

Communication / Preliminary communication

Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes aryloxy à base de tungstène

Bouchra Rhers^a, Christine Lucas^a, Mostafa Taoufik^a, Eberhardt Herdtweck^b,
Céline Dablemont^a, Jean-Marie Basset^a, Frédéric Lefebvre^{a,*}

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

^b 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tungsten carbyne complex, leading to the formation of new complexes where one, two or three neopentyl ligands have been replaced by aryloxy ones.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 (F. Lefebvre).

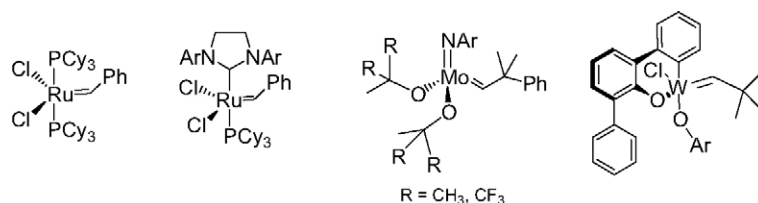


Schéma 1. Structures de divers catalyseurs de métathèse des oléfines. De gauche à droite Grubbs première et seconde génération, Schrock et complexe développé au laboratoire.

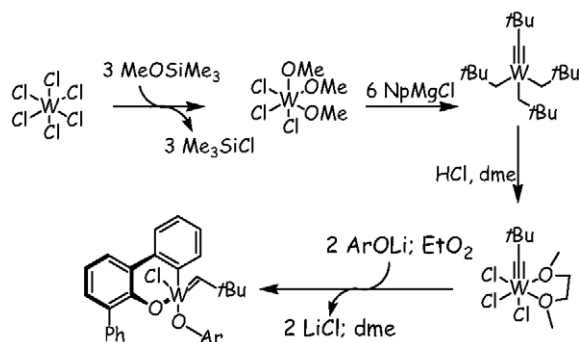


Schéma 2.

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 d₈ 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.

Tableau 1
Données sur le cristal et paramètres utilisés pour la collecte et le traitement des données

Paramètres	Valeurs
Formule	C ₅₉ H ₄₈ O ₃ W
Masse molaire (g/mol)	988,81
Système cristallin	Monoclinique C2/c
a (pm)	4369,45(2)
b (pm)	1088,77(1)
c (pm)	2160,95(1)
β (°)	114,7338(2)
V (pm ³)	9337,24(11)·10 ⁶
Z	8
D _{calc} (g cm ⁻³)	1,407
Mos.	0,529(1)
F ₀₀₀	4000
R, wR	0,0240, 0,0396

2.3. Détermination de la structure du composé triaryloxy

L'appareil utilisé pour la détermination de la structure du composé triaryloxy était un diffractomètre Kappa CCD (Area Diffraction System ; Nonius). Les données ont été collectées à 123 K et faites entre 1,89 et 25,35°. La structure a été résolue par méthodes directes et différence de Fourier. Tous les atomes non hydrogènes ont été affinés avec des paramètres de déplacement anisotropes ; les atomes d'hydrogène ont été localisés par différence de Fourier et affinés de manière isotrope. Les paramètres expérimentaux utilisés pour la collecte des données sont résumés dans le Tableau 1.

2.4. Calculs théoriques

Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian-98 [8]. La méthode choisie était la théorie de la fonctionnelle de densité l'équation de Schrödinger étant résolue au moyen de l'approximation B3LYP développée par Becke [9]. Les bases choisies étaient 6-31+G* pour les atomes de carbone, oxygène et hydrogène et le pseudopotentiel LanL2DZ pour le tungstène. Les structures et les orbitales moléculaires ont été visualisées avec le logiciel Molekel [10].

3. Résultats et discussion

3.1. Suivi de la réaction par RMN du carbone 13

Le spectre de RMN du carbone 13 du complexe **1** en solution dans le toluène ou le benzène deutérés présente des signaux à 315,7, 103,4, 34,3 et 32,3 ppm correspondant aux différents carbones de la molécule (Fig. 1, Tableau 2). Parmi ceux-ci, les plus caractéristiques sont

ceux à 103,4 et 315,7 ppm, correspondant aux groupes -CH₂ des néopentyles et au carbone carbynique respectivement.

Quand on ajoute un phénol 2,5-disubstitué (par des groupements méthyles, méthoxys ou phényles) à cette solution, aucune modification n'est observable à température ambiante, même au bout de plusieurs heures : le spectre RMN est simplement la somme des signaux des deux composés. En revanche, si la solution est chauffée à 80 °C, le spectre présente une évolution irréversible au cours du temps, des signaux apparaissant puis disparaissant. À titre d'exemple, la Fig. 1 présente, dans trois gammes intéressantes, divers spectres obtenus avec quatre équivalents de 2,5-diméthylphénol.

Dans le domaine 250–350 ppm (qui correspond aux carbones doublement ou triplement liés à un métal), le signal du carbyne de départ à 315 ppm disparaît tandis que de nouveaux signaux apparaissent puis disparaissent eux aussi. Dans leur ordre d'apparition, ces signaux sont situés à 309,6, 301,4 et 292,6 ppm. Après 48 h de chauffage, seul subsiste un signal à 262,3 ppm qui reste inchangé même si la solution est chauffée à plus haute température.

Dans le domaine 60–110 ppm, le signal du groupement méthylène des néopentyles à 103 ppm disparaît et de nouveaux signaux apparaissent puis disparaissent à 97 et 74 ppm environ. Après 48 h de chauffage à 80 °C, plus aucun signal ne subsiste dans cette région.

La situation est plus complexe dans le domaine compris entre 30 et 40 ppm. Initialement, seuls deux signaux correspondant aux deux types de groupes méthyles de **1** existent dans cette zone. Au cours du chauffage, en plus d'une évolution comparable à ce qui a été décrit ci-dessus (apparition et disparition de pics), un nouveau signal apparaît dès le début de la réaction à 31,4 ppm et son intensité augmente au cours du temps. Par comparaison avec les données de la littérature et enregistrement du spectre du composé pur, ce signal peut être attribué aux groupes méthyles du néopentane. La Fig. 2 montre l'évolution de l'intensité de ce signal en fonction du temps. Pour ce faire, l'intensité de ce signal a été pondérée par celle d'un des pics du solvant vers 128 ppm. Une quantification absolue a ensuite été obtenue en utilisant le rapport des pics des groupes méthyles **1** (sur le premier spectre enregistré à t=0) à ce même signal de solvant. C'est ainsi que l'on trouve qu'après 48 h à 80 °C trois équivalents de néopentane ont été dégagés par complexe de tungstène. De même, l'enregistrement du spectre de RMN du proton montre que le signal du proton du groupe OH du phénol a disparu et qu'un nouveau signal, correspon-

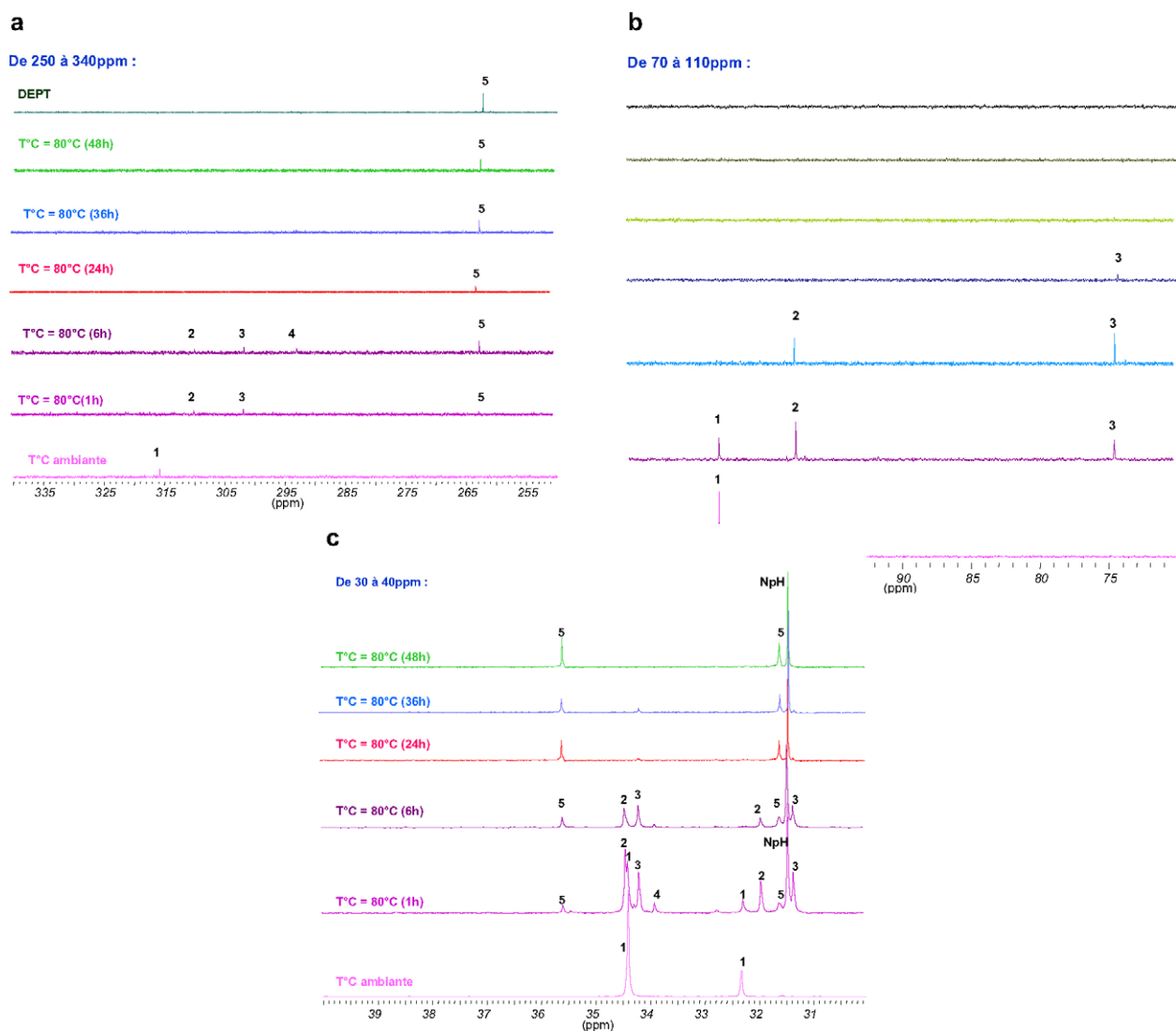


Fig. 1. Spectres RMN du carbone-13 de $W(\equiv CMe_3)(CH_2CMe_3)_3 + 4$ équivalents de 2,6-diméthylphénol en fonction du temps de réaction. Composés $W(\equiv CMe_3)(CH_2CMe_3)_{3-x}(OAr)_x$ $x = 0$ (composé **1**), 1 (composé **2**), 2 (composé **3**) et 3 (composé **4**) et $W(=CHCMe_3)(OAr)_4$ (composé **5**).

Tableau 2

Déplacements chimiques (en ppm) du carbone pour les divers complexes de tungstène

	$\equiv CMe_3$	$=CHCMe_3$	CH_2CMe_3	$\equiv CMe_3$	$=CHCMe_3$	CH_2CMe_3
$W(\equiv C-t-Bu)(CH_2-t-Bu)_3$	315,7	–	103,4	32,3	–	34,3
$W(\equiv C-t-Bu)(CH_2-t-Bu)_2(O-Ar)$	309,6	–	97,7	31,2	–	34,4
$W(\equiv C-t-Bu)(CH_2-t-Bu)(O-Ar)_2$	301,4	–	74,4	31,4	–	34,2
$W(\equiv C-t-Bu)(O-Ar)_3$	292,6	–	–	33,9	–	–
$W(=CH-t-Bu)(O-Ar)_4$	–	262,3	–	–	35,6	–

HOAr : 2,6-diméthylphénol.

dant à un proton carbénique, est apparu à 8,9 ppm. Ces résultats permettent de penser qu'il y a eu réaction du phénol avec **1**, avec libération de néopentane et formation de dérivés aryloxy, selon le Schéma 3.

Cette réaction conduit à la formation successive de trois complexes carbyniques par une suite d'additions de phénol–élimination de néopentane, tandis que le quatrième équivalent de phénol donne simplement une

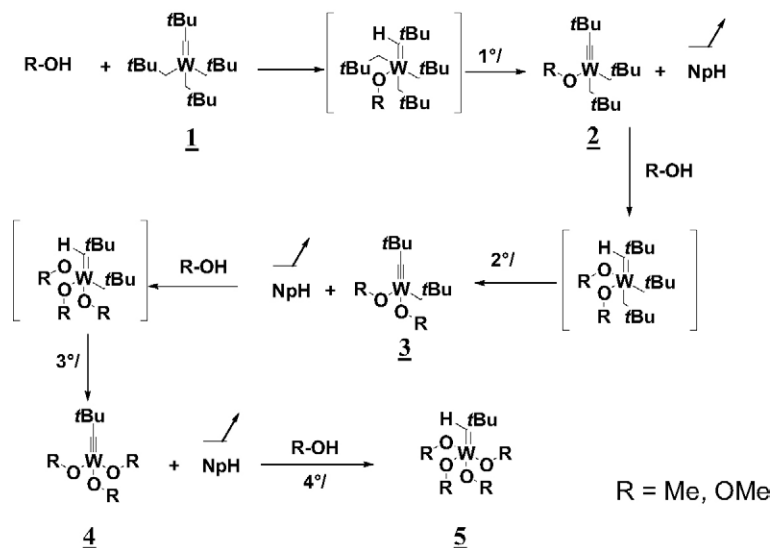


Schéma 3.

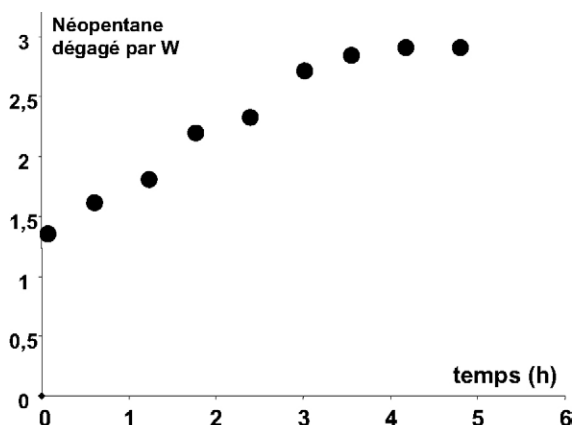


Fig. 2. Quantité de néopentane dégagée lors de la réaction du 2,6-diméthylphénol avec le complexe $W(=CCMe_3)(CH_2CMe_3)_3$ à 80 °C en fonction du temps.

réaction d'addition avec formation d'un complexe carbynique. Cette attribution est en accord avec des résultats récents de Schrock sur des complexes du molybdène [11]. Il est alors possible d'attribuer tous les signaux observés en RMN du carbone 13 aux divers carbones des composés **1** à **5**, en s'aidant notamment des travaux de Heppert et al. [12]. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2. Ces résultats montrent qu'il est ainsi possible de préparer toute une gamme de complexes avec un, deux, trois ou même quatre ligands aryloxy, de façon relativement aisée. D'un point de vue cinétique, il est évident, d'après la Fig. 2, que la formation du dérivé avec un seul ligand aryloxy est très rapide (au bout d'une heure il y a déjà eu dégagement de 1,3 équivalents de néopentane). Cela permet d'envisager

la préparation de ce composé de façon relativement propre et son isolement. La réaction avec un autre phénol pourrait ensuite permettre l'obtention de complexes avec deux ligands aryloxy différents. Des travaux sont en cours dans cette direction.

3.2. Structure du complexe triaryloxy dans le cas du 2,5-diphénylphénol

Dans le cas du diphénylphénol et pour trois équivalents par rapport au complexe carbynique, il a été possible d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour pouvoir réaliser une détermination structurale par diffraction des rayons X. Ce phénol nous intéressait tout particulièrement en vue d'élucider le mécanisme de l'orthoméallation dans le cas du catalyseur développé au laboratoire (cf. ci-dessus). La structure est représentée sur la Fig. 3 tandis que le Tableau 3 présente les distances et angles les plus représentatifs du composé obtenu.

La structure est en accord avec ce qui avait été prévu par les études cinétiques, à savoir que l'atome de tungstène est coordonné à trois ligands aryloxy (situés à $1,893 \pm 0,001$ Å) et à un carbone carbynique (à $1,748 \pm 0,001$ Å). La géométrie est tétraédrique avec une faible distorsion, les angles de liaison ne s'écartant que peu (au maximum 3°) de la géométrie idéale. Comparativement à d'autres composés carbyniques du tungstène pour lesquels la structure a été résolue par rayons X, la distance $W \equiv C$ dans le complexe triaryloxy est définitivement plus courte, ce qui indiquerait une stabilisation de la triple liaison : par exemple, dans les composés

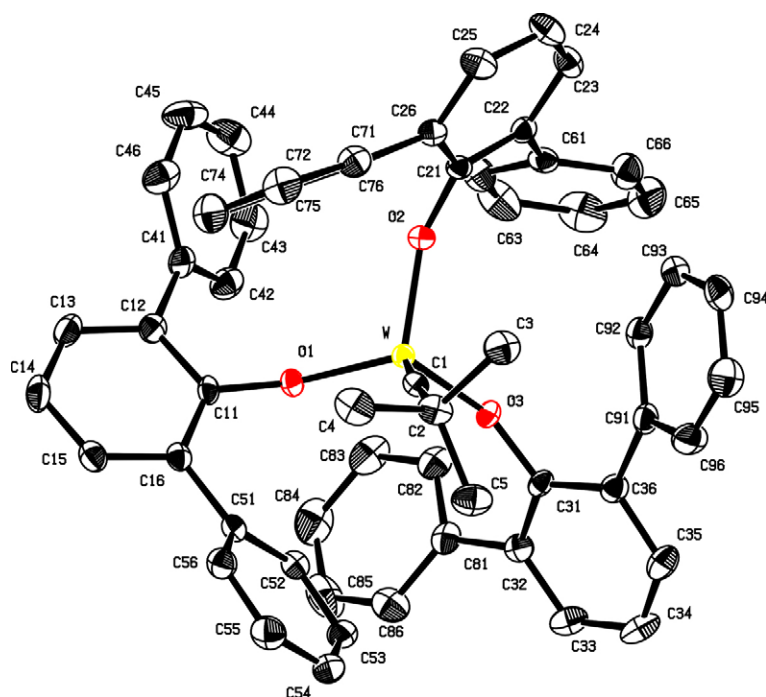


Fig. 3. Structure du complexe $W(=CCMe_3)(OAr)_3$ avec $-OAr = 2,6$ -diphénylphénol.

Tableau 3

Distances et angles de liaisons dans le composé $W(=C-t-Bu)(O-Ar)_3$ avec $-OAr = 2,6$ -diphénylphénol

W	-O1	1,8941(15)					
W	-O2	1,8934(14)					
W	-O2	1,8934(14)					
W	-C1	1,748(2)					
O1	-C11	1,369(3)					
O2	-C21	1,363(3)					
O3	-C31	1,367(3)					
O1	-W	-O2	109,30(6)	W	-O1	-C11	145,81(14)
O1	-W	-O3	112,93(6)	W	-O2	-C21	145,56(13)
O1	-W	-C1	110,20(9)	W	-O3	-C31	145,90(13)
O2	-W	-O3	108,85(6)	W	-C1	-C2	174,48(18)
O2	-W	-C1	109,09(9)				
O3	-W	-C1	106,38(8)				

$[Cl(\eta^2-Ppy_3)(CO)_2W=CPh]$ et $[(\eta^3-Ppy_3)(CO)_2W=CPh]^+$ (Py = 2-pyridyl), cette distance vaut 1,806 et 1,811 Å, en raison de l'effet de rétrodonation des groupes carbonyles [13]. La structure du complexe trinéopentyl-néopentylidyne de Schrock n'a pas été résolue mais des travaux réalisés par EXAFS [14] donnent une distance $W\equiv C$ de 1,77 Å, elle-aussi supérieure à celle trouvée pour le dérivé triaryloxy. À notre connaissance, la distance la plus courte reportée à ce jour a été trouvée dans le complexe $W(=CPh)(O-t-Bu)_3$ pour lequel la distance $W\equiv C$ vaut 1,758 Å [15]. L'analogie de structure chimique entre les deux composés est évidente mais les ligands diphénylphénoxy doivent induire une stabilisation supplémentaire par

rapport aux ligands tert-butoxy. En revanche l'angle de liaison $W\equiv C-C$ ne s'écarte que légèrement de la valeur attendue classiquement de 180° , comme cela est habituellement observé pour ces composés.

Les distances $W-O$, en revanche, sont certes plus longues que celles observées dans les composés chloroaryloxy du tungstène (pour lesquels des distances moyennes de 1,83 à 1,85 Å avaient été trouvées) [16] mais elles sont plus courtes que dans les complexes imido et di-imido reportés par Rothwell et al. [17].

Ces travaux et plus particulièrement le fait que le dérivé triaryloxy puisse être isolé permettent d'éliminer l'hypothèse que dans le catalyseur développé au

laboratoire l'orthoméallation du groupement aryloxy (Schéma 2) soit liée à un phénomène d'encombrement stérique ainsi que cela avait été proposé au départ. En effet, le composé qui devrait la subir ne comporterait que deux ligands aryloxy, deux ligands chlore et un ligand carbène tandis que le complexe décrit ci-dessus provient de l'élimination de néopentane d'un complexe triaryloxy néopentyl néopentylidène de tungstène, a priori beaucoup plus encombré mais ne donnant quand même pas d'orthoméallation. Il faut donc envisager un autre mécanisme, peut-être l'addition d'un troisième ligand aryloxy suivie de l'activation de la liaison C–H du groupe phényle et d'une élimination de phénol (on observe toujours la présence de phénol lors de la synthèse de ce catalyseur).

3.3. Calculs théoriques

Afin de mieux appréhender les résultats expérimentaux, nous avons réalisé des calculs théoriques sur des composés modèles pouvant mimer les diverses structures qui ont été obtenues. Nous avons ainsi réalisé une étude par fonctionnelle de densité des complexes $W(\equiv CH)(CH_3)_{3-x}(OCH_3)_x$ ($x = 0$ à 3) et $W(=CH_2)(OCH_3)_4$. Les paramètres les plus

significatifs sont résumés dans le Tableau 4. Les substituants méthoxy ne sont certes pas représentatifs des ligands aryloxy mais cette première série de calculs a permis de dégager un certain nombre de constatations pour les complexes carbyniques :

- au niveau des distances de liaisons, la distance $W\equiv C$ pour le composé avec trois substituants méthoxy est très proche de la valeur expérimentale (1,7496 au lieu de 1,748 Å), De même, cette distance est en bon accord avec celle trouvée par EXAFS pour le complexe trinéopentyl néopentylidène (1,7502 au lieu de 1,77 Å). La variation de cette distance en fonction du nombre de substituants méthoxy est aussi des plus intéressantes : au lieu de varier de façon continue avec le nombre de substituants méthoxy, elle commence par augmenter pour un substituant puis elle rediminue pour deux et trois substituants. Les distances $W-O$, en revanche, ne varient que peu en fonction du nombre de ligands, même si dès qu'il y a deux substituants méthoxy l'un d'eux se met systématiquement à une distance légèrement plus courte. On peut aussi remarquer le même comportement singulier au niveau des charges de Mulliken :

Tableau 4

Valeurs calculées (méthode B3LYP avec la base 6-31+G* pour C, H et O et le pseudopotentiel LanL2DZ pour W) des distances (en Å), angles (en degrés), énergies (en hartrees) et charges atomiques (Mulliken) pour les complexes $W(\equiv CH)(CH_3)_x(O-CH_3)_{3-x}$ $x = 0$ à 3 et $W(=CH_2)(OCH_3)_4$

Paramètres	$W(\equiv CH)(CH_3)_x(O-CH_3)_{3-x}$				$W(=CH_2)(OCH_3)_4$
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	
Distances (en Å)					
$W\equiv C$	1,7502	1,7533	1,7517	1,7496	1,900 ($W=C$)
$W-C$	2,1146	2,1222	2,1277	–	–
$W-O$	–	1,8801	1,8861	1,8905	1,890 ($\times 2$)
			1,9170	1,9210 ($\times 2$)	1,934 ($\times 2$)
Angles (en degrés)					
$W\equiv C-H$	179,92	176,27	178,01	178,7	122,3
$C-W\equiv C$	103,2	102,4	101,1	–	–
$C-W-C$	114,8–115,1	112,2	–	–	–
$O-W\equiv C$	–	109,1	104,3–108,7	102,7 ($\times 2$)	98,0 ($\times 2$)
				107,7	106,9 ($\times 2$)
$O-W-C$	–	114,6	109,0–110,1	–	–
$O-W-O$	–	–	121,6	113,0 ($\times 2$)	163,8 (trans)
				116,1	87,9 (cis)
$H-C(=)-H$	–	–	–	–	115,5
Énergies (Hartrees)					
HO^a	–0,23783	–0,23589	–0,22751	–0,22787	–0,22575
BV^b	–0,05942	–0,05945	–0,05001	–0,03532	–0,07262
Charges sur le tungstène et les atomes qui lui sont liés (Mulliken)					
W	1,369	1,381	1,315	1,371	2,145
$\equiv C$	–0,462	–0,462	–0,421	–0,402	–
$=C$	–	–	–	–	–0,779
$-C$	–1,038	–1,008	–0,963	–	–
$-O$	–	–0,653	–0,604	–0,591 ($\times 2$)	–0,599 ($\times 2$)
			–0,632	–0,627	–0,650 ($\times 2$)

^a Plus haute orbitale occupée.

^b Plus basse orbitale vacante.

le composé avec un seul substituant méthoxy ne suit pas la même tendance que ceux avec deux ou trois substituants ;

- au niveau des angles de liaison, l'écart le plus important à la valeur de 180° attendue classiquement par VSEPR pour l'angle $W\equiv C-H$ est aussi observé pour le dérivé avec un seul substituant méthoxy, ce qui montre ici aussi que ce composé est potentiellement le plus intéressant ;
- d'un point de vue énergétique, les deux orbitales frontières (la plus haute occupée HO ou HOMO en anglais) et la plus basse vacante BV ou LUMO en anglais) sont situées quasiment à la même valeur pour zéro et un substituant méthoxy puis elles montent en énergie pour deux et trois substituants méthoxy, toujours en accord avec le comportement singulier du composé présentant un seul substituant aryloxy. Ces orbitales sont visualisées sur les Figs. 4 et 5. La plus haute orbitale occupée correspond essentiellement à une orbitale π entre le métal et le carbone carbynique et n'est que peu modifiée en fonction du nombre de substituants méthoxy. La plus basse orbitale vacante, quant à elle comprend des contributions antiliantes du tungstène et de tous ses

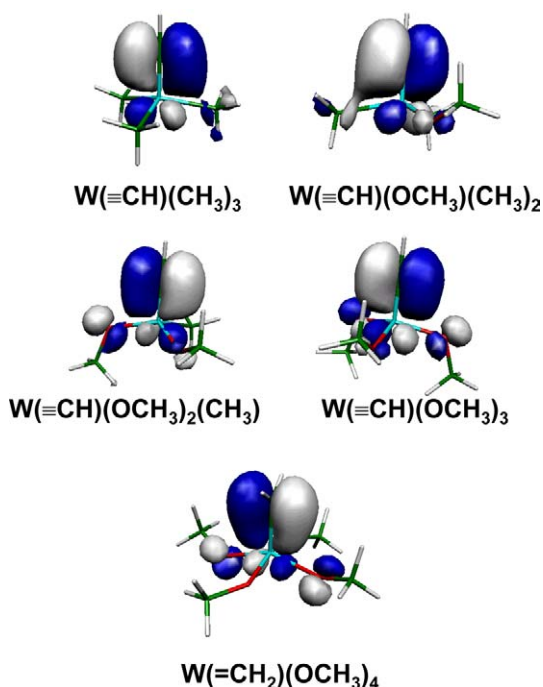


Fig. 4. Plus hautes orbitales occupées (HO) des composés $W(=CH)(OCH_3)_x(CH_3)_{3-x}$: $x = 0$ à 4 et $W(=CH_2)(OCH_3)_4$ (calculs réalisés par la méthode B3LYP, avec la base 6-31+G* pour C, H et O et le pseudopotentiel LanL2DZ pour le tungstène).

voisins. Ici aussi il n'apparaît pas de singularité notable pour le dérivé à un méthoxy.

Dans le cas du complexe carbénique avec quatre substituants aryloxy, la structure est du type bipyramide à base triangulaire, le ligand carbénique étant équatorial avec deux ligands méthoxy, les deux autres étant en position axiale. Les distances de liaison sont du même ordre de grandeur que celles trouvées expérimentalement.

Il est bien évident que ces résultats ne sont que préliminaires mais ils permettent déjà d'aboutir à certaines conclusions, notamment en montrant qu'il semble exister un nombre optimal de ligands aryloxy. Certes il n'est pas possible de déduire immédiatement de ces résultats que c'est le dérivé avec un groupe méthoxy qui sera le plus actif en métathèse d'oléfines, bien qu'il ait la distance de liaison $W\equiv C$ la plus longue mais il est certain que cela devrait avoir une influence. Des calculs de l'état de transition lors de la réaction de métathèse de l'éthylène devraient conforter ou infirmer cette hypothèse. Dans un second temps, l'introduction de ligands plus proches de la réalité (notamment des groupes phénoxy) devrait permettre d'avoir une image plus réaliste des phénomènes et de prévoir, au moins partiellement le

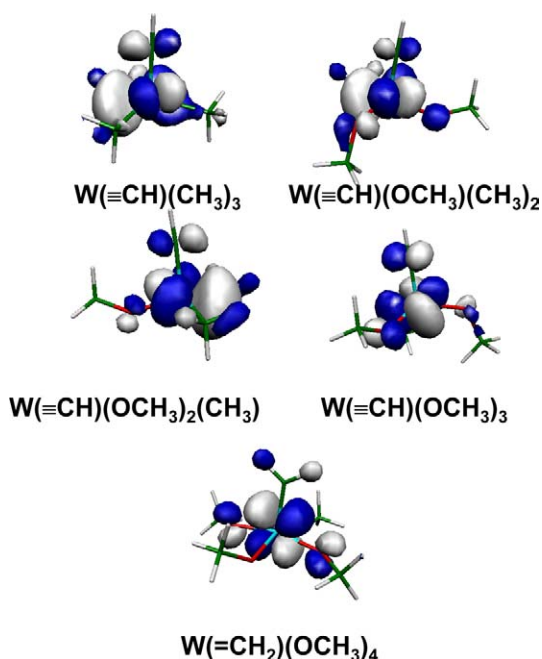


Fig. 5. Plus basses orbitales vacantes (BV) des composés $W(=CH)(OCH_3)_x(CH_3)_{3-x}$, $x = 0$ à 4 et $W(=CH_2)(OCH_3)_4$ (calculs réalisés par la méthode B3LYP, avec la base 6-31+G* pour C, H et O et le pseudopotentiel LanL2DZ pour le tungstène).

comportement des divers complexes qui ont été synthétisés dans la réaction de métathèse des oléfines.

4. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons pu montrer que le complexe trinéopentyl–néopentylidyne de tungstène réagit avec des phénols substitués pour donner des complexes carbyniques avec un deux ou trois ligands aryloxy et finalement un complexe carbénique avec quatre ligands aryloxy. La structure du complexe carbynique avec trois ligands 2,6-diphénylphénoxy a pu être résolue par diffraction des rayons X sur monocristaux. Ce composé présente, à notre connaissance, la plus courte liaison $W\equiv C$ reportée dans la littérature, ce qui illustre l'effet stabilisant des ligands phénoxy. Des calculs théoriques sur des molécules modèles semblent montrer que le complexe avec un seul ligand carbynique pourrait être le plus prometteur. Des études complémentaires sont en cours, aussi bien au niveau théorique qu'expérimental, afin de confirmer ces résultats préliminaires.

Références

- [1] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 141 (1970) 161.
- [2] (a) V.P. Conticello, D.L. Gin, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3974; (b) M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.-H. Grubbs, *Org. Lett.* 1 (1999) 953.
- [3] (a) R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, C.J. Schaverien, J.C. Dewan, A.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1423; (b) R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3875.
- [4] F. Quignard, M. Leconte, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.* 36 (1986) 13.
- [5] J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J.M. Basset, K. Weiss, *Angew. Chem. Ed. Engl. Int.* 31 (5) (1992) 628.
- [6] J.-L. Couturier, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Organomet. Chem.* 451 (1993) C7.
- [7] R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, K.B. Yap, D.C. Yang, W.M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* 9 (1990) 2262.
- [8] M.J. Frisch et al, *Gaussian 98*, A.7, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, USA, 1998.
- [9] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [10] S. Portmann, H.P. Lüthi, *Chimia (Aarau)* 54 (2000) 766.
- [11] T.S. Pilyugina, R.R. Schrock, A.S. Hock, P. Müller, *Organometallics* 24 (2005) 1929.
- [12] J.A. Heppert, S.D. Dietz, N.W. Eilerts, R.W. Henning, M.D. Morton, F. Takusagawa, *Organometallics* 12 (1993) 2565.
- [13] F.W. Lee, M.C.W. Chan, K.K. Cheung, C.M. Che, *J. Organomet. Chem.* 563 (1998) 191.
- [14] A. de Mallmann, communication personnelle.
- [15] B.F. Hoskins, A. Linden, T.A. O'Donnell, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2223.
- [16] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, L.Y. Hsu, J.J. Alexander, S.G. Shore, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4272.
- [17] J.L. Kerschner, J.S. Yu, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, J.C. Huffman, *Organometallics* 8 (1989) 1414.