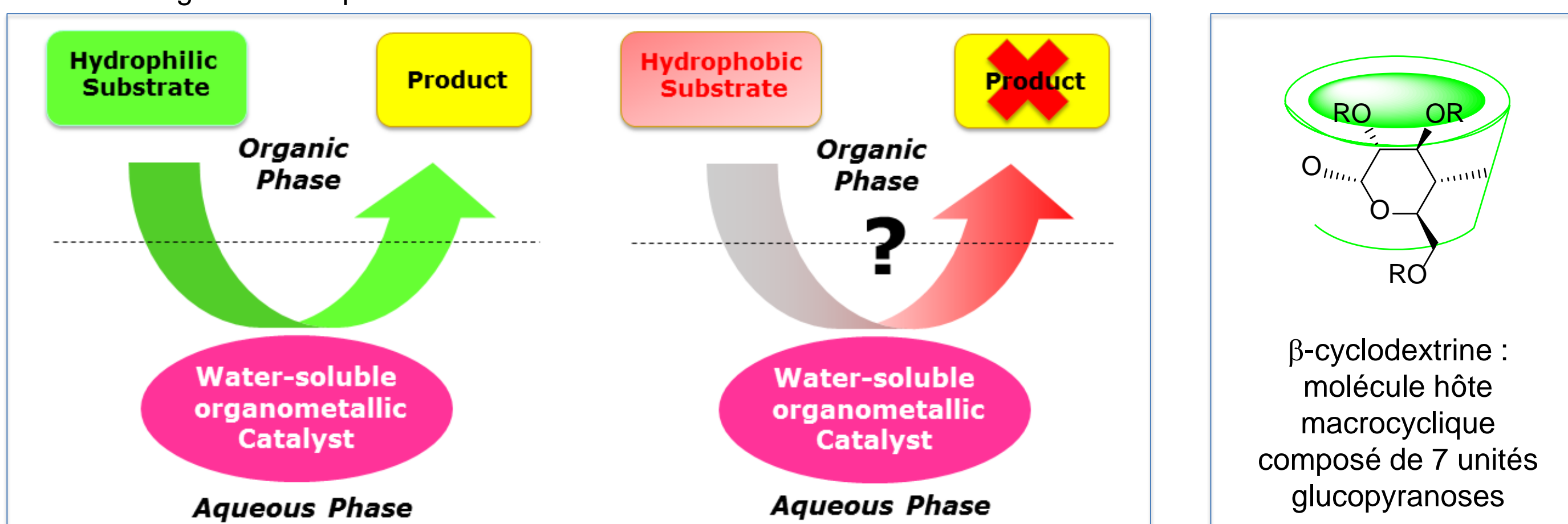


Coordinateur : Didier ASTRUC (LCOO, Bordeaux)
Partenaires : Eric MONFLIER (UCCS Artois, Lens)
Catherine PINEL (IRCELYON, Lyon)

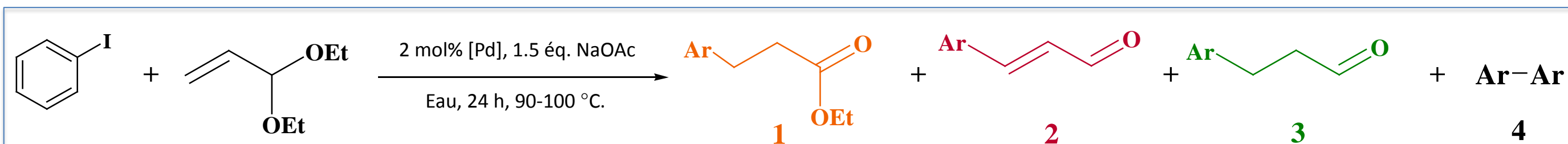
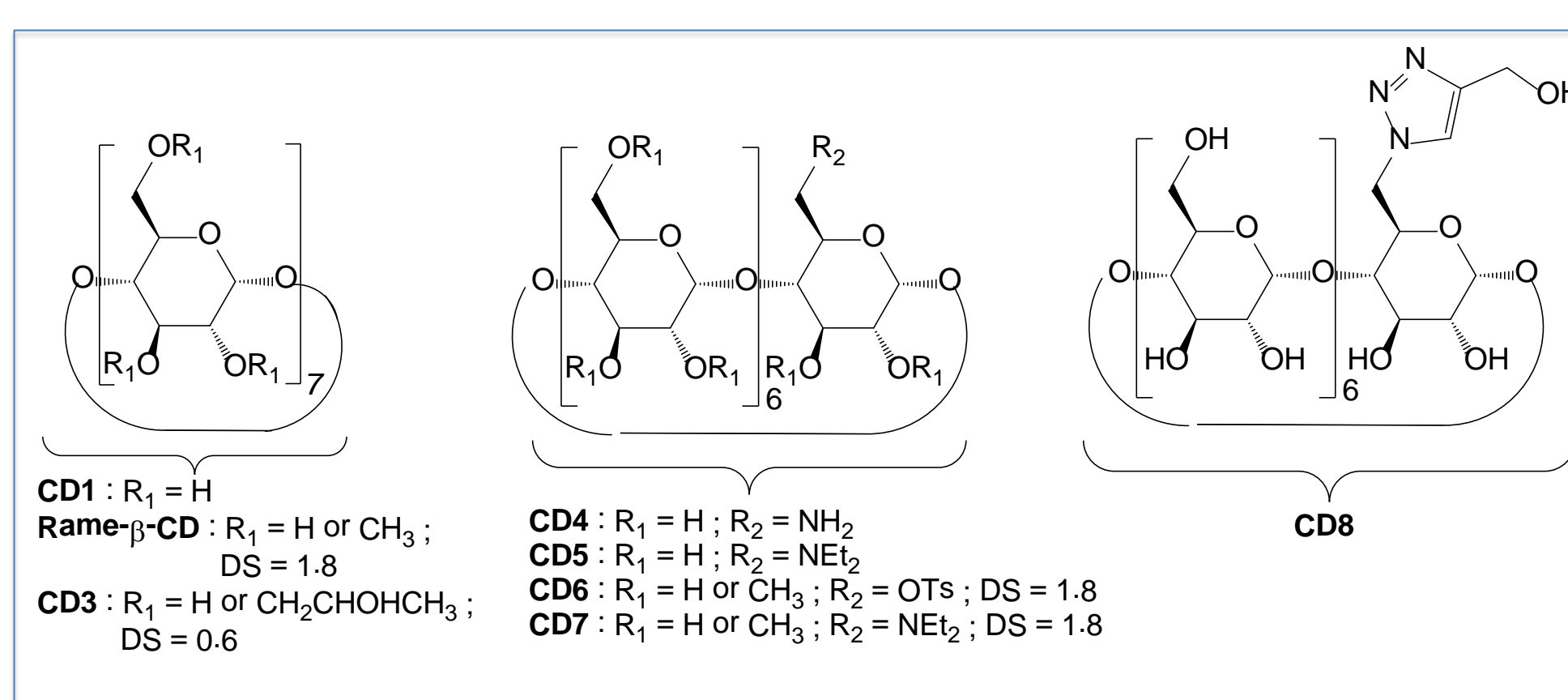
Objectifs

Dans un contexte écologique où l'élaboration alternative de procédés catalytiques respectueux de l'environnement devient chaque jour plus indispensable, nous avons voulu définir les contours de ce que pourrait être un système catalytique utilisant les β-cyclodextrines (β-CDs) comme hôte pour permettre la reconnaissance moléculaire et la transformation de substrats organiques dans l'eau. Trois récepteurs de CDs susceptibles de pouvoir interagir avec ces substrats hydrophobes ont été considérés dans cette étude, des CDs modifiées, des dimères et des trimères de CDs. Nous détaillons ci-dessous les résultats obtenus en phase aqueuse avec chacun de ces récepteurs dans des réactions organométalliques modèles.

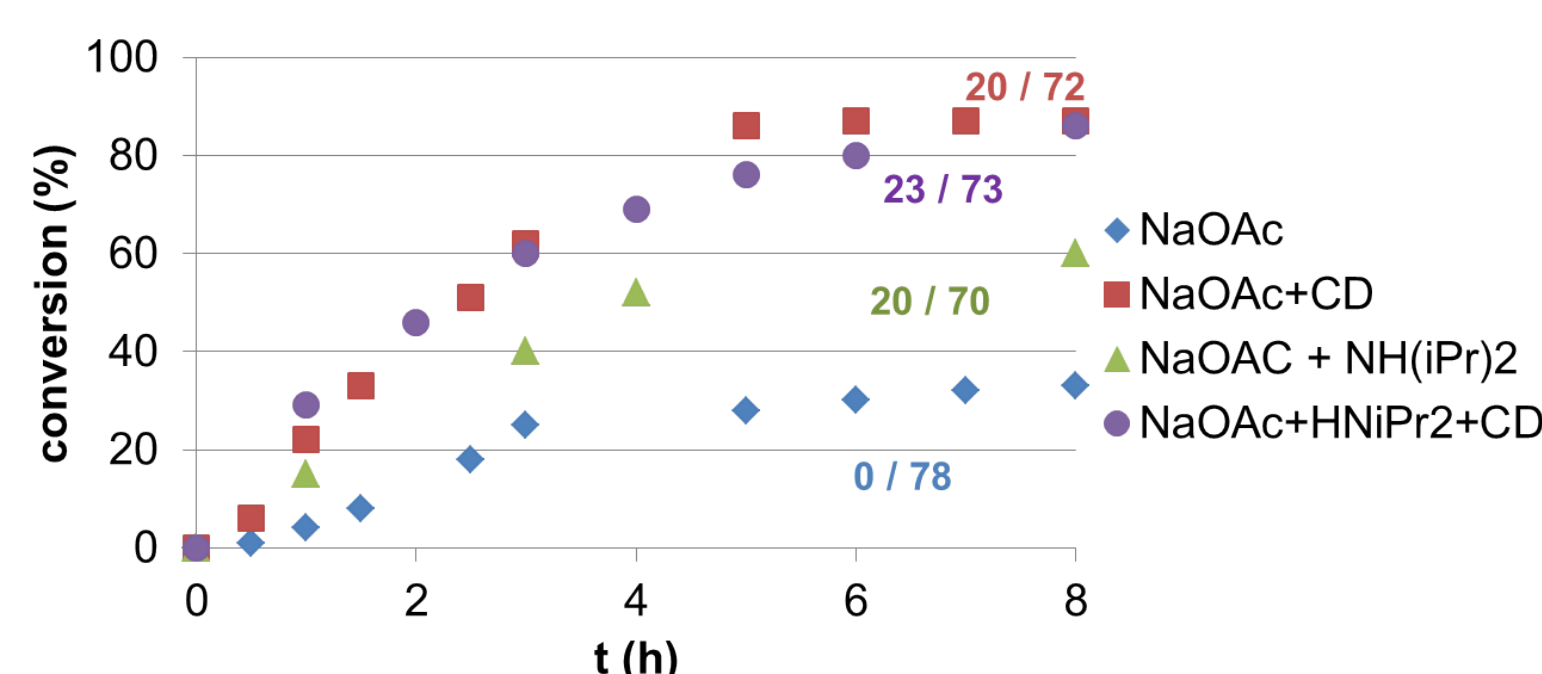
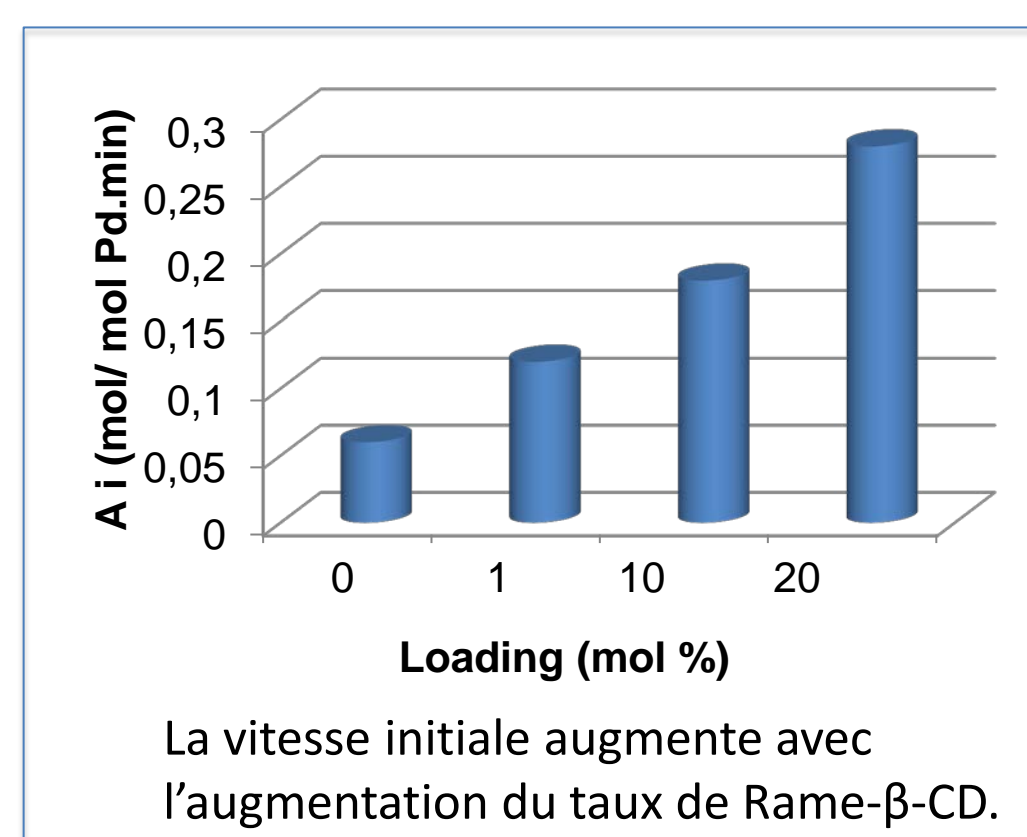


Cyclodextrines Modifiées

De nombreuses β-CDs modifiées ont été synthétisées et évaluées comme additifs pour la reconnaissance moléculaire de substrats hydrophobes, en particulier dans une réaction d'arylation du diéthyle acétal de l'acroléine catalysée au palladium (réaction de Heck). La présence de CDs modifiées impacte positivement à la fois l'activité du système catalytique et modifie également la sélectivité.

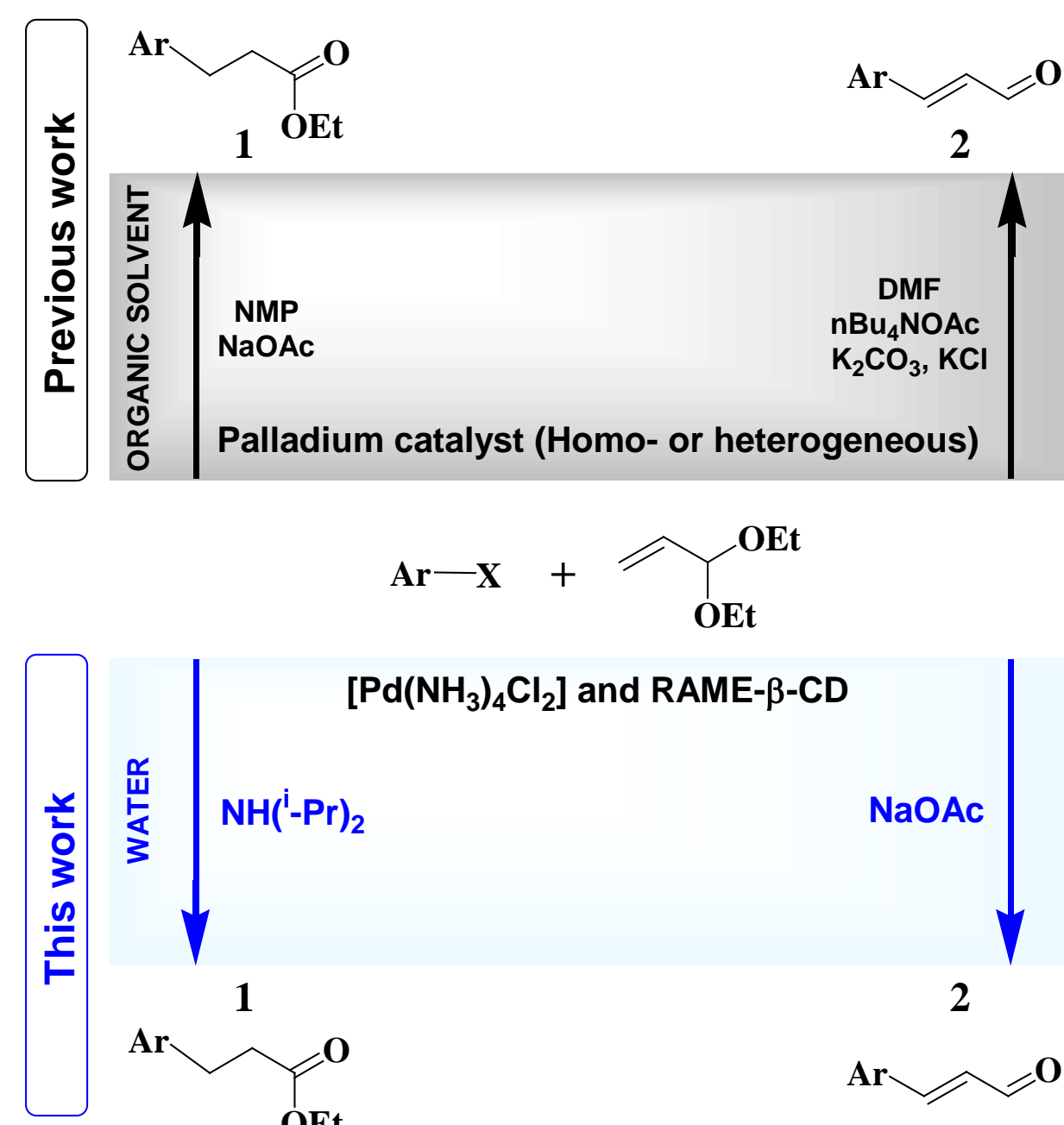


Entries	Additive	Conversion (%) ^[a]	Selectivities (%) ^[a] 1 / 2 / 3 / 4
1	-	33	0 / 78 / 22 / 0
2	CD1	68	7 / 65 / 23 / 5
3	Rame-β-CD	86 (59)	6 / 78 / 9 / 7
4	CD8	52	14 / 60 / 26 / 0
5	CD7	96	25 / 52 / 11 / 10
6	CD5	97	18 / 82 / 0 / 0
7	CD4	39	16 / 54 / 30 / 0
8	CD3	100	12 / 75 / 13 / 0
9	Rame-α-CD	22	9 / 76 / 13 / 2
10	Rame-γ-CD	24	12 / 75 / 13 / 0



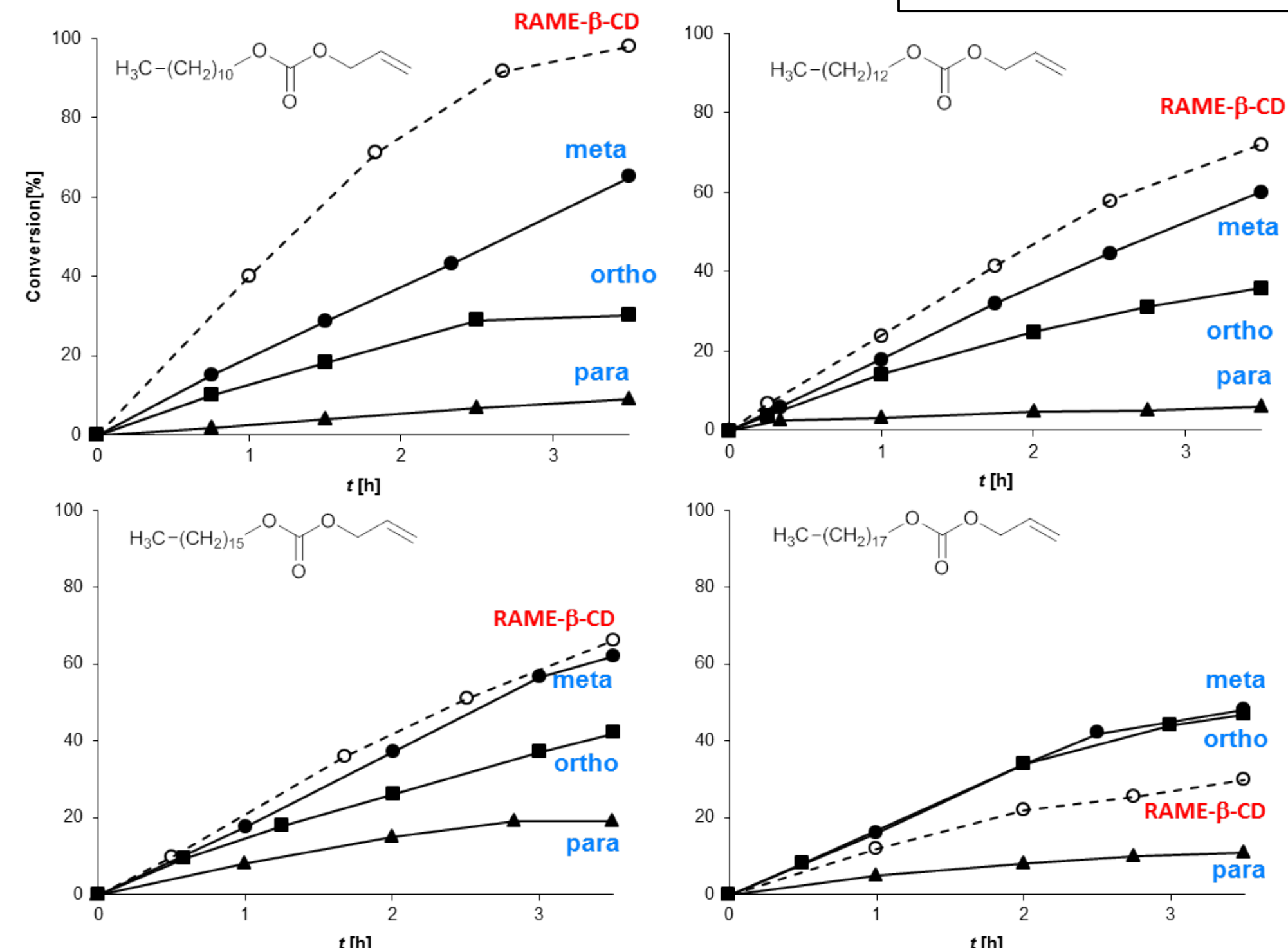
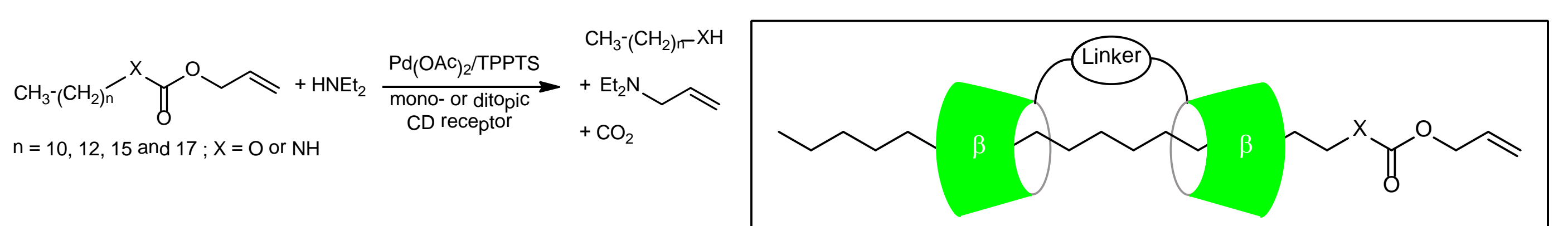
Le choix de la base est crucial pour orienter la sélectivité de la réaction. Ainsi, l'utilisation de la diisopropylamine et de l'acétate de sodium permet d'atteindre respectivement l'ester 1 et la cétone conjuguée 2 majoritairement.

Il a du plus été noté une augmentation de la stabilité du catalyseur en phase homogène lorsque la RAME-β-CD est utilisé comme additif.



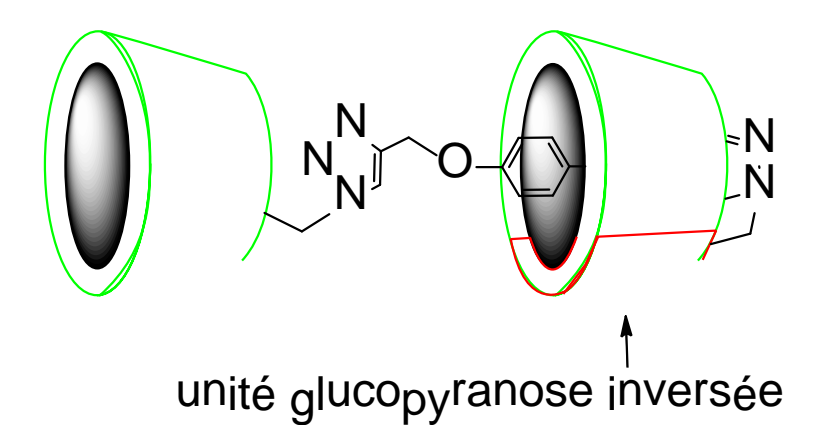
Dimères de Cyclodextrines

Des dimères de CDs ont été synthétisés par couplage azoture-alcyne catalysée au cuivre. Ces dimères ont montré des capacités de reconnaissance moléculaire vis-à-vis de substrats hydrophobes possédant de longues chaînes alkyles. Ce phénomène de reconnaissance a été mis à profit pour améliorer les performances catalytiques de réactions organométalliques visant à transformer ces substrats hydrophobes en phase aqueuse.



Sur une réaction modèle (clivage allylique de carbonates ou d'uréthanes, réaction de Tsuji-Trost), nous avons démontré la meilleure capacité des dimères de CDs à favoriser la réaction pallado-catalysée par rapport à des CDs modifiées telle que la RAME-β-CD (*Adv. Synth. Catal.* 2010, 352, 1467-1475).

Toutefois, les performances catalytiques sont fortement influencées par la nature de l'espaceur reliant les deux CDs.



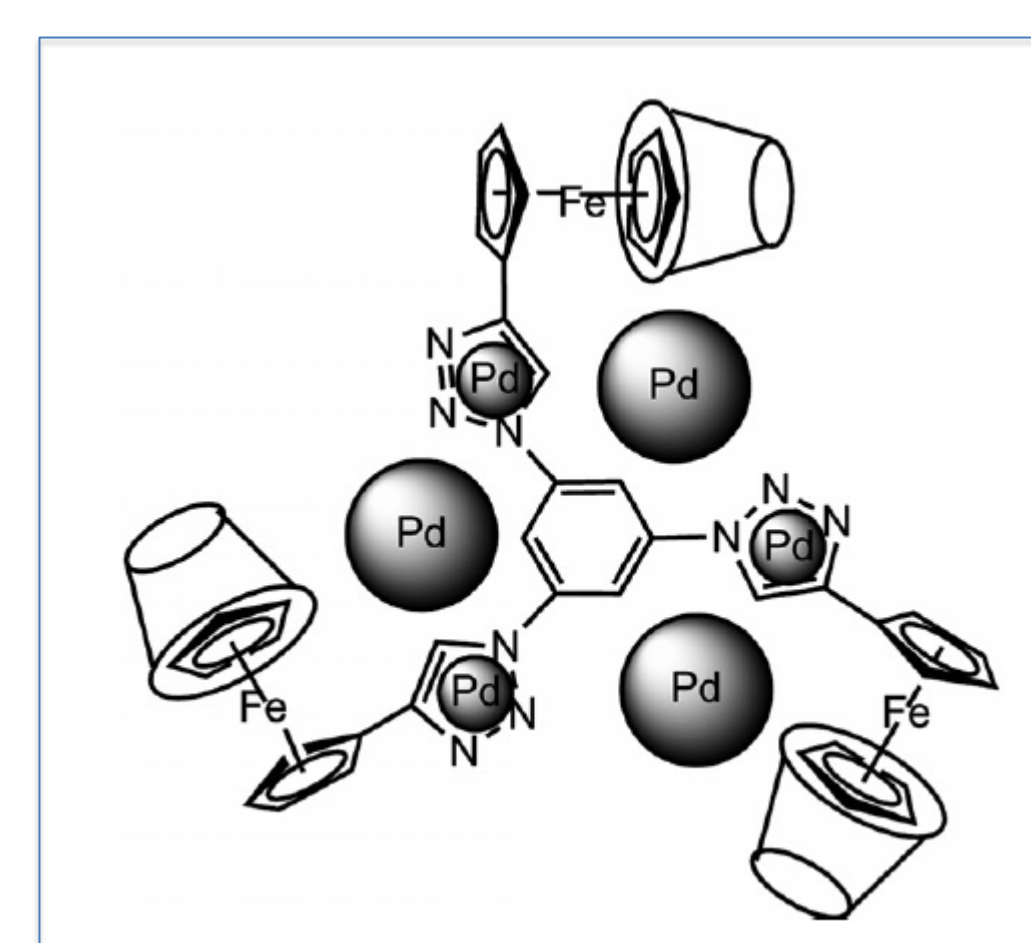
Nous avons alors cherché à comprendre le comportement en phase aqueuse des dimères de CDs. Une analyse RMN approfondie a permis de démontrer que certains de ces dimères subissaient un phénomène de basculement (rotation de 360°) d'une unité glucopyranose d'une des deux CDs conduisant à une inclusion de l'espaceur dans la cavité de cette CD inversée (*Chem. Eur. J.* 2011, 17, 3949-3955).

Ce phénomène, rarement observé sur les CDs, illustre à la fois la richesse et la complexité de ces objets moléculaires. Alors que l'isomère *para* présente 100% de forme dissymétrique (une CD non-inversée + une CD inversée), les isomères *meta* et *ortho* présentent quant à eux un mélange de formes symétriques et dissymétriques (15/85 et 79/21 respectivement).

L'obstruction partielle ou totale des cavités de ces dimères de CD permet ainsi de mieux appréhender les résultats catalytiques dans la mesure où la reconnaissance moléculaire du substrat est fortement dépendante de la structure du dimère de CD utilisé.

Trimères de Cyclodextrines

Des adduits de tris(4-ferrocényl-1,2,3-triazolyméthyl)arène-β-CD ont été utilisés pour stabiliser des nanoparticules de Pd(0) (PdNPs) dont les performances catalytiques ont été évaluées dans des réactions de couplage C-C dans EtOH/H₂O entre 25 et 80 °C. Dans des réactions de Miyaura-Suzuki et Heck avec des iodoarènes comme substrats, des TON allant jusqu'à 19000 ont été mesurés avec uniquement 10 ppm de Pd(0). Ces résultats démontrent la nécessité d'encapsuler les PdNPs dans une structure cœur hydrophobe/surface hydrophile afin de convertir efficacement des substrats hydrophobes en milieu polaire (*Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2950-2958).



Haloarène ^[a]	Arylboronic acid	Entry	c(Pd) (mol/L)	% Pd ^[b]	T (°C)	t (h)	Yield ^[d] (%)	TON
Ph-I	Ph-B(OH) ₂	1	1.4 × 10 ⁻⁴	1	25	24	99	99
		2	1.4 × 10 ⁻⁴	0.1	25	24	99	990
		3	2.8 × 10 ⁻⁵	0.01	25	48	98	9800
		4	0.7 × 10 ⁻⁵	0.001	25	72	19	19000
Ph-I	Ph-B(OH) ₂	5	2.8 × 10 ⁻⁵	0.01	25	48	96	9600
		6	2.8 × 10 ⁻⁵	0.01	25	48	93	9300
		7	1.4 × 10 ⁻⁴	0.1	25	24	91	910
MeO-Ph-I	Ph-B(OH) ₂	8	1.4 × 10 ⁻⁴	1	25	24	99.7	99.7
		9	1.4 × 10 ⁻⁴	1	25	24	95	95
MeO-Ph-I	Ph-B(OH) ₂	10	1.4 × 10 ⁻⁴	1	25	24	99	99
		11	1.4 × 10 ⁻⁴	1	25	24	99	99
Ph-Br	Ph-B(OH) ₂	12	4.63 × 10 ⁻⁴	2	25	72	100 ^d	50

[a] In the case of iodoarène substrates, the mol ratio was $n_{\text{RAME-}\beta\text{-CD}}/n_{\text{Pd}}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 1:1:5.2$. In the case of bromoarène substrates, the mol ratio was $n_{\text{RAME-}\beta\text{-CD}}/n_{\text{Pd}}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 1:3:6$. The reaction was carried out in EtOH/H₂O (1:1). [b] Mol ratio of Pd per haloarène. [c] GC yield. [d] The result obtained with a mol ratio of Pd/CD = 2. All the other results were obtained with a mol ratio of Pd/CD = 1.

Conclusion

A travers diverses réactions organométalliques en milieu aqueux, nous avons démontré que des additifs à base de β-CDs pouvait avantageusement améliorer les performances catalytiques tant d'un point de vue de l'activité que de la sélectivité.

CONTACT :

Prof. Didier Astruc, Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Université de Bordeaux 1.
d.astruc@lcoo.u-bordeaux1.fr