

TRANSDIP : un *trans*-chélateur authentique

Utilisation d'une cavité moléculaire pour confectionner une nouvelle classe de diphosphines

Laurent Poorters, Manuel Lejeune, Dominique Armspach et Dominique Matt

Résumé Depuis plus d'un siècle, les chimistes de coordination s'efforcent de synthétiser des ligands adaptés à la formation de complexes *trans*-chélatés. Rares sont les ligands bidentés manifestant cette propriété de façon exclusive, les réactions de complexation avec la plupart des prétendus *trans*-chélateurs conduisant fréquemment à des complexes de stéréochimie *cis*, voire à la formation d'oligomères inorganiques au détriment de complexes chélatés. Un *trans*-chélateur authentique, TRANSDIP, a été obtenu récemment après double ancrage régiosélectif d'unités $[PPh]^{2-}$ sur la face primaire d'une α -cyclodextrine. Le ligand est caractérisé par sa très grande rigidité. Son fort pouvoir chélatant, ainsi que son aptitude à former sélectivement des complexes de configuration *trans*, sont manifestes au regard de son comportement vis-à-vis de métaux du groupe 10.

Mots-clés Ligands *trans*-chélateurs, métallocavitands, cyclodextrines, diphosphines, piégeage d'anion, dimérisation d'oléfines.

Abstract **TRANSDIP: a *trans*-chelating ligand. Use of a molecular cavity to form a new class of diphosphines** For over a century, coordination chemists have shown strong interest in the synthesis and use of *trans* chelating-ligands. However, bidentate ligands displaying such a binding mode as the sole coordination behaviour remain rare. Indeed, most diphosphines originally tailored as *trans*-chelators turned out to form also *cis* complexes, not to mention inorganic oligomers, as a result of their unexpected flexibility. A new diphosphine, named TRANSDIP, characterized by its relative high degree of rigidity, has now been obtained from an α -cyclodextrin. Its rigidity was forced by anchoring regioselectively each phosphorus centre at two adjacent sugar units of a cyclodextrin, thereby forming a diphosphine with two facing P(III) donors. The high chelating power of TRANSDIP, as well as its ability to form selectively *trans* chelate complexes with group 10 transition metal halides was demonstrated.

Keywords *Trans*-chelating ligands, metallocavitands, cyclodextrins, diphosphines, anion entrapment, olefin dimerization.

Dès la fin du XIX^e siècle, les chimistes de coordination ont été amenés à imaginer des ligands *trans*-chélatants, autrement dit des coordinats bidentés suffisamment longs pour complexer un ion métallique en formant avec celui-ci une entité cyclique où les deux atomes donneurs et le métal sont arrangés linéairement [1-2]. Curieusement, le premier complexe contenant un ligand répondant à ce critère, le complexe diamine **1** [3] n'a été décrit qu'en 1946, et il fallut même attendre 1975 pour que sa structure soit établie sans ambiguïté (*figure 1*) [4]. La synthèse du premier complexe comportant une diphosphine *trans*-chélatante (**2**) remonte à 1961 [5]. Elle a été réalisée par les chimistes allemands Issleib et Hohlfeld.

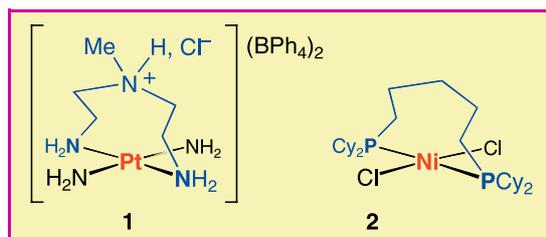


Figure 1 - Les premiers complexes diamine et diphosphine contenant un ligand *trans*-chélateur.

On peut légitimement se demander pourquoi il a fallu attendre si longtemps avant de pouvoir accéder à des complexes comportant un ligand *trans*-chélatant. Il se trouve qu'au cours des années 30, plusieurs chimistes de coordination s'étaient intéressés à la synthèse de composés métallocycliques à partir de coordinats bidentés. Toutes les tentatives d'obtention de complexes *trans*-chélatés réalisées à cette époque avec des coordinats de longueur appropriée se sont révélées infructueuses ou non concluantes. En fait, la complexation avec des bidentés de grande longueur conduit, en général, à des oligomères ou polymères de coordination, la formation de chélatés restant un phénomène marginal. Le concept de coordinat *trans*-chélatant s'est finalement imposé avec les travaux de Venanzi lorsque celui-ci publia, au cours des années 70, sa fameuse TRANS-PHOS (*figure 2*) [6-7]. La particularité de cette diphosphine est de comporter un fragment benzo[*c*]phénantrènediyle plan capable de préfigurer la formation de complexes de stéréochimie *trans*. Ce ligand avait surtout un intérêt fondamental. Il était censé apporter une réponse à une question d'actualité au début des années 70 : des complexes du type *trans*-[Rh(diphosphine)(olé-

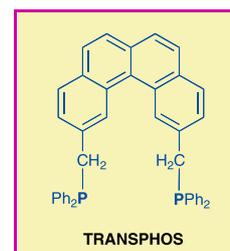


Figure 2 - Le *trans*-chélateur de Venanzi.

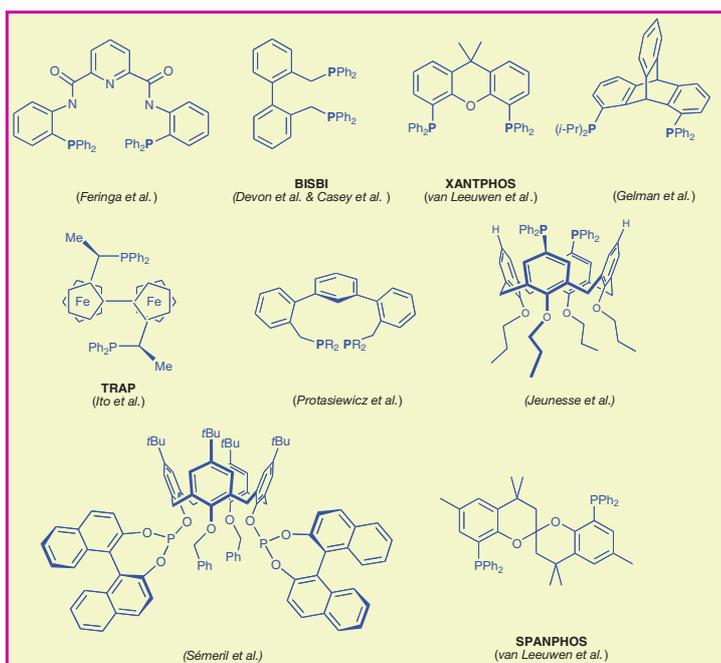


Figure 3 - Exemples de diphosphines chélatantes à grand (ou très grand) angle de chélation.

fine)₂]⁺ peuvent-ils, à l'instar de leurs analogues *cis*, hydrogéner des oléfines ? Malheureusement, Venanzi et ses collaborateurs se rendirent rapidement compte que TRANSPHOS n'était pas appropriée à une telle étude [8], leur ligand étant plus déformable que prévu et pouvant de ce fait conduire à des complexes de stéréochimie *cis* !

Au cours de la période suivant les travaux de Venanzi, de nombreuses recherches furent entreprises en vue d'une élaboration rationnelle de diphosphines chélatantes empêchant la *cis*-chélation.

Une variété de diphosphines à grand angle de chélation fut alors préparée (figure 3). La plupart d'entre elles reposent sur un squelette organique présentant une contrainte structurelle capable de prédisposer correctement les atomes coordonneurs. Certaines furent conçues comme des *trans*-chélateurs parfaits [9-11], c'est-à-dire donnant lieu à un angle PMP de 180° ; d'autres devaient permettre d'aboutir à des angles de chélation plus faibles, mais significativement supérieurs à 90° [12-17]. L'intérêt pour ces dernières résultait principalement d'une découverte de Casey en 1992, qui montra que des complexes de rhodium formés à partir de diphosphines à grand angle de chélation (notamment BISBI) pouvaient modifier de manière considérable la distribution des aldéhydes obtenus dans des réactions d'hydroformylation d'oléfines [18]. C'est probablement van Leeuwen [19-20] et Hofmann [21] qui firent les contributions les plus remarquables dans ce domaine. Ils apportèrent la preuve que la forte proportion d'aldéhyde linéaire observée en hydroformylation de l'octène avec des diphosphines de ce type a pour origine un effet de poche créé autour des sites réactionnels. Le confinement du centre catalytique favorise en effet des états de transition pouvant facilement évoluer vers la formation d'un intermédiaire Rh-alkyle linéaire, précurseur d'un aldéhyde linéaire.

Une analyse détaillée de la littérature montre que la quasi totalité des diphosphines autorisant de très grands angles de

chélation (notamment TRAP, SPANPHOS et XANTPHOS) sont en fait suffisamment flexibles pour former également des complexes de configuration *cis*, et ce parfois au grand dam de leur concepteurs [22]. Par ailleurs, ces ligands sont souvent aussi de mauvais chélateurs, puisque leur utilisation dans des réactions de complexation conduit fréquemment à la formation de mélanges d'oligomères inorganiques et du complexe souhaité.

TRANSDIP : un ligand idéal

Les conditions d'obtention d'un *trans*-chélateur authentique ont récemment été réexaminées en considérant que pour qu'un ligand satisfasse à un tel critère, il convient avant tout d'en immobiliser ses atomes coordonneurs dont la séparation devra, bien entendu, être compatible avec le mode de coordination ciblé. La rigidification des positions relatives de ces deux atomes doit non seulement assurer un bon contrôle de l'angle de chélation, mais également favoriser la formation sélective de complexes chélatés. Le ligand TRANSDIP illustre bien cette idée. Ce dernier a été obtenu par ancrage régiosélectif de deux unités « PhP », respectivement en deux points de la face primaire d'une cyclodextrine (figure 4) [23]. Au passage, on remarquera que cette diphosphine est de symétrie C₂.

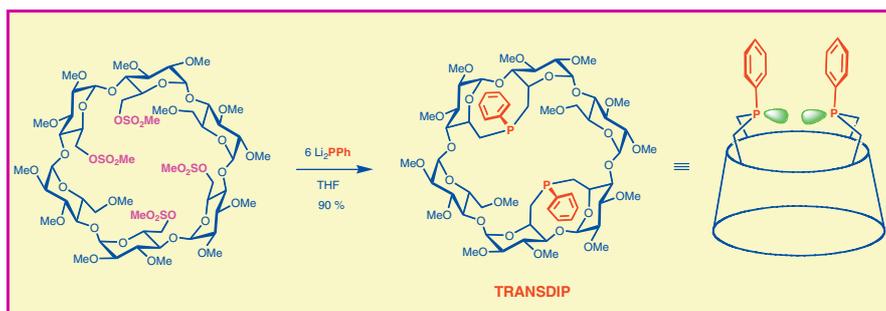


Figure 4 - Synthèse du ligand TRANSDIP.

C'est à la fois la rigidité de cette molécule, la convergence des doublets des atomes de phosphore et leur bonne séparation qui font de TRANSDIP un ligand idéal pour la formation de complexes chélatés de stéréochimie *trans*. Concrètement, ce ligand possède deux propriétés essentielles :

- sa réaction avec des dihalogénures de métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) conduit exclusivement à des complexes chélatés, sans que la moindre trace d'oligomère inorganique ne soit détectée ;
- seuls des complexes de stéréochimie *trans* sont alors formés et ce quantitativement.

Un examen attentif de la structure à l'état solide du complexe [PdCl₂(TRANSDIP)] révèle que la configuration du complexe n'est en fait pas rigoureusement *trans*, l'angle PMP étant de 171,3° pour l'une des molécules présentes dans la maille élémentaire (figure 5) [23]. Cette distorsion résulte probablement d'une légère introversion des doublets des atomes de phosphore dans le ligand libre. Une distorsion plus marquée (angle PMP de 163,4°), imposée par la taille importante de l'ion complexé, est observée dans l'espèce cationique [Au(TRANSDIP)]BF₄ (non représentée).

Au vu des investigations réalisées à ce jour, TRANSDIP semble inadapté à la formation de complexes présentant un arrangement *cis* des atomes de phosphore. Mais jusqu'à quel

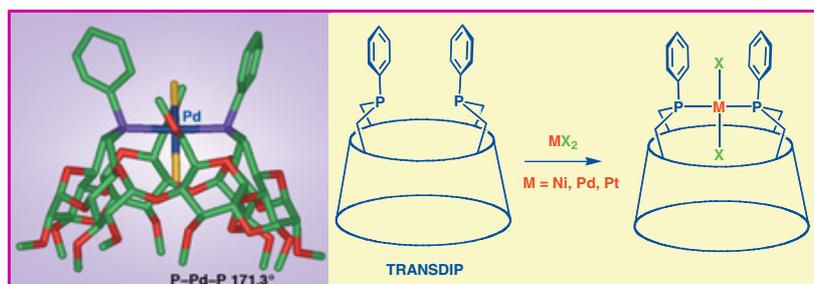


Figure 5 - Comportement *trans*-chélatant de TRANSDIP et structure de $[\text{PdCl}_2(\text{TRANSDIP})]$.

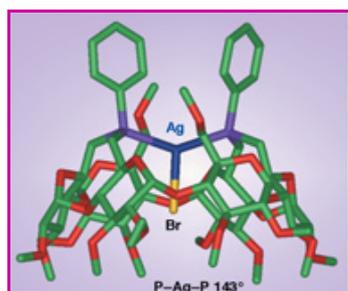


Figure 6 - Structure cristallographique du complexe $[\text{AgBr}(\text{TRANSDIP})]$.

point l'angle P-M-P peut-il s'écarter de la valeur idéale de 180° ? Pour répondre à cette interrogation, le complexe $[\text{AgBr}(\text{TRANSDIP})]$ a été synthétisé et sa structure a été élucidée par une étude de diffraction des rayons X (figure 6) [24]. Celle-ci révèle un angle de chélation de 143° , une valeur qui est bien supérieure à celle observée dans le complexe trigonal $[\text{AgBr}(\text{PPh}_3)_2]$ (124°) [25]. La valeur de 143° est donc probablement

proche de l'angle de chélation minimal réalisable avec TRANSDIP.

L'étude des propriétés complexantes de TRANSDIP a révélé d'autres propriétés importantes. L'une d'elles concerne un phénomène se produisant lors de la complexation d'entités M-X (X = Cl, Br, I). Une étude systématique a en effet montré que l'halogénure lié au métal a une affinité marquée pour la cavité dans laquelle il vient toujours se nicher. Des études cristallographiques et de RMN montrent clairement que dans les complexes formés, l'halogène forme des liaisons faibles avec certains CH glucosidiques orientés vers le cœur de la cyclodextrine, des interactions qui contribuent donc probablement à la localisation particulière de l'halogénure. Ce résultat confirme une découverte faite récemment, à savoir le caractère halogénophile des cyclodextrines [26]. Incidemment, on peut se poser la question si une telle cavité peut héberger d'autres espèces anioniques. La réponse à cette question a été apportée en étudiant la réaction entre TRANSDIP et AgBF_4 . Celle-ci fournit le complexe $[\text{Ag}(\text{TRANSDIP})] \supset \text{BF}_4^-$ où l'anion BF_4^- qui est coordonné à l'argent est piégé à l'intérieur de la cavité (figure 7). Là encore, la cavité cyclodextrine intervient en tant que seconde sphère de coordination et contribue ainsi à la stabilité de l'édifice. Ce complexe

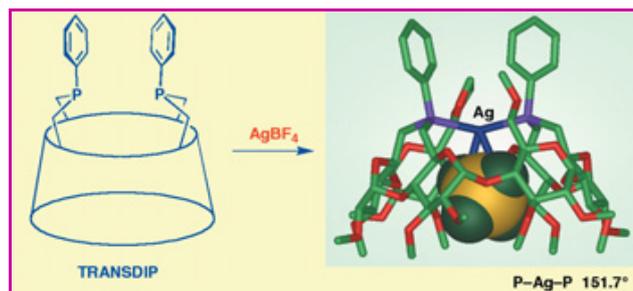


Figure 7 - Piégeage métal-assisté de l'anion BF_4^- dans TRANSDIP.

constitue un exemple rare de piégeage total, métal-assisté, d'un anion par un récepteur moléculaire.

À noter qu'on peut très facilement remplacer l'ion BF_4^- par les anions Cl^- , Br^- , ou I^- . Le métallocavitand $[\text{Ag}(\text{TRANSDIP})]^+$ fixe aussi les ions acétate et nitrate. Avec ce dernier, on obtient un complexe qui, à l'état solide, présente un empilement monodirectionnel infini d'unités cyclodextrines (figure 8). Le lien entre deux métallocavitands successifs est assuré par des interactions faibles entre un CH aromatique de l'une des unités phosphinidène et l'atome

d'oxygène exo-orienté du nitrate piégé dans la cyclodextrine suivante. Signalons que les propriétés d'encapsulation du cation $[\text{Ag}(\text{TRANSDIP})]^+$ permettent d'utiliser celui-ci comme senseur pour la détection efficace des anions précédemment cités. La détection peut se faire par RMN du phosphore 31.

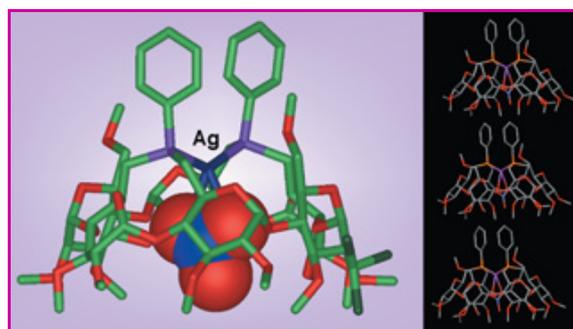


Figure 8 - Encapsulation de l'ion NO_3^- dans le métallocavitand $[\text{Ag}(\text{TRANSDIP})]^+$ et arrangement monodirectionnel à l'état solide.

Le confinement de l'une des liaisons Ni-X dans les complexes $[\text{NiX}_2(\text{TRANSDIP})]$ décrits à la figure 5 s'est avéré utile pour protéger cette liaison vis-à-vis de certains nucléophiles. Ainsi, par exemple, lorsqu'on fait réagir $[\text{NiBr}_2(\text{TRANSDIP})]$ avec un excès de MeLi, seul le produit de monosubstitution est obtenu (figure 9). Ce dernier est stable. Dans les mêmes conditions, le complexe $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ conduit au produit dialkylé, qui subit alors une élimination réductrice rapide après isomérisation.

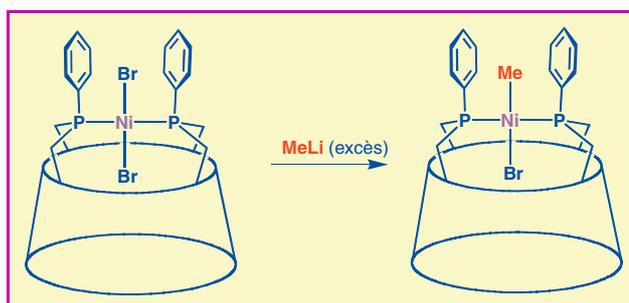


Figure 9 - Protection stérique de la liaison Ni-Cl encapsulée.

Pour terminer, on pourra mentionner que lorsqu'on traite $[\text{NiX}_2(\text{TRANSDIP})]$ (X = C, Br) ou $[\text{NiBrMe}(\text{TRANSDIP})]$ avec un excès de méthylaluminoxane (MAO) dans le toluène, on obtient un catalyseur performant de dimérisation de l'éthylène (TOF : $12\,000\text{--}43\,000\text{ mol}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{ mol}(\text{Ni})^{-1}\text{ h}^{-1}$) [23]. Ce résultat est plutôt inattendu quand on sait qu'une telle réaction, lorsqu'elle est catalysée par un complexe de type $[\text{Ni}(\text{phosphine})_2\text{X}_2]$, implique la formation d'intermédiaires où les deux

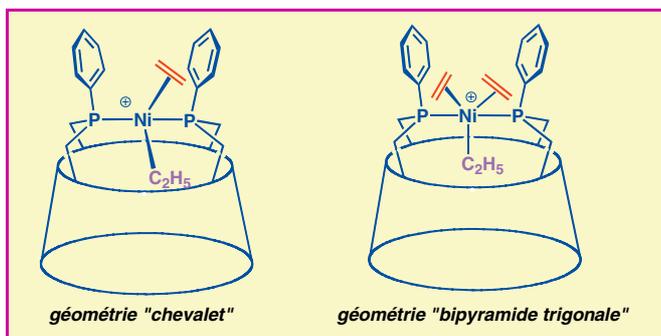


Figure 10 - Intermédiaires possibles de la dimérisation de l'éthylène avec des systèmes Ni/TRANS-DIP.

ligands phosphine occupent des positions *cis*, en d'autres termes adoptent une géométrie non accessible avec TRANS-DIP. Les résultats obtenus en dimérisation avec TRANS-DIP suggèrent la formation d'intermédiaires catalytiques adoptant une géométrie « chevalet » ou « bipyramide trigonale » (figure 10). Ces géométries sont en effet compatibles avec la formation d'une espèce de type $[L_nNi(\text{éthyle})(\text{éthylène})]^+$ où, d'une part, l'angle P-Ni-P est très grand et où, d'autre part, les ligands *alkyle* et *éthylène* sont suffisamment rapprochés pour autoriser une étape d'insertion. La formation d'une liaison carbone-carbone semble donc pouvoir se produire à partir d'un complexe Ni/diphosphine où les atomes de phosphore ne sont pas *cis*-positionnés et où, *a fortiori*, l'angle entre les liaisons Ni-C₂H₅ et Ni-C₂H₄ est considérablement plus grand que 90°. D'un point de vue stérique, il n'est pas exclu que ce couplage se produise à l'intérieur de la cavité. C'est d'ailleurs l'une des applications recherchées pour ce type de ligand, qui ouvrirait des perspectives intéressantes pour la catalyse homogène en milieu confiné et pour la catalyse dans l'eau. Il faudra cependant rester prudent quant aux interprétations à donner à ces expériences, dans la mesure où une dissociation temporaire de l'un des atomes de phosphore au cours du processus catalytique n'est formellement pas à exclure. À signaler que le passage par un intermédiaire de structure bipyramide trigonale comportant deux liaisons Ni-C équatoriales serait compatible avec les propositions faites récemment par Jutand et Amatore, en chimie du palladium, pour les mécanismes de couplage croisé [27].

Les résultats présentés ci-dessus montrent comment, ce qui à l'origine constituait pour des chercheurs un simple défi synthétique, à savoir l'élaboration d'un *trans*-chélateur authentique, a non seulement conduit au résultat souhaité, mais encore permis d'aboutir à de nouveaux récepteurs d'anions ainsi qu'à la découverte de complexes *alkyle* remarquablement stables. Les performances inattendues observées en dimérisation de l'éthylène avec des systèmes nickel/TRANS-DIP soulèvent de nouvelles questions d'ordre mécanistique, en particulier celle de la réalisation d'un couplage carbone-carbone à partir d'une entité $[L_nNi(\text{alkyle})(\text{éthylène})]^+$ dans laquelle l'angle entre les deux liaisons Ni-C₂H₅ et Ni-alkyle est largement supérieur à 90°.

Références

- [1] Werner A., *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, p. 267.
- [2] Werner A., *Ber.*, **1907**, 40, p. 15.
- [3] Mattern J.A., Thèse, **1946**, University of Illinois.
- [4] Mochida I., Mattern J.A., Bailar Jr. J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, p. 3021.
- [5] Issleib K., Hohfeld G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, 312, p. 169.
- [6] DeStefano N.J., Johnson D.K., Venanzi L.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, 13, p. 133.
- [7] DeStefano N.J., Johnson D.K., Lane R.M., Venanzi L.M., *Helv. Chim. Acta*, **1976**, 59, p. 2674.
- [8] Bracher G., Grove D.M., Venanzi L.M., Bachechi F., Mura P., Zambonelli L., *Helv. Chim. Acta*, **1980**, 63, p. 2519.
- [9] van den Beuken E.K., Meetsma A., Kooijman H., Spek L., Feringa B.L., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 264, p. 171.
- [10] Wieser-Jeunesse C., Matt D., De Cian A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 2861.
- [11] Freixa Z., Beentjes M.S., Batema G.D., Dieleman C.B., van Strydonck G.P.F., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., Fraanje J., Goubitz K., van Leeuwen P.W.N.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, p. 1284.
- [12] Sawamura M., Hamashima H., Ito Y., *Tetrahedron: Asymm.*, **1991**, 2, p. 593.
- [13] Kranenburg M., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, p. 155.
- [14] Smith R.C., Protasiewicz J.D., *Organometallics*, **2004**, 23, p. 4215.
- [15] Grossman O., Azerraf C., Gelman D., *Organometallics*, **2006**, 25, p. 375.
- [16] Sémeril D., Jeunesse C., Matt D., Toupet L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 5810.
- [17] Azerraf C., Grossman O., Gelman D., *J. Organometal. Chem.*, **2007**, 692, p. 761.
- [18] Casey C.P., Whiteker G.T., Melville M.G., Petrovich L.M., Gavney J.J.A., Powell D.R., *Am. Chem. Soc.*, **1992**, p. 5535.
- [19] van der Veen L.A., Keeven P.H., Schoemaker G.C., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M., Lutz M., Spek A.L., *Organometallics*, **2000**, 19, p. 872.
- [20] van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Dierkes P., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p. 8.
- [21] Ahlers W., Roeper M., Hofmann P., Warth D.C.M., Paciello R., Brevet BASF WO01058589, **2001**.
- [22] Jiménez-Rodríguez C., Roca F.X., Bo C., Benet-Buchholz J., Escudero-Adán E.C., Freixa Z., van Leeuwen P.W.N.M., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 268.
- [23] Poorters L., Armspach D., Matt D., Toupet L., Choua S., Turek P., *Chemistry, Eur. J.*, **2007**, 13, p. 9448.
- [24] Poorters L., Armspach D., Matt D., Toupet L., Jones P.G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 2663.
- [25] Bowmaker G.A., Effendy, Hanna J.V., Healy P.C., Skelton B.W., White A.H., *Dalton Trans.*, **1993**, p. 1387.
- [26] Engeldinger E., Armspach D., Matt D., Jones P.G., Welter R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 2593.
- [27] Amatore C., Jutand A., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, p. 314.



D. Matt



L. Poorters



M. Lejeune



D. Armspach

Dominique Matt (auteur correspondant)

est directeur de recherche CNRS à l'Université de Strasbourg*.

Laurent Poorters est chercheur contractuel à l'Université de Sydney (University of New South Wales, Sidney, Australia).

Manuel Lejeune est post-doctorant à l'Université de Genève (Suisse).

Dominique Armspach est professeur de chimie à l'Université de Strasbourg*.

* Laboratoire de chimie inorganique moléculaire et catalyse, Université de Strasbourg, Institut de Chimie UMR 7177, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.

Courriel : dmatt@chimie.u-strasbg.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !