

---

## Mémoire, Partim A, COLLÉGIALITÉ

**Auteur** : p200163

**Promoteur(s)** : Delaude, Lionel

**Faculté** : Faculté des Sciences

**Diplôme** : Master en sciences chimiques, à finalité spécialisée

**Année académique** : 2020-2021

**URI/URL** : <http://hdl.handle.net/2268.2/17986>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

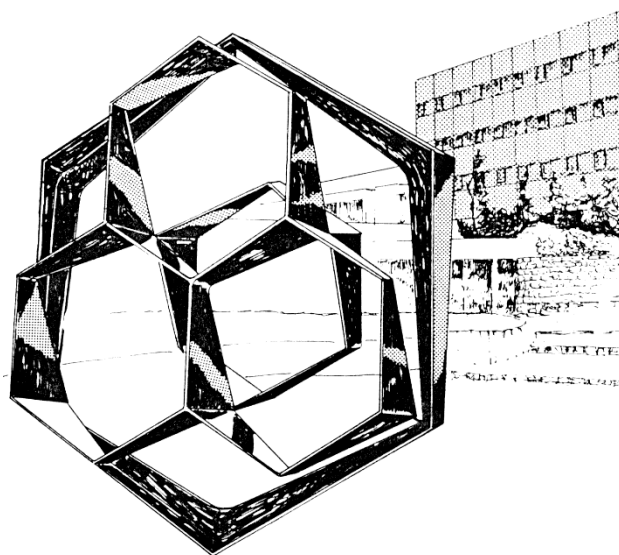
*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---

**FACULTE DES SCIENCES  
Département de Chimie**

**Laboratoire de chimie organométallique et de catalyse homogène  
Prof. Lionel Delaude**

**Evaluation catalytique de complexes de ruthénium porteurs  
de ligands dithiocarboxylate d'azolium et dithiocarbamate**



Année académique 2021-2022

Dissertation présentée par  
Jérôme Dupont  
en vue de l'obtention du diplôme de  
Master en Sciences Chimiques

## Remerciements

Je voudrais d'abord remercier le professeur Lionel Delaude pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de chimie organométallique et de catalyse homogène. Ses conseils auront été très utiles et son aide pour les besoins matériels des analyses aura été indispensable.

Je voudrais aussi remercier le doctorant Mohammed Zain Aldin pour m'avoir encadré durant ce mémoire et m'avoir donné une ligne directrice, même quand sa vie privée le nécessitait.

Je tiens à remercier le Professeur Christian Damblon ainsi que les Docteurs Nedra Touj et Anthony Maho d'avoir accepté de faire partie de mon jury de mémoire.

Je tiens aussi à remercier les chercheurs du laboratoire les doctorants Nedra Touj et François Mazars ainsi que Rachel Chenoy en mémoire avec moi pour leur aide, leurs conseils et leur assistance quand j'en avais besoin.

Je voudrais aussi remercier l'assistante Paulina Chròscinska qui aura travaillé avec le doctorant Mohammed Zain Aldin à la préparation en grande quantité des catalyseurs **1 à 6** ainsi que leur caractérisation.

Je remercie aussi l'assistante Evelyne Kleinen qui m'aura assisté dans les différentes réactions avec le catalyseur **7** durant la deuxième partie de mon mémoire.

Je voudrais finalement remercier ma famille pour m'avoir soutenu durant ces années à l'université et particulièrement durant les dernières.

## Table des matières

1. Introduction.....	6
1.1. Le Ruthénium.....	6
1.2. Les caractéristiques d'un catalyseur.....	6
1.3. Les carbènes N-hétérocycliques.....	6
1.3.1. Les carbènes et les catalyseurs de Grubbs [4].....	6
1.3.2. Les NHCs.....	8
1.4. La synthèse des NHCs.....	9
1.5. Les NHCs utilisés dans ce mémoire.....	9
1.6. Les dithiocarboxylates d'imidazolium (NHC·CS <sub>2</sub> ) [7]-[8]-[9].....	12
1.7. Les dithiocarbamates.....	14
1.8. Les xanthates.....	15
1.9. Les phosphines.....	15
1.9.1. La triphénylphosphine (PPh <sub>3</sub> ).....	15
1.9.2. La 1,1-Bis(diphénylphosphino)méthane (dppm).....	15
1.10. Les complexes de ruthénium.....	16
1.10.1. Les complexes ruthéniés avec des NHCs en ligands.....	18
1.10.2 Les complexes de ruthénium avec dppm.....	21
2. Objectifs de ce mémoire.....	23
3. Matériel et méthodes.....	24
3.1. Méthodes de synthèse.....	24
3.1.1. Synthèse des complexes.....	24
3.1.1.1. Complexes 1 à 6.....	24
3.1.1.2. Complexe 7.....	25
3.2. Méthodes de catalyse.....	25
3.2.1. Synthèse d'ester d'énol [13].....	25
3.2.1.1. Principe de l'application.....	25

3.2.1.2. Mode opératoire.....	25
3.2.2. Cyclopropanation <b>[13]</b> .....	27
3.2.2.1. Principe de l'application.....	27
3.2.2.2. Mode opératoire.....	27
3.2.3. Atom Transfer Radical Addition (ATRA) de MMA <b>[13]</b> .....	28
3.2.3.1. Principe de l'application.....	28
3.2.3.2. Mode opératoire.....	29
3.2.4. N-alkylation d'amine avec un alcool primaire.....	29
3.2.4.1. Principe de l'application.....	29
3.2.4.2. Mode opératoire.....	29
3.2.4.2.1. Mode opératoire avec les catalyseurs <b>1 à 6</b> .....	30
3.2.4.2.2. Mode opératoire avec le catalyseur <b>7</b> .....	30
3.3. Méthodes d'analyse.....	30
3.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	30
<b>4. Résultats et discussion.....</b>	<b>34</b>
4.1. Applications catalytiques des complexes $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{N}\cdot\text{CS}_2)(\text{NHC}\cdot\text{CS}_2)_2]\text{Cl}$ .....	34
4.1.1. Synthèse d'ester d'énol.....	34
4.1.1.1. Expériences standards.....	34
4.1.1.2. Expériences où le temps de chauffage varie.....	35
4.1.1.3. Expériences où la température varie.....	37
4.1.2. Cyclopropanation.....	39
4.1.3. ATRA de MMA.....	40
4.1.4. N-alkylation d'amine avec un alcool primaire.....	41
4.1.4.1. Cas où la base est de l'hydrure de sodium NaH.....	41
4.1.4.2. Cas où la base est du <i>tert</i> -butanolate de potassium <i>t</i> -BuOK.....	43
4.1.4.3. Cas où la base est du <i>tert</i> -butanolate de potassium <i>t</i> -BuOK + PPh <sub>3</sub> .....	45
4.1.4.4. Réactions avec le catalyseur <b>7</b> .....	47
4.1.4.4.1. N-alkylation d'aniline par de l'acide benzoïque à différentes concentrations de base.....	47
4.1.4.4.2. N-alkylation de benzylamine par de l'acide benzoïque avec et sans catalyseur.....	50

4.1.4.4.3. N-alkylation de benzylamine par de l'acide benzoïque avec différentes bases.....	52
4.1.4.4.4. N-alkylation de différentes amines par différents alcools avec t-BuOK en base.....	54
<b>5. Conclusion et perspectives.....</b>	<b>61</b>
<b>6. Bibliographie.....</b>	<b>62</b>
<b>7. Annexe.....</b>	<b>64</b>
7.1. Photos de la Synthèse d'ester d'énol.....	64
7.1.1. Réactions avec le catalyseur Ru <b>1</b> .....	65
7.1.2. Réactions avec le catalyseur Ru <b>2</b> .....	66
7.1.3. Réactions avec le catalyseur Ru <b>3</b> .....	67
7.1.4. Réactions avec le catalyseur Ru <b>5</b> .....	68
7.1.5. Réactions avec le catalyseur Ru <b>6</b> .....	70
7.2. Photos de la cyclopropanation.....	71
7.3. Photos de l'Atom Transfer Radical Addition (ATRA) de MMA.....	73
7.4. Photos de la N-alkylation d'amine avec un alcool primaire.....	74
7.4.1. Cas avec NaH comme base.....	74
7.4.2. Cas avec t-BuOK comme base.....	76
7.4.3. Cas avec t-BuOK comme base + PPh <sub>3</sub> .....	76
7.4.4. Réactions avec le catalyseur [Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dppm)] ( le catalyseur 7) à différentes concentrations de base (t-BuOK).....	77
7.4.5. Réactions avec [Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dppm)] (7) avec différentes bases et procédures.....	78
7.5. Tableaux de composés et images des résultats GC de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire où on change les réactifs.....	78
7.6. Photos des Applications Biologiques.....	116
7.7. Photos d'autres matériels de laboratoire.....	116
7.8. Photos des conséquences des explosions des tubes d'analyse.....	117
7.9. Photos des complexes envisagés dans les perspectives.....	118

## **1. Introduction**

### **1.1. Le Ruthénium**

Le ruthénium (symbole Ru) est un métal de transition de configuration électronique  $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$  ( $d^8$ ) dont les états d'oxydation sont compris entre -II et +VIII [1], ce qui lui confère une grande versatilité. Ce métal est capable de partager ses électrons de valence avec des ligands. Sous ses formes oxydées +II et +III, notamment, il est capable de former des complexes hexacoordonnés de géométrie octaédrique. Dans le cadre de ce mémoire, nous utiliserons du Ru(II) de configuration électronique  $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ . Le métal ayant 6 électrons, il faut donc encore 12 électrons pour avoir une couche électronique pleine avec 18 électrons. Ces 12 électrons seront ajoutés par les ligands qui se coordonneront au Ru, ici des atomes de soufre, avec 6 paires de 2 électrons.

Beaucoup de métaux ont reçu de l'attention dans le cadre de la recherche clinique contre le cancer pour leurs propriétés thérapeutiques [2]. Le ruthénium est l'un des métaux dont le potentiel en tant qu'agent anticancéreux a été le plus étudié. L'un des grands axes de recherche dans ce domaine est l'application de complexes « Ru(II) – arène » en raison de leur haute sélectivité, faible toxicité et potentielle synergie en combinaison avec des ligands bioactifs tels que les dithiocarbamates. Il n'y a toutefois pas qu'en biologie que des complexes de ruthénium ont des applications. Un domaine où ce genre de complexes est assez utile est la catalyse homogène [3]. Des complexes à base de ruthénium sont notamment utilisés pour promouvoir la métathèse des oléfines.

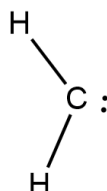
### **1.2. Les caractéristiques d'un catalyseur**

Un catalyseur est un composé qui va accélérer la vitesse d'une réaction en réduisant sa barrière d'activation sans être consommé par cette réaction car ce n'est pas un réactif. De plus, le catalyseur influence uniquement la cinétique de la réaction, il ne va pas rendre magiquement permise une réaction qui ne l'est pas thermodynamiquement.

### **1.3. Les carbènes N-hétérocycliques**

#### **1.3.1. Les carbènes et les catalyseurs de Grubbs [4]**

Un carbène est une molécule possédant un atome de carbone neutre divalent et deux électrons de valence qui ne sont pas partagés.



*Figure 1 : La molécule de méthylène, le carbène le plus simple.*

Il y a eu beaucoup de synthèses utilisant des carbènes en chimie organométallique. Ici, on s'intéresse aux complexes de ruthénium associé à des carbènes synthétisés par R. H. Grubbs. Le principe est que plus le complexe a des ligands anioniques électroattracteurs (par

exemple Cl<sup>-</sup>), plus son activité catalytique est élevée s'il est assisté par d'autres ligands très donneurs. Cela rend ces complexes très actifs en métathèse notamment. Ainsi en 1995, Grubbs rapporte la synthèse du complexe RuCl<sub>2</sub>(=CHPh)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aussi appelé le « catalyseur de première génération de Grubbs », un catalyseur assez facile à synthétiser et très actif.

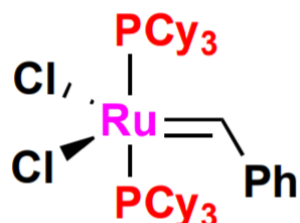


Figure 2 : Catalyseur de première génération de Grubbs.

Après différentes recherches et expériences, il fut mis en évidence qu'en remplaçant une phosphine par un carbène N-hétérocyclique (voir partie 1.3.2 ci-dessous), on pouvait améliorer les propriétés catalytiques du catalyseur de Grubbs car les NHCs sont de meilleurs  $\sigma$ -donneurs que les phosphines et forment des liaisons plus fortes avec les métaux. Ainsi fut synthétisé une version plus puissante du catalyseur de première génération de Grubbs, le « catalyseur de seconde génération de Grubbs ». Deux versions du catalyseur sont synthétisées, une où le NHC est appelé « IMes » et une autre plus performante où le NHC est appelé « SIMes » (différences expliquées plus en détail dans les parties 1.3.2 et 1.5).

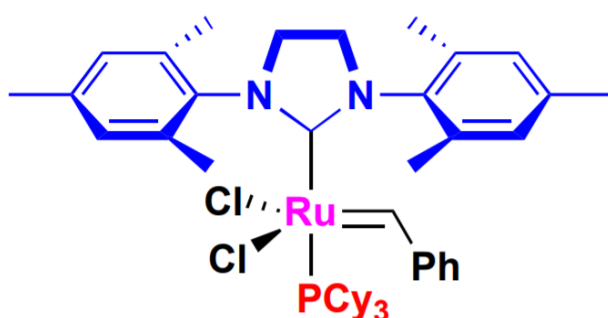


Figure 3 : Catalyseur de seconde génération de Grubbs ( NHC = SIMes, en bleu).

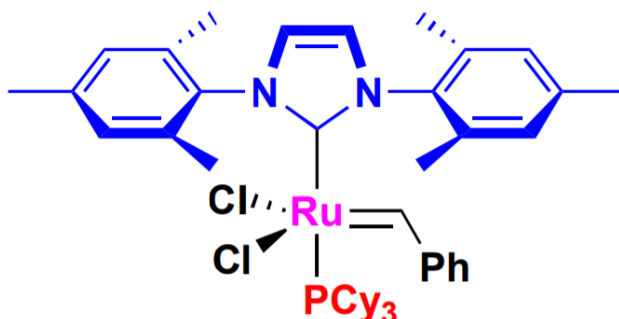


Figure 4 : Catalyseur de Grubbs avec IMes moins performant que celui de seconde génération.



### 1.3.2. Les NHCs

Les carbènes N-hétérocycliques sont des dérivés du carbone divalent possédant quatre électrons de valence et faisant partie d'un hétérocycle azoté. Ils sont souvent désignés par leur acronyme anglais NHC (pour N-Heterocyclic Carbene). Nous nous limiterons ici au cas d'hétérocycles à cinq chaînons comportant deux atomes d'azote. Deux des électrons de valence du carbène participent aux liaisons avec les deux azotes du cycle et les deux autres forment une paire libre non liante. Le reste du cycle est constitué de deux carbones liés entre eux et chacun est lié à un des azotes. Les deux carbones voisins ont soit une liaison simple (forme saturée) ce qui fait de l'hétérocycle un dérivé de l'imidazoline, soit une liaison double (forme insaturée), ce qui en fait un dérivé de l'imidazole.

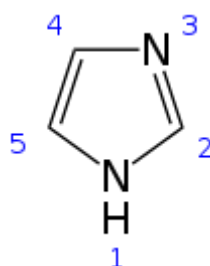


Figure 5 : Structure de l'imidazole où l'atome 2 est le carbone qui possède la paire libre dans le cas des NHCs.

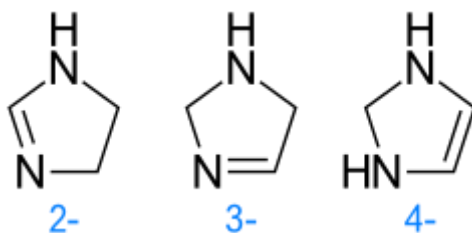


Figure 6 : Isomères de l'imidazoline, celui utilisé pour les NHCs de ce mémoire est à gauche : la 2-imidazoline.

La paire non liante rend le carbone qui la porte très réactionnel mais elle sera stabilisée par les atomes d'azote voisins, donnant ainsi lieu à des formes de résonance, comme montré dans la Figure 7 ci-dessous. Le carbène possède aussi une orbitale p vacante dans laquelle les deux azotes voisins peuvent partager leurs électrons par un effet  $\sigma$ -donneur.

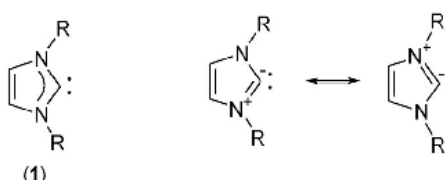


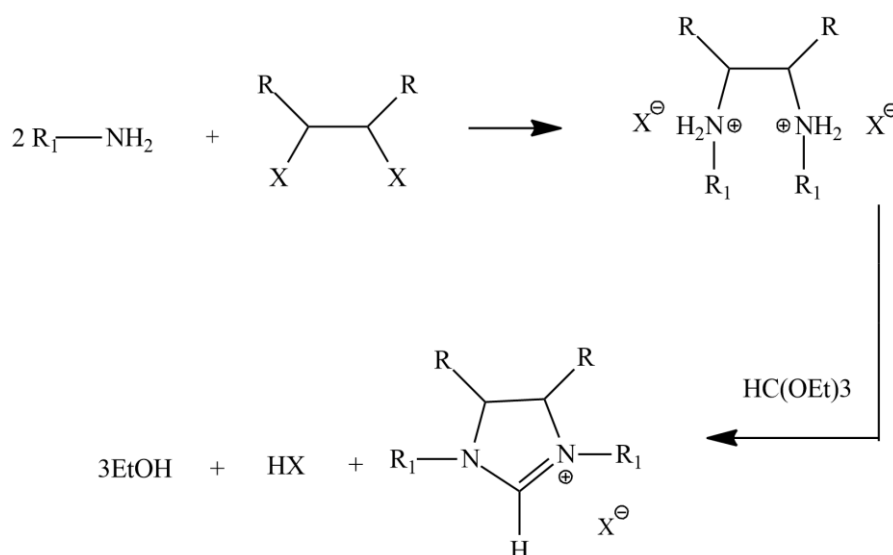
Figure 7 : Les différentes formes de résonance des carbènes NHCs.

La paire non liante des NHCs est utile en chimie organométallique car elle peut être partagée avec beaucoup de métaux de transition tels que le ruthénium ou le cuivre [5]. Cela fait des NHCs des ligands neutres donneurs de 2 électrons pouvant former des complexes très

stables avec les métaux de transition. On est donc en présence de ligands avec un effet donneur très fort et très homogène. La différence entre les NHCs utilisés dans ce mémoire est liée à la nature de l'hétérocycle mais aussi aux substituants R sur les azotes de l'hétérocycle qui ne sont pas directement en contact avec le centre carbénique, ce qui rend leur influence électronique extrêmement faible, voire nulle mais leurs propriétés stériques influenceront la catalyse des réactions.

#### 1.4. La synthèse des NHCs

Malgré le fait qu'ils permettent de former des complexes très stables, les NHCs sont des composés d'une grande instabilité les rendant réactionnels à l'air et en présence d'humidité. Cela a pour effet de les dégrader assez rapidement et rend nécessaire de les conserver sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Un processus de synthèse des NHCs est présenté en *Figure 8* ci-dessous.



*Figure 8 : Schéma de synthèse le plus simple d'un NHC [6].*

Il consiste à faire réagir une amine primaire avec un dérivé du dibromoéthane. Pour les NHCs de ce mémoire, Les groupements R sont des hydrogènes → R = H. Pour les groupements R<sub>1</sub>, dans le cas de ce mémoire ça variera entre 4 groupements différents qui seront présentés plus en détail dans la partie 1.6. On cyclise alors l'intermédiaire obtenu avec de l'orthoformate de triéthyle pour donner un sel d'ammonium. Ce sel est déprotoné par une base forte pour former le NHC attendu [6]. Les NHCs étant très instables à l'air, cette réaction est généralement effectuée *in situ* sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) juste avant leur emploi. Cette synthèse n'est pas la seule envisageable mais c'est la plus simple.

#### 1.5. Les NHCs utilisés dans ce mémoire

Plusieurs types de NHCs ont été utilisés pour les synthèses de complexes et leurs applications. Ces NHCs sont distinguables selon deux critères :

- La double liaison entre les deux carbones adjacents sur l'hétérocycle. Sur l'hétérocycle, on peut se retrouver soit avec un dérivé de l'imidazole, un hétérocycle possédant deux liaisons

doubles dont une sur un des azotes, soit avec un dérivé de l'imidazoline, un hétérocycle possédant une liaison double liée à un des azotes comme ça a été expliqué dans la partie 1.4. On désigne les dérivés de l'imidazole par l'abréviation conventionnelle « I » pour « Imidazole » et les dérivés de l'imidazoline par l'abréviation conventionnelle « SI » pour « Saturated Imidazole ».

- Les substituants « R » sur les azotes de l'hétérocycle. Il y en a deux par NHC (un sur chaque atome d'azote) pour quatre différents substituants, notables eux aussi avec une abréviation. On trouve notamment « Mes » qui renvoie à un groupe « Mésityle », le groupe « Dip » qui renvoie à un groupe « 2,6-diisopropylphényle », « Cy » qui renvoie à un groupe « Cyclohexyle » ou encore « Bn » qui renvoie à un groupe « Benzyle ». Examinons ces 4 substituants « R » un à un :

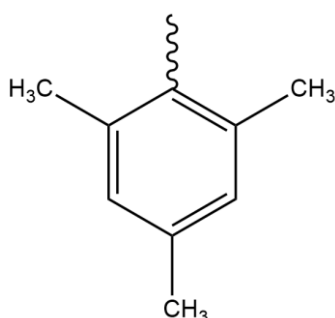


Figure 9 : Structure du substituant mésityle.

Le substituant mésityle, dérivé du mésitylène, est constitué d'un cycle aromatique à six carbones avec trois substituants méthyles distribués symétriquement autour du cycle. Ce groupement aryle de formule  $-C_6H_2(CH_3)_3$  ou plus simplement  $-C_6H_2(Me)_3$  est relativement volumineux et rigide.

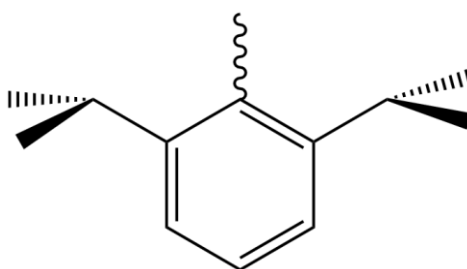


Figure 10 : Structure du substituant 2,6-diisopropylphényle.

Le substituant 2,6-diisopropylphényle est constitué d'un cycle aromatique à six carbones avec deux substituants diisopropyles situés de part et d'autre de la liaison avec le composé dont il est le substituant. Ce composé de formule  $-C_6H_3(CH(CH_3)_2)_2$  ou plus simplement  $-C_6H_3(iPr)_2$  est encore plus volumineux que le mésityle en raison du plus grand encombrement de ses isopropyles par rapport aux méthyles du substituant mésityle.



Figure 11 : Structure du substituant cyclohexyle en conformation chaise orienté vers la droite ou la gauche.

Le substituant cyclohexyle est constitué d'un cycle aliphatique à six carbones. Ce radical de formule  $C_6H_{11}$  est moins volumineux que les deux précédents. Il y aura donc moins de gênes stériques avec lui. Ceci est dû au fait que le cycle n'est pas aromatique mais aliphatique, ce qui le rend plus flexible et qu'il ne porte pas de groupes alkyles. De par sa nature aliphatique et non plus aromatique, le Cy pourra aussi conduire à des différences de réactivité chimique par rapport à Mes et Dip.

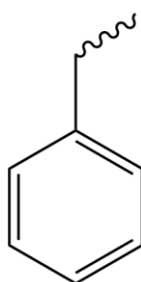
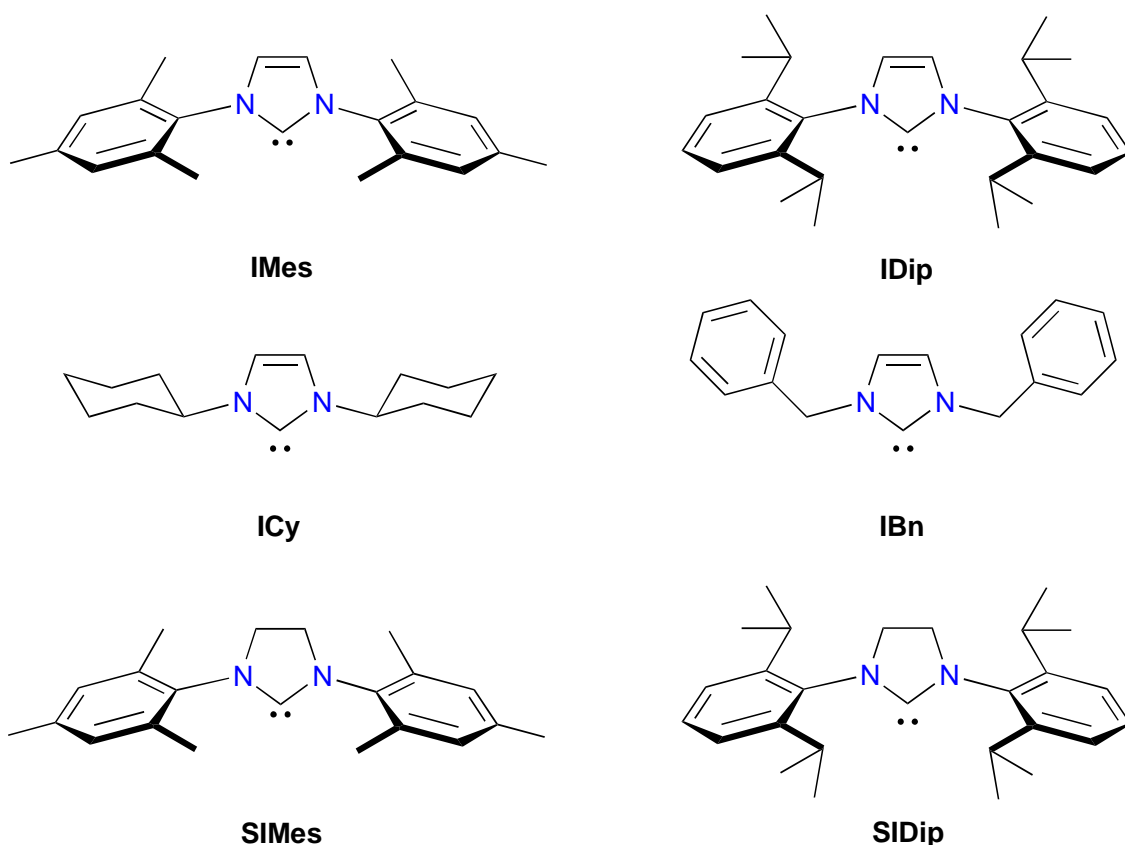


Figure 12 : Structure du substituant benzyle.

Nous terminerons avec le substituant benzyle qui est constitué d'un cycle aromatique à six carbones liés à un méthylène. De formule  $C_6H_5-CH_2-$  ou plus simplement  $PhCH_2-$ , ce substituant combine certaines propriétés des trois précédents. Comme Mes et Dip, il comporte un cycle aromatique rigide mais comme le cyclohexyle, il est lié à l'hétérocycle par un carbone aliphatique. Si ce détail influe la réactivité de certaines réactions, on devrait observer le même comportement de la part de ICy et IBn.

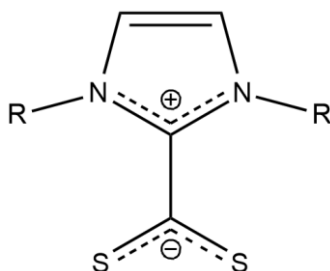
Cela nous fait un total de six ligands de type NHC pouvant conduire à six composés différents au sein d'une même famille de complexes de ruthénium. Une représentation de ces six ligands NHCs se trouve à la Figure 13.



*Figure 13 : Structures des différents NHCs utilisés dans ce travail avec leurs acronymes.*

### **1.6. Les dithiocarboxylates d'imidazolium (NHC·CS<sub>2</sub>) [7]-[8]-[9]**

Les dithiocarboxylates d'imidazolium sont des zwitterions formés par addition de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) à un carbène N-hétérocyclique. Ces composés très stables peuvent se coordonner aux métaux de transition par leurs deux atomes de soufre [5]. Ils peuvent exister à la fois sous forme de zwitterions dont la charge positive est répartie du côté N-C-N et la charge négative du côté S-C-S et sous forme neutre [10].



*Figure 14 : Structure d'un liqand NHC·CS<sub>2</sub> avec un hétérocycle dérivé de l'imidazole.*

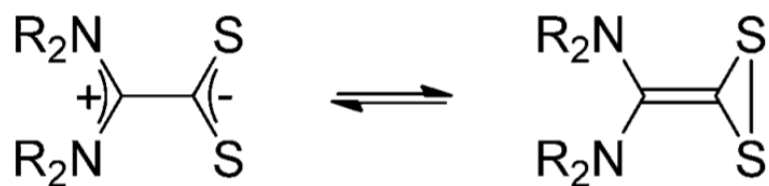


Figure 15 : Résonance entre la forme zwitterionique et la forme neutre des adduits NHC·CS<sub>2</sub> [10].

Les zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> sont plus stables que les composés analogues obtenus avec d'autres hétéroallènes X=C=Y tels que l'oxysulfure de carbone (COS) ou le l'isothiocyanate de phényle (PhNCS) [11]. De plus, les deux atomes de soufre du groupe dithiocarboxylate peuvent donner lieu à plusieurs modes de coordination et forment des liaisons fortes avec la plupart des métaux de transition.

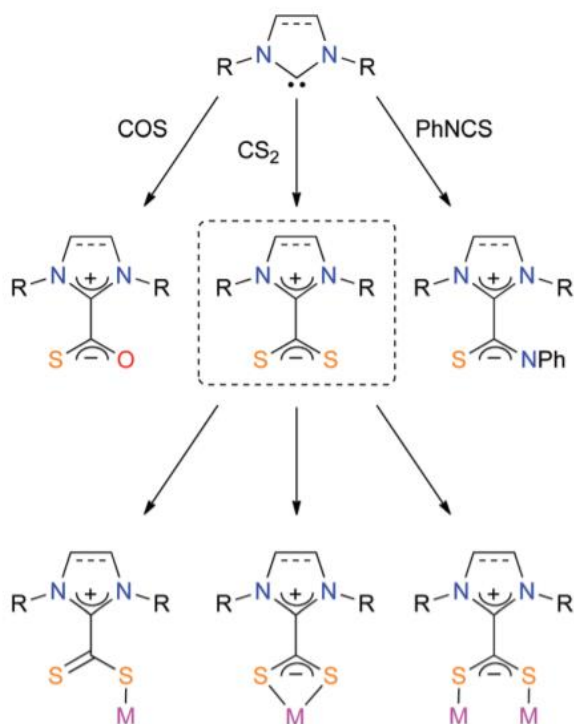
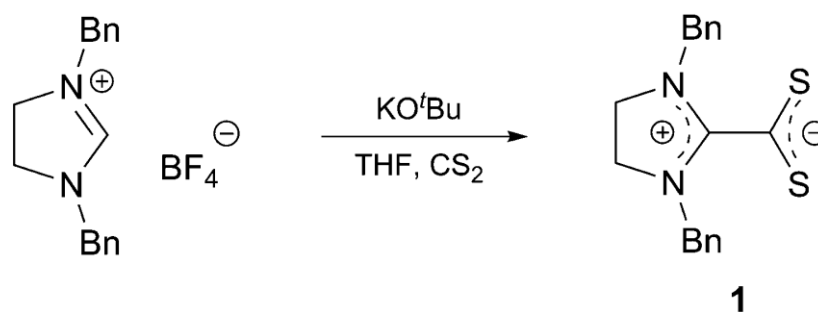


Figure 16 : Exemples d'analogues des ligands NHC·CS<sub>2</sub> ainsi que les différents modes de coordinations de ces ligands [7].

On voit dans la figure ci-dessus les différents modes de coordination du ligand sur le métal. Un point intéressant est la variation de l'angle S-C-S. Si les deux soufres se coordonnent au même métal, cet angle est restreint à une valeur plus faible que sous forme libre. Par contre, quand chaque soufre est coordonné à un métal différent, donc quand le ligand sert de pont entre deux métaux, l'angle entre les deux soufres n'a pas de grosse restriction et possède une valeur identique à la valeur d'angle du ligand libre. Il est aussi possible que le ligand soit monodenté (en bas à gauche de la [Figure 16](#)).

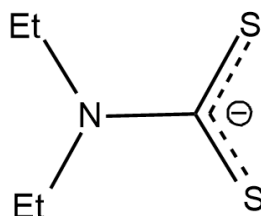


*Figure 17 : Synthèse d'un ligand NHC-CS<sub>2</sub>, où le R = Bn.*

Pour la synthèse de dithiocarboxylate de 1,3-dibenzylimidazolium (SiBn-CS<sub>2</sub>), on prend le produit obtenu dans la [Figure 8](#) et on le déprotone avec une base forte (ici KO<sup>t</sup>Bu, le *tert*-butanolate de potassium) comme cela a été vu dans la partie 1.5. Cette partie 1.5 a aussi expliqué qu'en raison de l'instabilité des NHCs, cette réaction doit se faire *in situ* sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) juste avant emploi. Cet emploi est ici de réagir avec le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) dans du THF pour donner un dithiocarboxylate d'imidazolium (NHC-CS<sub>2</sub>).

### 1.7. Les dithiocarbamates

Un dithiocarbamate est un analogue soufré du carbamate, un groupe fonctionnel de la chimie organique caractérisé par un groupe amine secondaire « -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> » lié à un groupe carboxylate. Le carbamate est donc un groupe du type R<sub>2</sub>R<sub>1</sub>N(C=O)-OR<sub>3</sub> tandis que le dithiocarbamate est un groupe du type R<sub>2</sub>R<sub>1</sub>N(C=S)-SR<sub>3</sub>. Dans le cadre de ce mémoire, le dithiocarbamate utilisé est du dithiocarbamate d'éthyle qui va servir de ligand. Dans ce cas, les groupes « R<sub>1</sub> » et « R<sub>2</sub> », sont deux groupes éthyle (Et), « R<sub>3</sub> » n'est pas là et les soufres chargés vont se coordonner au métal.

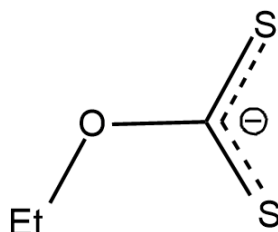


*Figure 18 : Structure du ligand dithiocarbamate utilisé durant ce mémoire.*

Les dithiocarbamates sont utilisés en biologie en tant qu'agents antifongiques, antibactériens et antitumoraux [2]. Liés à un métal, ils agissent en tant que ligands biologiquement actifs et peuvent influencer sur les propriétés des complexes obtenus. Certains effets sont notamment une amélioration de la solubilité des complexes en milieu aqueux et une augmentation des propriétés de ciblage des cancers. En plus, les composés avec un groupe CS<sub>2</sub><sup>-</sup> dans leur structure peuvent former des liaisons fortes avec les métaux de transition. C'est très intéressant en biochimie car ce genre de composés soufrés entoure les métaux des métalloprotéines avec leurs soufres [12]. Ça arrive souvent quand ces métaux sont par exemple du fer (Fe) ou du molybdène (Mo).

## 1.8. Les xanthates

Un xanthate ou dithiocarbonate est un anion dithiocarbonate *O*-alkyle (ou *O*-aryle), un composé de formule chimique « R-O-CS<sub>2</sub><sup>-</sup> ». Dans le cadre de ce mémoire, le groupe « R » (l'alkyle du *o*-alkyle) est un groupe éthyle « Et ». Le *O*-alkyle/*O*-aryle est donc un *O*-éthyle. On a donc un xanthate « Et-O-CS<sub>2</sub><sup>-</sup> ». Ce type d'anion peut se coordonner à un métal par ses atomes de soufre comme les zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> et les dithiocarbamates.



*Figure 19 : Structure du ligand xanthate utilisé durant ce mémoire.*

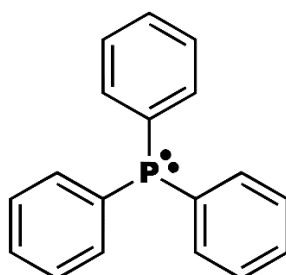
Les xanthates ont eu différentes applications au fil des années [13], par exemple dans l'exploitation minière et la métallurgie des sulfures de métaux non-ferreux. Ils ont aussi des applications comme précurseurs de radicaux libres en synthèse organique et comme réactifs en chimie analytique. En catalyse homogène, par contre, les xanthates ont rarement été utilisés comme ligand. Expérimenter avec eux peut donc être intéressant.

## 1.9. Les phosphines

Les phosphines PR<sub>3</sub> sont de bons ligands donneurs et en modifiant leur groupes R, elles offrent une grande versatilité dans le choix des facteurs stériques et électroniques [4].

### 1.9.1. La triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>)

La triphénylphosphine de formule moléculaire C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>P et de masse molaire 262.29 g/mol est un donneur neutre de 2 e<sup>-</sup>. Elle servira de catalyseur dans une réaction de ce mémoire (voir l'ATRA plus loin). L'explication de ce comportement n'étant, au moment de l'écriture de ce mémoire, pas connue.

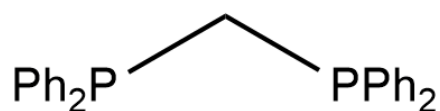


*Figure 20 : Structure de la triphénylphosphine.*

### 1.9.2. Le 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm)

Le 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane est une phosphine bidentée servant de ligand chélatant de formule moléculaire C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>P<sub>2</sub> et de masse molaire 384,399 g/mol.

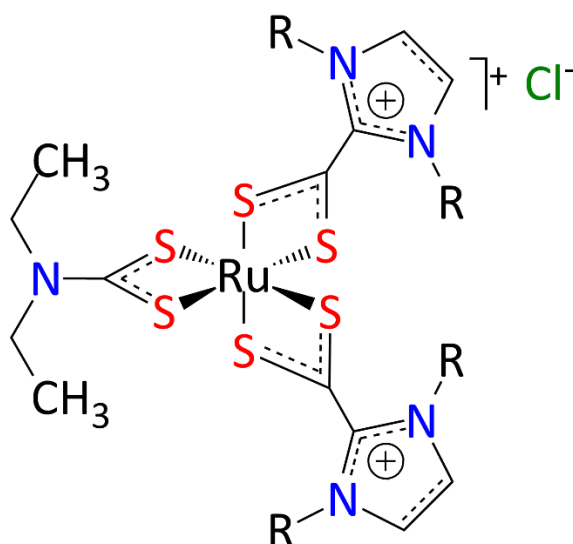




*Figure 21 : Structure du dppm.*

### 1.10. Les complexes de ruthénium

Après avoir discuté de tous leurs constituants, il est temps de parler des différents complexes de ruthénium qui ont été synthétisés et testés dans le cadre de ce mémoire. Ce sont des complexes monométalliques de formule générique  $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})_2]\text{Cl}$  possédant deux ligands  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  et un ligand dithiocarbamate d'éthyle  $\text{Et}_2\text{NCS}_2$  ou de formule générique  $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NEt}_2)_2(\text{dppm})]$  possédant deux ligands  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  et un ligand 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane. Leurs propriétés vont varier en fonction de la nature des substituants R et du degré de saturation de l'hétérocycle du NHC.



*Figure 22 : Structure des complexes  $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})_2]\text{Cl}$  utilisés dans ce mémoire.*

Les complexes  $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})_2]\text{Cl}$  ont une géométrie octaédrique déformée autour du ruthénium. Ils sont synthétisés en deux étapes (dont les modes opératoires seront donnés dans la partie **3.1.1**) à partir du complexe bimétallique  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$  qui est d'abord converti en un intermédiaire monométallique avec le dithiocarbamate d'éthyle avant de réagir avec un zwitterion  $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$  au cours d'une deuxième étape.

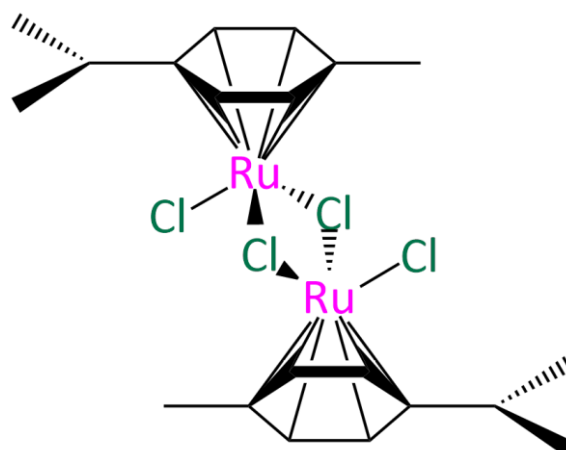


Figure 23 : Structure du dimère  $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$ .

On voit dans la figure ci-dessus le dimère commercial qui sert de point de départ à notre synthèse et à d'autres complexes du même genre [14]. C'est une source de ruthénium très utilisée en chimie organométallique. L'arène est du *para*-cymène et l'halogène du chlore. Ce complexe est à l'origine de tous les catalyseurs utilisés dans ce mémoire. En raison de sa nature bimétallique, on en met 0,5 équivalent par rapport au deuxième réactif, le diéthyl-dithiocarbamate de sodium trihydraté. La réaction conduit au clivage des ponts  $\mu$ -chloro du dimère et donne le complexe intermédiaire monométallique  $[RuCl(S_2CNEt_2)(p\text{-cymène})]$ . Ce complexe a été identifié et caractérisé.

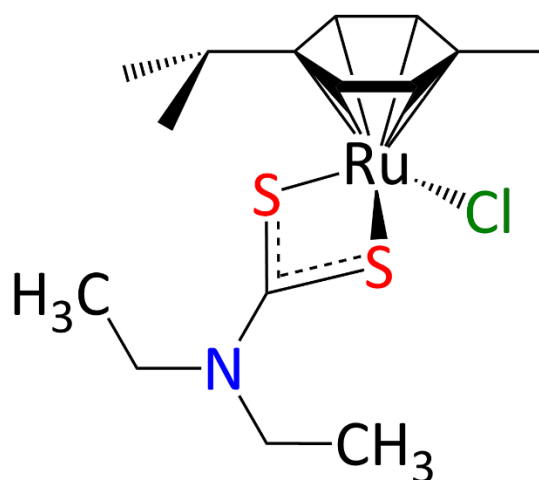


Figure 24 : Structure de l'intermédiaire dans la synthèse des catalyseurs Ru.

Des complexes de ruthénium avec des ligands 1,1-dithiolates ont souvent présentés de bonnes activités catalytiques lorsqu'ils sont combinés avec des arènes [15]. Le *para*-cymène et le dernier chlore seront toutefois remplacés par les quatre soufres des deux ligands NHC $\cdot$ CS<sub>2</sub> lors de la deuxième étape qui donnera les six complexes  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C\cdot NHC)_2]Cl$  voulus.

Pour le catalyseur avec dppm, on mélange aussi 0,5 équivalent du complexe de départ avec les ligands pour former un ensemble de complexes liés ensemble par des ponts di-phosphine [16].

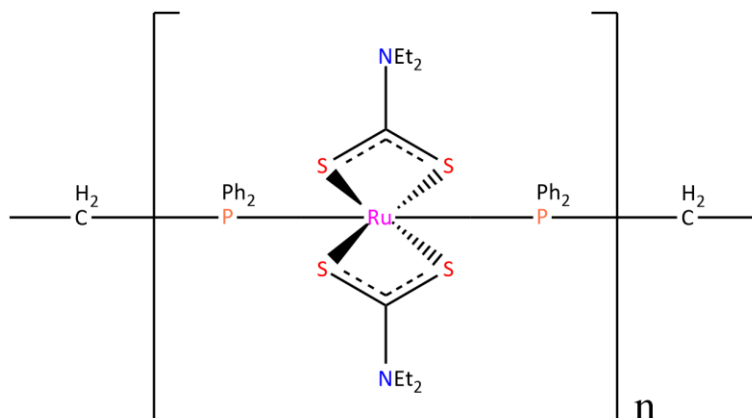


Figure 25 : Illustration de l'ensemble de complexes reliés.

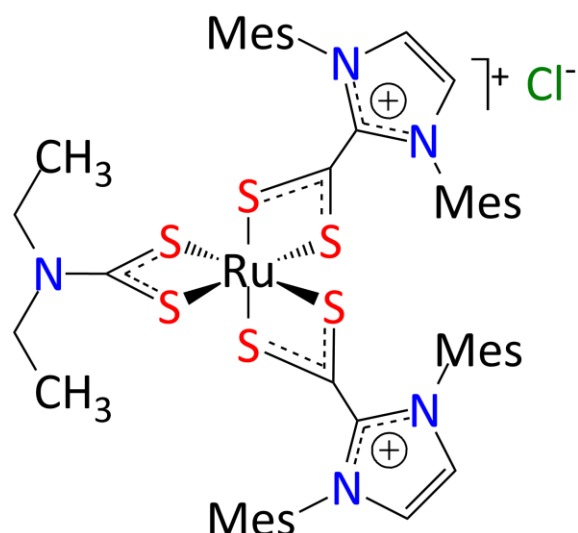
Ici, « n » dépend des conditions expérimentales comme la quantité de complexe de départ ajoutée. De manière générale, chauffer progressivement ces complexes vers 130 °C nous a permis d'obtenir le catalyseur Ru avec dppm (par la suite nommé **7**) [16].

### 1.10.1. Les complexes de ruthénium avec des ligands NHC·CS<sub>2</sub>

Voici une table des six complexes de ruthénium avec leurs formules chimiques détaillées et abrégées et leurs masses molaires. Nous allons les passer en revue un par un.

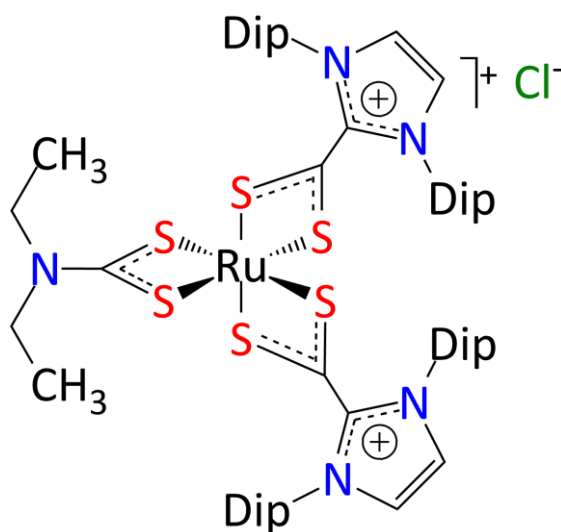
$[\text{Ru}(\text{XN20})(\text{S}_2\text{C}.\text{IMes})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}.\text{IMes})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$ CF: $[\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ EM(+1): 1010.20600 MW(g/mol): 1045.17		$[\text{Ru}(\text{XN20})(\text{S}_2\text{C}.\text{SIMes})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}.\text{SIMes})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$ CF: $[\text{C}_{49}\text{H}_{62}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ EM(+1): 1014.23730 MW(g/mol): 1049.95	
$[\text{Ru}(\text{XN20})(\text{S}_2\text{C}.\text{IDip})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}.\text{IDip})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$ CF: $[\text{C}_{61}\text{H}_{82}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ EM(+1): 1178.39380 MW(g/mol): 1214.24		$[\text{Ru}(\text{XN20})(\text{S}_2\text{C}.\text{SIDip})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}.\text{SIDip})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$ CF: $[\text{C}_{61}\text{H}_{86}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ EM(+1): 1182.42510 MW(g/mol): 1218.27	
$[\text{Ru}(\text{XN20})(\text{S}_2\text{C}.\text{ICy})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}.\text{ICy})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$ CF: $[\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ EM(+1): 866.20600 MW(g/mol): 901.79		$[\text{Ru}(\text{XN20})(\text{S}_2\text{C}.\text{IBn})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}.\text{IBn})_2]\text{Cl}$ $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$ CF: $[\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ EM(+1): 898.08080 MW(g/mol): 933.70	

Table 1 : Liste des  $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C}.\text{NHC})_2]\text{Cl}$  utilisés dans ce travail.



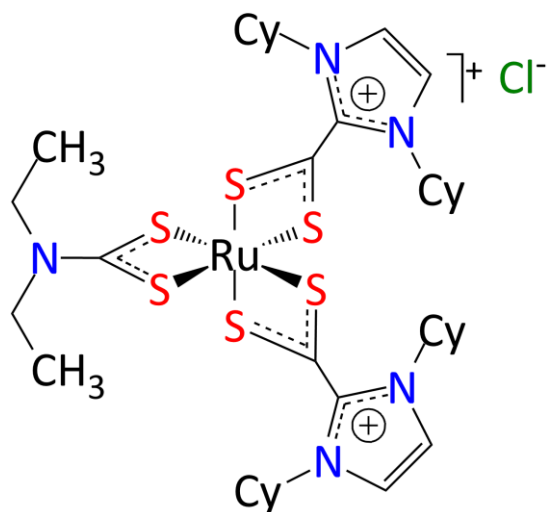
*Figure 26 : Structure du catalyseur avec IMes comme substituant sur le NHC.*

On commence par le complexe dont les substituants R sont des mésityle (Mes) sur un NHC dérivé de l'imidazole. Ce catalyseur sera par la suite considéré comme le catalyseur Ru **1** ou tout simplement **1**. De formule chimique  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$  ou  $[\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ , sa masse molaire est de 1045,17 g/mol et 5  $\mu\text{mol}$  de ce catalyseur (la quantité de catalyseur souvent utilisée pour nos expériences) pèsent 5,2 mg.



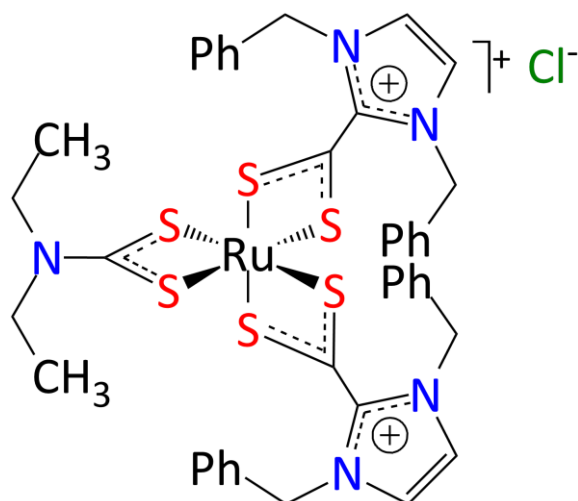
*Figure 27 : Structure du catalyseur avec IDip comme substituant sur le NHC.*

Le complexe dont les substituants R sont des 2,6-diisopropylphényles (Dip) sur un NHC dérivé de l'imidazole sera par la suite considéré comme le catalyseur Ru **2** ou tout simplement **2**. De formule chimique  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$  ou  $[\text{C}_{61}\text{H}_{82}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ , sa masse molaire est de 1214,24 g/mol et 5  $\mu\text{mol}$  de ce catalyseur pèsent 6,1 mg.



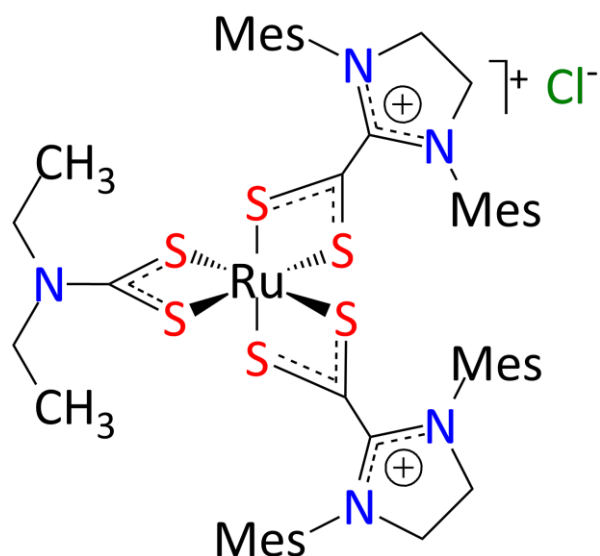
*Figure 28 : Structure du catalyseur avec ICy comme substituant sur le NHC.*

Le complexe dont les substituants R sont des cyclohexyles (Cy) sur un NHC dérivé de l'imidazole sera par la suite considéré comme le catalyseur Ru **3** ou tout simplement **3**. De formule chimique  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$  ou  $[\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ , sa masse molaire est de 901,79 g/mol et 5  $\mu\text{mol}$  de ce catalyseur pèsent 4,5 mg.



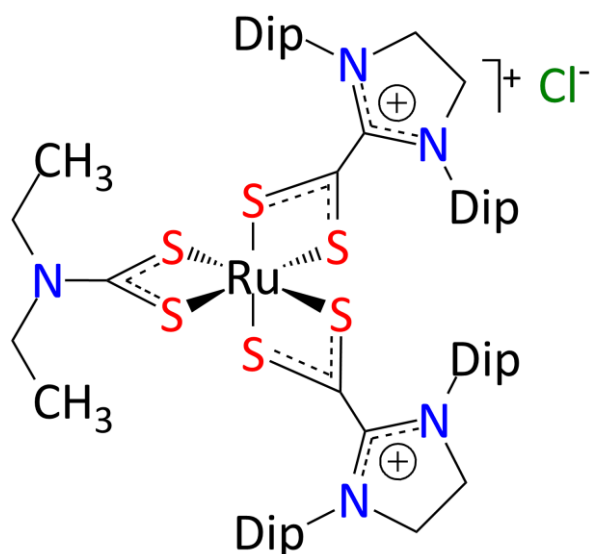
*Figure 29 : Structure du catalyseur avec IBn comme substituant sur le NHC.*

Le complexe dont les substituants R sont des benzyles (Bn) sur un NHC dérivé de l'imidazole sera par la suite considéré comme le catalyseur Ru **4** ou tout simplement **4**. De formule chimique  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$  ou  $[\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ , sa masse molaire est de 933,7 g/mol et 5  $\mu\text{mol}$  de ce catalyseur pèsent 4,7 mg.



*Figure 30 : Structure du catalyseur avec SIMes comme substituant sur le NHC.*

Le catalyseur Ru où les substituants R sont des Mes sur un NHC dérivé de l'imidazoline sera par la suite considéré comme le catalyseur Ru **5** ou tout simplement **5**. De formule chimique  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$  ou  $[\text{C}_{49}\text{H}_{62}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ , sa masse molaire est de 1049,95 g/mol et 5  $\mu\text{mol}$  de ce catalyseur pèsent 5,2 mg.



*Figure 31 : Structure du catalyseur avec SIDip comme substituant sur le NHC.*

Pour finir, le catalyseur Ru où les substituants R sont des Dip sur un NHC dérivé de l'imidazoline sera par la suite considéré comme le catalyseur Ru **6** ou tout simplement **6**. De formule chimique  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)(\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_2)_2]\text{Cl}$  ou  $[\text{C}_{61}\text{H}_{86}\text{N}_5\text{RuS}_6]\text{Cl}$ , sa masse molaire est de 1218,27 g/mol et 5  $\mu\text{mol}$  de ce catalyseur pèsent 6,1 mg.

### **1.10.2 Le complexe de ruthénium avec dppm**

Le seul catalyseur avec dppm, un catalyseur Ru avec 2 ligands dithiocarbamate et un ligand dppm sera par la suite considéré comme le catalyseur Ru **7** ou tout simplement **7**. De

formule chimique  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)]\text{Cl}$  ou  $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{RuS}_4$ , sa masse molaire est de 781,99 g/mol et 5  $\mu\text{mol}$  de ce catalyseur pèsent 3,9 mg.

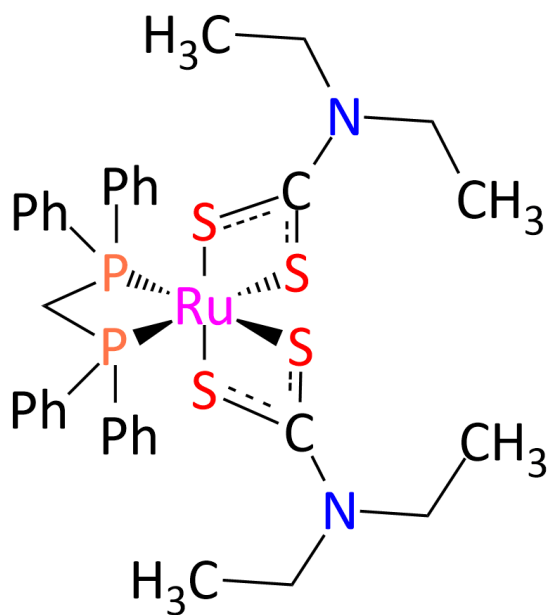


Figure 32 : Structure du catalyseur avec dppm utilisés dans ce mémoire.

## **2. Objectifs de ce mémoire**

Le but de ce mémoire sera d'évaluer l'activité catalytique de six complexes de formule générale  $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{S}_2\text{C}\cdot\text{NHC})_2]\text{Cl}$  qui ont été récemment synthétisés au Laboratoire de Chimie Organométallique et Catalyse Homogène. Un septième complexe dans lequel une diphosphine chélatante a été introduite comme ligand sera également testé. Des travaux antérieurs ayant montré l'influence bénéfique de la triphénylphosphine sur des conditions expérimentales proches de celles que nous utiliserons. Quatre applications catalytiques seront envisagées pour notre étude, avec pour objectif de comparer chaque fois les rendements et les sélectivités fournies par les six (ou sept) complexes pour en dégager des relations structure/activité et identifier les catalyseurs les plus performants.

La première série de tests concernera la synthèse d'esters d'énol et les taux de conversion seront analysés selon trois critères: la nature du substituant R sur le ligand NHC, le temps de réaction et la température de réaction.

Dans une deuxième application, nous testerons les six catalyseurs dans une réaction de cyclopropanation et les volumes de gaz émis ( $\text{N}_2$ ) seront mesurés à des intervalles réguliers. Les comparaisons effectuées ici le seront sur base de la nature du substituant R des ligands NHC.

Ensuite nous examinerons une réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Addition, ATRA) où le critère de différence entre les complexes sera encore la nature du substituant R sur le ligand NHC. Cette réaction est particulière car ce n'est pas une réaction où ce genre de complexes sont normalement actifs.

Pour finir, nous étudierons la réaction de N-alkylation d'une amine avec un alcool primaire où le critère de différenciation entre les complexes sera encore une fois la nature du substituant R sur le ligand NHC. L'influence de la base présente dans le milieu sera également examinée. Dans ces tests, les réactifs et le catalyseur seront chauffés différemment des autres expériences.



### 3. Matériel et méthodes

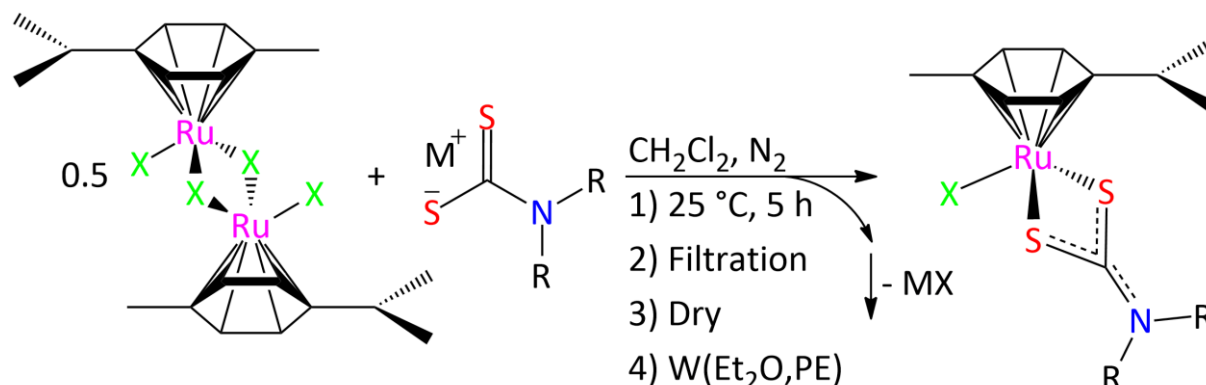
#### 3.1. Méthodes de synthèse

Tous les complexes de ce mémoire ont été synthétisés par Mohammed Zain Aldin et Paulina Chròscinska. Ils ont été caractérisés par spectroscopie RMN et par spectrométrie de masse. Les produits des réactions catalysées par ces complexes ont quant à eux été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les réactions avec le catalyseur **7** ont été effectuées en collaboration avec Evelyne Kleinen.

#### 3.1.1. Synthèse des complexes

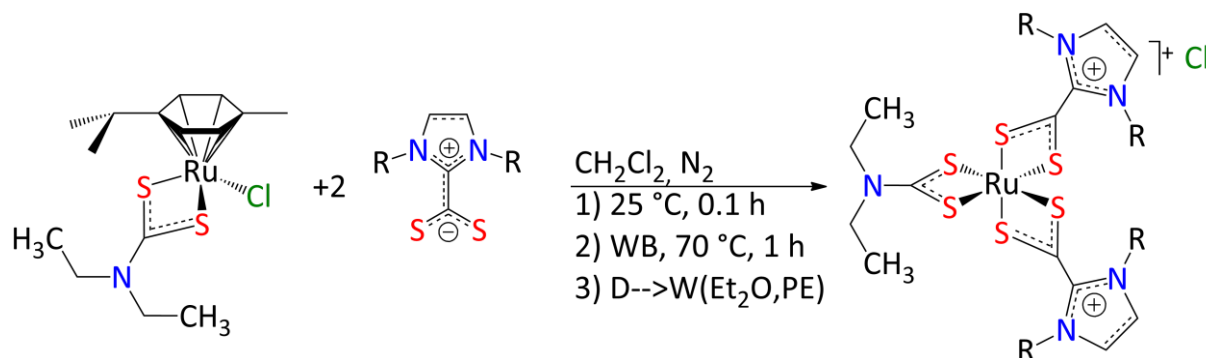
##### 3.1.1.1. Complexes 1 à 6

Ces complexes ont été synthétisés en deux étapes. D'abord un complexe bimétallique de ruthénium a réagi avec le dithiocarbamate d'éthyle, puis l'intermédiaire obtenu réagit avec les zwitterions NHC·CS<sub>2</sub> pour donner les complexes utilisés dans ce mémoire comme catalyseurs.



*Figure 33 : Première étape de synthèse des catalyseurs Ru 1–6.*

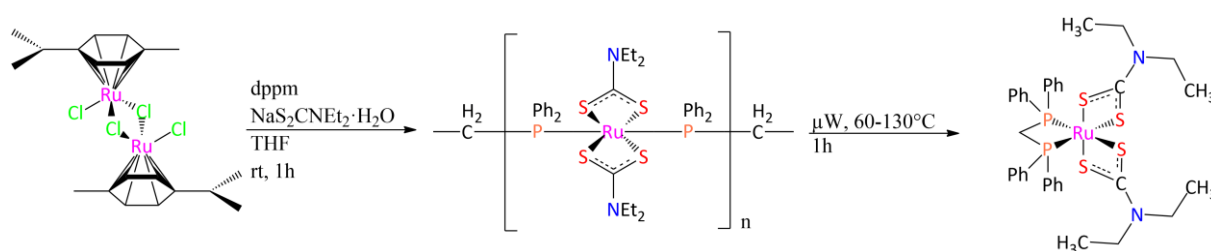
Cette première étape se fait sous agitation dans des tubes de Schlenk fermés. En raison de la nature bimétallique du complexe de départ, on en met 0,5 équivalent par rapport au deuxième réactif, le dithiocarbamate d'éthyle comme expliqué dans la partie **1.10**. Après réaction, les produits obtenus sont filtrés, séchés puis lavés et avec du diéther (Et<sub>2</sub>O) puis de l'éther de pétrole (PE).



*Figure 34 : Deuxième étape de synthèse des catalyseurs Ru 1–6.*

Cette deuxième étape se fait dans un bain d'eau chauffé à 70 °C durant 1 heure sous agitation. Après refroidissement, le produit est filtré, lavé et avec du diéther (Et<sub>2</sub>O) puis de l'éther de pétrole (PE). Les réactions se font sous agitation et sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) dans du dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) dans des tubes de Schlenk bouchés. Les solutions obtenues sont filtrées, purifiées et séchées pour donner les complexes utilisés dans les applications catalytiques.

### 3.1.1.2. Complexe 7



*Figure 35 : Synthèse du catalyseur 7.*

Dans un premier temps, on mélange le dimère [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>2</sub> avec les ligands dppm et S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub> [16]. Cela donne comme intermédiaire un ensemble de complexes liés ensemble par des ponts di-phosphine.

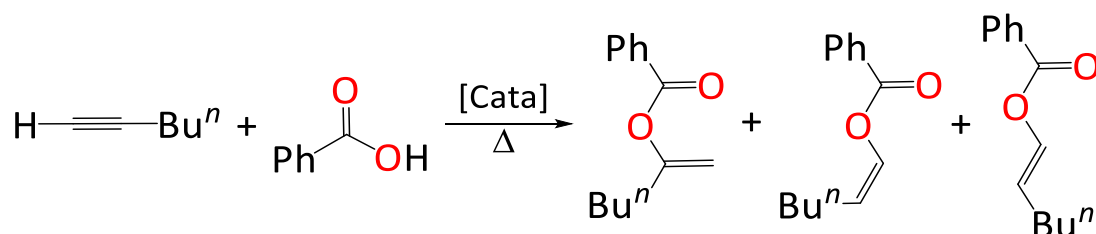
## 3.2. Méthodes de catalyse

Quatre applications catalytiques ont été étudiées et les taux de conversion obtenus ont été déterminés et comparés entre eux. Les critères de différence entre les complexes varient selon les applications qui sont : la synthèse d'esters d'énol, la cyclopropanation, l'ATRA et la N-alkylation d'amine.

### 3.2.1. Synthèse d'esters d'énol [13]

#### 3.2.1.1. Principe de l'application

Pour cette application, on va faire réagir de l'acide benzoïque et du 1-hexyne en présence d'un complexe de ruthénium. Trois isomères peuvent être obtenus : le produit branché de type Markovnikov (B), et les deux produits linéaires de type anti-Markovnikov-cis (Z) et anti-Markovnikov-trans (E).



*Figure 36 : Synthèse d'esters d'énol.*

#### 3.2.1.2. Mode opératoire

Une solution stock est préparée sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), composée de 5 ml d'isooctane, 17 ml d'1-hexyne et 127.8 ml de toluène dans un ballon de 250 ml. Le toluène sert de

solvant, le 1-hexyne est un réactif de la synthèse d'esters d'énol et l'isooctane est un standard interne inerte en GC. Le but est d'avoir les rapports « complexes : acide benzoïque : 1-hexyne : isooctane » égaux à « 1 : 200 : 300 : 60 » si 5  $\mu\text{mol}$  de complexe sont utilisés et à « 1 : 1000 : 1500 : 300 » si 1  $\mu\text{mol}$  de complexe est mise en œuvre. En conséquence, on met dans un tube d'analyse 1 ou 5  $\mu\text{mol}$  de complexe (selon l'expérience qu'on fait) et 122 mg d'acide benzoïque. Le tube d'analyse contenant le catalyseur et l'acide benzoïque et le ballon contenant la solution stock sont alors mis dans le dispositif permettant de les conditionner sous atmosphère inerte (Illustré dans la *Figure 37* ci-dessous). On réalise des cycles vide/azote pour remplacer tout l'air dans le tube par de l'azote gazeux. On conditionne 5 fois une seringue à l'azote avec le porte-septum lié à la solution stock. Une fois la seringue conditionnée, on s'en sert pour prendre 1,5 ml de la solution stock qui est injectée dans le tube d'analyse. Le tube d'analyse est alors bouché et mis à chauffer aux micro-ondes pour un temps et une température de chauffage déterminés par les conditions qu'on a choisi (voir **Partie 4 : Résultats et discussion**).

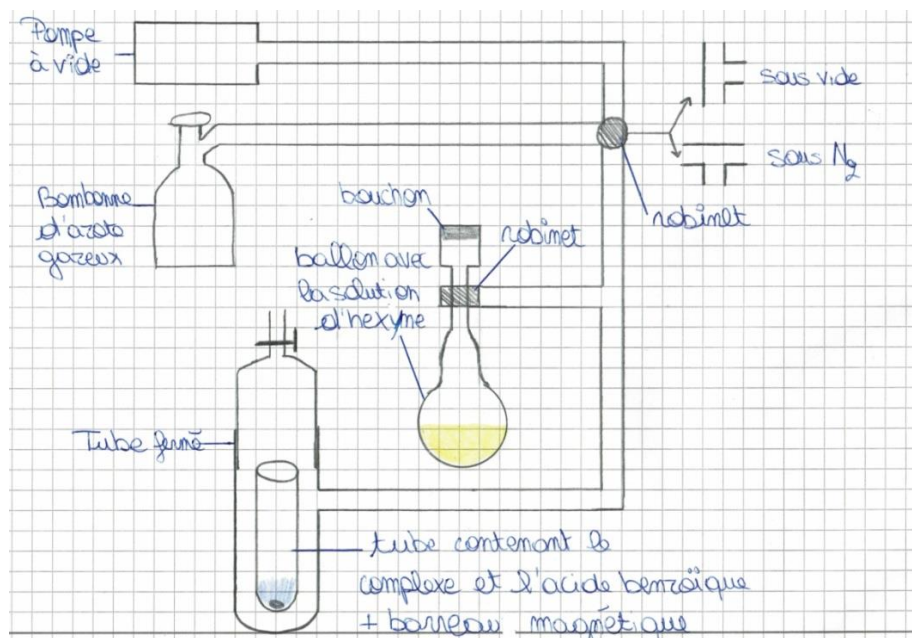


Figure 37 : Dispositif permettant le conditionnement sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ).

Les critères de différenciation des résultats sont : la nature du substituant R sur le ligand NHC, le temps de chauffage et la température de chauffage.

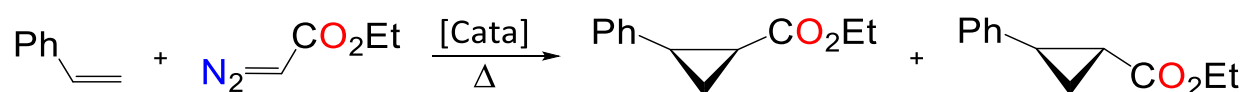
Les conditions à remplir pour continuer à faire des expériences en faisant varier le temps ou la température de chauffage sont que le taux de conversion obtenu soit compris entre 10% et 100%. Pour cela, les premiers essais ont été effectués chaque fois à 160 °C durant 30 minutes. Après, on diminue la température et fait varier le temps de chauffage jusqu'à arriver à une des limites imposées. Une fois cette limite dépassée ou atteinte, il n'est plus nécessaire de continuer. Si le taux de conversion tombe en dessous de 10%, l'activité catalytique devient trop faible pour apporter des informations utiles. Si le taux de conversion atteint 100%, il n'est plus nécessaire de continuer car on a déjà obtenu les conditions qui maximisent la conversion.

Une fois sorti du four à micro-ondes, le tube d'analyse est refroidi à la température ambiante et le mélange réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer le taux de conversion et la sélectivité par rapport aux trois isomères.

### **3.2.2. Cyclopropanation [13]**

#### **3.2.2.1. Principe de l'application**

Pour cette application, on va faire réagir du styrène et un diazo composé en présence d'un complexe de ruthénium pour obtenir un cyclopropane. Cette réaction produit deux isomères : le cis et le trans et aussi deux sous-produits : les isomères cis et trans de la métathèse de deux composés diazo ainsi que de l'azote gazeux. On a donc comme réactions secondaires une dimérisation et une homologation.



*Figure 38 : Réaction de cyclopropanation effectuée.*

#### **3.2.2.2. Mode opératoire**

Pour cette application, on essaie de rendre les réactions entre les 6 complexes Ru aussi comparables que possible. Pour cela, on prépare 5 μmol de chaque complexe de Ru dans un tube d'analyse puis on pèse une masse totale de 720 mg en composé diazo. Normalement, c'est 120 mg de composé diazo par tube d'analyse mais on va tout peser d'un coup et répartir après pour minimiser l'erreur de pesée. Ces 720 mg sont dissous dans 1 ml de dichloroéthane (DCE) puis équitablement répartis en 6 entre 6 seringues (nombre maximum de tubes et seringues possible pour cette réaction). Ces tubes sont bouchés et mis sous agitation à 60 °C dans un bain d'huile. On connecte chaque tube par des capillaires à une colonne fermée et plongée dans de l'eau. On réalise un vide pour faire monter l'eau dans la colonne jusqu'au niveau 0 des graduations de la colonne. Après, on connecte chaque tube à une seringue via le capillaire de cette seringue. Chaque seringue est fixée à un injecteur automatique qui va appuyer sur les pistons des seringues à vitesse constante durant 3 heures et 20 minutes, assurant un volume de composé diazo injecté identique à chaque instant « t » pour les six tubes d'analyse durant ce laps de temps (*Figure 39*).

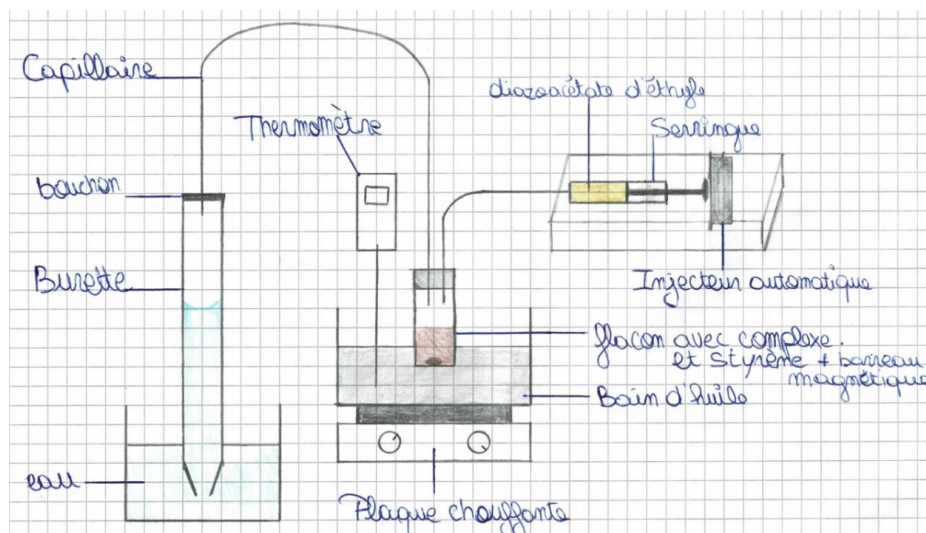


Figure 39 : Dispositif pour la réaction de cyclopropanation.

La décomposition du diazo composé libère de l'azote gazeux qui va passer dans les capillaires reliant les tubes d'analyse aux colonnes plongées dans l'eau. Cet azote gazeux va pousser sur l'eau dans la colonne et en faire baisser le niveau au fur et à mesure que la réaction progresse. On peut donc mesurer le volume d'azote produit en fonction du temps. Cette réaction se déroulant sur 2 jours, les mesures de gaz émis sont prises toutes les 20 minutes lors de la première journée et toutes les heures lors de la deuxième journée. Aucune mesure n'a été effectuée durant la nuit entre ces 2 journées car le laboratoire est fermé la nuit.

En fin de réaction, un échantillon de chaque tube d'analyse est analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer le taux de conversion et la sélectivité par rapport aux deux isomères et aux deux sous-produits.

### 3.2.3. Atom Transfer Radical Addition/Polymérisation (ATRA) de MMA [13]

#### 3.2.3.1. Principe de l'application

Pour cette application, on va faire réagir du tétrachlorométhane ( $\text{CCl}_4$ ) avec du méthacrylate de méthyle (MMA) en présence d'un complexe de Ru. On est sensé obtenir les produits de monoaddition, biaddition et de triaddition mais les complexes de Ru que nous avons testés ne sont pas actifs pour ce genre de réaction.

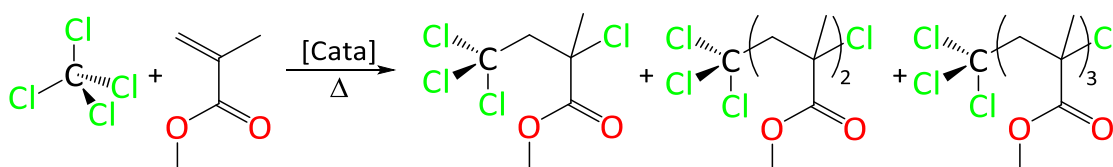


Figure 40 : Réaction d'ATRA effectuée.

Les expériences ont mis en valeur que la réaction ne marche pas mais que la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) et ses analogues structuraux améliorent les résultats (l'explication à cela n'est pas encore connue).

### 3.2.3.2. Mode opératoire

Une solution stock est préparée sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) dans un ballon de 250 ml. Elle est composée de 145.4 ml de CCl<sub>4</sub>, 35.6 ml de MMA et 19 ml de dodécane. Le dodécane servant de standard interne inerte en GC et Le CCl<sub>4</sub> étant à la fois réactif et solvant. Le but est d'avoir les rapports « complexes : MMA : CCl<sub>4</sub> : dodécane » égaux à « 1 : 500 : 2260 : 125 ». Le CCl<sub>4</sub> étant en quantité suffisante à 2000 équivalents en tant que réactif mais on en rajoute 260 pour qu'il serve aussi de solvant. En conséquence, on met dans un tube d'analyse 5 μmol de catalyseur. On ajoute alors 5,2 mg de PPh<sub>3</sub> pour en avoir 4 équivalents par rapport au catalyseur. Le tube d'analyse contenant le catalyseur, de la PPh<sub>3</sub> et le ballon contenant la solution stock sont alors mis dans le dispositif permettant de le conditionner sous atmosphère inerte (même dispositif montré dans la [figure 37](#)). On réalise des cycles vide/azote pour remplacer tout l'air dans le tube par de l'azote gazeux. On conditionne 5 fois une seringue à l'azote. Une fois la seringue conditionnée, on s'en sert pour prendre 1,5 ml de la solution stock qui est injectée dans le tube d'analyse. Le fait d'avoir pris 2260 équivalents de CCl<sub>4</sub> permet d'avoir le volume de solution stock à 1,5 ml car à 2000 équivalents, on aurait pris 1,4 ml, ce qui aurait créé une différence inutile avec les autres tests. Le tube d'analyse est bouché et chauffé au micro-onde à 160 °C durant 30 minutes. Une fois sorti du réacteur, le mélange réactionnel est refroidi à la température ambiante puis analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer le taux de conversion et la sélectivité par rapport aux trois produits de polyaddition.

### 3.2.4. N-alkylation d'amine avec un alcool primaire

#### 3.2.4.1. Principe de l'application

Pour cette application, on va faire réagir une amine (aniline) avec un alcool primaire (alcool benzylique) en présence des complexes Ru **1** à **6** et d'une base. Dans le cas du catalyseur **7**, on va faire réagir de l'aniline avec de l'alcool benzylique en présence du complexe et de NaH (hydrure de sodium) ou de t-BuOK (*tert*-butanolate de potassium) dans certains cas et d'autres on va faire varier les réactifs et la base. L'hydrogénation par transfert qui se produit entre les deux réactifs va résulter en leur addition soit avec l'amine déprotonée (AnBZ1), soit avec l'amine protonée (AnBZ2). C'est principalement l'amine protonée (le deuxième produit) qui nous intéresse. Il y a aussi possibilité de bis-addition.

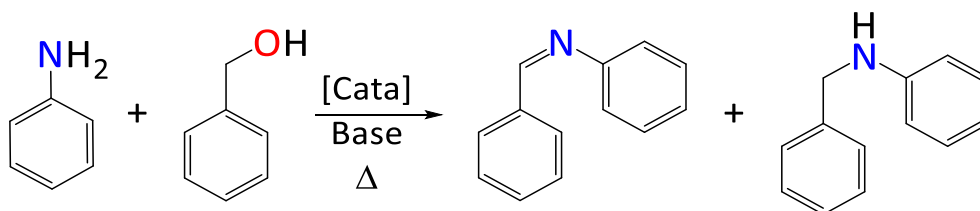


Figure 41 : N-alkylation de l'aniline avec l'alcool benzylique.

#### 3.2.4.2. Mode opératoire

Différents modes opératoires ont été suivis selon que l'on travaille avec les catalyseurs **1** à **6** ou avec le catalyseur **7**.

#### **3.2.4.2.1. Mode opératoire avec les catalyseurs 1 à 6**

Une solution stock est préparée sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) dans un ballon de 250 ml. Elle est composée de 75,9 ml d'aniline, 129,4 ml d'alcool benzylique et 44 ml de toluène (solvant). Le but est d'avoir les rapports d'équivalents « complexes : base (NaH ou *t*-BuOK) : alcool benzylique : aniline : toluène » égaux à « 1 : 50 : 1500 : 1000 : 300 ». En conséquence, on met dans un tube d'analyse 5 μmol de complexe et 10 mg de NaH ou 28 mg de *t*-BuOK. Le tube d'analyse contenant l'ensemble catalyseur + base (NaH ou *t*-BuOK) et un ballon contenant la solution stock sont mis dans un dispositif permettant de le conditionner sous atmosphère inerte (même dispositif montré dans la *figure 37*). On réalise des cycles vide/azote pour remplacer tout l'air dans le tube par de l'azote gazeux. On conditionne 5 fois une seringue à l'azote. Une fois la seringue conditionnée, on s'en sert pour prendre 1,5 ml de la solution stock qui est injectée dans le tube d'analyse. Le tube d'analyse est alors bouché et chauffé aux micro-ondes à une température de 160 °C.

Les tubes d'analyses vont passer par des cycles de : chauffage, refroidissement, centrifugation, analyse GC. Il est nécessaire de secouer le tube d'analyse avant de centrifuger afin de récupérer le solvant sur les parois du tube. La seule différence entre ces cycles est le temps de chauffage qui augmente à chaque cycle. Les temps sont de 6 s, 54 s, 2 minutes, 3 minutes, 6 minutes, 18 minutes, ensuite 3 fois de suite 30 minutes. Cela donnera un temps de chauffage total de 2 heures qui évolue ainsi : 6 s -> 1 min -> 3 min -> 6 min -> 12 min -> 30 min -> 60 min -> 90 min -> 120 min = 2 heures. L'analyse GC effectuée après chaque cycle permettra de déterminer la sélectivité et le rendement des réactions.

#### **3.2.4.2.2. Mode opératoire avec le catalyseur 7**

Avec ce catalyseur, on ne fait pas d'étape de conditionnement, on pèse directement les réactifs en les ajoutant dans le tube d'analyse. On ajoute d'abord les réactifs et le solvant (toluène) puis on agite et on prend un R<sub>0</sub> pour la GC pour savoir si les réactifs ont déjà commencé à réagir entre eux. On ajoute alors la base et on agite encore. A ce moment-là, on commence un cycle « chauffage 30 minutes, refroidissement, centrifugation, analyse GC » qu'on applique 2 fois puis on ajoute 79,1 mg de pyridine afin de voir les effets. On applique à nouveau 2 fois le même cycle et on ajoute alors 5 μmol (3,9 mg) de **7**. Observer si ce n'est qu'en ajoutant **7** qu'on obtient une réaction nous donnera les conditions qui mettent **7** en valeur. Chaque analyse GC permettra de déterminer la sélectivité et le rendement des réactions.

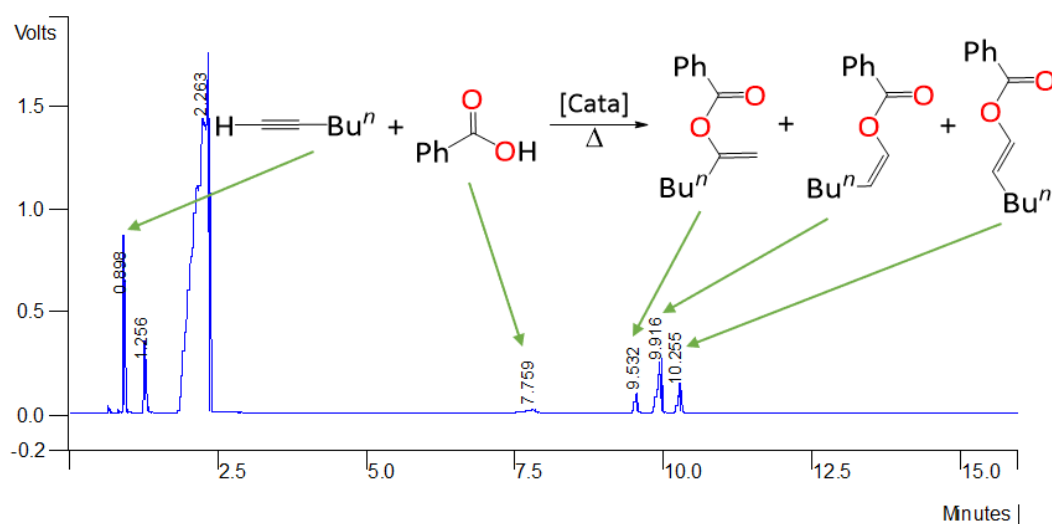
### **3.3. Méthodes d'analyse**

#### **3.3.1. Injection des échantillons de nos réactions dans la GC**

A part pour la N-alkylation, toutes les injections étaient des injections de 1 μl du produit obtenu après chauffage au micro-onde et ont été effectuées dans la même GC. La N-alkylation a conduit à des injections de 0,5 μl dans deux appareils de GC différents, dont un est celui qui a servi pour les autres réactions.

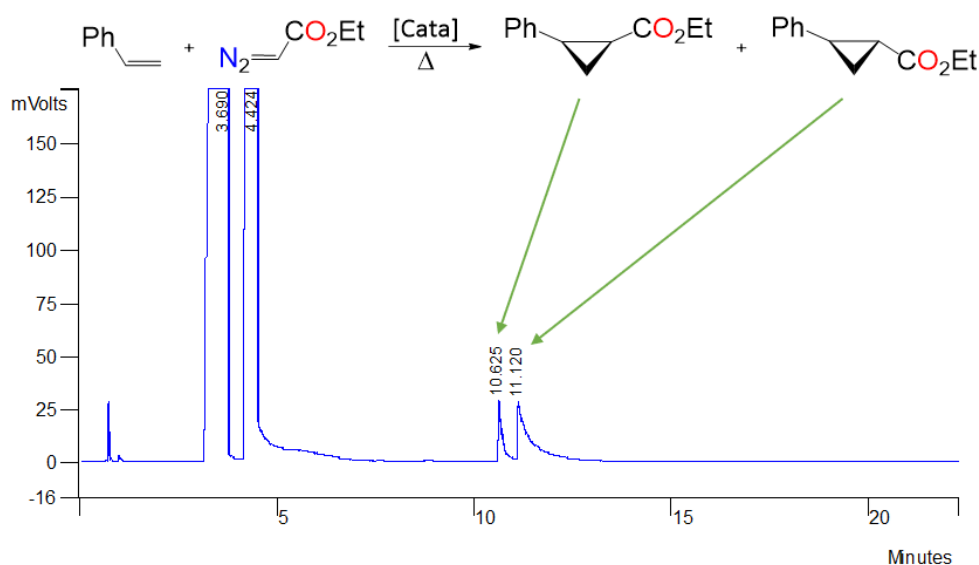
Les temps de rétention cités ci-dessous sont des temps de rétention théoriques qui peuvent un peu différer en pratique mais les zones de temps sont consistantes entre elles dans les expériences réussies.

Dans le cas de la synthèse d'esters d'énoles, les temps de rétention des pics d'intérêt sont en minutes : 0,8 pour le 1-hexyne, 1,26 pour l'isooctane, 7,8 pour l'acide benzoïque, 9,53 pour le produit Markovnikov, 9,92 pour le produit Anti-MZ, 10,26 pour le produit Anti-ME (le toluène se situant autour de 1,9 minutes).



**Figure 43 : Exemple de chromatogramme GC de la réaction de synthèse d'esters d'énoles.**

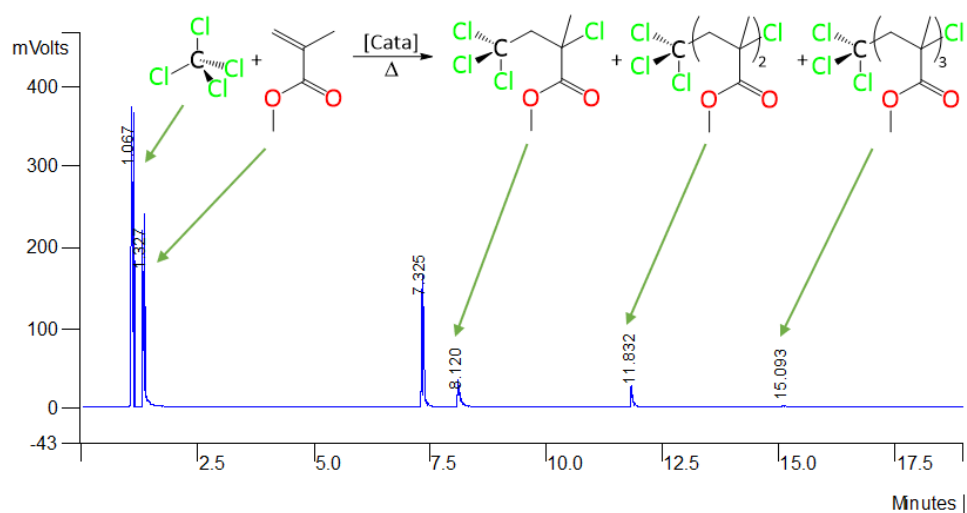
Dans le cas de la cyclopropanation, les temps de rétention des pics d'intérêt sont en minutes : 7,6 pour le maléate (cis), 7,7 pour le fumarate (trans), 8,9 pour le cyclo-cis, 9 pour l'homologation et 9,2 pour le cyclo-trans.



**Figure 44 : Exemple de chromatogramme GC de la réaction de cyclopropanation.**

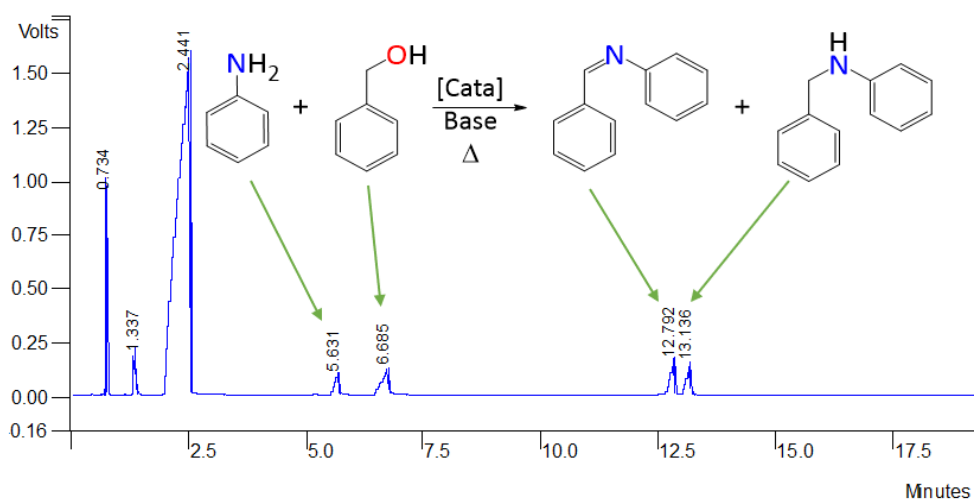


Dans le cas de l'ATRA de MMA, les temps de rétention des pics d'intérêts sont en minutes : 1,4 pour le MMA, 7,5 pour le dodécane, 8,4 pour le produit de monoaddition, 12 pour le produit de biaddition et 15,3 pour le produit de triaddition.



**Figure 45 : Exemple de chromatogramme GC de la réaction d'ATRA.**

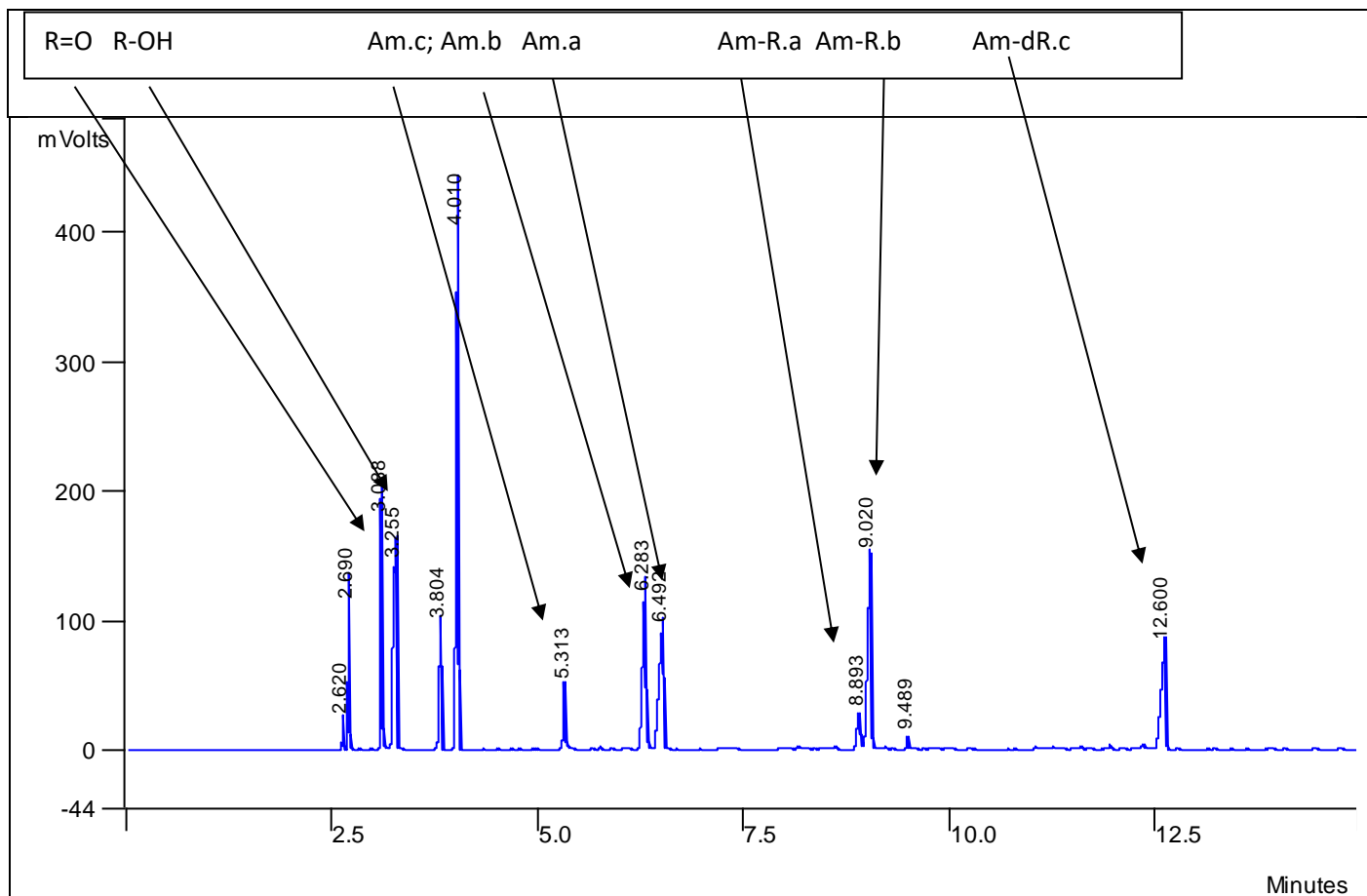
Dans le cas de la N-alkylation de l'aniline avec l'alcool benzylique, les temps de rétention des pics d'intérêts sont en minutes : 1,9 pour le toluène, 5,8 pour l'aniline, 6,8 pour l'alcool benzylique, 10,8 pour le produit 1 (AnBz1) et 11 pour le produit 2 (AnBz2).



**Figure 46 : Exemple de chromatogramme GC de la réaction de N-alkylation de l'aniline avec l'alcool benzylique.**

Pour les expériences où on fait varier la nature des réactifs afin de valoriser le catalyseur **7**, les chromatogrammes GC varient selon les points d'ébullition des réactifs choisis et ceux de leurs produits mais il subsiste une logique entre les patterns de pics. On retrouvera le solvant = le toluène vers 4,07 (le temps de rétention est différent car on a dû changer de GC pour des raisons de matériel), les pyridines vers 3,89, tout près de là où on doit trouver l'alcool (variable selon l'expérience) on va trouver un pic pour cet alcool (R-OH) et son équivalent aldéhyde (R=O) (oxydation), tout près d'où on va trouver l'amine (Am.a) on va

aussi trouver ses différents couples d'oxydation (en fonction de si l'amine est secondaire ou primaire) (Am.b et Am.c → à amine secondaire) et plus tard dans le spectre on devrait trouver les produits AnBZ1 (Am-R.a), AnBZ2 (Am-R.b) et potentiellement le produit de bis-addition (Am-R.c).



*Figure 47 : Exemple de chromatogramme GC de la réaction de N-alkylation d'amine où on fait varier la nature des réactifs (ici on a benzylamine + n-butanol).*

Pour les autres expériences de N-alkylation avec le catalyseur **7**, l'allure des chromatogrammes GC dépendra des réactifs utilisés.

### **Note importante**

A partir du moment où on s'est mis à utiliser *t*-BuOK, les seringues d'injection GC se sont bouchées très fréquemment. Cela a entraîné de nombreux problèmes. Pour les déboucher, les seringues immergées dans de l'acétone ont été chauffées dans un bain à ultrasons. Souvent, plusieurs cycles de 15 minutes à 65-80 °C étaient nécessaires afin de récupérer ces seringues, ce qui nous a fait consommer beaucoup d'acétone (plusieurs litres). Un autre problème est que pour se rendre compte qu'une seringue est bouchée ou débouchée, il faut pousser le piston dans la seringue. Dans les cas où ça bouche, il y a des risques d'abimer le piston en le pliant car on ne peut pas prévoir si ça va boucher et où dans la seringue.

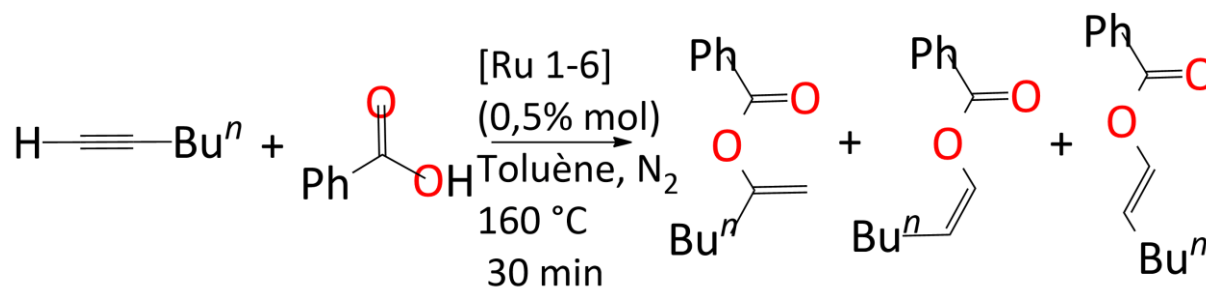
## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Applications catalytiques des complexes $[\text{Ru}(\text{Et}_2\text{N}\cdot\text{CS}_2)(\text{NHC}\cdot\text{CS}_2)_2]\text{Cl}$

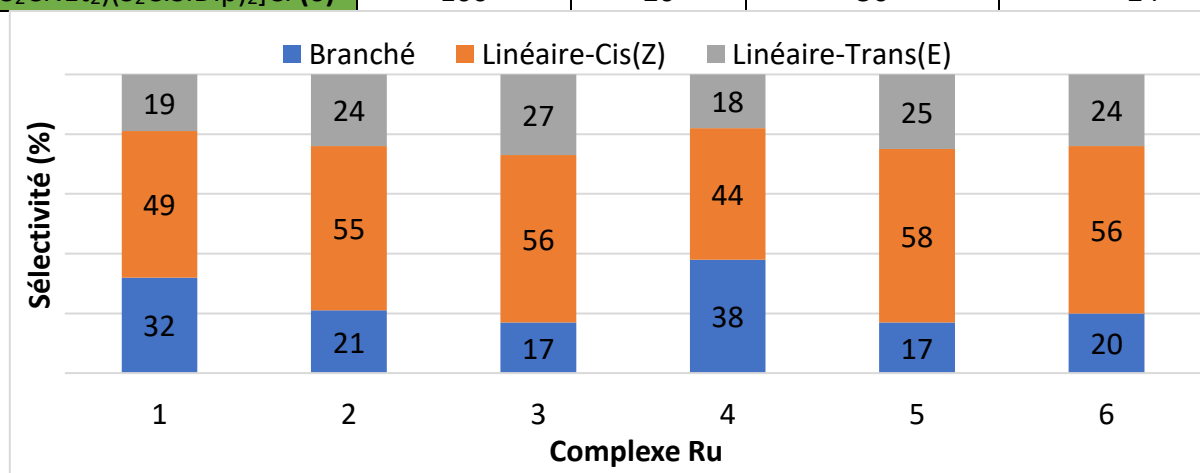
#### 4.1.1. Synthèse d'esters d'énol

##### 4.1.1.1. Expériences standards

Table 2 : Influence des substituants des ligands NHCs des catalyseurs de Ru sur les taux de conversion et sélectivités des produits pour la réaction de synthèse d'esters d'énol.



Catalyseur Ru (1-6)	Conversion (%)	Branché (%)	Linéaire-Cis(Z) (%)	Linéaire-Trans(E) (%)
$[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C.IMes})_2]\text{Cl}$ (1)	84	32	49	19
$[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C.IDip})_2]\text{Cl}$ (2)	72	21	55	24
$[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C.ICy})_2]\text{Cl}$ (3)	26	17	56	27
$[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C.IBn})_2]\text{Cl}$ (4)	7	38	44	18
$[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C.SIMes})_2]\text{Cl}$ (5)	86	17	58	25
$[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{S}_2\text{C.SIDip})_2]\text{Cl}$ (6)	100	20	56	24



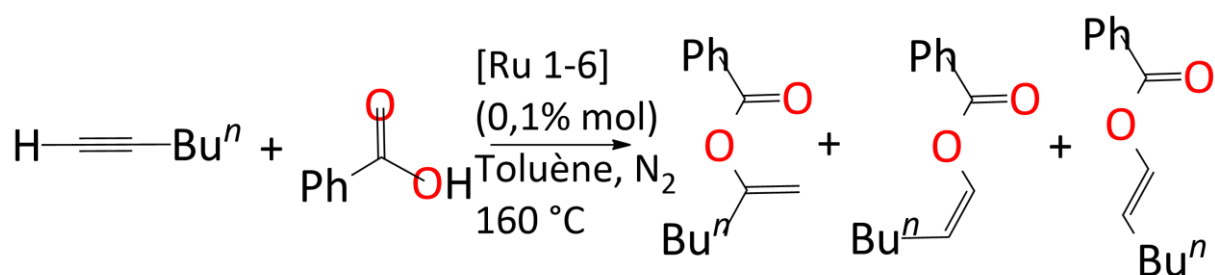
Les conditions expérimentales sont : « complexe : acide benzoïque : 1-hexyne : isoctane » = « 1 : 200 : 300 : 60 ». Ceci fait que la quantité de complexe Ru en présence est de 0,5% mol pour 5  $\mu\text{mol}$ . Le solvant est du toluène de la solution stock. Le standard interne pour la GC est l'isoctane. La température de chauffage est fixée à  $160\text{ }^\circ\text{C}$  et le temps de chauffage est fixé à 30 minutes. Les réactions se font sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ). Cela permet de départager ces catalyseurs Ru en fonction de leurs substituants sur les ligands NHCs.

En regardant les sélectivités des produits sur ce graphe, on voit que le produit linéaire cis (orange dans le diagramme) est favorisé. Les taux de conversion sont assez bons sauf pour

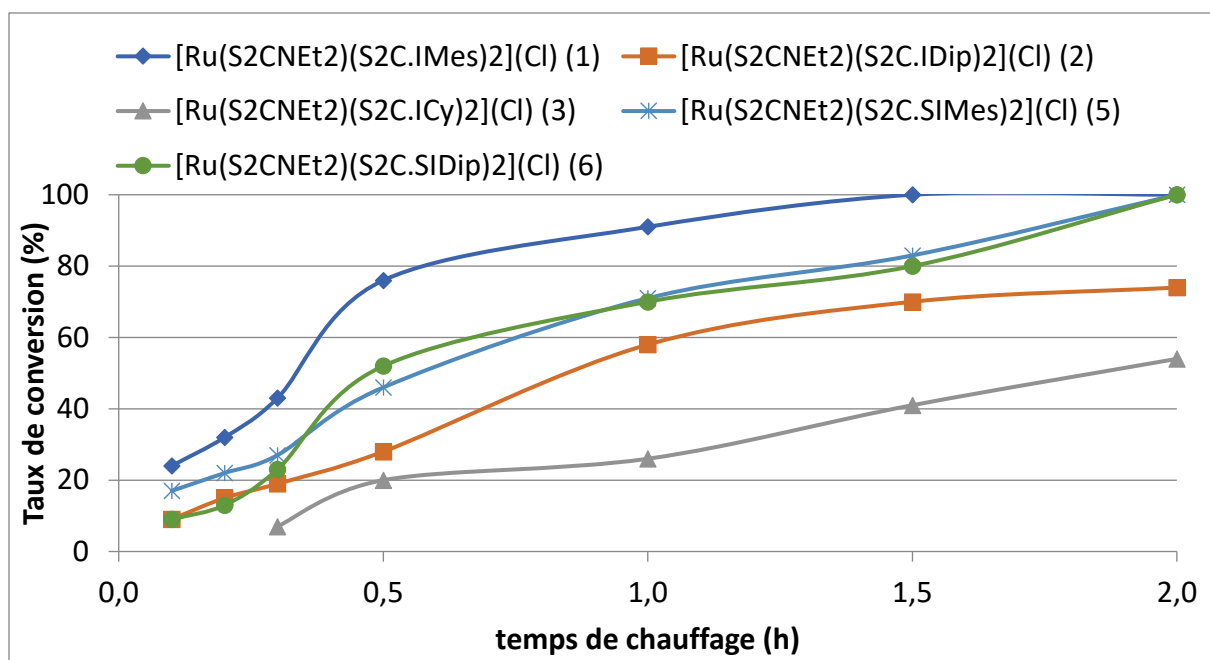
les complexes **3** et **4**. Cela se remarque aussi pour leurs sélectivités qui sont moins consistantes qu'avec les autres catalyseurs (moins **3** que **4**). Un point commun qu'ont ces substituants est que le carbone en contact avec l'azote du cycle NHC n'est pas un carbone aromatique contrairement aux 4 autre substituants. Le taux de conversion de **4** est tellement faible que ça ne vaut même pas la peine de faire des réactions à 1  $\mu\text{mol}$  car à 5  $\mu\text{mol}$ , le catalyseur n'est presque pas actif. Le produit linéaire cis (**orange** dans le diagramme) est favorisé de manière consistante entre les complexes sauf pour la réaction catalysée par le catalyseur **4**. Ce n'est pas un problème car les résultats (voir *table 2*) de cette synthèse ont prouvé que le catalyseur **4** n'était pas adapté.

#### 4.1.1.2. Expériences où le temps de chauffage varie

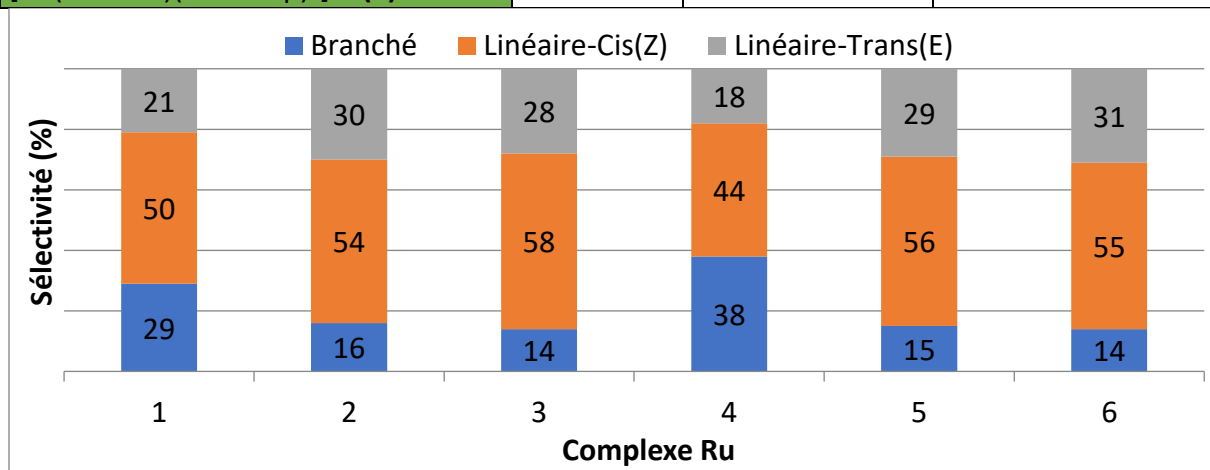
*Table 3 : Influence du temps de chauffage sur les taux de conversion et sélectivités des produits de la réaction de synthèse d'esters d'énol catalysée par les catalyseurs Ru.*



Catalyseur Ru ( <b>1-6</b> )	Conversion (%)							
	0,1	0,2	0,3	0,5	1	1,5	2	
Temps (h)								
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> )	24	32	43	76	91	100	100	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>2</b> )	9	15	19	28	58	70	74	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>3</b> )	/	/	7	20	26	41	54	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> )	/	/	/	/	/	/	/	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>5</b> )	17	22	27	46	71	83	100	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>6</b> )	9	13	23	52	70	80	100	



Catalyseur Ru (1-6)	Sélectivité (%)		
	Branché	Linéaire-Cis(Z)	Linéaire-Trans(E)
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ](Cl) (1)	29	50	21
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ](Cl) (2)	16	54	30
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ](Cl) (3)	14	58	28
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ](Cl) (4)	38	44	18
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ](Cl) (5)	15	56	29
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ](Cl) (6)	14	55	31



Mêmes conditions expérimentales que les expériences standards, sauf qu'ici la température est fixée à 160 °C et c'est le temps qui varie. De plus, Les rapports « complexe : acide benzoïque : 1-hexyne : isooctane » passent à « 1 : 1000 : 1500 : 300 » avec 1 μmol de complexe.

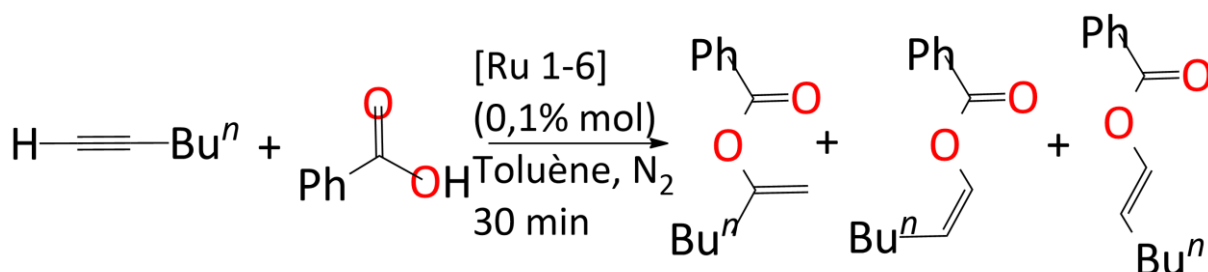
On voit dans ce graphique qu'augmenter le temps de chauffage a un effet direct sur les conversions. Les complexes (1 μmol dans le milieu) ont une plus grande activité catalytique avec un temps de chauffage plus long. On obtient par activité catalytique croissante :



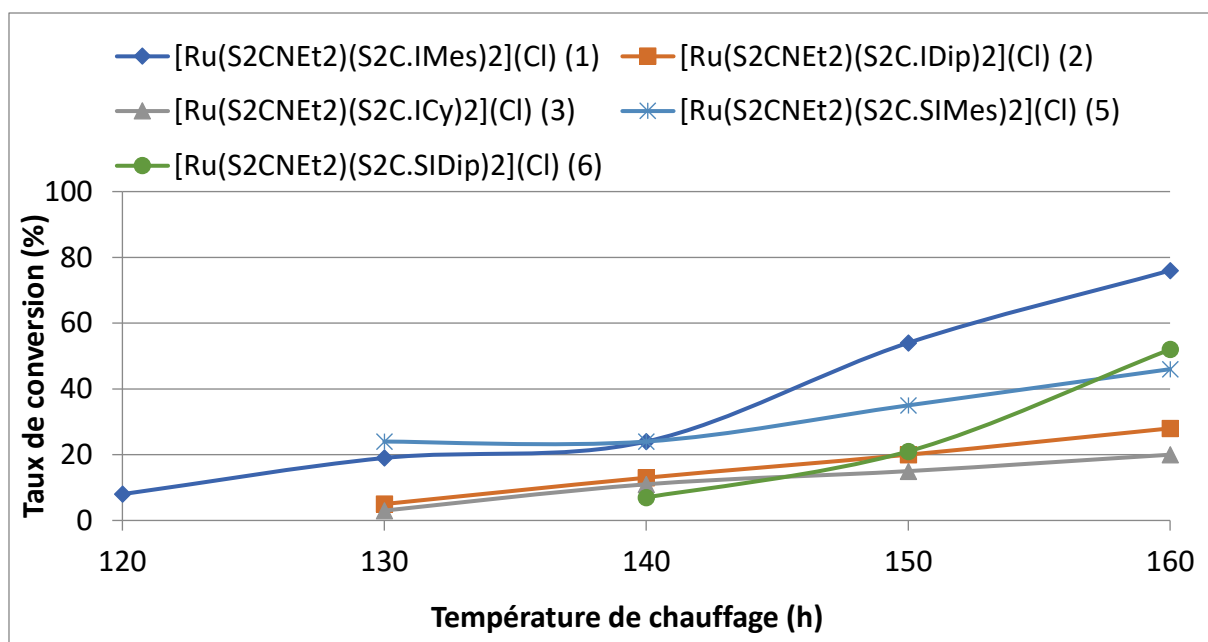
On notera que le catalyseur **1** atteint 100% de conversion sans chauffer jusqu'à 2 heures, prouvant sa grande activité dans cette réaction. Un autre fait intéressant est que les activités des catalyseurs **5** et **6** sont très similaires or ce sont les complexes dont le cycle NHC est dérivé de l'imidazoline et non de l'imidazole. Ce point commun pourrait expliquer leurs comportements similaires. Un dernier détail est l'absence du catalyseur **4** dans ces réactions. Cette absence est due aux premières expériences standards à 5  $\mu\text{mol}$  où ce catalyseur n'était presque pas actif, rendant inutile des tests à 1  $\mu\text{mol}$  de catalyseur (voir **4.1.1.1** avec la [table 2](#)). Pour les sélectivités, il n'y a pas de grand changement, le produit linéaire cis (**orange** dans le diagramme) est toujours le produit majoritaire.

#### 4.1.1.3. Expériences où la température varie

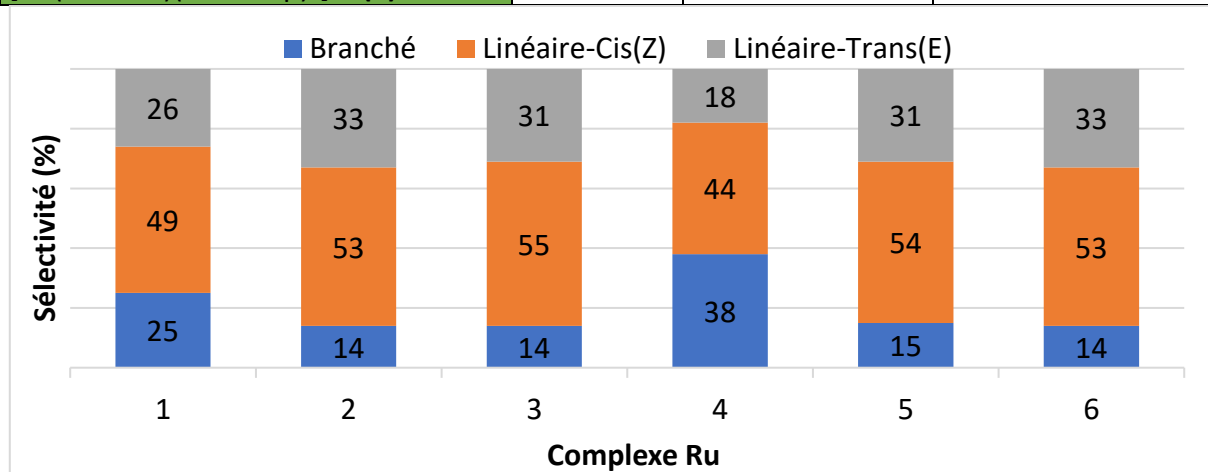
*Table 4 : Influence de la température sur les taux de conversion et sélectivités des produits de la réaction de synthèse d'esters d'énol catalysée par les catalyseurs Ru.*



Catalyseur Ru ( <b>1-6</b> )	Conversion (%)				
	120	130	140	150	160
Température (°C)	120	130	140	150	160
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> )	8	19	24	54	76
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>2</b> )	/	5	13	20	28
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>3</b> )	/	3	11	15	20
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> )	/	/	/	/	/
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>5</b> )	/	24	24	35	46
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>6</b> )	/	/	7	21	52



Catalyseur Ru (1-6)	Sélectivité (%)		
	Branché	Linéaire-Cis(Z)	Linéaire-Trans(E)
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ](Cl) (1)	25	49	26
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ](Cl) (2)	14	53	33
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ](Cl) (3)	14	55	31
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ](Cl) (4)	38	44	18
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ](Cl) (5)	15	54	31
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ](Cl) (6)	14	53	33



Mêmes conditions expérimentales que les expériences standards, sauf qu'ici le temps est fixé à 30 minutes et c'est la température qui varie. De plus, les rapports « complexe : acide benzoïque : 1-hexyne : isooctane » passent à « 1 : 1000 : 1500 : 300 » avec 1  $\mu$ mol de complexe.

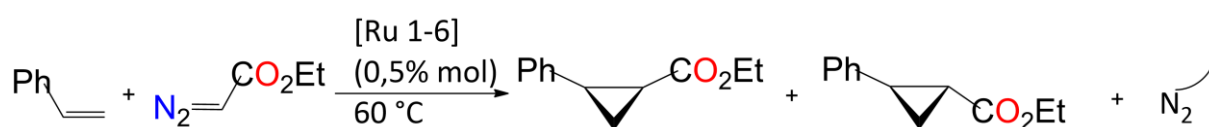
Dans ce graphique, on retrouve un comportement assez similaire au précédent où les temps de chauffage variaient avec 1  $\mu$ mol de catalyseur dans le milieu. On obtient par activité catalytique croissante :



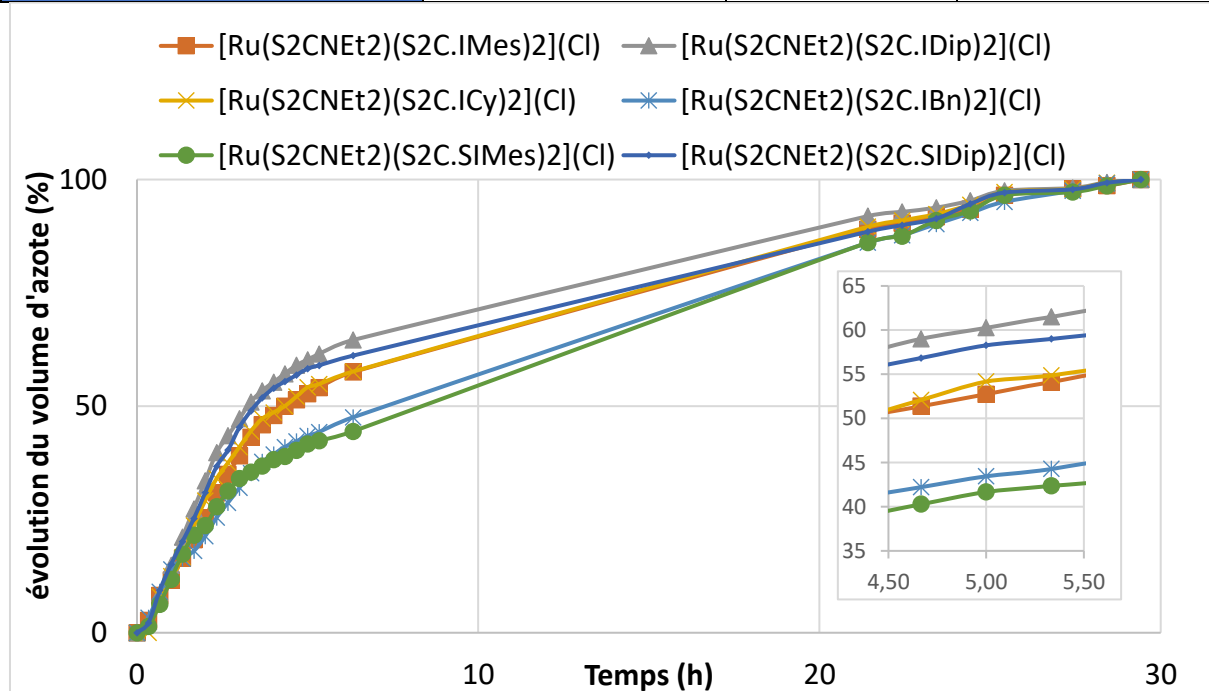
Dans cette série d'expériences, on constate encore une activité catalytique bien supérieure aux autres pour le catalyseur **1** pour lequel on a pu se permettre de faire un test à 120 °C. Ici encore, **4** est absent en raison de sa faible activité (voir **4.1.1.1** avec la *table 2*). Par contre, cette fois on peut départager les catalyseurs **5** et **6** car pour ces tests, **6** n'égale l'activité de **5** que vers 160 °C où on a vu avant (*table 3*) que leurs activités étaient similaires. Avant 160 °C, **6** a une activité similaire à **2**, voire inférieure car **2** est assez actif pour faire un test à 130 °C (de justesse). Malgré cela, l'activité de **6** est largement supérieure à celle de **2** après 150 °C. Pour les sélectivités, ça n'a pas vraiment changé, le produit linéaire cis (**orange** dans le diagramme) est toujours le produit majoritaire.

#### 4.1.2. Cyclopropanation

*Table 5 : Analyse de l'évolution du volume d'azote émis en fonction du temps pour la réaction de cyclopropanation catalysée par les catalyseurs Ru ainsi que les sélectivités sur les différentes réactions possibles et les rapports cis/trans.*



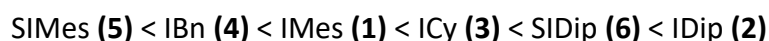
Catalyseur Ru (1-6)	Rendement (%) (Ratio cis/trans)		Rendement (%)
Sélectivité de la réaction →	Cyclopropanation	Dimérisation	Homologation
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> )	81 (0.42)	14 (2.00)	5
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>2</b> )	89 (0.45)	5 (2.00)	6
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>3</b> )	92 (0.50)	2 (2.00)	6
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> )	91 (0.45)	3 (2.00)	6
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>5</b> )	91 (0.48)	4 (2.00)	5
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>6</b> )	94 (0.48)	1 (2.00)	5





Les conditions expérimentales sont: « complexe : diazoacétate d'éthyle : styrène » = « 1 : 200 : 1800 » agités à 60 °C dans un bain d'huile. Cela fait que la quantité de complexe Ru en présence est de 0,5% mol pour 5 µmol. Le solvant est du dichloroéthane (DCE) dont 1 ml est réparti entre les 6 tubes d'analyse. Ce millilitre de solvant sert à dissoudre 720 mg de diazoacétate d'éthyle pour répartir 120 mg entre les 6 tubes d'analyse avec le moins d'erreur possible sur la pesée.

Le graphique montrant l'évolution du volume d'azote émis en fonction du temps indique que la réaction est quantitative après 25 heures environ dans tous les cas. Le zoom sur le graphique illustre très bien les différences d'efficacité des catalyseurs pour cette réaction. On obtient donc par activité catalytique croissante :

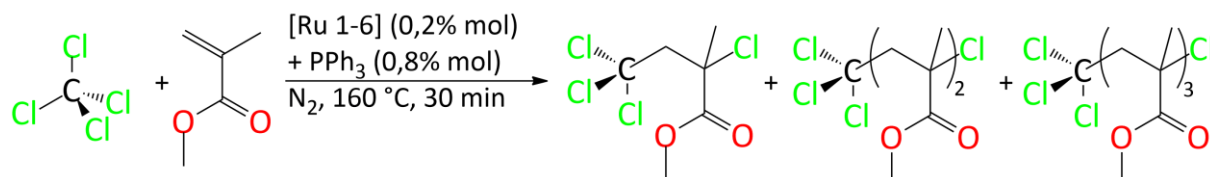


Cette différence d'activité catalytique est consistante durant toute la durée de la réaction avec pour seule exception la différence d'activité entre **1** et **3** dont les courbes se rapprochent souvent mais ne se croisent que très rarement pour très vite revenir sur leur différence d'activité catalytique minime très vite après.

Dans la table de sélectivité, on peut voir qu'à part pour le catalyseur **1** (et encore, ce n'est pas catastrophique), les catalyseurs sont très sélectifs pour la réaction de cyclopropanation. C'est parfait car c'est ce qui est demandé mais en revanche, cette réaction est très peu sélective entre les produits cis-trans avec des ratios qu'on pourrait facilement arrondir à 0,5 pour avoir des chiffres ronds. Le seul catalyseur un peu moins performant et un peu plus sélectif pour le produit trans est **1** (81% ; ratio 0,42), mais les résultats diffèrent très peu des autres. De plus, on peut supposer que les produits de cyclopropanation cis que le catalyseur **1** n'a pas produits ont donné des produits de dimérisation dont le taux de conversion augmente justement avec ce catalyseur (**1** → 14%) mais pas le ratio cis/trans qui reste constant avec les ratios des autres catalyseurs Ru (**1-6**).

#### 4.1.3. ATRA du MMA

*Table 6 : Résultats des réaction d'ATRA de MMA pour des réactions de 30 minutes à 160 °C catalysées par les catalyseurs Ru et du PPh<sub>3</sub>.*



Catalyseur Ru ( <b>1-6</b> )	Conversion (%)	Rendement (%)	Mono (%)	Bi-Add (%)	Tri-Add (%)
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> )	5,00	3	63	33	3
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>2</b> )	8,00	6	73	24	3
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>3</b> )	4,00	2	11	29	60
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> )	3,00	1	16	12	72
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>5</b> )	6,00	4	63	27	10
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>6</b> )	8,00	6	81	16	3

Les conditions expérimentales sont : « complexe : MMA : CCl<sub>4</sub> : dodécane » égal à « 1 : 500 : 2260 : 125 ». Cela fait que la quantité de complexe Ru en présence est de 0,2% mol pour 5 μmol. Les tubes d'analyse passent 30 minutes à 160 °C aux micro-ondes et le standard interne en GC est le dodécane. Le CCl<sub>4</sub> n'a besoin que de 2000 équivalents mais on en met 2260 pour qu'il serve de solvant.

Dans ce tableau, on peut voir que la synthèse n'est pas fructueuse du tout. Néanmoins, on peut remarquer que le produit de monoaddition est le produit favorisé à part pour **4** qui favorise le produit de triaddition. On notera que les 2 catalyseurs « Dip » (**2** et **6**) sont les 2 catalyseurs qui conduisent aux taux de conversion les plus élevés de la série (8%) et aux meilleures sélectivités pour le produit de monoaddition (**2** avec 73% et **6** avec 81%).

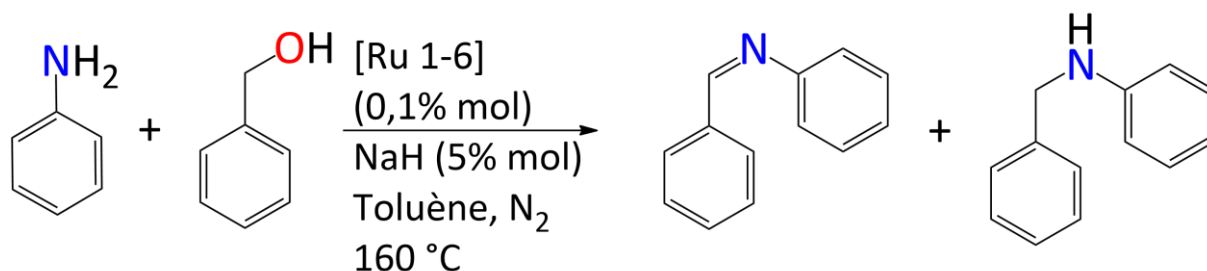
On obtient une activité catalytique croissante de ce type :



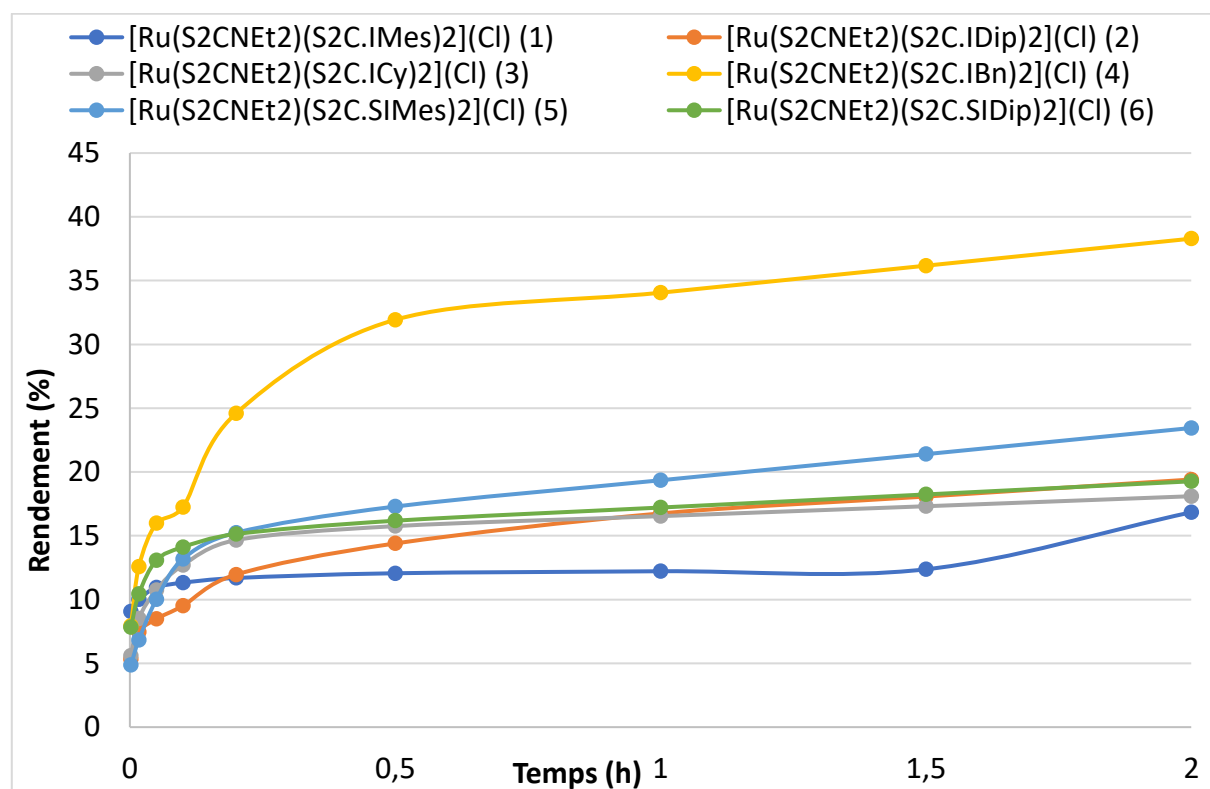
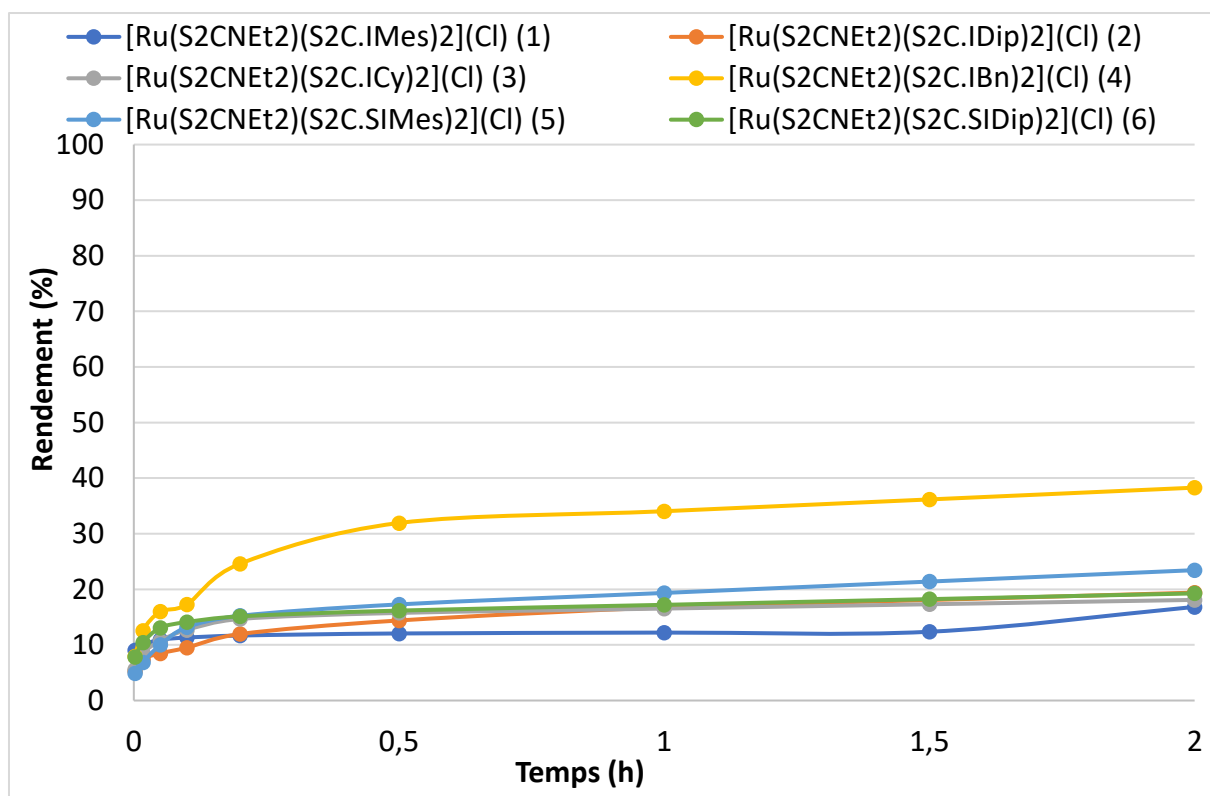
#### 4.1.4.N-alkylation d'amine avec un alcool primaire

##### 4.1.4.1 Cas où la base est de l'hydrure de sodium NaH

*Table 7 : Influence du temps de chauffage sur les taux de conversions des réactions de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire catalysées par les catalyseurs Ru et avec NaH comme base.*



Catalyseur Ru (1-6)	Rendement (%)								
	0,002	0,017	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2
Temps (h)									
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> )	9	10	11	11	12	12	12	12	17
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>2</b> )	5	7	8	10	12	14	17	18	19
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>3</b> )	6	9	11	13	15	16	17	17	18
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> )	8	13	16	17	25	32	34	36	38
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>5</b> )	5	7	10	13	15	17	19	21	23
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>6</b> )	8	10	13	14	15	16	17	18	19



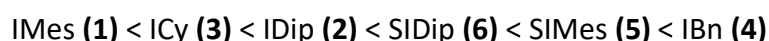
Les conditions expérimentales sont : « complexe : NaH : alcool benzylique : aniline : toluène » égal à « 1 : 50 : 1500 : 1000 : 300 » dans 1,5 ml. Cela fait que la quantité de complexe Ru en présence est de 0,1% mol pour 5  $\mu$ mol et 5% mol de NaH. Les tubes d'analyse passent 2 heures au total à 160 °C aux micro-ondes et le standard interne en GC est le toluène (qui est aussi le solvant).

Les courbes de ce graphique sont représentées à 2 échelles d'ordonnées car mettre la valeur de rendement de l'ordonnée à 100% est la convention mais alors on distingue moins facilement les différences entre les courbes. Alors un deuxième graphique, dont l'ordonnée est adaptée à la courbe du catalyseur le plus actif, est ajouté pour une meilleure visibilité sur les différences entre les courbes.

Pour cette réaction, les taux de conversion (%) n'ont pas été conservés car ils sont inconsistants et sont mêmes négatifs à certains points. L'hypothèse est que du solvant (du toluène) s'évapore en cours de réaction malgré les mesures prises pour l'en empêcher. Le toluène semble donc incompatible en tant que solvant ici car sa température d'ébullition en fait le composé le plus volatil dans cette réaction. A partir de maintenant, on se concentre alors sur les rendements.

Les résultats indiquent une conversion qui augmente beaucoup avant 3 minutes de temps de chauffage total mais après ces 3 minutes, la croissance des conversions se stabilise pour donner des lignes qui augmentent pour atteindre un plateau et se stabiliser.

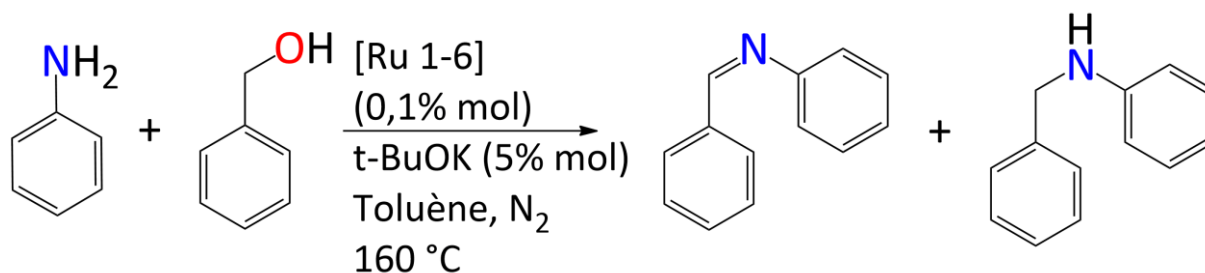
On peut remarquer une activité catalytique croissante de ce type :



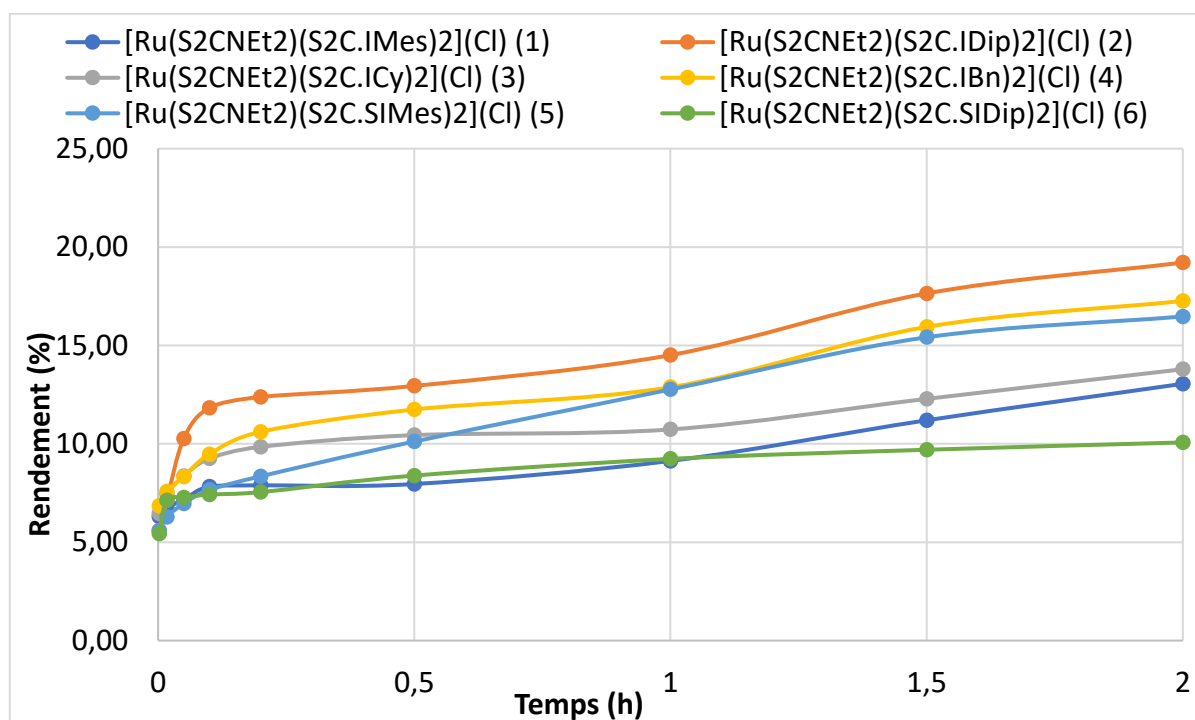
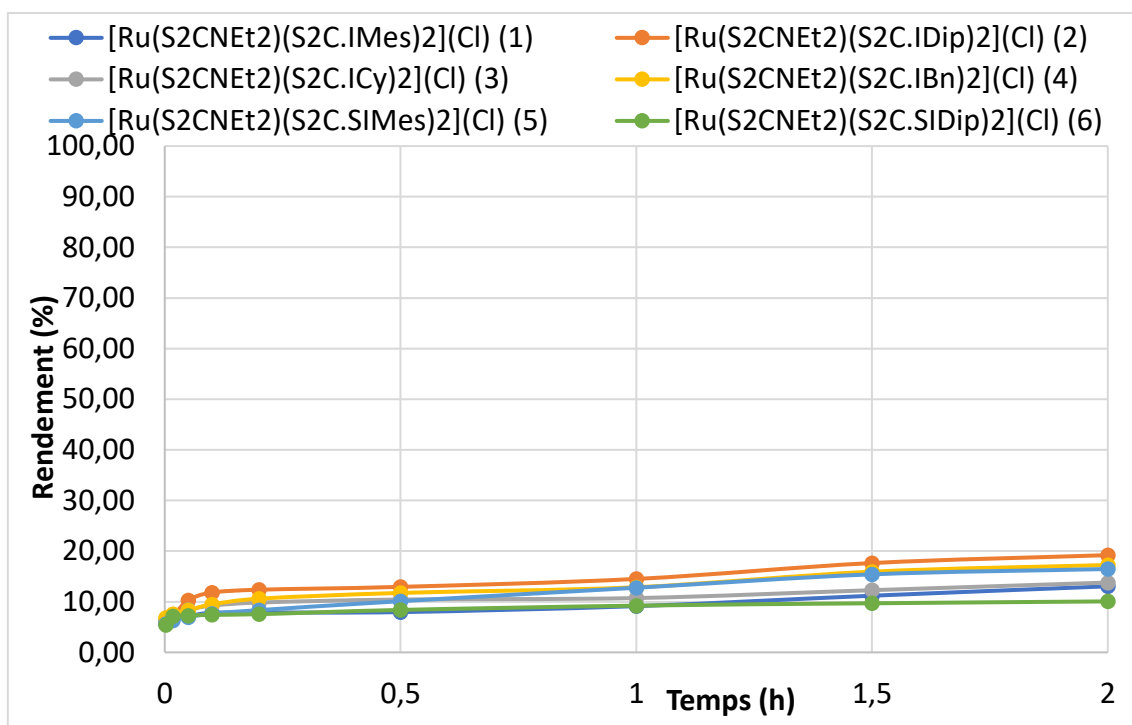
Ces rapports d'activités catalytiques sont consistants pour toute la durée de l'expérience sauf pour **2** qui n'atteint celle de **3** qu'après 1 heure de chauffage total.

#### 4.1.4.2 Cas où la base est du *tert*-butanolate de potassium *t*-BuOK

*Table 8 : Influence du temps de chauffage sur les rendements des réactions de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire catalysées par les catalyseurs Ru et avec t-BuOK comme base.*



Catalyseur Ru (1-6)	Rendement (%)									
	0,002	0,017	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> )	6	7	7	8	8	8	9	11	13	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>2</b> )	6	7	10	12	12	13	15	18	19	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.ICy) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>3</b> )	6	7	8	9	10	10	11	12	14	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.IBn) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>4</b> )	7	8	8	9	11	12	13	16	17	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIMes) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>5</b> )	6	6	7	8	8	10	13	15	16	
[Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> )(S <sub>2</sub> C.SIDip) <sub>2</sub> ]Cl ( <b>6</b> )	5	7	7	7	8	8	9	10	10	



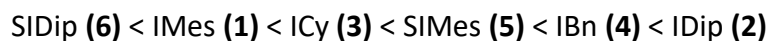
Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'avec NaH, sauf que pour garder les ratios entre les composés et les pourcentages molaires, on prend 28 mg de *t*-BuOK.

Deux graphiques sont présentés: un dont l'ordonnée est à 100% de rendement et un dont l'ordonnée est adaptée à la courbe du catalyseur le plus actif. Les raisons sont les mêmes qu'en [4.1.4.1](#).

Les problèmes de taux de conversion qu'il y avait avec NaH ([4.1.4.1](#)) sont encore là pour ces réactions.

L'évolution des rendements est similaire au cas où NaH servait de base sauf que l'augmentation de début se stabilise entre 6 et 12 minutes au total de chauffage.

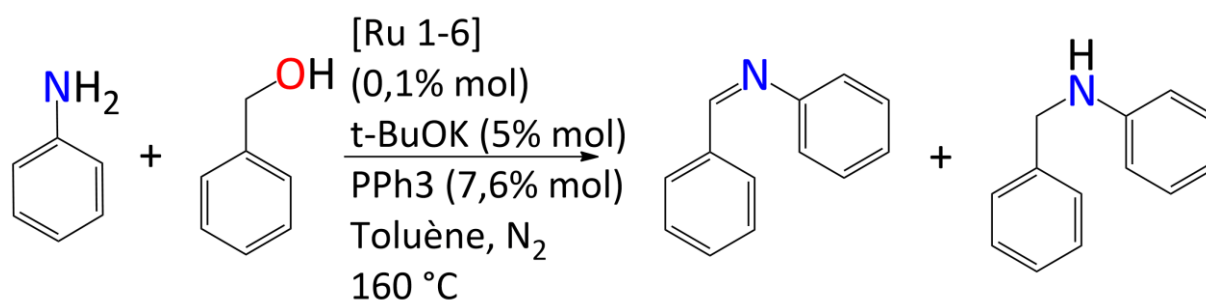
On peut remarquer une activité catalytique croissante de ce type :



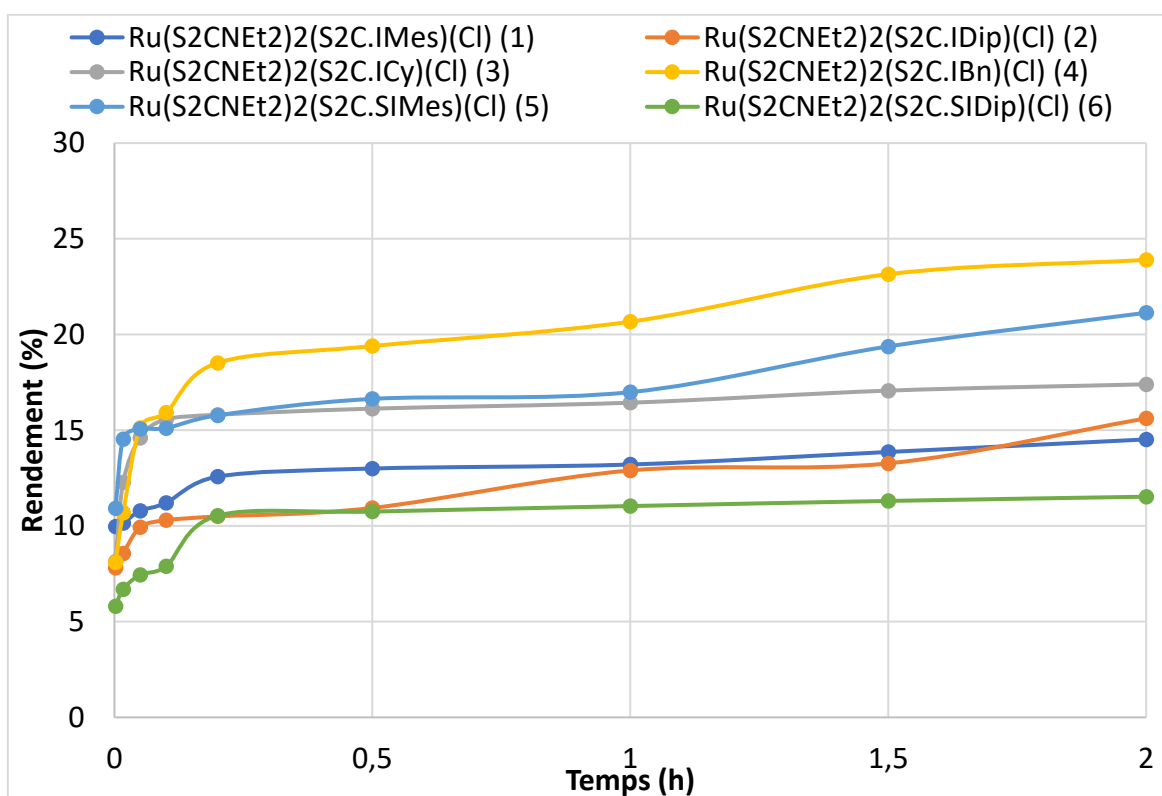
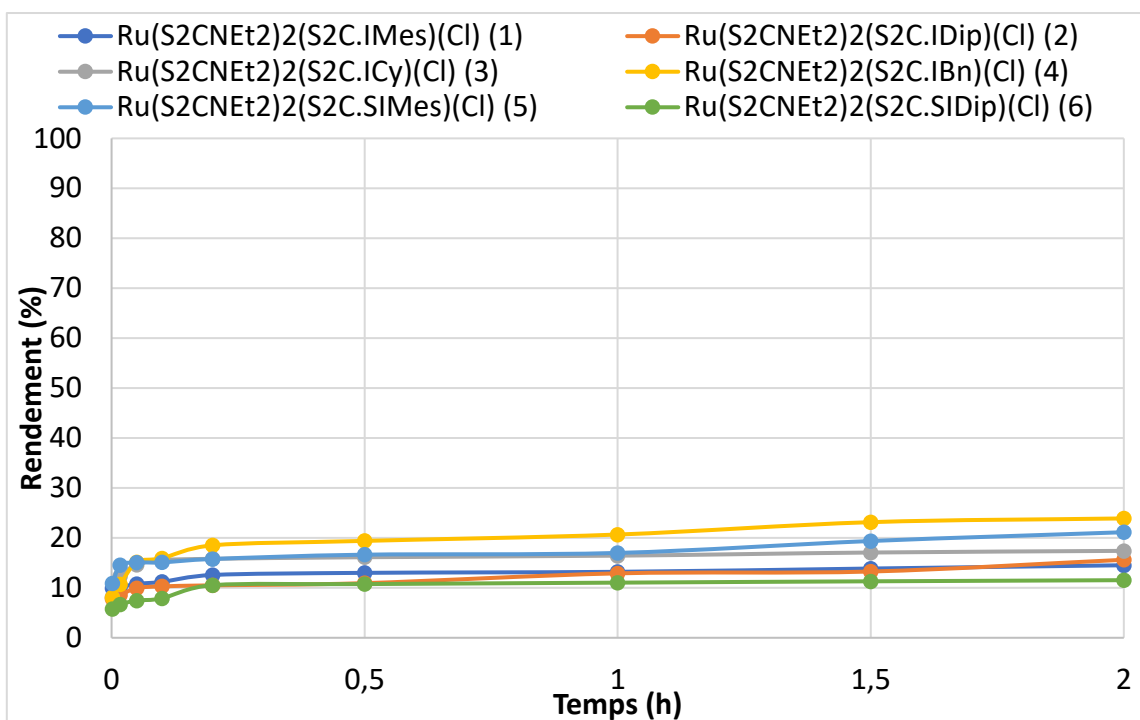
Ici, les rapports d'activité catalytiques varient selon le moment de l'expérience. Notamment **5** qui passe de dernier à troisième au cours des analyses.

#### 4.1.4.3 Cas où la base est du *tert*-butanolate de potassium *t*-BuOK + PPh<sub>3</sub>

*Table 9 : Influence du temps de chauffage sur les rendements des réactions de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire catalysées par les catalyseurs Ru et avec t-BuOK comme base.*



Catalyseur Ru (1-6)	Rendement (%)									
	0,002	0,017	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	
Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C.IMes)Cl ( <b>1</b> )	10	10	11	11	13	13	13	14	15	
Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C.IDip)Cl ( <b>2</b> )	8	9	10	10	11	11	13	13	16	
Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C.ICy)Cl ( <b>3</b> )	8	12	15	16	16	16	16	17	17	
Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C.IBn)Cl ( <b>4</b> )	8	11	15	16	19	19	21	23	24	
Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C.SIMes)Cl ( <b>5</b> )	11	15	15	15	16	17	17	19	21	
Ru(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C.SIDip)Cl ( <b>6</b> )	6	7	7	8	11	11	11	11	12	

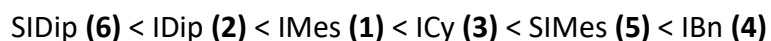


Les conditions expérimentales et les problèmes de taux de conversion sont similaires aux cas avec NaH et seulement *t*-BuOK sauf qu'ici on rajoute 10 mg de triphénylphosphine PPh<sub>3</sub>.

Deux graphiques sont présentés : un dont l'ordonnée est à 100% de rendement et un dont l'ordonnée est adaptée à la courbe du catalyseur le plus actif. Les raisons sont les mêmes qu'en [4.1.4.1](#).

L'évolution des taux de conversion est similaire au cas avec *t*-BuOK en base ([4.1.4.2](#)).

On peut remarquer une activité catalytique croissante de ce type :



Les rapports d'activité catalytique s'inversent parfois mais pas très longtemps et seulement entre des complexes d'activités catalytiques proches. Seul le comportement de **2** est notable car bien qu'il dépasse **1** après 2 heures, il reste en dessous durant la plus grande partie de l'expérience.

Si on compare le cas « avec PPh<sub>3</sub> » et le cas « sans PPh<sub>3</sub> », on peut noter que les rendements sont globalement meilleurs avec PPh<sub>3</sub> mais de très peu. Exception pour **2** qui est moins réactif lors de la dernière heure. Quant à l'évolution croissance d'activité catalytique, on retrouve la même évolution à l'exception de **2** qui est passé du meilleur à avant-dernier.

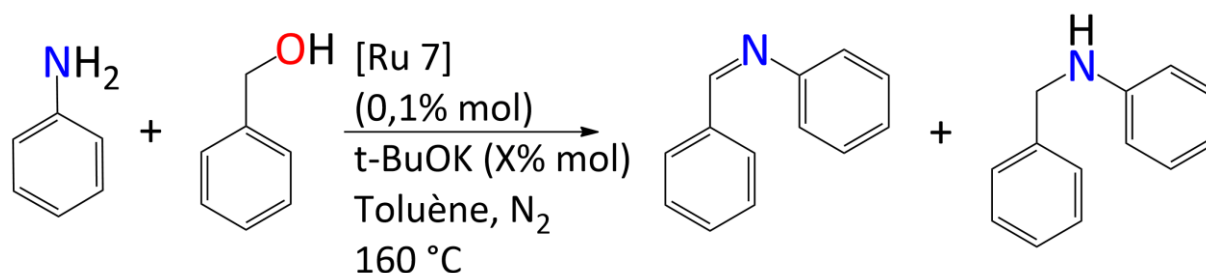
Peu de choses ont changé avec l'ajout de PPh<sub>3</sub> à part pour **2**, on a juste augmenté les rendements de 2 à 5% mais, pour **2**, on voit que sur la fin de la réaction son activité catalytique augmente. Peut-être que **2** est plus lent au début et que si on avait continué l'expérience, son activité catalytique serait repassée devant celle des autres.

On peut en conclure que les phosphines ne sont pas les meilleurs co-catalyseurs pour cette réaction.

#### 4.1.4.4 Réactions avec le catalyseur 7

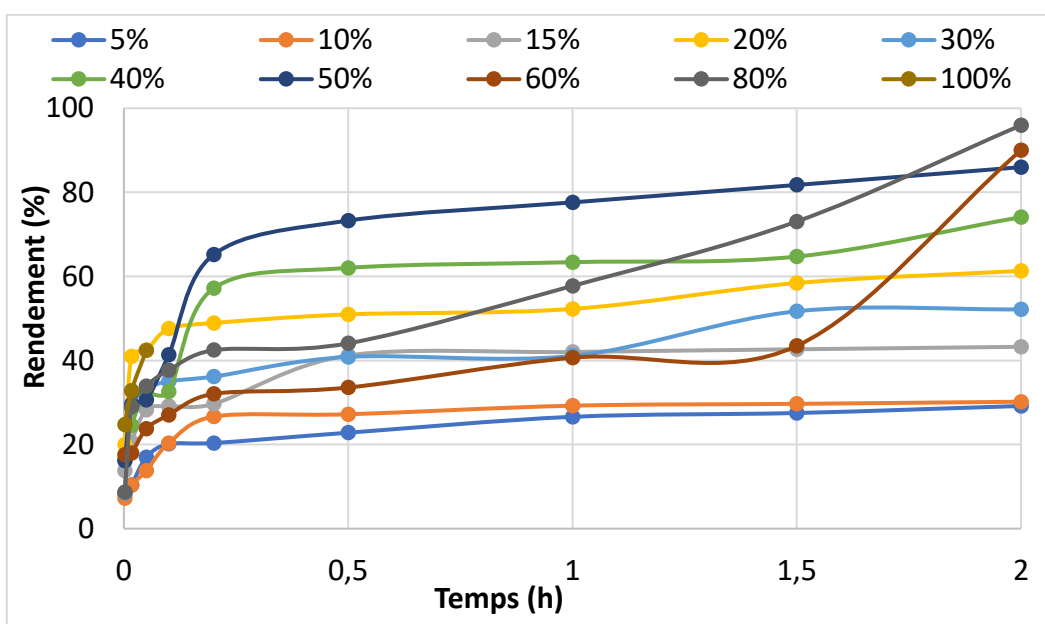
##### 4.1.4.4.1 N-alkylation d'aniline par de l'acide benzoïque à différentes concentrations de base

*Table 10 : Influence de la concentration de base sur les rendements et sélectivités des produits des réactions de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire catalysées par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.*

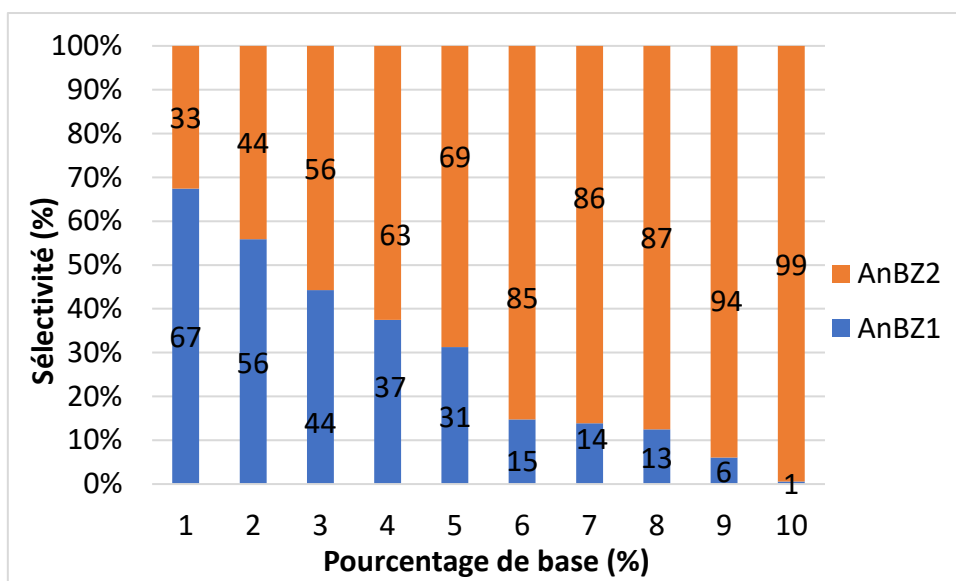




Pourcentage de base	Rendement (%)								
Temps (h)	0,002	0,017	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2
5%	8	10	17	20	20	23	27	28	29
10%	7	10	14	20	27	27	29	30	30
15%	14	21	28	29	30	41	42	43	43
20%	20	41	42	48	49	51	52	58	61
30%	8	29	33	35	36	41	41	52	52
40%	17	25	32	33	57	62	63	65	74
50%	16	30	31	41	65	73	78	82	86
60%	18	18	24	27	32	34	41	43	90
80%	9	29	34	38	42	44	58	73	96
100%	25	33	42	/	/	/	/	/	/



Pourcentage de base	Sélectivité (%)	
	AnBZ1 (%)	AnBZ2 (%)
5%	67	33
10%	56	44
15%	44	56
20%	37	63
30%	31	69
40%	15	85
50%	14	86
60%	13	87
80%	6	94
100%	1	99



Les conditions expérimentales et les problèmes de rendement sont similaires aux autres expériences de N-alkylation effectuées dans ce mémoire sauf la concentration de base qui est une donnée variable ici.

L'évolution des rendements est similaire aux autres réactions avec *t*-BuOK avec pour différence une augmentation soudaine du rendement vers 2 heures pour les expériences avec les plus hautes concentrations de base (50%, 60% et 80%).

L'expérience avec 100% de base n'est pas allé plus loin que 3 minutes de chauffage car lors du chauffage suivant, le tube a explosé. L'origine de cette explosion est liée à une augmentation soudaine de la pression qui s'expliquant par un dégagement trop important de H<sub>2</sub>, l'un des sous-produits de la réaction. Néanmoins, les 3 résultats qu'on obtient sont supérieurs à ceux des autres pourcentages de base pour le même temps de chauffage. La théorie de l'activité catalytique croissante avec le pourcentage de base se pose.

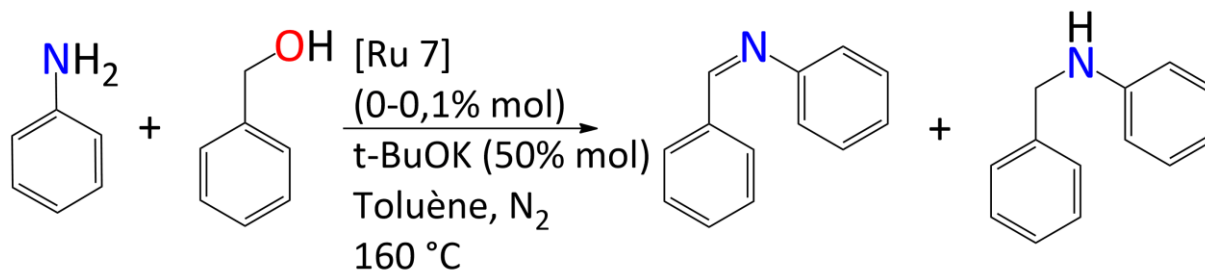
On peut remarquer que la base a un effet catalytique en regardant l'évolution du rendement avec l'augmentation de la concentration de la base. De manière générale, en augmentant la concentration de base dans le milieu, on augmente le rendement. Les seuls cas étranges sont 100% de base mais c'est parce qu'il a explosé assez tôt et 30% dont l'activité catalytique se place entre 15% de base et 20% de base. Les réactions à 60% et 80% donnent elles aussi l'impression de sous-performer, mais l'activité catalytique augmente soudainement à 2 heures de chauffages. Cela rend les résultats à 2 heures cohérents avec la théorie de l'activité catalytique croissante avec le pourcentage de base. Seule la réaction à 30% de base a donc un comportement étrange qu'on n'arrive pas à expliquer.

Pour ce qui est de la sélectivité, on peut remarquer que l'augmentation du pourcentage de base favorise la formation de AnBZ2, le produit qu'on veut synthétiser.

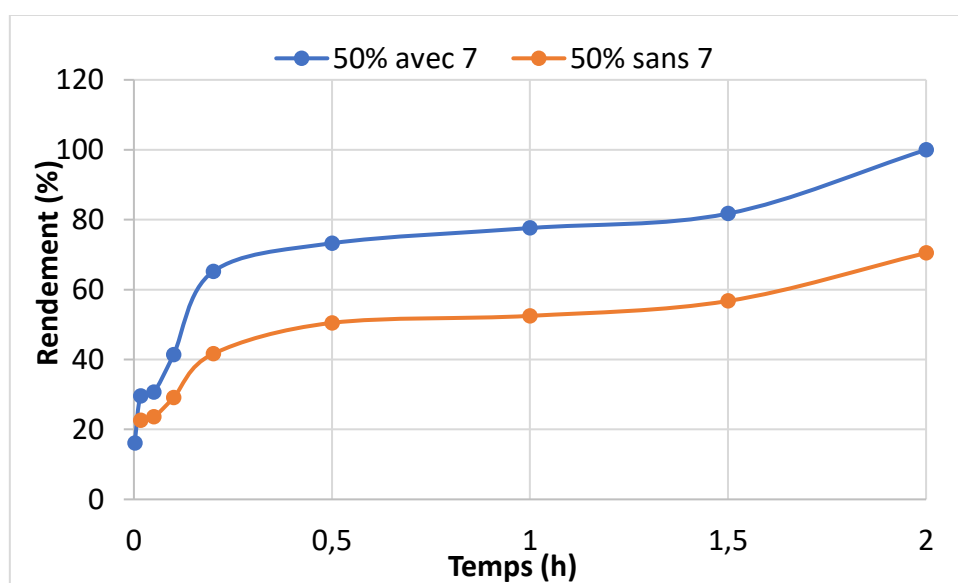
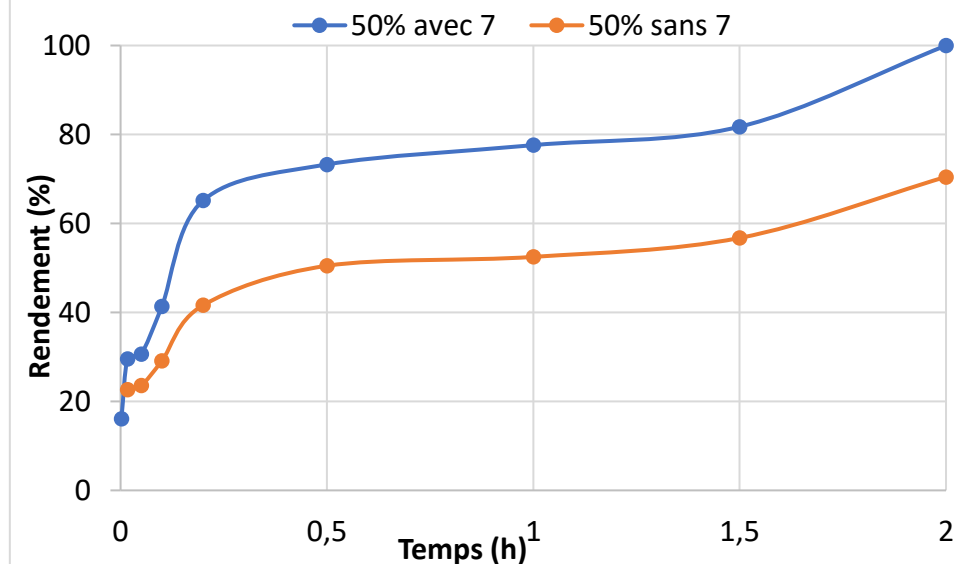
Cette expérience met bien en évidence l'activité catalytique de la base mais ce qu'on veut trouver c'est l'activité du catalyseur. Il va falloir effectuer une expérience avec catalyseur et une autre expérience sans catalyseur pour comparer les éventuelles différences.

#### 4.1.4.4.2 N-alkylation de la benzylamine par de l'acool benzylique avec et sans catalyseur

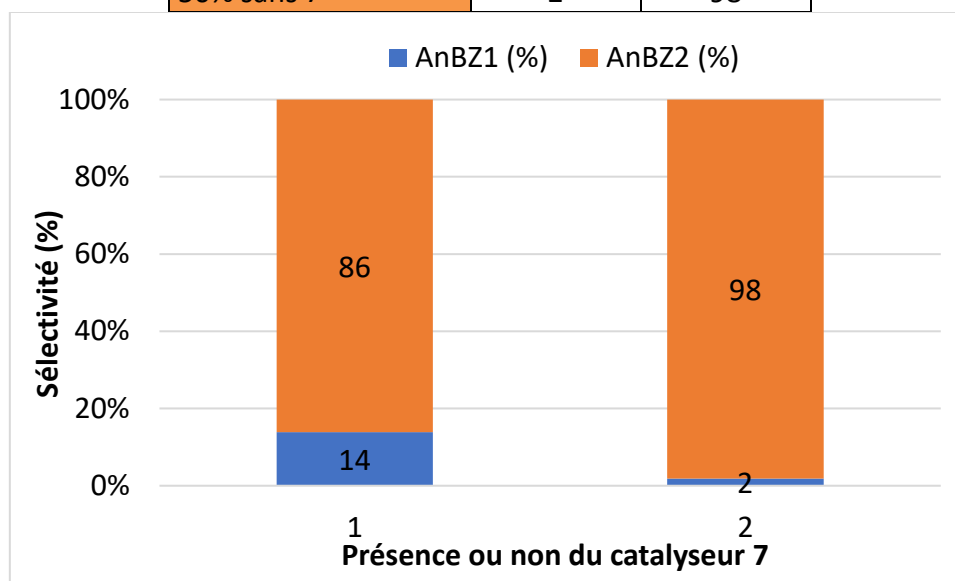
*Table 11 : Influence de la présence du catalyseur 7 sur les rendements et sélectivités des produits des réactions de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire catalysées par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base à 50%.*



Pourcentage de base	Rendement (%)								
Temps (h)	0,002	0,017	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2
50% avec 7	16	30	31	41	65	73	78	82	101
50% sans 7	/	23	24	29	42	50	52	57	70



Pourcentage de base	Sélectivité (%)	
	AnBZ1 (%)	AnBZ2 (%)
Produits obtenus ==>	AnBZ1 (%)	AnBZ2 (%)
50% avec 7	14	86
50% sans 7	2	98



Les conditions expérimentales et les problèmes de taux de conversion sont similaires aux autres expériences de N-alkylation effectuées dans ce mémoire à la différence que la concentration de base est fixée à 50%.

Deux graphiques sont présentés, un dont l'ordonnée est à 100% de rendement et un dont l'ordonnée est adaptée à la courbe du catalyseur le plus actif. Les raisons sont les mêmes qu'en [4.1.4.1](#).

On notera d'abord en comparant ces 2 réactions à 50% de base avec et sans **7** que les profils des courbes sont quasiment identiques. La différence majeure entre ces courbes est une meilleure activité catalytique avec **7**. Donc, en faisant la différence entre ces 2 courbes, on a l'effet catalytique du catalyseur **7** mais, bien que le catalyseur ait un effet notable et très respectable (0,1% de catalyseur par rapport à 50% de base, c'est du 1 équivalent catalyseur par rapport à du 500 équivalent base), la base semble avoir un effet catalytique assez important par elle seule comme démontré en [4.1.4.3.1](#).

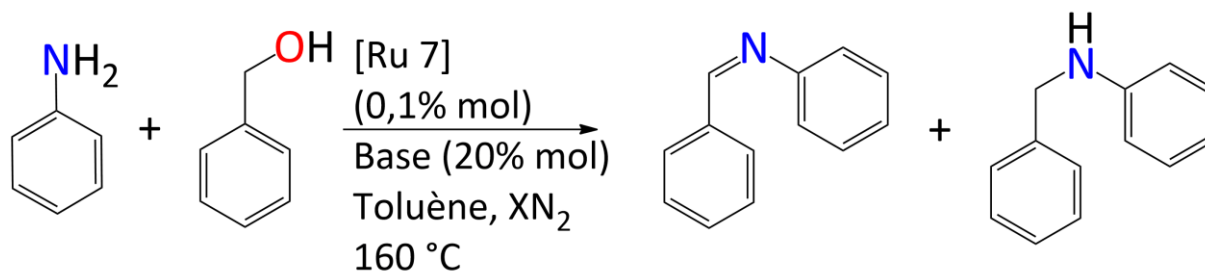
On notera cependant que le cas 50% sans **7** est aussi sélectif que le cas à 100% de base de l'expérience précédente ([4.1.4.3.1](#)), là où le cas avec **7**, bien que largement sélectif pour AnBZ2, est moins sélectif. C'est un problème car le but est de prouver l'activité de **7** or la base remplit déjà le besoin d'un effet catalytique et semble avoir une meilleure sélectivité toute seule qu'avec **7**.

Cela laisse supposer que soit le catalyseur nuit à la sélectivité dans ces conditions, soit il catalyse bien la réaction, ce qui permet de produire AnBZ1 en plus grande quantité mais il n'a pas assez d'activité pour qu'il réagisse complètement et devienne entièrement AnBZ2. Au vu de l'activité catalytique plus faible sans **7** comparée à celle avec **7**, la deuxième hypothèse semble la plus plausible. La sélectivité avec **7** serait donc un peu moins

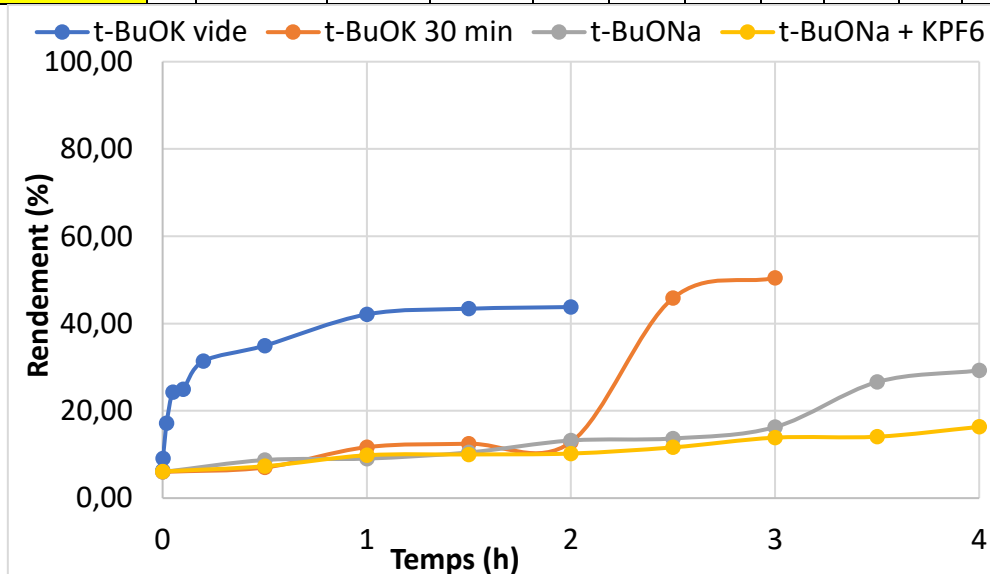
importante car on a plus de AnBZ1 produit par rapport à la quantité d'AnBZ2 produite. On va donc devoir trouver les conditions qui valorisent **7**.

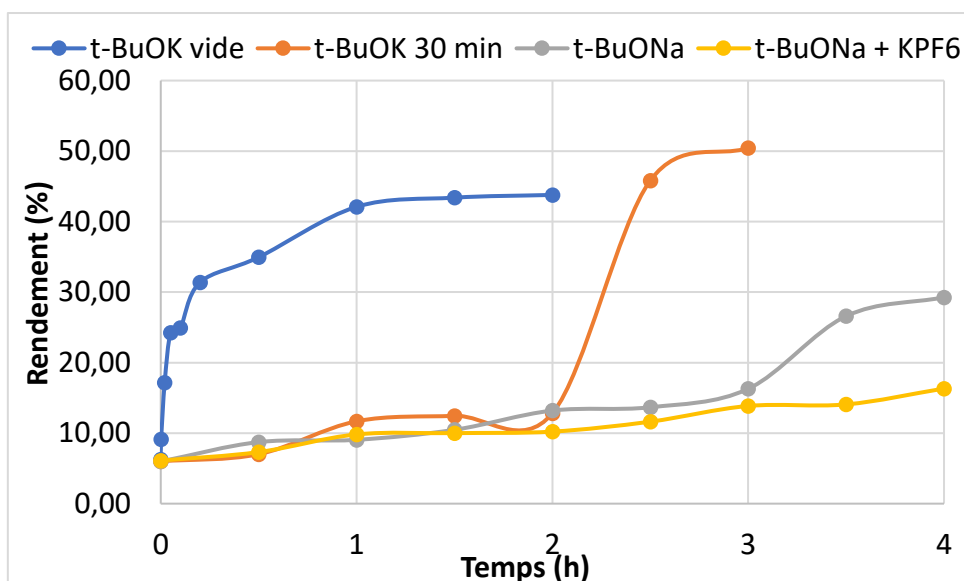
#### 4.1.4.4.3 N-alkylation de benzylamine par de l'alcool benzylique avec différentes bases

*Table 12 : Influence du choix de la base à 20% molaire et de la méthode de chauffage sur les rendements et sélectivités des produits des réactions de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire catalysées par le catalyseur Ru **7**.*

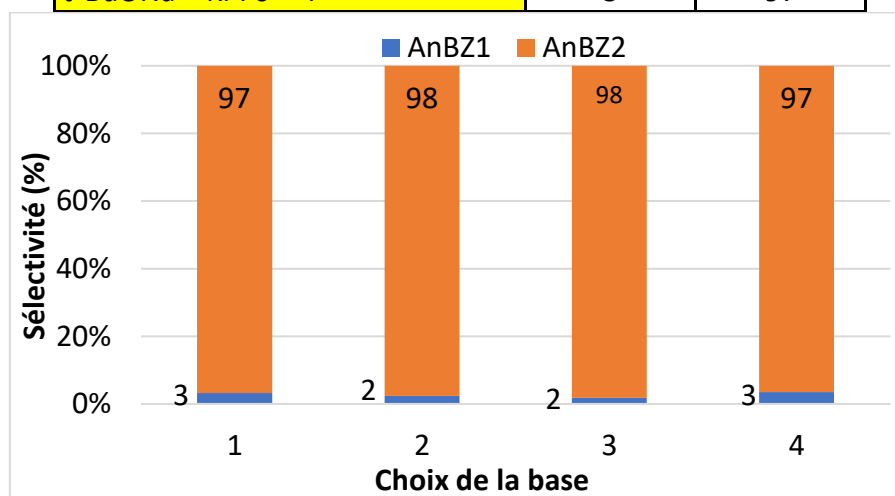


Choix de la base	Rendement (%)													
	0	0,002	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Temps (h)	0	0,002	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
<i>t</i> -BuOK vide	6	9	17	24	25	31	35	42	43	44	/	/	/	/
<i>t</i> -BuOK 30 min	/	/	/	/	/	/	7	12	12	13	46	50	/	/
<i>t</i> -BuONa	6	/	/	/	/	/	9	9	10	13	14	16	27	29
<i>t</i> -BuONa + KPF6	6	/	/	/	/	/	7	10	10	10	12	14	14	16





Choix de la base	Sélectivité (%)	
	AnBZ1 (%)	AnBZ2 (%)
Produits obtenus ==>		
t-BuOK en procédure sous vide =1	3	97
t-BuOK en procédure 30 min = 2	2	98
t-BuONa = 3	2	98
t-BuONa + KPF6 = 4	3	97



Les conditions expérimentales et les problèmes de taux de conversion sont similaires aux autres expériences de N-alkylation avec **7** effectuées dans ce mémoire sauf que chaque base est à 20% et que sa nature varie.

Deux graphiques sont présentés, un dont l'ordonnée est à 100% de rendement et un dont l'ordonnée est adaptée à la courbe du catalyseur le plus actif. Les raisons sont les mêmes qu'en **4.1.4.1**.

Ces expériences ont été effectuées afin de d'identifier la base la plus active pour valoriser **7**. Ainsi, une fois la meilleure base trouvée, on peut se concentrer entièrement sur les réactifs.

On a d'abord comparé les 2 procédures envisageables (celle sous vide avec 2 heures de chauffage au total **3.2.4.2.1** et celle où on chauffe par 30 minutes en permanence **3.2.4.2.2**)

avec comme base *t*-BuOK. Bien que la procédure sous vide donne des meilleurs résultats à court terme, c'est la procédure des 30 minutes qui donne les meilleurs résultats à long terme. C'est donc la procédure des 30 minutes qui sera utilisée pour la suite.

Une autre réaction a été tentée deux fois où on avait 50% de *t*-BuONa sans catalyseur pour comparer les éventuels résultats avec le cas 50% de *t*-BuOK sans catalyseur de la partie **4.1.4.3.1** mais le tube d'analyse a explosé alors que la rampe de température n'était qu'à 110 °C. On a alors réduit le pourcentage de *t*-BuONa à 20% et la réaction a bien commencé mais le produit est devenu trop visqueux après 30 minutes de chauffage total (procédure sous vide de **3.2.4.2.1**), ce qui nous a forcé d'arrêter la réaction. Les résultats aussi étaient étranges alors ils ne sont pas inclus ici.

Pour ce qui est de la comparaison *t*-BuOK / *t*-BuONa / *t*-BuONa + KPF<sub>6</sub>, on remarque très facilement que *t*-BuOK est la meilleure base en termes d'activité mais aussi en termes de sûreté (seule explosion à 100% contrairement *t*-BuONa où avec 20% et sans **7**, complique déjà la situation). De plus, si on regarde les sélectivités, on voit qu'elles sont assez similaires et surtout excellentes. Les sélectivités ne permettent donc pas de départager les bases.

En résumé, *t*-BuOK s'impose comme la meilleure base parmi celles testées. Ce sera donc elle qui sera utilisée pour la suite.

#### **4.1.4.4.4 N-alkylation de différentes amines par différents alcools avec t-BuOK en base**

*Table 13 : Influence du choix des réactifs sur le moment auquel ont lieu les réactions de N-alkylation de benzylamine (AM23) par du n-butanol catalysées par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.*

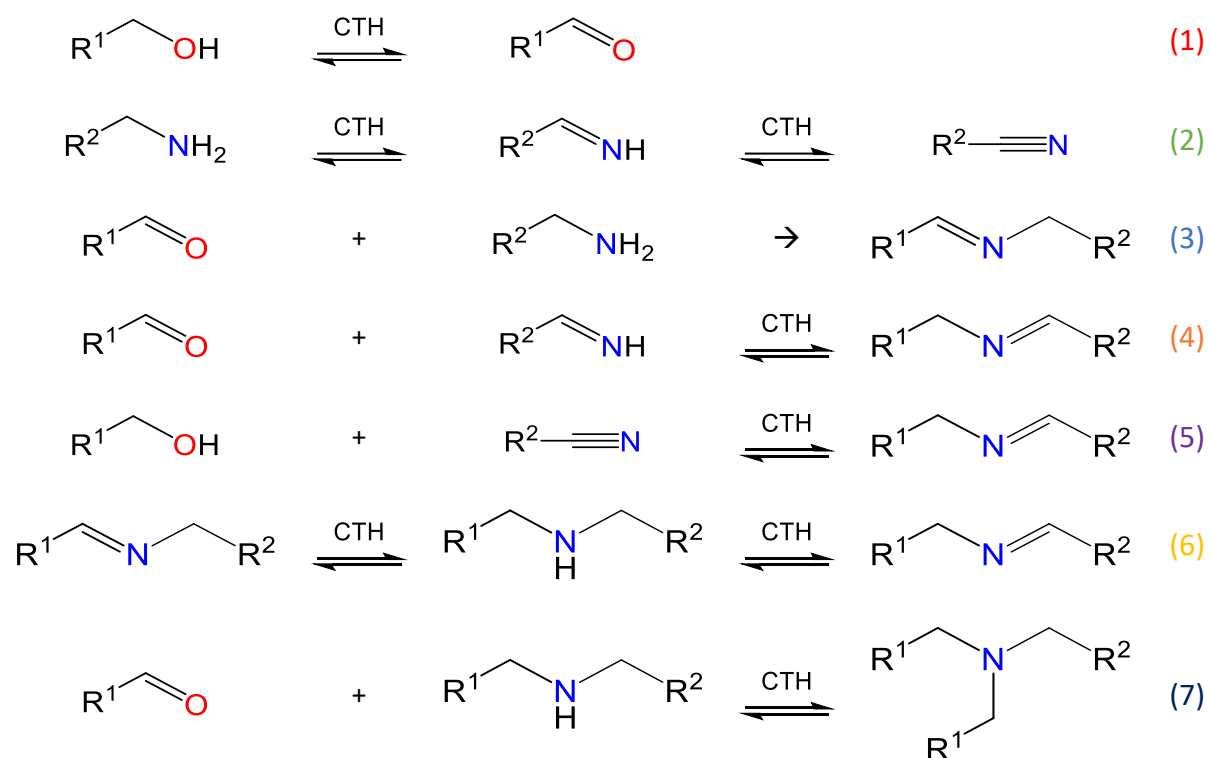


Figure 48 : Illustration des différentes réactions qui peuvent avoir lieu. CTH = Catalytic Transfer Hydrogenation. (1) = Oxydation de l'alcool en aldéhyde. (2) = Oxydation de l'amine des réactifs 1 fois si amine secondaire, 2 fois si amine primaire. (3) = Réaction entre les réactifs. (4) = Réaction de l'alcool avec l'amine des réactifs oxydée une fois. (5) = Réaction de l'alcool avec l'amine primaire des réactifs oxydée 2 fois. (6) = CTH entre les 2 groupes de l'amine produite. (7) = Réaction de Bis-Addition.

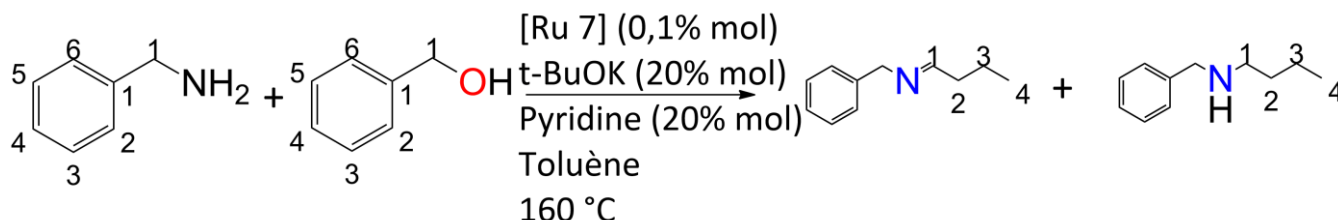
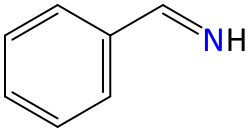
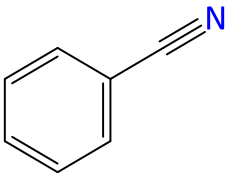
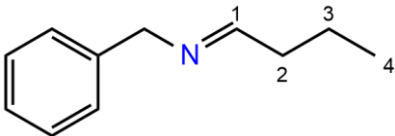
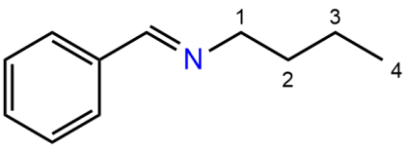
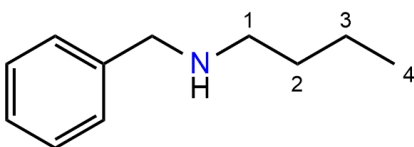
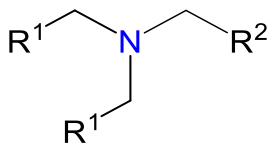
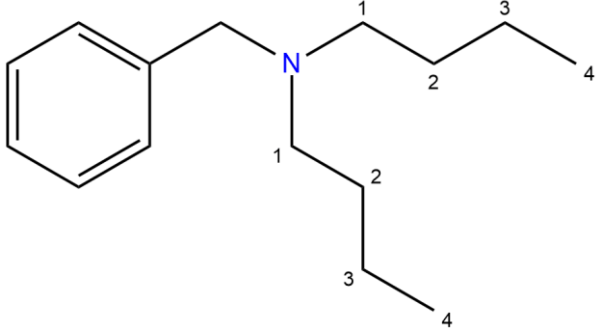
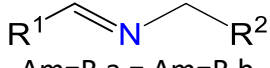
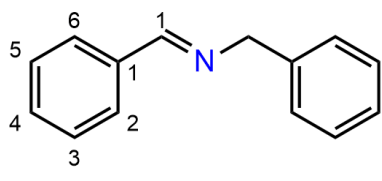
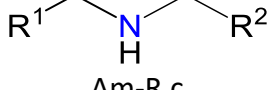
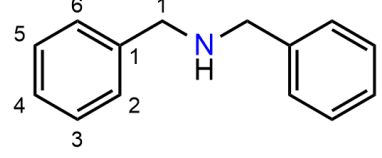
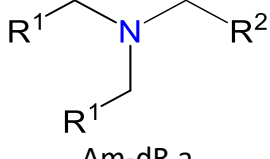
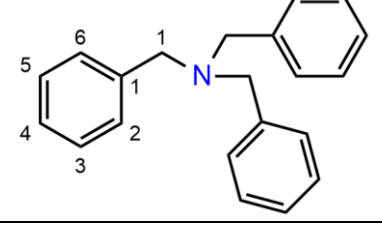


Figure 49 : Illustration des réactions ciblées avec AM23.

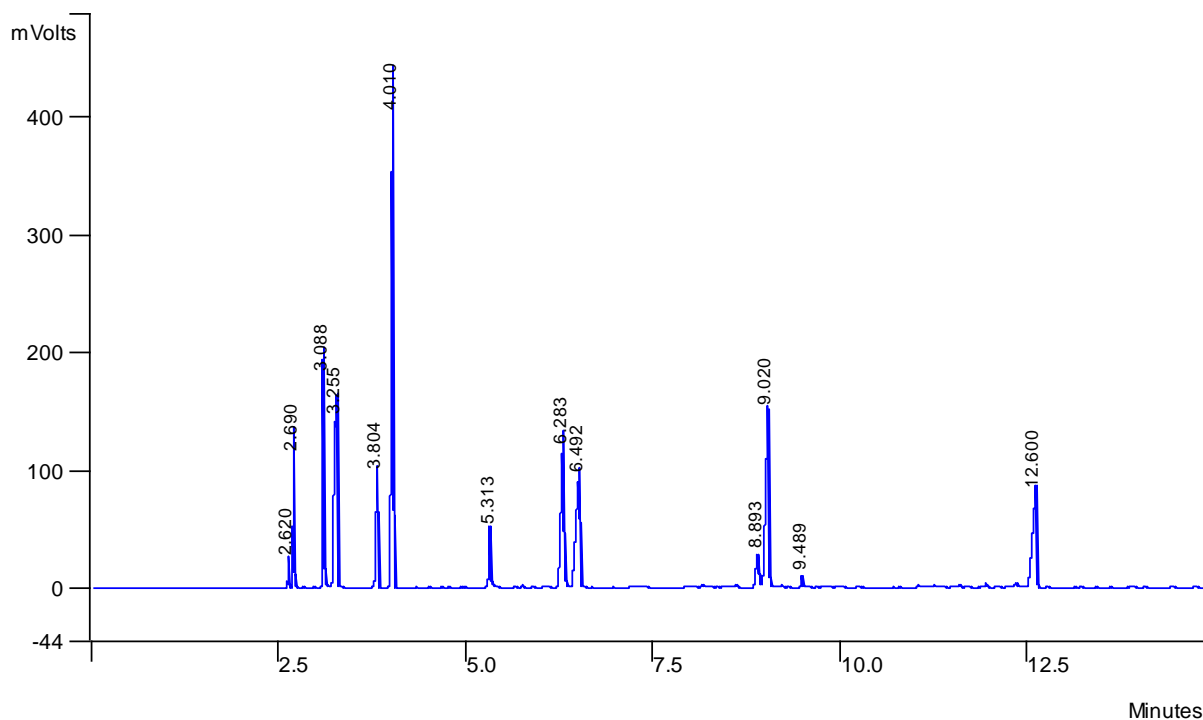
Alcools			
$R^1-CH_2-OH$ R-OH		nBuOH	n-butanol CF: C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O CAS: 71-36-3 MW(g/mol): 74.12 BP(°C): 116
$R^1-CHO$ R=O		nBuO	n-butanal CF: C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O CAS: 123-72-8 MW(g/mol): 72.11 BP(°C): 74.8
$R^1-CH_2-OH$ R-OH		BzOH	benzol CF: C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O CAS: 100-51-6 MW(g/mol): 108.14 BP(°C): 205
$R^1-CHO$ R=O		BzO	benzaldehyde CF: C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O CAS: 100-52-7 MW(g/mol): 106.12 BP(°C): 179
Am23			
$R^2-CH_2-NH_2$ Am.a		Am23a	Benzylamine CF: C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N CAS:100-46-9 MW(g/mol): 107.15 BP(°C): 185



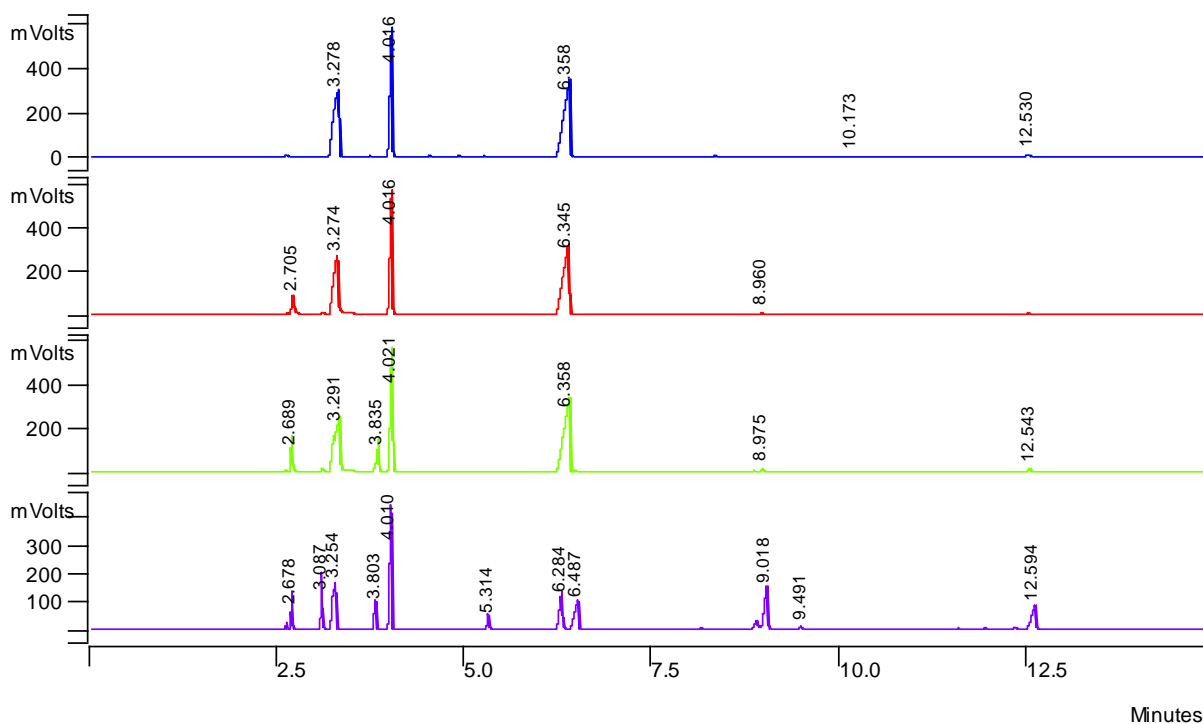
$\text{R}^2\text{-CH=NH}$ <p>Am.b</p>		<p>Am23b</p>	<p>Phenyl-methanimine            CF: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N            CAS: 16118-22-2            MW(g/mol): 105.14            BP(°C): X</p>
$\text{R}^2\text{-C}\equiv\text{N}$ <p>Am.c</p>		<p>Am23c</p>	<p>Benzonitrile            CF: C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N            CAS: 100-47-0            MW(g/mol): 103.12            BP(°C): 191.1</p>
Am23 + nBuOH			
$\text{R}^1\text{-CH=N-CH}_2\text{-R}^2$ <p>Am=R.a</p>		<p>Am23.nBu.a</p>	<p>(E)-N-benzylbutan-1-imine            CF: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N            CAS: 56249-61-7            MW(g/mol): 161.24            BP(°C): X</p>
$\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-N=CH-R}^2$ <p>Am=R.b</p>		<p>Am23.nBu.b</p>	<p>N-butyl-1-phenylmethanimine            CF: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N            CAS: 1077-18-5            MW(g/mol): 161.24            BP(°C): X</p>
$\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-R}^2$ <p>Am-R.c</p>		<p>Am23.nBu.c</p>	<p>N-benzylbutan-1-amine            CF: C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N            CAS: 2403-22-7            MW(g/mol): 163.26            BP(°C): X</p>

 Am-dR.a		Am23.nBu.d	N-benzyl-N-butylbutan-1-amine CF: C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N CAS: X MW(g/mol): 219.37 BP(°C): X
Am23 + BzOH			
 Am=R.a = Am=R.b		Am23.Bz.a	N-Benzylidenebenzylamine CF: C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N CAS: 780-25-6 MW(g/mol): 195.26 BP(°C): X
 Am-R.c		Am23.Bz.c	dibenzylamine CF: C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N CAS: 103-49-1 MW(g/mol): 197.28 BP(°C): X
 Am-dR.a		Am23.Bz.d	tribenzylamine CF: C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N CAS: 620-40-6 MW(g/mol): 287.40 BP(°C): 385

*Table 14 : Table des différents composés impliqués dans les réactions avec AM23 (« X » = absence de données).*

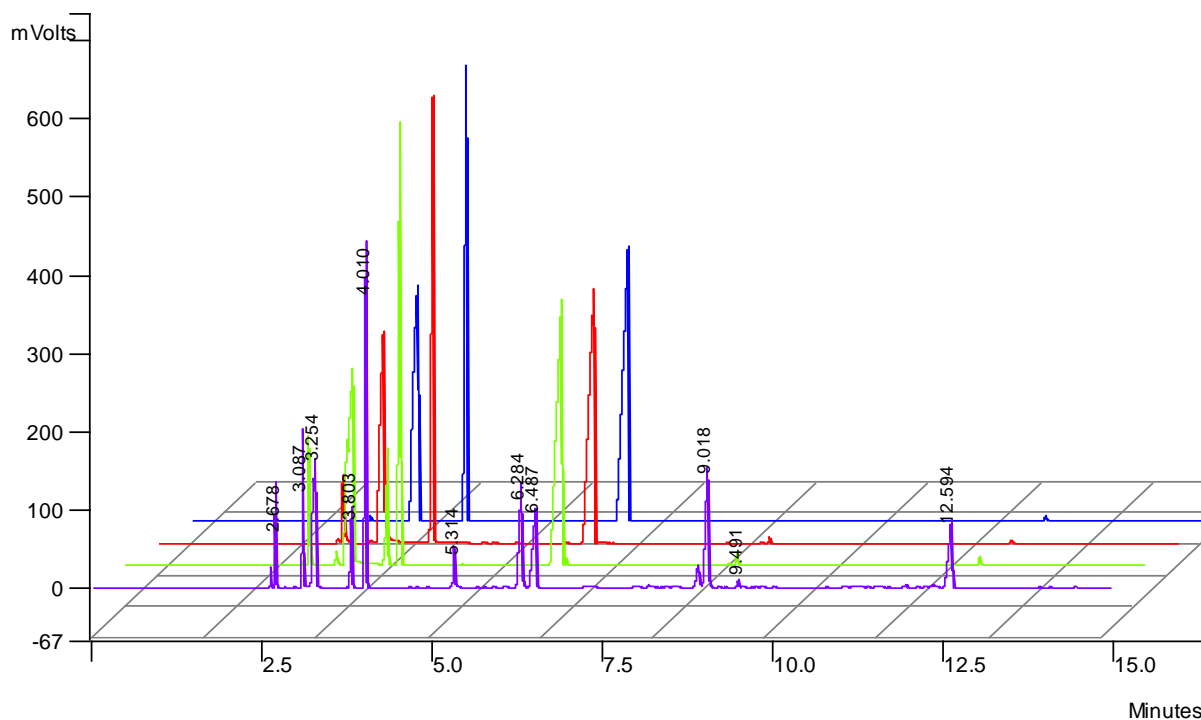


*Figure 50 : Chromatogramme GC après 180 minutes de réaction (le dernier pris de l'expérience avec ces réactifs).*



*Figure 51 : Comparaison des chromatogrammes GC à différents moments de la réaction.*

Bleu (0 minutes de chauffage) = AM23 + *n*-butanol + toluène = A ; Rouge (60 minutes de chauffage) = A + *t*-BuOK = B ; Vert (120 minutes de chauffage) = B + pyridines = C ; Mauve (180 minutes de chauffage) = C + catalyseur Ru 7



*Figure 52 : Superposition des chromatogrammes GC à différents moments de la réaction (mêmes moments qu'à la figure 51).*

Les conditions expérimentales sont adaptées aux résultats précédemment obtenus avec le catalyseur **7**. Pour ces expériences, le solvant est toujours le toluène et on ajoutera durant la réaction des pyridines qui sont censés catalyser la réaction [17]. Cela permettra de mettre encore plus en valeur **7** quand il sera le seul à avoir un effet catalytique sur la réaction. On se retrouve alors avec des rapports « complexe : base = *t*-BuOK : pyridine : alcool : amine : toluène » égaux à « 1 : 200 : 200 : 1500 : 1000 : 300 » pour 5  $\mu$ mol de **7**. La procédure de ces expériences étant celle des 30 minutes (3.2.4.2.2) en raison de son efficacité dans les expériences 4.1.4.4.3.

Durant ces expériences, on change l'alcool et l'amine afin de trouver les conditions qui valorisent **7**, c'est-à-dire en trouvant les conditions où seul l'ajout de **7** va permettre à la réaction d'avoir lieu. Dans cette discussion, on se concentrera sur les résultats avec la benzylamine (AM23) + *n*-butanol (le cas « + alcool benzylique » n'étant pas aussi concluant) qui sont parmi les plus concluants. Les tableaux de composés et chromatogrammes GC des autres réactions avec différents alcools et amines sont en annexe.

Les résultats de ces réactions sont incomplets car le temps nous a manqué pour faire des analyses GC-MS et HPLC-MS. Néanmoins, malgré qu'on ne puisse pas identifier tous les pics, la présence ou non de ces pics suivant le moment de l'expérience donne toutes les informations dont on a besoin pour identifier quelles conditions valorisent **7**.

Avec la procédure des 30 minutes, on ajoute un composé catalytique toutes les heures. D'abord la base (*t*-BuOK), puis les pyridines, puis **7**. Un chromatogramme GC du contenu de l'échantillon avant l'ajout de chaque composé a été enregistré. On a donc un spectre de  $R_0$ , un une heure après l'ajout de la base, un une heure après l'ajout des pyridines et un une

heure après l'ajout de **7**. Les comparaisons et superpositions de chromatogrammes permettent de comparer les activités catalytiques. Ce qui importe, c'est pour quels réactifs la réaction ne se produira qu'après l'ajout de **7**. En d'autres termes, pour quels réactifs seul le dernier chromatogramme GC lié à l'ajout de **7** montrera l'apparition de nouveaux composés (les produits désirés) dans l'échantillon. Ce résultat ne s'est réalisé que pour certaines combinaisons, dont AM23 + n-butanol représentée plus haut mais ces expériences donnent des résultats en contradiction avec l'article [17], article qui dit que les amines comme AM23, dont le N n'est pas directement en contact avec un groupe aromatique, ne peuvent pas réagir sans base + pyridine + catalyseur. La combinaison de tous ces composés est censé requise pour observer une activité catalytique or on prouve ici que c'est le complexe qui est à l'origine d'une grosse majorité de la réactivité. Les autres réactions pour lesquelles cela se passe aussi sont AM1 (Cyclohexylamine) + n-butanol, AM11 (Cyclopentylamine) + n-butanol, AM13 (1-Phényléthylamine) + n-butanol, AM24 (Furfurylamine) + n-butanol (réactivité plus faible que les autres) et AM75 (diéthylamine) + n-butanol (réactivité plus faible que les autres). Détail intéressant : on a utilisé 2 alcools principalement, n-butanol et alcool benzylique et les réactions qui valorisent **7** utilisent toutes le n-butanol. Cette observation pourrait être utile pour de futures expériences.

## 5. Conclusion et perspectives

Dans ce mémoire, nous avons testé deux types de catalyseurs à base de ruthénium, les complexes **1-6** avec des ligands NHC-CS<sub>2</sub> et dithiocarbamate et le complexe **7** avec des ligands dpmm et dithiocarbamate. Une réaction modèle de synthèse d'esters d'énol a tout d'abord été étudiée en faisant varier le temps et la température de chauffage. Ces expériences ont mis en évidence la dépendance de **1-6** à ces facteurs pour une meilleure activité catalytique. L'évolution dans le temps de cette activité a été analysée avec la réaction de cyclopropanation pour des résultats concluants. Une autre expérience a visé à déterminer si ces complexes étaient actifs dans l'ATRA du MMA, sans bons résultats même avec l'aide de phosphines. Leur activité a aussi été testée dans la N-alkylation d'amines par un alcool primaire avec NaH comme base. Les résultats ne sont pas meilleurs qu'avec l'ATRA du MMA. De plus, un problème de volatilité du solvant s'est présenté et a nui aux données expérimentales. Nous avons tenté d'améliorer sans succès le système catalytique en utilisant *t*-BuOK comme base. L'ajout de PPh<sub>3</sub> pour une autre série de test n'a pas non plus été très concluante.

Les résultats que nous avons obtenus pourraient être complétés, voire améliorés en modifiant la structure des complexes. Une idée serait de remplacer le ligand dithiocarbamate d'éthyle par un xanthate d'éthyle pour donner [Ru(S<sub>2</sub>COEt)(S<sub>2</sub>C-NHC)<sub>2</sub>]Cl. Une autre possibilité serait d'introduire un troisième NHC pour avoir [Ru(S<sub>2</sub>C-NHC)<sub>3</sub>]Cl. Par ailleurs, changer les réactifs dans certaines réactions, comme remplacer le 1-hexyne par du phénylacétylène dans la réaction de synthèse d'esters d'énol pourrait être bénéfique. Il y a beaucoup de possibilités.

Les performances du catalyseur **7** ont uniquement été testées dans des réactions de N-alkylation d'amines par un alcool primaire avec *t*-BuOK comme base. Toutes les expériences suivantes ont visé à trouver les conditions qui valorisent le plus **7** car la base avait déjà un effet catalytique important dans les conditions de départ. Ces conditions ont été obtenues avec *t*-BuOK comme base et certaines combinaisons de réactifs telles que le couple benzylamine + *n*-butanol.

Les réactions du même genre qu'avec **7** peuvent être poussées plus loin, notamment en changeant les rapports entre le catalyseur et les réactifs. Par exemple d'un rapport complexe : alcool : amine = 1 : 1000 : 1500, on pourrait passer à 1 : 200 : 300. Une autre solution pourrait être de modifier les ligands sur le catalyseur. On pourrait remplacer le dithiocarbamate par un xanthate ou un NHC-CS<sub>2</sub> comme avec les catalyseurs **1-6** ou encore modifier le nombre de carbones entre les phosphores du ligand diphosphine. Avec dpmm, on a un carbone. Avec deux carbones, on aurait du dppe (1,2-bis(diphénylphosphino)éthane). Une autre option serait de combiner ces deux dernières idées. Il y a encore une fois beaucoup de possibilités. Une dernière option serait de tester d'autres amines (telles que la 2-amino-6-picoline, l'histamine, la propargylamine, l'allylamine ou encore la 2-picolyamine) et d'autres alcools (tels l'éthanol ou l'isopropanol) comme réactifs.

## **6. Bibliographie**

[1] DE CLERCQ, Bob et VERPOORT, Francis. Ring-closing metathesis, Kharasch addition and enol ester synthesis catalysed by a novel class of ruthenium (II) complexes. *Tetrahedron Letters*, 2001, vol. 42, no 51, p. 8959-8963.

[2] DOU, Ye-Hong, XU, Shou-De, CHEN, Yi, *et al.* Synthesis, characterization, and anticancer activity of dithiocarbamate ruthenium (II) complexes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2017, vol. 192, no 11, p. 1219-1223.

[3] DRAGUTAN, Ileana, DRAGUTAN, Valerian, et DEMONCEAU, Albert. Editorial of special issue ruthenium complex: The expanding chemistry of the ruthenium complexes. *Molecules*, 2015, vol. 20, no 9, p. 17244-17274.

[4] DELAUDE Lionel. Cours de CHIM0278-1 , chimie organique III. 2019-2020.

[5] CÉSAR, Vincent et BELLEMIN-LAPONNAZ, Stéphane. Les carbènes N-hétérocycliques. *L'actualité chimique*, 2009, no 326, p. 8.

[6] YAVUZ Guler. Synthèse et évaluation catalytique de complexe de cuivre(I) porteurs de ligands dithiocarboxylate d'imidazol(in)ium. Mémoire de fin d'études, 2019.

[7] BELTRÁN, Tomás F., ZARAGOZA, Guillermo, et DELAUDE, Lionel. Synthesis, characterization, and gas-phase fragmentation of rhenium–carbonyl complexes bearing imidazol(in)ium-2-dithiocarboxylate ligands. *Dalton Transactions*, 2016, vol. 45, no 45, p. 18346-18355.

[8] BELTRÁN, Tomás F., ZARAGOZA, Guillermo, et DELAUDE, Lionel. Mono-and bimetallic manganese–carbonyl complexes and clusters bearing imidazol(in)ium-2-dithiocarboxylate ligands. *Dalton Transactions*, 2017, vol. 46, no 6, p. 1779-1788.

[9] BELTRÁN, Tomás F., ZARAGOZA, Guillermo, et DELAUDE, Lionel. Synthesis and characterization of cationic manganese–carbonyl complexes bearing imidazol(in)ium-2-dithiocarboxylate ligands. *Polyhedron*, 2021, vol. 197, p. 115055.

[10] SUGAYA, Tomoaki, OHBA, Takeshi, SAI, Fumiya, *et al.* Syntheses and Properties of Dinuclear Group 6 Metal Complexes with the Zwitterionic Sulfur Donor Ligand Bis (N,N-diethylamino)carbeniumdithiocarboxylate. *Organometallics*, 2013, vol. 32, no 12, p. 3441-3450.

[11] NEUBA, Adam, ORTMAYER, Jochen, KONIECZNA, Dagmara, Dagny, *et al.* Synthesis of new copper (I) based linear 1-D-coordination polymers with neutral imidazolinium-dithiocarboxylate ligands. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no 12, p. 9217-9220.

[12] PETZ, Wolfgang, KUTSCHERA, Christian, HEITBAUM, Maya, *et al.* experimental and theoretical studies of carbodiphosphorane–CX<sub>2</sub> adducts with unusual bonding situations: Preparation, crystal structures, and bonding analyses of S<sub>2</sub>CC(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>CC(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and [(CO)<sub>4</sub>MS<sub>2</sub>CC(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](M= Cr, Mo, W). *Inorganic chemistry*, 2005, vol. 44, no 5, p. 1263-1274.

- [13] ZAIN ALDIN, Mohammed, MAHO, Anthony, ZARAGOZA, Guillermo, *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of ruthenium–diphosphine complexes bearing xanthate ligands. *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, no 39, p. 13926-13938.
- [14] Mohammed Zain Aldin, Guillermo Zaragoza, William Deschamps, Jean-Claude Didelot Tomani, Jacob Souopgui, and Lionel Delaude. Synthesis, Characterization, and Biological Activity of WaterSoluble, Dual Anionic and Cationic Ruthenium–Arene Complexes Bearing Imidazol(in)ium-2-dithiocarboxylate Ligands. *Inorg. Chem.* 2021, 60, 21, 16769–16781
- [15] YAO, Wen-Rui, LIU, Ze-Hua, et ZHANG, Qian-Feng. Chloro ( $\eta^6$ -*p*-cymene)(diethyldithiocarbamate- $\kappa^2$ S,S)ruthenium(II). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2003, vol. 59, no 5, p. m303-m305.
- [16] Mohammed Zain Aldin , Guillermo Zaragoza , Lionel Delaude. Synthesis of ruthenium–dithiocarbamate chelates bearing diphosphine ligands and their use as latent initiators for atom transfer radical additions. *Journal of Organometallic Chemistry, Volume 950*, 1 October 2021, 121993
- [17] Rajagopal Pothikumar, Venugopal T Bhat and Kayambu Namitharan. Pyridine mediated transition-metal-free direct alkylation of anilines using alcohols via borrowing hydrogen conditions. : *Chem. Commun.*, 2020, 56, 13607



## 7. Annexe

Dans cette annexe se trouvent des photos des différentes applications catalytiques effectuées durant ce mémoire ainsi que d'autres détails.

### 7.1. Photos de la synthèse d'esters d'énol

Pour cette réaction, il n'y a pas de photos de réactions avec le catalyseur **4** car son activité catalytique est bien trop faible (sauf sur la Figure S2 qui est la photo du test qui a mis en évidence sa faible activité).



*Figure S1 : Dispositif permettant le conditionnement sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) du laboratoire.*



*Figure S2 : Solutions obtenues lors de la synthèse d'esters d'énol avec les 6 catalyseurs Ru après avoir chauffé 30 minutes à 160 °C. De gauche à droite, on a les catalyseurs : **1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6.***

### **7.1.1. Réactions avec le catalyseur Ru 1**



*Figure S3 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2CIMes)_2]Cl$  (**1**) après différentes températures de chauffage durant 30 min. De gauche à droite : **120 °C – 130 °C – 140 °C – 150 °C.***



Figure S4 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C \cdot IMes)_2]Cl$  (**1**) après différentes températures de chauffage durant 30 min. De gauche à droite : 120 °C – 130 °C – 140 °C – 150 °C après 24 heures.

#### 7.1.2. Réactions avec le catalyseur Ru 2

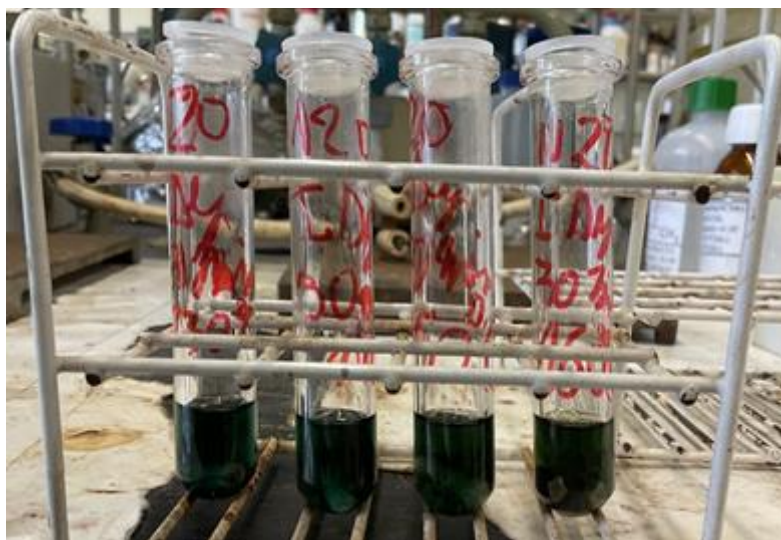


Figure S5 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C \cdot IDip)_2]Cl$  (**2**) après différentes températures de chauffage durant 30 min. De gauche à droite : 130 °C – 140 °C – 150 °C – 160 °C.



Figure S6 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C-IDip)_2]Cl$  (**2**) après différents temps de chauffage à 160 °C. De gauche à droite : 6 minutes – 12 minutes – 18 minutes – 30 minutes – 60 minutes – 90 minutes – 120 minutes.

### 7.1.3. Réactions avec le catalyseur Ru 3



Figure S7 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C-ICy)_2]Cl$  (**3**) à différentes températures de chauffage après 30 min – De gauche à droite : 150 °C – 140 °C.

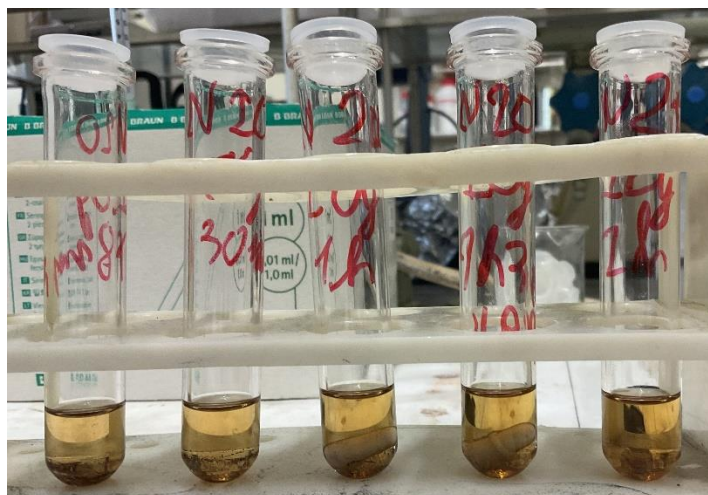


Figure S8 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C\cdot ICy)_2]Cl$  (**3**) à différents temps de chauffage à 160 °C. De gauche à droite : 18 minutes – 30 minutes – 60 minutes – 90 minutes – 120 minutes.

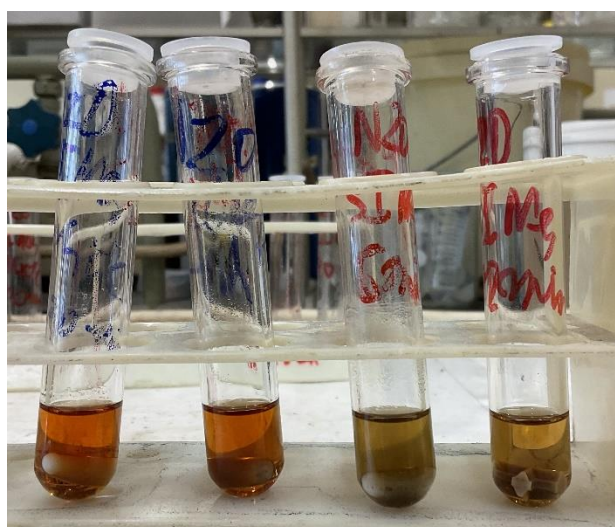


Figure S9 : Changement de la coloration des échantillons avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C\cdot ICy)_2]Cl$  (**3**) selon le temps. De gauche à droite : 1 jour avant (les 2 oranges) et 2 jours avant (les 2 jaunes).

#### **7.1.4. Réactions avec le catalyseur Ru 5**

Pour ces solutions, la coloration était variable avec le temps. Après être sorti du réacteur à micro-ondes, la solution possède la même couleur dorée que dans la [figure S10](#) mais après 1 h, la couleur change pour l'orange ([figure S10](#)) et après 2-3 jours, les solutions reprennent +/- la couleur jaune qu'elles avaient initialement à la sortie du réacteur.



Figure S10 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C.SiMes)_2]Cl$  (5) après chauffage (gauche) et 1 heure après chauffage (droite).

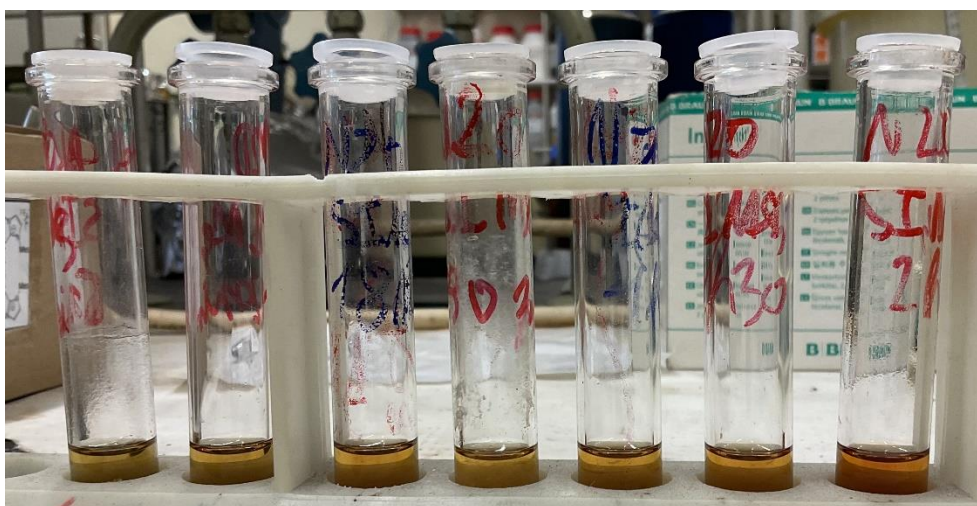
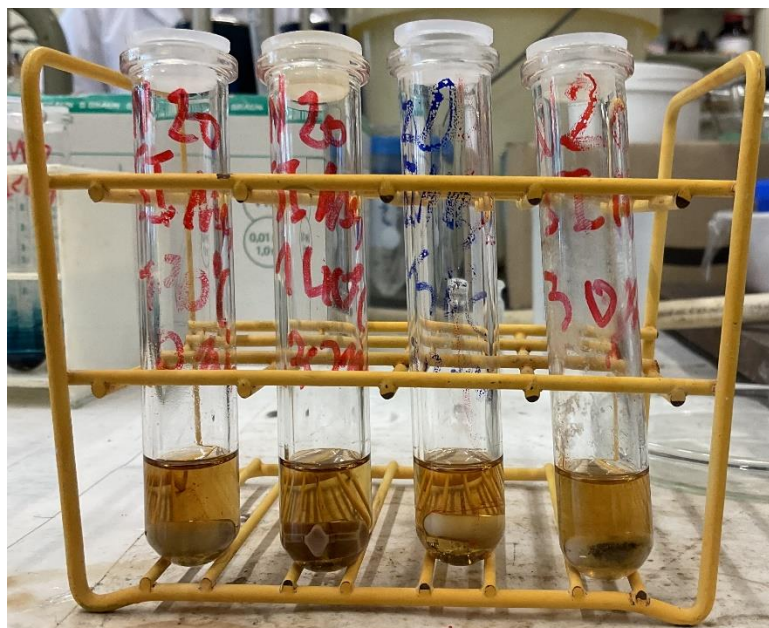
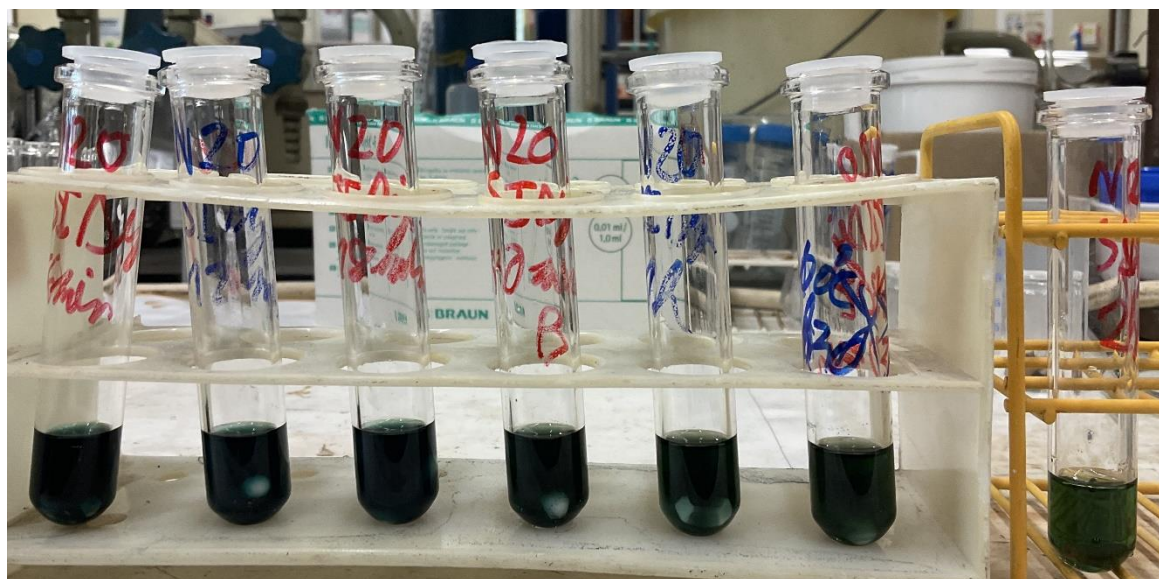


Figure S11 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C.SiMes)_2]Cl$  (5) à différents temps de chauffage à 160 °C. De gauche à droite : 6 minutes – 12 minutes – 18 minutes – 30 minutes – 60 minutes – 90 minutes – 120 minutes.

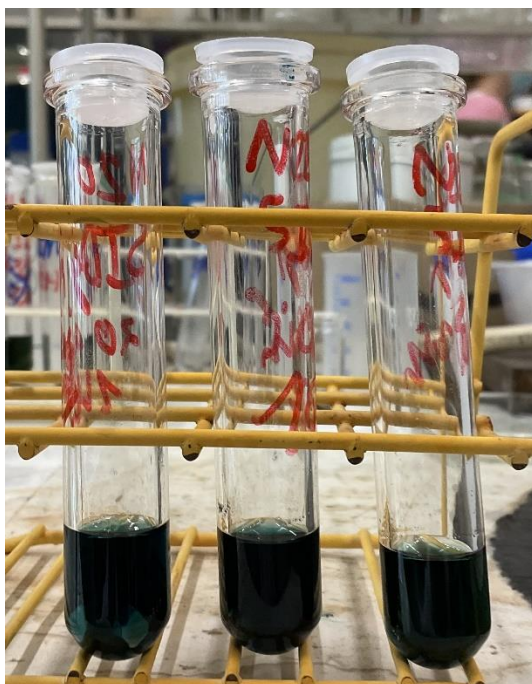


*Figure S12 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C\text{-}SIMes)_2]Cl$  (**5**) à différentes températures de chauffage durant 30 min. De gauche à droite : 130 °C – 140 °C – 150 °C – 160 °C.*

#### **7.1.5. Réactions avec le catalyseur Ru 6**



*Figure S13 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C\text{-}SIDip)_2]Cl$  (**6**) à différents temps de chauffage à 160 °C. De gauche à droite : 6 minutes – 12 minutes – 18 minutes – 30 minutes – 60 minutes – 90 minutes – 120 minutes.*



*Figure S14 : Solutions avec le catalyseur  $[Ru(S_2CNEt_2)(S_2C.SiDip)_2]Cl$  (6) à différentes températures de chauffage durant 30 min. De gauche à droite : 140 °C – 150 °C – 160 °C.*

## **7.2. Photos de la cyclopropanation**



*Figure S15 : Solutions de la réaction de cyclopropanation après l'avoir arrêté. De gauche à droite, on a les catalyseurs : 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6.*





*Figure S16 : Setup des colonnes liés par les capillaires aux tubes d'analyse pour la réaction.*



*Figure S17 : Dispositif de poussée des seringues remplies*



*Figure S18 : Fixation des seringues aux tubes d'analyse pour tout injecter en même temps.*

### **7.3. Photos de l'Atom Transfer Radical Addition/Polymérisation (ATRA) de MMA**



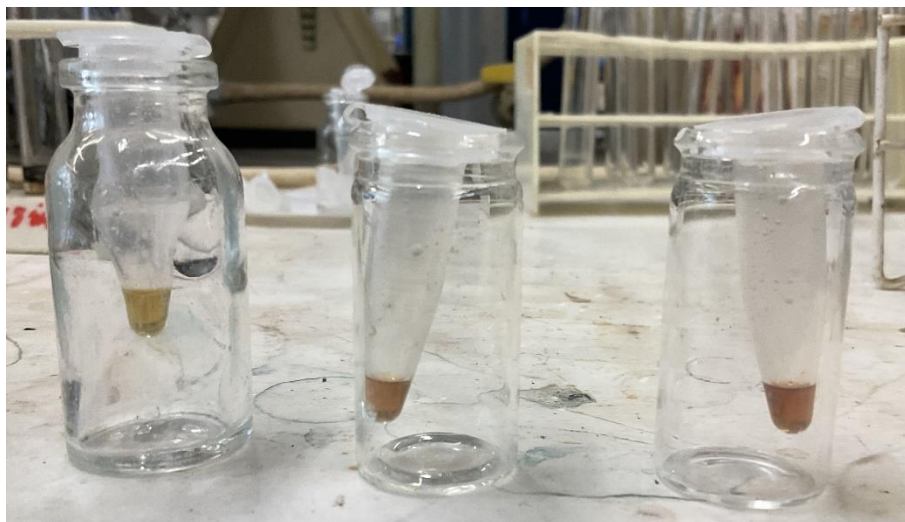
*Figure S19 : Solutions de l'ATRA avec phosphines après chauffage. De gauche à droite , on a les catalyseurs : 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6.*



*Figure S20 : Solutions de l'ATRA **sans** phosphines après chauffage. De droite à gauche , on a les catalyseurs : **1 – 2 – 3.***

#### **7.4. Photos de la N-alkylation d'amine avec un alcool primaire**

##### **7.4.1. Cas avec NaH comme base**



*Figure S21 : Comparaison du volume mort de la seringue de transfert pris, de gauche à droite, le jour même, le jour avant et le jour encore avant.*

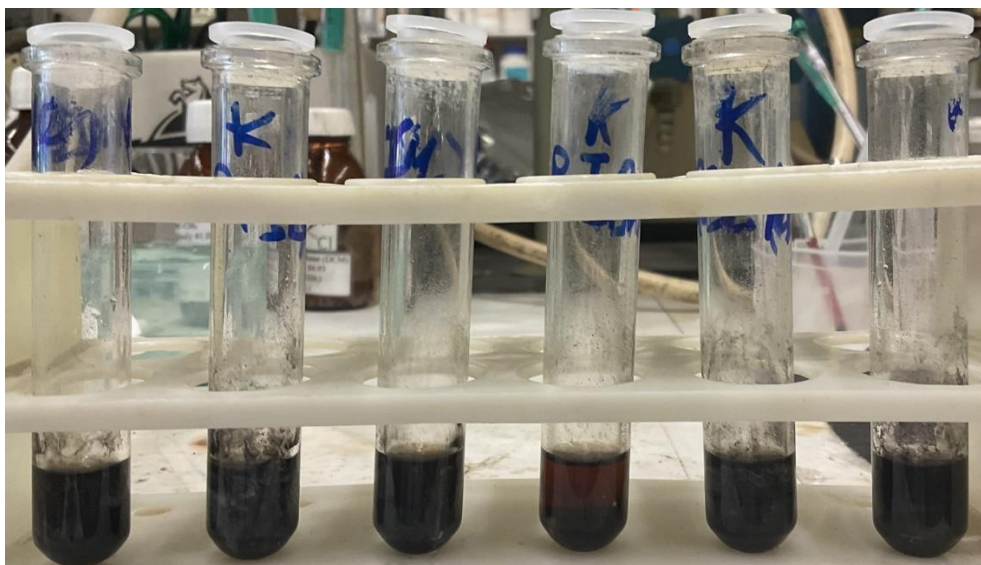


*Figure S22 : Volume mort de la seringue de transfert après plus d'une semaine.*



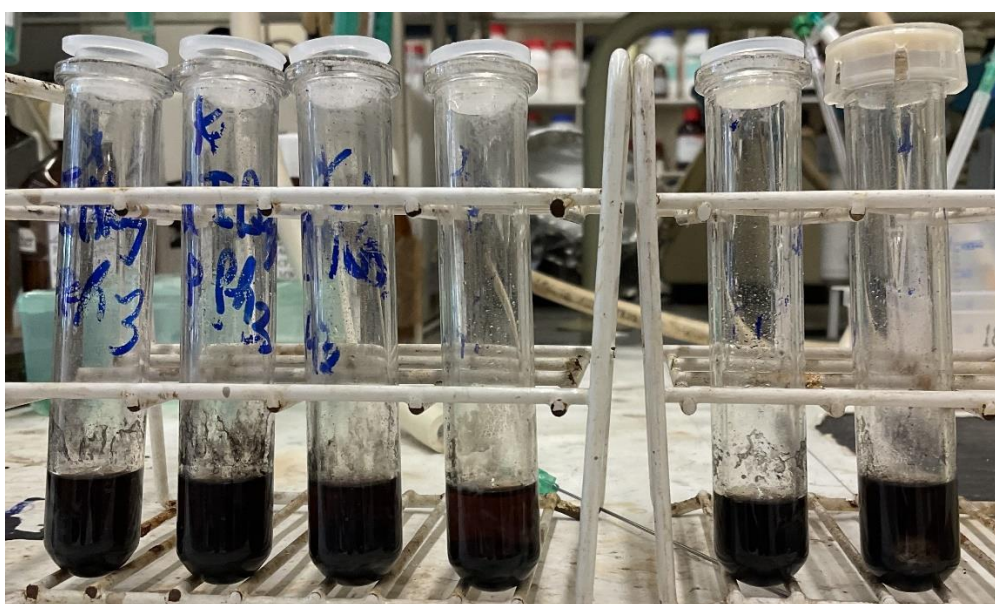
*Figure S23 : Solutions de la N-alkylation d'amine avec un alcool primaire avec NaH comme base après chauffage. De gauche à droite, on a les catalyseurs : 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6.*

#### 7.4.2. Cas avec t-BuOK comme base



*Figure S24 : Solutions de la N-alkylation d'amine avec un alcool primaire et t-BuOK comme base après chauffage. De gauche à droite, on a les catalyseurs : 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6.*

#### 7.4.3. Cas avec t-BuOK comme base + PPh<sub>3</sub>



*Figure S25 : Solutions de la N-alkylation d'amine avec un alcool primaire et t-BuOK comme base + PPh<sub>3</sub> après chauffage. De gauche à droite, on a les catalyseurs : 1 – 2 – 3 – 4 – 5 sans agitateur – 6 à la moitié du temps de chauffage total.*



Figure S26 : Solutions de la N-alkylation d'amine avec un alcool primaire et t-BuOK comme base + PPh<sub>3</sub> après chauffage. De gauche à droite, on a les catalyseurs : 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6.

**7.4.4. Réactions avec [Ru(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppm)] (7) à différentes concentrations de base (t-BuOK)**

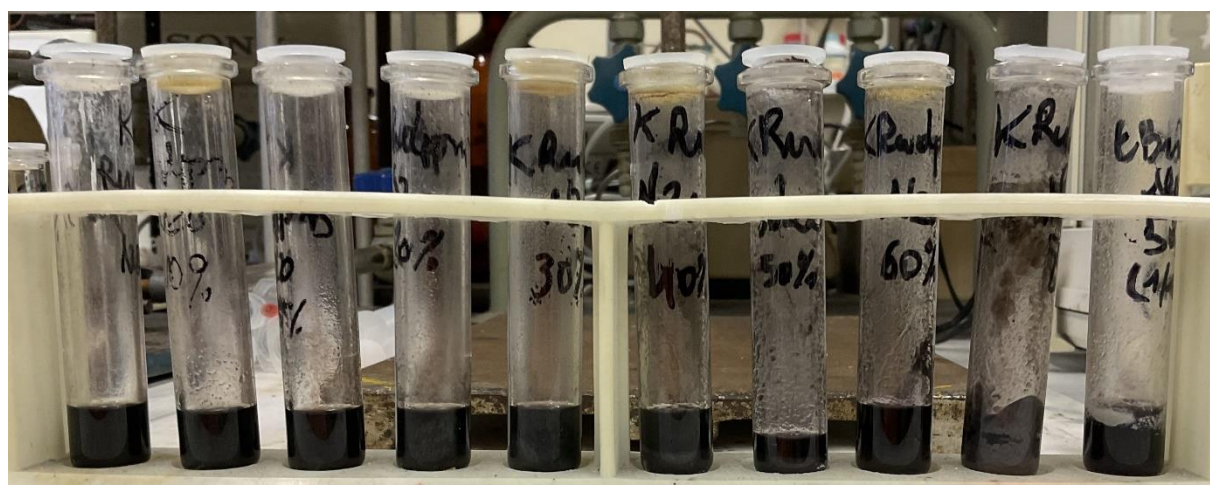
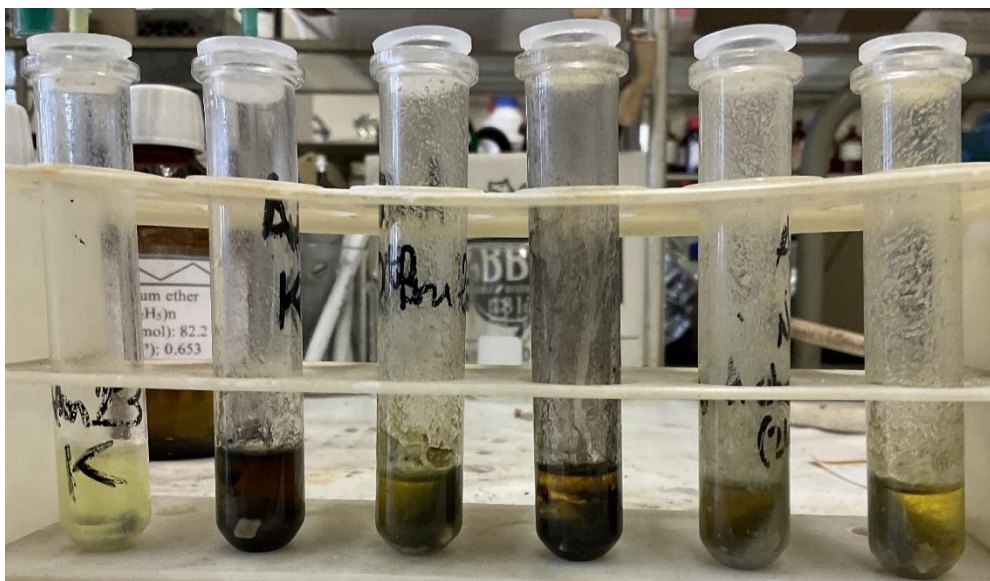


Figure S27 : Solutions de la N-alkylation d'amine avec un alcool primaire et le catalyseur 7 après chauffage. De gauche à droite, on a en pourcentage (%) de base (t-BuOK) : 5 – 10 – 15 – 20 – 30 – 40 – 50 avec 7 – 80 – 50 sans 7.

Une réaction avec 100% de base a été tentée mais elle a explosé dans les premières 30 minutes de chauffage total (pendant le chauffage de 18 minutes). Par conséquent le tube d'analyse de cette réaction ne peut pas être représenté ici car il a été détruit.

#### **7.4.5. Réactions avec $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{dppm})]$ (7) avec différentes bases et procédures**



*Figure S28 : Solutions de la N-alkylation d'amine (AM23) avec l'alcool benzylique et le catalyseur 7 après chauffage. De gauche à droite, on a comme base et procédure : t-BuOK en procédure classique – t-BuONa en procédure des 30 minutes (mal appliquée car 1 fois 30 minutes en trop à chaque étape) – t-BuOK en procédure des 30 minutes – t-BuOK en procédure classique – t-BuONa +  $\text{KPF}_6$  en procédure des 30 minutes – t-BuONa en procédure des 30 minutes*

Après ces réactions, on n'a plus vraiment pris ce genre de photos de groupe car les tubes d'analyses sont très difficiles à nettoyer avec ces produits (même avec du vinaigre 14%) et conserver les premiers tubes en attendant que les derniers soient terminés pour la photo rend les produits de ces premiers tubes encore plus difficiles à nettoyer.

#### **7.5. Tableaux de composés et images des résultats GC de N-alkylation d'amine avec un alcool primaire où on change les réactifs**

Les prochaines figures sont les différents chromatogrammes GC obtenus pour les réactions où on change l'amine et l'alcool primaire pour valoriser le catalyseur. L'ordre des expériences et leurs natures dans les comparaisons et superpositions sont exactement les mêmes que dans la Table 13 dans la partie 4.1.4.3.3.

L'ordre dans lequel les triplets de chromatogrammes GC vont défiler est l'ordre dans lequel on a utilisé les amines en raison des disponibilités matérielles de réactif.

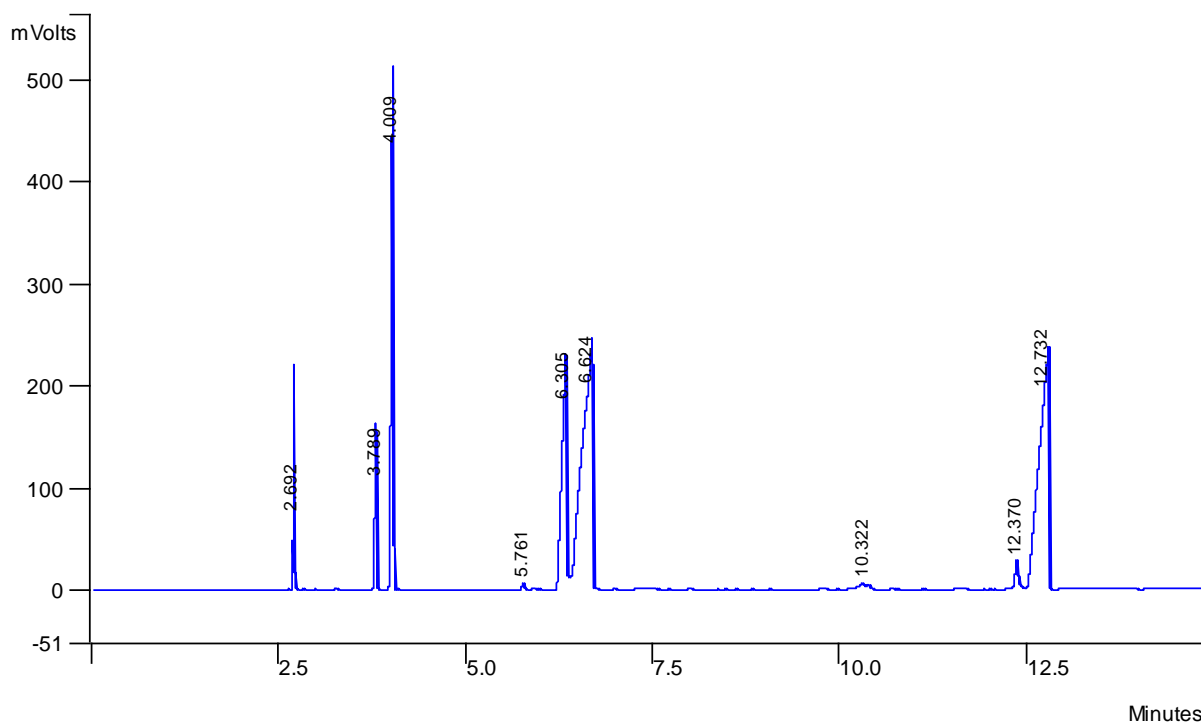
Ces chromatogrammes GC seront complétés par un tableau des composés associés à la réaction. Les tableaux sont très centrés sur les amines mais lorsqu'une réaction parle d'un alcool qui n'est pas mentionné dans la partie « Résultats et discussion » associé à ces expériences (4.1.4.3.3), ses composés seront présentés dans le tableau de composés lié à la réaction.

Une réaction a été tentée entre l'isopropylamine (AM4) et l'isopropanol mais la solution obtenue bouchait complètement la seringue d'injection GC, donc on l'a arrêtée tout de suite

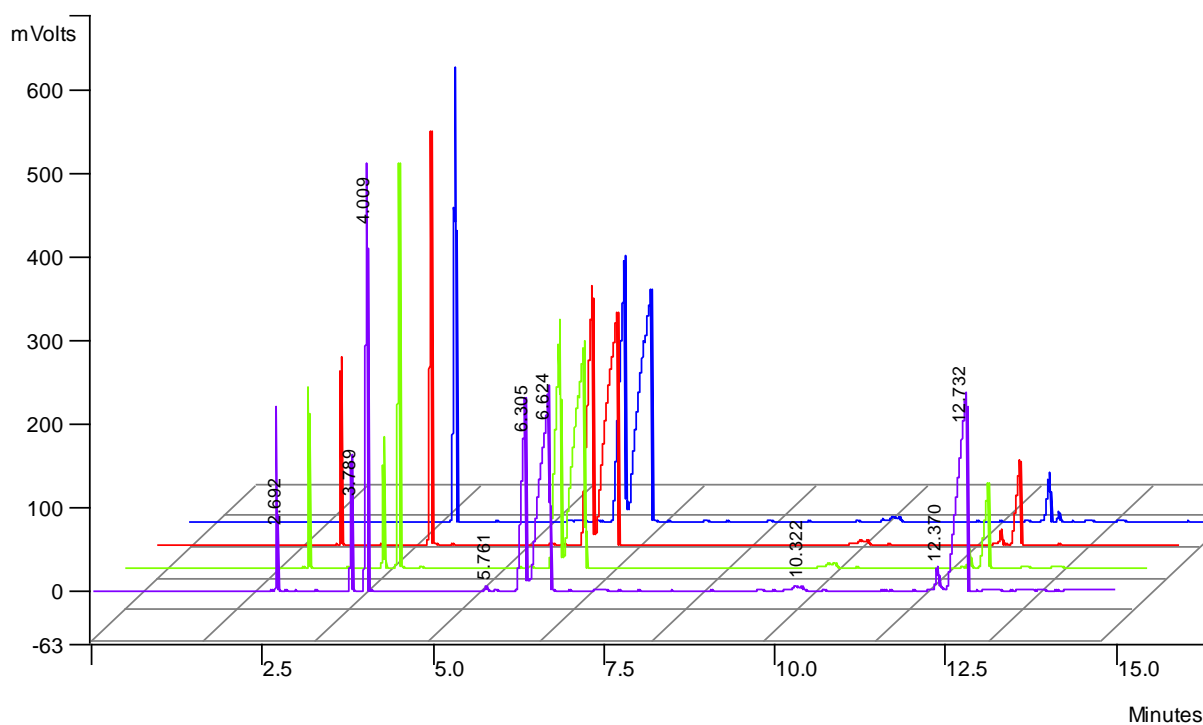
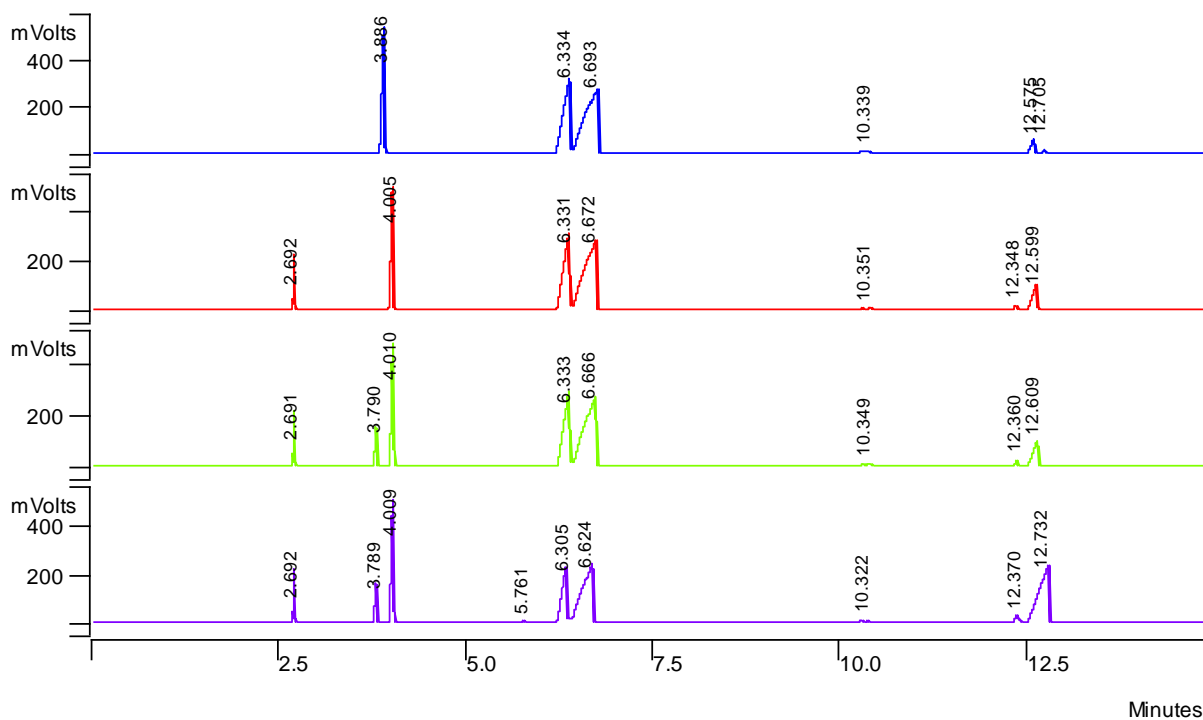
car ces réactions causaient beaucoup de problèmes de seringues bouchées et cette réaction semblait se profiler comme le pire exemple. On a donc préféré arrêter la réaction tout de suite pour la sécurité du matériel de travail.

Une réaction a été tentée entre la cyclohexylamine (AM1) et l'éthanol mais la solution a explosé dans le réacteur à micro-ondes après 1 minute et 10 secondes à cause d'une augmentation soudaine et trop brutale de la pression (sûrement liée à un dégagement trop important de H<sub>2</sub>).

Figure S28 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de benzylamine (AM23) par de l'alcool benzylique catalysées par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.

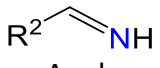
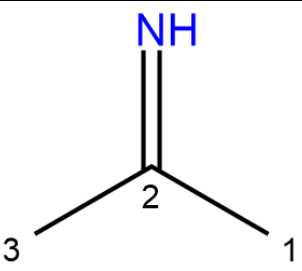
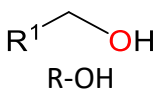
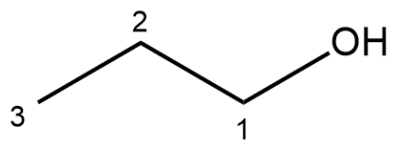
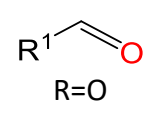
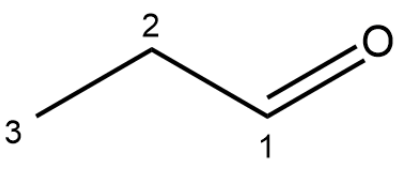
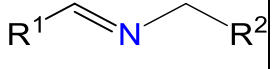
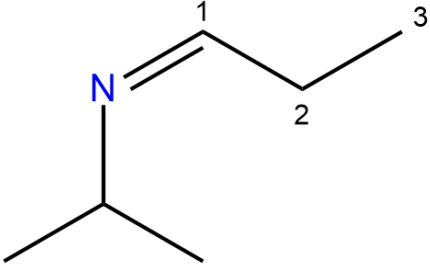
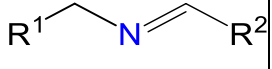
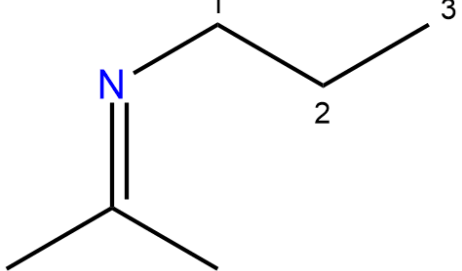
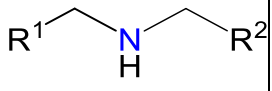
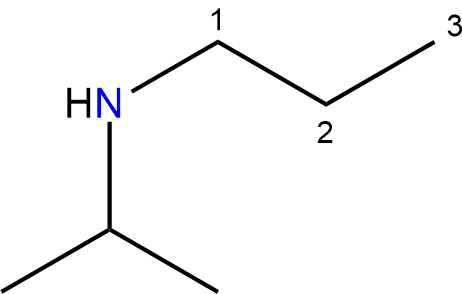


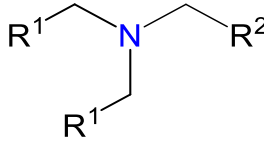
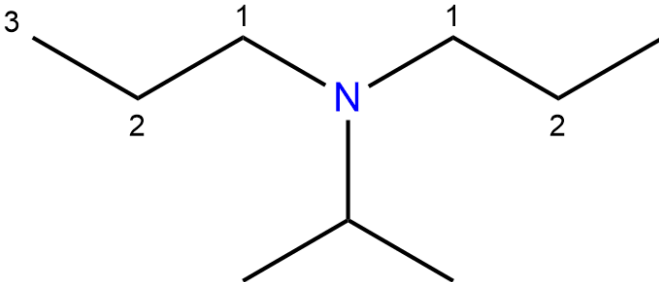




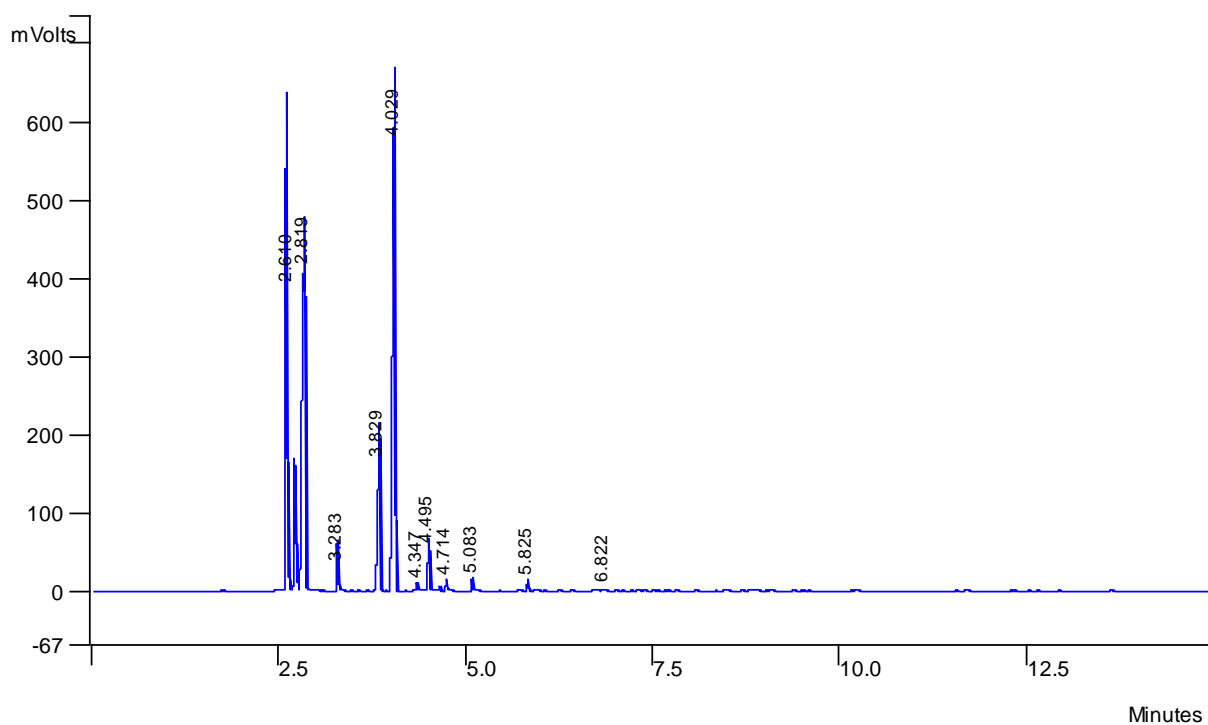
**Table S1 : Tableau des composés de isopropylamine (AM4).**

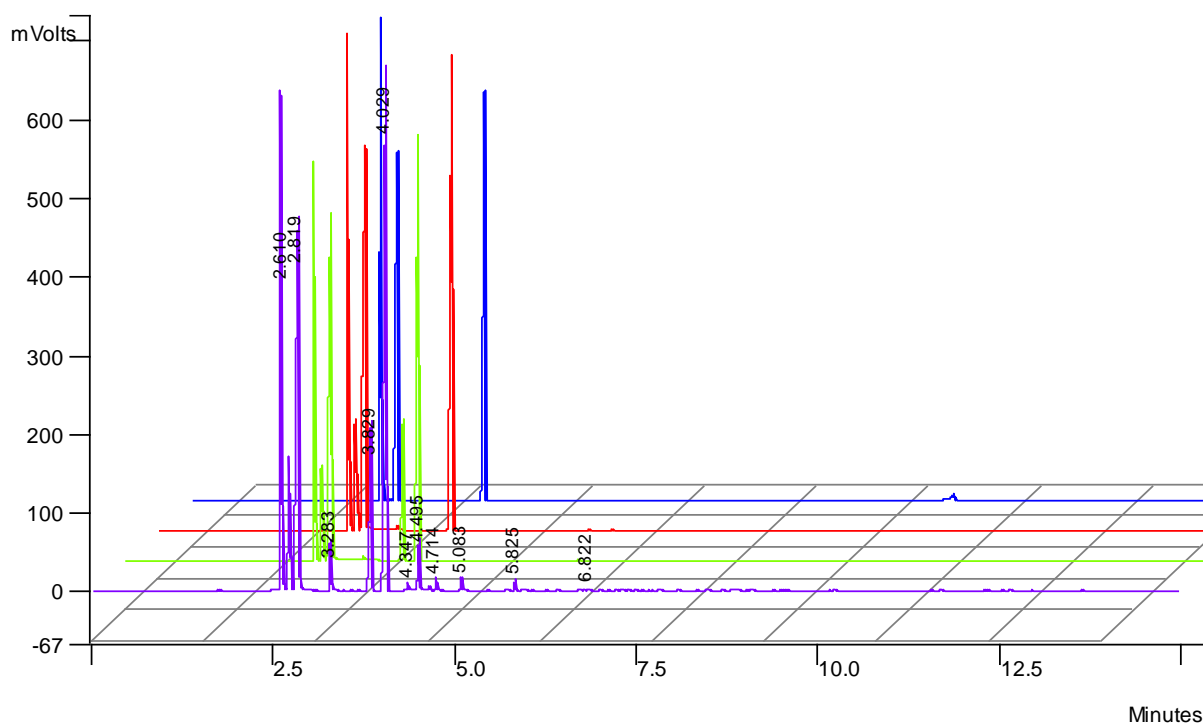
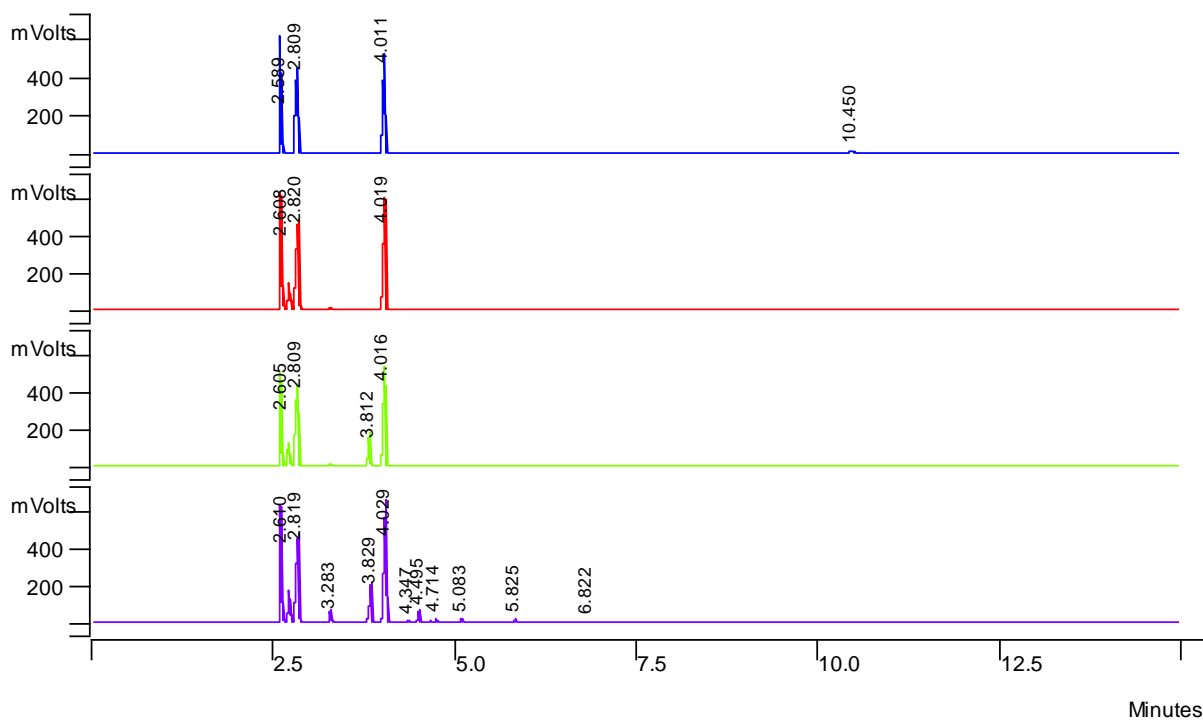
Am4			
$\text{R}^2 \text{---} \text{NH}_2$ Am.a		Am4a	Isopropylamine $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ CAS: 75-31-0 MW(g/mol): 59.11 BP(°C): 31.7

 Am.b		Am4b 2-Propanimine CF: C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N CAS: 38697-07-3 MW(g/mol): 57.09 BP(°C): X
Alcool		
 R-OH		nPropOH n-propanol CF: C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O CAS: 71-23-8 MW(g/mol): 60.1 BP(°C): 97.2
 R=O		nPropO n-propanal CF: C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O CAS: 123-38-9 MW(g/mol): 58.06 BP(°C): 48
Am4 + nPropOH		
 Am=R.a		Am4.nBu. a (Z)-N-isopropylpropan-1-imine CF: C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N CAS: X MW(g/mol): 99.17 BP(°C): X
 Am=R.b		Am4.nBu. b Acetone propylimine CF: C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N CAS: 22023-64-9 MW(g/mol): 99.17 BP(°C): X
 Am-R.c		Am4.nBu. c N-isopropylpropan-1-amine CF: C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N CAS: 31968-17-2 MW(g/mol): 101.19 BP(°C): 96.9

 <p>Am-dR.a</p>		<p>Am4.nBu. d</p> <p>N-isopropyl-N-propylpropan-1-amine          CF: C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N          CAS: 60021-89-8          MW(g/mol): 143.27          BP(°C): X</p>
---	--	--

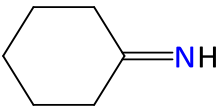
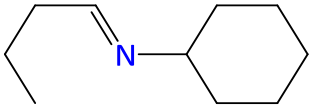
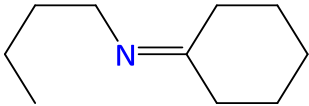
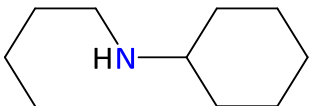
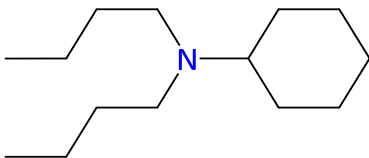
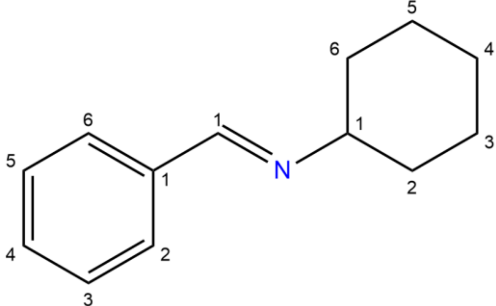
*Figure S30 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de isopropylamine (AM4) par du n-propanol catalysées par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.*





**Table S2 : Tableau des composés de cyclohexylamine (AM1).**

Am1			
$\text{R}^2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$ <p>Am.a</p>		Am1a	Cyclohexylamine CF: C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N CAS: 108-91-8 MW(g/mol): 99.17 BP(°C): 134

$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \text{Am.b} \end{array}$		Am1b	Cyclohexanimine CF: C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N CAS: 22554-30-9 MW(g/mol): 97.16 BP(°C): X
$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \text{---} \\ \text{N} \\ \text{Am.c} \end{array}$	X	Am1c	X
Am1 + nBuOH			
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \text{---} \\ \text{R}^2 \\ \text{Am=R.a} \end{array}$		Am1.nBu.a	(E)-N-cyclohexylbutan-1-imine CF: C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N CAS: X MW(g/mol): 153.26 BP(°C): X
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{---} \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}^2 \\ \text{Am=R.b} \end{array}$		Am1.nBu.b	N-cyclohexylbutan-1-imine CF: C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N CAS: 1197-52-0 MW(g/mol): 153.26 BP(°C):
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{---} \\ \text{N} \\ \text{---} \\ \text{H} \\ \text{---} \\ \text{R}^2 \\ \text{Am-R.c} \end{array}$		Am1.nBu.c	N-butylcyclohexanamine CF: C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N CAS: 10108-56-2 MW(g/mol): 155.28 BP(°C): 207
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{---} \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}^2 \\ \text{---} \\ \text{R}^1 \\ \text{Am-dR.a} \end{array}$		Am1.dnBu.a	N,N-dibutylcyclohexanamine CF: C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N CAS: 4230-04-0 MW(g/mol): 211.39 BP(°C): X
Am1 + BzOH			
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \text{---} \\ \text{R}^2 \\ \text{Am=R.a} \end{array}$		Am1.Bz.a	(E)-N-cyclohexyl-1-phenylmethanimine CF: C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N CAS: X MW(g/mol): 187.14 BP(°C): X

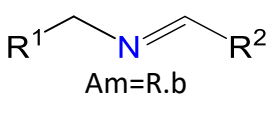
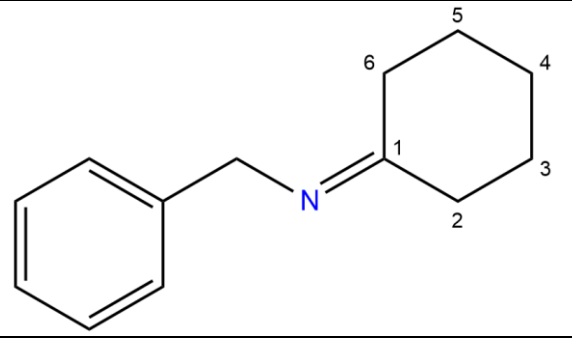
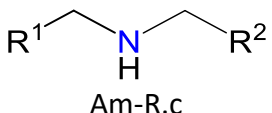
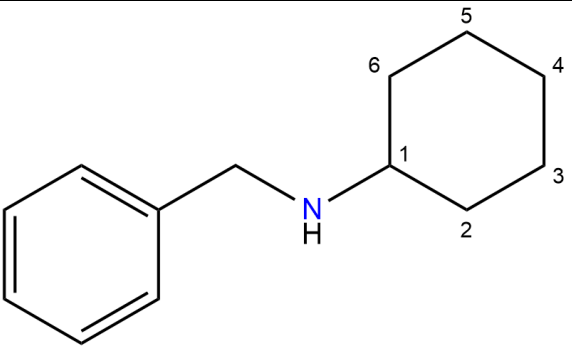
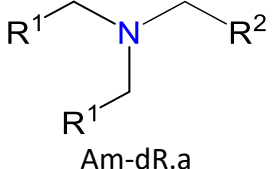
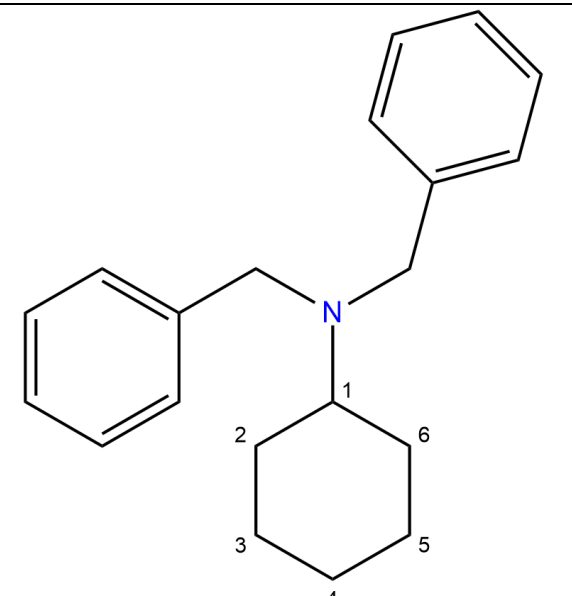
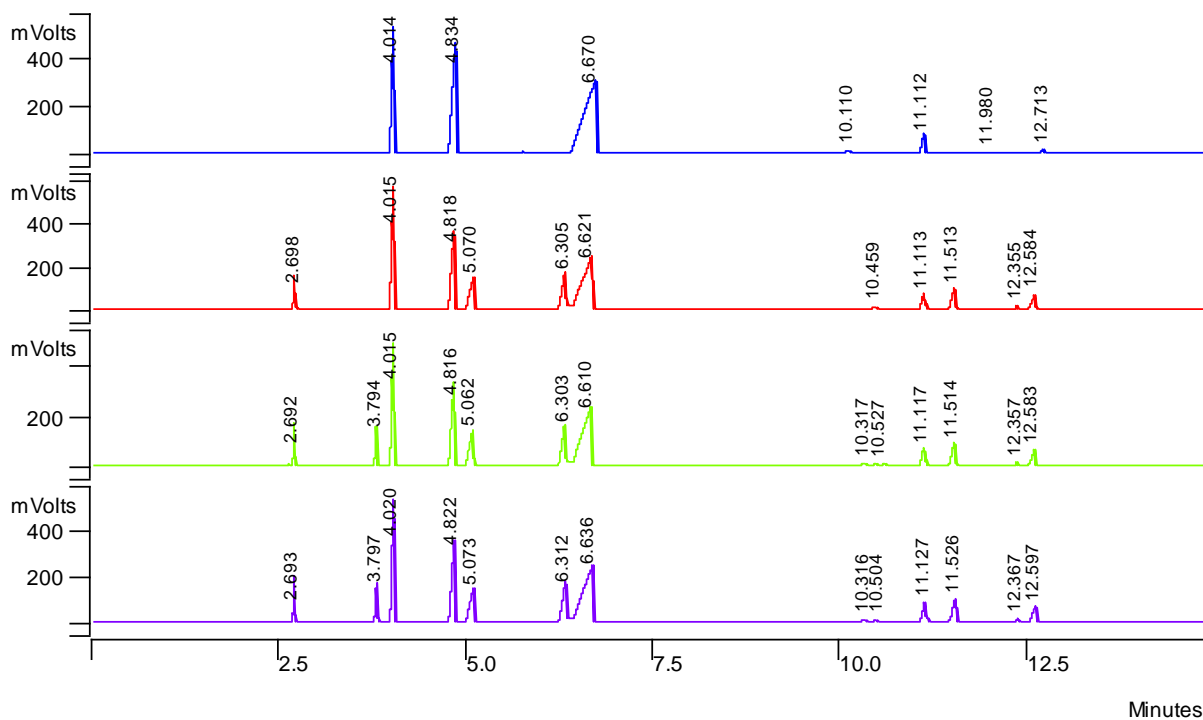
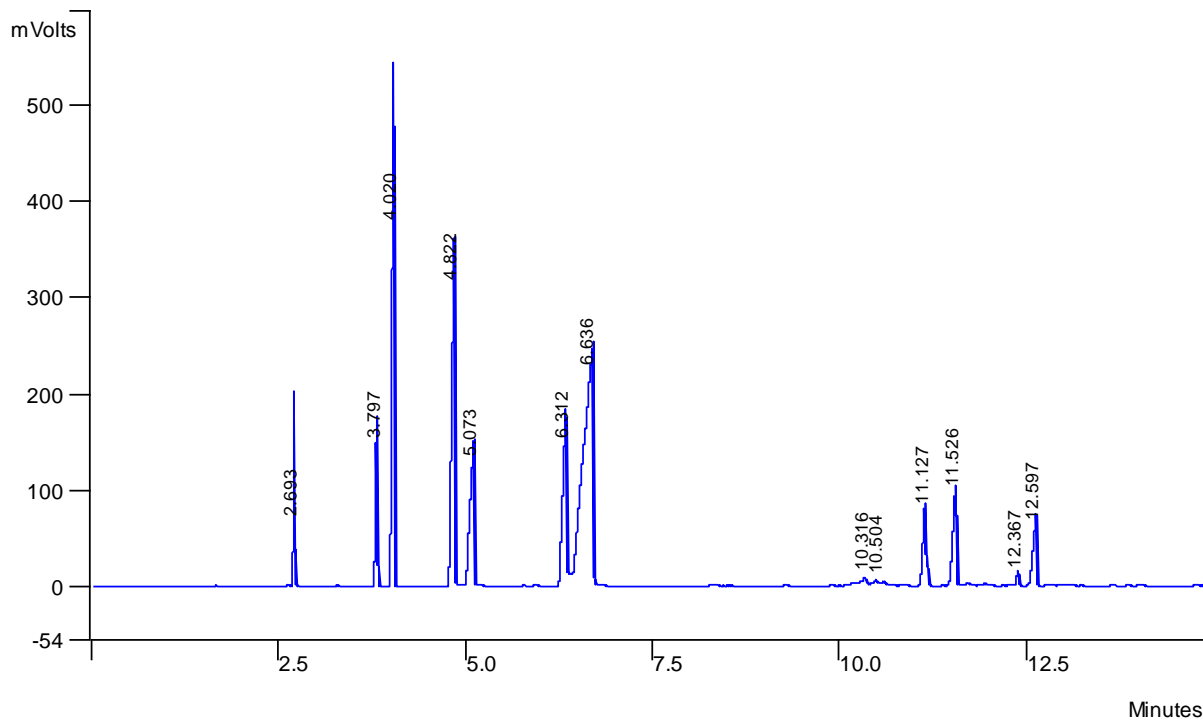
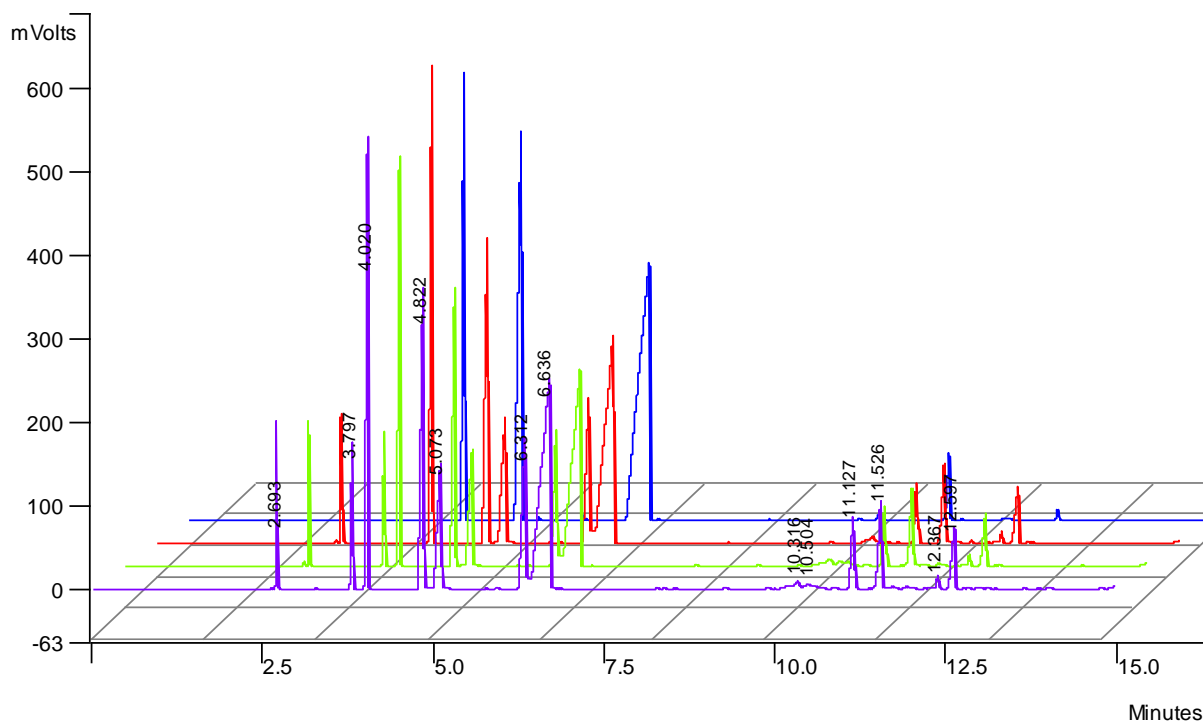
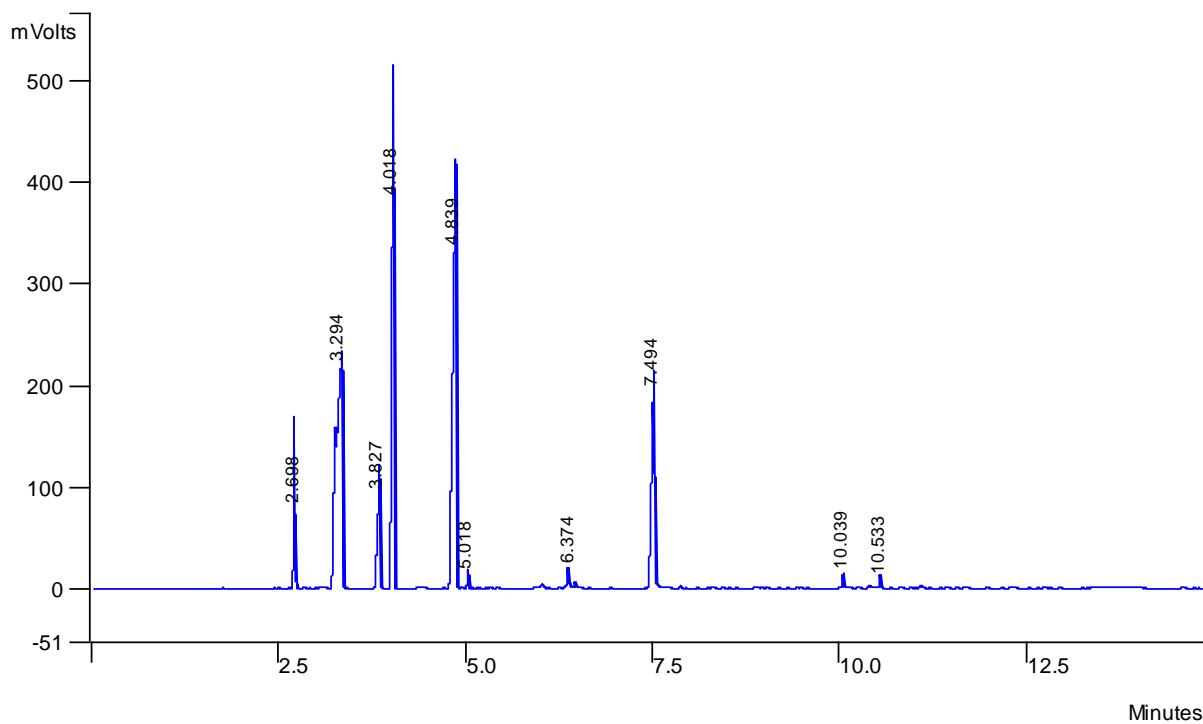
 <p>Am=R.b</p>		Am1.Bz.b	<p>N-benzyl- cyclohexanimine CF: C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N CAS: X MW(g/mol): 187.14 BP(°C): X</p>
 <p>Am-R.c</p>		Am1.Bz.c	<p>N- benzylcyclohexanamine CF: C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N CAS: 4383-25-9 MW(g/mol): 189.30 BP(°C): X</p>
 <p>Am-dR.a</p>		Am1.Bz.d	<p>N,N- dibenzylcyclohexanamine CF: C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N CAS: 16350-97-3 MW(g/mol): 279.42 BP(°C): X</p>

Figure S31 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de cyclohexylamine (AM1) par du benzol catalysé par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.

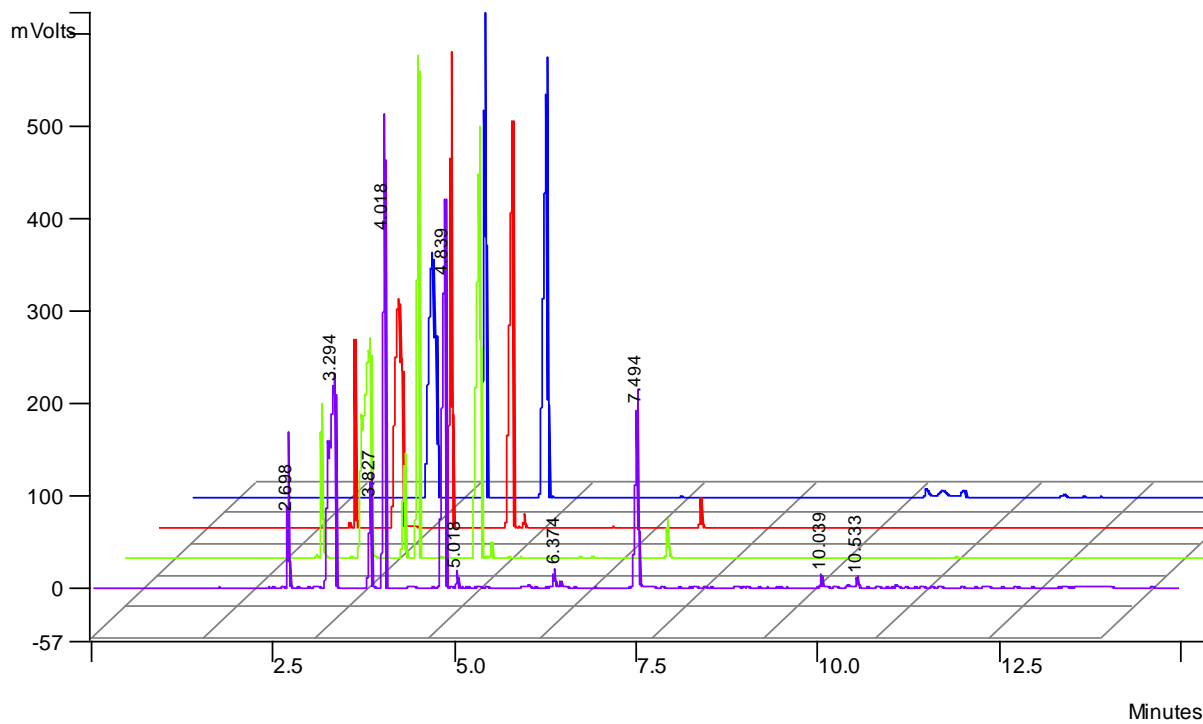
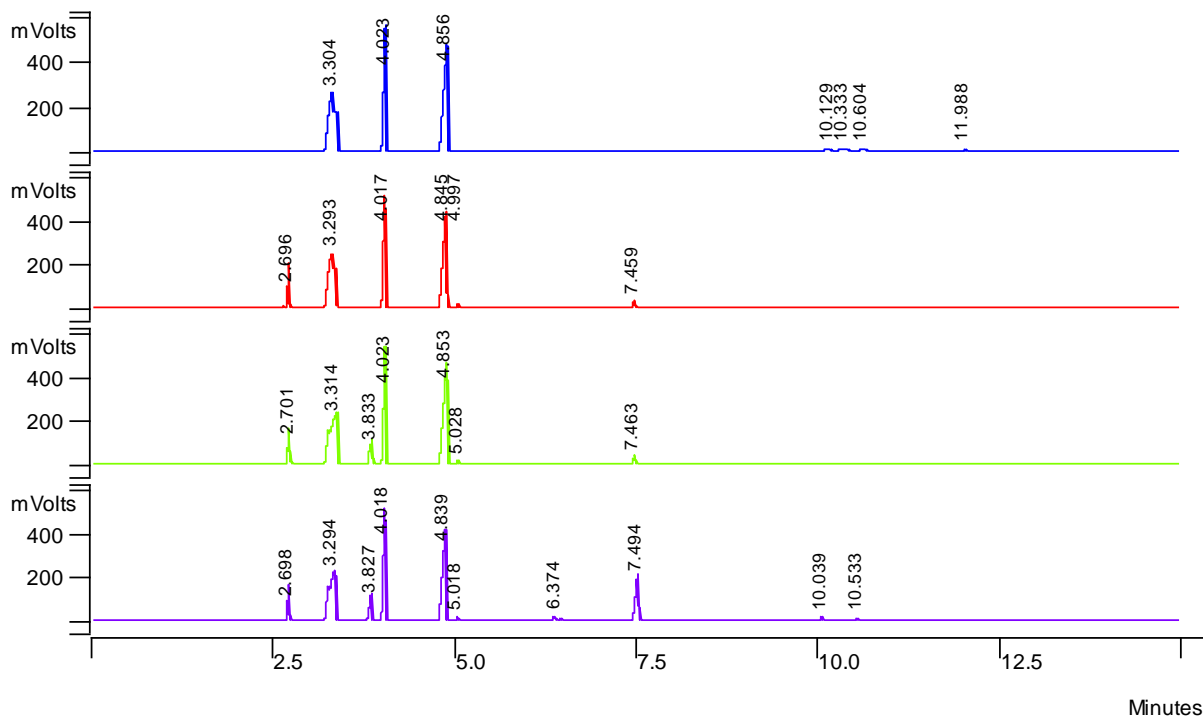




**Figure S32 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de cyclohexylamine (AM1) par du n-butanol catalysées par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.**

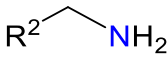
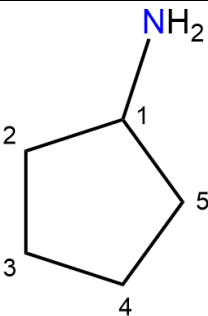
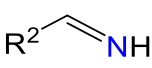
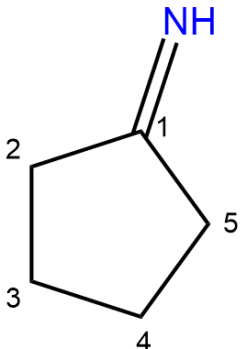
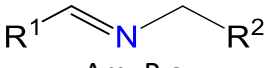
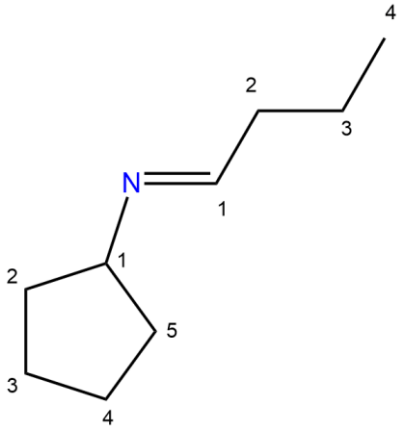
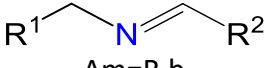
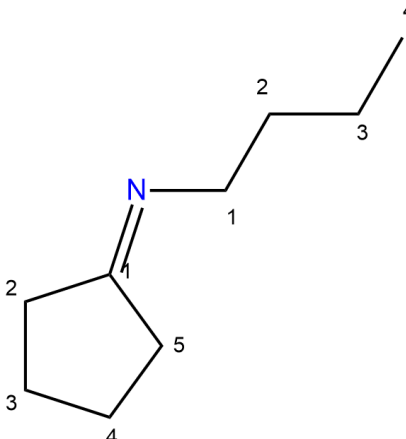


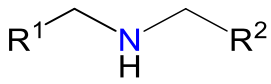
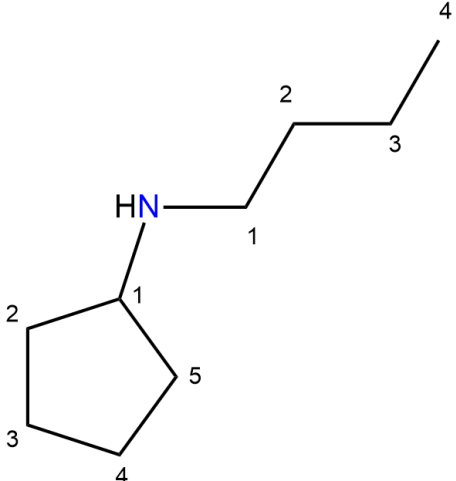
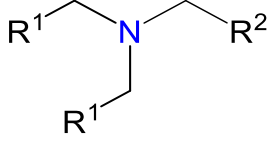
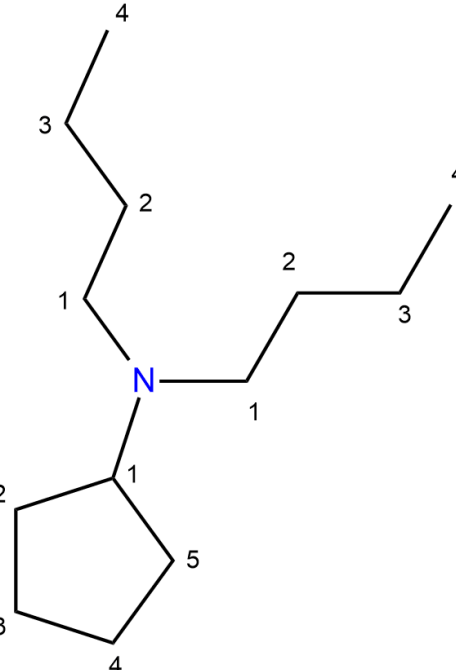
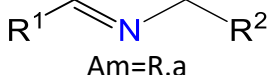
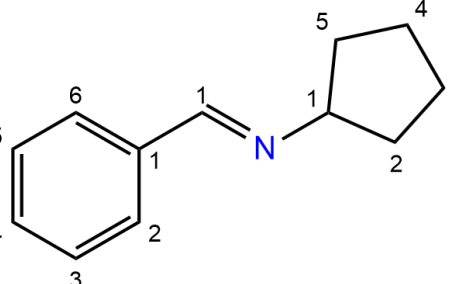
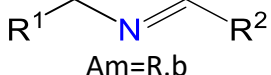
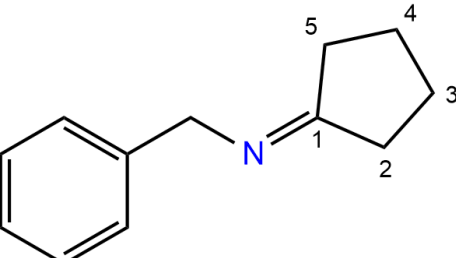


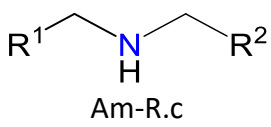
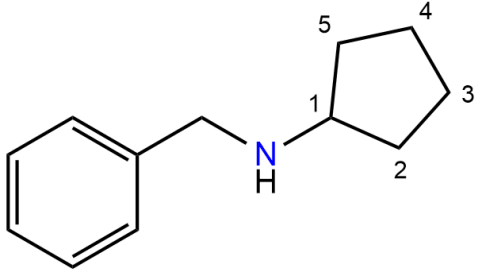
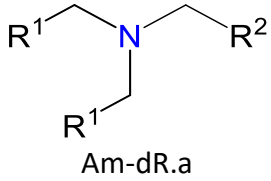
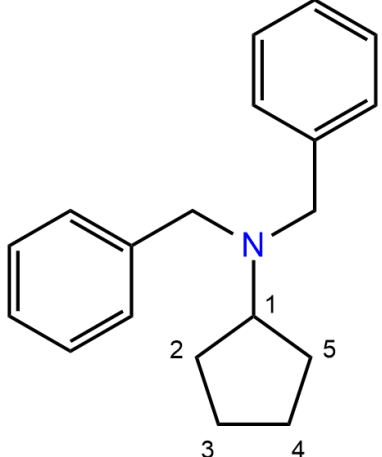


*Table S3 : Tableau des composés de cyclopentylamine (AM11).*

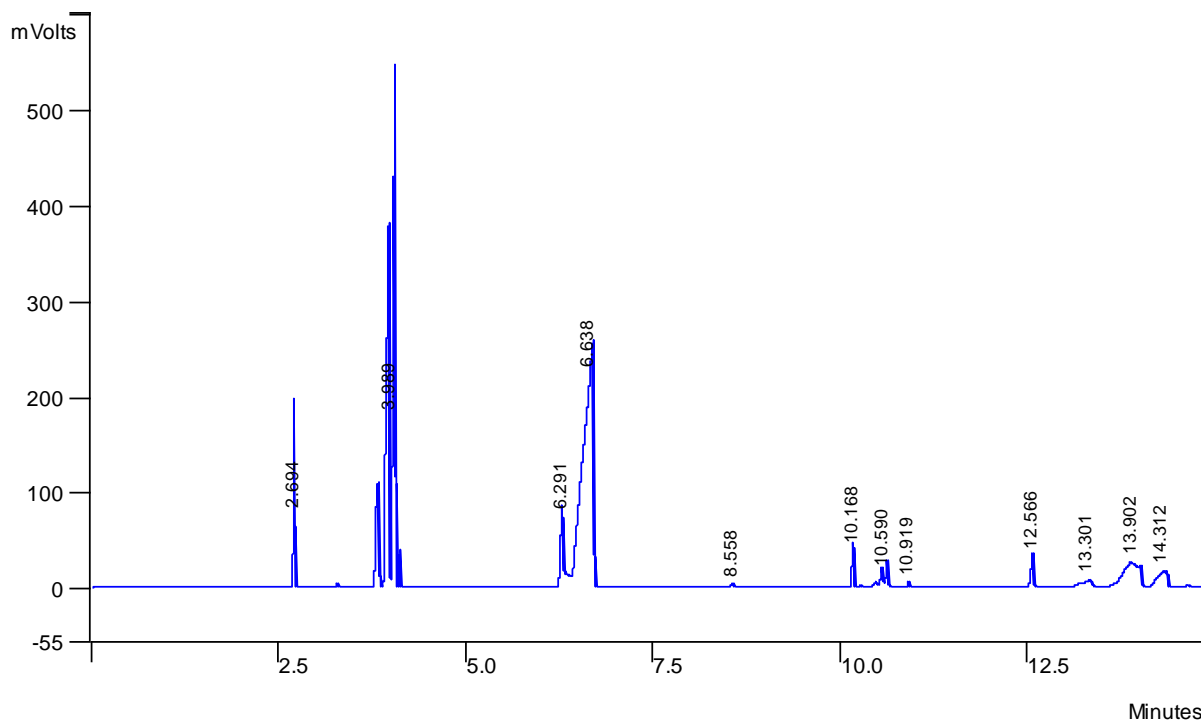
Am11

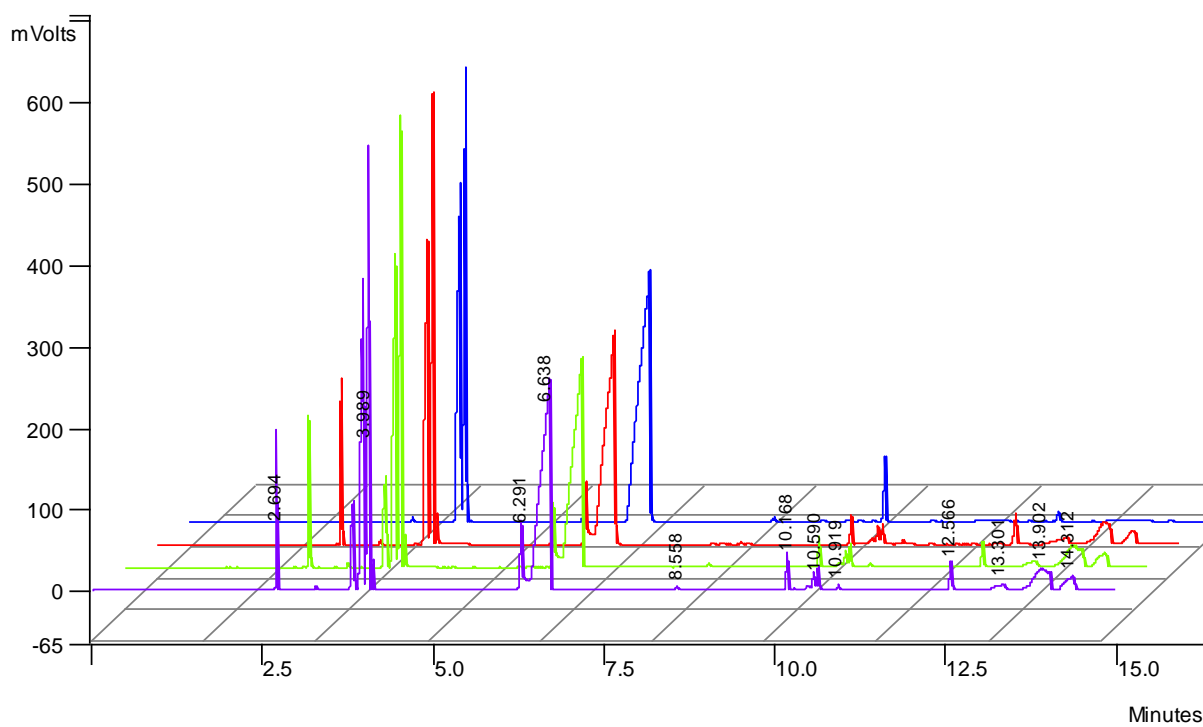
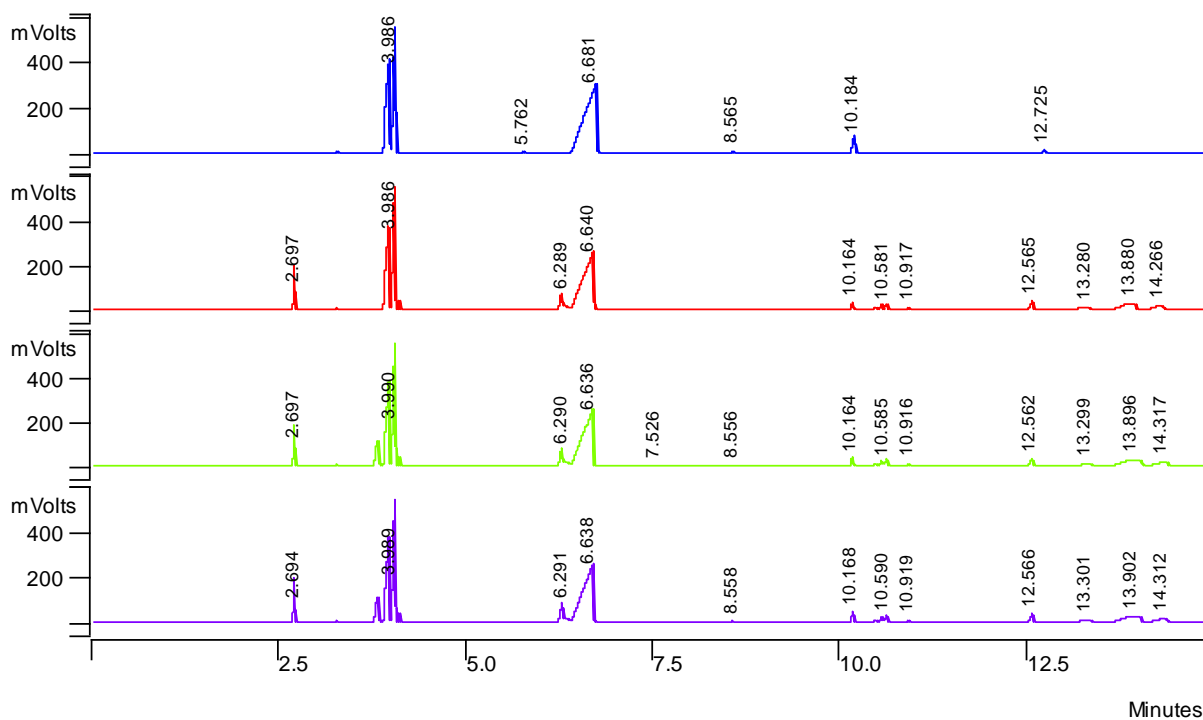
 <p>Am.a</p>		Am11a	<p>Cyclopentylamine  CF: C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N  CAS: 1003-03-8  MW(g/mol): 85.15  BP(°C): 108</p>
 <p>Am.b</p>		Am11b	<p>Cyclopentanimine  CF: C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N  CAS: 74002-22-5  MW(g/mol): 83.13  BP(°C): X</p>
Am11 + nBuOH			
 <p>Am=R.a</p>		Am11.nBu.a	<p>(E)-N-cyclopentylbutan-1-imine  CF: C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N  CAS: X  MW(g/mol): 139.24  BP(°C): X</p>
 <p>Am=R.b</p>		Am11.nBu.b	<p>N-butyl-cyclopentanimine  CF: C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N  CAS: X  MW(g/mol): 139.24  BP(°C): X</p>

 <p>Am-R.c</p>		Am11.nBu.c	<p>N-butylcyclopentanamine  CF: C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N  CAS: 40649-24-9  MW(g/mol): 141.25  BP(°C): X</p>
 <p>Am-dR.a</p>		Am11.nBu.d	<p>N,N-dibutylcyclopentanamine  CF: C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N  CAS: X  MW(g/mol): 197.36  BP(°C): X</p>
Am11 + BzOH			
 <p>Am=R.a</p>		Am11.Bz.a	<p>(E)-N-cyclopentyl-1-phenylmethanimine  CF: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N  CAS: 27721-47-7  MW(g/mol): 173.25  BP(°C): X</p>
 <p>Am=R.b</p>		Am11.Bz.b	<p>N-benzylcyclopentanimine  CF: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N  CAS: 15814-19-4  MW(g/mol): 173.25  BP(°C): X</p>

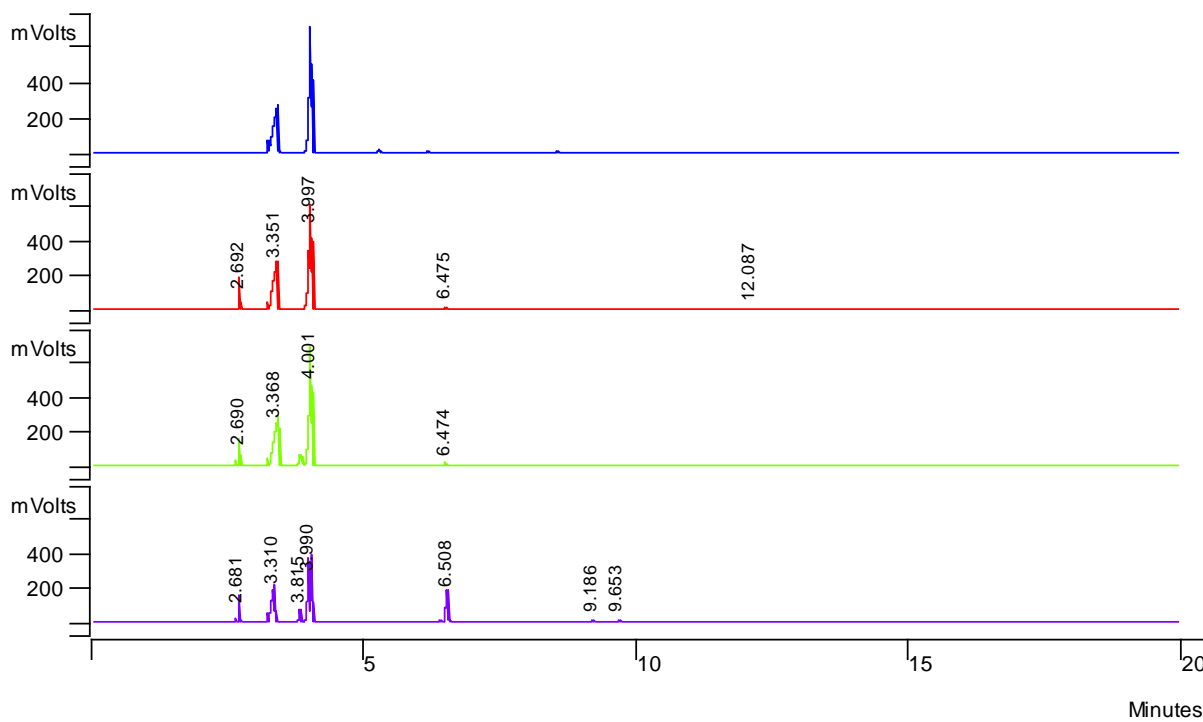
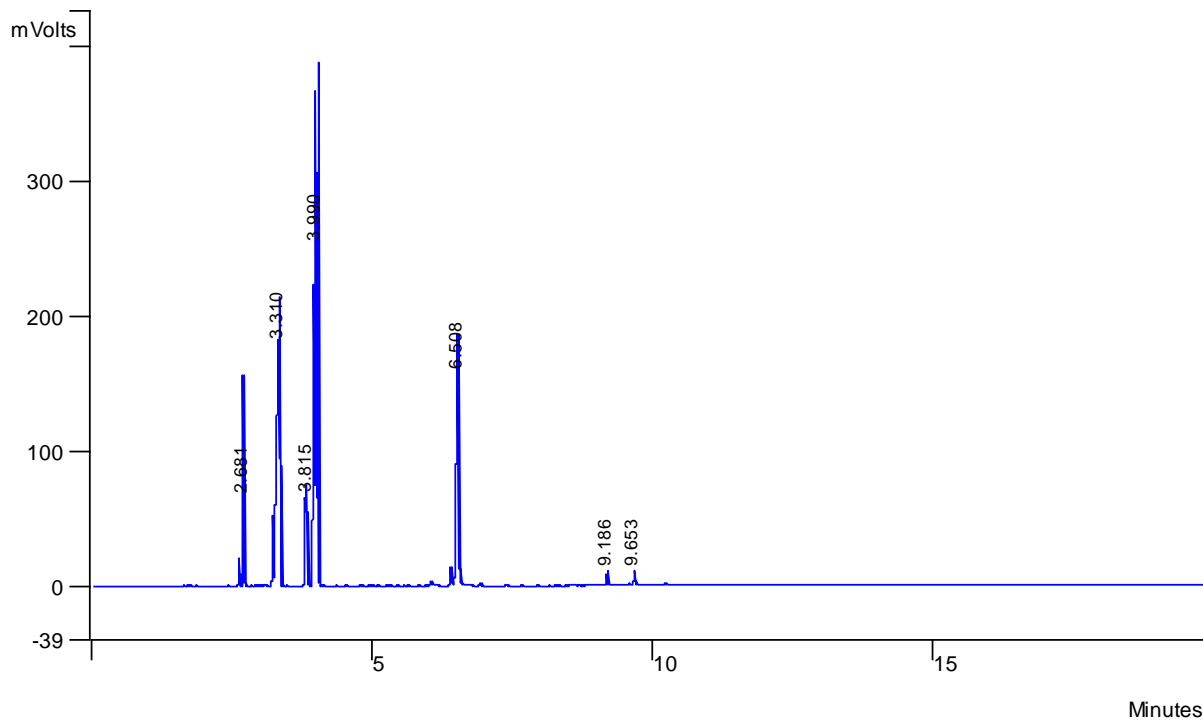
 <p>Am-R.c</p>		<p>Am11.Bz.c</p>	<p>N-benzylcyclopentanamine  CF: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N  CAS: 15205-23-9  MW(g/mol): 175.27  BP(°C): X</p>
 <p>Am-dR.a</p>		<p>Am11.Bz.d</p>	<p>N,N-dibenzylcyclopentanamine  CF: C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N  CAS: X  MW(g/mol): 265.39  BP(°C): X</p>

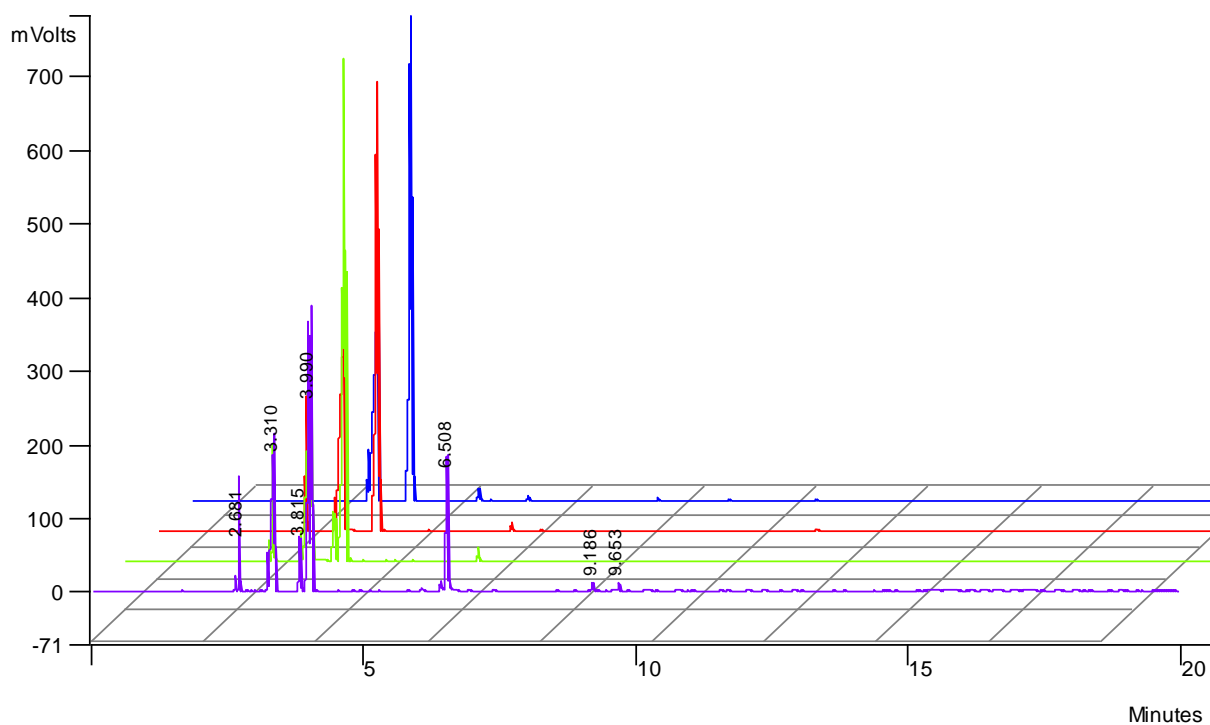
*Figure S33 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de cyclopentylamine (AM11) par du benzol catalysé par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.*





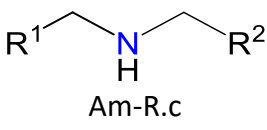
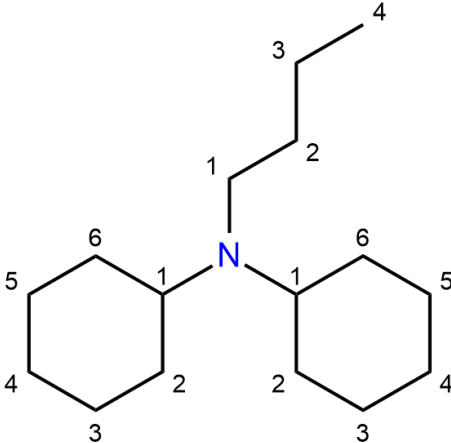
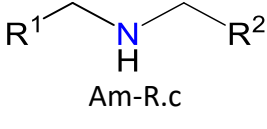
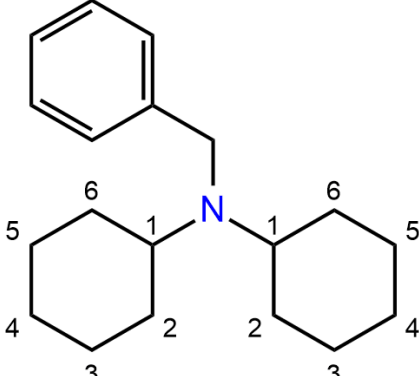
**Figure S34 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de cyclopentylamine (AM11) par du n-butanol catalysées par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.**



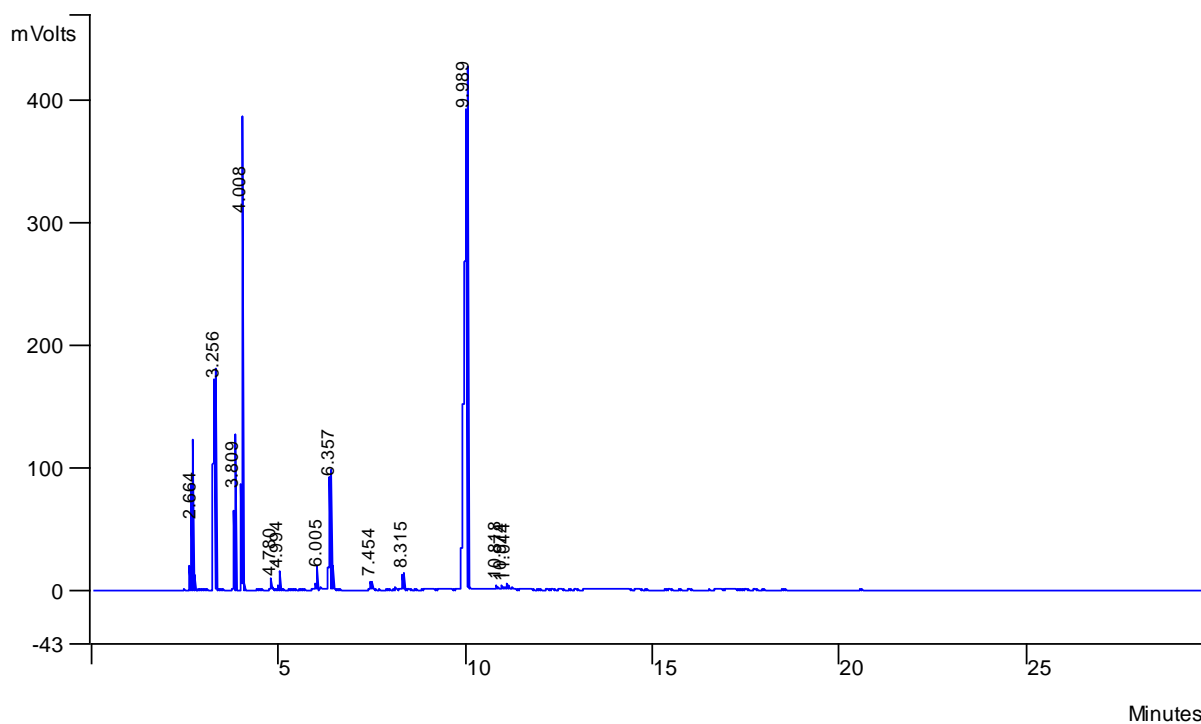


*Table S4 : Tableau des composés de dicyclohexylamine (AM57).*

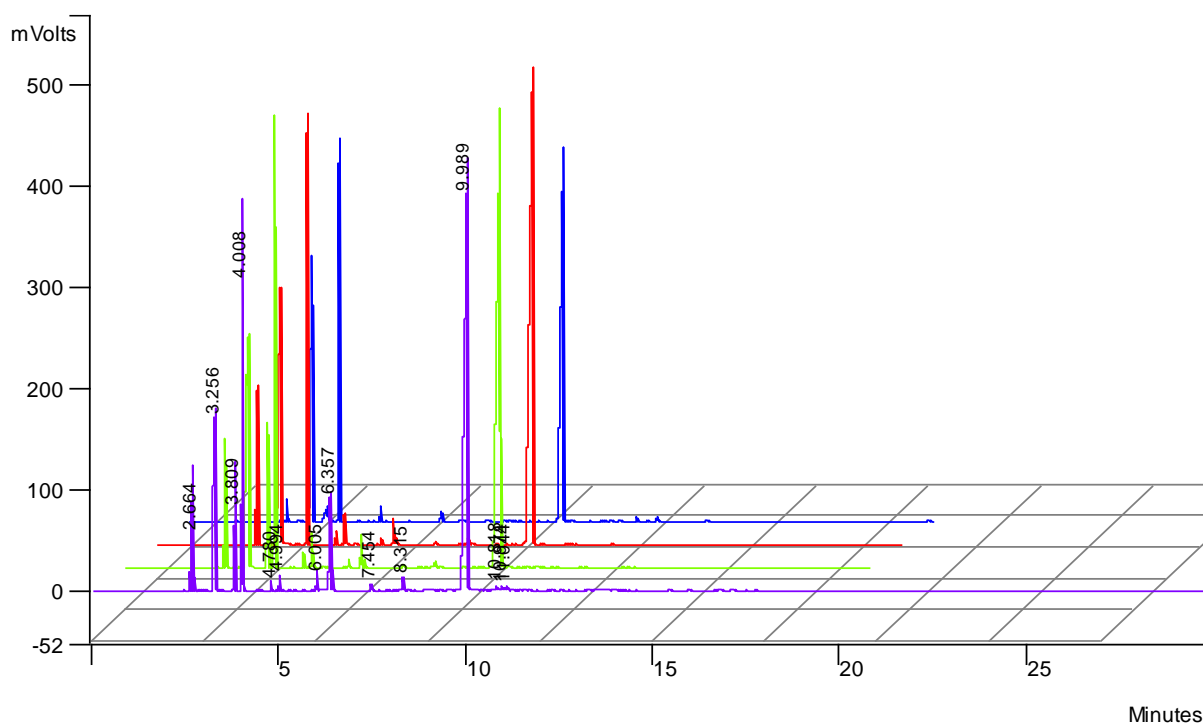
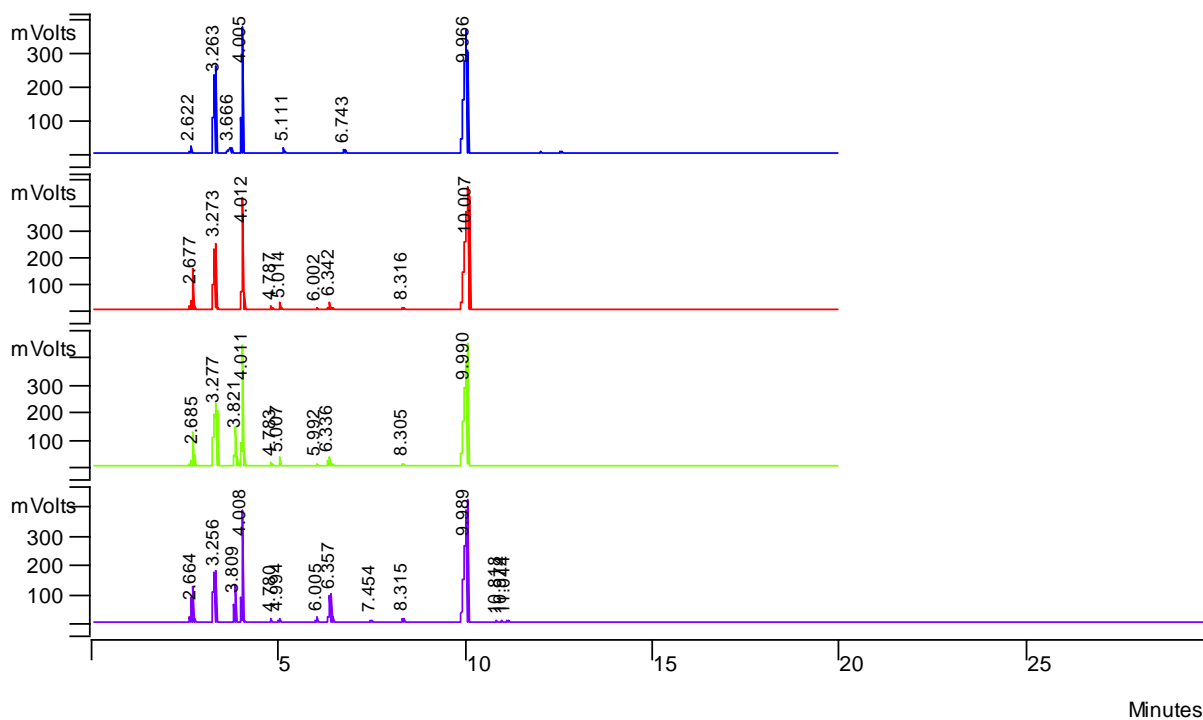
Am57			
$R^2-CH_2-NH_2$ Am.a		Am57a	Dicyclohexylamine CF: C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N CAS: 101-83-7 MW(g/mol): 181.32 BP(°C): 256
$R^2-CH=NH$ Am.b		Am57b	N-cyclohexylcyclohexanimine CF: C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N CAS: 10468-40-3 MW(g/mol): 179.30 BP(°C): X
Am57 + nBuOH			

 <p>Am-R.c</p>		<p>Am57.nBu.c</p>	<p>N-butyl-N-cyclohexylcyclohexanamine  CF: C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N  CAS: X  MW(g/mol): 237.42  BP(°C): X</p>
Am57 + BzOH			
 <p>Am-R.c</p>		<p>Am57.Bz.c</p>	<p>N-benzyl-N-cyclohexylcyclohexanamine  CF: C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N  CAS: 203458-24-6  MW(g/mol): 271.44  BP(°C): X</p>

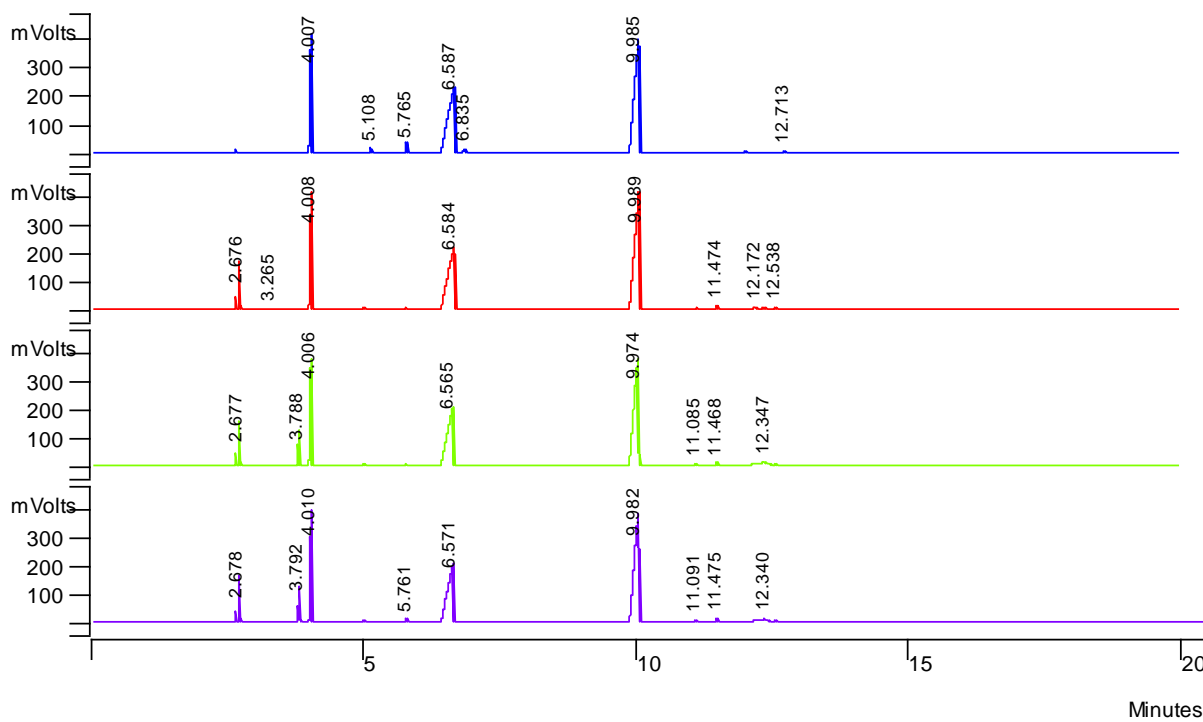
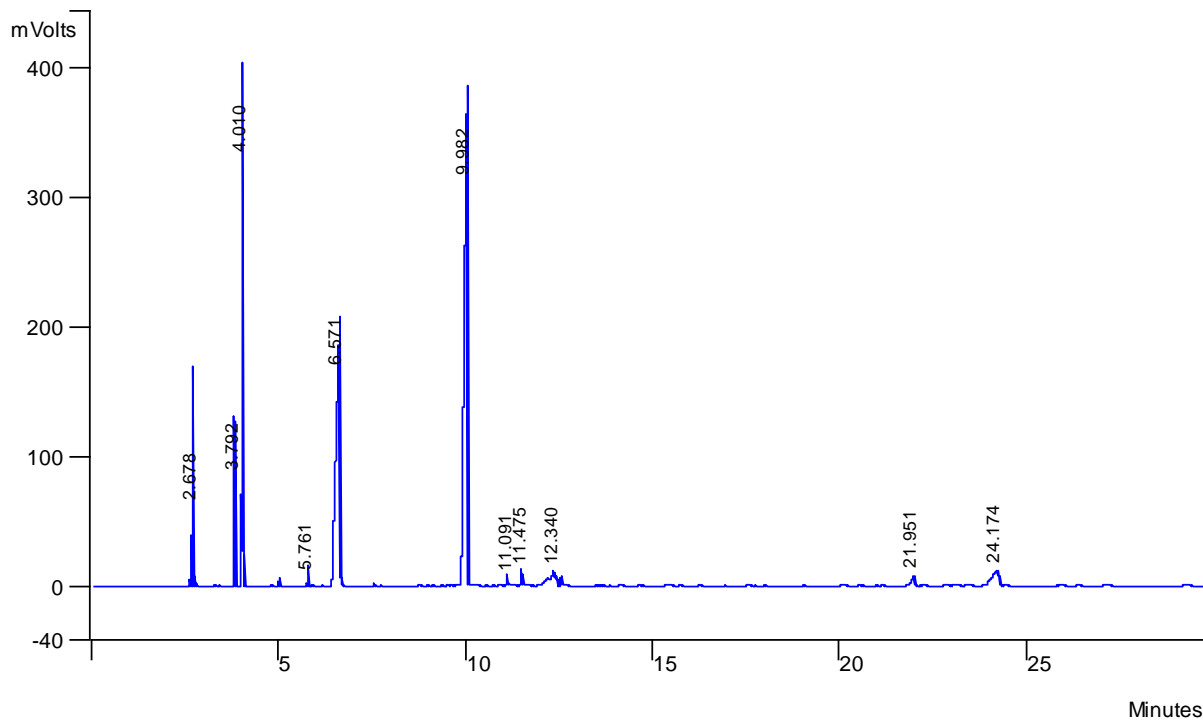
*Figure S35 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de dicyclohexylamine (AM57) par du n-butanol catalysé par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.*

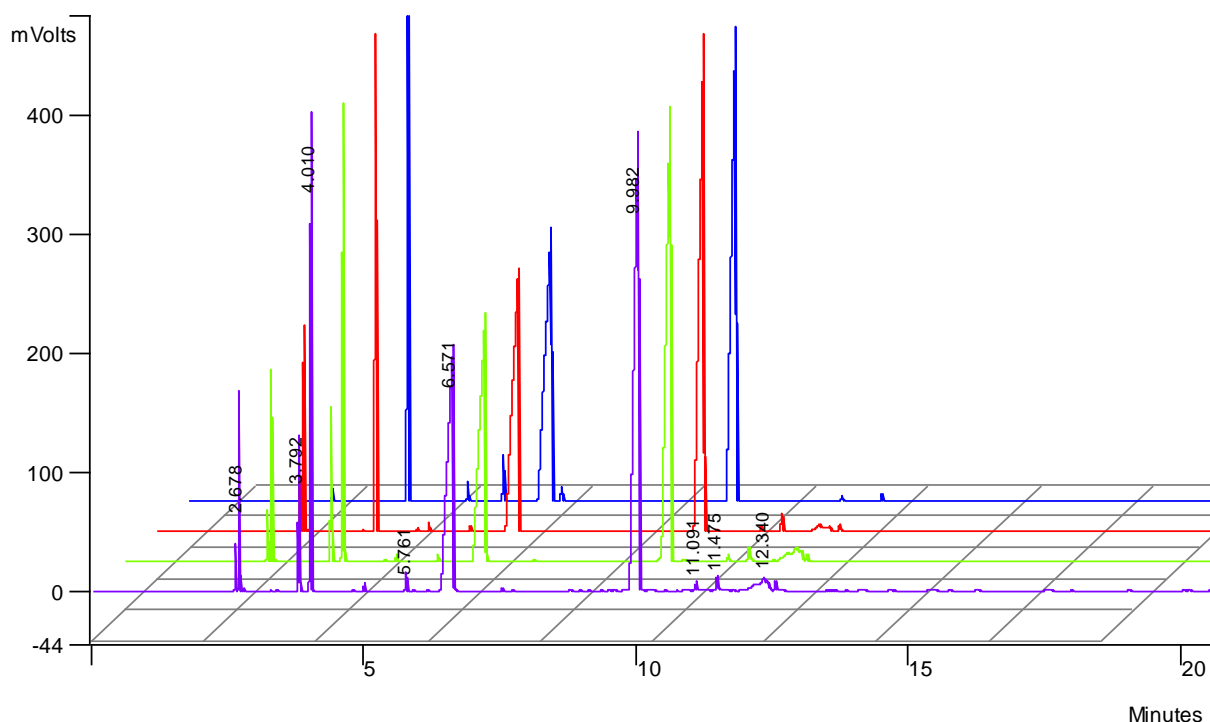






**Figure S36 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de dicyclohexylamine (AM57) par du benzol catalysé par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.**



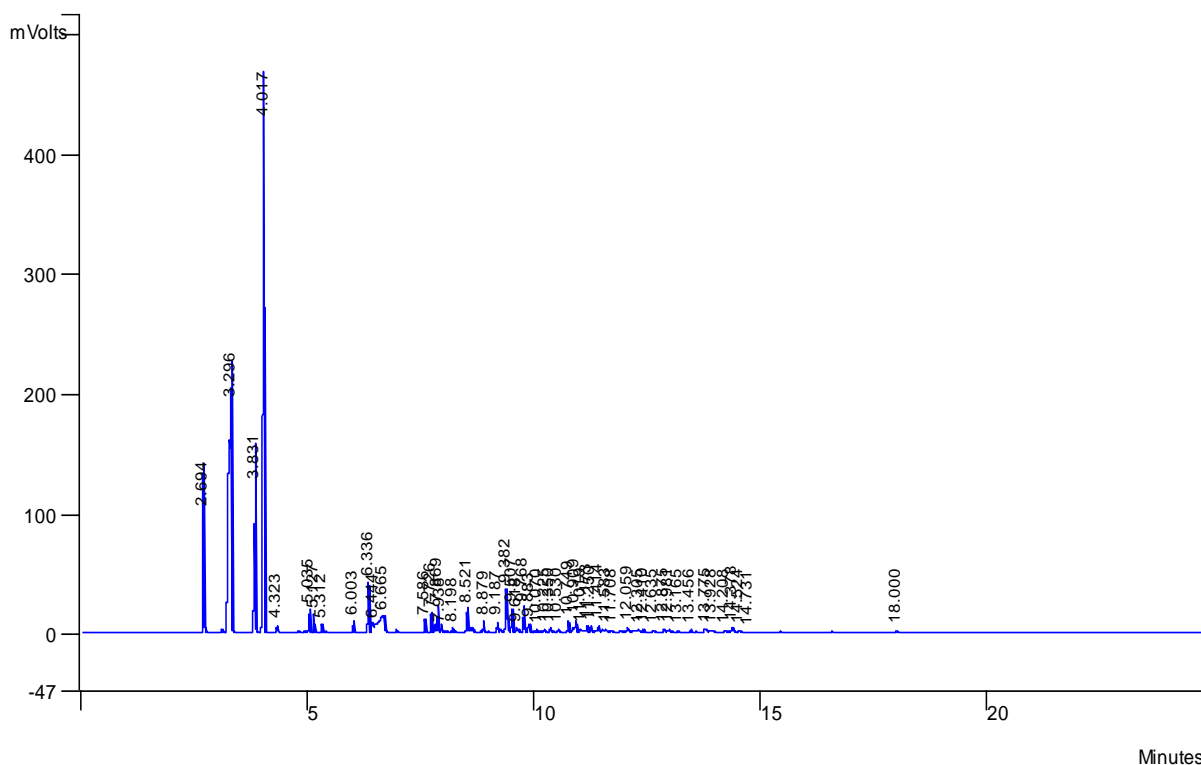


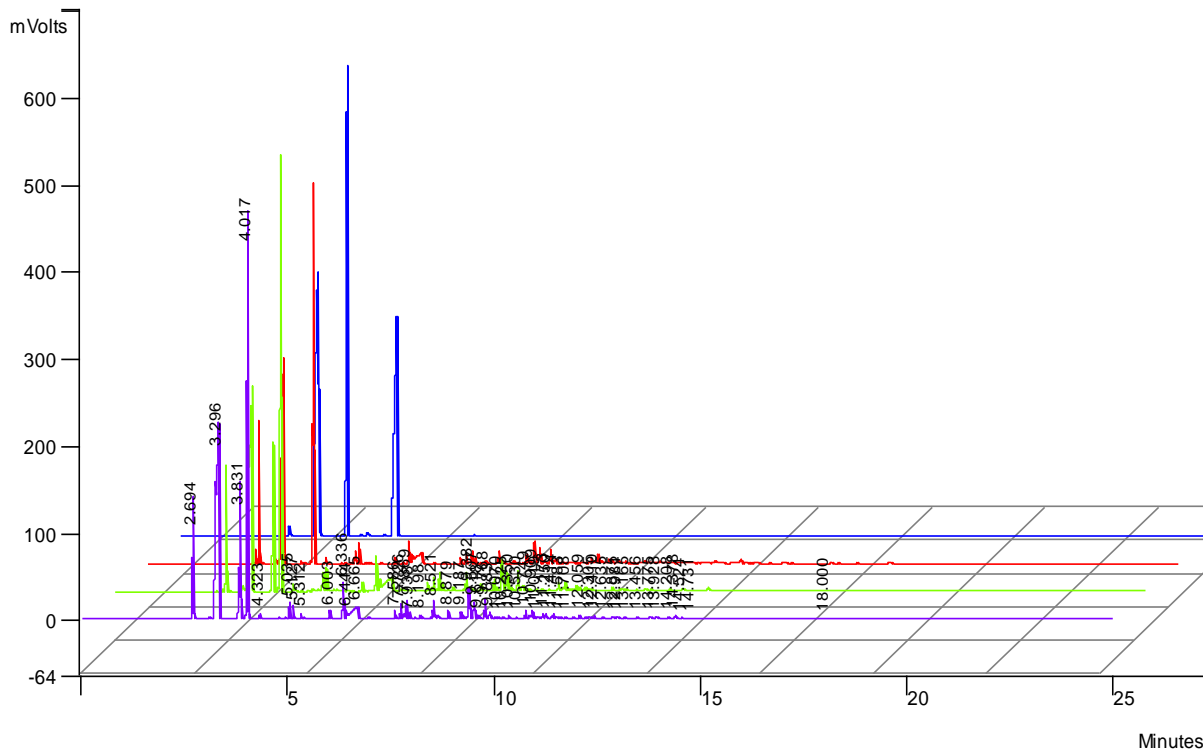
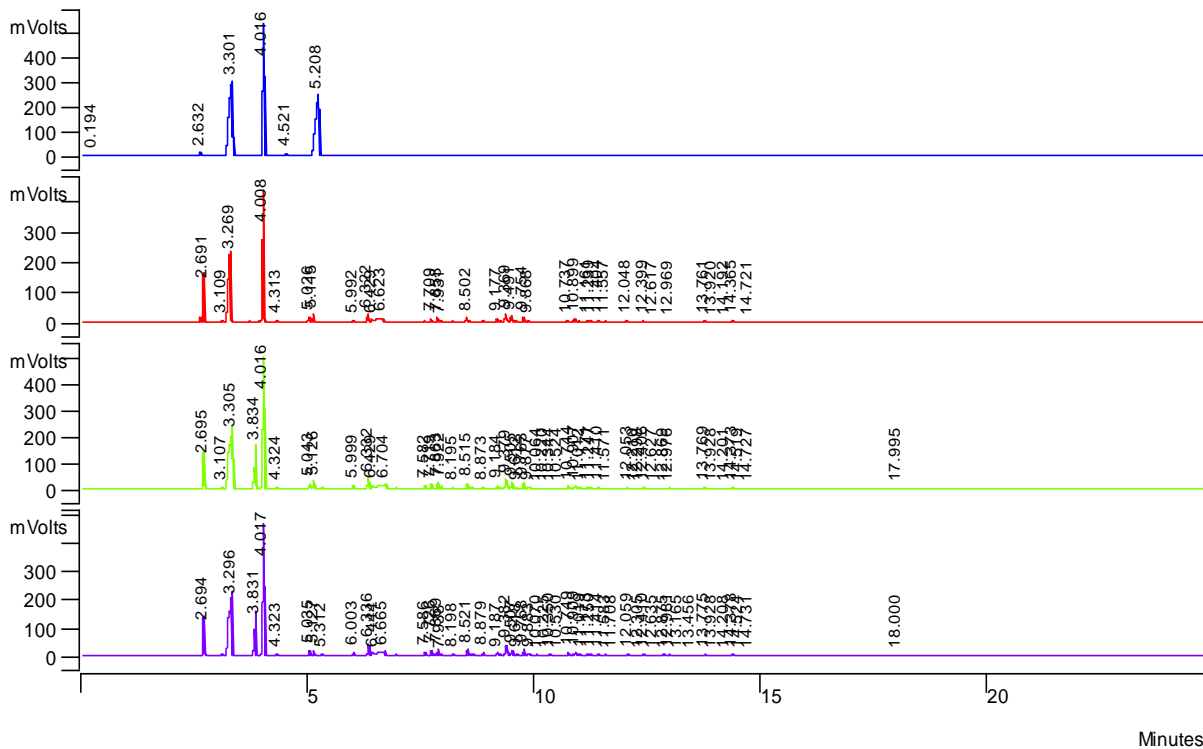
*Table S5 : Tableau des composés de tétrahydrofurfurylamine (AM25).*

Am25			
$\text{R}^2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$ Am.a		Am25a	Tétrahydrofurfurylamine CF: C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO CAS: 4795-29-3 MW(g/mol): 101.15 BP(°C): 152
$\text{R}^2\text{---CH=NH}$ Am.b		Am25b	Tétrahydrofurfurylimine CF: C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 99.13 BP(°C): X
$\text{R}^2\text{---C}\equiv\text{N}$ Am.c		Am25c	Tetrahydro-2-furancarbonitrile CF: C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 97.12 BP(°C): X
Am25 + nBuOH			
$\text{R}^1\text{---CH=NR}^2$ Am=R.a		Am25.nBu.a	(E)-N-butylidene-1-(tetrahydrofuran-2-yl)methanamine CF: C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 155.24 BP(°C): X

$\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH-CH}_2\text{-R}^2$ <p>Am=R.b</p>		Am25.nBu.b	(E)-N-(but-1-yl)- tetrahydrofuran-2- ylmethylimine CF: C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 155.24 BP(°C): X
$\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-R}^2$ <p>Am-R.c</p>		Am25.nBu.c	N-((tetrahydrofuran-2- yl)methyl)butan-1- amine CF: C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO CAS: 55100-03-3 MW(g/mol): 157.25 BP(°C): X
$\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-R}^1)\text{-CH}_2\text{-R}^2$ <p>Am-dR.a</p>		Am25.nBu.d	N-butyl-N- ((tetrahydrofuran-2- yl)methyl)butan-1- amine CF: C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 213.36 BP(°C): X

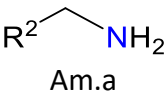
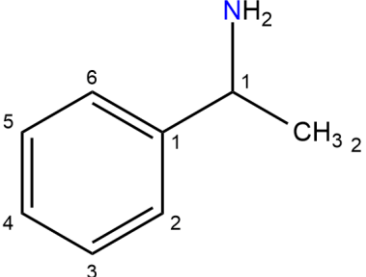
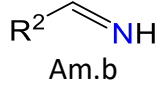
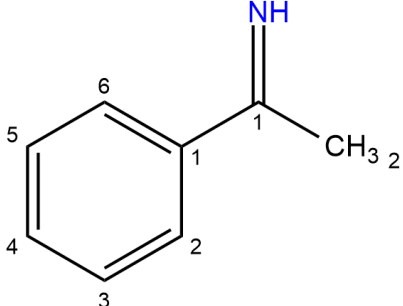
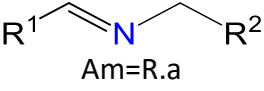
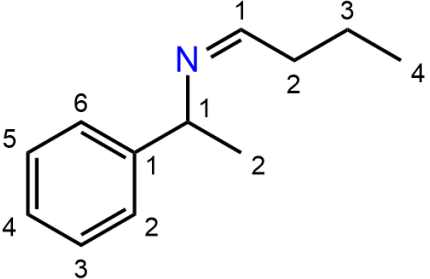
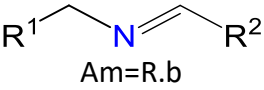
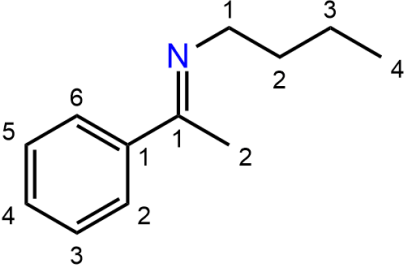
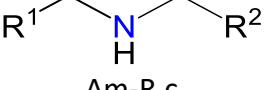
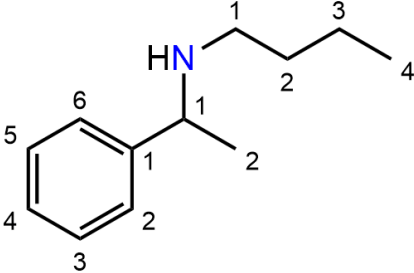
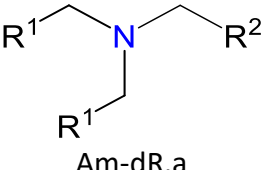
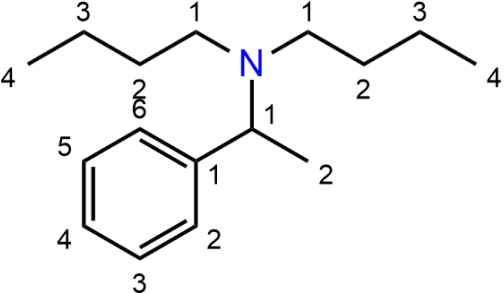
**Figure S37 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de tétrahydrofurfurylamine (AM25) par du n-butanol catalysées par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.**



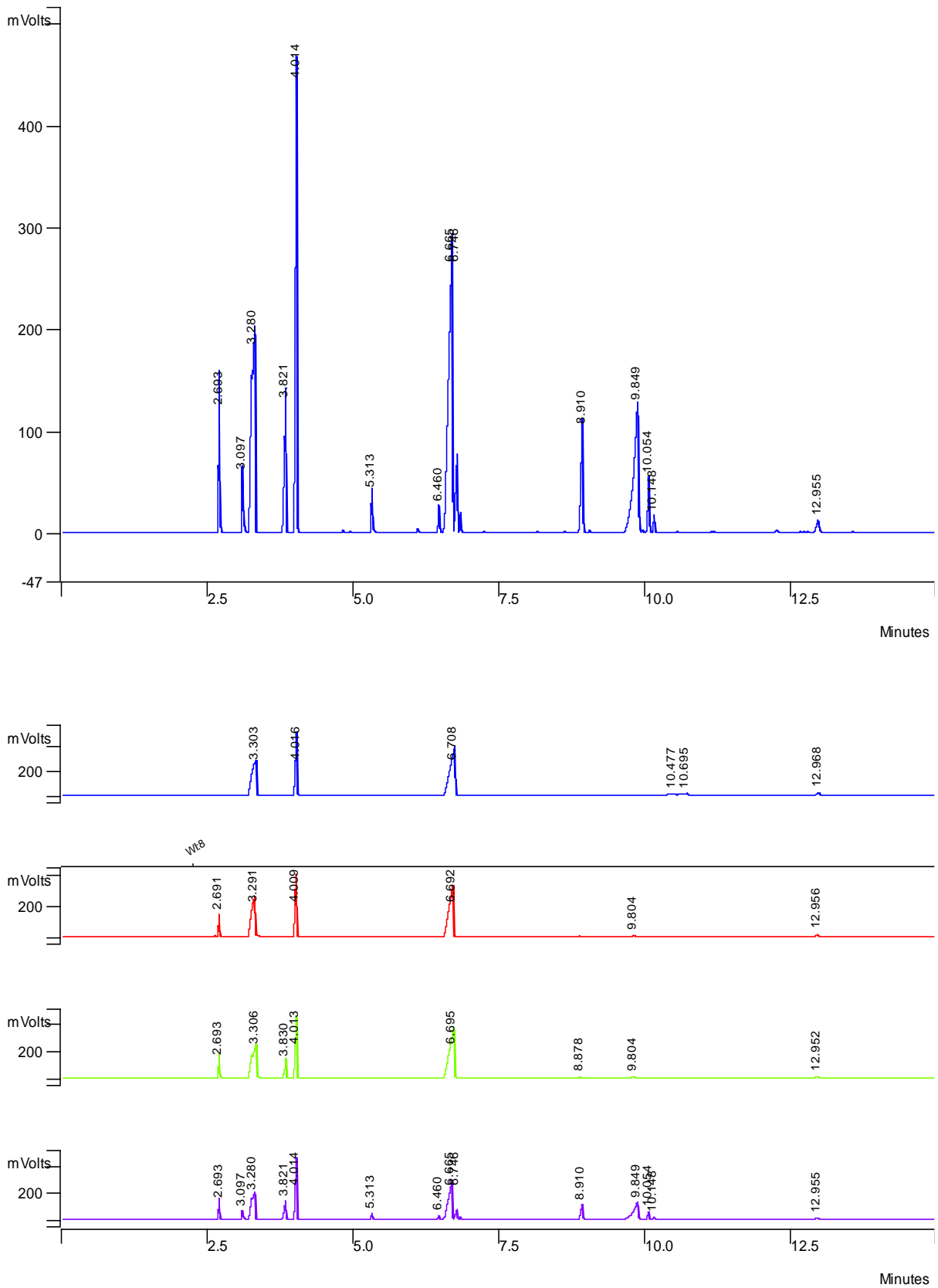


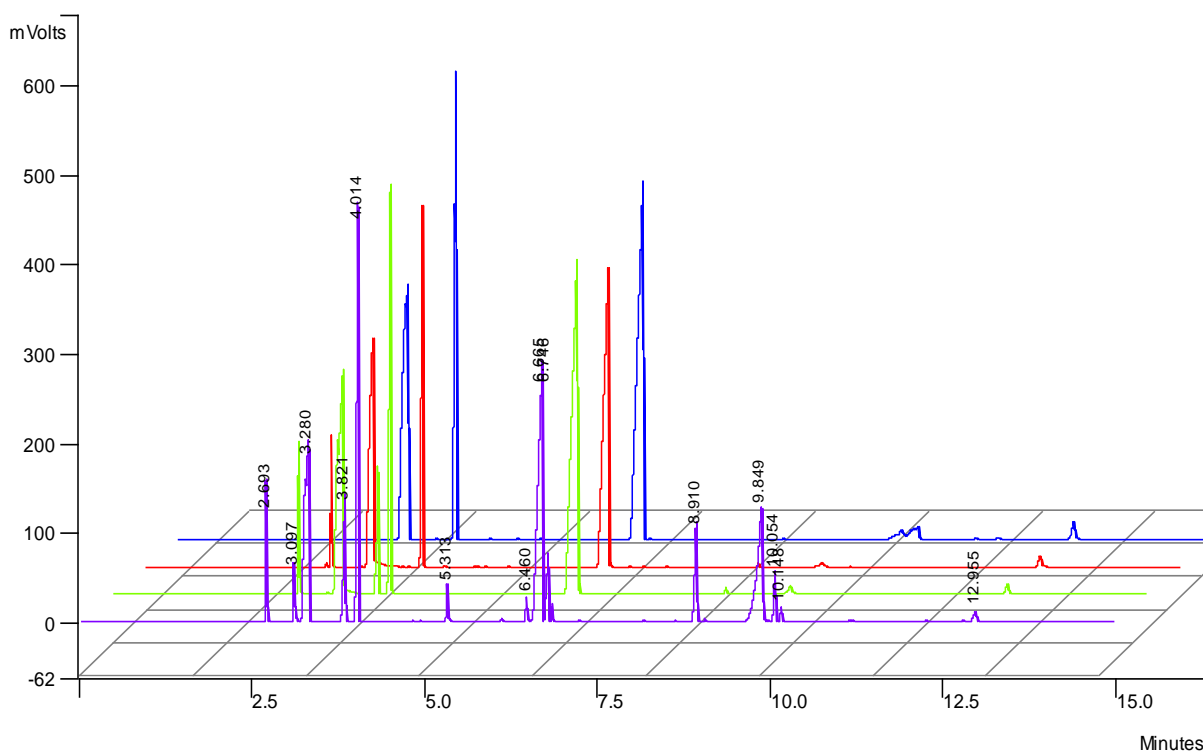
**Table S6 : Tableau des composés de 1-Phényléthan-1-amine (AM13).**

Am-13

 <p>Am.a</p>		Am13a	1-Phenylethylamine CF: C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N CAS: 618-36-0 MW(g/mol): 121.18 BP(°C): 188.5
 <p>Am.b</p>		Am13b	1-Phenylethylimine CF: C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N CAS: X MW(g/mol): 119.16 BP(°C): X
Am13 + nBuOH			
 <p>Am=R.a</p>		Am13.nBu.a	(Z)-N-(1-phenylethyl)butan-1-imine CF: C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N CAS: X MW(g/mol): 175.27 BP(°C): X
 <p>Am=R.b</p>		Am13.nBu.b	(Z)-N-(1-benzylmethyl)butan-1-imine CF: C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N CAS: X MW(g/mol): 175.27 BP(°C): X
 <p>Am-R.c</p>		Am13.nBu.c	N-(1-phenylethyl)butan-1-amine CF: C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N CAS: 5412-64-6 MW(g/mol): 177.29 BP(°C): X
 <p>Am-dR.a</p>		Am13.nBu.d	N-butyl-N-(1-phenylethyl)butan-1-amine CF: C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N CAS: X MW(g/mol): 233.39 BP(°C): X

**Figure S38 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de 1-Phényléthan-1-amine (AM13) par du n-butanol catalysées par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.**

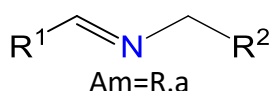
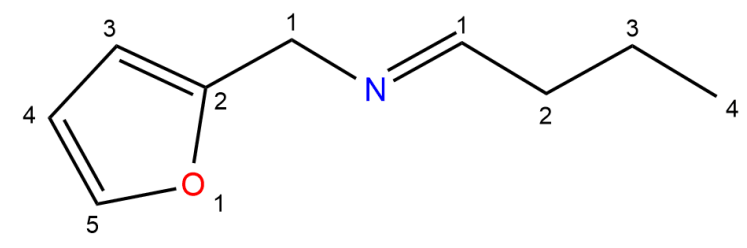
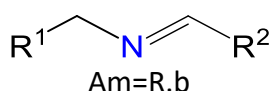
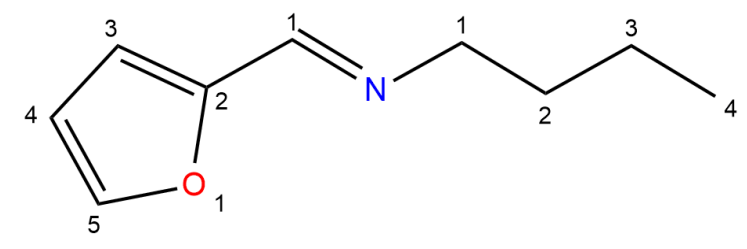
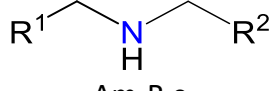
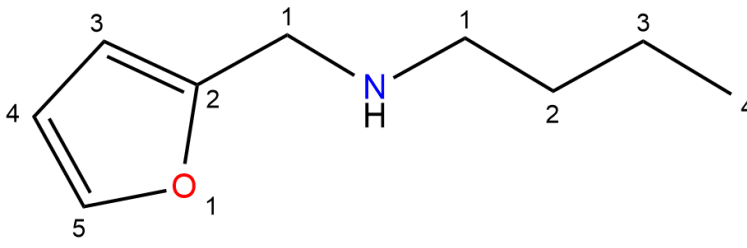
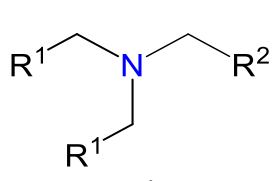
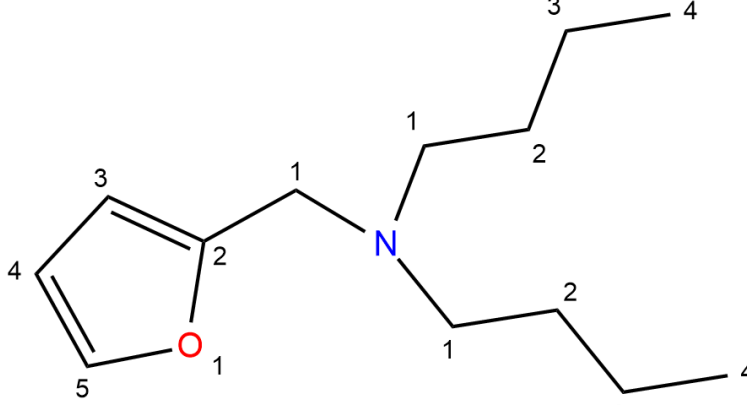




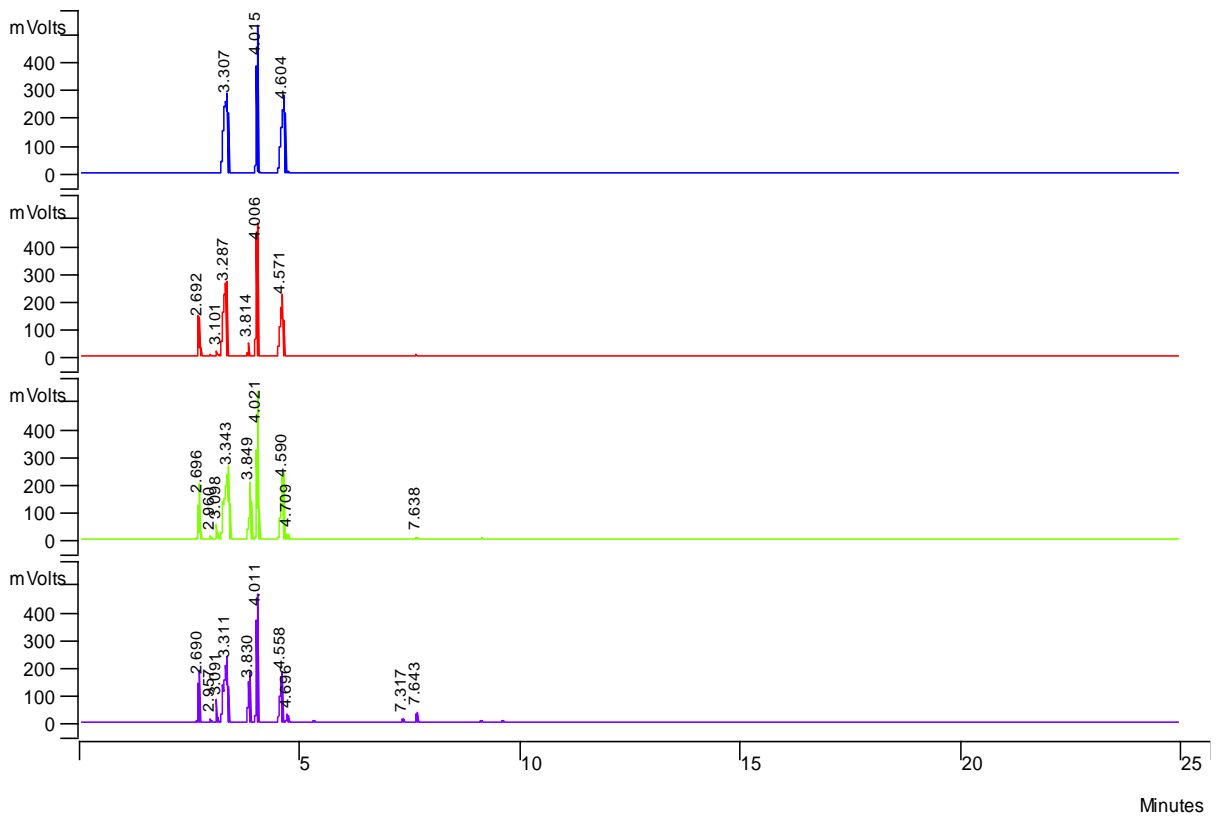
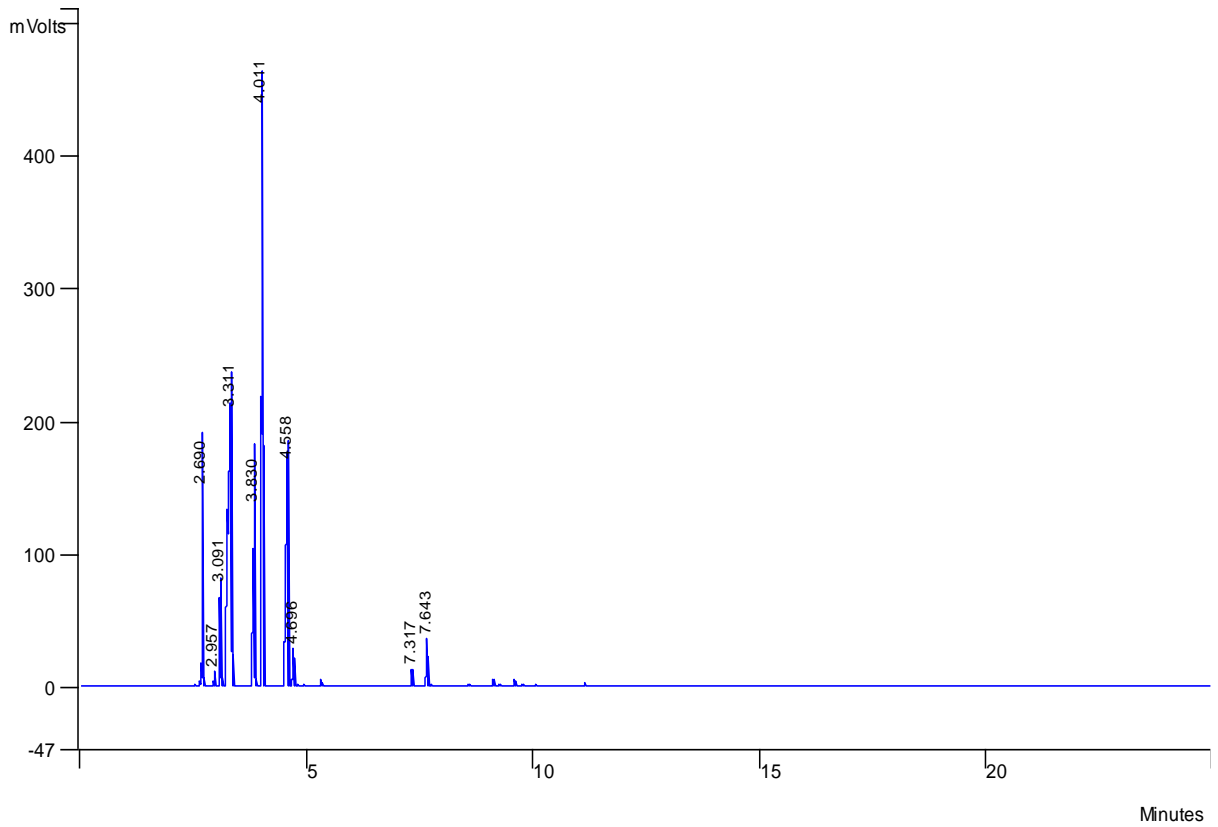
*Table S7 : Tableau des composés de furfurylamine (AM24).*

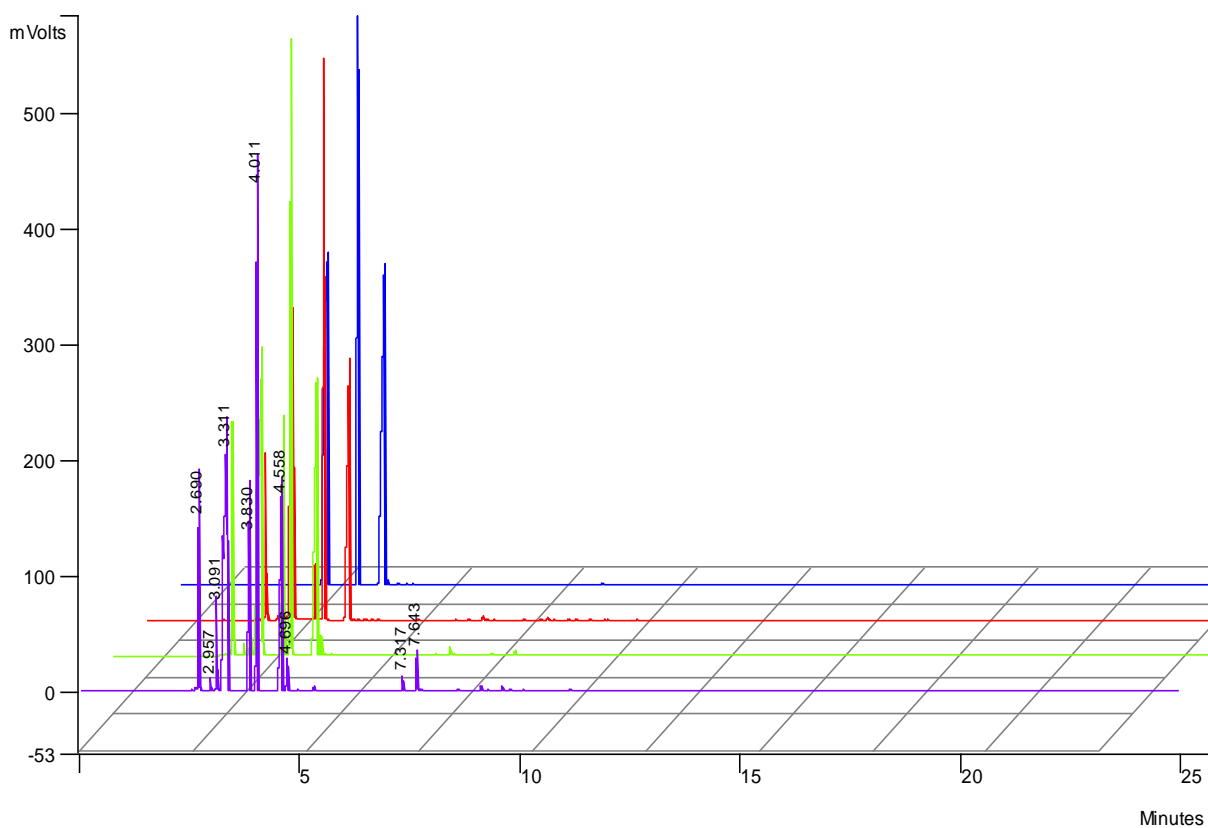
Am24			
$R^2-CH_2-NH_2$ Am.a		Am24a	Furfurylamine CF: C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO CAS: 617-89-0 MW(g/mol): 97.12 BP(°C): 146
$R^2-CH=NH$ Am.b		Am24b	2-Furanmethanimine CF: C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO CAS: 4439-57-0 MW(g/mol): 95.10 BP(°C): X
$R^2-C\equiv N$ Am.c		Am24c	2-Furonitrile CF: C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NO CAS: 617-90-3 MW(g/mol): 93.08 BP(°C): 147
Am24 + nBuOH			



 <p>Am=R.a</p>		Am24.nBu.a	(E)-N-(furan-2-ylmethyl)butan-1-imine CF: C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 151.21 BP(°C): X
 <p>Am=R.b</p>		Am24.nBu.b	(E)-N-(but-1-yl)furan-2-ylmethylimine CF: C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 151.21 BP(°C): X
 <p>Am-R.c</p>		Am24.nBu.c	N-(furan-2-ylmethyl)butan-1-amine CF: C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO CAS: 88230-53-9 MW(g/mol): 153.22 BP(°C): X
 <p>Am-dR.a</p>		Am24.nBu.d	N-butyl-N-(furan-2-ylmethyl)butan-1-amine CF: C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 209.33 BP(°C): X

*Figure S39 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de furfurylamine (AM24) par du n-butanol catalysé par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.*

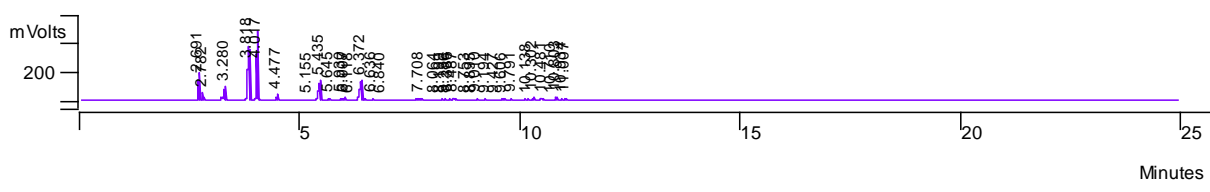
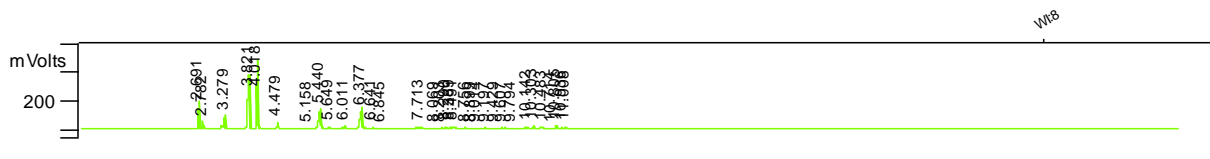
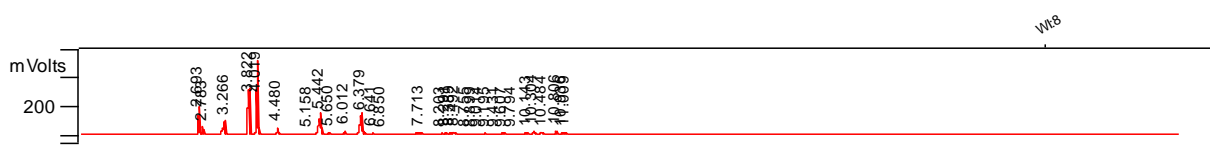
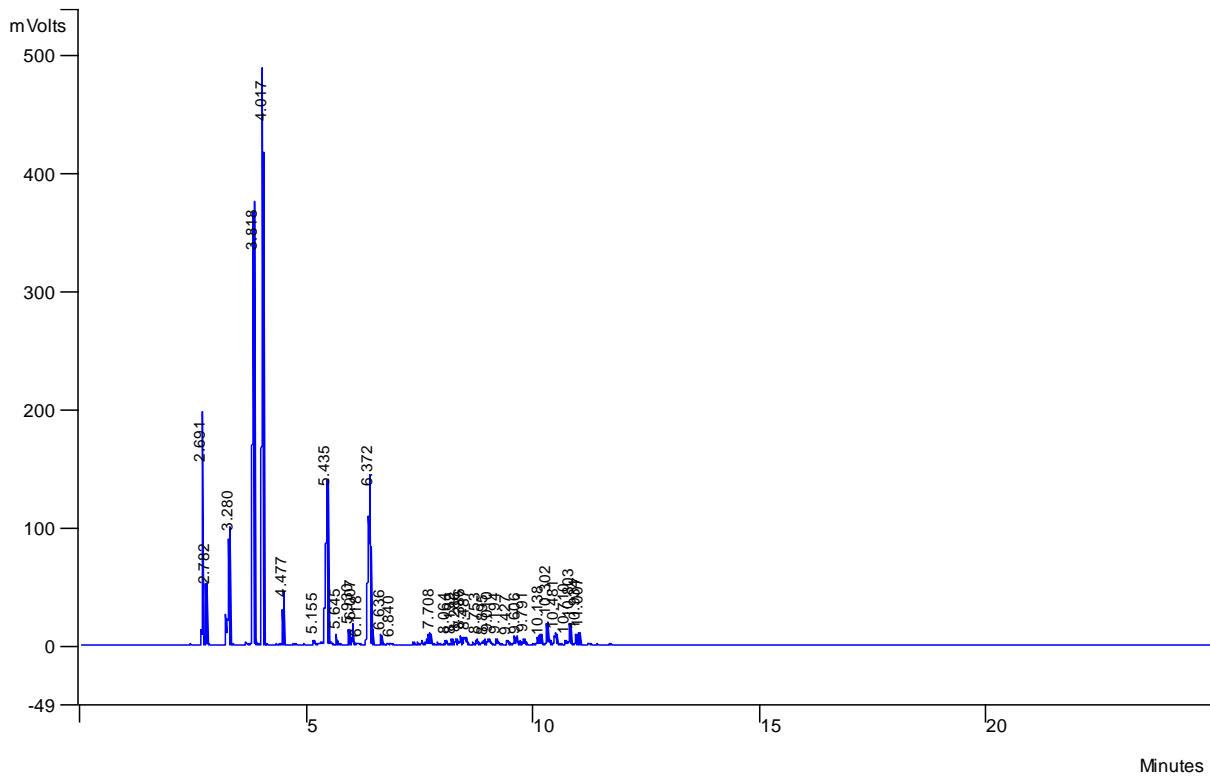


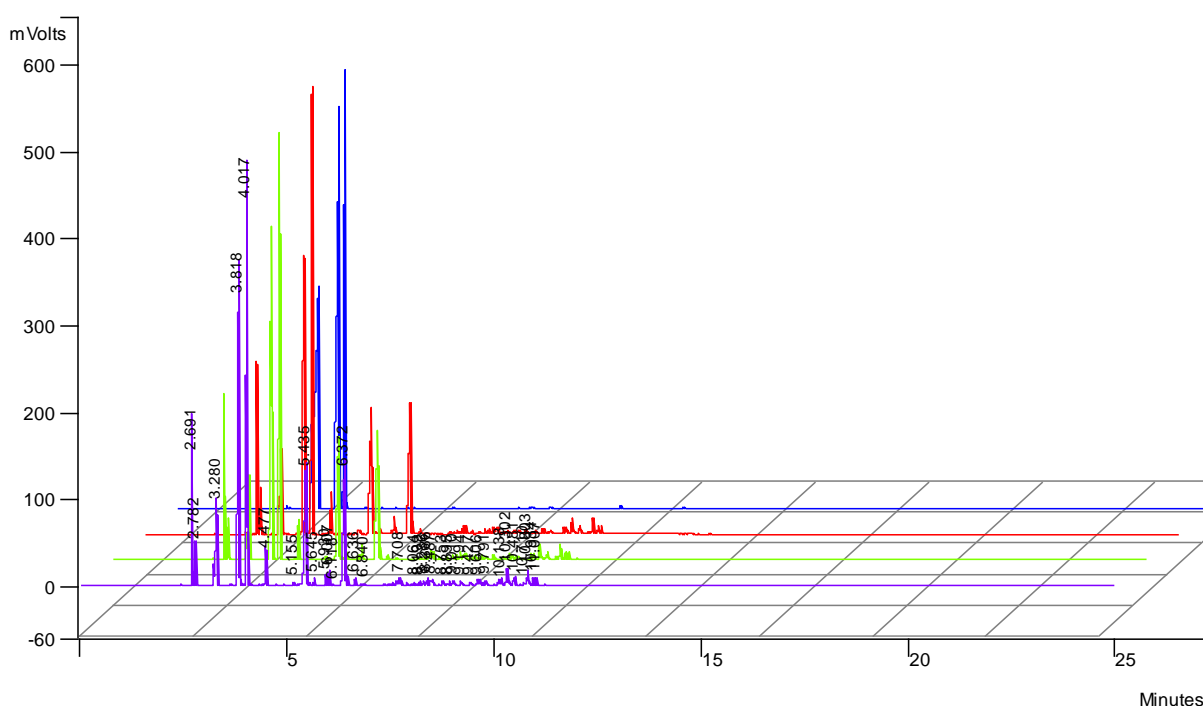


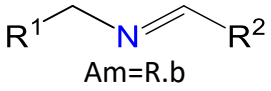
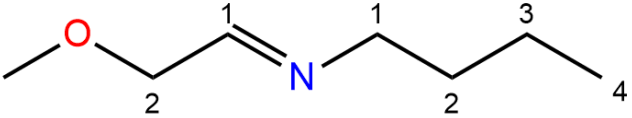
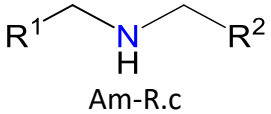
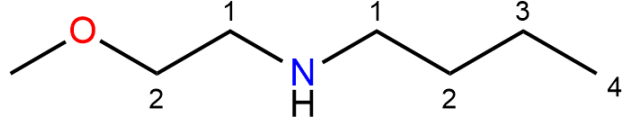
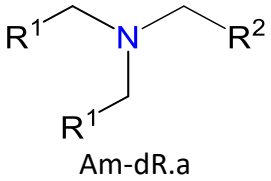
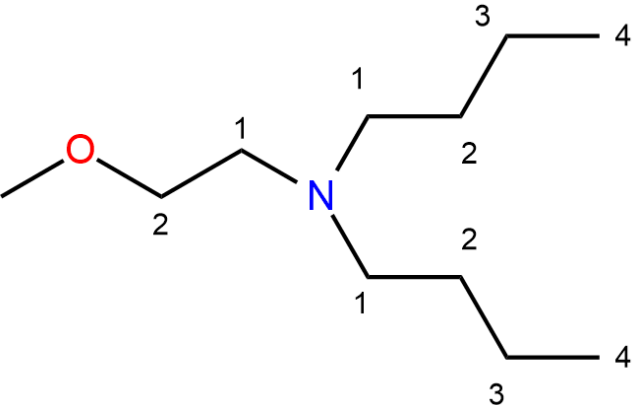
*Table S8 : Tableau des composés de diallylamine (AM76).*

Am76			
$\text{R}^2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$ <p>Am.a</p>		Am76a	Diallylamine CF: C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N CAS: 124-02-7 MW(g/mol): 97.16 BP(°C): 111
$\text{R}^2\text{---CH=NH}$ <p>Am.b</p>		Am76b	N,N-Propdienallylamine CF: C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N CAS: X MW(g/mol): 95.14 BP(°C): X
Am76 + nBuOH			
$\text{R}^1\text{---CH}_2\text{---NH---CH}_2\text{---R}^2$ <p>Am-R.c</p>		Am23.nBu.c	N,N-(Diallyl)but-1-ylamine CF: C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N CAS: X MW(g/mol): 153.26 BP(°C): X

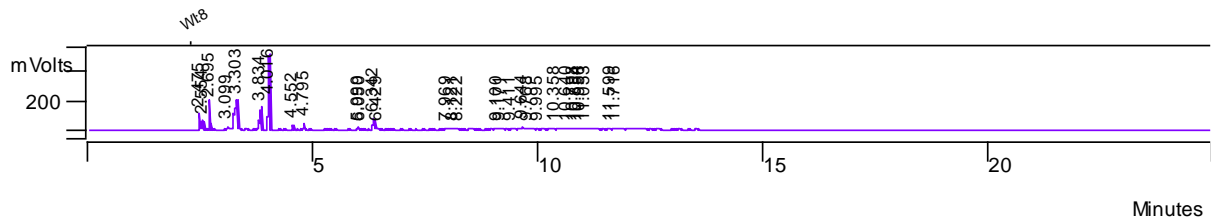
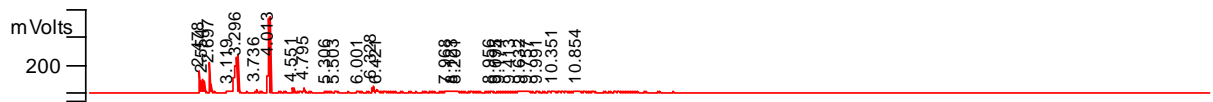
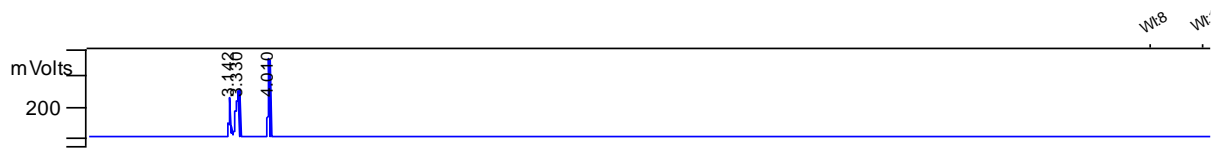
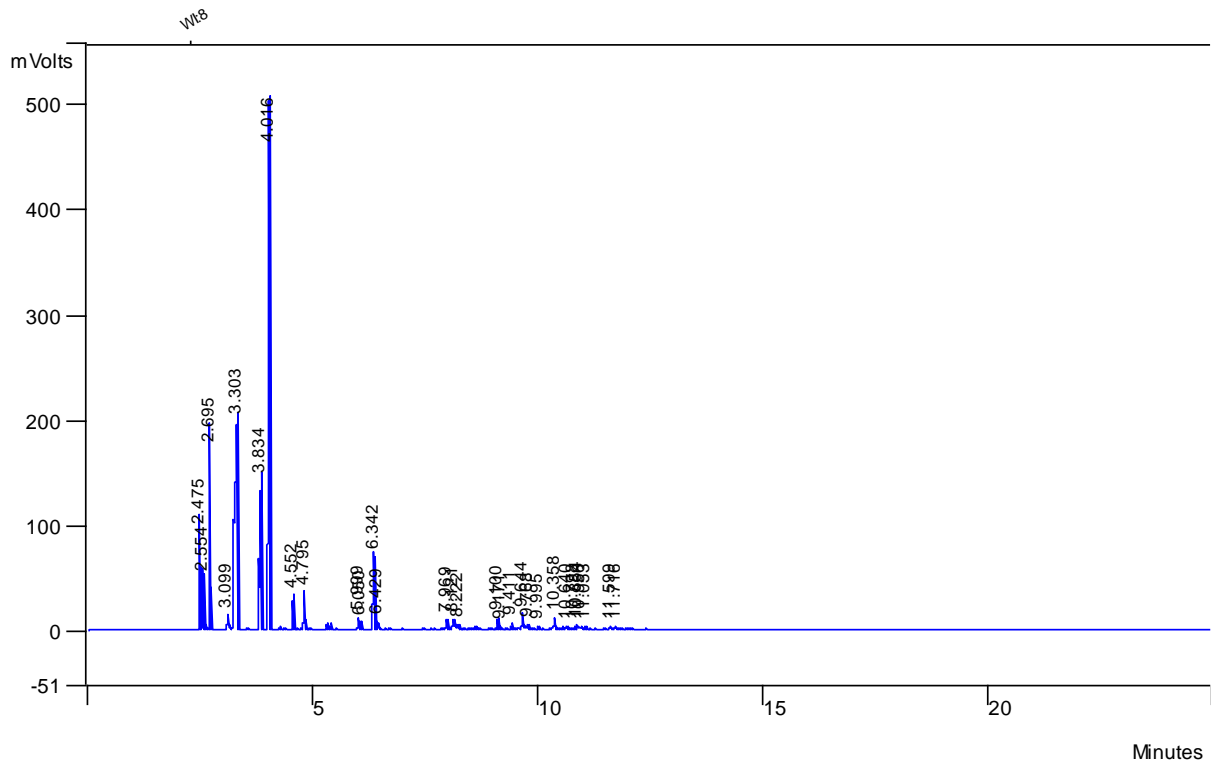
**Figure S40 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de diallylamine (AM76) par du n-butanol catalysé par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.**

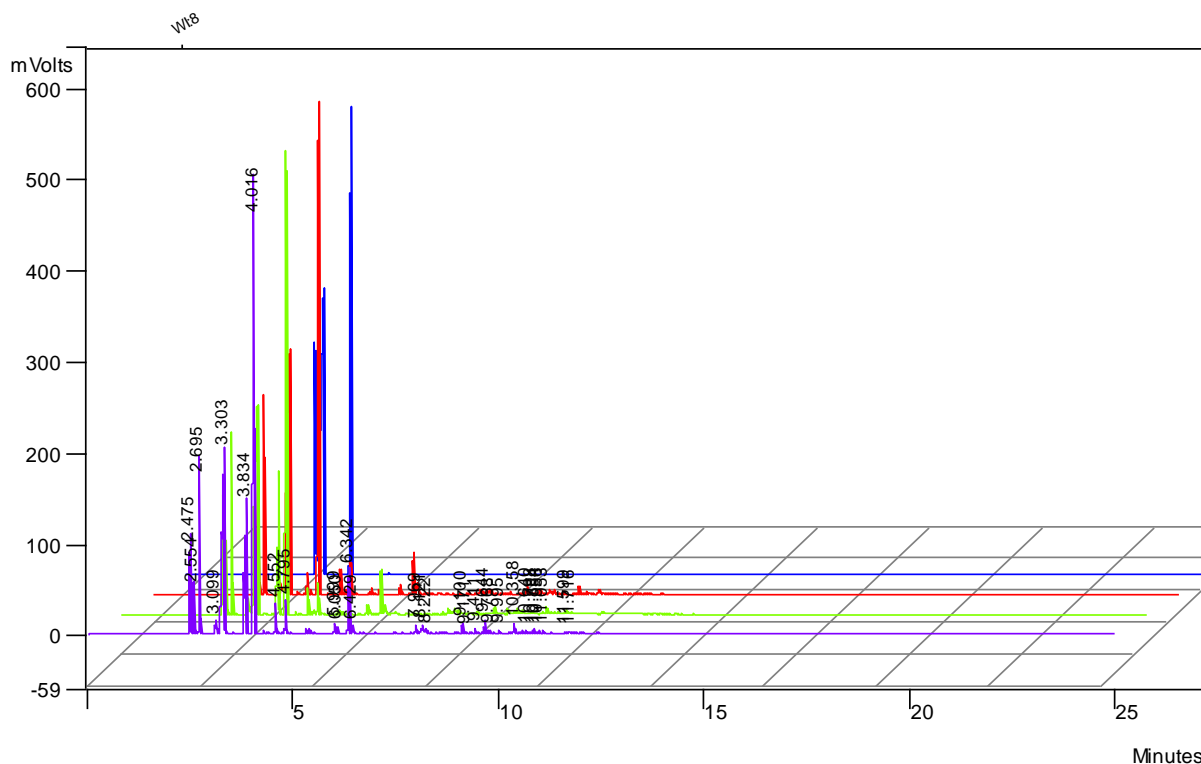




			MW(g/mol): 129.20 BP(°C): X
 Am=R.b		Am30.nBu.b	(E)-N-(butyl) 2-methoxyethyl-1-imine CF: C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 129.20 BP(°C): X
 Am-R.c		Am30.nBu.c	N-(2-methoxyethyl)butan-1-amine CF: C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO CAS: 58203-00-2 MW(g/mol): 131.22 BP(°C): X
 Am-dR.a		Am30.nBu.d	N-butyl-N-(2-methoxyethyl)butan-1-amine CF: C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> NO CAS: X MW(g/mol): 187.32 BP(°C): X

*Figure S41 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de 2-méthoxyéthylamine (AM30) par du n-butanol catalysé par le catalyseur Ru **7** et avec t-BuOK comme base.*



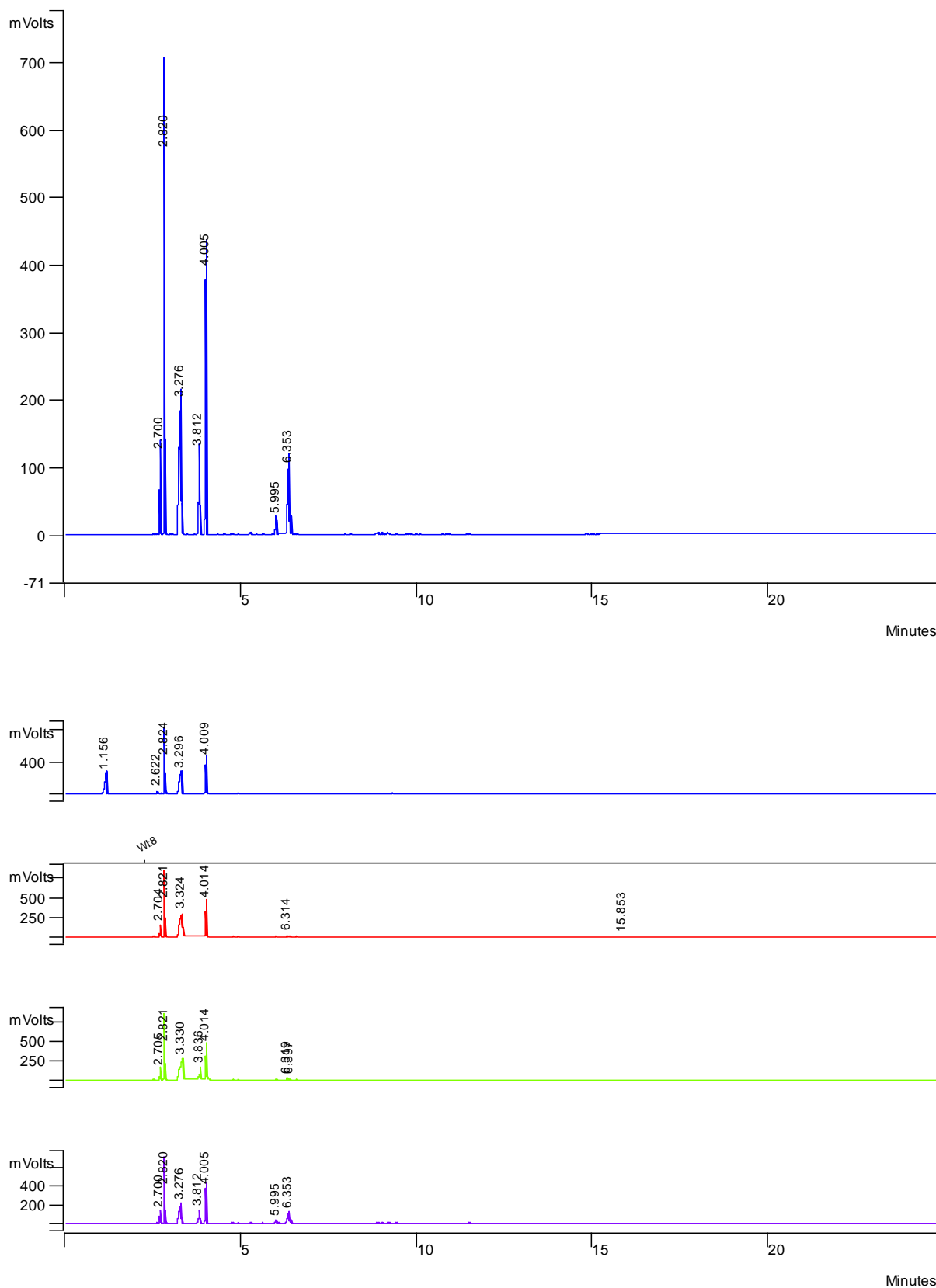


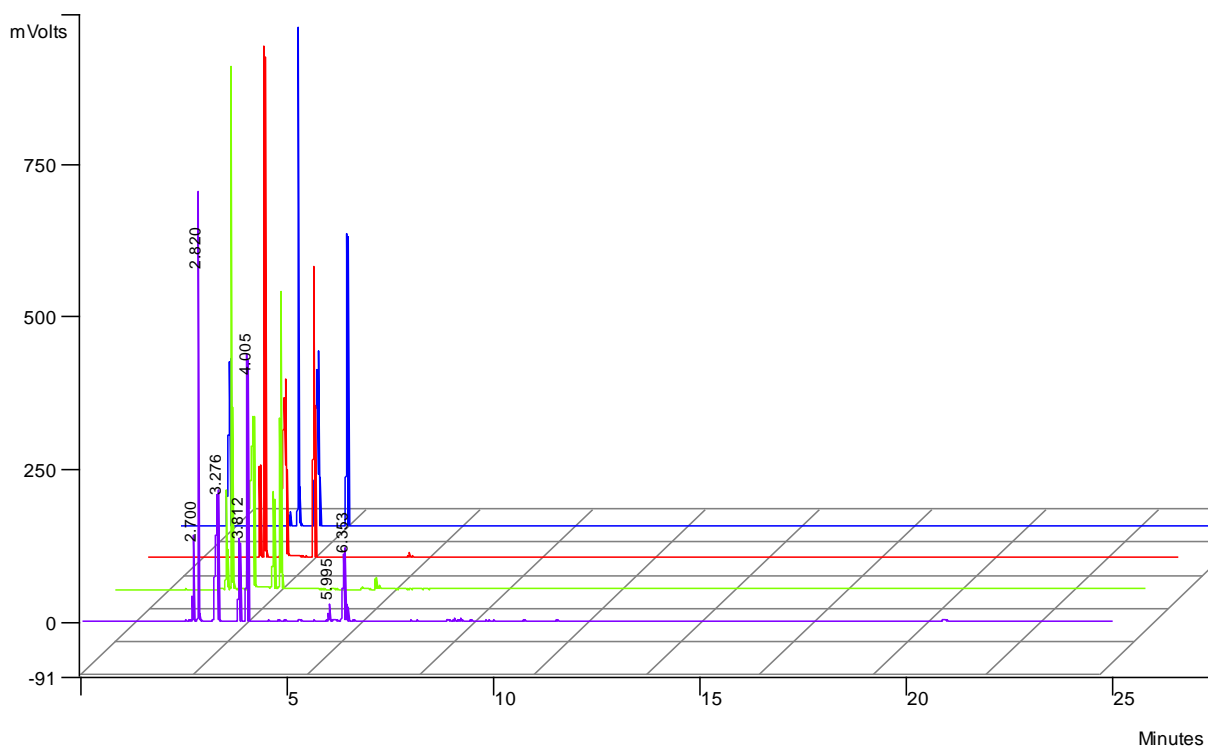
*Table S10 : Tableau des composés de diéthylamine (AM75).*

Am75			
$\text{R}^2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$ <p>Am.a</p>		Am75a	Diéthylamine CF: C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N CAS: 109-89-7 MW(g/mol): 73.14 BP(°C): 56
$\text{R}^2\text{---CH=NH}$ <p>Am.b</p>		Am75b	(1E)-N-Ethylethanamine CF: C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N CAS: 1190-79-0 MW(g/mol): 71.12 BP(°C): X
Am75 + nBuOH			
$\text{R}^1\text{---CH}_2\text{---NH---CH}_2\text{---R}^2$ <p>Am-R.c</p>		Am75.nBu.c	N,N-Diethylbutylamine CF: C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N CAS: 4444-68-2 MW(g/mol): 129.24 BP(°C): X



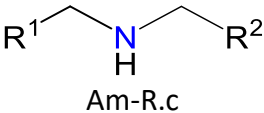
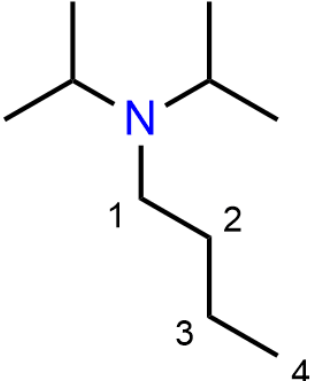
**Figure S42 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de diéthylamine (AM75) par du n-butanol catalysé par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.**



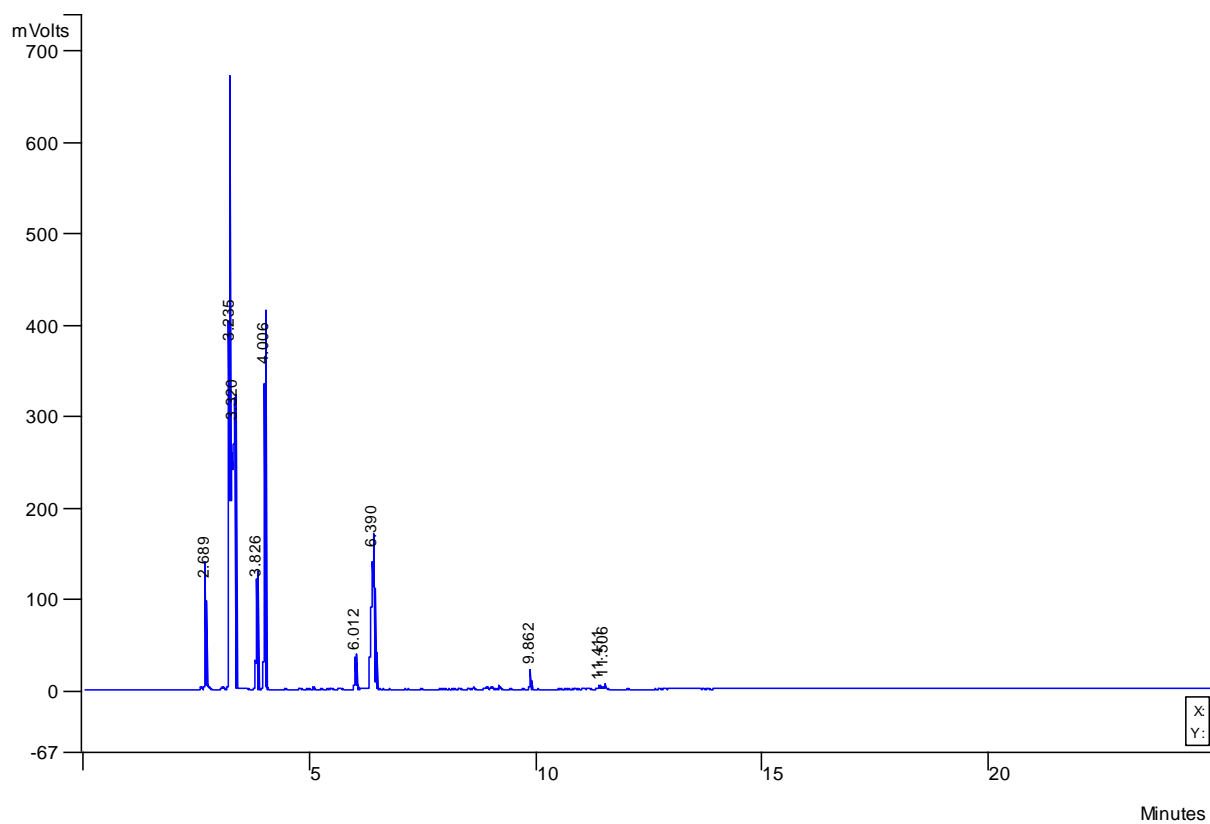


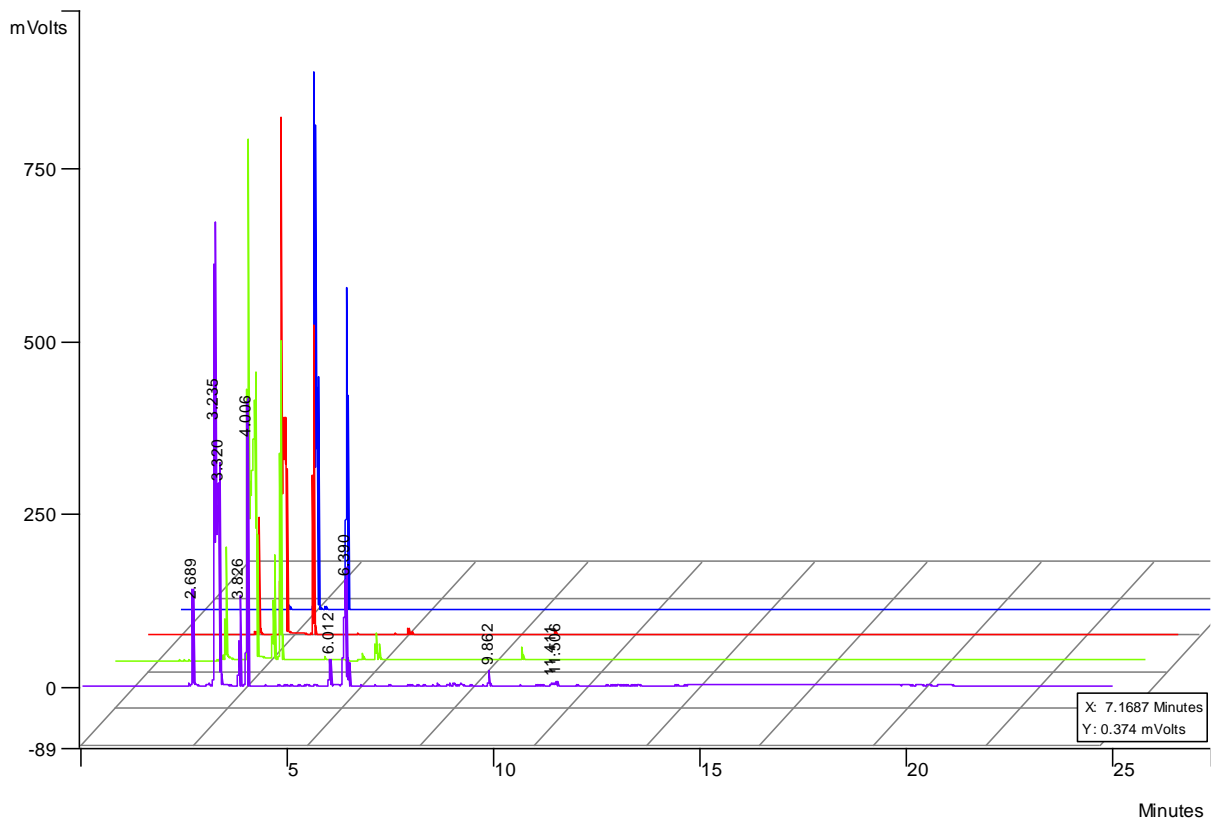
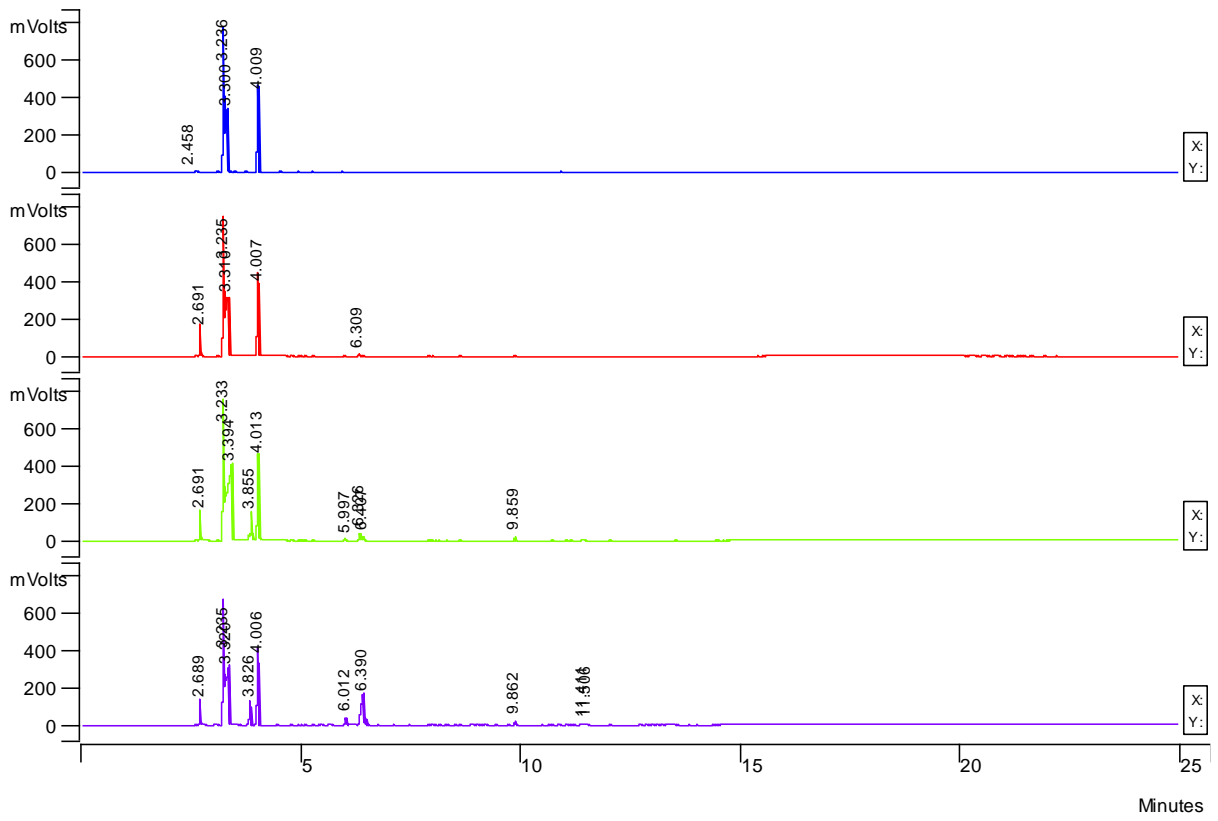
*Table S11 : Tableau des composés de diisopropylamine (AM28).*

Am28			
$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\   \\ \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{Am.a} \end{array}$		Am28a	Diisopropylamine CF: C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N CAS: 108-18-9 MW(g/mol): 101.19 BP(°C): 84
$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\   \\ \text{---} \text{NH} \\ \text{Am.b} \end{array}$		Am28b	N-Isopropylidene- isopropanamine CF: C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N CAS: X MW(g/mol): 99.17 BP(°C): X
Am28 + nBuOH			

 <p>Am-R.c</p>		<p>Am28.nBu.c</p> <p>N,N-diisopropylbutan-1-amine  CF: C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>N  CAS: 41781-44-6  MW(g/mol): 157.30  BP(°C): X</p>
---	---	---

*Figure S43 : Chromatogrammes GC des réactions de N-alkylation de diisopropylamine (AM28) par du n-butanol catalysé par le catalyseur Ru 7 et avec t-BuOK comme base.*





## 7.6. Photos des Applications Biologiques



*Figure S44 : Test de solubilité des catalyseurs Ru dans l'eau. De gauche à droite , on a les catalyseurs : 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6. Seul 3 ([Ru(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)(S<sub>2</sub>C·ICy)<sub>2</sub>]Cl) est soluble dans l'eau.*

## 7.7. Photos d'autres matériels de laboratoire



*Figure S45 : Micro-onde du laboratoire utilisé pour les chauffages.*



*Figure S46 : Chromatographe du laboratoire utilisé pour les analyses GC.*

### **7.8. Photos des conséquences des explosions des tubes d'analyse**



*Figure S47 : Les seuls débris des tubes d'analyses qui n'étaient pas en miettes après les explosions.*

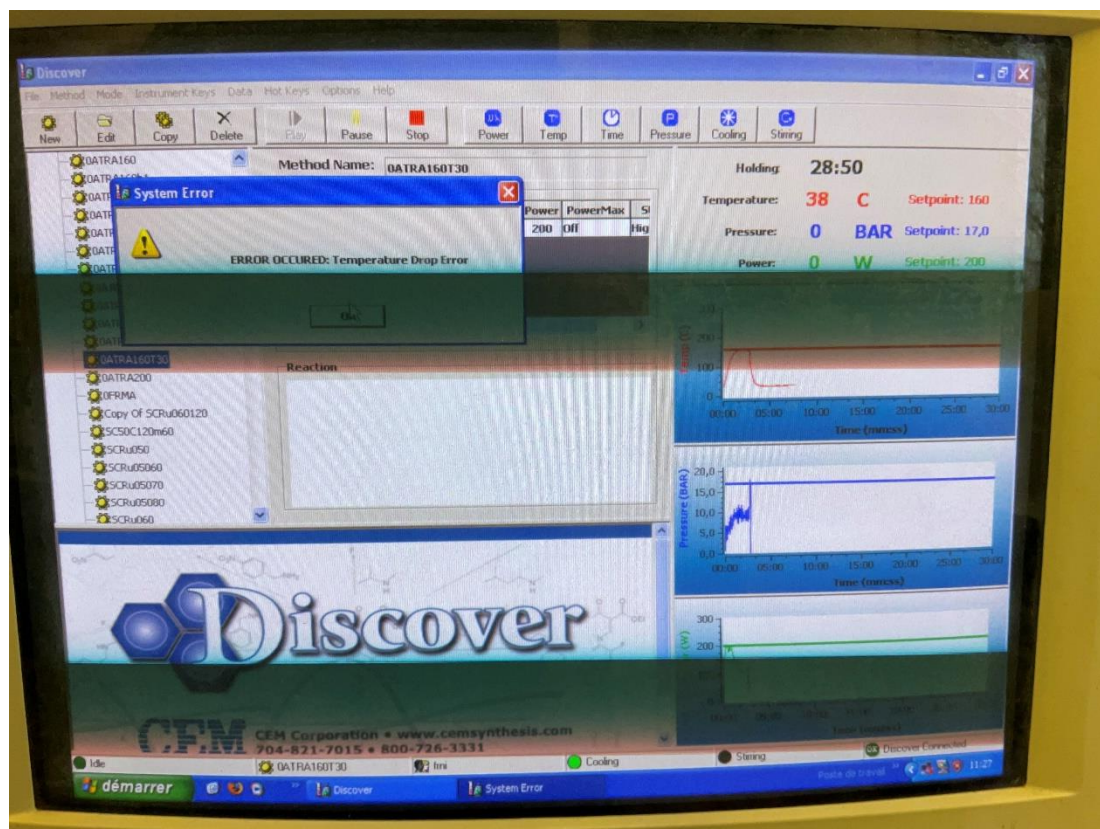


Figure S48 : Écran de l'ordinateur lié au micro-onde lors de l'explosion d'AM1.

## 7.9. Structures des complexes envisagés dans les perspectives

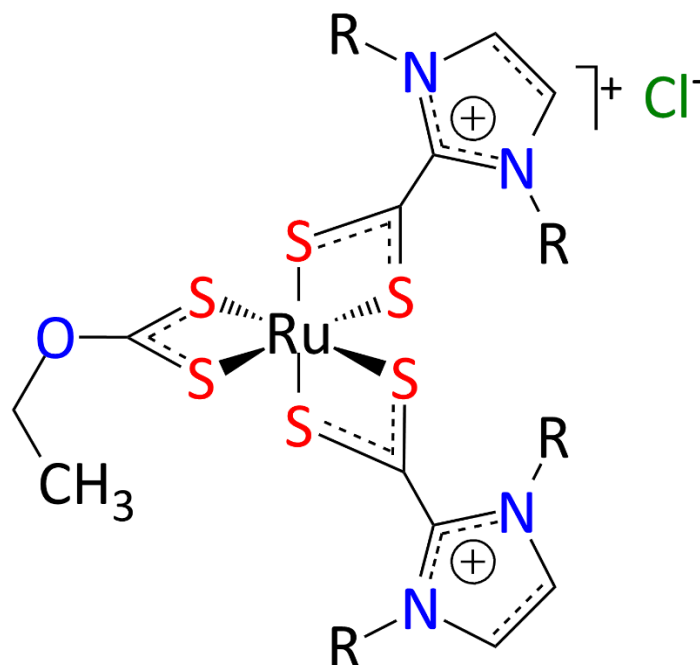


Figure S49 : Structure d'un catalyseur Ru avec comme ligands un xanthate d'éthyle et 2 NHC-CS<sub>2</sub> avec les mêmes substituants R qu'avec les catalyseurs Ru 1-6. Cela donne un complexe [Ru(S<sub>2</sub>COEt)(S<sub>2</sub>C-NHC)<sub>2</sub>]Cl.

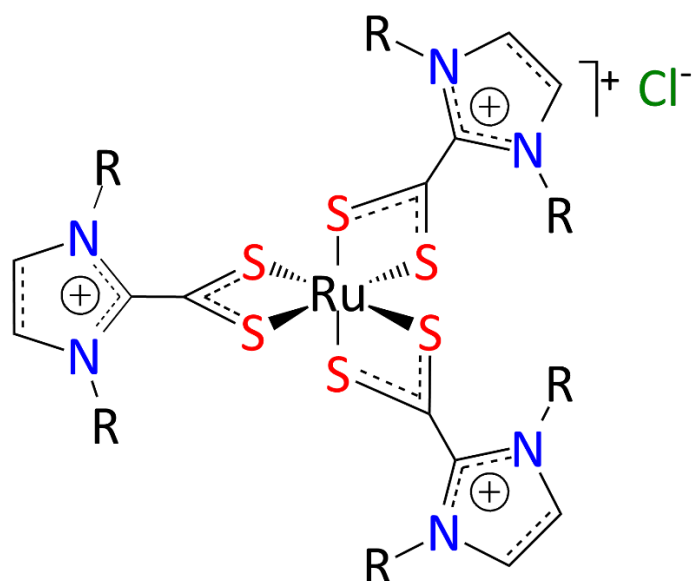


Figure S50 : Structure d'un catalyseur Ru avec comme 3 ligands NHC-CS<sub>2</sub> avec les mêmes substituants R qu'avec les catalyseurs Ru 1-6. Cela donne un complexe [Ru(S<sub>2</sub>C·NHC)<sub>3</sub>]Cl.

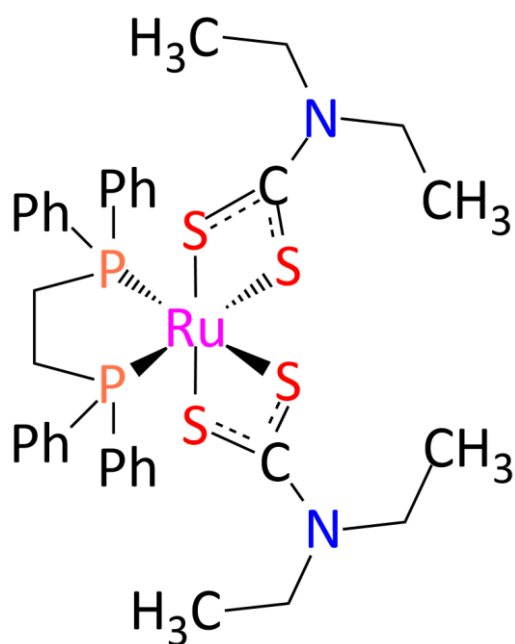


Figure S51 : Structure d'un catalyseur Ru avec comme ligands un dithiocarbamate d'éthyle et un ligand dppe (1,1-bis(diphénylphosphino)méthane) donnant un complexe [Ru(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)].



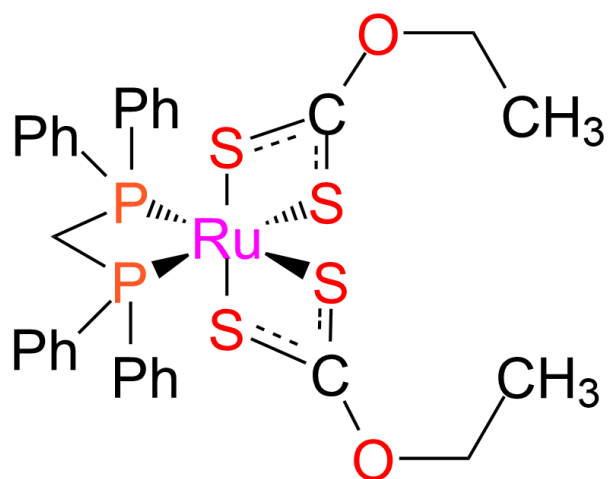


Figure S52 : Structure d'un catalyseur Ru avec comme ligands deux xanthate d'éthyle et un ligand dppm (1,2-bis(diphénylphosphino)éthane) donnant un complexe  $[Ru(S_2COEt)_2(dppm)]$ .

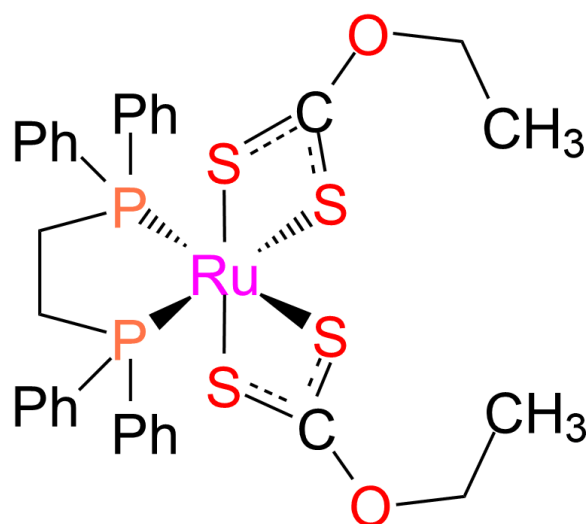


Figure S53 : Structure d'un catalyseur Ru avec comme ligands un xanthate d'éthyle et un ligand dppe (1,1-Bis(diphénylphosphino)méthane) donnant un complexe  $[Ru(S_2COEt)_2(dppe)]$ .

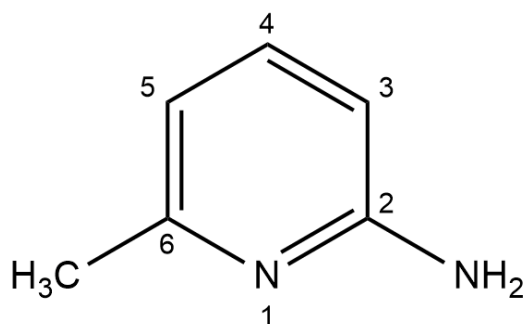


Figure S54 : Illustration de l'AM16 « 2-Amino-6-picoline ».

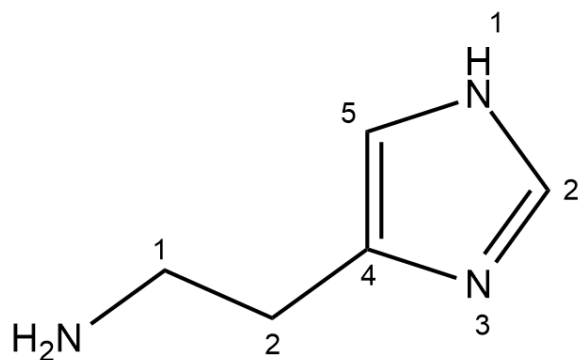


Figure S55 : Illustration de l'AM19 « Histamine ».

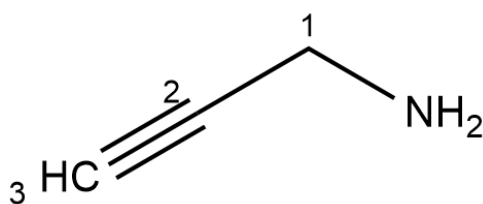


Figure S56 : Illustration de l'AM26 « Propargylamine ».

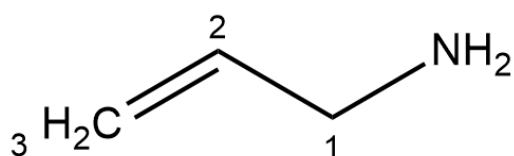


Figure S57 : Illustration de l'AM71 « Allylamine ».

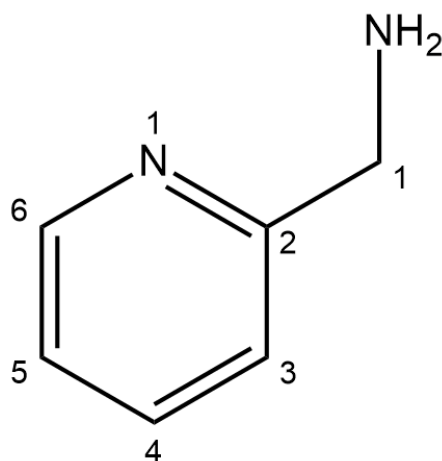


Figure S58 : Illustration de la Py32 « 2-Picolylamine ».

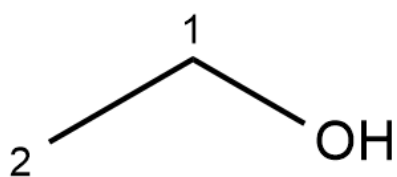


Figure S59 : Illustration de l'« Éthanol ».

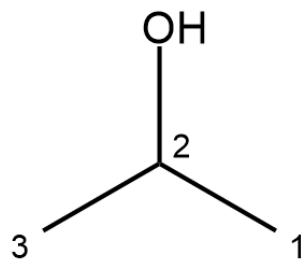


Figure S60 : Illustration de l'« Isopropanol ».