

Journal of Organometallic Chemistry, 114 (1976) 225—232
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CATALYSE ASYMETRIQUE ET STRUCTURE DU COMPLEXE IrCOD((+)-diop)Cl

S. BRUNIE *, J. MAZAN,

Laboratoire de Physique, Centre Pharmaceutique, Université de Paris-Sud, 92-Chatenay-Malabry (France)

N. LANGLOIS et H.B. KAGAN *

Laboratoire de Synthèse Asymétrique, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., E.R.A. No. 070559, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405-Orsay (France)

(Reçu le 25 janvier 1976)

Summary

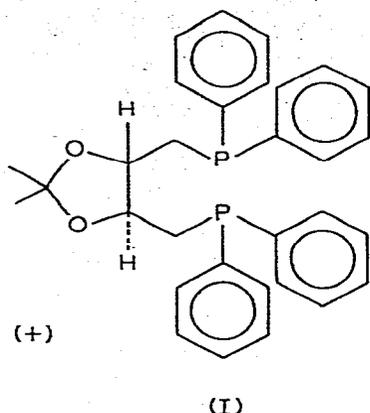
The structure of IrCOD((+)-diop)Cl was determined by X-ray analysis. The complex is a distorted trigonal bipyramid in which diop(isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenyl phosphino)butane) behaves as an apical-equatorial bidentate ligand. The general features of the chelated diop are given. The origin of asymmetric induction in reductions catalysed by Rh/diop systems is discussed, in relation to the structure of IrCOD((+)-diop)Cl.

Résumé

La structure de IrCOD((+)-diop)Cl a été déterminée par analyse radiocristallographique. Le complexe a la géométrie d'une bipyramide trigonale déformée, dans laquelle la diop(isopropylidène dihydroxy-2,3-bis(diphényl phosphino)-1,4-butane) se comporte comme un ligand bidenté apical-équatorial. Les caractéristiques générales de la diop chélatée sont données. L'origine de l'induction asymétrique dans la réduction catalysées par les systèmes Rh/diop est discutée, en prenant la structure de IrCOD((+)-diop)Cl comme complexe modèle.

La catalyse asymétrique est en évolution rapide depuis quelques années grâce à l'utilisation de complexes chiraux de métaux de transition (pour des revues récentes voir réf. 1, 2). Le choix des ligands chiraux nécessaires à la construction du catalyseur reste encore essentiellement empirique. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude structurale de complexes chiraux afin de faciliter la discussion du mécanisme d'induction asymétrique. La diop(I) s'est montrée un ligand chiral particulièrement efficace pour préparer des catalyseurs variés: complexes

du rhodium comme catalyseurs d'hydrogénation [3,4] d'hydrosilylation [5,6], d'hydroformylation [7,8], complexes du nickel ou du palladium dans des réactions d'hydrocarboxylation [9] ou d'alcoylation [10-12]. Il nous est apparu



intéressant d'étudier la structure de complexes divers ayant la diop I comme ligand, nous rapportons ici nos résultats concernant le premier cas d'élucidation de la structure d'un complexe pentacoordonné de la diop. La structure de ce complexe IrCOD((+)-diop)Cl II sera comparée à celle récemment publiée [14] du complexe tétrahédrique NiCl₂diop.

IrCOD((+)-diop)Cl, EtOH (F (dec.) 162-164°C) a été préparé sous argon par agitation du mélange équimoléculaire de [IrCODCl]₂ [13] et de (+)-diop dans l'éthanol absolu à température ambiante. Les paramètres de la maille sont $a = 10.248$, $b = 18.223$, $c = 20.212$ et le groupe d'espace est $P2_12_12_1$. La structure du complexe II est représentée dans la Fig. 1 et quelques distances et angles caractéristiques sont mentionnés dans la Fig. 2.

Les cinq ligands définissent approximativement une bipyramide trigonale, le chlore étant en position équatoriale. L'angle P(2)-Ir-(C=C(1)) est égal à 175°, la droite ainsi formée est pratiquement orthogonale au plan P(1)-Cl-(C=C(2)), ($\angle P(1)-Ir-P(2)$ 92°).

En examinant la Fig. 1 on pouvait toutefois se demander si la géométrie autour de l'iridium ne serait pas également proche de celle d'une pyramide à base carrée. Celle-ci pourrait comporter les deux atomes de phosphore et le milieu des

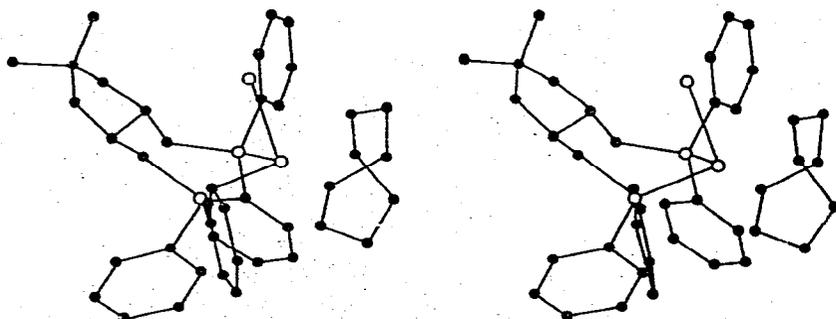


Fig. 1. Structure du complexe IrCOD((+)-diop)Cl (II).

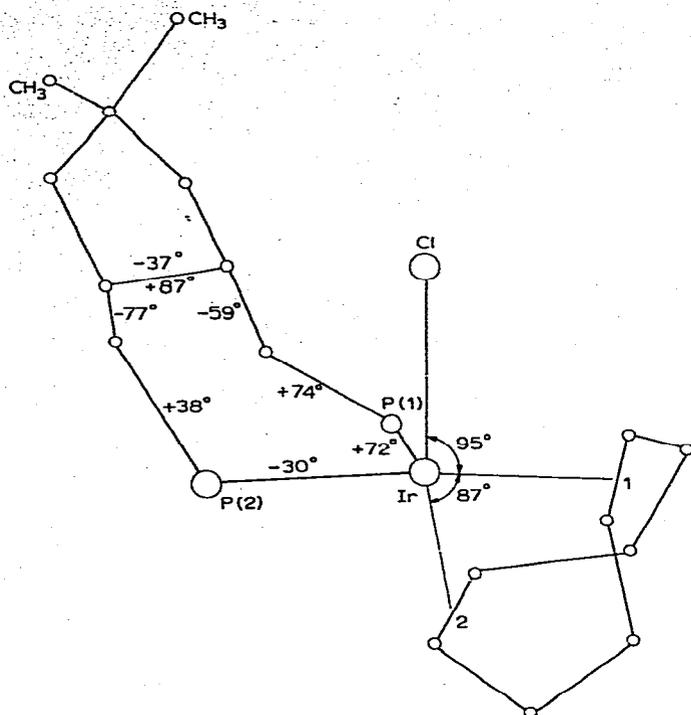


Fig. 2. Distances et angles caractéristiques dans le complexe II. $\angle P(1)-Ir-P(2)$ 92.4° , $\angle P(1)-Ir-Cl$ 98.4° ; $\angle P(2)-Ir-Cl$ 84.4° , $\angle P(1)-Ir-(C=C(1))$ 90.3° , $\angle P(1)-Ir-(C=C(2))$ 147.6° , $\angle Cl-Ir-(C=C(2))$ 113.9° ; $\angle P(2)-Ir-(C=C(1))$ 175.4° , $\angle P(2)-Ir-(C=C(2))$ 88.6° ; $Ir-Cl$ 2.599 \AA , $Ir-P(1)$ 2.339 \AA , $Ir-P(2)$ 2.327 \AA , $Ir-(C=C(1))$ 2.152 \AA , $Ir-(C=C(2))$ 2.100 \AA .

doubles liaisons dans le plan de base. Nous avons utilisé une méthode décrite par Muetterties [15], pour définir la géométrie idéalisée de notre complexe. Nous avons calculé tous les angles entre normales aux faces du polyèdre $P(1)P(2)Cl(C=C(1))(C=C(2))$ dont nous cherchons à définir la géométrie. Nous avons considéré les trois angles dièdres δ' les plus faibles et groupés à part les autres angles dièdres δ . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1, avec les valeurs δ' et δ de la bipyramide trigonale idéale et de la pyramide tétragonale idéale de complexes ML_5 calculées par Muetterties [15]. Cet auteur fait remarquer que la forme du polyèdre est essentiellement déterminée par les angles δ' .

Les longueurs iridium—ligand sont voisines (valeur moyenne 2.35 ± 0.25 dans $IrCODdiopCl$) autorisant les comparaisons du Tableau 1. Il est clair que II a une

TABLEAU 1

ANGLES DIEDRES (DEGRES), CARACTERISTIQUES DE COMPLEXES PENTACOORDONNES

Structure	Angle δ' ($^\circ$)	Angles δ ($^\circ$)
Bipyramide trigonale idéale [13]	53.1, 53.1, 53.1	101.5, 101.5, 101.5 101.5, 101.5, 101.5
Pyramide tétragonale idéale [13]	0.0, 75.7, 75.7	75.7, 75.7, 119.8 119.8, 119.8, 119.8
$IrCODdiopCl$	28, 57, 74	93, 94, 104, 106, 107, 112

structure plus proche de la bipyramide trigonale que de la pyramide tétragonale. Les deux noyaux benzéniques liés aux atomes de phosphore P(1) et P(2) sont approximativement orthogonaux l'un à l'autre (angles de 47° et 87°). Le cycle acétonide donne un bon plan moyen comme dans NiCl_2diop [14]. Toutefois, il possède un angle dièdre de jonction de 37° , il ne peut donc en fait être considéré comme parfaitement plan. L'angle dièdre de jonction dans le cycle de chelation est très important, de l'ordre de 87° . Cette torsion impose comme cela avait été postulé [3] une conformation particulière au cycle heptagonal qui sera discuté plus loin. Il est intéressant de noter que les atomes P(1) et P(2) de la diop ne sont plus équivalents dans le complexe. Cette non équivalence est évidente si on se rappelle que P(1) est situé en position équatoriale et P(2) en position apicale. De même une des doubles liaisons de COD est équatoriale, l'autre est apicale.

Nous avons calculé les distances minima entre chacune de ces doubles liaisons et les hydrogènes portés par les phényles, de façon à voir quelle est la double liaison la moins encombrée. Le calcul montre que la double liaison "équatoriale" *cis* par rapport à P(2) est la plus proche des noyaux aromatiques (distance de 2.48 Å entre l'hydrogène *ortho* de Ph(2) et un des hydrogènes voisins de la double liaison équatoriale (C=C(2)) du cyclooctadiène).

Conformation de la diop

La conformation de la diop est très particulière, elle doit tenir compte de deux exigences: un angle P(1)—Ir—P(2) voisin de 90° à cause de la structure bipyramide trigonale et un fort angle dièdre dans le cycle heptagonal de chelation à cause d'une jonction *trans* avec un noyau pentagonal. Les angles dièdres du cycle de chelation sont indiqués dans la Fig. 2.

Il est intéressant de comparer la conformation de la diop dans notre complexe et dans NiCl_2diop [14]. L'allure générale de la conformation apparaît similaire bien que l'angle P(1)—Ir—P(2) (92.45°) soit beaucoup plus faible que l'angle P(1)—Ni—P(2) (130°). En particulier (Fig. 3), les liaisons C(1)(Ph(1))—P(1)—Ir—P(2)—C(2)(Ph(2)) forment une conformation approximativement tout-*trans* comme dans NiCl_2diop . Les deux noyaux Ph(1) et Ph(2) sont inclinés sur ce plan de 86 et 38° respectivement (contre 52 et 11° dans NiCl_2diop). Les inclinaisons des noyaux Ph(1)' et Ph(2)' par rapport au plan précédent sont respectivement 53 et 50° (contre 36 et 41° dans NiCl_2diop).

La bonne analogie de conformation de la diop dans deux complexes de degrés de coordination différents laisse l'espoir d'utiliser les données précédentes dans la réduction ou l'hydrosilylation asymétrique avec des complexes du rhodium. Par exemple, l'hydrosilylation asymétrique d'une cétone en présence d'un complexe Rh/diop fait intervenir un intermédiaire HRhClSi -diop pentacoordiné. La structure de celui-ci a été postulée avec la diop diéquatoriale [16]. Nos résultats montrent qu'il est vraisemblable que la diop est en position apicale-équatoriale.

Induction asymétrique dans la catalyse par des complexes Rh/diop

Le mécanisme de la synthèse d'oléfines catalysée par $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ a été étudié en détail, en particulier par voie cinétique [17—19]. Tous les détails mécanistiques ne sont pas encore éclaircis, notamment dans les dernières étapes du cycle catalytique qui sont celles où risqué de s'exercer l'induction asymétrique.

Si on considère une oléfine prochirale $\overset{\text{a}}{\text{b}}>\text{C}=\text{CH}_2$ on peut écrire le mécanisme

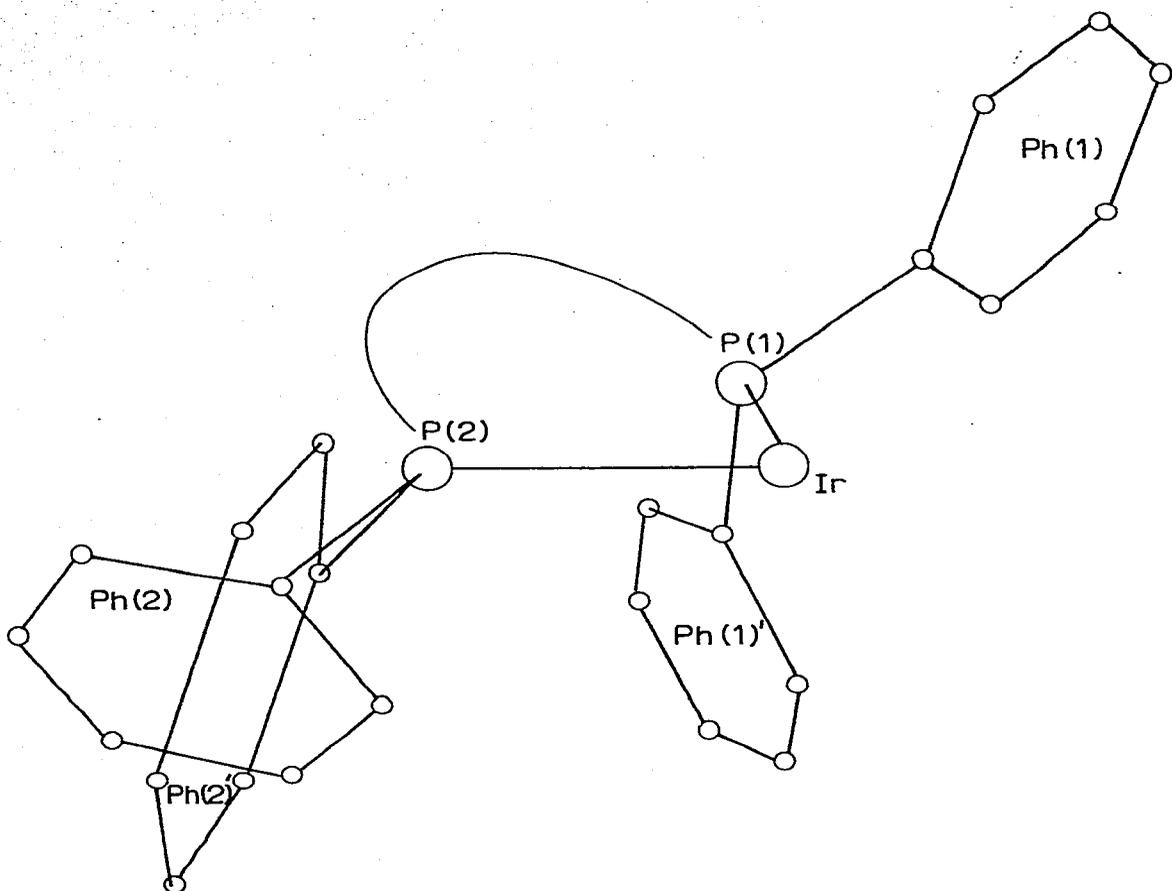


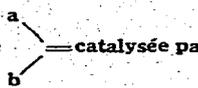
Fig. 3. Orientation des noyaux aromatiques dans IrCODCl-diop.

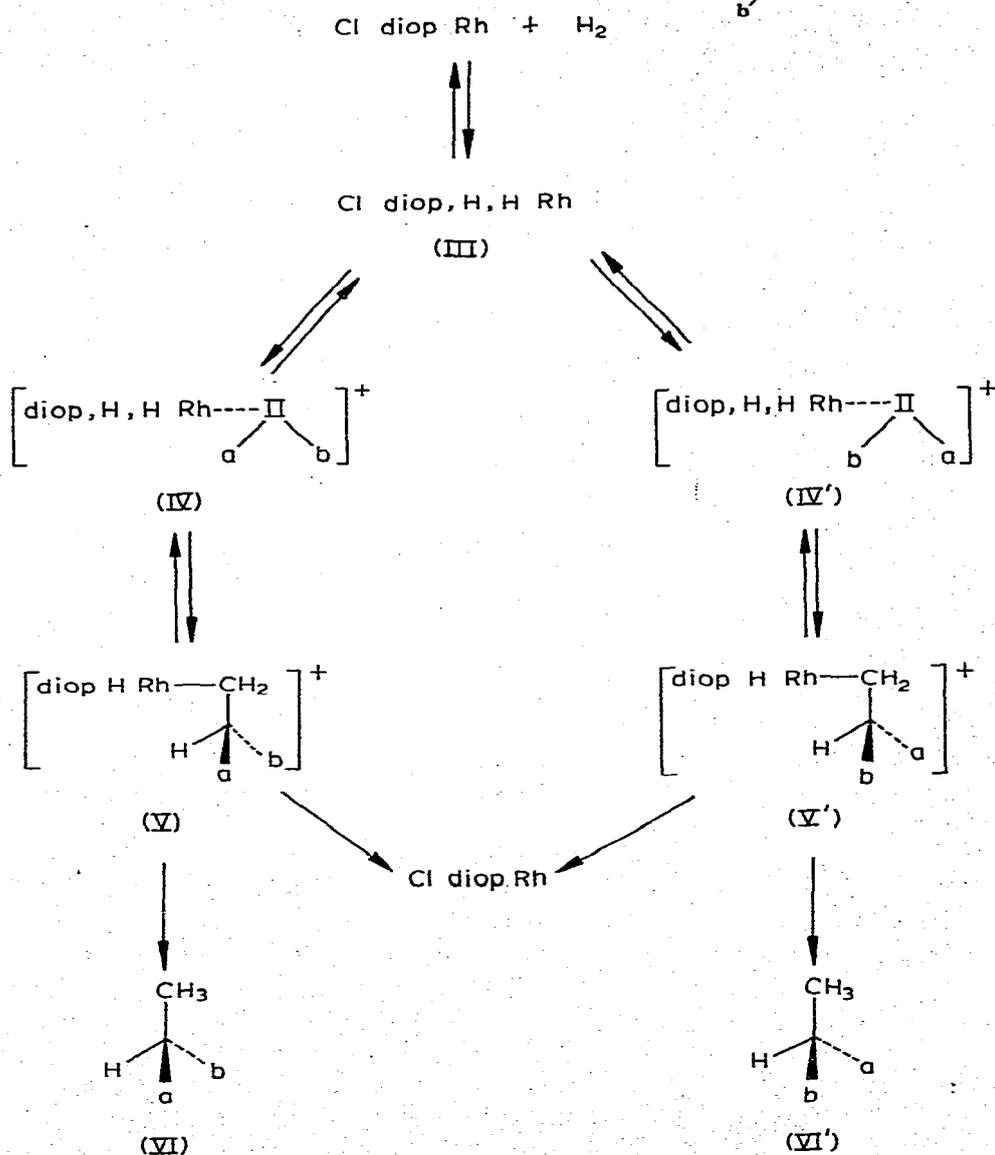
simplifié du Schéma 1. Nous avons écrit les complexes sous leur forme cationique. Nous avons vérifié en effet que la catalyse asymétrique en prenant RhCl-diop ou [COD-diop-Rh]⁺ClO₄⁻ conduisait à des résultats sensiblement voisins en ce qui concerne la synthèse asymétrique de la *N*-acétyl phénylalanine à partir de l'acide α-acétamido cinnamique [20].

Dans ces conditions, on voit que le complexe hydrido III pentacoordiné réagit avec l'oléfine prochirale en donnant les deux complexes hexacoordonnés diastéréoisomères IV et IV'. Ceux-ci vont évoluer pour conduire aux deux antipodes VI et VI'. L'absence de données cinétiques concernant les vitesses relatives des divers équilibres du Schéma 1 nous empêche de définir avec exactitude le stade où s'exerce l'induction asymétrique due au catalyseur chiral. Nous admettons comme hypothèse raisonnable que les stabilités relatives de IV et IV' jouent un rôle important. Nous avons donc à comparer deux structures hexacoordonnées octaédriques, où les deux hydrogènes sont en position relative *cis* (comme dans les complexes hydrido) de même que les deux phosphores. Le complexe pré-curseur III est une bipyramide trigonale pour laquelle nous pouvons supposer une structure analogue à celle de IrCODCl-diop où les deux doubles liaisons seraient remplacées par deux atomes d'hydrogène. Il est intéressant de noter que

l'iridium de IrCODCl-diop est un atome asymétrique. Il est très vraisemblable que l'addition oxydante d'hydrogène qui conduit à III s'accompagne d'une synthèse asymétrique au niveau de l'atome de rhodium qui devient chiral. La structure de la Fig. 1 montre la configuration absolue induite par la (+)-diop au niveau de l'atome d'iridium. Cette information devrait permettre de postuler la stéréochimie du complexe III.

L'oléfine a alors deux modes de complexation IV et IV' à sa disposition, le choix sera fonction des interactions stériques avec les ligands voisins. Il est vraisemblable [21] que la stéréosélectivité finale ne dépend pas de la dernière étape du schéma cinétique (Schéma 1) mais est étroitement reliée aux stabilités relatives des

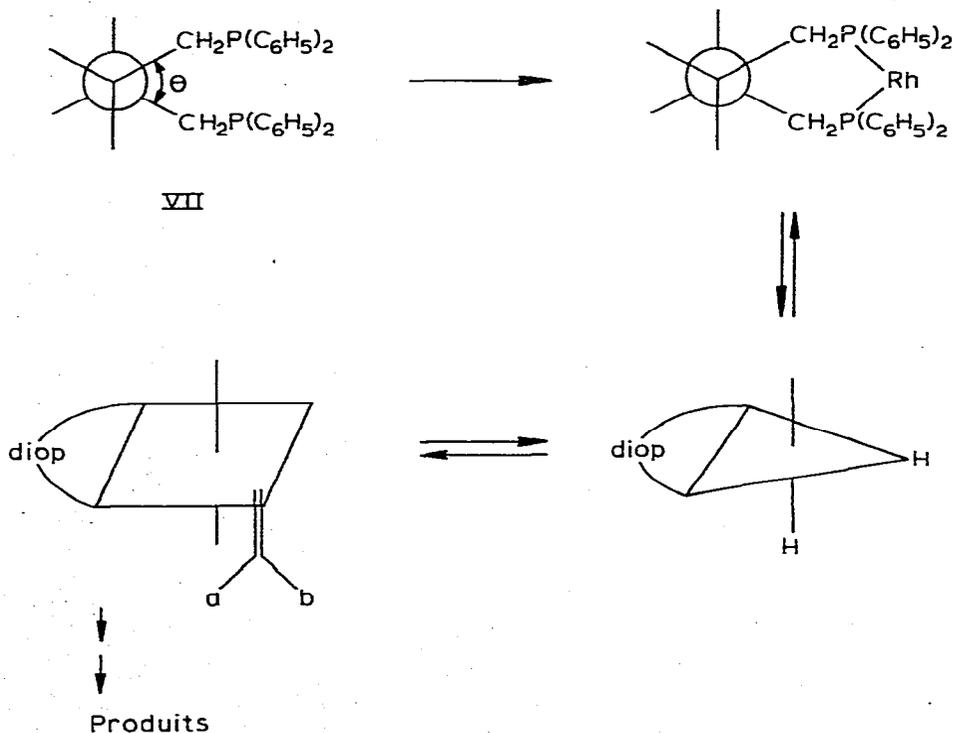
SCHEMA 1; Quelques étapes de la réduction d'une oléfine prochirale  catalysée par RhdiopCl.



complexes IV et IV' et aux constantes de vitesse des réactions $IV \rightarrow V$ et $IV' \rightarrow V'$. L'évaluation des stabilités relatives de IV et IV' peut se faire sur les modèles moléculaires qui auront été construits en utilisant les données radiocristallographiques de complexes pris comme modèles.

Nos résultats concernant la structure de IrCOD-diop-Cl, complexe penta-coordonné, sont sans doute utilisables pour discuter des intermédiaires cationiques pentacoordonnés [Rh-diop, H, H, olef.]⁺ qui interviennent certainement si le contre ion est ClO₄⁻. Nous ne rentrerons pas dans le détail d'une telle discussion, qui reste prématurée *. Il est en effet souhaitable d'isoler et d'étudier la structure de complexes variés du rhodium coordonnés à la diop afin de mieux cerner les caractéristiques structurales de celle-ci quand elle joue le rôle de ligand bidenté. Toutefois, nous pouvons, dès maintenant, grâce à l'examen de la structure du complexe II, proposer une explication de la grande efficacité de la diop en catalyse asymétrique malgré l'éloignement entre les centres asymétriques de la diop et l'oléfine prochirale que est à réduire. Il apparaît nécessaire d'avoir un angle important de torsion entre les deux chaînes substituées par des atomes de phosphore (VII. Schéma 2). Cette structure chirale est à la base d'une chiralité conformationnelle pour le cycle de chelation. Le complexe de rhodium s'organise de plus de façon à ce que l'atome de rhodium, qui devient asymétri-

SCHEMA 2. Induction asymétrique introduite par la diop.



* Signalons une tentative récente [22] de prévision de la stéréochimie des réductions asymétriques par RhCl-diop. Des complexes octaédriques neutres sont pris en compte, la conformation de la diop étant déduite de l'examen de modèles moléculaires. Le domaine de validité du modèle proposé reste à établir.

que, ait une configuration compatible avec celle du cycle de chélation. Dans un dernier stade, qui permet d'aboutir au complexes diastéréoisomères IV et IV', l'oléfine prochirale se complexé préférentiellement par l'une de ses faces. Le choix sera dicté par le souci de minimiser les interactions qui s'exercent entre l'atome de rhodium asymétrique et les substituants placés sur la double liaison.

Enfin le transfert d'hydrogène conduit à V et V'. La suite de relais mentionnée dans le Schéma 2 explique le rôle des carbones asymétriques de la diop. Si l'hypothèse avancée est exacte c'est l'angle dièdre θ de VII qui est un élément essentiel de l'induction asymétrique. Des diphosphines chirales où la structure de la diop a été profondément modifiée ont été synthétisées récemment [4]. Des inductions asymétriques élevées ont été observées quand la structure partielle représentée dans VII est conservée.

La radiocristallographie de complexes contenant la diop et ses analogues devraient être un moyen d'étude et d'interprétation des inductions asymétriques observées.

Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son aide financière.

Bibliographie

- 1 B. Bogdanovic, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **12** (1973) 954.
- 2 J.W. Scott et D. Valentine, *Science*, **184** (1974) 943.
- 3 H.B. Kagan et T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 6429.
- 4 T.P. Dang, J.C. Poulin et H.B. Kagan, *J. Organometal. Chem.*, **91** (1975) 105.
- 5 W. Dumont, J.C. Poulin, T.P. Dang et H.B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8295.
- 6 H.B. Kagan, N. Langlois et T.P. Dang, *J. Organometal. Chem.*, **91** (1975) 353.
- 7 R. Stern, A. Hirschauer et L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3243.
- 8 C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi et P. Pino, *Chimia*, **27** (1973) 215; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **12** (1973) 669.
- 9 C. Botteghi, G. Consiglio et P. Pino, *Chimia*, **27** (1973) 477.
- 10 G. Consiglio et C. Botteghi, *Helv. Chim. Acta*, **56** (1973) 460.
- 11 Y. Kiso, K. Tamao, N. Miyake, K. Yamamoto et M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3.
- 12 B.M. Trost et T.J. Dietsche, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8200.
- 13 (a) G. Winkhaus et H. Singer, *Ber.*, **99** (1966) 3610; (b) G. Pannetier, R. Bonnaire et P. Fougeroux, *J. Less Common Metals*, **21** (1970) 437.
- 14 V. Gramlich et C. Salomon, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) C61.
- 15 E.L. Muetterties et L.J. Guggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1748.
- 16 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 19.
- 17 Y. Demortier et J. De Aguirre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1614.
- 18 J. Halpern et C.S. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 629.
- 19 C.A. Tolman, P.Z. Meakin, D.L. Lindner et J.P. Jesson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2762.
- 20 D. Sinou et H.B. Kagan, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 21 G. Gelbard, H.B. Kagan et R. Stern, *Tetrahedron*, **32** (1976) 233.
- 22 R. Glaser, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2127.