

Communication / Preliminary communication

## Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes aryloxy à base de tungstène

Bouchra Rhers<sup>a</sup>, Christine Lucas<sup>a</sup>, Mostafa Taoufik<sup>a</sup>, Eberhardt Herdtweck<sup>b</sup>,  
Céline Dablemont<sup>a</sup>, Jean-Marie Basset<sup>a</sup>, Frédéric Lefebvre<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de chimie organométallique de surface, UMR CNRS–CPE 9986, 43,  
boulevard du 11-Novembre-1918, 69616 Villeurbanne cedex, France

<sup>b</sup> Lehrstuhl für anorganische Chemie, Technische Universität München, Liechtenbergstrasse 4, 85747 Garching, Germany

Reçu le 19 octobre 2005 ; accepté après révision le 20 décembre 2005

Disponible sur internet le 15 février 2006

### Résumé

La réaction de phénols disubstitués Ar–OH sur le complexe carbynique de tungstène  $W(\equiv CC(CH_3)_3)(-CH_2C(CH_3)_3)_3$  conduit à la formation de nouveaux complexes carbyniques où un, deux ou trois ligands néopentyles sont remplacés par des groupes aryloxy. Par addition de quatre équivalents de phénol, il y a formation d'un complexe carbénique  $W(=CHC(CH_3)_3)(-OAr)_4$ . La structure du complexe carbynique avec trois ligands aryloxy est décrite pour ArOH = 2,6-diphénylphénol. **Pour citer cet article :** B. Rhers et al., C. R. Chimie 9 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Synthesis and characterization of new aryloxy containing tungsten complexes.** Disubstituted phenols react with the  $W(\equiv CC(CH_3)_3)(-CH_2C(CH_3)_3)_3$  tungsten carbyne complex, leading to the formation of new complexes where one, two or three neopentyl ligands have been replaced by aryloxy ones. Upon addition of four equivalents of phenol a  $W(=CHC(CH_3)_3)(-OAr)_4$  carbenic species is obtained. The structure of the complex with three 2,6-diphenylphenol aryloxy ligands is described. **To cite this article:** B. Rhers et al., C. R. Chimie 9 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots clés :* Aryloxy ; Carbyne ; Carbène ; Tungstène ; RMN ; Fonctionnelle de densité

*Keywords:* Aryloxy; Carbyne; Carbene; Tungsten; NMR; DFT

### 1. Introduction

La réaction de métathèse des oléfines est une réaction de plus en plus utilisée en chimie organique notam-

ment pour la synthèse de molécules d'intérêt pharmacologique. Cette réaction est catalysée par des complexes carbéniques de métaux de transition et son mécanisme a été décrit il y a plus de 30 ans par Chauvin et al. [1]. Actuellement, les catalyseurs les plus utilisés (car ils sont commerciaux), sont les complexes dits de Grubbs de première et seconde génération à base de ruthénium et les complexes dits de Schrock à base de

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [lefebvre@cpe.fr](mailto:lefebvre@cpe.fr) (F. Lefebvre).

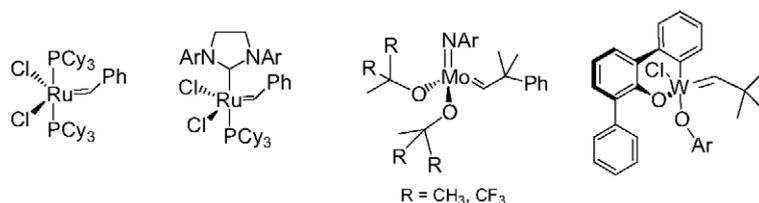


Schéma 1. Structures de divers catalyseurs de métathèse des oléfines. De gauche à droite Grubbs première et seconde génération, Schrock et complexe développé au laboratoire.

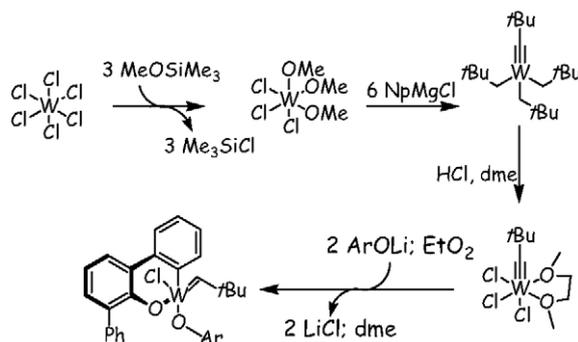


Schéma 2.

tungstène ou mieux de molybdène (Schéma 1) [2,3]. Toutefois, ces catalyseurs ne sont pas stéréosélectifs et sont parfois peu actifs, contrairement à un catalyseur à base de tungstène développé récemment au laboratoire [4–6]. La caractéristique essentielle de ce complexe est d'avoir deux ligands aryloxy, l'un d'eux étant orthométhallé au tungstène (Schéma 1). Ce catalyseur est non seulement très actif mais aussi très stéréosélectif (la métathèse d'une oléfine *cis* conduisant à une oléfine *cis* et celle d'une *trans* à une oléfine *trans*), ce qui est très important en synthèse organique.

Cependant, la voie de synthèse utilisée actuellement pour ce complexe (Schéma 2) et plus particulièrement l'étape d'orthométhallation dans la dernière étape dont le mécanisme reste inexpliqué ne permet pas de jouer de façon contrôlée sur le nombre et la nature des ligands aryloxy, ce qui limite le développement de nouveaux systèmes à base de ces ligands. Nous avons donc recherché une nouvelle voie de synthèse qui permette d'avoir accès plus facilement et de manière plus générale à ce type de composé. Nous présentons dans ce mémoire les premiers résultats obtenus par action d'un phénol substitué sur le complexe carbynique  $W(\equiv CC(CH_3)_3)(-CH_2C(CH_3)_3)_3$  **1** décrit par Schrock [7].

## 2. Partie expérimentale

Les complexes du tungstène préparés au cours de cette étude sont tous sensibles à l'air et à l'humidité.

Toutes les synthèses ont été réalisées en utilisant les techniques classiques en tubes de Schlenk sous atmosphère d'argon. L'argon (U, air liquide) est désoxygéné par passage sur un catalyseur déoxo (BASF R-3-11) et séché par passage sur tamis moléculaire (4 Å). Tous les solvants ont été distillés et dégazés avant utilisation.

### 2.1. Réactifs

Le complexe carbynique de tungstène  $W(\equiv CC(CH_3)_3)(-CH_2C(CH_3)_3)_3$  a été synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature. Les phénols (2,5-diméthyl phénol, 2,5-diméthoxy phénol et 2,5-diphényl phénol) ont été fournis par la société Aldrich et ont été séchés sous vide ( $P = 10^{-5}$  torr) avant utilisation.

### 2.2. Méthodologie utilisée pour le suivi de la réaction par RMN

Environ 80 mg de complexe carbynique (0,18 mmol) et 85 mg du phénol considéré (soit environ 0,7 mmol) sont introduits en boîte à gants dans un tube de RMN à vanne de Young. 0,7 ml de toluène deutéré  $d_8$  sont ensuite ajoutés et le tube est immédiatement plongé dans l'azote liquide pour empêcher toute réaction. Le tube est ensuite transféré dans l'appareil de RMN et l'instant  $t = 0$  est défini comme correspondant au moment où le milieu redevient liquide. Le spectromètre utilisé pour cette étude était un appareil Bruker Avance-300 travaillant à 300,13 et 75,5 MHz pour le proton et le carbone respectivement. Afin de pouvoir quantifier le dégagement de néopentane par l'intégration des signaux des groupes méthyles de cette molécule et du complexe carbynique de départ, des expériences complémentaires ont été réalisées en faisant varier le délai d'acquisition entre deux spectres d'une part sur la solution après réaction et d'autre part sur un tube témoin ne contenant que le complexe **1**. Dans les deux cas les intensités des groupes méthyles étaient identiques à celles obtenues dans les conditions de l'étude cinétique.

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/171256>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/171256>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)