



Métathèse des oléfines: du design des complexes à la valorisation de la Biomasse

Marc Mauduit

Equipe Organométalliques : Matériaux et Catalyses (OMC)
UMR CNRS 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Résumé : Parmi les réactions de la catalyse organométallique, la *métathèse d'oléfines* catalysée par des complexes de ruthénium est devenue en quelques décennies une réaction incontournable en chimie de synthèse. Bien que le prix Nobel de Chimie 2005 ait été attribué aux pionniers qui ont participé à l'essor de cette réaction^[1], elle reste encore sous-exploitées au niveau industriel en raison de certains inconvénients qui persistent ; notamment la nécessité d'utiliser des charges catalytiques trop souvent élevées (faibles TON), une consommation excessive de solvants organiques ou encore la présence non négligeable de résidus métalliques dans les produits de réactions.^[2] C'est dans ce contexte que nous avons focalisé nos efforts de recherche sur le design de catalyseurs plus actifs (<50 ppm), stables dans le temps, plus sélectifs, moins polluants et disponibles commercialement, répondant de manière assez pertinente aux exigences requises pour un développement à l'échelle industrielle.^[3] A titre d'illustration, deux applications liées à la valorisation d'oléfines issues de la biomasse seront présentées: i) la transformation des huiles végétales pour la production de lubrifiants et ii) la transformation d'oléfines légères issues des coupes Fischer-Tropsch (Biomass-To-Liquid ou BTL) pour la production de plastifiants.^[4]

Références bibliographiques:

- [1] Nobel lectures 2005: Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3740-3765.
- [2] "Sustainable concepts in olefin metathesis" H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6786-6801;
- [3] a) M. Mauduit, I. Laurent, H. Clavier. *Ruthenium carbene chelate complexes as thermally stable and active catalysts for alkene metathesis*. PCT int. appl., **2008**, WO 2008065187 ; b) M. Mauduit, F. Caijo, C. Crévisy - Novel stable and highly tunable metathesis catalysts - PCT Int. Appl. (2012) WO2012013208
- c) "Aminocarbonyl group containing Hoveyda-Grubbs type complexes : Synthesis and activity in olefin metathesis transformations" D. Rix, F. Caijo, I. Laurent, F. Boeda, H. Clavier, S.P. Nolan, M. Mauduit, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4225-4228.
- d) "Towards long-lifetime metathesis catalysts by tuning the N-heterocycle carbene (NHC) ligand of trifluoroacetamide-activated boomerang Ru-complexes" H. Clavier, F. Caijo, E. Borré, D. Rix, F. Boeda, S.P. Nolan, M. Mauduit, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 25, 4254-4265
- e) "Catalytic Activity Studies of Aminocarbonyl Group Containing Hoveyda-Grubbs Type Complexes for Ten-Membered Lactones: Application to the Syntheses of Herbarumin I and Stagonolide A" D. K. Mohapatra, R. Somaiah, M. M. Rao, F. Caijo, M. Mauduit, J. S. Yadav *Synlett* **2010**, 1223-1226
- f) "Terpenic compounds as a renewable source of raw material for cross-metathesis" E. Borré, T. H. Dinh, F. Caijo, C. Crévisy, M. Mauduit *Synthesis*, **2011**, 2125-2130
- g) "[1,3-bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-2-imidazolindinylidene]dichloro[[2-(1-methylethoxy- \square O)-5[[2,2,2-trifluoroacetyl]amino]phenyl]methylene- \square C]-Ruthenium, (M71-SIPr)" F. Caijo, C. Le Ret, C. Crévisy, M. Mauduit, *e-EROS electronic Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2012**, 1-5
- h) "Screening of a Selection of Commercially Available Homogeneous Ru-Catalysts in Valuable Olefin Metathesis Transformations" F. Caijo, F. Tripoteau, A. Bellec, C. Crévisy, O. Basle, M. Mauduit, O. Briel *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 429-435.
- i) "Synergic Effects Between N-Heterocyclic Carbene and Chelating-Benzylidene-Ether Ligands Towards the Initiation Step of Hoveyda-Grubbs Type Ru-Complexes" D. J. Nelson, P. Queval, M. Rouen, M. Magrez, F. Caijo, E. Borré, I. Laurent, C. Crévisy, O. Baslé, M. Mauduit, J. M. Percy *ACS Catalysis*, **2013**, 3, 259-264
- j) "Multicomponent Synthesis of (a)chiral Unsymmetrical Unsaturated N-Heterocyclic Carbene (U₂-NHC) Precursors; and Their Related Transition-Metal Complexes" P. Queval, C. Cahier, M. Rouen, I. Artur, J.-C. Legeay, L. Falivene, L. Toupet, C. Crévisy, L. Cavallo, O. Baslé, M. Mauduit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14103-14107.
- k) "Cycloalkyl-based unsymmetrical unsaturated (U₂)-NHC ligands : flexibility and dissymmetry in ruthenium-based olefin metathesis" M. Rouen, E. Borré, L. Falivene, L. Toupet, M. Berthod, L. Cavallo, H. Olivier-Bourbigou, M. Mauduit *Dalton Trans*, **2014**, 43, DOI: 10.1039/c4dt00142g
- [4] M. Mauduit, M. Rouen, M. Berthod, H. Olivier-Bourbigou - Procédé de métathèse issues de coupes Fischer-Tropsch utilisant un complexe du ruthénium comportant un diaminocarbène N-hétérocyclique dissymétrique - Fr Demande (2013)