



Mouvements d'ions métalliques le long de squelettes macrocycliques

Chimie de coordination de calix[4]arènes phosphorés

Cedric Dieleman, Catherine Jeunesse et Dominique Matt

Cet article est dédié à François Mathey (président de la SFC), pour son 60^e anniversaire.

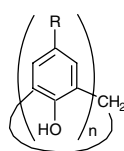
Summary Migration of metal ions along macrocyclic skeletons. Coordination chemistry of modified calix[4]arenes
Calix[4]arenes bearing several phosphorus ligands tethered at the same rim provide valuable tools for the study of metal ions that migrate along a macrocyclic skeleton.

Mots-clés Calixarènes, chimie du phosphore, métaux de transition, dynamique moléculaire.

Key-words Calixarenes, phosphorus chemistry, transition metals, molecular dynamics.

Les calixarènes (**G**) sont loin d'avoir révélé tout leur potentiel [1-4]. Ces molécules macrocycliques avaient déjà fait parler d'elles, lorsqu'en 1992, des chercheurs du CEA découvrirent que certains dérivés de ces polyphénols présentent une sélectivité exceptionnelle dans la séparation césium/alcalins [5-6].

Ce résultat a fait l'objet de nombreuses investigations visant à une récupération du césium 137 présent dans des effluents de l'industrie nucléaire [7-8]. Les propriétés complexantes de ces molécules, à l'instar de celles de nombreux autres calixarènes, découlent directement de la structure particulière du cœur macrocyclique. Celle-ci est en effet parfaitement adaptée à la confection de molécules-cages dont la taille et les propriétés complexantes peuvent être modulées en faisant varier les substituants greffés sur les parties haute et basse du calixarène.



G

La richesse des calix[n]arènes génériques **G** [9] réside dans le fait qu'ils possèdent un grand nombre de sites fonctionnalisables, donnant ainsi accès à de véritables bouquets de ligands arrangés autour d'une même unité centrale. C'est naturellement des propriétés intrinsèques de chaque composante d'un tel assemblage que découleront les propriétés du ligand multitopique étudié. Une idée récente consiste à n'utiliser pour la complexation d'un ion métallique qu'une fraction des ligands greffés sur

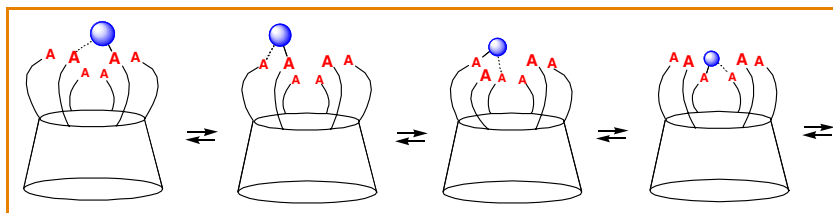


Schéma 1 - Exemple de dynamique d'ion se déroulant à la « surface » d'un calix[6]arène substitué par six ligands identiques. **A** désigne un atome coordinateur.

un calixarène multifonctionnalisé, les podands libres voisins pouvant alors, s'ils ont un pouvoir complexant suffisant, entrer en compétition avec les ligands déjà coordonnés au métal auxquels ils pourront se substituer. Lorsque cette dernière hypothèse se produit, on provoque un changement de position du métal. Un processus similaire peut ensuite se reproduire avec un autre voisin. De proche en proche, on peut ainsi guider le déplacement d'un ion le long du squelette organique. On comprend que la grande flexibilité [10] structurale du squelette calix[n]arène est de nature à faciliter le déroulement du processus migratoire (schéma 1).

Systèmes multifonctionnels pour la complexation du lithium

La situation qui vient d'être décrite a été observée dans un complexe de lithium obtenu à partir du calixarène **1** [11-12]. Ce dernier, porteur de deux amides et de deux fonctions phosphorylées sur la partie inférieure, peut être synthétisé en deux étapes à partir du *p*-tert-butylcalix[4]arène (schéma 2) [13]. La première consiste en une dialkylation distale avec le couple $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$. Une fois les amides fixés, on greffe aisément les chaînes phosphorylées $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ sur les deux atomes d'oxygène



RECHERCHE

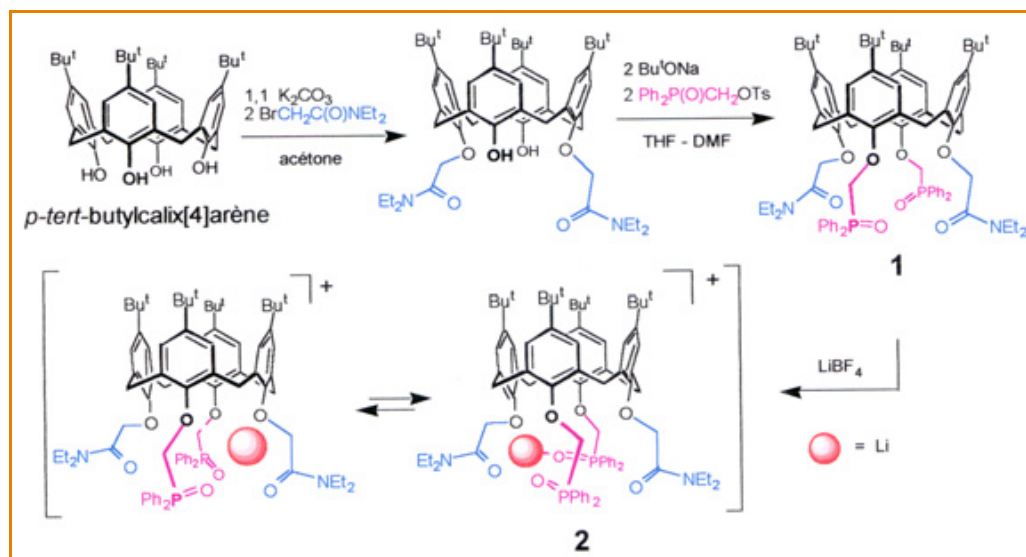


Schéma 2 - Synthèse de 1 et [1•Li]BF₄ (2).

restants. Cette seconde étape requiert l'utilisation de l'auxiliaire TsOCH₂P(O)Ph₂ (Ts = tosyl). Lorsque les conditions indiquées dans le schéma 2 sont respectées, on aboutit à un calixarène en conformation *cône* avec les quatre brins fonctionnels orientés dans la même direction. Ce calixarène forme avec les cations alcalins des complexes de stœchiométrie 1:1. Le cas le plus intéressant est celui du lithium. Contrairement à ce que l'on observe avec les autres alcalins, notamment le sodium qui forme à l'état solide avec 1 un complexe de symétrie C_{2v}, la structure du complexe lithié (2) est dissymétrique. En effet, par suite de la petite taille de cet ion, seuls trois des quatre substituants sont impliqués dans la complexation de l'ion, les deux fonctions *phosphoryle* et l'une des fonctions *amide*. Comme le montrent des études RMN et IR en solution, l'amide libre et l'amide coordonné sont en échange, la barrière d'activation de ce phénomène se situant à environ 53 kJ.mol⁻¹. La substitution rapide de l'amide coordonné par son frère jumeau provoque une translation de l'ion lithium dans la zone des oxygènes phénoliques (schéma 2). Une étude théorique réalisée par M. Baaden et G. Wipff au moyen du programme AMBER [14] montre, qu'en fait, le lithium décrit une trajectoire courbe (figure 1) et que ce déplacement est probablement assisté par les atomes d'oxygène phénoliques portant les bras phosphorylés [11]. On observe donc ici un mouvement linéaire d'un ion dont le transport est assuré par un ensemble d'atomes coordinateurs de nature similaire, en l'occurrence des atomes d'oxygène, tous situés dans le domaine de complexation de l'ion.



Figure 1 - Dynamique du complexe 1•Li⁺ dans le vide à 500 K sur l'intervalle 500-550 ps.

Déplacement d'ions transitionnels à la périphérie d'un calix[4]arène

Dans le composé 3 (schéma 3), quatre ligands *identiques* sont arrangés circulairement sur une plateforme calix[4]arène [15]. Les atomes coordinateurs sont des atomes de phosphore trivalents, complexants de choix pour les métaux de transition. Une étude détaillée a montré que cette tétraphosphine peut effectivement coordonner jusqu'à quatre fragments métalliques. Par exemple, la réaction avec quatre équivalents de [AuCl(THT)] (THT : tétrahydrothiophène), conduit en quelques secondes au composé tétranucléaire 4 (figure 2) [16]. L'aspect prévisible de ce résultat ne

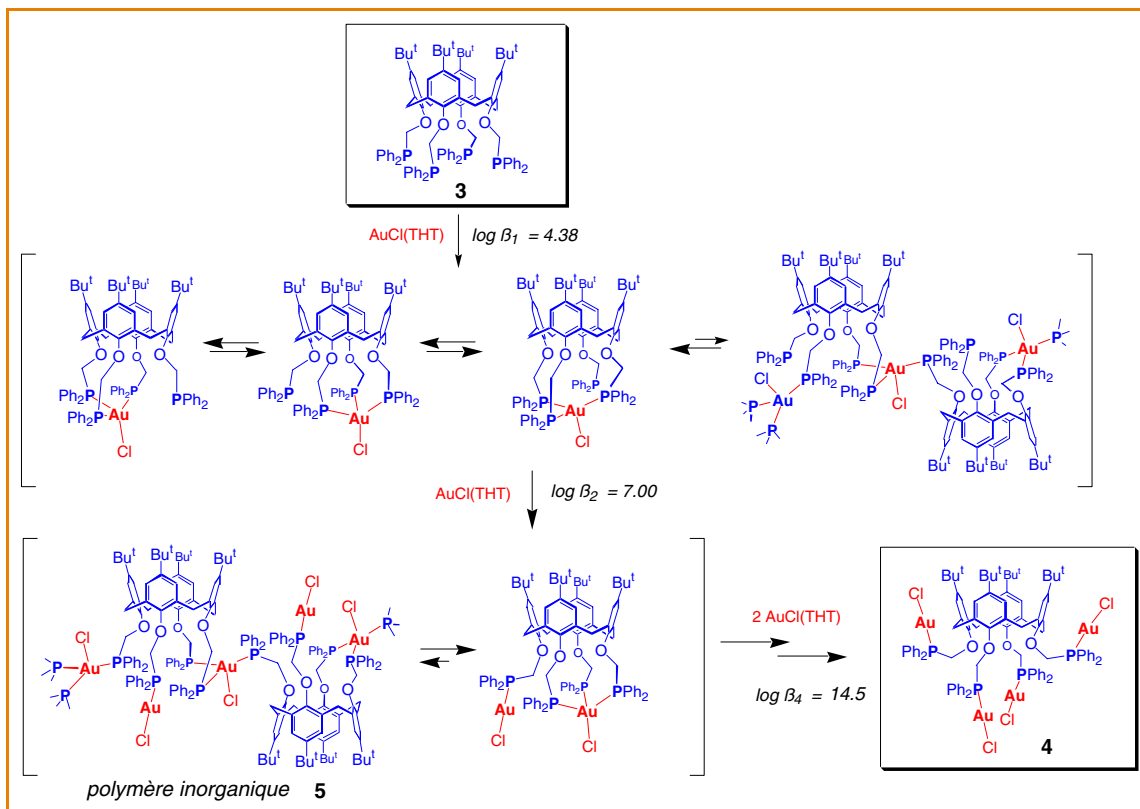


Schéma 3 - Détails de la formation du complexe tétranucléaire 4.

traduit en rien la complexité du mécanisme de formation de 4. Ainsi, les résultats d'une titration spectrophotométrique et diverses expériences de RMN à température variable montrent que les étapes successives de la tétra-complexation sont interdépendantes (*schéma 3*). La première étape de la réaction est la formation d'un complexe contenant une unique entité « AuCl ».

Le RMN révèle que l'espèce formée est dynamique et que tous les atomes de phosphore sont impliqués dans la coordination. On peut interpréter ces observations en considérant que l'unité AuCl bouge à la « surface » du calixarène en décrivant une trajectoire passant par les quatre atomes de phosphore. Un calcul théorique montre que la structure à l'arrêt la plus vraisemblable comporte un atome d'or tétraédrique lié à trois atomes de phosphore. La conclusion évidente de cette étude est que le fragment Au-Cl effectue des sauts entre les différents atomes de phosphore. Bien entendu, on ne peut pas exclure que des sauts intermoléculaires se produisent. La seconde étape de la genèse de 4 est la formation d'une espèce comportant deux entités AuCl. Le complexe obtenu à ce stade de la réaction est, là encore, dynamique en solution. On remarquera que sa formation est moins favorable ($\log\beta_2 = 7,00$) que celle de l'espèce mono-or de l'étape précédente ($\log\beta_1 = 4,38$), ce qui peut s'expliquer facilement si l'on tient compte du fait que tous les atomes de phosphore participent à la coordination de la première entité « or » complexée. D'une solution contenant un mélange de 3 et de deux équivalents de [AuCl(THT)], il a été possible d'isoler des cristaux du polymère 5. Ce dernier est formé d'une chaîne infinie de

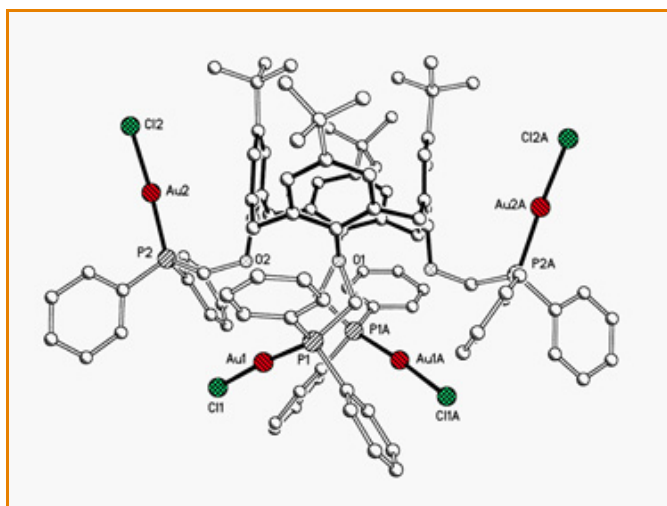


Figure 2 - Structure moléculaire du complexe 4.



RECHERCHE

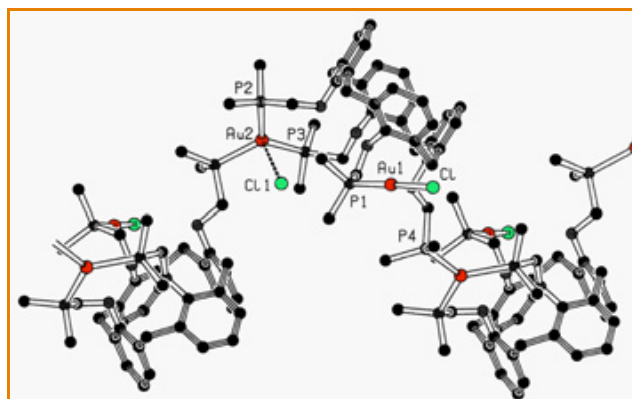


Figure 3 - Polymère inorganique 5.

calixarènes reliés entre eux par des ponts « Au » (figure 3). Aussi, la structure RX de ce composé peut être considérée comme une *photo* montrant l'instant précis où les fragments AuCl passent d'un calixarène à l'autre. On remarquera qu'on se trouve ici dans une situation rare, où un mouvement d'ions est associé à un phénomène d'organisation supramoléculaire. Cet édifice n'est pas viable en solution. Une fois le complexe $[3 \cdot (\text{AuCl})_2]$ formé, le passage à l'espèce tétranucléaire **4** devient très facile, et en fait, les étapes spécifiques de formation des espèces trinucléaire $[3 \cdot (\text{AuCl})_3]$ et tétranucléaire $[3 \cdot (\text{AuCl})_4]$ ($= 4$) n'ont pas pu être distinguées. La constante globale de formation de **4**, produit ultime de la réaction, est $\log \beta_4 = 14,5$. A signaler que le complexe **4** est également dynamique, mais cette dynamique concerne principalement la « respiration » du tronc calixarène [17].

Un troisième exemple de dynamique ionique se déroulant sur un calixarène est présenté dans le schéma 4. Le complexe **6** est obtenu quantitativement en traitant **3** avec deux équivalents (ou plus) du cation $[\text{Au}(\text{THF})(\text{THT})]^+$ (THF : tétrahydrofurane ; THT : tétrahydrothiophène) [18]. Dans ce complexe, chacun des cations Au^+ est pris en pince entre deux atomes de phosphore proximaux. Les études RMN montrent que, dans ce cas, le mouvement des deux ions est concerté et exclusivement intramoléculaire, les atomes d'or sautant d'un chélate P_2 vers la pince P_2 adjacente. Il en résulte qu'à chaque instant, les deux ions Au^+ tournent dans le même sens à la surface du calixarène. Le mécanisme intime de cette dynamique n'est pas encore élucidé, mais on sait, grâce à des expériences effectuées avec des molécules où l'argent (I) a remplacé l'or (I) (les isotopes 107 et 109 de l'argent ont chacun, comme le ^{31}P , un spin nucléaire de 1/2), que pendant la « rotation » les ions restent toujours liés à l'un au

moins des deux atomes de phosphore. Les données thermodynamiques montrent que pour ce processus le terme entropique est négligeable ($\Delta S^\ddagger = -0,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 76,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). On peut se poser la question s'il est possible d'obtenir des molécules qui conservent ce double mouvement à l'état cristallin. Si cette situation devait se produire, on aboutirait à de véritables petites spires comportant deux charges en mouvement [19]. Soumises à un champ magnétique, le sens de la rotation pourrait alors en être contrôlé. Les propriétés magnétiques d'un tel matériau pourraient temporairement persister après suppression du champ externe, laissant alors, par exemple, envisager une utilisation comme mémoire informatique.

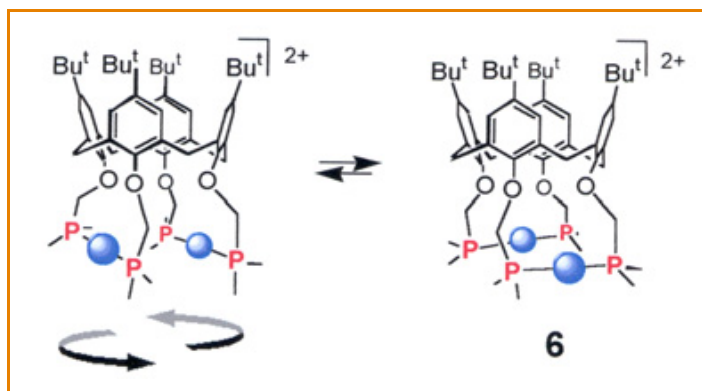


Schéma 4 - Mouvement circulaire des ions Au^+ dans le complexe **6**.

Perspectives

Les trois exemples décrits dans cet article illustrent bien comment un ensemble de coordinats identiques ou de nature voisine, situés dans une même région de l'espace, peuvent provoquer le déplacement guidé d'un fragment métallique le long d'une chaîne organique. Bien entendu, les molécules polyphosphorées présentées ici n'existent pas dans la nature ; cependant, elles pourraient servir de modèles pour la compréhension de phénomènes de transport d'ions dans des systèmes cellulaires complexes, tels que par exemple le guidage de cuivre (I) par certaines protéines chaperon qui contrôlent effectivement le transport d'ions Cu^+ vers les récepteurs appropriés [20]. On peut également présager que ce type d'étude permettra d'aboutir à de nouveaux matériaux dont les propriétés physiques résulteront directement d'un mouvement ionique contrôlé. A cet égard, l'idée de faire circuler des ions métalliques le long de macrocycles plus grands – par exemple des calix[8]arènes ou des γ -cyclodextrines – et ainsi obtenir de véritables



carrousels moléculaires, constitue un défi qui mérite d'être relevé au vu des nombreuses applications que l'on peut imaginer.

Remerciements

Nous remercions la Royal Society of Chemistry et la maison d'édition Wiley de nous avoir accordé le droit de reproduire plusieurs dessins ou figures.

Notes et références

- [1] Harrowfield J., Böhmer V., Asfari Z., Vicens J., *Calixarenes 2001*, Kluwer, Pays-Bas, **2001**.
- [2] Mandolini L., Ungaro R., *Calixarenes in action*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [3] Gutsche C.D., *Calixarenes revisited*, Monographs in Supramolecular Chemistry, J.F. Stoddart Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [4] Wieser C., Dieleman C.B., Matt D., *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *165*, p. 93.
- [5] Dozol J.-F., Asfari Z., Hill C., Vicens J., Fr. Demande FR 2698362 (Commissariat à l'Énergie Atomique) (Cl. C07D323/00), 27 mai **1994**, Appl. 92/14245, 26 novembre **1992**; *Chem. Abs.* 121:189685h.
- [6] Dozol J.-F., Rouquette H., Ungaro R., Casnati A., PCT Int. Appl. WO 94 24138 (Commissariat à l'Énergie Atomique) (Cl. C07D493/08), 27 octobre **1994**, FR Appl. 93/4566, 19 avril **1993**; *Chem. Abs.* 122:239730n.
- [7] Ungaro R., Casnati A., Ugozzoli F., Pochini A., Dozol J.-F., Hill C., Rouquette H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 1506.
- [8] Hill C., Dozol J.-F., Lamare V., Rouquette H., Eymard S., Tournois B., Vicens J., Asfari Z., Bressot C., Ungaro R., Casnati A., *J. Incl. Phenom.*, **1994**, *19*, p. 399.
- [9] Cette terminologie définit les calixarènes dont aucune fonction phénolique n'a été modifiée.
- [10] Celle-ci est d'autant plus grande que n est grand.
- [11] Baaden M., Wipff G., Yaftian M.R., Burgard M., Matt D., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2000**, *2*, p. 1315.
- [12] Yaftian M.R., Burgard M., Matt D., Wieser C., Dieleman C., *J. Incl. Phenom.*, **1997**, *27*, p. 127.
- [13] Loeber C., Wieser C., Matt D., De Cian A., Fischer J., Toupet L., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, *132*, p. 166.
- [14] Pearlman D.A., Case D.A., Caldwell J.C., Ross W.S., Cheatham III T.E., Ferguson D.M., Seibel G.L., Singh U.C., Weiner P., Kollman P.A., *AMBER 4.1*, **1995**.
- [15] Dieleman C., Loeber C., Matt D., De Cian A., Fischer J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, p. 3097.
- [16] Dieleman C.B., Matt D., Harriman A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 831.
- [17] Pour une description de cette dynamique, voir par exemple référence [4], p. 147.
- [18] Dieleman C.B., Matt D., Schmutzler H., Thönnessen H., Jones P.G., Harriman A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, p. 2115.
- [19] Un coordinat tétra-azoté complexant deux ions lithium en mouvement a été décrit récemment par M. Veith. La trajectoire est circulaire et le mouvement persiste à l'état solide. Veith M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 1883.
- [20] Pufahl R.A., Singer C.P., Peariso K.L., Lin S.-J., Schmidt P.J., Fahmi C.J., Cizewki Culotta V., Penner-Hahn J.E., O'Halloran T.V., *Science*, **1997**, *278*, p. 853.



C. Dieleman

Cedric Dieleman

est post-doctorant à l'Institute of Molecular Chemistry d'Amsterdam*.

Catherine Jeunesse

est maître de conférences à l'université Robert Schuman de Strasbourg**.



C. Jeunesse

Dominique Matt

est directeur de recherche CNRS à l'université Louis Pasteur de Strasbourg**.



D. Matt

* Dept. Homogeneous Catalysis, Nieuwe Achtergrach 166, NL-1018 WV Amsterdam, Pays-Bas.

** Laboratoire de chimie inorganique moléculaire, UMR 7513 CNRS, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.

Tél. : 03 90 24 17 19. E-mail : dmatt@chimie.u-strasbg.fr

<http://www-chimie.u-strasbg.fr/~lcim/>

<http://inorganics.online.fr>