombreux catalyseurs au manganèse sont efficaces pour l'hydrogénation de cétones ou d'aldéhydes mais ne fonctionnent pas ou peu pour l'hydrogénation d'esters.
- [0007] Les catalyseurs au manganèse pour l'hydrogénation d'ester sont en général des complexes comprenant du manganèse entouré de ligands, notamment des ligands de

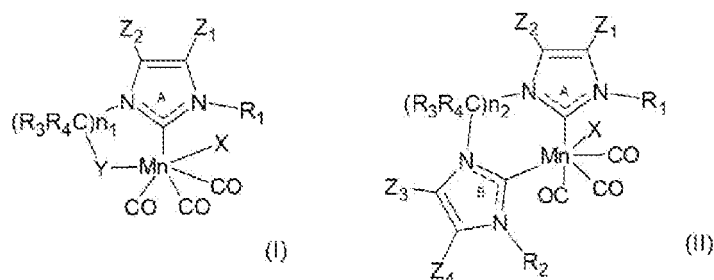
type « pince » comprenant des atomes d'azotes et/ou de phosphore formant des liaisons donneur/accepteur avec le manganèse.

[0008] Cependant, ces catalyseurs sont en général compliqués à préparer, peuvent être peu stables et/ou nécessiter des conditions de réaction dures, notamment des températures élevées, et donc peu compatibles avec des esters fragiles. Par ailleurs, ces catalyseurs peuvent être difficiles à diversifier.

[0009] Le but de l'invention est de développer des catalyseurs pour l'hydrogénation d'esters permettant de pallier les inconvénients de l'art antérieur, et notamment des catalyseurs peu coûteux, simple à préparer et permettant la synthèse rapide d'une grande diversité de catalyseurs.

[0010] La présente invention a pour premier objet un procédé d'hydrogénation d'au moins une fonction ester d'un composé, ledit procédé comprenant la mise en réaction dudit composé en présence d'au moins une base, d'hydrogène gazeux et d'un système catalytique comprenant un catalyseur de formule (I) et/ou un catalyseur de formule (II) :

[Chem. 1]



dans lesquels

Mn est un atome de manganèse ou un ion manganèse au degré d'oxydation +I ;

R₁ et R₂ sont identiques ou différents et sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel tel qu'un groupement aminé, un groupement phosphoré, un groupement soufré, un groupement silylé ou un groupement oxygéné ;

ledit groupement alkyl comprenant 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 10 atomes de carbone, et de préférence 1 à 6 atomes de carbone, étant non ramifié ou ramifié par des groupements choisis parmi des groupements alkyl, alkyl cyclique ou hétérocyclique, aryl ou hétéroaryl, et des groupements fonctionnels tels que des groupements aminés, des groupements phosphorés, des groupements soufrés, des groupements silylés ou des groupements oxygénés, lesdits groupements comprenant des insaturations ou non, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P ou ne comprenant pas d'hétéroatome ;

ledit groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique étant un cycle à 3, 4, 5, 6 ou 7

chaînons, de préférence 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, étant ramifié ou non ramifié, et comprenant ou non une ou plusieurs insaturations ;

ledit groupement aryl ou hétéroaryl étant un cycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel ;

ledit groupement fonctionnel étant choisi parmi une amine primaire, une amine secondaire, une amine tertiaire, un groupement phosphoré, un groupement oxygéné, un groupement silylé ou un groupement soufré ;

Z_1 est un groupement tel que défini pour R_1 ou est relié au groupement R_1 de manière à former un cycle accolé au premier cycle carbène A, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupements tels que définis pour R_1 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_2 est un groupement identique ou différent du groupement Z_1 et est tel que défini pour R_1 ;

Z_4 est un groupement tel que défini pour R_2 ou est relié au groupement R_2 de manière à former un cycle accolé au deuxième cycle carbène B, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupement tels que définis pour R_2 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_3 est un groupement tel que défini pour R_2 ;

R_3 et R_4 sont identiques ou différents et peuvent être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , de préférence choisis parmi un hydrogène, un alkyl, ou un aryl ;

n_1 et n_2 ont une valeur entière allant de 1 à 6, de préférence de 1 à 3 ;

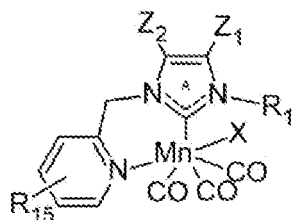
Y est choisi parmi $-SR_5$, $-PR_6R_7$, OR_8 , NR_9R_{10} , R_6 et R_7 pouvant être identiques ou différents, R_9 et R_{10} pouvant être identiques ou différents, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , et R_{10} pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , ou Y est un hétéroatome choisi parmi N, O, P et S faisant partie d'un cycle, de préférence à 5 ou 6 chaînons, comprenant l'hétéroatome, le carbone en alpha dudit hétéroatome et R_3 , R_3 étant une chaîne carbonée, de préférence à 3 ou 4 carbones, dont le dernier carbone forme une liaison covalente avec l'hétéroatome ; et

X est soit un ligand anionique monodente formant avec Mn une liaison covalente, ledit ligand anionique étant choisi parmi $Cl^{(-)}$, $Br^{(-)}$, $I^{(-)}$, $H^{(-)}$, $OTf^{(-)}$, $OTs^{(-)}$, $O_3SR_{11}^{(-)}$, $OR_{12}^{(-)}$, $NR_{13}R_{14}^{(-)}$, $SCN^{(-)}$, $CR_{16}R_{17}R_{18}^{(-)}$ et $CN^{(-)}$, R_{13} et R_{14} pouvant être identiques ou différents, R_{16} , R_{17} et R_{18} pouvant être identiques ou différents, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{17} et R_{18}

pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , soit un ligand monodente neutre formant avec Mn une liaison donneur-accepteur, ledit ligand monodente neutre étant une molécule portant au moins un doublet non liant, le catalyseur étant alors associé à un anion non coordonnant.

- [0011] Dans les catalyseurs de formule (I) et (II), lorsque n_1 et n_2 ont une valeur égale ou supérieure à 2, la molécule comporte plusieurs groupements $-CR_3R_4$. Dans ce cas, les groupements R_3 peuvent être identiques ou différents entre eux et les groupement R_4 peuvent être identiques ou différents entre eux.
- [0012] Le procédé selon l'invention permet d'hydrogéner ladite au moins une fonction ester d'un composé (ou molécule) de manière optimisée avec un catalyseur pas ou peu toxique. Par ailleurs, le manganèse est un métal abondant dans la nature et peu coûteux ce qui permet de pouvoir préparer le catalyseur au manganèse à un faible coût.
- [0013] Selon un mode de réalisation préféré du catalyseur de formule (I) et du catalyseur de formule (II), n_1 , et respectivement n_2 , ont une valeur entière allant de 2 à 6, plus particulièrement de 2 à 3.
- [0014] Selon un mode de réalisation préféré du catalyseur de formule (I), le groupement R_1 peut être choisi parmi un groupement méthyl, isopropyl, cyclohexyl, adamantyl, phényl, 1,1-diphénylméthyl, mésityl (2, 4, 6-triméthylphényl) et tert-butyl.
- [0015] Selon un mode de réalisation possible des catalyseurs de formule (I) et (II), le ligand neutre monodente peut être choisi parmi un alcool, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, et un de leurs mélanges.
- [0016] Selon un autre mode de réalisation possible des catalyseurs de formule (I) et (II), l'anion non coordonnant peut être choisi parmi $SbF_6^{(-)}$, $BF_4^{(-)}$, $B(Ph)_4^{(-)}$, $[B(ArF)_4]^{(-)}$, $PF_6^{(-)}$, et un de leurs mélanges.
- [0017] Selon un mode de réalisation particulier du catalyseur de formule (I), lorsque Y est un hétéroatome faisant partie d'un cycle, Y est de préférence un atome d'azote et le cycle est de préférence un cycle pyridinique.
- [0018] Selon un mode de réalisation préféré de ce mode de réalisation particulier, Y est tel que le catalyseur a alors la formule (I') suivante :

[Chem. 2]



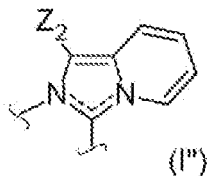
(I')

dans laquelle R_1 , Z_1 , Z_2 et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule (I) et

dans laquelle R_{15} est tel que défini pour R_1 .

[0019] Selon un autre mode de réalisation préféré, le groupement R_1 peut former, avec le groupement Z_1 et le groupement carbène, le carbène imidazopyridine de formule (I'') :

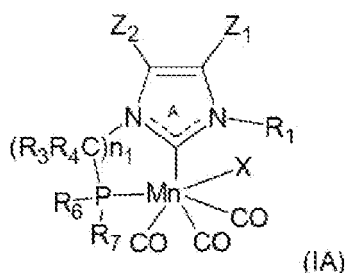
[Chem. 3]



dans laquelle Z_2 est tel que défini pour le catalyseur de formule (I).

[0020] Selon un mode de réalisation possible, le catalyseur au manganèse peut avoir la formule (IA) :

[Chem. 4]



dans laquelle Mn, R_1 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , Z_1 , Z_2 , n_1 et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule (I).

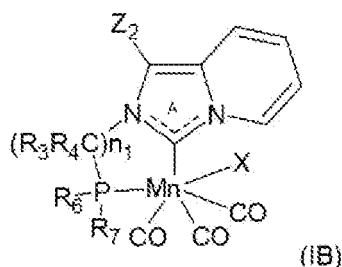
[0021] Selon un premier mode de réalisation préféré du catalyseur (IA), n_1 peut être égal à 1, 2 ou 3. Selon ce premier mode de réalisation préféré du catalyseur (IA), lorsque n_1 est égal à 1, le carbone en alpha du phosphore porte un groupement R_3 qui est un hydrogène et un groupement R_4 qui est un phényle, lorsque n_1 est égal à 2, le carbone en alpha du phosphore porte des groupements R_3 et R_4 qui sont des hydrogènes, le carbone en bêta du phosphore étant un CH_2 , et lorsque n_1 est égal à 3, le carbone en alpha du phosphore porte des groupements R_3 et R_4 qui sont des hydrogènes, les deux autres carbones étant des CH_2 .

[0022] Selon encore un deuxième mode de réalisation préféré du catalyseur (IA), R_6 et R_7 peuvent être identiques ou différents, de préférence identiques, et être choisis parmi un phényle pouvant être substitué ou non, un cyclohexyle pouvant être substitué ou non, un éthyle, et un isopropyle. Ce deuxième mode de réalisation préféré peut être combiné avec le premier mode de réalisation préféré du catalyseur (IA).

[0023] Selon encore un troisième mode de réalisation préféré du catalyseur (IA), X peut être choisi parmi Cl, Br, I, H, $-CR_{16}R_{17}R_{18}$ et peut être de préférence Br. Ce troisième mode de réalisation préféré peut être combiné avec le premier et/ou le deuxième mode de réalisation du catalyseur (IA).

[0024] Selon un mode de réalisation possible, le catalyseur au manganèse peut avoir la formule (IB) :

[Chem. 5]



dans laquelle Mn, R₃, R₄, R₆, R₇, Z₂, n₁ et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule (I).

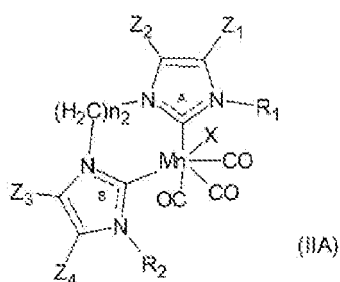
[0025] Selon un premier mode de réalisation préféré du catalyseur (IB), n₁ peut être égal à 1 et R₃ et R₄ peuvent être chacun un hydrogène.

[0026] Selon un autre mode de réalisation préféré du catalyseur (IB), R₆ et R₇ peuvent être identiques ou différents, de préférence identiques, et être choisis parmi un phényl pouvant être substitué ou non, un cyclohexyl pouvant être substitué ou non, un éthyl et un propyl tel que l'isopropyl.

[0027] Selon encore un deuxième mode de réalisation préféré du catalyseur (IB), X peut être choisi parmi Cl, Br, I, H, -CR₁₆R₁₇R₁₈, et peut être de préférence Br. Ce deuxième mode de réalisation préféré du catalyseur (IB) peut être combiné au premier mode de réalisation préféré du catalyseur (IB).

[0028] Selon un mode de réalisation possible, le catalyseur au manganèse peut avoir la formule (IIA) :

[Chem. 6]



dans laquelle Mn, R₁, R₂, Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, n₂ et X sont tels que définis pour le catalyseur (II).

[0029] Selon un mode de réalisation préféré du catalyseur (IIA), R₁ et R₂ peuvent être identiques ou différents, de préférence identiques, et être choisis parmi un méthyl, un isopropyl et un mésityl.

[0030] Lors de la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation d'au moins une fonction ester d'un composé, le catalyseur au manganèse peut être présent en quantité catalytique

allant de 0,001 à 10 % molaire (mol%), de préférence allant de 0,05 à 8 mol%, de façon plus préférée allant de 0,1 à 5 mol% et de façon encore plus préférée allant de 0,5 à 2 mol%, par rapport audit composé. Lorsque le catalyseur comprend un mélange de catalyseurs au manganèse, par exemple de catalyseurs de formule (I) et/ou de catalyseurs de formule (II), la quantité de catalyseur est la quantité totale du mélange des catalyseurs.

- [0031] Avantagement, la quantité de catalyseur est faible ce qui limite le coût du procédé et facilite la purification des produits de réaction.
- [0032] Dans le procédé d'hydrogénation selon l'invention, l'hydrogène est utilisé à une pression allant de 1 à 100 bar, de préférence allant de 5 à 80 bar, et de façon encore plus préférée allant de 10 à 60 bar.
- [0033] Le procédé de l'invention peut être, de préférence, réalisé sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou sous argon.
- [0034] Dans le procédé d'hydrogénation, la base utilisée peut, de préférence, être un amidure, un hydrure, une base carbonée telle que par exemple LiMe, LiBu, LiPh ou un organomagnésien (appelé également réactif de Grignard) ou une base de type alcoolate.
- [0035] La base de type amidure ou hydrure peut être choisie parmi KHMDS, NaHMDS, LiHMDS, NaBHET₃, LiBHET₃, KBHET₃, NaH, NaBH₄, KH, LiAlH₄. De préférence, la base de type amidure ou hydrure peut être choisie parmi KHMDS et KBHET₃.
- [0036] La base de type alcoolate peut être choisie parmi tBuOK, tBuOLi, tBuONa. De préférence, la base de type alcoolate est du tBuOK.
- [0037] La quantité de base utilisée dans le procédé selon l'invention peut aller de 0.01 à 50 mol%, de préférence allant de 0.5 à 35 mol%, et de façon particulièrement préférée de 1 à 15 mol%, par rapport au composé.
- [0038] Le procédé est réalisé à une température pouvant aller de 20 à 160°C, de préférence de 40 à 140°C, et de façon particulièrement préférée de 70 à 130°C.
- [0039] Lorsque la base est un donneur d'hydrure, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre, de préférence, dans un solvant non protique, et de préférence un solvant choisi parmi le tétrahydrofurane (THF), le 2-méthyltétrahydrofurane (2Me-THF), le toluène et le cyclopentyl méthyl éther (CPME).
- [0040] Lorsque la base est un alcoolate, le solvant peut être un solvant non protique tel que ceux précités ou un alcool pouvant être choisi parmi le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol. Selon une variante de réalisation possible, le solvant peut être un mélange d'un solvant non protique et d'un solvant alcoolique, comme par exemple un mélange de THF et de méthanol.
- [0041] Les composés mis en œuvre dans le procédé objet de la présente invention sont des composés comprenant au moins une fonction ester carboxylique. Par fonction ester

carboxylique on entend un groupement R_a dont un atome de carbone est lié à un atome d'oxygène par une double liaison et à un groupement alkoxy $-OR_b$. Le composé comprenant au moins une fonction ester carboxylique est un composé de formule $R_a COOR_b$ dans laquelle R_a ou R_b , peuvent être identiques ou différents, et peuvent être tout type de groupement fonctionnel ou tout type de chaîne carbonée.

- [0042] Les composés peuvent comprendre plus d'une fonction ester (diesters, triesters ou autres polyesters).
- [0043] Les composés peuvent être des composés cycliques tels que des lactones.
- [0044] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés peuvent notamment être choisis parmi les esters d'acides gras tels que les esters de l'acide butyrique, de l'acide caprylique, de l'acide caprique, de l'acide laurique, de l'acide myristique, de l'acide palmitique, de l'acide stéarique, de l'acide arachidique, de l'acide béhénique, de l'acide lignocérique, de l'acide cérotique, de l'acide oléique, de l'acide élaïque, de l'acide α -linoléique, de l'acide arachidonique, de l'acide eicosa-pentaénoïque, de l'acide myristoléique, de l'acide palmitoléique, de l'acide sapiénique, de l'acide élaïdique, de l'acide linoléique, de l'acide linolélaïdique, de l'acide clupanodonique, de l'acide docosahexaénoïque.
- [0045] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les composés peuvent notamment être choisis parmi les triglycérides de formule $CH[CH_2-COOR_c][CH_2-COOR_d][-COOR_e]$ où R_c , R_d et R_e , identiques ou différents, sont des chaînes hydrogénocarbonées saturées (sans double liaison carbone-carbone), monoinsaturées (1 double liaison carbone-carbone) ou polyinsaturées (au moins 2 doubles liaisons carbone-carbone), ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 4 à 22 atomes de carbone, notamment de 16 à 18 atomes de carbone. Les triglycérides peuvent plus particulièrement être choisis parmi les composés obtenus par estérification du glycérol avec les acides gras listés précédemment.
- [0046] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les composés peuvent notamment être choisis parmi les plastiques tels que les polyesters aliphatiques ou aromatiques tels que le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polytéréphtalate de butylène (PBT), le polytéréphtalate de triméthylène (PTT), le polyéthylène naphthalate (PEN), le polyarylate, le polyéthylène adipate (PEA), le polybutylène succinate (PBS), le poly(acide lactique) (PLA), la polycaprolactone (PCL).
- [0047] Le composé mis en œuvre selon le procédé d'hydrogénation objet de l'invention peut être un unique composé comprenant au moins une fonction ester ou un mélange de composés tels que décrits ci-dessus.

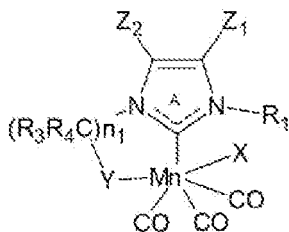
Complexe de manganèse

- [0048] L'invention a pour deuxième objet un complexe de manganèse. Ledit complexe de manganèse peut notamment être utilisé dans le procédé de réduction d'au moins une

fonction ester selon l'invention.

[0049] Selon un premier mode de réalisation possible du deuxième objet de l'invention, le complexe de manganèse peut être de formule (III) :

[Chem. 7]



(III)

dans laquelle

Mn est un atome de manganèse ou un ion manganèse au degré d'oxydation +I ;

R₁ est choisi parmi un hydrogène, un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel tel qu'une amine, un groupement phosphoré, un groupement soufré, un groupement silylé ou un groupement oxygéné, de préférence un groupement aryl ;

ledit groupement alkyl comprenant 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 10 atomes de carbone, et de préférence 1 à 6 atomes de carbone, étant non ramifié ou ramifié par des groupements choisis parmi des groupements alkyl, alkyl cyclique ou hétérocyclique, aryl ou hétéroaryl, et des groupements fonctionnels tels que des amines, des groupement phosphorés, des groupements soufrés, des groupements silylés ou des groupements oxygénés, lesdits groupements comprenant des insaturations ou non, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P ou ne comprenant pas d'hétéroatome ;

ledit groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique étant un cycle à 3, 4, 5, 6 ou 7 chaînons, de préférence 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, étant ramifié ou non ramifié, et comprenant ou non une ou plusieurs insaturations ;

ledit groupement aryl ou hétéroaryl étant un cycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel ;

ledit groupement fonctionnel étant choisi parmi une amine primaire, une amine secondaire, une amine tertiaire, un groupement phosphoré, un groupement oxygéné, un groupement silylé ou un groupement soufré ;

Z₁ est un groupement tel que défini pour R₁ ou est relié au groupement R₁ de manière

à former un cycle accolé au cycle carbène A, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupements tels que définis pour R_1 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_2 est un groupement identique ou différent de Z_1 et est tel que défini pour R_1 ;

R_3 et R_4 , peuvent être identiques ou différents et peuvent être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , de préférence choisis parmi un hydrogène, un alkyl, ou un aryl ;

n_1 a une valeur allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 3 ;

Y est choisi parmi $-SR_5$, $-PR_6R_7$, OR_8 , R_6 et R_7 pouvant être identiques ou différents, R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , ou Y est un hétéroatome choisi parmi N, O, P et S faisant partie d'un cycle, de préférence à 5 ou 6 chaînons, comprenant l'hétéroatome, le carbone en alpha dudit hétéroatome et R_3 , R_3 étant une chaîne carbonée, de préférence à 3 ou 4 carbones, dont le dernier carbone forme une liaison covalente avec l'hétéroatome ; et

X est soit un ligand anionique monodente formant avec Mn une liaison covalente, ledit ligand anionique étant choisi parmi $Cl^{(-)}$, $Br^{(-)}$, $I^{(-)}$, $H^{(-)}$, $OTf^{(-)}$, $OTs^{(-)}$, $O_3SR_{11}^{(-)}$, $-OR_{12}^{(-)}$, $-NR_{13}R_{14}^{(-)}$, $SCN^{(-)}$, $CR_{16}R_{17}R_{18}^{(-)}$ et $CN^{(-)}$, R_{13} et R_{14} étant identiques ou différents, R_{16} , R_{17} et R_{18} étant identiques ou différents, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{17} et R_{18} pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , soit un ligand monodente neutre formant avec Mn une liaison donneur-accepteur, ledit ligand monodente neutre étant une molécule portant au moins un doublet non liant, le catalyseur étant alors associé à un anion non coordonnant.

[0050] Dans les catalyseurs de formule (III), lorsque n_1 a une valeur égale ou supérieure à 2, la molécule comporte plusieurs groupements $-CR_3R_4$. Dans ce cas, les groupements R_3 peuvent être identiques ou différents entre eux et les groupement R_4 peuvent être identiques ou différents entre eux.

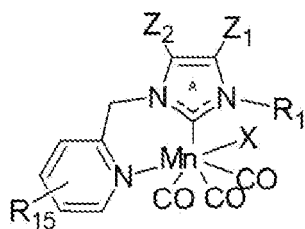
[0051] Selon un mode de réalisation possible des catalyseurs de formule (III), le ligand neutre monodente peut être choisi parmi un alcool, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane et un de leurs mélanges.

[0052] Selon un autre mode de réalisation possible des catalyseurs de formule (III), l'anion non coordonnant peut être choisi parmi $SbF_6^{(-)}$, $BF_4^{(-)}$, $B(Ph)_4^{(-)}$, $[B(Ar^F)_4]^{(-)}$, $PF_6^{(-)}$ et un de leurs mélanges.

[0053] Selon un mode de réalisation particulier du catalyseur de formule (III), lorsque Y est un hétéroatome faisant partie d'un cycle, Y est de préférence un atome d'azote et le cycle est de préférence un cycle pyridinique.

[0054] Selon un mode de réalisation préféré de ce mode de réalisation particulier, Y peut être tel que le catalyseur a alors la formule (III') suivante :

[Chem. 8]



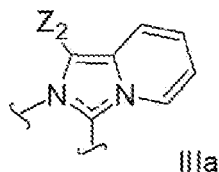
(III')

dans laquelle R_1 , Z_1 , Z_2 et X sont tels que définis pour le complexe de formule (III) et dans laquelle R_{15} est tel que défini pour R_1 .

[0055] Selon une variante possible du premier mode de réalisation du deuxième objet de l'invention, le groupement R_1 peut être choisi parmi un groupement méthyl, isopropyl, cyclohexyl, adamantyl, phényl, 1,1-diphénylméthyl, mésityl (2, 4, 6-triméthylphényl), tert-butyl.

[0056] Selon une autre variante de réalisation possible du premier mode de réalisation, le groupement R_1 peut former, avec le groupement Z_1 et le groupement carbène, le carbène imidazopyridine de formule (IIIa) :

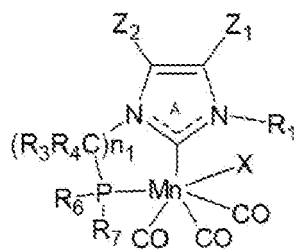
[Chem. 9]



IIIa

[0057] Selon une variante préférée du premier mode de réalisation du second objet de l'invention, le complexe de manganèse peut être de formule (III A) :

[Chem. 10]



(III A)

dans laquelle Mn , R_1 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , Z_1 , Z_2 , n_1 et X sont tels que définis pour le complexe de manganèse de formule (III).

[0058] De façon préférée, dans le complexe de manganèse (III A), n_1 peut être égal à 2 ou 3 et R_3 ainsi que R_4 peuvent être un hydrogène.

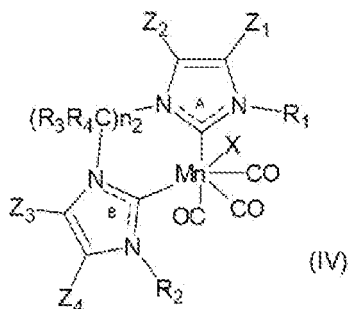
[0059] De façon préférée, dans le complexe de manganèse (III A), R_6 et R_7 peuvent être identiques ou différents, de préférence identiques, et être choisis parmi un phényl pouvant être substitué ou non, un cyclohexyl pouvant être substitué ou non, un éthyl,

ou un isopropyl.

[0060] De façon préférée, dans le complexe de manganèse (IIIA), X peut être choisi parmi Cl, Br, I, H, $-CR_{16}R_{17}R_{18}$, et peut être de préférence Br.

[0061] Selon un deuxième mode de réalisation possible du deuxième objet de l'invention, le complexe de manganèse peut être de formule (IV) :

[Chem. 11]



dans laquelle

Mn est un atome de manganèse ou un ion manganèse au degré d'oxydation +I ;

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel tel qu'un groupement aminé, un groupement phosphoré, un groupement soufré, un groupement silylé ou un groupement oxygéné,

ledit groupement alkyl comprenant 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 10 atomes de carbone, et de préférence 1 à 6 atomes de carbone, étant non ramifié ou ramifié par des groupements choisis parmi des groupements alkyl, alkyl cyclique ou hétérocyclique, aryl ou hétéroaryl, et des groupements fonctionnels tels que des groupements aminés, des groupements phosphorés, des groupements soufrés des groupements silylés ou des groupements oxygénés, lesdits groupements comprenant des insaturations ou non, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P ou ne comprenant pas d'hétéroatome ;

ledit groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique étant un cycle à 3, 4, 5, 6 ou 7 chaînons, de préférence 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, étant ramifié ou non ramifié, et comprenant ou non une ou plusieurs insaturations ;

ledit groupement aryl ou hétéroaryl étant un cycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel ;

ledit groupement fonctionnel étant choisi parmi une amine primaire, une amine se-

conculaire, une amine tertiaire, un groupement phosphoré, un groupement oxygéné, un groupement silylé ou un groupement soufré ;

Z_1 est un groupement tel que défini pour R_1 ou est relié au groupement R_1 de manière à former un cycle accolé au premier cycle carbène A, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupements tels que définis pour R_1 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_2 est un groupement identique ou différent du groupement Z_1 et est tel que défini pour R_1

Z_4 est un groupement tel que défini pour R_2 ou est relié au groupement R_2 de manière à former un cycle accolé au deuxième cycle carbène B, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupements tels que définis pour R_2 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_3 est un groupement tel que défini pour R_2 ;

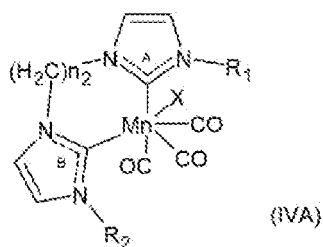
R_3 et R_4 sont identiques ou différents et peuvent être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , de préférence choisis parmi un hydrogène, un alkyl, ou un aryl ;

n_2 a une valeur allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 3 ; et X est soit un ligand anionique monodente formant avec Mn une liaison covalente, ledit ligand anionique étant choisi parmi Cl^- , Br^- , I^- , H^- , OTf^- , OTs^- , $O_3SR_{11}^-$, OR_{12}^- , $NR_{13}R_{14}^-$, SCN^- , $CR_{16}R_{17}R_{18}^-$ et CN^- , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{17} et R_{18} pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , soit un ligand monodente neutre formant avec Mn une liaison donneur-accepteur, ledit ligand monodente neutre étant une molécule portant au moins un doublet non liant, le catalyseur étant alors associé à un anion non coordonnant.

[0062] Dans les catalyseurs de formule (IV), lorsque n_2 a une valeur égale ou supérieure à 2, la molécule comporte plusieurs groupement $-CR_3R_4$. Dans ce cas, les groupements R_3 peuvent être identiques ou différents entre eux et les groupement R_4 peuvent être identiques ou différents entre eux.

[0063] Selon une variante possible du deuxième mode de réalisation du deuxième objet de l'invention, le complexe de manganèse peut être de formule (IVA) :

[Chem 12]



dans laquelle Mn, R_1 , R_2 , n_2 et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule

(IV).

Procédé de préparation des complexes de manganèse

- [0064] Des exemples de préparation de catalyseurs au manganèse ou de complexes de manganèse sont décrits dans la description détaillée.
- [0065] L'invention a pour troisième objet l'utilisation d'au moins un complexe de manganèse selon le deuxième objet de l'invention pour réduire au moins une fonction ester d'un composé.

Exemples

Informations générales

- [0066] Toutes les manipulations ont été effectuées en utilisant les techniques de Schlenk sous une atmosphère d'argon sec ou dans une boîte à gants remplie d'argon (MBraun Unilabplus Eco). Les solvants organiques secs et exempts d'oxygène (THF, Et₂O, CH₂Cl₂, toluène, pentane) ont été obtenus à l'aide du système de purification des solvants LabSolv (Innovative Technology). Les solvants organiques utilisés pour la chromatographie sur colonne et l'eau ont été dégazés par barbotage d'argon pendant 15 minutes. Le toluène deutéré, le THF deutéré et le CD₂Cl₂ pour les expériences de RMN ont été dégazés avant utilisation et le 2Me-THF pour les expériences de catalyse a été distillé et conservé sur du tamis moléculaire de 4Å. Les esters liquides et le CDCl₃ ont été passés à travers une courte colonne d'alumine basique, désoxygénés par trois cycles de congélation-pompage-décongélation. La purification des substrats organiques par chromatographie sur colonne a été réalisée sur gel de silice Organics Ultrapure (taille 40-63 μm), le KHBET₃ a été acheté chez Aldrich et utilisé tel quel. Tous les autres produits chimiques de qualité réactif achetés auprès de sources commerciales ont été utilisés tels que reçus. Les spectres IR en solution ont été enregistrés dans des cellules CaF₂ de 0,1 mm à l'aide d'un spectromètre FT-IR Frontier de Perkin Elmer et sont donnés en cm⁻¹. Les spectres de RMN ¹H, ¹³C, ¹⁹F et ³¹P ont été enregistrés sur Bruker Avance 300, Bruker Avance 400 et Avance III HD 400, et référencés par rapport aux signaux résiduels des solvants deutérés (¹H et ¹³C), BF₃.OEt₂ (¹⁹F, étalon externe) et 85% H₃PO₄ (³¹P, étalon externe), respectivement. Lorsque cela était nécessaire, l'attribution du signal dans les spectres ¹³C était basée sur des expériences de HMQC/HMBC ¹³C{³¹P, ¹H} et 2D ¹³C-¹H découplées. Les spectres de masse à haute résolution (mode positif ESI) ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Xevo G2 QTof (Waters). Les analyses élémentaires ont été réalisées au LCC-CNRS (Toulouse) à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer 2400 series II. Des autoclaves non agités 'Autoclave Maxitech' (50 ml) ont été utilisés pour les réactions d'hydrogénation.
- [0067] Dans la nomenclature des complexes, l'abréviation « Mes » signifie « mésityl » ; l'abréviation « Ph » signifie « phényl » ; l'abréviation « Me » signifie « méthyl » et

l'abréviation « Im » signifie « imidazolyl ».

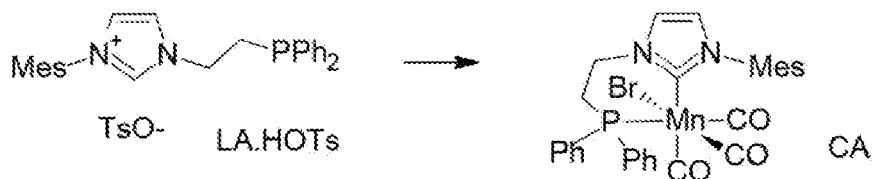
Synthèse des complexes conformes à l'invention

[0068] *Procédure générale*

[0069] Une solution de KHMDS (1,1 éq., 0,5 M dans du toluène) a été ajoutée à température ambiante à une suspension du sel précurseur LX.HX dans du toluène ou du THF sous agitation, puis la suspension jaune résultante a été soniquée pendant 5 minutes et agitée pendant 15 minutes supplémentaires. $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ (1 éq.) a été ajouté en une portion sous forme de solide, induisant une évolution vigoureuse de CO. La solution orange résultante a été agitée pendant 3 h à 60 °C et l'avancement de la réaction contrôlé par IR. Après refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante, filtration sur Célite et évaporation du solvant sous vide, le produit brut a été cristallisé dans du toluène ou dans un mélange THF /pentane ou dans un mélange THF / hexane pour donner le complexe CX correspondant sous forme d'une poudre jaune.

[0070] *Synthèse de $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-Im-Mes})]$: CA*

[Chem. 13]



Selon la procédure générale, $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Im-Mes}]\text{OTs}$ (LA.HOTs) (500 mg, 0,88 mmol) dans du toluène (40 mL) a donné le complexe CA (490 mg, 90%) sous forme d'une poudre jaune. Le mélange réactionnel brut a été purifié par chromatographie sur colonne sur alumine basique (éluant : toluène / THF : 2/1 puis THF). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente de pentane en phase vapeur dans une solution de complexe CA dans le THF à température ambiante.

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ 8.12-8.01 (m, 2H, CH Ph), 7.55-7.29 (m, 8H, CH Ph), 7.27 (br s, 1H, CH Im), 7.02 (br s, 1H, CH Mes), 6.93-6.92 (m, 2H, CH Im + CH Mes), 5.34-5.23 (m, 1H, NCH_2), 4.34 (ddt, $J = 31.7, 13.9, 4.3$ Hz, 1H, NCH_2), 3.01-2.86 (m, 1H, Ph_2PCH_2), 2.70-2.54 (m, 1H, Ph_2PCH_2), 2.34 (s, 3H, CH_3 Mes), 2.15 (s, 3H, CH_3 Mes), 1.79 (s, 3H, CH_3 Mes).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ 222.3 (d, $J = 19.9$ Hz, Mn-CO), 219.1 (d, $J = 29.6$ Hz, Mn-CO), 217.1 (d, $J = 29.6$ Hz, Mn-CO), 188.0 (d, $J = 24.3$ Hz, Mn- CN_2), 139.9 (s, C Mes), 137.9 (s, C Mes), 137.1 (d, $J = 42.2$ Hz, C Ph), 137.0 (s, C Mes), 136.2 (s, C Mes), 134.8 (d, $J = 9.5$ Hz, CH Ph), 134.6 (d, $J = 35.8$ Hz, C Ph), 131.4 (d, $J = 9.3$ Hz, CH Ph), 130.8 (d, $J = 2.3$ Hz, CH Ph) 130.0 (d, $J = 2.1$ Hz, CH Ph), 129.6 (s, CH Mes), 129.2 (s CH Mes), 128.9 (d, $J = 8.9$ Hz, CH Ph), 128.7 (d, $J =$

9.3 Hz, CH Ph), 125.0 (s, CH Im), 123.2 (s, CH Im), 47.3 (d, $J = 3.4$ Hz, NCH₂), 28.3 (d, $J = 18.6$ Hz, Ph₂PCH₂), 21.2 (s, CH₃ Mes), 18.9 (s, CH₃ Mes), 18.1 (s, CH₃ Mes).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ 37.44.

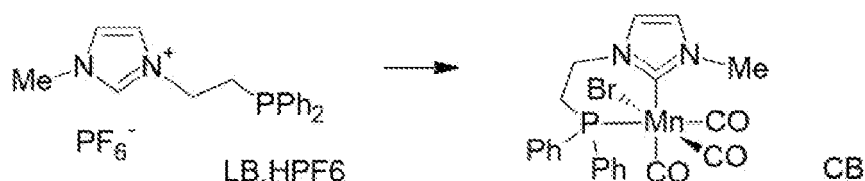
IR ν_{co} (CH₂Cl₂): 2017, 1940, 1905 cm⁻¹.

Analyse élémentaire: calculée (%) for C₂₉H₂₇BrMnN₂O₃P: C 56.42, H 4.41, N 4.54; trouvée: C 56.24, H 4.36, N 4.52.

HR-MS (ESI): m/z: calculée for C₂₉H₂₇MnN₂O₃P+: 537.1140, trouvée: 537.1149, $\epsilon_r = 1.7$ ppm.

[0071] Synthèse de [MnBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂-Im-Me)] : CB

[Chem. 14]



Selon la procédure générale, l'hexafluorophosphate de 1-[2-(diphénylphosphino)éthyl]-3-méthyl-1H-imidazolium (LB.HPF₆) (169 mg, 0,38 mmol) dans du toluène (20 mL) a donné le complexe CB (173 mg, 88%) sous forme d'une poudre jaune. Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente en phase vapeur d'hexane dans une solution de complexe CB dans le toluène à température ambiante.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 7.95-7.78 (m, 2H, CH Ph), 7.49-7.31 (m, 8H, CH Ph), 7.02 (s, 1H, CH Im), 6.98 (s, 1H, CH Im), 5.39-5.17 (m, 1H, NCH₂), 4.38-4.11 (m, 1H, NCH₂), 4.03 (s, 3H, NCH₃), 2.87-2.67 (m, 1H, Ph₂PCH₂), 2.54-2.47 (m, 1H, Ph₂PCH₂).

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 223.5 (d, $J = 16.6$ Hz, Mn-CO), 219.5 (d, $J = 27.7$ Hz, Mn-CO), 218.0 (d, $J = 23.1$ Hz, Mn-CO), 186.3 (d, $J = 23.5$ Hz, Mn-CN2), 136.6 (d, $J = 41.2$ Hz, C Ph), 134.0 (d, $J = 40.4$ Hz, C Ph), 133.9 (d, $J = 9.2$ Hz, CH Ph), 131.5 (d, $J = 9.5$ Hz, CH Ph), 130.3 (d, $J = 2.2$ Hz, CH Ph), 129.9 (d, $J = 2.0$ Hz, CH Ph), 128.7 (d, $J = 8.9$ Hz, CH Ph), 128.4 (d, $J = 9.4$ Hz, CH Ph), 123.4 (s, CH Im), 123.2 (s, CH Im), 47.0 (d, $J = 3.4$ Hz, NCH₂), 39.2 (s, NCH₃), 28.2 (d, $J = 19.9$ Hz, PPh₂CH₂).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 38.95

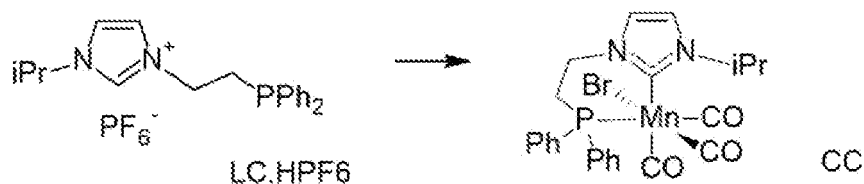
IR ν_{co} (CH₂Cl₂): 2023, 1952, 1919 cm⁻¹.

Analyse élémentaire: calculée (%) for C₂₁H₁₉BrMnN₂O₃P: C, 49.15; H, 3.73; N, 5.46; trouvée: C, 49.50; H, 3.55; N, 5.30.

HR-MS (ESI): m/z: calculée for C₂₁H₁₉MnN₂O₃P+: 433.0514, trouvée: 433.0519, $\epsilon_r = 1.2$ ppm.

[0072] Synthèse de $[MnBr(CO)_3(Ph_2P(CH_2)_2-Im-iPr)]$: CC

[Chem. 15]



Selon la procédure générale, l'hexafluorophosphate de 1-[2-(diphénylphosphino)éthyl]-3-isopropyl-1H-imidazolium (LC.HPF6) (0,170 g, 0,36 mmol) dans THF (20 mL) a donné le complexe CC (0,193 g, 98%) sous forme de poudre jaune (le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne sur alumine basique (éluant : toluène / THF : 2/1)). Des monocristaux convenant à l'analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente en phase vapeur du cyclohexane dans une solution du complexe CC dans le THF à température ambiante.

1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ 7.93-7.81 (m, 2H, CH Ph), 7.46-7.28 (m, 8H, CH Ph), 7.16-7.12 (m, 2H, CH Im), 5.44-5.25 (m, 2H, NCH_2 + CH iPr), 4.24 (ddt, $J = 29.3, 13.8, 4.6$ Hz, 1H, NCH_2), 2.82-2.70 (m, 1H, Ph_2PCH_2), 2.62-2.49 (m, 1H, Ph_2PCH_2), 1.54 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3 iPr), 1.36 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3 iPr).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ 224.1 (d, $J = 18.9$ Hz, Mn-CO), 220.3 (d, $J = 29.6$ Hz, Mn-CO), 219.2 (d, $J = 22.3$ Hz, Mn-CO), 184.3 (d, $J = 24.5$ Hz, Mn-CN2), 137.1 (d, $J = 41.3$ Hz, C Ph), 134.8 (d, $J = 37.3$ Hz, C Ph), 134.0 (d, $J = 9.2$ Hz, CH Ph), 131.7 (d, $J = 9.5$ Hz, CH Ph), 130.5 (d, $J = 2.4$ Hz, CH Ph), 130.1 (d, $J = 2.1$ Hz, CH Ph), 128.9 (d, $J = 9.0$ Hz, CH Ph), 128.5 (d, $J = 9.3$ Hz, CH Ph), 124.8 (s, CH Im), 118.0 (s, CH Im), 52.6 (s, CH iPr), 47.3 (d, $J = 2.7$ Hz, NCH_2), 28.6 (d, $J = 20.8$ Hz, PPh_2CH_2), 24.1 (s, CH_3 iPr), 24.0 (s, CH_3 iPr).

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ 38.72.

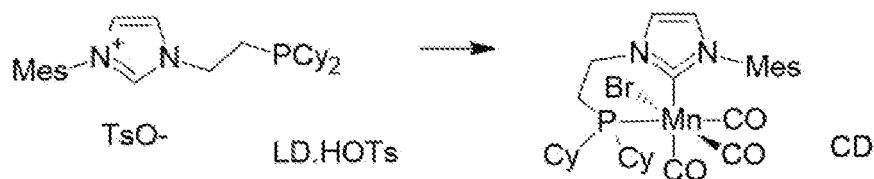
IR ν_{co} (CD_2Cl_2): 2015, 1939, 1901 cm^{-1} .

Analyse élémentaire: calculée (%) for $C_{23}H_{23}BrMnN_2O_3P$: C, 51.04; H, 4.28; N, 5.18; trouvée: C, 50.68; H, 4.21; N, 4.94.

HR-MS (ESI): m/z: calculée for $C_{23}H_{23}MnN_2O_3P$ +: 461.0824, trouvée: 461.0827, $\epsilon_r = 0.7$ ppm.

[0073] Synthèse de $[MnBr(CO)_3(Cy_2P(CH_2)_2-Im-Mes)]$: CD

[Chem. 16]



Selon la procédure générale, $[Cy_2P(CH_2)_2IMes]OTs$ (LD.HOTs) (200 mg, 0,34

mmol) dans du toluène (20 mL) a donné le complexe CD (192 mg, 88%) sous forme d'une poudre jaune. Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente en phase vapeur de dichlorométhane dans une solution de complexe CD dans du toluène à température ambiante. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 7.07 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, CH Im), 7.00 (s, 1H, CH Mes), 6.99 (s, 1H, CH Mes), 6.83 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, CH Im), 5.31-5.21 (m, 1H, NCH_2), 4.17-4.04 (m, 1H, NCH_2), 2.36-1.19 (m + s, 33H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 223.9 (d, $J = 18.5$ Hz, Mn-CO), 219.0 (d, $J = 23.3$ Hz, Mn-CO), 216.2 (d, $J = 27.0$ Hz, Mn-CO), 188.9 (d, $J = 23.0$ Hz, Mn-CN₂), 139.2 (s, C Mes), 138.0 (s, C Mes), 136.6 (s, C Mes), 135.4 (s, C Mes), 129.4 (s, CH Mes), 128.9 (s, CH Mes), 124.4 (s, CH Im), 122.6 (s, CH Im), 47.4 (s, NCH_2), 37.2 (d, $J = 21.6$ Hz, CH cy), 36.6 (d, $J = 16.9$ Hz, CH cy), 29.3 (s, CH_2 cy), 28.5 (s, CH_2 cy), 27.8 (s, CH_2 cy), 27.6 (d, $J = 10.4$ Hz, CH_2 cy), 27.4 (d, $J = 9.7$ Hz, CH_2 cy), 27.06 (d, $J = 9.3$ Hz, CH_2 cy), 27.06 (s, CH_2 Cy), 26.9 (d, $J = 10.6$ Hz, CH_2 cy), 26.3 (s, CH_2 cy), 25.9 (s, CH_2 cy), 21.2 (s, CH_3 Mes), 19.6 (d, $J = 14.6$ Hz, PCH_2), 18.9 (s, CH_3 Mes), 18.1 (s, CH_3 Mes).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 36.69.

IR ν_{co} (toluene): 1980, 1897, 1876 cm^{-1} .

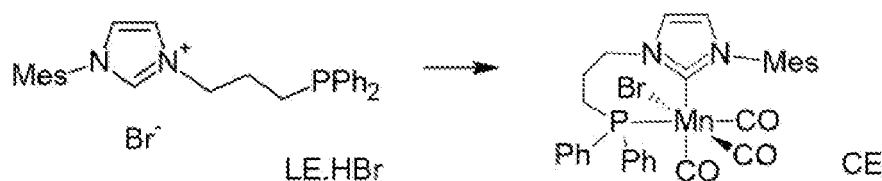
IR ν_{co} (CH_2Cl_2): 2011, 1933, 1891 cm^{-1} .

Analyse élémentaire: calculée (%) for $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{BrMnN}_2\text{O}_3\text{P}$: C, 55.34; H, 6.25; N, 4.45; trouvée: C, 55.10; H, 6.57; N, 4.48.

HR-MS (ESI): m/z : calculée for $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{MnN}_2\text{O}_3\text{P}^+$: 549.2079, trouvée: 549.2074, $\epsilon_r = 0.9$ ppm.

[0074] Synthèse de $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{-Im-Mes})]$: CE

[Chem. 16]



Selon la procédure générale, le bromure de 1-[3-(diphénylphosphino)propyl]-3-(2,4,6-triméthylphényl)-1H-imidazolium LE.HBr (227 mg, 0,46 mmol) dans THF (25 mL) a donné le complexe CE (150 mg, 52%) sous forme d'une poudre jaune (le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne sur alumine basique (éluant : toluène / THF : 2/1 puis THF)). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente en phase vapeur de cyclohexane dans une solution de complexe CE dans le THF, à température ambiante.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 8.28-8.23 (m, 2H, CH Ph), 7.49-7.47 (m, 3H, CH Ph), 7.27-7.24 (m, 3H, CH Ph), 7.17-7.12 (m, 3H, CH Im + 2CH Ph), 6.99 (s, 1H, CH Mes), 6.93 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, CH Im), 6.90 (s, 1H, CH Mes), 5.67 (td, $J = 14.3, 3.9$ Hz, 1H, NCH_2), 3.82 (dd, $J = 15.1, 4.8$ Hz, 1H, NCH_2), 2.70-2.61 (m, 1H, CH_2), 2.39-2.08 (m + s, 11H, $\text{CH}_2 + 3*\text{CH}_3$ Mes), 1.83-1.71 (m, 1H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 222.0 (d, $J = 19.2$ Hz, Mn-CO), 218.8 (d, $J = 24.1$ Hz, Mn-CO), 217.2 (d, $J = 28.3$ Hz, Mn-CO), 191.1 (d, $J = 21.0$ Hz, Mn-CN₂), 139.8 (d, $J = 44.8$ Hz, C Ph), 139.5 (s, C Mes), 137.3 (s, C Mes), 136.4 (s, C Mes), 135.7 (s, C Mes), 135.4 (d, $J = 9.9$ Hz, CH Ph), 131.1 (d, $J = 2.3$ Hz, CH Ph), 130.5 (d, $J = 26.8$ Hz, C Ph), 130.2 (d, $J = 8.3$ Hz, CH Ph), 129.4 (s, CH Mes), 129.06 (d, $J = 2.0$ Hz, CH Ph), 128.93 (d, $J = 8.8$ Hz, CH Ph), 128.92 (s, CH Mes), 128.3 (d, $J = 9.0$ Hz, CH Ph), 124.2 (s, CH Im), 123.7 (s, CH Im), 50.0 (d, $J = 9.6$ Hz, NCH_2), 26.4 (d, $J = 16.8$ Hz, CH_2PPh_2), 25.0 (s, CH_2), 21.3 (s, CH_3 Mes), 18.9 (s, CH_3 Mes), 18.5 (s, CH_3 Mes).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ 25.92.

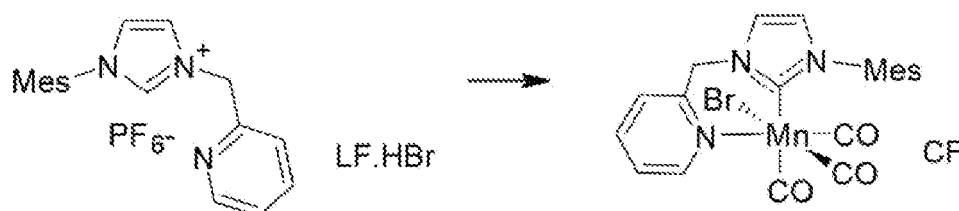
IR ν_{co} (CH_2Cl_2): 2017, 1942, 1906 cm^{-1} .

Analyse élémentaire: calculée (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{BrMnN}_2\text{O}_3\text{P}$: C, 57.07; H, 4.63; N, 4.44; trouvée: C, 57.31; H, 5.26; N, 4.15.

HR-MS (ESI): m/z : calculée for $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{MnN}_2\text{O}_3\text{P}^+$: 551. 1296, trouvée: 551.1301, $\epsilon_r = 0.9$ ppm.

[0075] Synthèse de $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Py-CH}_2\text{-Im-Mes})]$: CF

[Chem. 17]



[0076] Selon la procédure générale, $[\text{PyCH}_2\text{IMes}]\text{PF}_6$ LF.HPF₆ (365 mg, 0,86 mmol) dans le THF (40 mL) a permis d'obtenir le complexe CF (310 mg, 73%) sous forme d'une poudre jaune. Le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne sur silice (taille 40-63 μm) avec comme éluant : toluène / THF : 2/1 puis THF.

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ 9.18 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, CH Py), 7.83 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, CH Py), 7.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, CH Py), 7.37 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, CH Im), 7.30 (ddd, $J = 7.4, 5.7, 1.6$ Hz, 1H, CH Py), 7.04-6.96 (m, 3H, CH Mes, CH Im), 6.48 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, CH_2), 5.07 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, CH_2), 2.35 (s, 3H, CH_3 Mes), 2.18 (s, 3H, CH_3 Mes), 2.01 (s, 3H, CH_3 Mes).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ 224.3 (s, Mn-CO), 222.9 (s, Mn-CO), 217.2 (s, Mn-CO), 193.7 (s, Mn-CN₂), 157.6 (s, Cq), 157.4 (s, CH Py), 139.8 (s, Cq),

138.9 (s, CH Py), 137.9 (s, Cq), 136.5 (s, Cq), 136.0 (s, Cq), 129.6 (s, CH Mes), 129.1 (s, CH Mes), 125.7 (s, CH Py), 123.8 (s, CH Py), 123.6 (s, CH Im), 123.4 (s, CH Im), 55.4 (s, CH₂), 21.3 (s, CH₃ Mes), 18.9 (s, CH₃ Mes), 18.0 (s, CH₃ Mes).

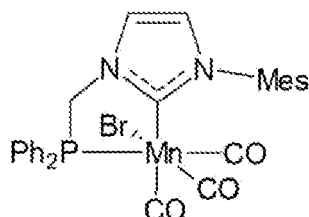
IR ν_{co} (CH₂Cl₂): 2019, 1933, 1899 cm⁻¹.

Analyse élémentaire: calculée (%) for C₂₁H₁₉BrMnN₃O₃: C, 50.83; H, 3.86; N, 8.47; trouvée : C, 51.97; H, 3.96; N, 8.54.

HR-MS (ESI): m/z: calculée for C₂₁H₁₉MnN₃O₃⁺: 416.0807, trouvée: 416.0810, $\epsilon_r = 0.7$ ppm.

[0077] Synthèse de [MnBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)-Im-Mes)] : CG

[Chem.18]

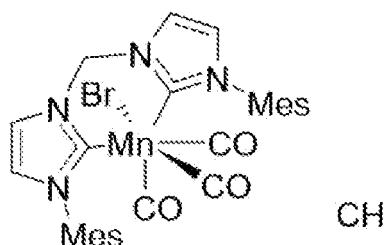


Le complexe CG a été synthétisé selon le protocole décrit dans R. Buhaibeh, O. A. Filippov, A. Bruneau-Voisine, J. Willot, C. Duhayon, D. A. Valyaev, N. Lugan, Y. Canac, J.-B. Sortais, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 6727-6731.

[0078] Synthèse de [MnBr(CO)₃(Mes-Im-CH₂-Im-Mes)] : CH

[Chem. 19]

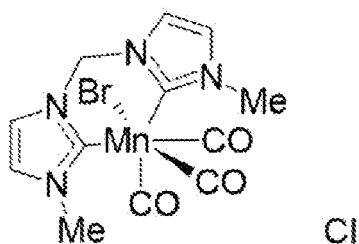
Le complexe CH a été synthétisé selon le protocole



décrit dans M. Pinto, S. Friães, F. Franco, J. Lloret-Fillol, B. Royo, *ChemCatChem* 2018, 10, 2734-2740.

[0079] Synthèse de [MnBr(CO)₃(Me-Im-CH₂-Im-Me)] : CI

[Chem. 20]

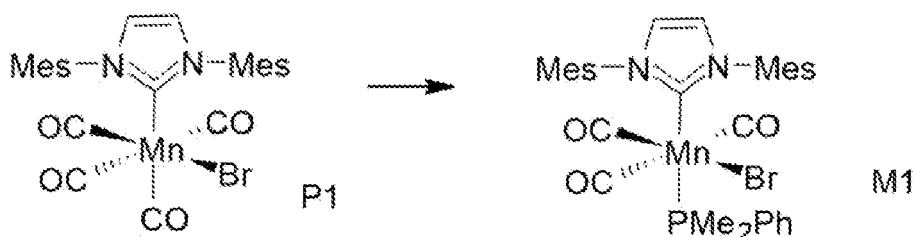


Le complexe CI a été synthétisé selon le protocole décrit dans M. Pinto, S. Friães, F. Franco, J. Lloret-Fillol, B. Royo, *ChemCatChem* 2018, 10, 2734-2740.

Synthèse des complexes non conformes à l'invention en tant qu'exemples comparatifs

[0080] Synthèse de $[MnBr(CO)_3(PhMe_2P)((bisMes)Im)]$: M1

[Chem. 21]



PMe_2Ph (13 μ L, 0,09 mmol, 1 équiv.) a été ajouté, sous agitation, à température ambiante à une suspension du complexe $[(MnBr(CO)_4Im(bisMes))]$ (50 mg, 0,09 mmol) dans du toluène (5 mL), et ensuite la solution jaune résultante a été agitée pendant 18 h à 70 °C. Après refroidissement du mélange réactionnel à r.t. et évaporation du solvant sous vide, le produit brut a été cristallisé dans un mélange toluène/hexane, ce qui a donné le complexe M1 sous forme d'une poudre jaune (44 mg, 73%). Des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente de l'hexane en phase vapeur dans une solution du complexe M1 dans le THF à température ambiante.

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ 7.41-7.23 (m, 5H, CH Ph), 7.05-6.98 (m, 6H, CH Im+CH Mes), 2.36 (s, 6H, CH_3 Mes), 2.21 (s, 12H, CH_3 Mes), 1.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 6H, CH_3 PMe_2).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ 226.0 (br s, Mn-CO), 216.4 (d, $J = 24.2$ Hz, Mn-CO), 196.5 (d, $J = 15.0$ Hz, Mn-CN2), 139.7 (s, C Mes), 139.1 (d, $J = 38.4$ Hz, C Ph), 138.2 (s, C Mes), 137.3 (s, C Mes), 129.4 (s, CH Mes), 129.2 (d, $J = 8.1$ Hz, CH Ph), 128.9 (d, $J = 2$ Hz, CH Ph) 128.3 (d, $J = 8.8$ Hz, CH Ph), 124.4 (s, CH Im), 21.3 (s, CH_3 Mes), 18.6 (s, CH_3 Mes), 14.6 (d, $J = 28.9$ Hz, PCH_3) (des signaux supplémentaires sont observés à 141,6, 134,2, 130,6 et 130,2, qui pourraient être attribués à l'isomère mineur détecté par IR).

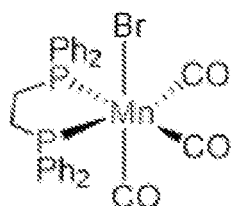
$^{31}P\{^1H\}$ RMN (162 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ 26.85.

IR ν_{CO} (toluène): 1879, 1893, 1925, 1933, 2016, 2025 cm^{-1} . (Two isomers)

HR-MS (ESI): m/z: calculée for $C_{32}H_{35}MnN_2O_3P^+$: 581.1766, trouvée: 581.1769, $\epsilon_r = 0.5$ ppm.

[0081] Synthèse de $[MnBr(CO)_3(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$: M2

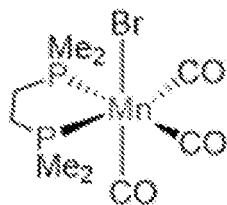
[Chem.22]



Le complexe M2 a été synthétisé selon le protocole décrit dans *J.A. Connor, G.A. Hudson, J. Organomet. Chem. 1974, 73, 351-358.*

[0082] Synthèse de $[MnBr(CO)_3(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)]$: M3

[Chem.23]

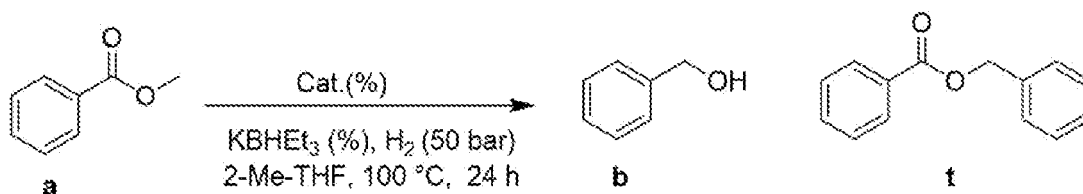


Le complexe M3 a été synthétisé selon le protocole décrit dans *C. Pereira, H. G. Ferreira, M. S. Schultz, J. Milanez, M. Izidoro, P. C. Leme, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, E. E. Castellano, B. S. Lima-Neto, R. M. Carlos, Inorganica Chim. Acta 2005, 358, 3735–3744.*

Hydrogénation catalytique du benzoate de méthyle catalysé par les complexes CA-CI selon l'invention et M1-M3 hors invention

[0083] Protocole de catalyse

[Chem.24]



L'hydrogénation de l'ester a été mise en œuvre selon le protocole suivant.

Un autoclave a été chargé avec une solution d'ester a (1 mmol) dans du 2-Me-THF (1 mL) et une solution de Cx ou Mx (X% molaire) qui a été préparée dans 0,5 ml de 2-Me-THF et activée avec une solution de KBHET₃ (10% molaire, 1M dans THF) pendant 30 min dans cet ordre, puis l'autoclave a été immédiatement pressurisé avec de l'hydrogène (50 bar) et maintenu sous agitation pendant 24 h à 100 °C.

[0084] Résultats

[0085] Au bout de 24h de réaction, les conversions et rendement ont été mesurés. Les conversions ont été déterminées par spectroscopie RMN ¹H. Le rendement en alcool b et en ester t ont également été déterminées par spectroscopie RMN ¹H.

[Tableaux1]

Complexe	Cat (%)	Conversion (%)	Rendement en b	Rendement en t
CA	0,5	98	>98	0
CA	0,1	90	67	23
CB	0,5	58	25	33
CC	0,5	100	>98	0
CD	0,5	90	87	3
CE	0,5	100	>98	0
CE	0,1	96	88	8
CF	0,5	32	14	18
CG	0,5	90	31	59
CH	0,5	95	89	6
CI	0,5	56	31	25
M1	1	8	1	7
M2	0,5	0	0	0
M3	0,5	35	1	34

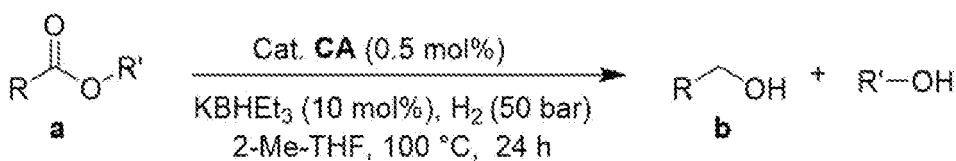
[0086] Le Tableau 1 résume les taux de conversions du benzoate de méthyle a obtenus ainsi que les rendements en alcool b (produit attendu) et en ester t (sous-produit issu de la réaction de l'alcool b et l'ester a).

[0087] On peut déduire de ces résultats que les complexes selon l'invention permettent d'obtenir des taux de conversions inégalés avec les complexes hors inventions. Ces complexes favorisent en plus généralement majoritairement la formation de l'alcool plutôt que le sous-produit.

Etendue du champ de la réaction d'hydrogénation des esters catalysée par un complexe de Formule (I)

Protocole de catalyse A

[Chem.25]



[0088] L'hydrogénation de l'ester a ci-dessus a été mise en œuvre selon le protocole suivant

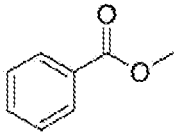
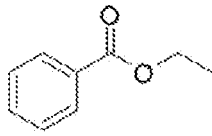
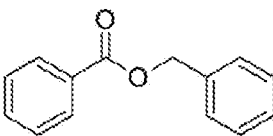
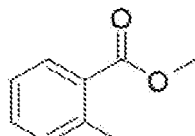
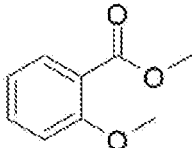
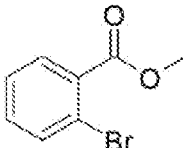
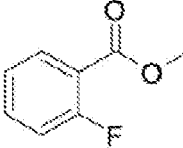
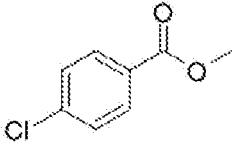
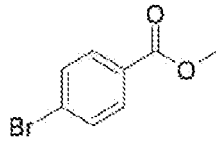
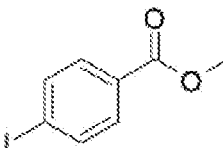
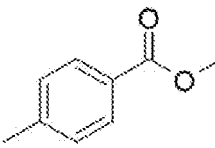
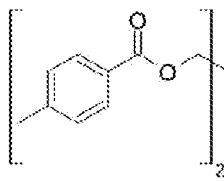
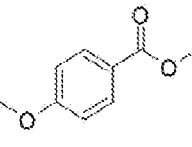
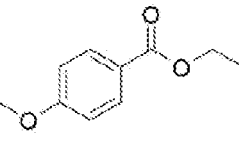
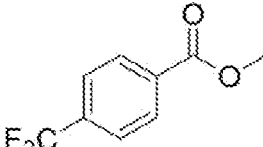
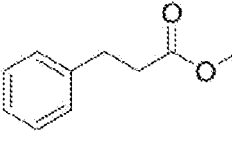
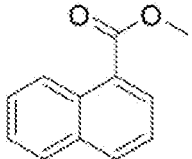
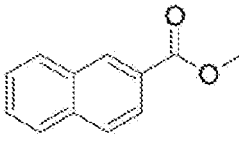
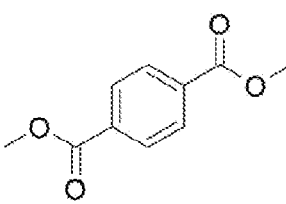
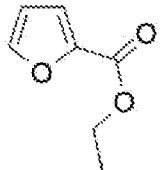
pour 24 esters différents a1 à a25.

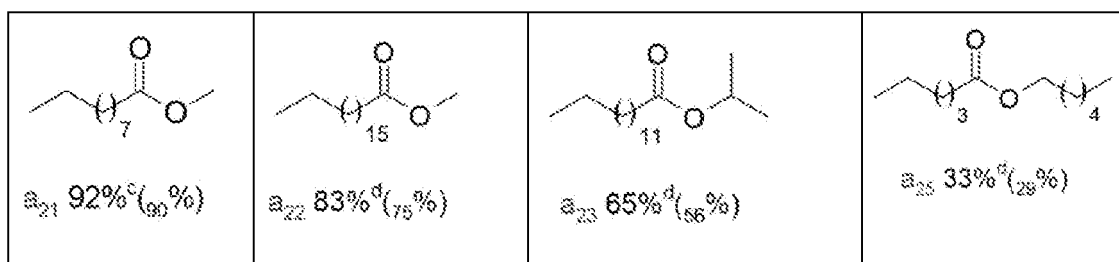
[0089] Un autoclave a été chargé avec une solution d'ester a (1 mmol) dans du 2-Me-THF (1 mL) et une solution de CA (0,5% molaire) qui a été préparée dans 0,5 ml de 2-Me-THF et activée avec une solution de KBHET₃ (10% molaire, 1M dans THF) pendant 30 min dans cet ordre, puis l'autoclave a été immédiatement pressurisé avec de l'hydrogène (50 bars) et maintenu sous agitation pendant 24 h à 100 °C.

[0090] *Résultats*

[0091] Au bout de 24h de réaction, les rendements ont été déterminés par spectroscopie RMN ¹H ainsi qu'en isolant l'alcool b formé. Le Tableau 2 décrit les 24 esters testés et les rendements en alcool obtenus après mise en œuvre de la catalyse selon le protocole de catalyse A.

[Tableaux2]

 <p>$a_1 >98\%^a$ (96%)</p>	 <p>$a_2 71\%^a$ $100\%^c$ (84%)</p>	 <p>$a_3 29\%^a$ $42\%^c$ (39%)</p>	 <p>$a_4 73\%^a$ (68%)</p>
 <p>$a_5 79\%^a$ (74%)</p>	 <p>$a_6 42\%^a$ $53\%^b$</p>	 <p>$a_7 77\%^a$ (71%)</p>	 <p>$a_8 98\%^a$ (95%)</p>
 <p>$a_9 96\%^b$ (82%)</p>	 <p>$a_{10} 21\%^a$ $32\%^b$ (29%)</p>	 <p>$a_{11} 99\%^a$ (87%)</p>	 <p>$a_{12} 8_3\%^f$ (82%)</p>
 <p>$a_{13} 83\%^a$ (80%)</p>	 <p>$a_{14} 91\%^c$ (86%)</p>	 <p>$a_{15} 65\%^a$ (61%)</p>	 <p>$a_{16} 93\%^d$ (82%)</p>
 <p>$a_{17} 100\%^d$ (95%)</p>	 <p>$a_{18} 100\%^d$ (87%)</p>	 <p>$a_{19} 100\%^e$ (94%)</p>	 <p>$a_{20} 71\%^d$ (46%)</p>



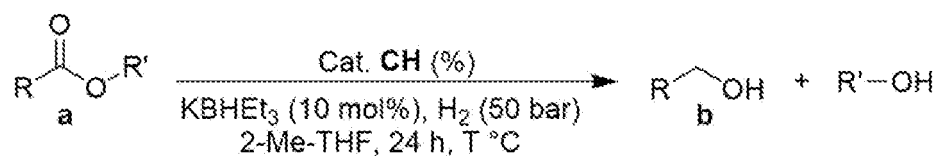
[a] signifie avec 0,5 mol% de CA selon protocole de catalyse A ; [b] signifie 1 mol% de CA, 100 °C, 24 h ; [c] signifie 0,5 mol% de CA, 100 °C, 48 h ; [d] signifie 1 mol% de CA, 100 °C, 48 h ; [e] signifie 4 mol% de CA, 120 °C, 24 h et [f] signifie 5 mol% de CA, 120 °C, 48 h

Le rendement déterminé par RMN ¹H est le premier indiqué et le rendement isolé est celui indiqué entre parenthèses.

Étendue du champ de la réaction d'hydrogénation des esters catalysée par un complexe de Formule (II)

Protocole de catalyse B

[Chem. 26]



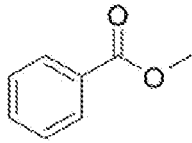
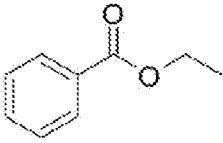
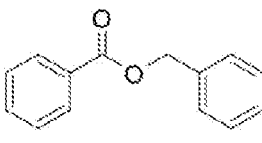
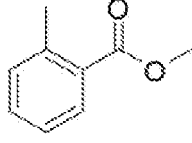
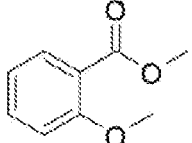
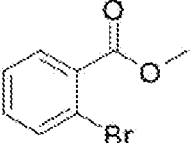
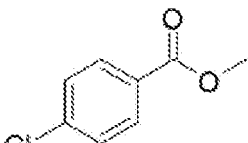
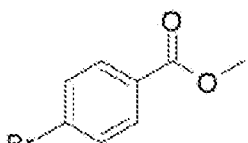
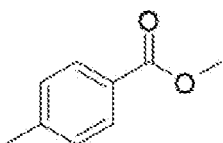
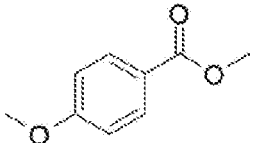
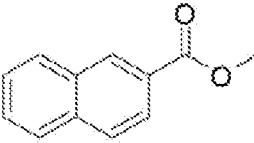
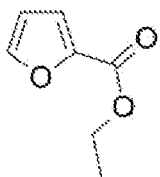
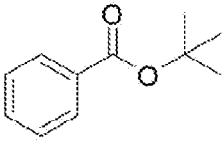
[0092] L'hydrogénation de l'ester a, représentée ci-dessus, a été mise en œuvre selon le protocole suivant pour 13 esters différents a1 à a26.

[0093] Un autoclave a été chargé avec une solution d'ester a (1 mmol) dans du 2-Me-THF (0,7 ml) et une solution de CH (1% molaire) qui a été préparée dans 0,7 ml de 2-Me-THF et activée avec une solution de 10% molaire de KBHET₃ (1M dans THF) pendant 30 min dans cet ordre, puis l'autoclave a été immédiatement pressurisé avec de l'hydrogène (50 bars) et maintenu sous agitation dans un bain d'huile à 120 °C pendant 24 h.

[0094] *Résultats*

[0095] Au bout de 24 h de réaction, les rendements ont été déterminés par spectroscopie RMN ¹H ainsi qu'en isolant l'alcool b formé. Le Tableau 3 décrit les 13 esters testés et les rendements en alcool obtenus après mise en œuvre de la catalyse selon le protocole B.

[Tableaux3]

 a_1 97% ^a (68%)	 a_2 99% ^a (99%)	 a_3 93% ^a (78%)	 a_4 92% ^a (80%)
 a_5 24% ^b	 a_6 97% ^a (94%)	 a_7 95% ^c (92%)	 a_8 99% ^c (98%)
 a_{11} 100% ^a (97%)	 a_{13} 88% ^b (81%)	 a_{16} 100% ^a (>98%)	 a_{30} 52% ^c
 a_{26} >29% ^a			

[a] signifie avec 1 mol% de CH selon protocole B ; [b] signifie 2 mol% de CH, 140 °C, 24 h et [c] signifie 2 mol% de CH, 120 °C, 24 h

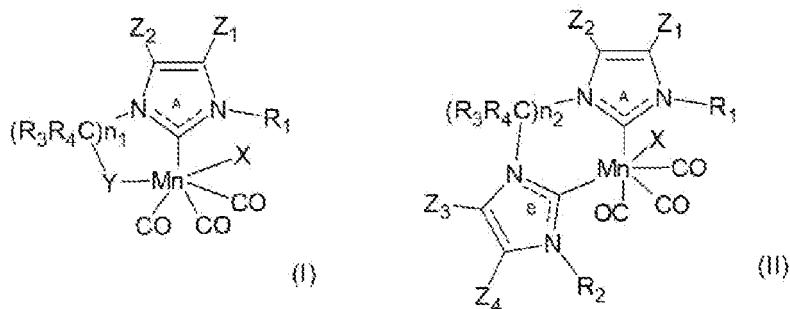
[0096] Le rendement déterminé par RMN ¹H est le premier indiqué et le rendement isolé est celui indiqué entre parenthèses.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé d'hydrogénation d'une fonction ester d'un composé, ledit procédé comprenant la mise en réaction dudit composé en présence d'au moins une base, d'hydrogène gazeux et un système catalytique comprenant un catalyseur de formule (I) et/ou un catalyseur de formule (II) :

[Chem. 1]



dans lesquels

Mn est un atome de manganèse ou un ion manganèse au degré d'oxydation +I;

R₁ et R₂ sont identiques ou différents et sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel tel qu'un groupement aminé, un groupement phosphoré, un groupement soufré, un groupement silylé ou un groupement oxygéné ; ledit groupement alkyl comprenant 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 10 atomes de carbone, et de préférence 1 à 6 atomes de carbone, étant non ramifié ou ramifié par des groupements choisis parmi des groupements alkyl, alkyl cyclique ou hétérocyclique, aryl ou hétéroaryl, et des groupements fonctionnels tels que des groupements aminés, des groupement phosphorés, des groupements soufrés, des groupements silylés ou des groupements oxygénés, lesdits groupements comprenant des insaturations ou non, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P ou ne comprenant pas d'hétéroatome ; ledit groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique étant un cycle à 3, 4, 5, 6 ou 7 chaînons, de préférence 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, étant ramifié ou non ramifié, et comprenant ou non une ou plusieurs insaturations ;

ledit groupement aryl ou hétéroaryl étant un cycle à 5 ou 6 chaînons,

comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel ;

ledit groupement fonctionnel étant choisi parmi une amine primaire, une amine secondaire, une amine tertiaire, un groupement phosphoré, un groupement oxygéné, un groupement silylé ou un groupement soufré ;

Z_1 est un groupement tel que défini pour R_1 ou est relié au groupement R_1 de manière à former un cycle accolé au premier cycle carbène A, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupement tels que définis pour R_1 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_2 est un groupement identique ou différent du groupement Z_1 et est tel que défini pour R_1 ;

Z_4 est un groupement tel que défini pour R_2 ou est relié au groupement R_2 de manière à former un cycle accolé au deuxième cycle carbène B, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupement tels que définis pour R_2 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_3 est un groupement tel que défini pour R_2 ;

R_3 et R_4 sont identiques ou différents et peuvent être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , de préférence choisis parmi un hydrogène, un alkyl, ou un aryl ;

n_1 et n_2 ont une valeur entière allant de 1 à 6, de préférence de 1 à 3 ;

Y est choisi parmi $-SR_5$, $-PR_6R_7$, OR_8 , NR_9R_{10} , R_6 et R_7 pouvant être identiques ou différents, R_9 et R_{10} pouvant être identiques ou différents, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , et R_{10} pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , ou Y est un hétéroatome choisi parmi N, O, P et S faisant partie d'un cycle, de préférence à 5 ou 6 chaînons, comprenant l'hétéroatome, le carbone en alpha dudit hétéroatome et R_3 , R_3 étant une chaîne carbonée, de préférence à 3 ou 4 carbones, dont le dernier carbone forme une liaison covalente avec l'hétéroatome ; et

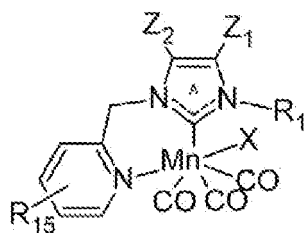
X est soit un ligand anionique monodente formant avec Mn une liaison covalente, ledit ligand anionique étant choisi parmi $Cl^{(-)}$, $Br^{(-)}$, $I^{(-)}$, $H^{(-)}$, $OTf^{(-)}$, $OTs^{(-)}$, $O_3SR_{11}^{(-)}$, $OR_{12}^{(-)}$, $NR_{13}R_{14}^{(-)}$, $SCN^{(-)}$ et $CN^{(-)}$, R_{13} et R_{14}

pouvant être identiques ou différents, R_{16} , R_{17} et R_{18} pouvant être identiques ou différents, R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , soit un ligand monodente neutre formant avec Mn une liaison donneur-accepteur ledit ligand monodente neutre étant une molécule portant au moins un doublet non liant, le catalyseur étant alors associé à un anion non coordonnant.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système catalytique comprend le catalyseur de formule (I') :

[Chem. 2]



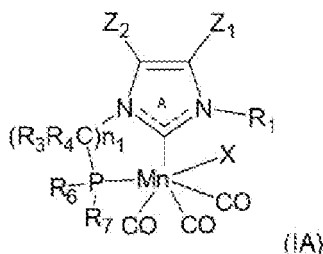
(I')

dans laquelle R_1 , Z_1 , Z_2 et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule (I) et dans laquelle R_{15} est tel que défini pour R_1 .

[Revendication 3]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système catalytique comprend le catalyseur de formule (IA) :

[Chem. 4]



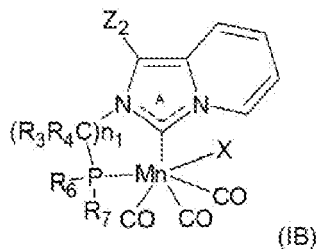
(IA)

dans laquelle Mn, R_1 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , Z_1 , Z_2 , n_1 et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule (I).

[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3, caractérisé en ce que le système catalytique comprend le catalyseur de formule (IB) :

[Chem. 5]

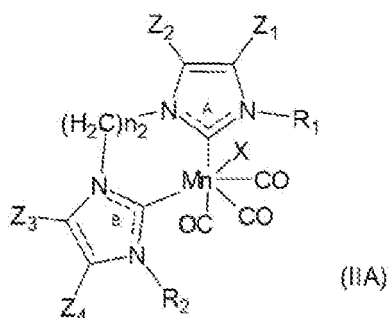


dans laquelle Mn, R₃, R₄, R₆, R₇, Z₂, n₁ et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule (I).

[Revendication 5]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système catalytique comprend le catalyseur de formule (IIA) :

[Chem. 6]



dans laquelle Mn, R₁, R₂, Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, n₂ et X sont tels que définis pour le catalyseur de formule (II).

[Revendication 6]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur au manganèse est présent en quantité catalytique allant de 0,001 à 10 % molaire (mol%) par rapport au composé.

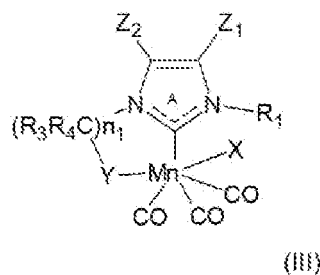
[Revendication 7]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base est choisie parmi un amidure, un hydrure ou une base de type alcoolate.

[Revendication 8]

Complexe de manganèse de formule (III), ou l'un de ses sels ou isomère :

[Chem. 7]



dans laquelle

Mn est un atome de manganèse ou un ion manganèse au degré

d'oxydation +I;

R_1 est choisi parmi un hydrogène, un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel tel qu'une amine, un groupement phosphoré, un groupement soufré, un groupement silylé ou un groupement oxygéné ;

ledit groupement alkyl comprenant 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 10 atomes de carbone, et de préférence 1 à 6 atomes de carbone, étant non ramifié ou ramifié par des groupements choisis parmi des groupements alkyl, alkyl cyclique ou hétérocyclique, aryl ou hétéroaryl, et des groupements fonctionnels tels que des amines, des groupement phosphorés, des groupements soufrés, des groupements silylés ou des groupements oxygénés, lesdits groupements comprenant des insaturations ou non, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P ou ne comprenant pas d'hétéroatome ;

ledit groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique étant un cycle à 3, 4, 5, 6 ou 7 chaînons, de préférence 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, étant ramifié ou non ramifié, et comprenant ou non une ou plusieurs insaturations ;

ledit groupement aryl ou hétéroaryl étant un cycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel ;

ledit groupement fonctionnel étant choisi parmi une amine primaire, une amine secondaire, une amine tertiaire, un groupement phosphoré, un groupement oxygéné, un groupement silylé ou un groupement soufré ;

Z_1 est un groupement tel que défini pour R_1 ou est relié au groupement R_1 de manière à former un cycle accolé au cycle carbène A, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupement tels que définis pour R_1 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_2 est un groupement identique ou différent de Z_1 et est tel que défini pour R_1 ;

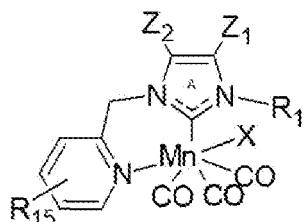
R_3 et R_4 , peuvent être identiques ou différents et peuvent être choisis

parmi les groupements tels que définis pour R_1 , de préférence choisis parmi un hydrogène, un alkyl, ou un aryl ;
 n_1 a une valeur allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 3 ;
 Y est choisi parmi $-SR_5$, $-PR_6R_7$, OR_8 , R_6 et R_7 pouvant être identiques ou différents, R_5 , R_6 , R_7 et R_8 , pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , ou Y est un hétéroatome choisi parmi N, O et S faisant partie d'un cycle, de préférence à 5 ou 6 chaînons, comprenant l'hétéroatome, le carbone en alpha dudit hétéroatome et R_3 , R_3 étant une chaîne carbonée, de préférence à 3 ou 4 carbones, dont le dernier carbone forme une liaison covalente avec l'hétéroatome; et
 X est soit un ligand anionique monodente formant avec Mn une liaison covalente, ledit ligand anionique étant choisi parmi Cl^- , Br^- , I^- , H^- , OTf^- , OTs^- , $O_3SR_{11}^-$, OR_{12}^- , $NR_{13}R_{14}^-$, SCN^- et CN^- , R_{13} et R_{14} étant identiques ou différents, R_{16} , R_{17} et R_{18} étant identiques ou différents, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{17} et R_{18} pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , soit un ligand monodente neutre formant avec Mn une liaison donneur-accepteur, ledit ligand monodente neutre étant une molécule portant au moins un doublet non liant, le catalyseur étant alors associé à un anion non coordonnant.

[Revendication 9]

Complexe de manganèse selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il a la formule (III') suivante :

[Chem. 8]



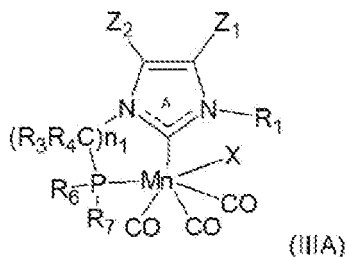
(III')

dans laquelle R_1 , Z_1 , Z_2 et X sont tels que définis pour le complexe de formule (III) et dans laquelle R_{15} est tel que défini pour R_1 .

[Revendication 10]

Complexe de manganèse selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il a la formule (IIIA) suivante :

[Chem. 10]

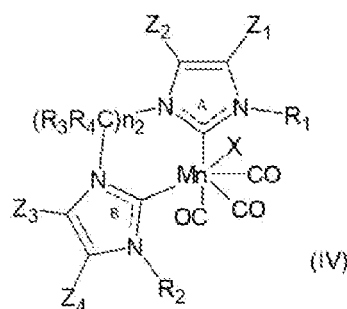


dans laquelle Mn, R₁, R₃, R₄, R₆, R₇, Z₁, Z₂, n₁ et X sont tels que définis pour le complexe de manganèse de formule (III).

[Revendication 11]

Complexe de manganèse, caractérisé en ce qu'il a la formule (IV) suivante :

[Chem. 11]



dans laquelle

Mn est un atome de manganèse ou un ion manganèse au degré d'oxydation +I;

R₁ et R₂ sont identiques ou différents et sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel tel qu'un groupement aminé, un groupement phosphoré, un groupement soufré, un groupement silylé ou un groupement oxygéné, ledit groupement alkyl comprenant 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 10 atomes de carbone, et de préférence 1 à 6 atomes de carbone, étant non ramifié ou ramifié par des groupements choisis parmi des groupements alkyl, alkyl cyclique ou hétérocyclique, aryl ou hétéroaryl, et des groupements fonctionnels tels que des groupements aminés, des groupement phosphorés, des groupements soufrés, des groupements silylés ou des groupements oxygénés, lesdits groupements comprenant des insaturations ou non, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P ou ne comprenant pas d'hétéroatome ; ledit groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique étant un cycle à 3, 4, 5, 6 ou 7 chaînons, de préférence 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, étant

ramifié ou non ramifié, et comprenant ou non une ou plusieurs insaturations ;

ledit groupement aryl ou hétéroaryl étant un cycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement alkyl, un groupement alkyl cyclique ou hétérocyclique, un groupement aryl ou hétéroaryl, et un groupement fonctionnel ;

ledit groupement fonctionnel étant choisi parmi une amine primaire, une amine secondaire, une amine tertiaire, un groupement phosphoré, un groupement oxygéné ; un groupement silylé ou un groupement soufré ; Z_1 est un groupement tel que défini pour R_1 ou est relié au groupement R_1 de manière à former un cycle accolé au premier cycle carbène A, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupement tels que définis pour R_1 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_2 est un groupement identique ou différent du groupement Z_1 et est tel que défini pour R_1

Z_4 est un groupement tel que défini pour R_2 ou est relié au groupement R_2 de manière à former un cycle accolé au deuxième cycle carbène B, ledit cycle accolé étant aromatique ou non aromatique, comportant ou non des groupement tels que définis pour R_2 , comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et comportant ou non une ou plusieurs insaturations ;

Z_3 est un groupement tel que défini pour R_2 ;

R_3 et R_4 sont identiques ou différents et peuvent être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , de préférence choisis parmi un hydrogène, un alkyl, ou un aryl ;

n_2 a une valeur allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 3 ; et X est soit un ligand anionique monodente formant avec Mn une liaison covalente, ledit ligand anionique étant choisi parmi $Cl^{(-)}$, $Br^{(-)}$, $I^{(-)}$, $H^{(-)}$, $OTf^{(-)}$, $OTs^{(-)}$, $O_3SR_{11}^{(-)}$, $OR_{12}^{(-)}$, $NR_{13}R_{14}^{(-)}$, $SCN^{(-)}$, $CR_{16}R_{17}R_{18}^{(-)}$ et $CN^{(-)}$, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{16} , R_{17} et R_{18} pouvant être choisis parmi les groupements tels que définis pour R_1 , soit un ligand monodente neutre formant avec Mn une liaison donneur-accepteur, ledit ligand monodente neutre étant une molécule portant au moins un doublet non liant, le catalyseur étant alors associé à un anion non coordinant.

- [Revendication 12] Complexe de manganèse ou l'un de ses sels ou isomère selon la revendication 8 ou la revendication 11 choisi parmi $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-Im-Mes})]$, $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-Im-Me})]$, $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-Im-iPr})]$, $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{-Im-Mes})]$, $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{-Im-Mes})]$ et $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Py-CH}_2\text{-Im-Mes})]$.
- [Revendication 13] Utilisation d'un complexe de manganèse selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 pour la réduction d'au moins une fonction ester d'un composé.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 904695
FR 2200609

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	<p>MANDAL SHYAMA CHARAN ET AL: "A computational study on ligand assisted vs. ligand participation mechanisms for CO 2 hydrogenation: importance of bifunctional ligand based catalysts", PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, vol. 21, no. 7, 13 février 2019 (2019-02-13), pages 3932-3941, XP055962858, ISSN: 1463-9076, DOI: 10.1039/C8CP06714G * composé "Mn-AMNHC/MAMNHC" *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	8,10	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
X	<p>SOUSA SARA C. A. ET AL: "Bench-Stable Manganese NHC Complexes for the Selective Reduction of Esters to Alcohols with Silanes", ADVANCED SYNTHESIS AND CATALYSIS, vol. 362, no. 12, 15 juin 2020 (2020-06-15), pages 2437-2443, XP055962876, ISSN: 1615-4150, DOI: 10.1002/adsc.202000148 Extrait de l'Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adsc.202000148></p>	8,9,11	
Y A	<p>* complexe 1, 2; procédé schémata 1 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-7,13 12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 septembre 2022		Lange, Tim	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 904695
FR 2200609

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	<p>VANDEN BROECK SOFIE M.P. ET AL: "Manganese-N-heterocyclic carbene (NHC) complexes - An overview", POLYHEDRON, vol. 205, 1 septembre 2021 (2021-09-01), page 115204, XP055962892, GB ISSN: 0277-5387, DOI: 10.1016/j.poly.2021.115204 Extrait de l'Internet: URL:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538721001868/pdfft?md5=586d39bb19e2e7627442baec0a8a3f4d&pid=1-s2.0-S0277538721001868-main.pdf></p>	1-8,10, 11,13	
Y A	<p>* complexe du page 4, 6; procédé schémata 13 *</p> <p>-----</p>	1-7,9,13 12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		21 septembre 2022	Lange, Tim
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			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 904695

FR 2200609

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-13

Complexes de formule (I), (II), (III) ou (IV). Utilisation de tels complexes dans des procédés d'hydrogénation d'esters en alcools. Procédés d'hydrogénation d'esters en alcools les utilisant.

1.1. revendications: 1-8, 12, 13 (toutes en partie)

Complexes de formule (I) et (III), où le bras de ligature en attente du ligand NHC (fragment $-(CR_3R_4)_n-Y-$) représente SR5, PR6R7, OR8, R6 et R7 tels que définis dans la revendication 8, à l'exception de ces groupes formant un groupe $-(CR_3R_4)_n-(N\text{-hétérocycle-})$, le hétérocycle étant pyridyl ou imidazolyl/dihydroimidazolyl". Utilisation de tels complexes dans des procédés d'hydrogénation d'esters en alcools. Procédés d'hydrogénation d'esters en alcools les utilisant.

1.2. revendications: 9 (complètement); 1-8, 12, 13 (en partie)

Complexes de formule (III), où le bras de ligature en attente du ligand NHC (fragment $-(CR_3R_4)_n-Y-$) représente un groupes formant un groupe $-(CR_3R_4)_n-(pyridyl-)$. Utilisation de tels complexes dans des procédés d'hydrogénation d'esters en alcools. Procédés d'hydrogénation d'esters en alcools les utilisant.

1.3. revendications: 11 (complètement); 1-8, 12, 13 (en partie)

Complexes de formule (II), où le bras de ligature en attente du ligand NHC (fragment $-(CR_3R_4)_n-Y-$) représente un groupes formant un groupe $-(CR_3R_4)_n-(imidazolyl/dihydroimidazolyl-)$. Utilisation de tels complexes dans des procédés d'hydrogénation d'esters en alcools. Procédés d'hydrogénation d'esters en alcools les utilisant.

Prière de noter que toutes les inventions mentionnées sous point 1, qui ne sont pas nécessairement liées par un concept inventif commun, ont pu être recherchées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle.

Toutes les inventions ont cependant été recherchées.