

Les paires de Lewis frustrées (FLP) : Être ou ne pas être attaché, telle est la question !

Résumé Alors que les acides et bases de Lewis sont des espèces bien familières, il est apparu seulement récemment que leur empêchement à se coordonner pouvait résulter en un nouveau mode de réactivité, celui des paires de Lewis frustrées (FLP). Ces entités, souvent non-métalliques, sont apparues comme des catalyseurs tout-à-fait capables dans diverses transformations, parmi lesquelles l'hydrogénation, qui était jusqu'alors réservée à des catalyseurs métalliques. Le domaine des FLP est encore jeune mais très prometteur, comme complément ou alternative aux métaux de transition.

Mots-clés Acide et base de Lewis, non-métaux, double activation.

Abstract Frustrated Lewis Pairs (FLPs): To be or not to be bound, that is the question!

Whereas Lewis acids and bases are very familiar species, it has appeared only recently that preventing them from coordinating could result in a new mode of reactivity, that of frustrated Lewis pairs (FLPs). These entities, often non-metallic, have emerged as quite capable catalysts in a variety of transformations, among which hydrogenation, which was so far restricted to metal catalysts. The field of FLP is still young but very promising, as a complement or alternative to transition metals.

Keywords Lewis acid and base, non-metals, double activation.

En 2006 a émergé un nouveau domaine de la catalyse par les non-métaux, celui des paires de Lewis frustrées ou FLP (voir *L'Act. Chim.* juin-juill. 2024, p. 36). Dans les travaux marquant la naissance des FLP [1], une espèce organique, contenant un atome de phosphore et un atome de bore trivalents, s'est avérée capable d'effectuer de manière réversible l'activation du dihydrogène, ce qui a ouvert la voie à l'application des FLP comme catalyseurs d'hydrogénation, une transformation jusqu'ici réservée aux métaux. Plus généralement, une FLP était vue initialement comme la combinaison d'un acide et une base de Lewis qui, pour des raisons stériques, ne parviennent pas à s'apparier comme dans une paire de Lewis traditionnelle ; ils conservent alors leurs réactivités acide et basique de Lewis qu'ils font travailler de concert pour activer une tierce molécule (*figure 1*).

Depuis la mise en lumière des FLP, de nombreux travaux ont élargi la vision initiale et divers points doivent être soulignés [3] :

- Des acides de Lewis très forts sont le plus souvent employés, en particulier ceux portant des groupes polyfluoro- ou -chloroaryles ou bien des substituants cationiques sur le centre acide de Lewis. Cependant, la géométrie du centre acide de Lewis peut être tout aussi déterminante pour son activité.
- La base de Lewis, qui se comporte parfois comme une base de Brønsted, en revanche, peut présenter une gamme de basicité assez large.
- Ces deux espèces, bien que non-appariées au sens de Lewis, peuvent se pré-associer à l'aide d'interactions faibles entre les substituants des centres acide et basique de Lewis, formant un « complexe de proximité » (*figure 2*) qui a pu être observé expérimentalement, et dont certaines orientations sont les réelles espèces actives catalytiquement [4].
- Au sein du bloc p, d'autres éléments que le phosphore peuvent agir comme centre basique (azote, oxygène, soufre, carbone, halogènes...), de même que d'autres éléments que le bore peuvent être employés comme centre acide de Lewis (aluminium, silicium, phosphore, germanium, étain...); cependant le concept s'étend au-delà du bloc p, puisqu'une

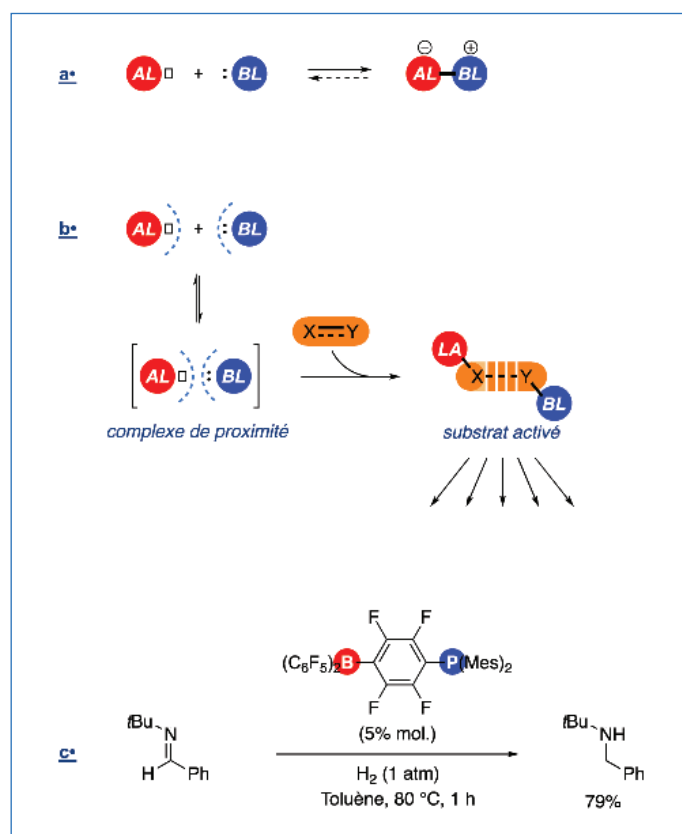


Figure 1 - a) Paire de Lewis classique : acide et base de Lewis pouvant se coordonner ; b) paire de Lewis frustrée et double activation d'un substrat ; c) premier exemple de FLP capable d'activer le dihydrogène [1] et première hydrogénation catalytique [2].

réactivité de type FLP est également décrite dans le cas de complexes de métaux de transition, d'alcalins ou d'alcalino-terreux.

- Il est rapidement apparu, lors de l'application des FLP à des processus catalytiques, que l'adjonction de la base de Lewis n'est pas toujours nécessaire, d'autres espèces présentes dans le milieu pouvant jouer le rôle de base de Lewis, comme

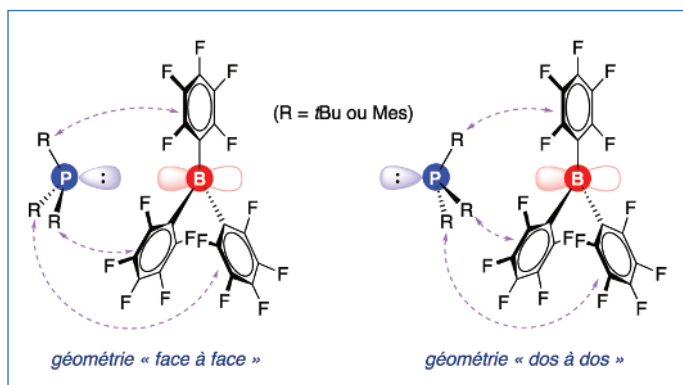


Figure 2 - Géométries les plus favorables du complexe de proximité.

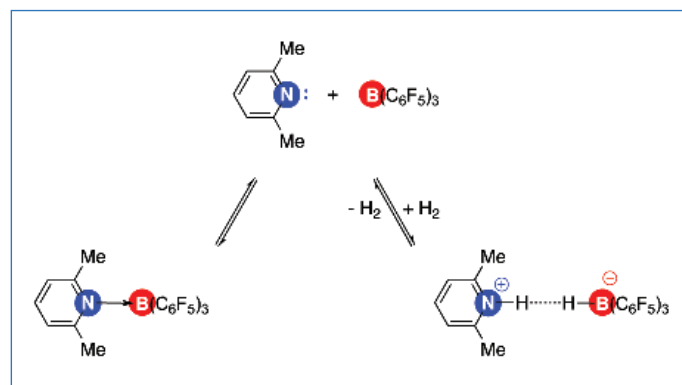


Figure 4 - Exemple de paire de Lewis en équilibre entre les formes non-coordinée et coordinée et conservant une activité de type FLP vis-à-vis du dihydrogène.

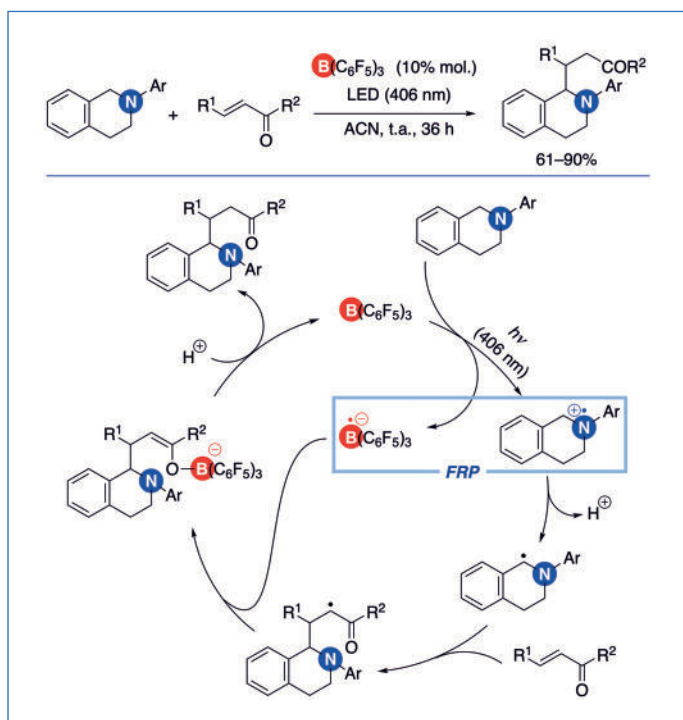


Figure 3 - Exemple de paire de radicaux frustrés (FRP) appliquée en catalyse.

le substrat ou le produit eux-mêmes, le solvant, des traces d'eau, etc.

- Le dihydrogène n'est qu'un exemple parmi d'autres petites molécules pouvant être activées par les FLP (CO_2 , SO_2 , NO_2 , alcènes, alcynes, ...).

- Alors qu'initialement, les FLP ont été mises en lumière dans le cas de processus hétérolytiques, elles peuvent également donner naissance à des paires de radicaux frustrées, élargissant ainsi la palette de réactivité des FLP (figure 3) [5].

- Une paire de Lewis pouvant se former de manière réversible, et donc pas nécessairement frustrée, peut aussi effectuer de la chimie des paires de Lewis frustrées (figure 4).

Pour ces diverses raisons, il est parfois difficile de définir clairement une FLP, ou du moins, la solution la moins risquée consiste à dire qu'une FLP est une espèce... qui fait de la chimie des FLP ! comme le soulignent F.-G. Fontaine et D.W. Stephan [6].

Quoi qu'il en soit, le retentissement de l'activation réversible du dihydrogène par des espèces non-métalliques a conduit à de nombreuses applications catalytiques des FLP en hydrogénation mais également en réduction médiée par d'autres donneurs d'hydrure que H_2 , en l'occurrence des hydrosilanes

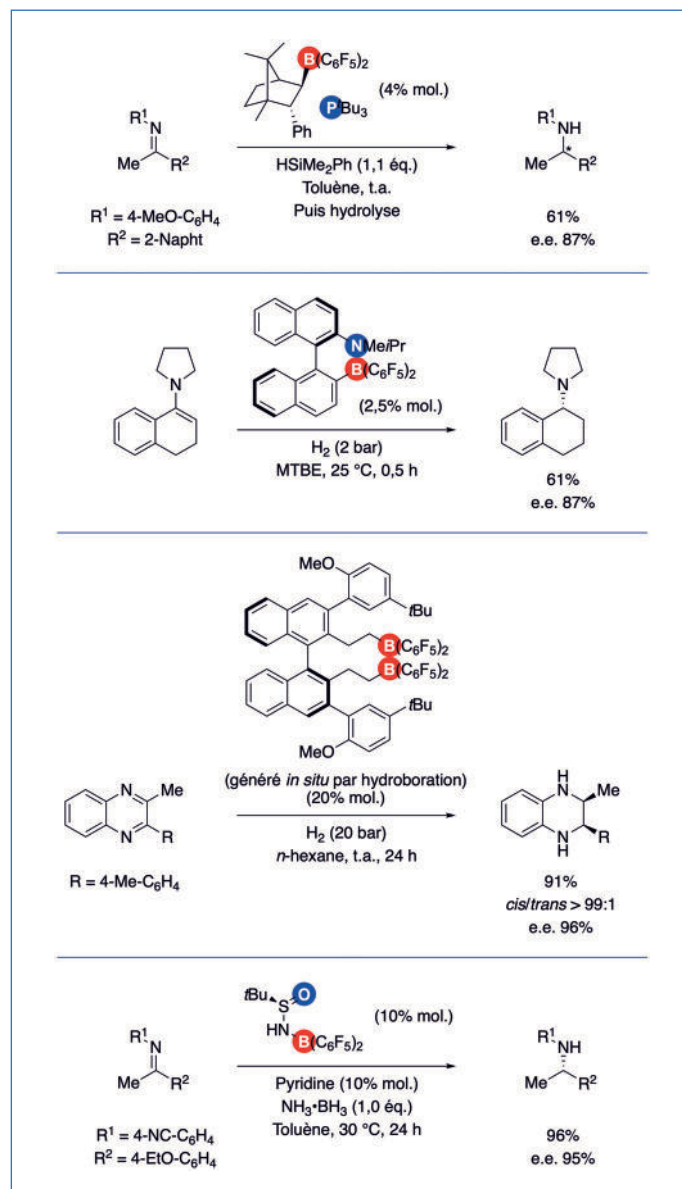


Figure 5 - Exemples choisis de réductions énantiosélectives catalysées par des FLP [7].

ou hydroboranes principalement. Des efforts ont été donc naturellement investis dans le développement de réactions de réduction asymétrique catalysées par des FLP stéréoenrichies (figure 5) [7]. Cependant, la stéréosélectivité de la réaction étant la plupart du temps dictée par le transfert de l'hydrure depuis l'acide de Lewis, la quasi-totalité des FLP chirales développées repose sur un acide de Lewis fort chiral, ou sur

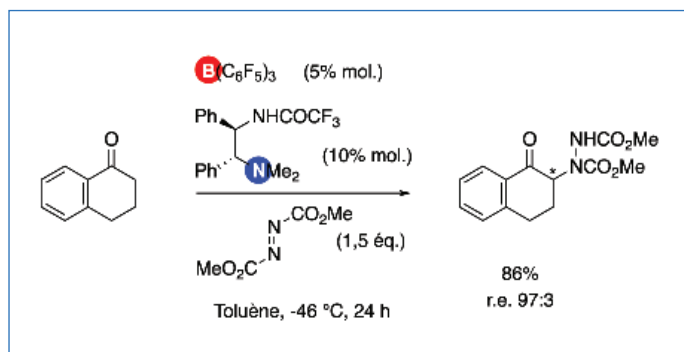


Figure 6 - Exemple de réaction énantiosélective catalysée par une FLP et qui ne soit pas une réduction [9].

une charpente chirale comprenant à la fois les fonctions acide et basique de Lewis. Or l'accès synthétique, qui plus est de manière stéréocontrôlée, à ces espèces fortement acides de Lewis, est un défi. Pour le contourner, quelques rares exemples de réactions stéréosélectives catalysées par des FLP dont la composante basique est chirale ont été cependant décrits, sortant d'ailleurs parfois du cadre des réductions de substrats insaturés (figure 6) [7]. D'autres approches sont explorées, comme celle de l'*Umpolung* de bases de Lewis en acides de Lewis forts [8].

La catalyse par les FLP est un domaine encore très jeune, notamment lorsqu'on le compare à celui de la catalyse par les métaux de transition, mais recèle beaucoup de potentiel qui sera sans nul doute révélé dans les années qui viennent.

- [1] G.C. Welch, R.R. San Juan, J.D. Masuda, D.W. Stephan, Reversible, metal-free hydrogen activation, *Science*, **2006**, 314, p. 1124-11.
- [2] P.A. Chase, G.C. Welch, T. Jurca, D.W. Stephan, Metal-free catalytic hydrogenation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 8050-53.
- [3] a) D.W. Stephan, G. Erker, Frustrated Lewis pairs: metal-free hydrogen activation and more, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 46-76; b) D.W. Stephan, Frustrated Lewis Pairs: Activation of H₂ and other small molecules, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, **2013**, p. 1069-03; c) Frustrated Lewis Pairs I: Uncovering and understanding, *Topics in Current Chemistry*, 332, **2013**; d) Frustrated Lewis Pairs II: Expanding the Scope, *Topics in Current Chemistry*, 332, **2013**; e) D.W. Stephan, G. Erker, Frustrated Lewis pair chemistry: development and perspectives, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 6400-41.
- [4] A.R. Jupp, Evidence for the encounter complex in frustrated Lewis pair chemistry, *Dalton Trans.*, **2022**, 51, p. 10681-689.
- [5] L.J.C. van der Zee, S. Pahar, E. Richards, R.L. Melen, J.C. Sloopweg, Insights into single-electron-transfer processes in frustrated Lewis pair chemistry and related donor-acceptor systems in main group chemistry, *Chem. Rev.*, **2023**, 123, p. 9653-75.
- [6] F.G. Fontaine, D.W. Stephan, On the concept of frustrated Lewis pairs, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **2017**, 375, art. 20170004.
- [7] A. Panossian, J. Bortoluzzi, F.R. Leroux, Enantioselective catalysis by nonmetal frustrated Lewis pairs, *Topics in enantioselective catalysis*, World Scientific, **2022**, p. 123-159.
- [8] a) J.M. Bayne, D.W. Stephan, Phosphorus Lewis acids: emerging reactivity and applications in catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, p. 765-774; b) J. Berreur, A. Diez-Varga, A. Manel, F.R. Leroux, A. Panossian, One-step oxidative monofluorination of electron-deficient sulfoxides to access highly Lewis acidic sulfur(VI) cations, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202202564.
- [9] M. Shang et al., Frustrated Lewis acid/Bronsted base catalysts for direct enantioselective alpha-amination of carbonyl compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, p. 95-98.

Armen PANOSSIAN,

Chargé de recherche, Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (LIMA), UMR CNRS 7042, Strasbourg.

*armen.panossian@unistra.fr

Depuis l'aube de l'humanité l'eau et la vie sont indissociables.

Aujourd'hui, les **besoins en eau** évoluent avec les modes de vie et, de façon différente, sur notre planète. Avec le changement climatique, **le cycle de l'eau a lui aussi évolué**. L'**accès à l'eau**, et encore plus à l'**eau potable**, est devenu un **enjeu sanitaire et industriel** et souvent même une source de tensions géopolitiques. Il faut préserver la ressource en eau. La gestion de l'eau, sa qualité et les risques de pénurie sont devenus des enjeux majeurs pour les populations et les gouvernements. Les industriels, notamment les industriels de la chimie, sont maintenant fortement mobilisés.

Les défis à résoudre sont nombreux, les problèmes sont multidisciplinaires, mais la place de la chimie est importante dans beaucoup des solutions actuellement mises en œuvre comme dans celles en cours de recherche et de développement. Nous avons dû limiter notre choix aux sujets qui nous semblaient actuellement les plus importants ou les plus innovants. Ils concernent l'identification et le traitement des micropolluants et des risques sanitaires, la gestion plus sobre des eaux industrielles, le recyclage et le traitement des eaux et boues usées, la préservation de l'humidité des sols, la capture de l'humidité atmosphérique...

Les conférenciers ont été choisis parmi les experts universitaires et industriels de ces domaines pour répondre avec rigueur scientifique et objectivité à ces questions qui préoccupent actuellement tous les citoyens et notamment les jeunes et leurs formateurs. Car la mise en œuvre des solutions nécessite une main d'œuvre multidisciplinaire bien formée et les choix d'orientation vers ces secteurs porteurs se font dès nos lycées de formation générale ou professionnelle.

Un temps sera consacré à de larges débats.

Daniele OLIVIER, Vice-Présidente
de la Fondation de la Maison de la chimie

Mercredi 6
novembre 2024

chimie et
eau

INSCRIPTION
GRATUITE et
OBLIGATOIRE

<https://inscriptions.maisondelachimie.com/evenements/chimie-et-eau/>

Conception graphique : © B. Berthel | le 22 août 2024 12:50 | Images : Adobe Stock - © Nakadkhone - © Chimapeng - © Dr. Miroslav - © RenzoSpall - © M. Baki