

Université Louis PASTEUR

**THESE**

Présentée à l'UFR de Chimie  
pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg**

Par

**Manuel LEJEUNE**

**CALIX[4]ARÈNES P(III)-FONCTIONNALISÉS:  
COMPLEXATION, PROPRIÉTÉS DYNAMIQUES  
ET CATALYSE.**

Soutenue le jeudi 9 février 2006 devant la commission d'examen:

Pascal LE FLOCH	Directeur de recherche au CNRS (Ecole Polytechnique, Palaiseau).	
Roger SPITZ	Directeur de recherche au CNRS (LCPP, Villeurbanne).	
Alain DEDIEU	Professeur à l'Université Louis PASTEUR, Strasbourg.	
Catherine JEUNESSE*	Maître de conférences à l'Université Robert Schuman, Strasbourg.	
Pierre LUTZ	Directeur de recherche au CNRS (ICS, Strasbourg).	<b>Directeur de thèse</b>
Dominique MATT	Directeur de recherche au CNRS (ULP, Strasbourg).	<b>Directeur de thèse</b>

Institut Charles SADRON, UPR 22 CNRS  
Laboratoire de Chimie Moléculaire, LC 3-CNRS

\* membre invité



***A mes parents,***

***A mon frère Nicolas.***



**"Catalysis is perhaps the word which best describes the spirit of chemistry:  
the miracle of consumption and regeneration !"**

R. Hoffmann in *The Same and Not The Same*



# Remerciements

Les travaux décrits dans cette thèse sont le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire (LCIM) et l'Institut Charles Sadron (ICS).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Dominique Matt pour la confiance qu'il m'a accordée en m'acceptant au sein de son groupe. Sa disponibilité, son enthousiasme et sa rigueur scientifique ont été d'une aide considérable. Il a toujours su m'écouter et surtout guider ma réflexion. Je remercie également Pierre Lutz de m'avoir accueilli dans son équipe au sein de l'ICS et de m'avoir donné les moyens de mener à bien mes travaux en catalyse. Je les remercie surtout de m'avoir toujours laissé une très grande liberté dans mon travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont témoigné Messieurs Pascal Le Floch, Roger Spitz et Alain Dedieu en acceptant de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse.

Je remercie tous les membres permanents des deux laboratoires, en commençant, sans hésitation, par Catherine Jeunesse qui par sa gentillesse et son expérience dans la chimie des calixarènes m'a beaucoup apportée. Dominique Armspach pour m'avoir fait profiter, non seulement de ses qualités humaines mais également scientifiques notamment en chimie organique. Une mention particulière à David Sémeril pour son aide en catalyse. Enfin je tiens ici également à remercier chaleureusement Frédéric Péruch.

Je ne manquerai pas d'exprimer ma reconnaissance aux différents membres, stagiaires et professeurs invités que j'ai eu la joie de côtoyer durant ces années, qui par leurs enthousiasmes et leurs bonnes humeurs ont contribué à l'ambiance joyeuse et conviviale des deux laboratoires: Laurent Poorters, Eric Engeldinger, Luc Eberhardt, Belkacem Benmerad, Alain Louati, Jack Harrowfield, Jörg Glöde, Fadila Balegrone, Pascaline Clair, Stéphane Steyer, Anthony Meredith, Soheila Sameni, Noho Ramialison, Sophie Mourer, Maxime Klinger, Delphine Hatey, Jean-Philippe Lamps, François Isel, Jean-François Lahitte, Julien Fouchet. Je n'oublierai pas toutes ces années passées parmi vous. J'adresse une mention toute particulière à Xavier Salom-Roig (un grand synthétiste) pour m'avoir accueilli, à plusieurs reprises, à Berne et à Montpellier.

Les travaux présentés ici n'auraient pu être menés à bien sans le concours des différents services communs de la Faculté de Chimie et de l'ICS. A ce titre, je voudrais remercier en particulier Alain Rameau, Catherine Foussat et le regretté Roger Meens pour leurs analyses en SEC ainsi que Roland Graff pour ses études en RMN. Je remercie également les cristallographes Louis Ricard (Ecole Polytechnique), Loïc Toupet (Université de Rennes), et André De Cian (Université Louis Pasteur) qui se sont beaucoup investis dans la résolution des structures moléculaires.

Pendant cette thèse, j'ai eu aussi l'opportunité d'enseigner à l'IUT Robert Schuman et à l'IUT Louis Pasteur. Je tiens à remercier particulièrement Catherine Jeunesse, Dominique Armsparch et François Vierling pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me confiant des tâches d'enseignement. A travers eux, j'adresse tous mes remerciements et salutations aux personnels enseignants et administratifs des deux IUT.

Enfin, cette thèse n'aurait peut-être pas vu le jour sans le soutien inconditionnel de mes parents et de mon frère Nicolas. Par ces quelques mots, je tiens à les remercier chaleureusement.



# Sommaire

**Introduction générale.** 1

## Chapitre 1.

**Calix[n]arènes P(III)-fonctionnalisés.**  
**Synthèse, chimie de coordination et catalyse.**  
Revue bibliographique.

<b>1. Introduction.</b>	<b>6</b>
<b>2. Généralités sur les calix[4]arènes.</b>	<b>7</b>
<b>3. Introduction d'atomes de phosphore trivalent au niveau de l'oxygène phénolique (bord inférieur).</b>	<b>9</b>
3.1. Cas des composés où l'atome de phosphore n'est lié qu'à un seul atome d'oxygène.	9
3.2. Pontage par un atome de phosphore (III) de deux unités phénoliques adjacentes.	18
3.3. Formation de phosphites pontants au niveau du bord inférieur de calix[n]arènes.	21
3.4. Introduction de substituants $-\text{CH}_2\text{PPh}_2$ sur les oxygènes phénoliques.	25
3.5. Introduction d'unités $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ sur le bord inférieur de calixarènes.	37
<b>4. Introduction d'atomes de phosphore trivalent au niveau du carbone en para (bord supérieur).</b>	<b>40</b>
4.1. Formation de composés comportant un espaceur entre le carbone $\text{C}_{\text{para}}$ et l'atome P(III).	40
4.2. Formation de composés où un P(III) est directement connecté au $\text{C}_{\text{para}}$ du bord supérieur.	45
<b>5. Conclusion.</b>	<b>50</b>
<b>6. Références.</b>	<b>50</b>

## Chapitre 2.

**Positioning of transition metal centres at the upper rim  
of cone-shaped calix[4]arenes. Filling the basket  
with an organometallic ruthenium unit.**

<b>Résumé.</b>	56
<b>1. Introduction.</b>	59
<b>2. Results and discussion.</b>	60
2.1. Introducing P(III) centres on the upper rim of calix[4]arenes.	60
2.2. Complexation studies.	62
<b>3. Conclusion.</b>	70
<b>4. Experimental section.</b>	71
4.1. General procedures	71
4.2. Synthesis of ligands and complexes.	71
4.3. X-Ray cristallographic data.	84
4.3.1. X-ray crystallographic data of <b>L</b> <sup>3</sup> .	84
4.3.2. X-ray crystallographic data of <b>7</b> .	88
4.3.3. X-ray crystallographic data of <b>12</b> .	92
4.3.4. X-ray crystallographic data of <b>13</b> .	97
<b>5. References.</b>	100

## Chapitre 3.

**Diphosphines with expandable bite angles. Highly active ethylene  
dimerisation catalysts based on upper rim, distally-diphosphinated  
calix[4]arenes.**

<b>Résumé.</b>	103
<b>1. Introduction.</b>	105

<b>2.</b>	<b>Results and discussion.</b>	106
2.1.	Synthesis and dynamics of nickel(II) complexes obtained from <b>L</b> <sup>1</sup> and <b>L</b> <sup>4</sup> .	106
2.2.	Oligomerisation of ethene.	111
<b>3.</b>	<b>Conclusion.</b>	114
<b>4.</b>	<b>Experimental section.</b>	116
4.1.	General procedures	116
4.2.	Synthesis of nickel complexes.	117
4.3.	Catalytic studies.	118
4.4.	X-Ray cristallographic data of <b>1</b> .	120
<b>5.</b>	<b>References.</b>	125

## Chapitre 4.

**Strained diphosphines built upon a calix[4]arene skeleton.  
Synthesis of a highly active norbornene  
polymerisation catalyst.**

	<b>Résumé.</b>	129
<b>1.</b>	<b>Introduction.</b>	130
<b>2.</b>	<b>Results and discussion.</b>	131
2.1.	Molecular structure.	131
2.2.	Polymerisation studies.	132
<b>3.</b>	<b>Conclusion.</b>	138
<b>4.</b>	<b>Experimental section.</b>	139
4.1.	Materials.	139
4.2.	Polymer characterisation.	139
4.3.	Catalytic procedure.	140
4.4.	X-ray crystallographic data of <b>2</b> .	140
<b>5.</b>	<b>References.</b>	143

## Chapitre 5.

### Fast propene dimerisation using upper rim-diphosphinated calix[4]arenes as chelators.

<b>Résumé.</b>	147
<b>1. Introduction.</b>	148
<b>2. Results and discussion.</b>	149
2.1. Molecular structure.	149
2.2. Activity of the catalysts.	151
2.3. Product distribution.	155
<b>3. Conclusion.</b>	157
<b>4. Experimental section.</b>	158
4.1. General procedures.	158
4.2. General procedure for propene dimerisation.	158
4.3. X-ray crystallographic data of <b>1</b> .	159
<b>5. References.</b>	162
<b>Conclusion générale et perspectives.</b>	164

## Abbreviations

Bu <sup>n</sup> Li (or <i>n</i> -BuLi)	<i>n</i> -ButylLithium
Bu <sup>t</sup> Li (or <i>t</i> -BuLi)	<i>tert</i> -ButylLithium
COD	CycloOcta-1,5-Diene
COSY	COrrrelation SpectroscopY
cot	cycloocta-1,3,5-triene
$\delta$	chemical shift
DMBA	DiMethylBenzylAmine
DMF	DiMethylFormamide
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ee	enantiomeric excess,  R-S /(R+S)
ESI-MS	Electro-Spray Ionisation Mass Spectroscopy
FAB-MS	Fast Atom Bombardment Mass Spectroscopy
IR	Infra-Red absorption spectroscopy
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -propyl
<sup>n</sup> J <sub>a,b</sub>	coupling constant (Hz) between nuclei A and B through n bonds
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization- Time Of Flight
Me	Methyl
NBD	Norbornadiene / bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-diene
NBE	Norbornene / bicyclo[2,2,1]-hept-2-ene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -propyl
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect SpectroscopY
SEC	Size Exclusion Chromatography
TGA	Thermal Gravimetric Analyses
THF	TetraHydroFurane
THT	TetraHydroThiophene
tof	turnover frequency
VT NMR	Variable temperature Nuclear Magnetic Resonance



# Introduction générale



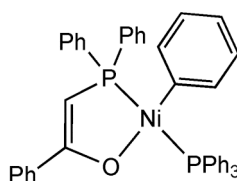


## Introduction Générale.

Le développement de l'industrie chimique est étroitement lié à celui de la catalyse.<sup>[1]</sup> En effet, aujourd'hui, près de deux tiers des produits chimiques nécessitent l'utilisation d'un catalyseur au cours de leur élaboration. La catalyse homogène par complexes de métaux de transition représente 15% des procédés catalytiques utilisés industriellement et de nombreux intermédiaires ne sont obtenus que par ce biais.

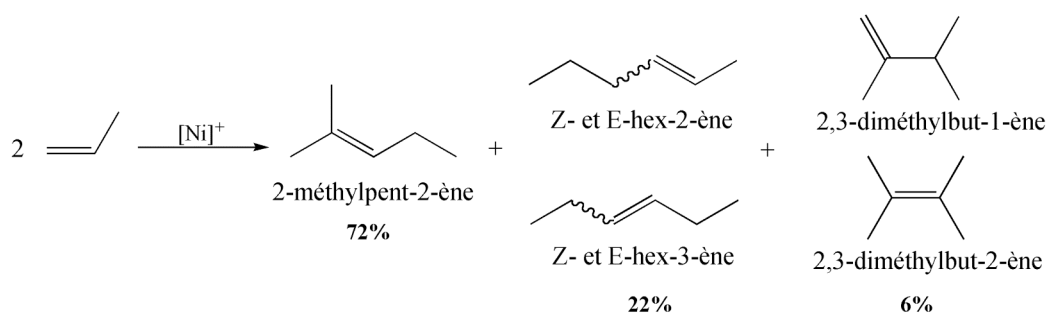
Les composés organométalliques à base de nickel font l'objet de nombreuses applications, en particulier en polymérisation et en oligomérisation d'oléfines.<sup>[2]</sup> Ces deux réactions permettent de transformer des composés oléfiniques simples en produits à forte valeur ajoutée. Trois grands procédés mettent en œuvre des catalyseurs homogènes à base de nickel.

Le premier est le *procédé SHOP*<sup>[3]</sup> (*Shell Higher Olefin Process*), un procédé mis au point aux États-Unis au début des années 70. La première étape de ce procédé concerne la transformation sélective de l'éthylène en  $\alpha$ -oléfines à l'aide d'un complexe phosphinoénolate du nickel (II) (**Schéma 1**).<sup>[4]</sup> Les  $\alpha$ -oléfines obtenues sont linéaires à plus de 98% (C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>+). Ce procédé constitue l'une des plus importantes applications industrielles de la catalyse homogène. Les  $\alpha$ -oléfines formées servent de produits de départ dans la préparation de détergents et de lubrifiants, mais également pour la synthèse du polyéthylène faible densité (LLDPE).



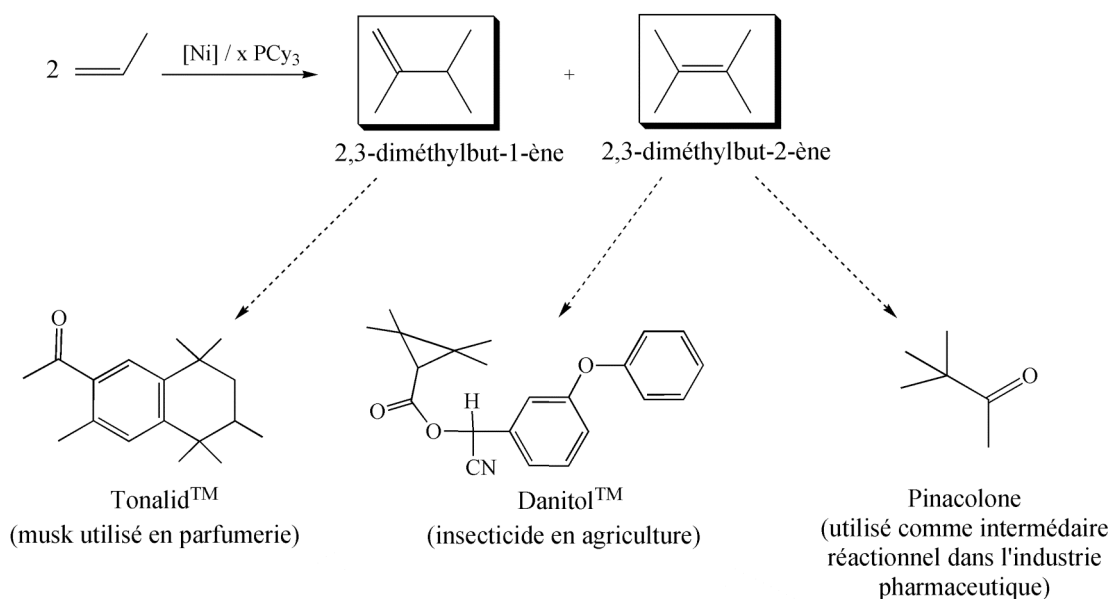
**Schéma 1.** Précurseur catalytique à base de nickel du procédé SHOP

Le procédé dimersol<sup>[5]</sup> de l'Institut Français du Pétrole (IFP), quant à lui, fait intervenir un complexe cationique du nickel dépourvu de tout ligand phosphoré. Il permet de réaliser la dimérisation non-sélective du propylène. Le produit majoritaire issu de cette réaction est le 2-méthylpent-2-ène (à 72%) (**Schéma 2**). Le mélange des dimères en C<sub>6</sub> ainsi obtenus est utilisé tel quel comme additif pour augmenter l'indice d'octane de l'essence.<sup>[6]</sup>



**Schéma 2.** Les différents produits formés durant la dimérisation du propylène.

Enfin, le *procédé Sumitomo*<sup>[7]</sup> est utilisé pour la dimérisation régiosélective (à plus de 85%) du propylène en 2,3-diméthylbut-1-ène (**Schéma 3**). L'espèce active est obtenue en faisant réagir un sel de nickel en présence de  $PCy_3$ . Les 2,3-diméthylbutènes sont employés comme produits de départ pour la synthèse de composés élaborés. Les applications concernent plus spécifiquement l'industrie pharmaceutique et agricole, mais également l'industrie des cosmétiques.<sup>[8]</sup>

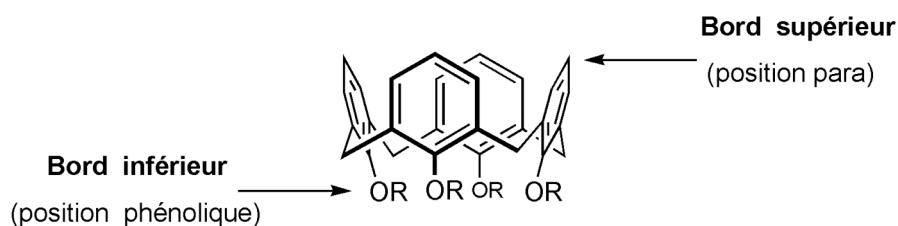


**schéma 3.** Exemples de composés pouvant être synthétisés à partir des 2,3-diméthylbutènes

L'objectif de ce travail était de synthétiser de nouvelles phosphines dérivées de calixarènes et d'en évaluer les propriétés catalytiques dans des réactions de couplages C-C impliquant des complexes du nickel. Les calix[4]arènes sont des entités macrocycliques constituées de quatre unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques. Ils possèdent de nombreux points d'ancrage potentiels et de ce fait constituent d'excellentes plateformes de pré-organisation pour la synthèse de coordinats sophistiqués.<sup>[9]</sup> Par ailleurs,

lorsqu'ils adoptent la conformation dite *cône*, les calix[4]arènes définissent un espace creux délimité par quatre parois aromatiques. Ils peuvent alors, en principe, fonctionner comme récepteurs.

Tous les coordinats décrits dans ce mémoire contiennent un ou plusieurs groupes phosphanyles ( $PR_2$ ) greffés sur le bord supérieur d'un calix[4]arène immobilisé dans la conformation *cône* (**Schéma 4**).



En raison de la taille importante du cœur calixarénique, les phosphines décrites dans ce travail constituent des ligands très encombrés. Une autre caractéristique de ces ligands est la présence d'une cavité moléculaire située à proximité des centres coordinateurs P(III); celle-ci est donc susceptible de jouer le rôle de seconde sphère de coordination. Les composés de type calix[4]arène étant par ailleurs des molécules dynamiques, il nous a paru intéressant d'étudier l'impact de leur flexibilité sur leur comportement catalytique.

Ce manuscrit se subdivise en cinq parties:

1. Le premier chapitre donne une mise au point bibliographique de la chimie des calixarènes P(III)-substitués.
2. Le second chapitre décrit la synthèse et les propriétés complexantes vis-à-vis de métaux de transition de nouvelles phosphines construites sur une plateforme calix[4]arène.
3. Le chapitre III est dédié à la préparation de plusieurs complexes de nickel (II) et à leur comportement catalytique en dimérisation de l'éthylène.
4. Le chapitre IV concerne l'étude du comportement de complexes à base de nickel(II) en polymérisation du norbornène.
5. Le dernier chapitre est consacré à la dimérisation du propylène en présence de composés du nickel.

## Références.

- [1] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 235.
- [2] G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 185.
- [3] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 466.
- [4] D. Vogt, Oligomerization of Ethylene to Higher Linear  $\alpha$ -Olefins; *In applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A., Eds., VCH : New York, **1996**, Vol. 1, 258.
- [5] D. Commereux, Y. Chauvin, G. Leger, J. Gaillard, *J. Rev. Inst. Fr. Pet.*, **1982**, 37, 639.
- [6] S. Muthukumar Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 353-399.
- [7] M. Itagaki, G. Suzukamo, K. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 71, 79.
- [8] K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, G. Suzukamo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 126, L93.
- [9] C. Wieser, C. Dieleman and D. Matt, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 165, 93.

# Chapitre 1

**Calix[n]arènes P(III)-fonctionnalisés.  
Synthèse, chimie de coordination et catalyse.**

Revue bibliographique.



# Calix[n]arènes P(III)-fonctionnalisés. Synthèse, chimie de coordination et catalyse.

## Revue bibliographique.

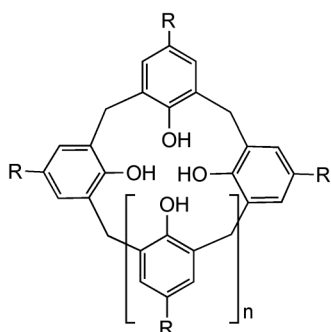
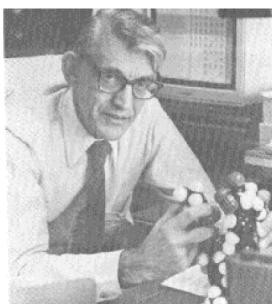
<b>1. Introduction.</b>	<b>6</b>
<b>2. Généralités sur les calix[4]arènes.</b>	<b>7</b>
<b>3. Introduction d'atomes de phosphore trivalent au niveau de l'oxygène phénolique (bord inférieur).</b>	<b>9</b>
3.1. Cas des composés où l'atome de phosphore n'est lié qu'à un seul atome d'oxygène.	9
3.2. Pontage par un atome de phosphore (III) de deux unités phénoliques adjacentes.	18
3.3. Formation de phosphites pontants au niveau du bord inférieur de calix[n]arènes.	21
3.4. Introduction de substituants $-\text{CH}_2\text{PPh}_2$ sur les oxygènes phénoliques.	25
3.5. Introduction d'unités $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ sur le bord inférieur de calixarènes.	37
<b>4. Introduction d'atomes de phosphore trivalent au niveau du carbone en para (bord supérieur).</b>	<b>40</b>
4.1. Formation de composés comportant un espaceur entre le carbone $\text{C}_{\text{para}}$ et l'atome P(III).	40
4.2. Formation de composés où un P(III) est directement connecté au $\text{C}_{\text{para}}$ du bord supérieur.	45
<b>5. Conclusion.</b>	<b>50</b>
<b>6. Bibliographie.</b>	<b>50</b>





## 1. Introduction.

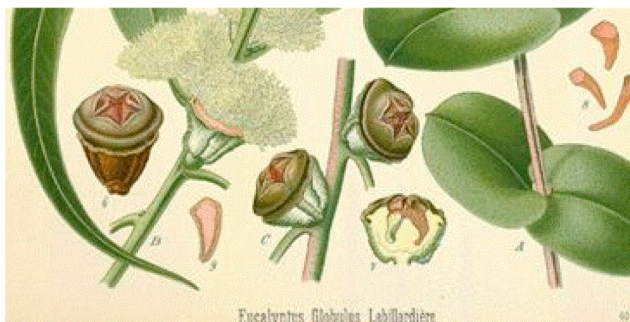
L'origine des calixarènes remonte à plus d'un siècle, quand en 1872, A. von Baeyer, qui s'intéressait à la préparation de nouveaux pigments artificiels, fit réagir des cétones et des aldéhydes avec différents phénols.<sup>[1-3]</sup> Dans le cas de la réaction entre le formaldéhyde et le phénol simple, il observa la formation d'une résine sombre. A l'époque, il était loin de comprendre la nature des produits formés. S'inspirant de cette réaction, Léo Baekeland produisit en 1907 la Bakélite, premier polymère synthétique commercial.<sup>[4]</sup> Vers 1940, les chimistes autrichiens Alois Zinke et Erich Ziegler proposèrent une structure de type tétramère cyclique pour l'un des composés formés durant la condensation entre des phénols *para*-substitués et le formaldéhyde. Bien que sa masse molaire n'ait pu être déterminée faute de disposer d'un composé suffisamment soluble, il semble que l'attribution d'une structure cyclique fait suite à la découverte, pendant les années 1930, des dérivés de porphines, elles-mêmes possédant une structure de tétramère cyclique. L'hypothèse de Zinke et Ziegler fut confirmée 30 ans plus tard par une étude cristallographique réalisée par G. D. Andretti.<sup>[6]</sup> A la fin des années 70, l'américain David C. Gutsche étudia de manière systématique l'influence des conditions expérimentales sur la taille des oligomères cycliques formés par condensation de phénols et du formaldéhyde. Les oligomères les plus courants comportent de 4 à 8 unités phénoliques, mais des oligomères de plus de 10 unités phénoliques ont déjà été caractérisés (le record étant 20).<sup>[5]</sup> Ces travaux fondamentaux nous permettent aujourd'hui de disposer de synthèses rationnelles permettant d'accéder, à l'échelle du laboratoire, à plusieurs centaines de grammes de ces oligomères cycliques. Le mérite de Gutsche est d'avoir établi le rôle prépondérant que joue la proportion et la nature de la base employée dans le processus de condensation. C'est elle qui détermine le type des produits formés. Pour décrire ces composés, Gutsche introduisit le terme de *p*-R-calix[n]arène. Le préfixe "calix" provient de la ressemblance de la forme conique des tétramères cycliques à l'état solide avec celle des vases de la Grèce antique, χαλιξ (calix). A signaler que le mot eucalyptus a la même racine.

le *p*-R-butylcalix[n]arène

C. D. Gutsche



χαλιξ (calix)

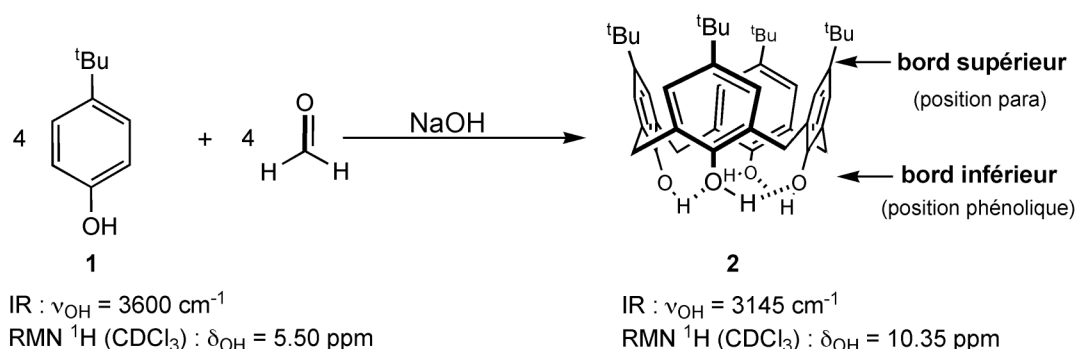


Le nombre entre crochets, intercalé entre "calix" et le suffixe "arène", indique le nombre d'unités phénoliques présents dans le macrocycle. Celles-ci sont reliées entre elles par des ponts  $-CH_2-$  liés aux  $C_{ortho}$  des noyaux phénoliques. L'addition d'un préfixe (R) permet d'identifier la nature du groupe en position *para* de l'hydroxyle phénolique.

Tous les produits décrits dans ce manuscrit ont été synthétisés à partir du *p-tert*-butylcalix[4]arène. Après avoir rappelé quelques généralités concernant le *p-tert*-butylcalix[4]arène, nous nous intéresserons à la synthèse de dérivés de calix[n]arènes comportant des atomes de phosphore (III) et à leur utilisation en chimie de coordination et en catalyse.

## 2. Généralités sur les calix[4]arènes.

Le *p-tert*-butylcalix[4]arène **2** est obtenu par réaction du *p-tert*-butylphénol **1** avec le formaldéhyde en présence de NaOH. Le macrocycle **2** peut être fonctionnalisé au niveau de chacune de ces extrémités (bord inférieur/bord supérieur) (**Schéma 1**).

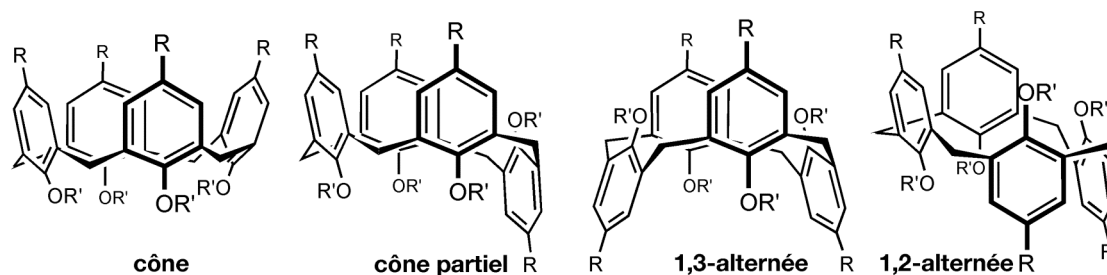


**Schéma 1.** Le *p-tert*-butylcalix[4]arène.

A l'état solide, le *p-tert*-butylcalix[4]arène adopte une conformation dite *cône*.<sup>[6]</sup> Cette structure s'explique par l'établissement d'un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires

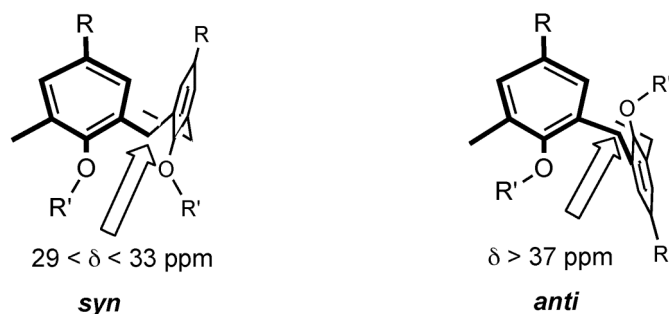
dues à la proximité spatiale des différents groupes hydroxyles. Ceci se traduit par un fort déplacement vers les champs faibles du signal de l'hydroxyle et par un abaissement de la bande de vibration O-H en IR, par comparaison avec les valeurs spectroscopiques obtenues pour **1** (**Schéma 1**).

Le squelette des calixarènes possède une grande flexibilité due à la libre rotation des unités phénoliques autour des ponts méthyléniques ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ). Ainsi, les calix[4]arènes peuvent exister dans quatre conformations extrêmes, dites *cône*, *cône partiel*, *1,2-alternée*, *1,3-alternée* (**Schéma 2**).<sup>[1]</sup> L'introduction de groupes fonctionnels au niveau des atomes d'oxygène phénolique (bord inférieur) conduit à de nouveaux calixarènes dont la conformation dépendra des conditions expérimentales choisies. Lorsque les substituants du bord inférieur de la matrice sont relativement petits (par exemple  $\text{R}' = \text{Me}$ ), on observe généralement, en solution, une interconversion entre divers conformères. Pour disposer d'un produit présentant une stabilité conformationnelle, on préconisera des substituants suffisamment longs ou volumineux de manière à empêcher le basculement *trans-annulaire* des entités phénoliques à travers le macrocycle.



**Schéma 2.** Les quatre conformations extrêmes du *p*-R-calix[4]arène.

L'identification des différentes conformations, en solution, est basée sur une règle empirique, énoncée par de Mendoza,<sup>[7]</sup> concernant le déplacement chimique des atomes de carbone des ponts méthyléniques (**Schéma 3**). Lorsqu'un groupe  $\text{CH}_2$  pontre deux noyaux aromatiques orientés dans le même sens (*syn*), le déplacement de l'atome de carbone est situé entre 29 et 33 ppm. Pour deux unités phénoliques anti-orientées, le déplacement chimique du carbone est supérieur à 37 ppm.



**Schéma 3.** Déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  de l'atome de carbone du pont méthylénique.

Le développement spectaculaire de la chimie des calixarènes provient de deux propriétés essentielles: (i) ils constituent de formidables matrices de pré-organisation, permettant, par exemple de faire converger jusqu'à quatre groupes fonctionnels greffés sur la matrice; (ii) dans la conformation *cône* ils forment des complexes d'inclusion avec une large gamme de molécules.

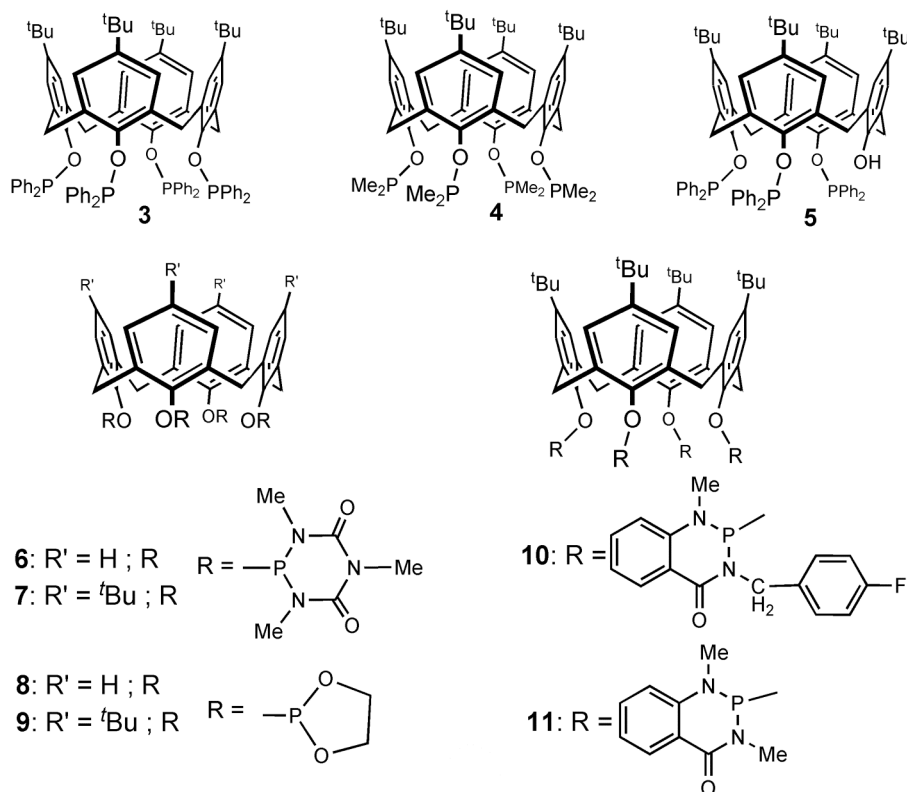
Les résultats présentés dans cette thèse étant consacrés à des dérivés "phosphine" de calix[4]arènes, nous donnons ci-après un aperçu des phosphines-calixarènes décrits à ce jour qui ont été utilisés en chimie coordination.

### 3. Introduction d'atomes de phosphore trivalent au niveau de l'oxygène phénolique (bord inférieur).

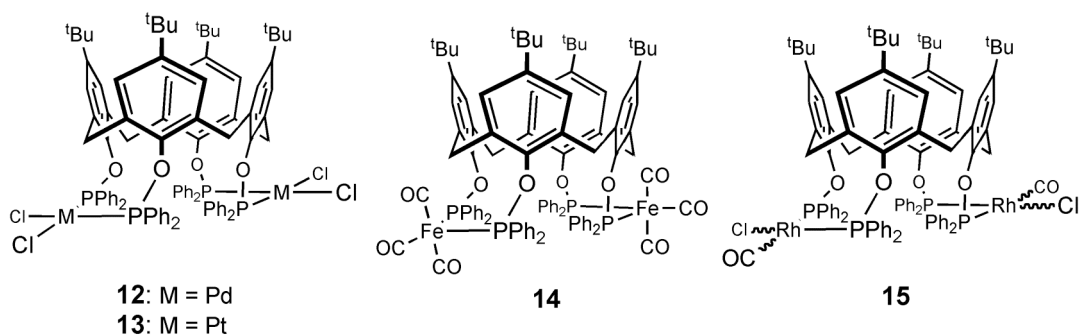
3.1. Cas des composés où l'atome de phosphore n'est lié qu'à un seul atome d'oxygène.

Les calix[n]arènes phosphorés ( $n= 4$  ou  $6$ ) qui comportent un atome de phosphore trivalent directement lié à un atome d'oxygène phénolique ont été les plus étudiés.<sup>(8)</sup> L'engouement pour ces composés s'explique par leur facilité d'obtention. Les composés appartenant à cette catégorie sont principalement des phosphinites et des phosphites. Les premières molécules de ce type ont été décrits par Floriani<sup>(9,10)</sup> et leur synthèse consiste à déprotoner le *p-tert*-butylcalix[4]arène **2** avec quatre équivalents de *n*-BuLi à  $0^\circ\text{C}$  dans le thf, puis à ajouter  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ . L'application de ce mode opératoire a conduit au tétraphosphinite **3**, obtenu exclusivement en version *cône* (rendement 73 %). La même méthode a également été appliquée à la préparation du composé **4**.<sup>(11)</sup> Les données RMN montrent la présence d'un mélange de produits adoptant des conformations différentes. Le conformère *cône-4* est majoritaire en solution. Il est facile de l'isoler par simple recristallisation dans

l'acétonitrile. La méthode de Floriani a été étendue à la préparation de composés tétra-<sup>(12-14)</sup> (6-11) et tri-phosphorés <sup>(15)</sup> (5).

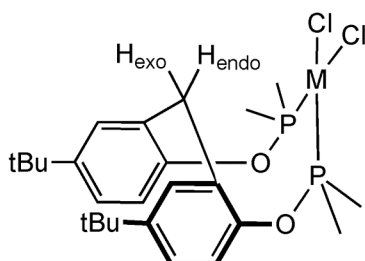


Les ligands **3** et **4** forment facilement des complexes chélatés impliquant deux unités phosphinites proximales. Ainsi, par chélation, on peut former des métallacycles à 10 chaînons.<sup>(11)</sup> La préparation de complexes homobimétalliques a été réalisée en faisant réagir le coordinat **3** avec des précurseurs du type  $[MCl_2(COD)]$  (M= Pd (**12**); Pt (**13**));  $[Fe(CO)_3(\eta^2-C_8H_{14})_2]$  (**14**);  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  (**15**).<sup>(10,11,15)</sup>



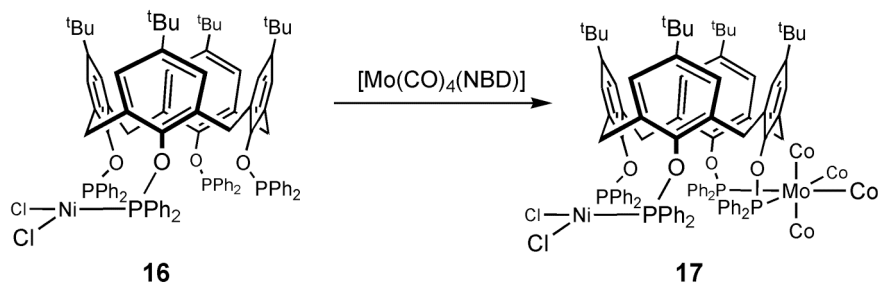
Pour chacun des complexes obtenus, on observe un déplacement du proton  $H_{endo}$  du métallacycle vers les champs faibles. Les auteurs invoquent l'existence d'un champ

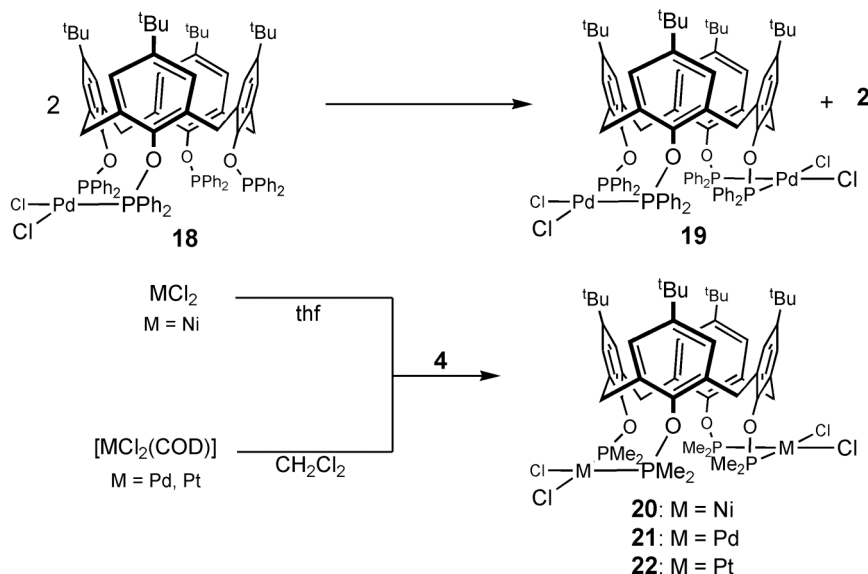
engendré par le métallomacrocycle pour expliquer cet effet (**Schéma 4**). Cependant, au vu des résultats acquis dans notre laboratoire, on ne peut exclure que l'origine du déplacement observé soit dû à une interaction entre l'orbitale  $d_{z^2}$  du métal et la liaison C-H<sub>endo</sub>, positionnée au dessus du plan métallique.<sup>[16]</sup>



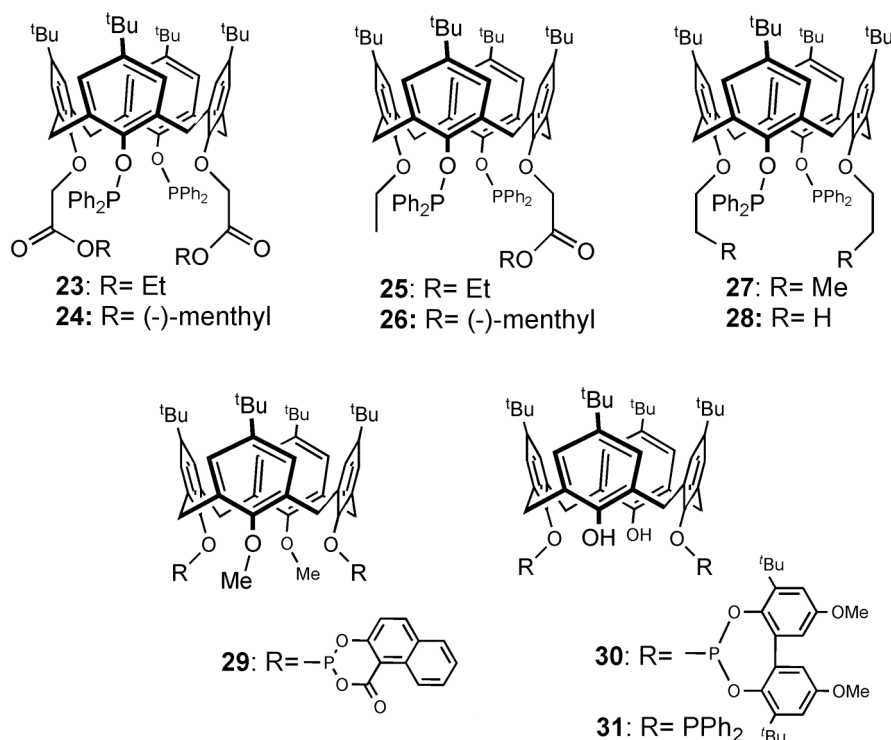
**Schéma 4.** Métallacycle à 10 chaînons.

Le complexe monométallique **16** a été obtenu en traitant **3** avec un excès de NiCl<sub>2</sub>.<sup>[11]</sup> La formation d'un tel complexe permet d'accéder à des systèmes hétérobimétalliques, comme par exemple, le complexe **17**. Le produit **18** a été préparé en faisant réagir le phosphinite précédent avec [PdCl<sub>2</sub>(COD)] (stoechiométrie 1 : 1). En solution, le composé **18** subit une démétallation lente et on voit apparaître l'espèce homobimétallique **19**. Des complexes bis-chélates (**19-21**) ont également été obtenus avec le ligand **4**. Des études par diffraction des rayons X, réalisées sur les composés **21** et **22**, ont permis de déterminer les angles de pince P-M-P correspondants (**21**: 100.5°; **22**: 101.5°). Les valeurs relevées sont significativement supérieures à celles rencontrées dans le cas d'une géométrie de type plan carré idéale.<sup>[17]</sup>





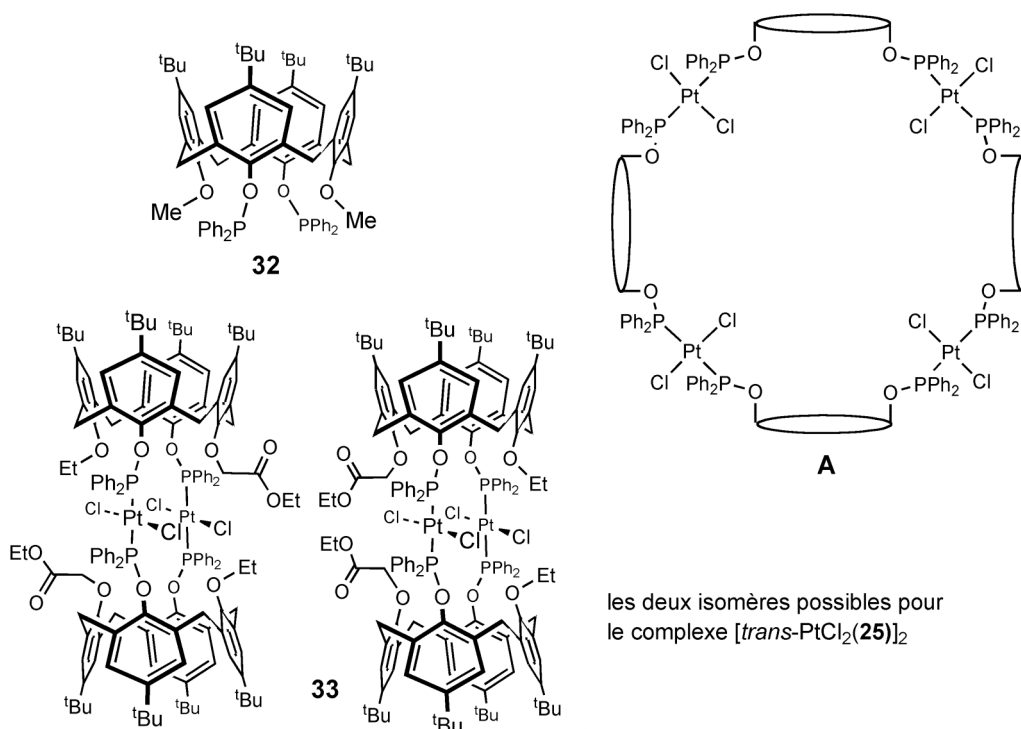
La plupart des calix[4]arènes diphosphites et diphosphinites décrits dans la littérature ont été obtenus à partir de calixarènes 1,3-difonctionnalisés (sauf pour **30** et **31**, obtenus à partir de **2**), en utilisant le mode opératoire décrit plus haut. Ces synthèses s'effectuent avec de bons rendements. Ainsi, les composés **23-31** ont tous été obtenus avec des rendements supérieurs à 70%.<sup>[14,18,19]</sup> En général, les substituants présents en position distale sont suffisamment volumineux pour éviter le basculement *trans-annulaire* d'une entité phénolique durant la formation du coordinat phosphoré, permettant ainsi d'aboutir à des composés dont le *squelette* calixarénique est *cône*.



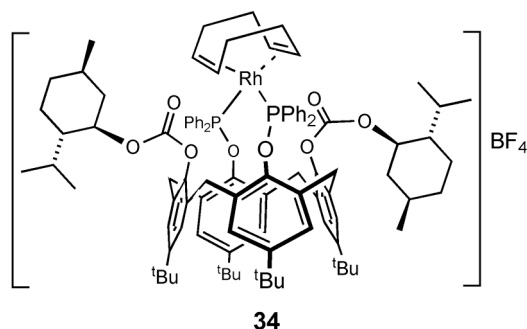
À l'inverse, la présence de groupements faiblement encombrants peut conduire à la formation de plusieurs conformères en équilibre, comme cela est observé, par exemple, pour le composé **32**.<sup>(19)</sup>

Les substituants auxiliaires (c'est-à-dire les groupes non phosphorés) peuvent avoir une influence déterminante sur le déroulement des réactions de complexation. Ainsi, par exemple, la réaction de  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  avec le calixarène  $C_{2v}$ -symétrique **23** conduit à la formation du tétramère cyclique **A** alors qu'avec le composé dissymétrique **25** on forme le dimère **33**.

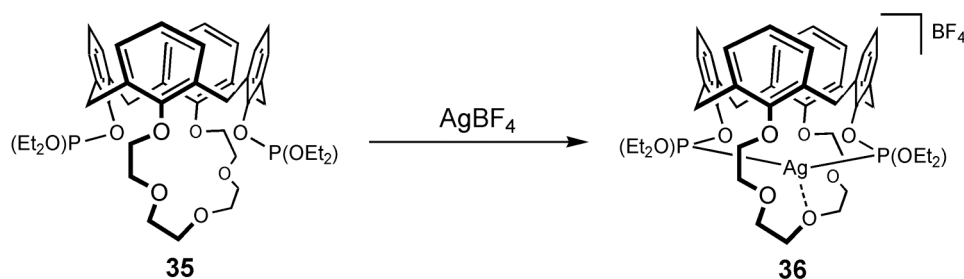
Un moyen efficace d'empêcher la formation d'oligomères et ainsi de provoquer un comportement chélatant du diphosphite consiste à faire réagir ce dernier avec des espèces cationiques stabilisées par des coordinats très labiles (notamment des molécules de solvant). Cette façon d'opérer permet d'assurer un processus de complexation rapide et ainsi la formation d'un complexe chélate. Ainsi, l'espèce cationique  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acétone})_2]\text{BF}_4$  réagit avec **24** pour donner quantitativement le chélate **34**.



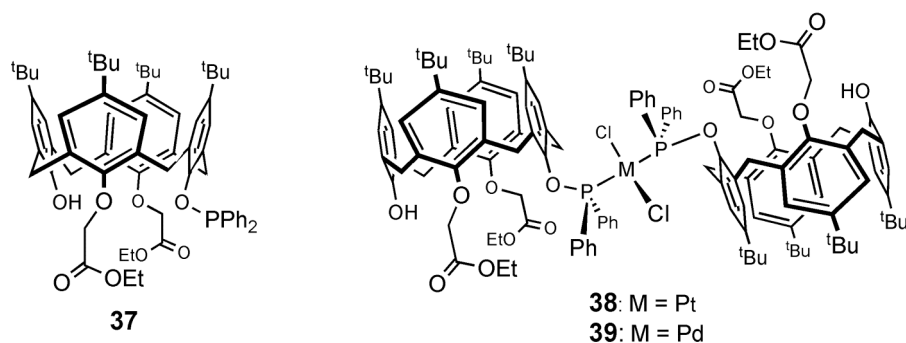




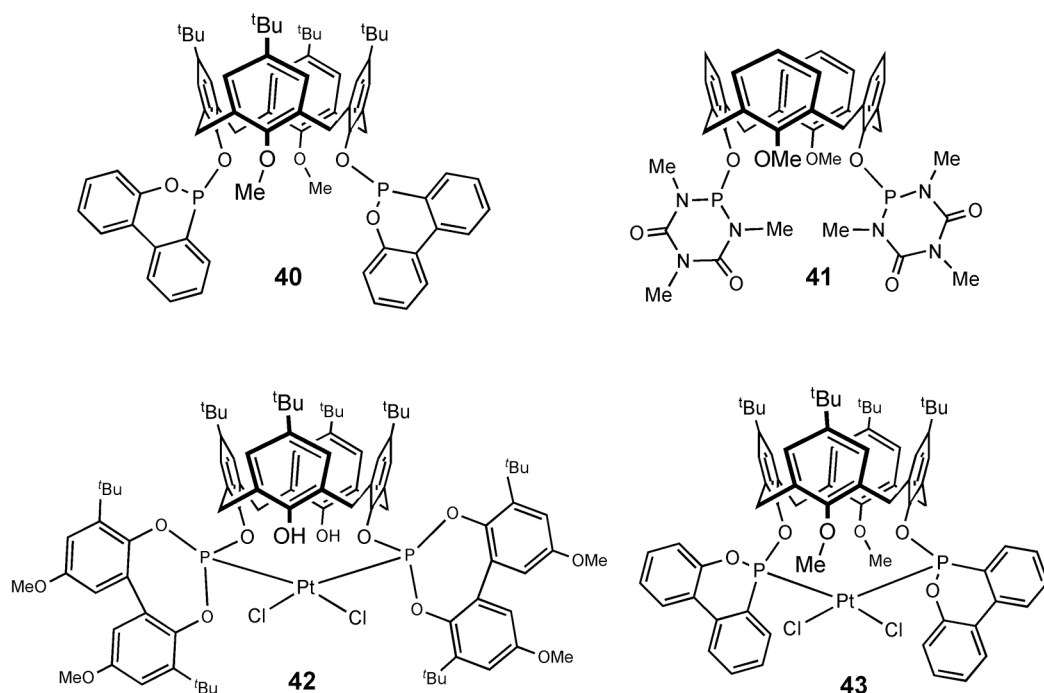
Le complexe **36** a été obtenu à partir du calixarène couronne **35** avec  $\text{AgBF}_4$ . Une étude radiocristallographique du complexe **36** révèle un angle de chélation P-Ag-P anormalement élevé ( $134.64^\circ$ ).<sup>[20]</sup> L'association de diphosphites du type **35** et du rhodium, pourrait trouver des applications intéressantes en hydroformylation d'oléfines. On sait, en effet, que des diphosphines à grand angle de pince sont susceptibles d'augmenter la proportion d'aldéhyde linéaire en hydroformylation d'octène.<sup>[21a,b]</sup>



La synthèse du monophosphinite **37** a été réalisée par phosphination du précurseur diphenolique correspondant avec  $\text{Ph}_2\text{PCI}/\text{NEt}_3$ . Quand on fait réagir deux équivalents de **37** avec  $[\text{MCl}_2(\text{PhCN})_2]$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ), on observe la formation des complexes *trans*-**38** ( $\text{M} = \text{Pt}$ ) et *trans*-**39** ( $\text{M} = \text{Pd}$ ), respectivement.<sup>[19,22]</sup> L'arrangement *trans* des atomes de chlores est déduit de la présence d'une seule bande de vibration  $\nu(\text{M}-\text{Cl})$  dans le spectre IR ( $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) = 349 \text{ cm}^{-1}$  pour **38**,  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl}) = 361 \text{ cm}^{-1}$  pour **39**). Les deux fonctions ester sont caractérisées par deux bandes de vibration distinctes, l'une d'elles correspondant à la formation d'une liaison hydrogène intra-moléculaire entre le groupement phénolique libre et un groupe carbonyle. Cette interaction permet vraisemblablement de conserver la conformation cône de départ. La formation sélective de complexes *trans* est principalement due à l'encombrement généré par le cœur calixarénique. A signaler qu'à l'état solide, les deux unités calixarènes adoptent une orientation anti-parallèle.<sup>[22]</sup>

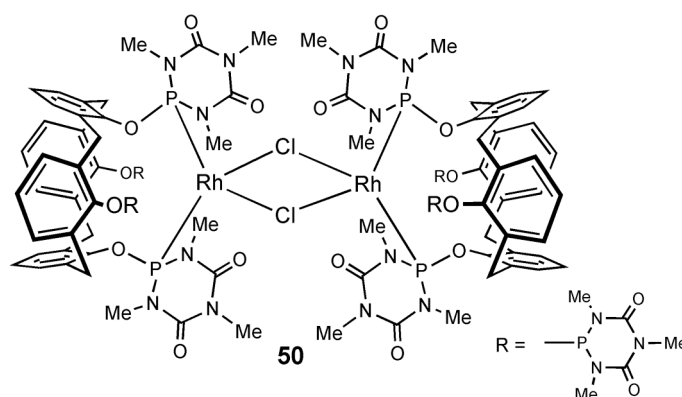
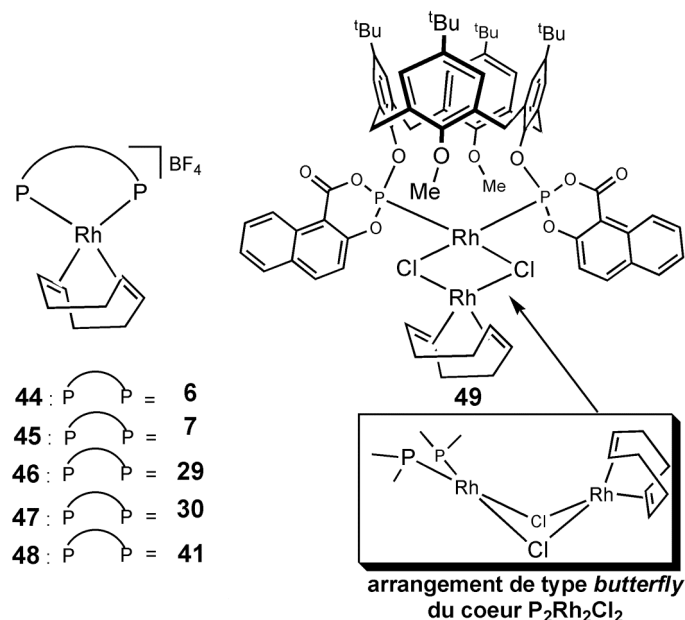


Schultz et *coll.* ont étudié les propriétés complexantes du diphosphite **30** et du diphosphonite **40**.<sup>[14]</sup> La réaction de ceux-ci avec  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  fournit les complexes **42** et **43**, chacun de configuration *cis*.



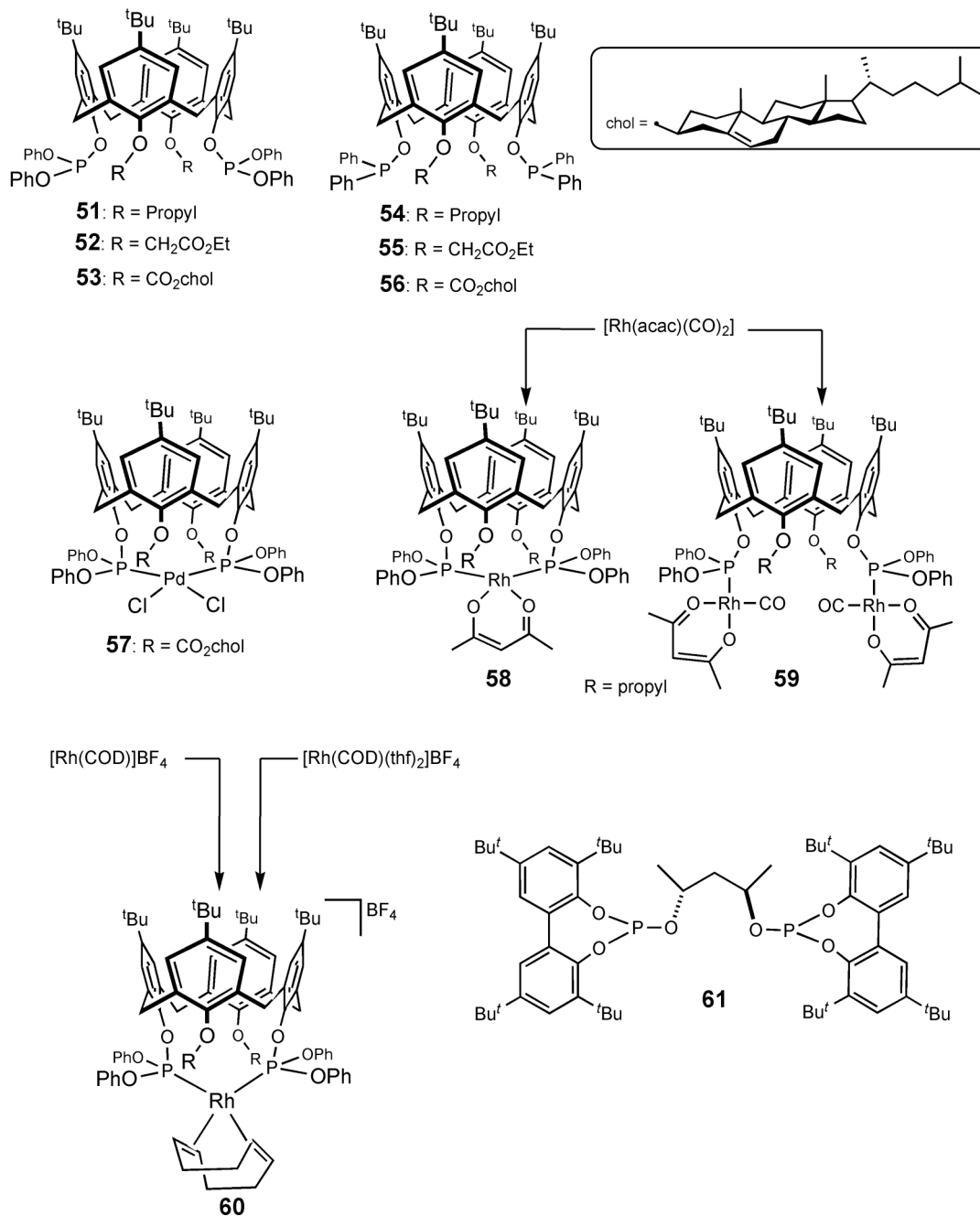
Un comportement *cis*-chélatant (déterminé à partir de la constante de couplage  $^1J_{\text{P-Rh}}$ ) est également observé dans les composés du rhodium **44-50**.<sup>[12,14]</sup> Seuls les produits **49** et **50** ont fait l'objet d'études radiocristallographiques. Les angles de chélation correspondants sont respectivement de  $101.09^\circ$  dans **49** et de  $104.73^\circ$  dans **50**. Ces valeurs élevées pour une géométrie plan carré, traduisent l'existence de contraintes stériques au sein de la molécule tout en démontrant la grande flexibilité des ligands. Dans le cas de **49**, la structure du cœur  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2$  présente un arrangement de type *papillon* (angle  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2 = 110.45^\circ$ ).<sup>[14]</sup> Les composés **44-50** possèdent d'excellentes activités en

hydroformylation d'octènes (TOF = 2400-5000 mol<sub>octène</sub>·mol<sub>Rh</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>).<sup>(14,23)</sup> On peut s'étonner que malgré la formation de composés à grand angle de chélation (dont on connaît l'influence sur le rapport *n* : *iso*)<sup>[24]</sup>, aucune sélectivité particulière n'a été observée (*n* : *iso* = 0.9-2.6).



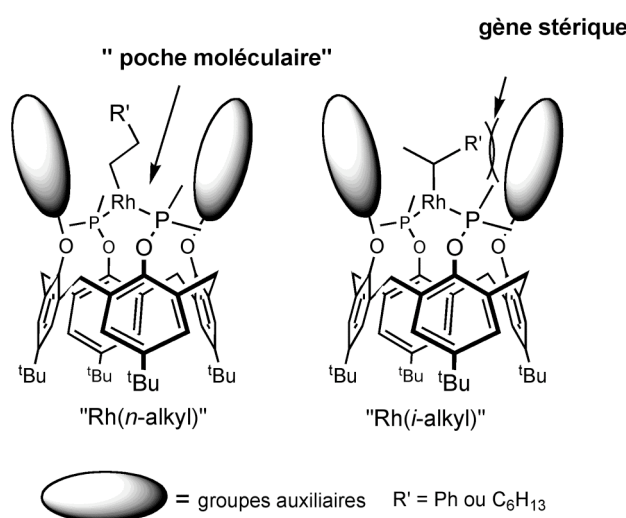
Récemment, Steyer et *coll.* ont décrit le comportement des diphosphites **51-53** et des phosphinites **54-56** en hydroformylation du styrène et de l'octène.<sup>[25]</sup> Leur synthèse s'effectue en faisant réagir un calixarène 1,3-difonctionnalisé avec 2 équivalents de LDA, puis en effectuant une réaction, soit avec ClPPh<sub>2</sub> pour former le phosphinite, soit avec ClP(OPh)<sub>2</sub> pour obtenir le phosphite correspondant. La réaction des phosphites avec les précurseurs métalliques appropriés conduit à la formation des complexes de configuration *cis* **57-60**. Une modélisation moléculaire (à l'aide de SPARTAN), réalisée sur le composé **57**, a permis d'évaluer la valeur de l'angle de chélation P-M-P, 113°. <sup>[25]</sup> Cette valeur élevée pour une géométrie plan carré illustre, comme dans les systèmes de Schmutzler précédents, la

grande flexibilité de la matrice calixarène. Les coordinats **51-56** ont été testés en hydroformylation de l'octène. Les activités observées sont comprises entre 30 et 2625  $\text{mol}_{\text{octène}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . La propriété la plus intéressante des composés **52** et **53** concerne la sélectivité élevée en faveur du *n*-nonanal. Ainsi, les rapports *n* : *iso* obtenus pour ces deux composés sont respectivement de 9 (**52**) et 10 (**53**) (cf. 2.3 pour  $\text{PPh}_3$ ).



La grande sélectivité en faveur du produit linéaire s'explique par un confinement du centre catalytique à l'intérieur d'une «poche moléculaire», formée par les unités phosphites et les

fonctions auxiliaires. Les modèles moléculaires montrent très clairement que, stériquement, les dimensions de cette poche sont favorables à la formation de l'intermédiaire «Rh(*n*-alkyle)» plutôt qu'à celle d'un intermédiaire «Rh(*i*-alkyle)» (**Schéma 5**). On remarquera qu'un comportement similaire a été observé en hydroformylation du styrène. En général, pour le styrène, les ligands phosphorés de type phosphines ou phosphites, conduisent majoritairement à la formation de l'isomère branché (*iso* : *n* = 96 : 4 pour **61**). Dans le cas des ligands **51-56**, on observe une augmentation importante de la proportion du produit linéaire (par exemple, *iso* : *n* = 59 : 41 pour **56**). L'accroissement de la sélectivité en faveur du 3-phénylpropanal confirme donc que la réaction se déroule dans un espace restreint.

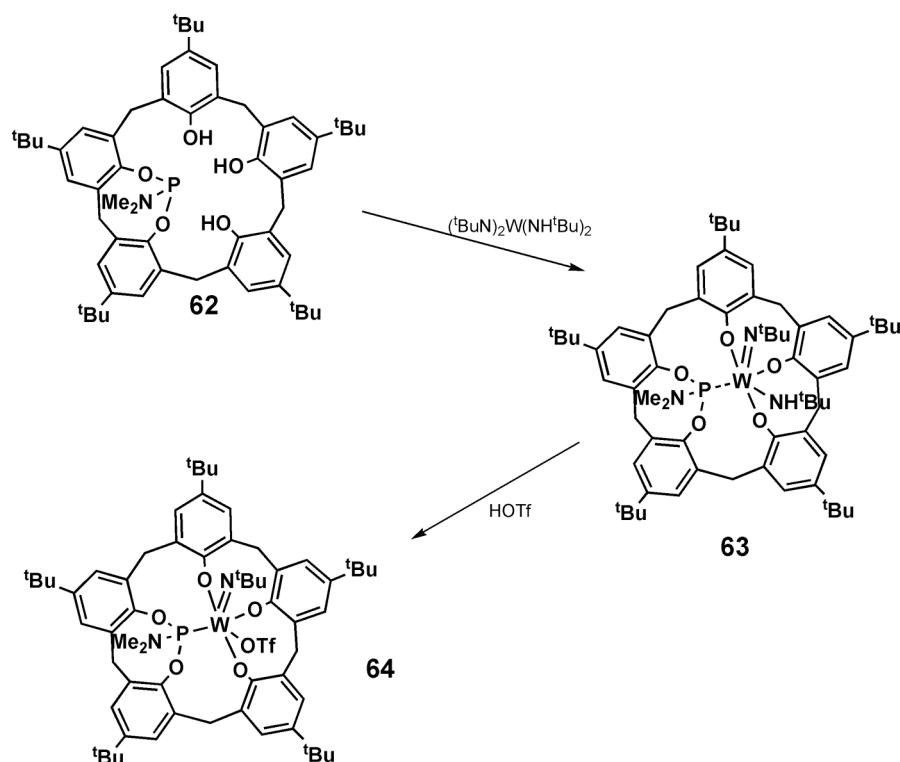


**Schéma 5.** influence des groupes auxiliaires durant l'hydroformylation d'oléfines.

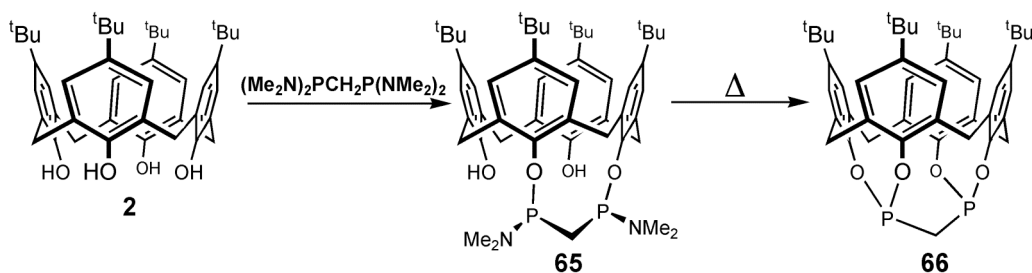
### 3.2. Pontage par un atome de phosphore (III) de deux unités phénoliques adjacentes.

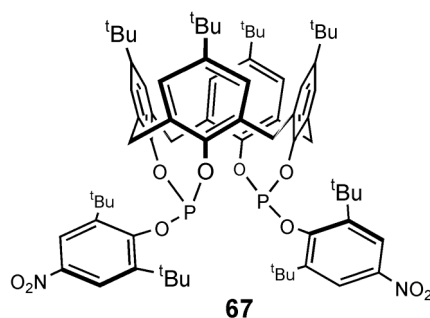
La synthèse de l'aminophosphite **62** est réalisée en faisant réagir le *p*-*tert*-butyl calix[5]arène avec P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> dans le toluène (rendement : 86%).<sup>[26a,b]</sup> Une seule unité PNMe<sub>2</sub> est introduite sur la face inférieure de la matrice, laissant trois fonctions phénoliques à disposition pour la coordination d'un centre métallique à l'entrée de la cavité. Ainsi, la réaction de **62** avec [W(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(NH<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> conduit au complexe **63** comportant un groupe imido exo-orienté. Une étude par diffraction des rayons X révèle qu'un des noyaux phénoliques adopte une orientation *anti*; elle montre par, ailleurs, que l'atome de tungstène est dans une géométrie pseudo-octaédrique. La distance P-W (3,15 Å), plus élevée que les valeurs généralement observées pour ce type de complexe, ainsi que la faible valeur de la constante de couplage <sup>1</sup>J<sub>PW</sub> (43 Hz) mettent en évidence la présence d'une interaction à travers l'espace entre l'atome de phosphore et l'atome de tungstène. La substitution du groupe NH<sup>t</sup>Bu par un groupement OTf conduit à la formation du complexe **64**. La

modification de densité électronique au niveau du centre métallique a induit une diminution significative de la longueur de liaison P-W (2.74 Å), traduisant une interaction plus forte entre les deux atomes. L'autre aspect intéressant qui accompagne cette modification électronique, concerne l'orientation du groupe imido vers l'intérieur de la cavité. On remarquera également que lors de cette réaction le calixarène passe d'une conformation *cône partiel* à *cône*.



La réaction du calix[4]arène **2** avec  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{NMe}_2)_2$  conduit à la formation du stéréoisomère (*R,S*)-**65**.<sup>[27]</sup> Par chauffage à 100 °C, une double réaction de cyclisation se produit pour aboutir à la formation du diphosphonite **66**, dans lequel chaque atome de phosphore pont deux cycles phénoliques adjacents. L'orientation divergente des doublets libres des atomes de phosphore empêche la formation de complexes chélatés.

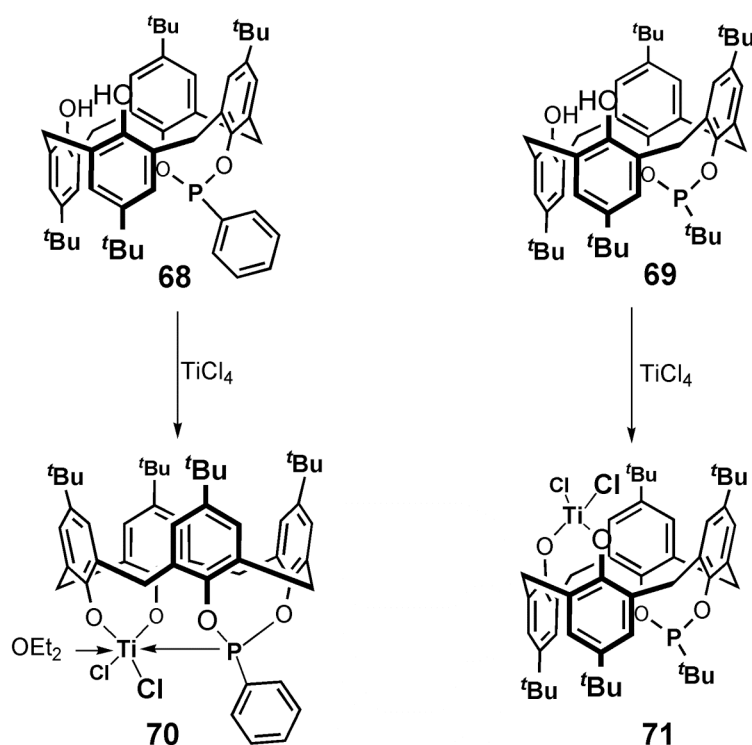




Plus récemment, la synthèse et l'étude des propriétés catalytiques du diphosphite **67** ont été rapportées.<sup>[28,29]</sup> Le composé **67** est obtenu par réaction du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène (**2**) avec P(OAr)Cl<sub>2</sub> (Ar = 2,6-(di-*tert*-butyl)-4-méthoxyphényl) en présence de NEt<sub>3</sub> dans le toluène. Chaque atome de phosphore ponté deux noyaux phénoliques voisins. Ce ligand a fait l'objet d'une utilisation en hydroformylation de l'octène. Après 8 h de réaction (oct-1-ène : Rh = 4000; **67** : Rh = 1 : 5; P(H<sub>2</sub>/CO) = 20 bar; 100 °C; solvant = 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol isobutyrate), le taux de conversion est de 63 % et la sélectivité en aldéhydes de 61 % (12 % oct-1-ène, 27 % d'octane). Bien que l'activité observée soit faible (322 mol<sub>octène</sub>·mol<sub>Rh</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>), la régiosélectivité en *n*-nonanal atteint 99,5 %. Cette valeur correspond à un rapport entre aldéhyde linéaire (*n*) et aldéhyde branché (*iso*) de 200 : 1. Une modélisation moléculaire montre que le rhodium est bloqué entre les deux groupements volumineux 2,6-di-*tert*-butylphenoxy. La gêne stérique générée par les groupes *tert*-butyle rend l'approche du centre catalytique par l'oléfine plus difficile, ce qui permet d'expliquer la faible activité observée. De plus, l'encombrement stérique rend plus favorable la formation de l'intermédiaire 1-octyl-Rh par rapport au complexe 2-octyl-Rh. Il en résulte une plus grande régiosélectivité en faveur du *n*-nonanal. En remplaçant, les groupes *tert*-butyle par des groupements moins volumineux, l'activité de la réaction augmente, mais la réaction devient moins sélective.

La réaction de **2** avec <sup>t</sup>BuPCl<sub>2</sub> ou PhPCl<sub>2</sub> conduit à la formation des monophosphonites pontés 1,2-*alternés* **68** et **69**.<sup>[30]</sup> Ces composés ont été utilisés pour la préparation des catalyseurs de titane **70** et **71** où le centre métallique ponté deux positions phénoliques proximales. Dans le complexe **71**, la conformation 1,2-*alternée* initiale est maintenue alors que la formation du composé **70** s'accompagne d'une modification de la conformation. Le fort blindage observé pour l'atome de phosphore dans **70** indique une interaction entre le fragment phosphonite et le centre métallique (**68**: δ = 165 ppm; **70**: δ = 124 ppm). En présence de MAO, les produits **70** et **71** polymérisent l'éthylène avec des

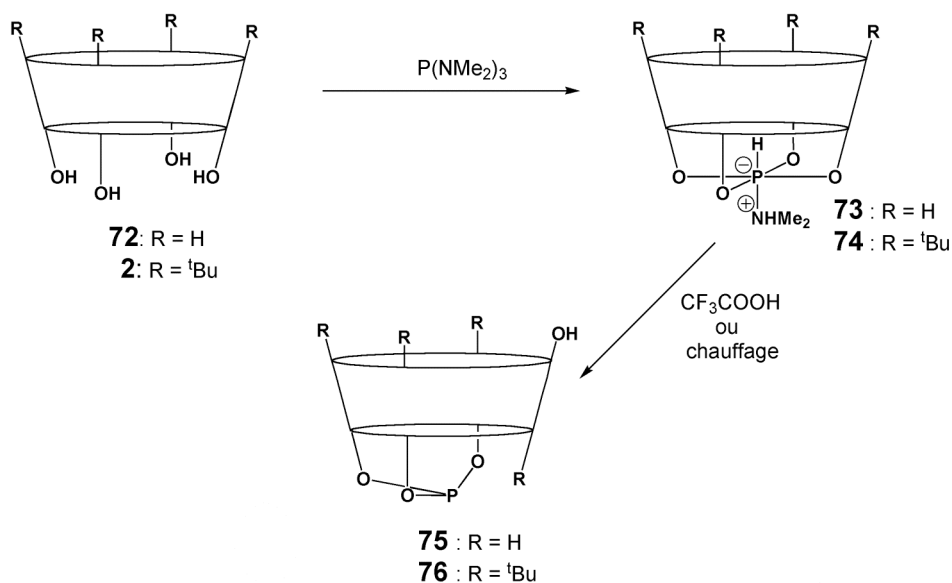
activités modestes (**70**:  $70 \text{ kg.mol}_{\text{cata.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ; **71**:  $9 \text{ kg.mol}_{\text{cata.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) par rapport aux catalyseurs au titane classiques.<sup>[31]</sup>



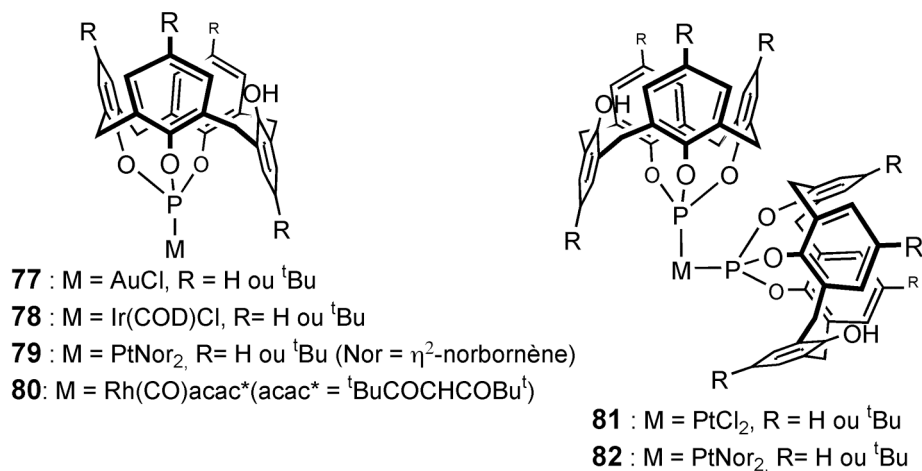
### 3.3. Formation de phosphites pontants sur le bord inférieur de calix[n]arènes.

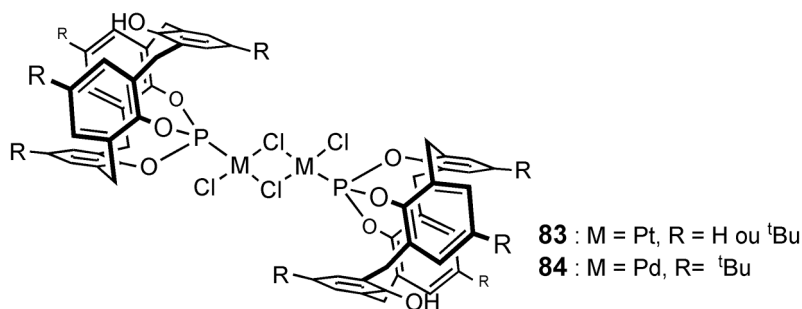
En 1993, Latmann et *coll.* ont synthétisé les phosphites **75** et **76** où l'atome de phosphore trivalent pontre trois unités phénoliques.<sup>[32]</sup> La localisation du phosphore dans une structure cyclique rend ces phosphites plus robustes que les phosphites  $\text{P}(\text{OR})_3$  classiques. Le traitement des calixarènes **2** ou **72** avec un équivalent de  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  permet la formation des intermédiaires **73** ou **74**.<sup>[27,33]</sup> Ces espèces zwitterioniques conduisent par traitement avec de l'acide trifluoroacétique respectivement aux phosphites **75** et **76**. Les mêmes produits peuvent également être obtenus en réalisant une réaction de dé-amination thermique, à l'état solide, des composés **73** et **74**. Des études par diffraction des rayons X réalisées sur les composés **75** et **76** ont mis en évidence la conformation *cône partiel* du cœur calixarénique.



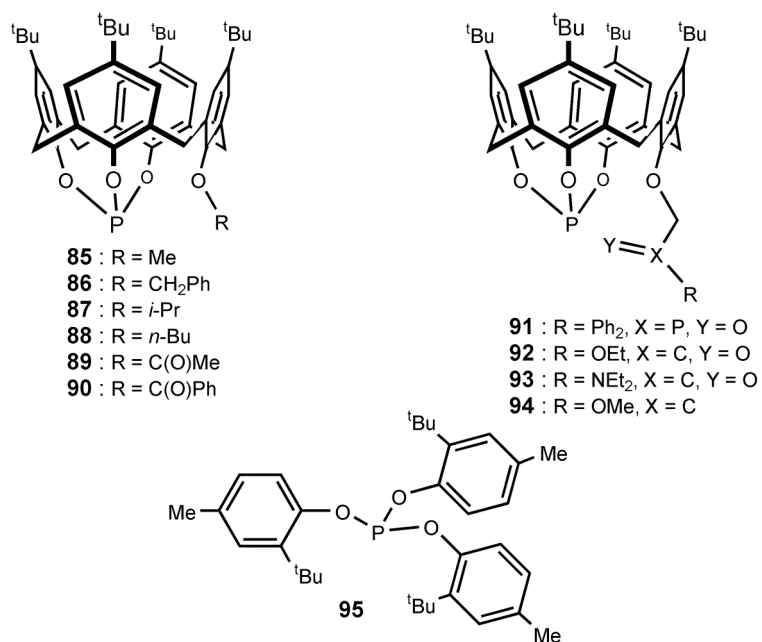


Plus récemment, Pringle et *coll.* ont étudié la chimie de coordination des phosphites **75** et **76** vis-à-vis de divers métaux de transition (complexes **77-84**).<sup>[34,35]</sup> Les données RMN indiquent que la conformation initiale du *squelette* calix[4]arène, *cône partiel*, est conservée par complexation. Les études par diffraction des rayons X réalisées pour **78** (R = H), **83** (R = <sup>t</sup>Bu) et **84** montrent que dans chacune de ces structures le noyau phénolique anti-orienté protège un site axial du centre métallique. Les structures à l'état solide permettent également de déterminer l'angle de cône pour chacun des ligands (160° pour **75** et 176° pour **76**). Les coordinats **75** et **76** ont été testés en hydroformylation de l'hexène.<sup>[35]</sup> Les activités observées sont de l'ordre de 100 mol<sub>hexène</sub>·mol<sub>Rh</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> avec des rapports *n* : *iso* allant de 0.8 à 1.4.



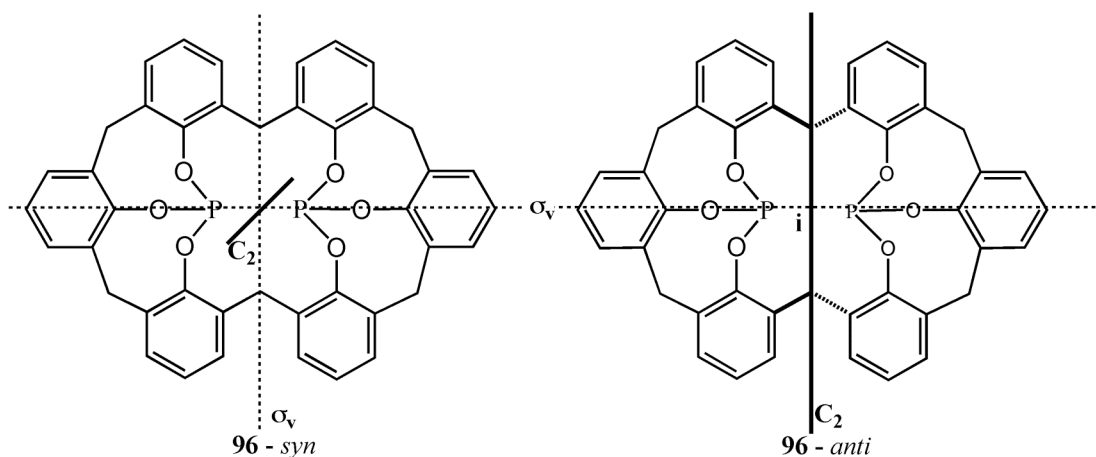


L'alkylation du quatrième noyau phénolique de **76** fournit une nouvelle série de phosphites parents (**85-90**).<sup>[36]</sup> Dans toutes les molécules obtenues, la conformation du squelette calixarénique est *cône*. Utilisés en hydroformylation de l'oct-1-ène (L/Rh = 20; P = 20 bar; T = 80°C; toluène), ces phosphites donnent des catalyseurs très actifs (TOF = 2500-8000 mol<sub>octène</sub>.mol<sub>Rh</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). Le rapport *n* : *iso* est compris entre 1.2 et 2.1. La forte proportion de l'isomère branché observée, aussi bien en hydroformylation d'hexène que d'octène, est due à un taux d'isomérisation élevé provoqué par la présence, dans le milieu, d'un complexe de rhodium insaturé. La formation d'une telle espèce s'explique facilement en considérant la taille importantes des phosphites, favorisant la formation de complexes monophosphite plutôt que diphosphite. Ce phénomène est fréquemment observé lors de l'utilisation de phosphites volumineux comme le composé **95**.<sup>[37,38]</sup> Il en résulte la formation de systèmes très actifs, mais assurant un mauvais contrôle de la régiosélectivité des produits formés (un rapport *n* : *iso* entre 1 et 2).

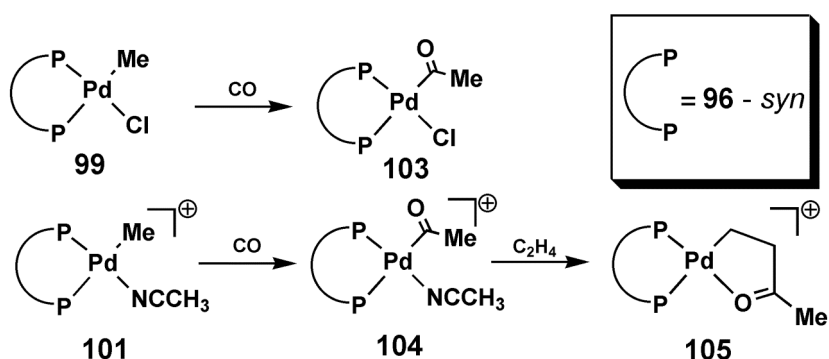


L'introduction de fonctions auxiliaires coordinantes au niveau de la position phénolique libre permet de disposer de bras hémilabiles susceptibles de venir stabiliser le

centre métallique insaturé durant la catalyse (**91-94**).<sup>[39,40]</sup> On constate une nette influence de ces groupements durant l'hydroformylation de l'oct-1-ène. Grosso modo, la vitesse d'hydroformylation diminue avec le pouvoir coordinant de la fonction auxiliaire, la meilleure activité étant observée avec l'éther **94** ( $4500 \text{ mol}_{\text{octène}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Les rapports *n* : *iso* sont situés dans la fourchette 1.4-3.6, la meilleure sélectivité en aldéhyde linéaire étant obtenue avec l'ester **92** (*n* : *iso* = 3.6; TOF =  $1300 \text{ mol}_{\text{octène}} \cdot \text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).



La recherche de systèmes bidentates ayant de grands angles de pince<sup>[24,41]</sup> a incité van Leeuwen et coll. à s'intéresser à l'utilisation du calix[6]arène. Lorsqu'on fait réagir ce macrocycle avec 2 équivalents de  $\text{PCl}_3$ , on obtient un mélange de deux produits séparables par chromatographie, **96-syn** et **96-anti**. Le diphosphite **96-syn** est le seul capable de générer des complexes chélates, notamment  $[(\mathbf{96-syn})\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ , **97**;  $\text{M} = \text{Pt}$ , **98**),  $[(\mathbf{96-syn})\text{M}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ , **99**;  $\text{M} = \text{Pt}$ , **100**),  $[(\mathbf{96-syn})\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**101**) et  $[(\mathbf{96-syn})_2\text{Pd}(0)]$  (**102**).<sup>[42,43]</sup>

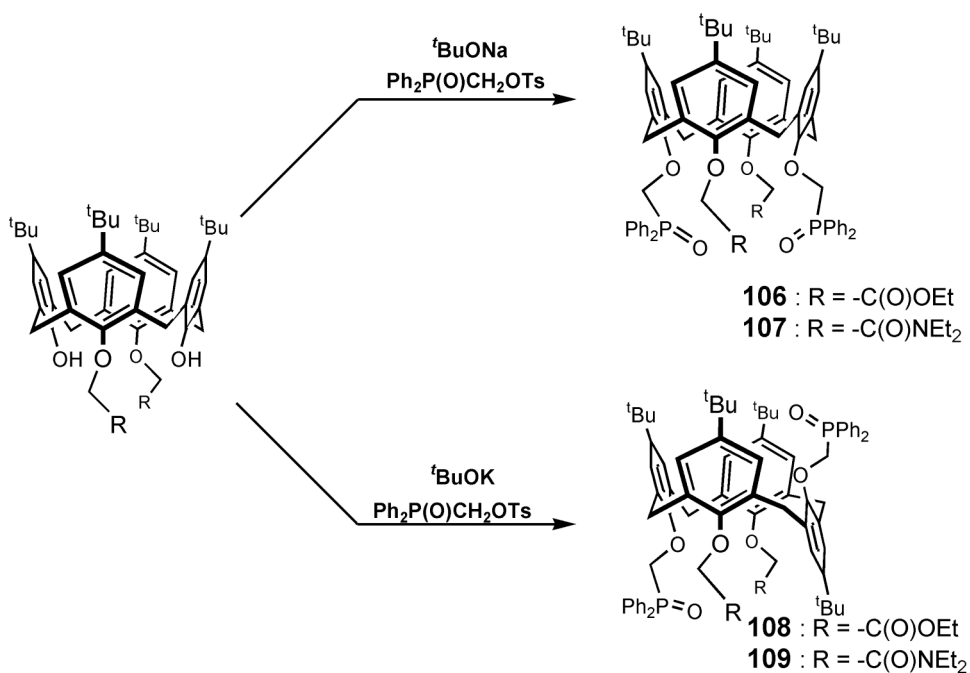


Dans tous ces composés, les atomes de phosphore adoptent un arrangement *cis* autour du métal, ce qui laisse deux sites adjacents disponibles pour réaliser des réactions

catalytiques. La structure du complexe **97** a été déterminée par diffraction des rayons X. Elle révèle un angle de pince P-Pd-P de 94°. En plaçant les complexes **99** et **101** sous atmosphère de CO on obtient respectivement les produits d'insertion **103** et **104**. Seul le composé cationique **104** réagit avec l'éthylène, conduisant alors au complexe **105**. le composé **101** est le premier exemple de diphosphite actif en copolymérisation éthylène/CO. Les activités observées sont comprises entre 850 et 5300 mol.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (25 °C, 20 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/CO). Les masses des polymères synthétisés sont en moyenne de <M<sub>n</sub>> = 34000 g.mol<sup>-1</sup> avec un indice de polymolécularité de 2,3.<sup>[43,44]</sup>

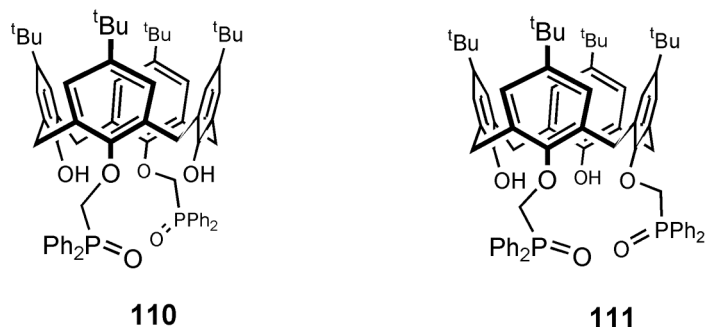
### 3.4. Introduction de substituants -CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> au niveau des oxygènes phénoliques.

Les calixarènes décrits dans cette section concernent des calixarènes phosphorés où l'atome de phosphore est séparé de l'oxygène phénolique par l'espaceur "-CH<sub>2</sub>-".

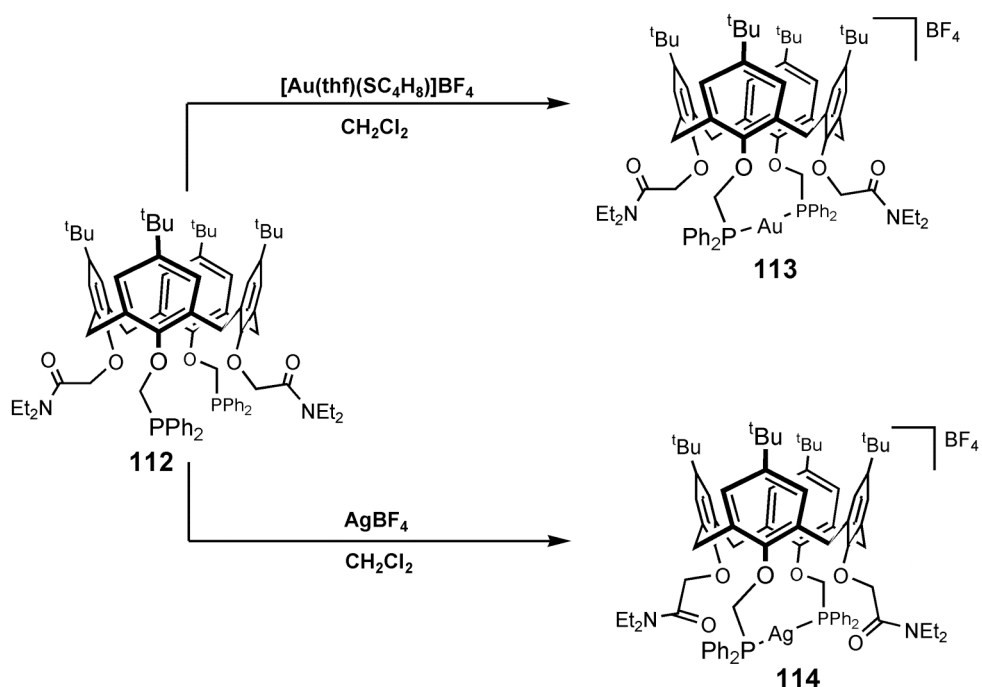


Matt et *coll.* ont synthétisé un ensemble de composés comportant des fragments CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub> greffés sur le bord inférieur (partie phénolique) de calix[4]arènes. Leur synthèse est effectuée en utilisant un couple Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>OTs/base (Ts = SO<sub>2</sub>-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me) en partant d'un calix[4]arène générique ou de macrocycles mono, di, ou tri-O-fonctionnalisés. Le choix de la base est déterminant pour le contrôle de la conformation du calixarène. Ainsi, lorsqu'on réalise la réaction d'alkylation de calixarènes 1,3-di-O-fonctionnalisés avec <sup>t</sup>BuONa ou NaH, on obtient sélectivement des composés en conformation *cône* (**106** et

**107**), alors qu'en utilisant  $t\text{BuOK}$ , on aboutit à des produits de conformation *cône partiel* (**108** et **109**).<sup>[45,46]</sup>



La régiosélectivité de la réaction de dialkylation est fonction du réactif employé peut être contrôlée. Ainsi, l'utilisation de  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{I}$  en présence de  $\text{NaH}$  conduit à la formation du produit 1,3-di-fonctionnalisé **110** (position distale) tandis que, dans les mêmes conditions, l'utilisation du synthon tosylé donne le calixarène 1,2-di-phosphoré **111** (occupation de deux position proximale). Notons que les deux produits conservent la conformation *cône* du macrocycle de départ.<sup>[47,48]</sup> Les oxydes de phosphine ainsi générés peuvent facilement être convertis en phosphine en utilisant  $\text{PhSiH}_3$  pur ou  $\text{PhSiH}_3/\text{toluène}$ .



Dans un premier temps, examinons le comportement complexant de calixarènes porteurs de deux fragments  $-\text{CH}_2\text{PPh}_2$  distaux. La réaction de la diphosphine **112** (issue de

la réduction de **107**) avec  $[\text{Au}(\text{thf})(\text{SC}_4\text{H}_8)]\text{BF}_4$  conduit à la formation du complexe **113** où l'arrangement P-Au-P est linéaire.<sup>[49]</sup> En remplaçant le précurseur métallique précédent par  $\text{AgBF}_4$ , on aboutit au composé **114**. Les données spectroscopiques de ce complexe indiquent un comportement hémilabile des deux fonctions amides qui viennent en alternance se coordonner au centre métallique (**Schéma 6**).

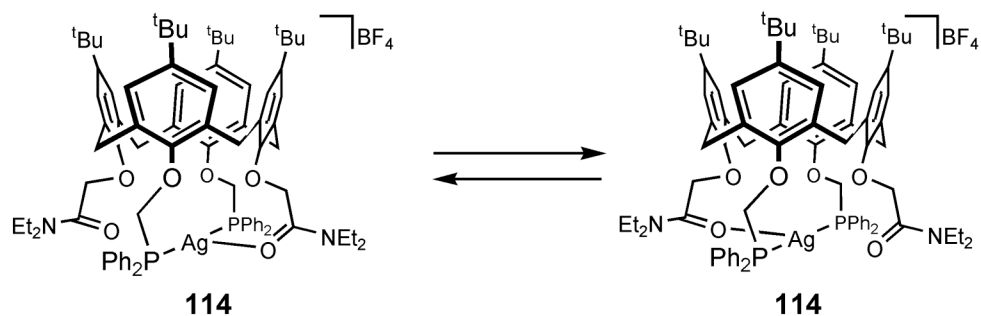
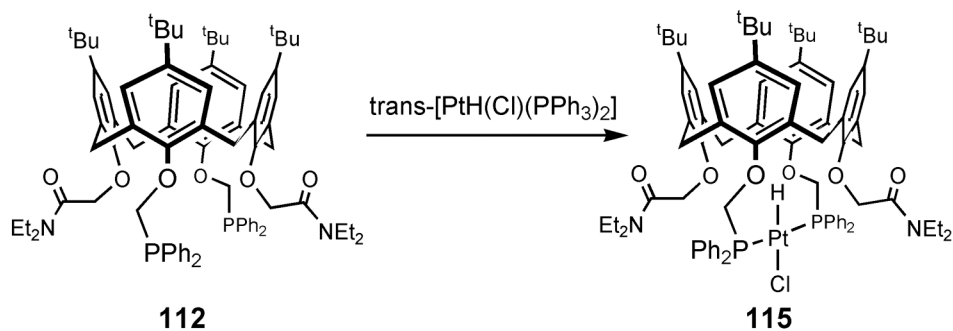
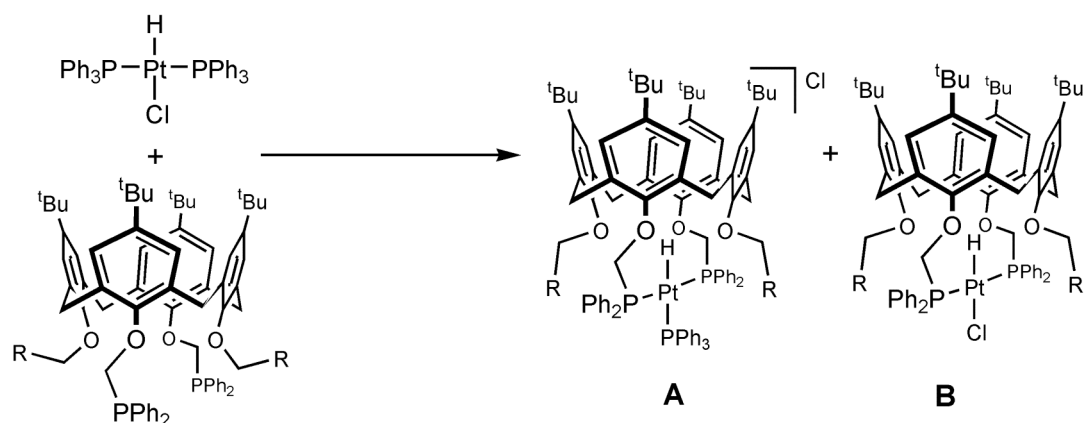


Schéma 6.

En faisant réagir la diphosphine **112** avec  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ , on aboutit à la formation du complexe hydrure **115** de stéréochimie *trans*. Une étude par diffraction des rayons X montre que la liaison Pt-H de ce complexe est orientée vers le cœur de la cavité.



Une étude détaillée, réalisée avec les ligands **112** et **116-119**, montre que la substitution des deux ligands  $\text{PPh}_3$  de  $[\text{PtClH}(\text{PPh}_3)_2]$  se fait en deux étapes: a) formation d'un complexe mono- $\text{PPh}_3$  (**A**); b) formation de l'espèce di-substituée (**B**) (**Schéma 7**).



R	solvant, temp.	rendement, %	rendement, %
-CH <sub>2</sub> OMe <b>116</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C	0	0
-CH <sub>2</sub> OMe <b>117</b>	thf, reflux	100	0
-C(O)NHCH(Ph)Me <b>118</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C	55	44
-C(O)OEt <b>119</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C	5	80
-C(O)NEt <sub>2</sub> <b>112</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C	0	100 ( <b>115</b> )

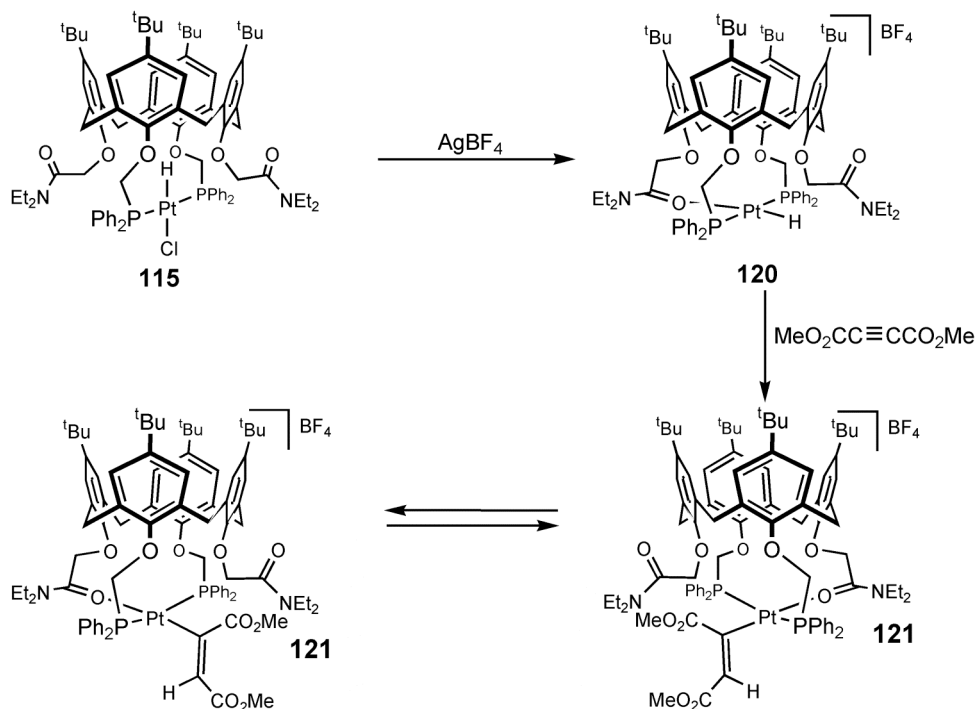
**Schéma 7.** Apport des fonctions auxiliaires dans la réaction de complexation entre [PtHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] et les phosphines **112** et **116-119**.

Il se trouve que la cinétique de formation des espèces **A** et **B** est fortement dépendante du caractère donneur de la fonction auxiliaire. Ainsi, lorsque R = CH<sub>3</sub> ou OMe, aucune réaction ne se produit. Par contre, si R = -C(O)NEt<sub>2</sub>, la réaction devient extrêmement rapide, l'intermédiaire **A** ne pouvant être détecté par RMN dans ce cas. Ces observations suggèrent que la première étape de la complexation est une attaque nucléophile du métal par une des fonctions auxiliaires et non pas par l'un des atomes de phosphore. Ces derniers sont en effet trop encombrés et seuls les atomes d'oxygènes des fonctions latérales sont en mesure de s'approcher du métal et d'initier la réaction de substitution, à condition toutefois qu'ils soient suffisamment nucléophiles (c'est le cas des fonctions amides et esters).

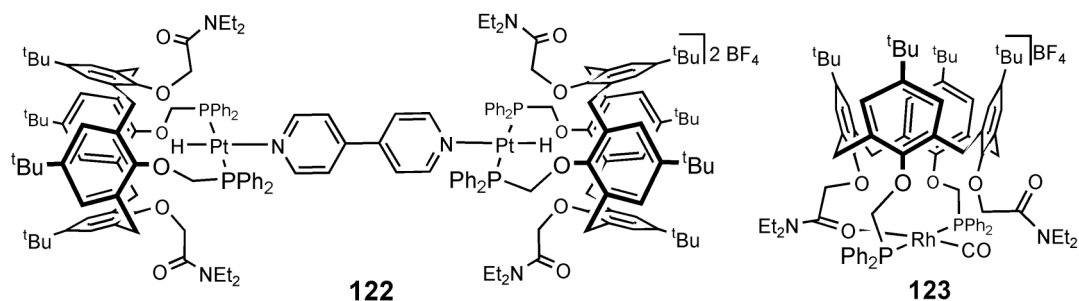
Les composés de type **A** peuvent être obtenus directement en faisant réagir les diphosphines **112** ou **116-119** avec *trans*-[PtH(thf)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. Dans tous ces complexes, la liaison Pt-H est dirigée vers l'intérieur de la cavité.

La protection stérique de l'hydruure confère à celui-ci une grande stabilité vis-à-vis de substrats insaturés susceptibles de s'insérer dans la liaison Pt-H, par exemple MeO<sub>2</sub>CC≡CCO<sub>2</sub>Me. Pour rendre plus accessible ce fragment potentiellement réactif, on peut modifier la direction du vecteur Pt-H. Ainsi, par abstraction du chlore de **115** avec AgBF<sub>4</sub>, on génère un site vacant que l'une des fonctions amides vient occuper, provoquant

ainsi une rotation du plan métallique (formation de **120**) et une orientation de l'hydruve vers l'extérieur de la cavité. Dans cette structure, l'hydruve devient accessible (et donc plus réactif) ; on peut alors facilement former le produit d'insertion **121**. L'influence *trans* de la liaison Pt-C<sub>(alkenyl)</sub> provoque un affaiblissement de liaison Pt-amide, favorisant alors l'échange entre amide libre et amide coordiné. Il en résulte, en solution, un mouvement pendulaire du plan métallique, oscillant de part et d'autre de l'axe principal du calixarène.<sup>[49]</sup>



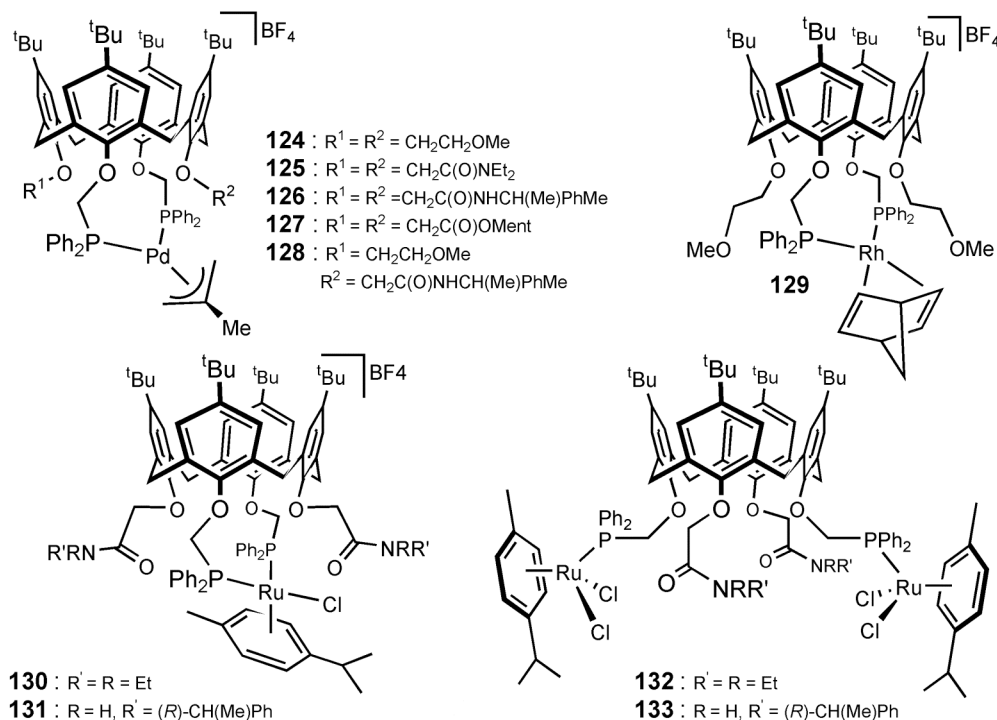
A noter que le déplacement de l'amide coordiné dans **120** par un donneur plus fort, par exemple la 4,4'-bipyridine (**122**) ou  $\text{PPh}_3$ , permet de ré-orienter l'hydruve vers le centre de la cavité.





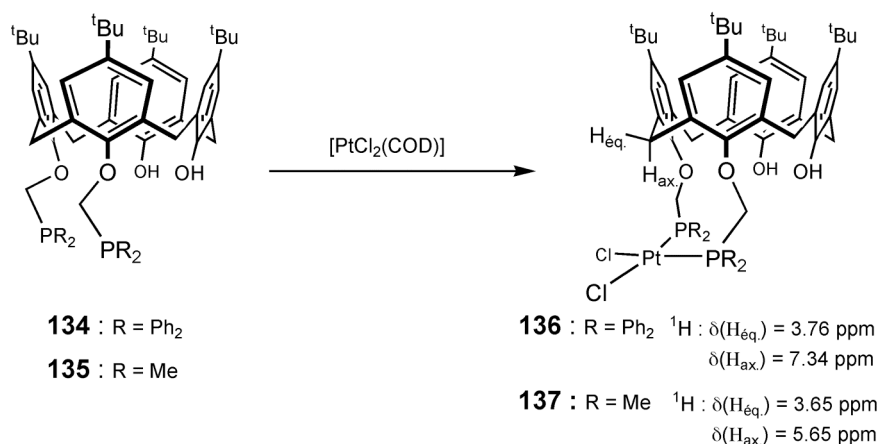
Dans le complexe **123**, présentant une analogie structurale avec **121**, aucun mouvement du plan métallique n'est détecté, démontrant une coordination forte de la fonction amide dans ce cas.

Le composé **129** a été testé en hydroformylation du styrène (40 bar, CO/H<sub>2</sub>, 40°C, toluène-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Il présente une bonne activité mais aucune sélectivité particulière n'a été observée (TOF = 0.5 h<sup>-1</sup>; n : iso = 5 : 95).<sup>[49]</sup>



Comme nous l'avons déjà vu plus haut, lorsqu'on souhaite favoriser la synthèse de complexes chélatés à partir de telles diphosphines longues (les atomes de phosphore sont ici séparés par 14 liaisons) et éviter la formation d'espèces oligomères, il est nécessaire de prendre quelques précautions. D'un point de vue pratique, on pourra empêcher la formation d'oligomères soit en effectuant la réaction de complexation en milieu très dilué (concentration de l'ordre de 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>), soit en utilisant des précurseurs cationiques de type [ML<sub>n</sub>(S)<sub>m</sub>]<sup>p+</sup>, générés in situ dans un solvant faiblement coordonnant (S = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou thf). En appliquant cette dernière stratégie, les complexes **124-131** ont pu être synthétisés de manière quantitative. Les composés **124-128** ont fait l'objet de tests d'alkylation de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-enyl par le malonate de diméthyle. Cependant, les activités ainsi que les excès énantiomériques observés restent très en deçà des catalyseurs les plus performants. Bien entendu, les ligands étudiés dans ce paragraphe se sont également avérés capables de complexer deux centres métalliques distincts, conduisant alors à des complexes bimétalliques, tels que **132** et **133**.<sup>[20]</sup>

Regardons maintenant le comportement complexant de diphosphines dérivées de **111**, c'est-à-dire où les bras  $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  occupent deux positions proximales du bord inférieur du calix[4]arène. Les diphosphines **134** et **135** réagissent avec  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  pour conduire respectivement aux complexes chélate **136** et **137**.<sup>[16]</sup> Ces derniers comportent chacun un métallacycle à 12 chaînons. A l'état solide, le plan métallique de **136** est quasiment perpendiculaire à l'axe principal du calixarène, les vecteurs Pt-P étant dirigés vers l'extérieur du macrocycle. La stéréochimie du complexe est *cis*, l'angle de chélation P-Pt-P de  $103.4^\circ$ . Cette valeur élevée pour une géométrie plan carré, reflète une tension importante au sein du métallomacrocycle. Le groupe  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  situé entre les deux bras phosphorés donne naissance, en RMN  $^1\text{H}$ , à un système AB fortement éclaté ( $\Delta\delta = 3.6$  ppm!), le signal du proton axial apparaissant à 7.34 ppm. Ce fort déblindage est vraisemblablement dû à une interaction agostique entre le groupe  $\text{CH}_{\text{axial}}$  et l'atome de platine dont l'orbitale  $\text{dz}^2$  pointe exactement vers le proton incriminé. Une interaction entre le proton  $\text{H}_{\text{axial}}$  et les atomes d'oxygènes adjacents est également à envisager ( $d(\text{H}_{\text{axial}} \cdots \text{O}) = 2.5 \text{ \AA}$ ). A signaler qu'un phénomène identique avait déjà été observé par Floriani<sup>[11]</sup> pour **15**, mais l'idée d'une interaction agostique n'avait pas été avancée.



Les complexes **136** et **137** présentent des propriétés dynamiques en solution, caractérisées par (**Schéma 8**): (i) une rotation partielle des liaisons O-H autour la liaison C-O correspondante, de manière à former alternativement une liaison hydrogène entre le H phénolique et chacun des atomes d'oxygène adjacents; (ii) un basculement réversible des unités phénolique à travers le macrocycle par rupture des liaisons hydrogène à haute température.

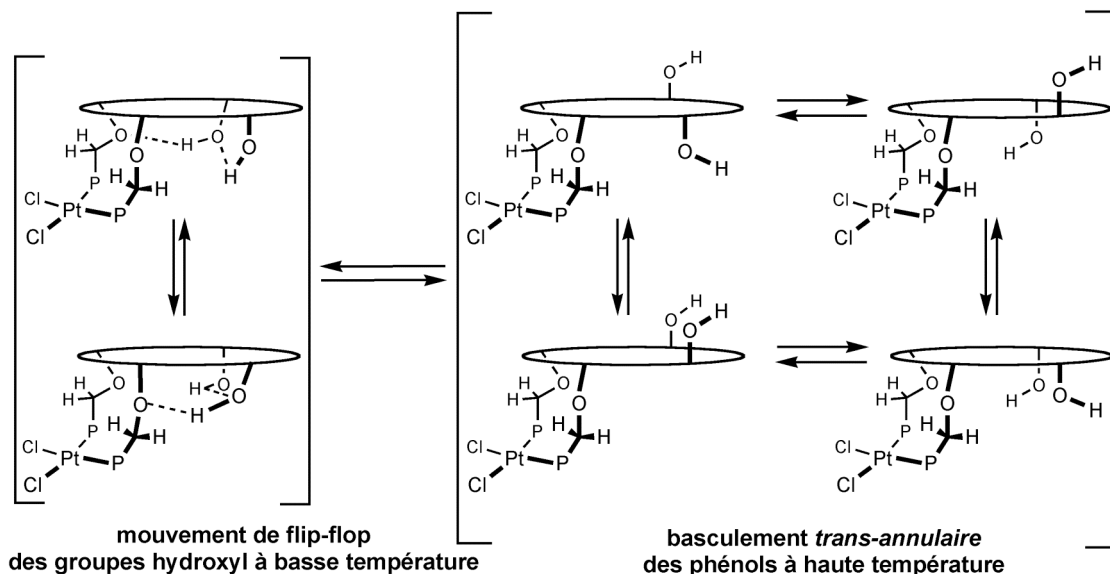
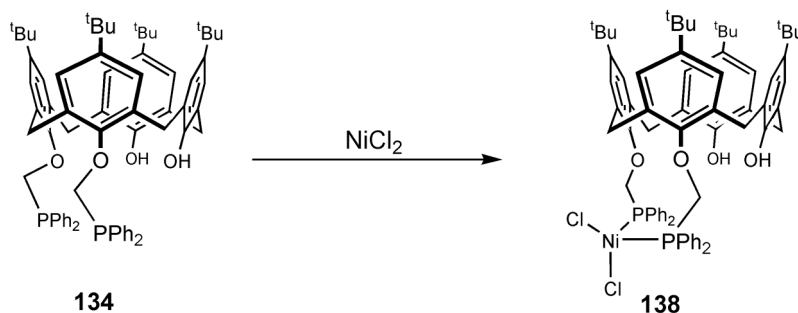


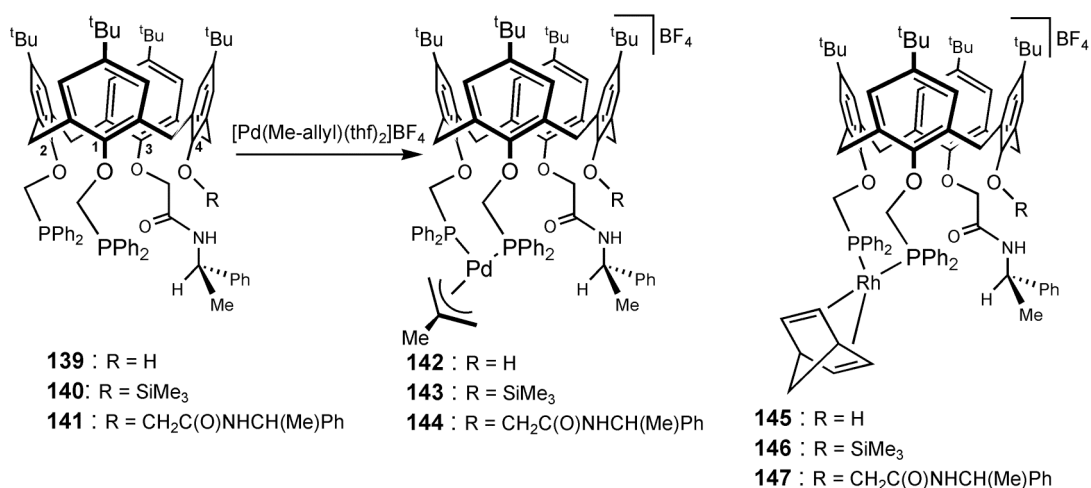
Schéma 8.

En faisant réagir **134** avec NiCl<sub>2</sub>, on forme le complexe paramagnétique **138**. À l'état solide, l'atome de Ni est dans un arrangement tétraédrique. En présence de MAO, **138** catalyse l'oligomérisation de l'éthylène, produisant alors des oligomères C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> (distribution de Schulz-Flory) avec une activité (9800 mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>·mol<sub>Ni</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) comparable à celle observée pour des systèmes de type [NiCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)].<sup>[51]</sup>

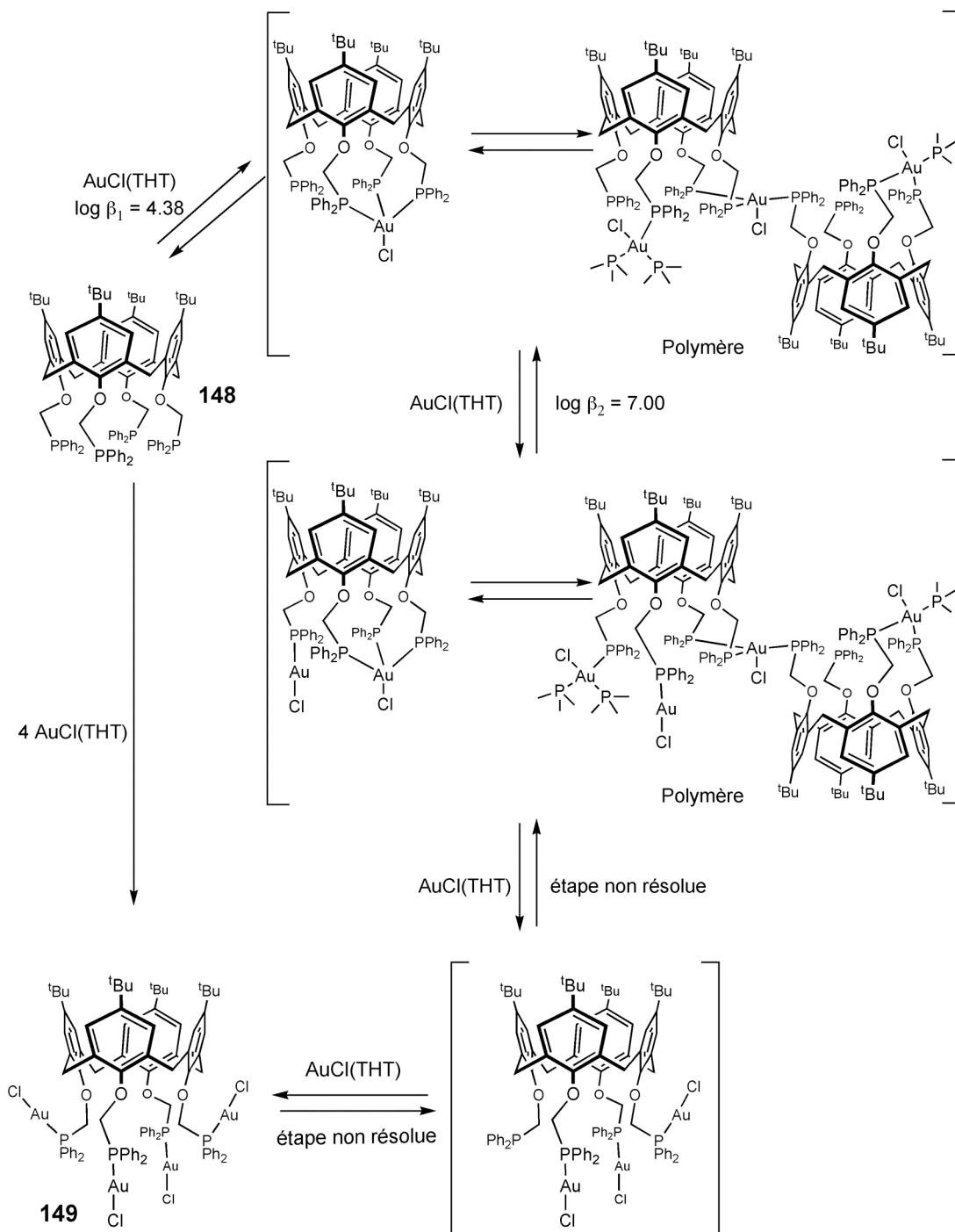


L'introduction au niveau des unités phénoliques libres de **111** de deux groupements fonctionnels différents conduit à des calixarènes possédant une chiralité de type "planaire".<sup>[52]</sup> Les phosphines optiquement pures **139-141** possèdent cette propriété; elles ont été employées pour la préparation de complexes optiquement actifs du palladium (II) (**142-144**) et du rhodium (I) (**145-147**).<sup>[53]</sup> Les complexes **142-144** se sont avérés très actifs en alkylation allylique. Pour cette catalyse, les excès énantiomériques observés restent cependant en deçà des meilleurs systèmes existants. Il semble que l'induction asymétrique obtenue soit fortement dépendante de la différence de taille entre les deux substituants

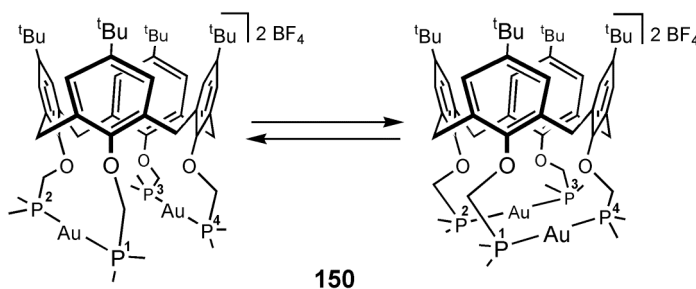
greffés sur les positions phénoliques n°3 et n°4 de la matrice, les meilleurs résultats (ee = 67 %) ayant été observés avec le ligand **142** (R = H). La différence d'encombrement entre ces deux substituants engendre une dissymétrisation du macrocycle dont l'amplitude est probablement transmise au métal par les groupes PPh<sub>2</sub>. Les mêmes effets ont été observés en hydrogénation de l'itaconate de diméthyle avec les complexes **145-147**. Néanmoins, les excès énantiomériques obtenus dans ce cas restent faibles au regard de ceux obtenus avec des d'autres diphosphines (ee = 48 % avec **145**).



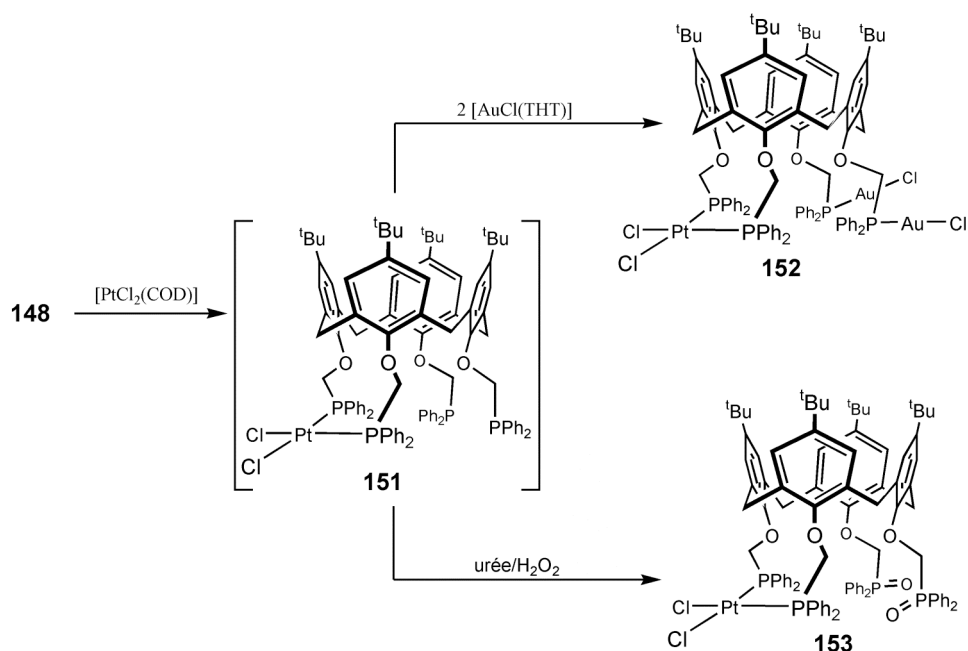
La réaction de la tétraphosphine **148** avec 4 équivalents de [AuCl(SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)] conduit à la formation du complexe **149** dont le spectre RMN, en solution, est en accord avec une espèce de symétrie C<sub>4v</sub>. A l'état solide, deux unités AuCl distales sont orientées parallèlement aux cycles phénoliques tandis que les deux autres fragments sont quasiment perpendiculaire à l'axe principal du calixarène. Une étude mécanistique a été réalisée afin de mieux comprendre le processus de formation du composé tétra-nucléaire **149**.<sup>[55]</sup> L'addition progressive de [AuCl(SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)] dans le milieu a été suivi par spectroscopie UV-visible et par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P. Il apparaît que le processus de complexation s'effectue en trois étapes identifiables. Selon l'étape considérée, l'introduction d'une unité AuCl peut soit faciliter (coopération positive), soit ralentir (coopération négative) l'étape suivante.<sup>[56]</sup> Au cours des différentes étapes, les fragments AuCl effectuent des sauts intra- ou intermoléculaires entre les groupes PPh<sub>2</sub>. La possibilité de formation de polymères métalliques durant ce processus a été mise en évidence par une étude radiocristallographique réalisée pour l'une des espèces formées après addition de 2 équivalents de sel d'or. Dans cette structure, chaque atome d'or pontant possède un arrangement pseudo-tétraédrique (structure non représentée).<sup>[56]</sup>



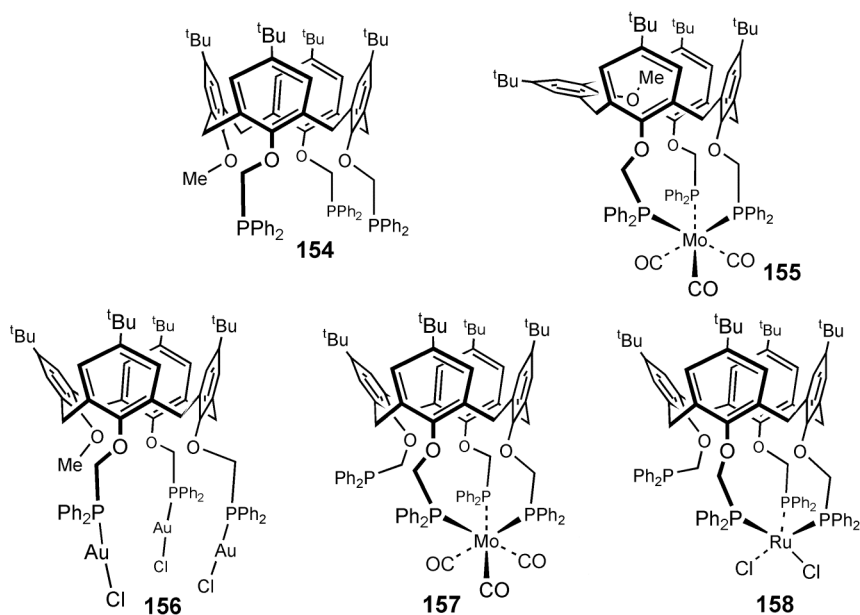
Le traitement de la tétraphosphine **148** avec un excès de  $[\text{Au}(\text{solvant})_2]\text{PF}_6$  conduit à la formation du complexe cationique **150**. Une étude par RMN a permis de mettre en évidence la rotation intramoléculaire simultanée des deux atomes d'or autour de l'axe du calixarène, chaque or se déplaçant d'un chélate ( $\text{P}^n, \text{P}^{n+1}$ ) vers un chélate ( $\text{P}^{n+1}, \text{P}^{n+2}$  ou  $\text{P}^{n-1}, \text{P}^n$ ). Un mouvement identique est observé pour l'analogue argenté.<sup>[55]</sup>



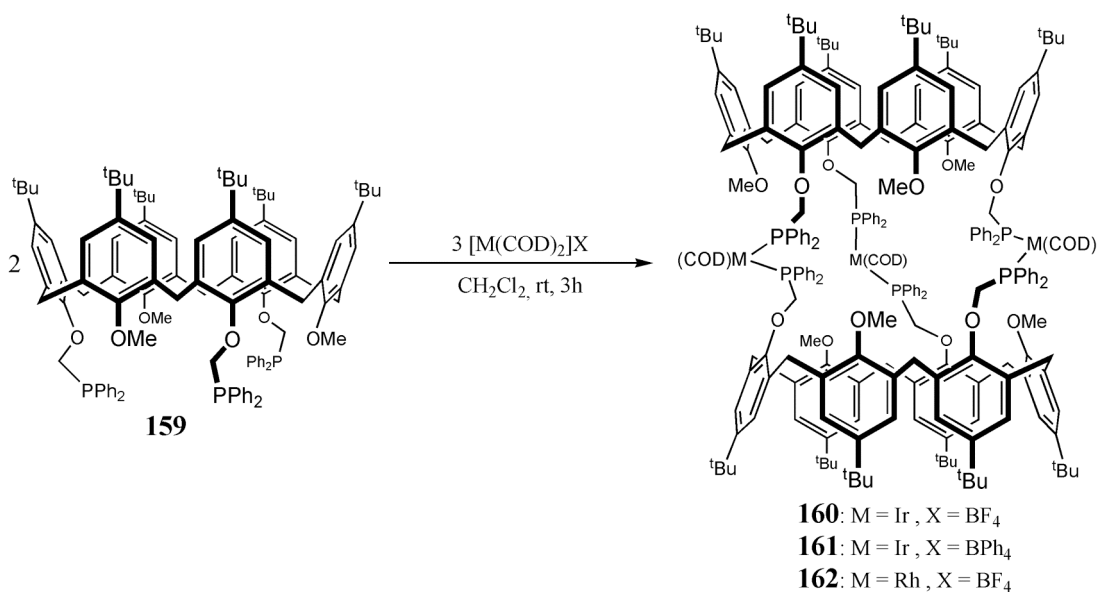
La réaction de **148** avec  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  conduit à l'intermédiaire *cis*-**151** ( $^1J_{\text{P-Pt}} = 3640$  Hz) où le métal est coordonné à deux unités phosphines proximales.<sup>[16]</sup> Cependant l'isolation de ce produit n'est pas possible car lorsqu'on évapore le solvant, on favorise la formation de polymères inorganiques par coordination des entités  $\text{PPh}_2$  aux atomes de platine d'une molécule voisine. Afin d'éviter cette réaction parasite, on peut réaliser soit une oxydation des phosphines libres (urée/ $\text{H}_2\text{O}_2$ : formation de **153**), soit bloquer les phosphines libres par complexation (par exemple  $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ : **152**). Cette dernière voie permet de réaliser la préparation de complexes hétérobimétalliques.



La formation de complexes où trois fragments  $-\text{CH}_2\text{PPh}_2$  sont coordonnés à un même centre métallique a été observée pour les phosphines **148** et **154** (voir par exemple **155-158**).<sup>[16]</sup>



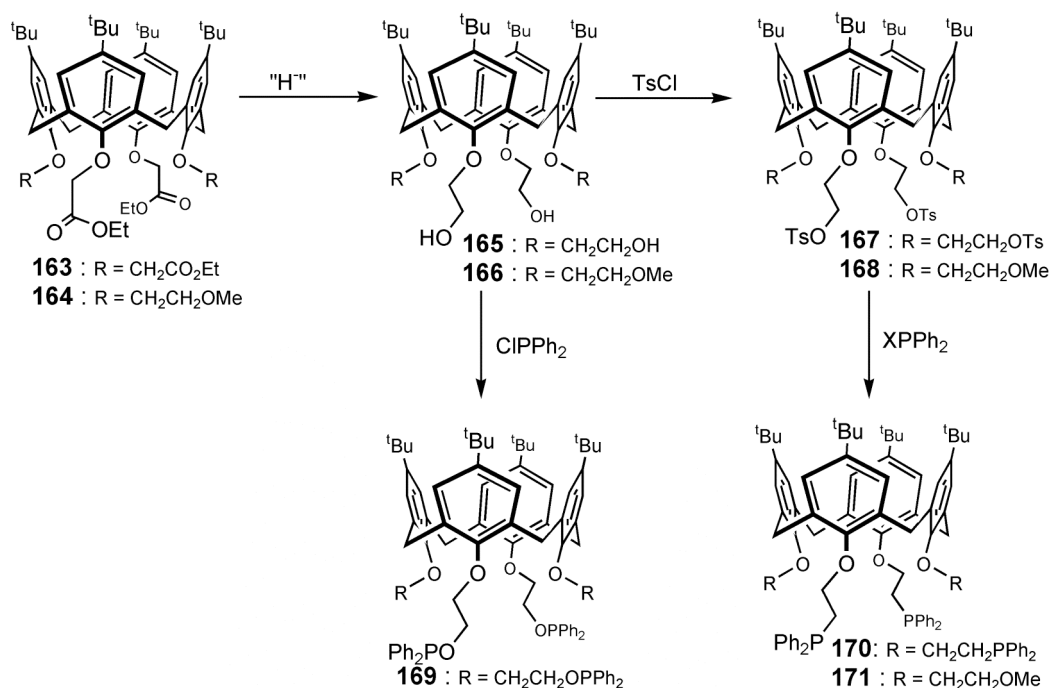
Récemment Tsuji et *coll.* ont décrit la synthèse de la triphosphine **159** construite sur une plateforme de type calix[6]arène en appliquant la même stratégie que celle développée par Matt et *coll.* La réaction de **159** avec  $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4$  ou  $\text{BPh}_4$ ) et  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  conduit à la formation sélective de capsules moléculaires (**160-162**) avec des rendements supérieurs à 68%. Une étude cristallographique réalisée sur **160** révèle l'inclusion d'une molécule de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[57]</sup> Les cavités **160-162** présentent un comportement dynamique en solution. En présence de molécules de solvant dont la taille est compatible avec une occupation presque complète de la cavité, le comportement dynamique est atténué.



### 3.5. Introduction d'unités $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ sur la face inférieure de calixarènes.

Des calixarènes phosphorés comportant un espaceur de type  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  situé entre l'oxygène phénolique et l'atome de phosphore P(III) ont été décrits pour la première fois par Malone et *coll.*.<sup>[58]</sup> Notons que très peu de publications concernant ce type de composé sont apparues dans la littérature.

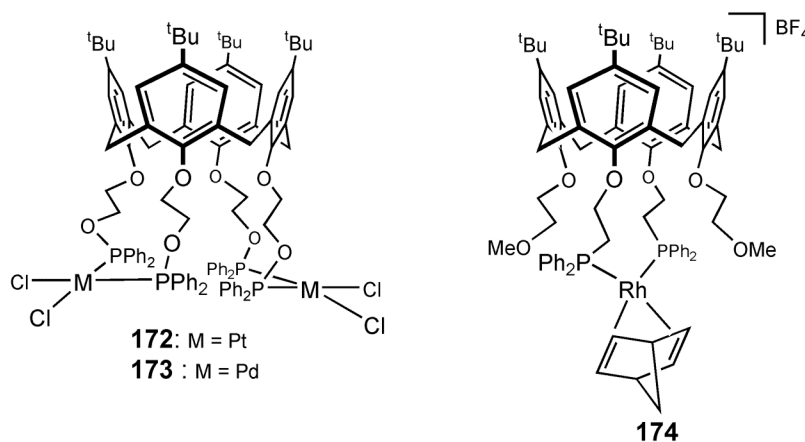
La synthèse de ce type de ligands s'effectue par introduction de fragments  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  sur le bord inférieur du macrocycle. Les fonctions ester sont ensuite réduites en alcool avec un excès d'hydrure (**165** et **166**). La tosylation des alcools ainsi formés est alors réalisée dans la pyridine à  $0^\circ\text{C}$  en utilisant du chlorure de tosyloxy (**167** et **168**). La dernière étape est une phosphination avec  $\text{Ph}_2\text{PX}$  ( $\text{X} = \text{Na}$  ou  $\text{K}$  (**170**);  $\text{Li}$  (**171**)). La synthèse de phosphinite (**168**) a également été rapportée (par exemple **168**).<sup>[20,59]</sup>



Malgré la grande séparation entre les deux centres phosphorés de **169**, la réaction de ce dernier avec  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  conduit à la formation quantitative du complexe bis-chélate **172** de stéréochimie *cis*.<sup>[60]</sup> En utilisant  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  comme précurseur métallique, on obtient un mélange d'oligomères dont le complexe di-palladié **173** est le constituant majoritaire. Avec **170** et les mêmes précurseurs métalliques, on obtient un mélange de produits inséparables.

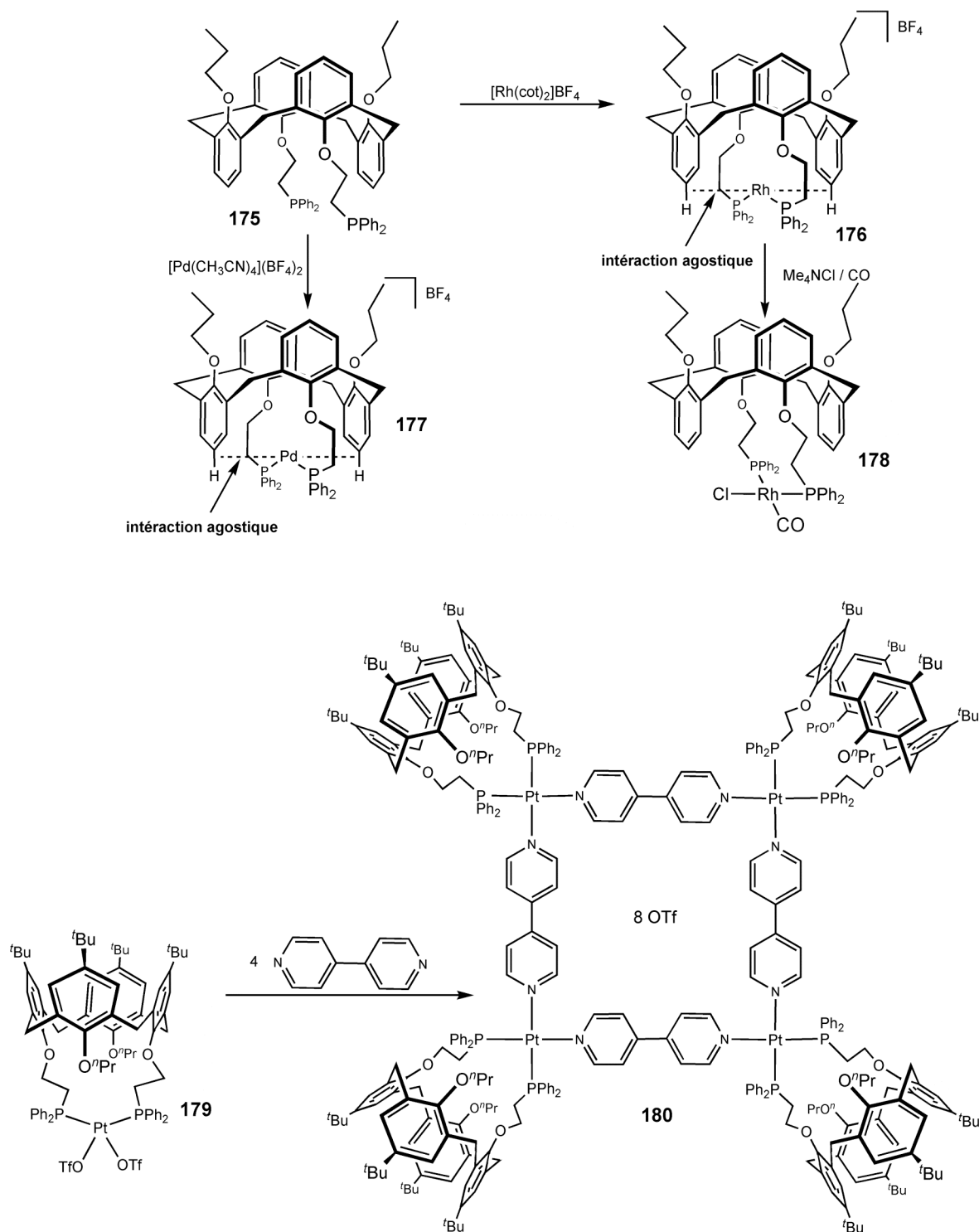


Le composé **172** catalyse l'hydroformylation du styrène en présence de  $\text{SnCl}_2$ . L'activité observée est faible comparée à celle rencontrée pour les systèmes de type  $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{diphos})$ .<sup>[61]</sup>

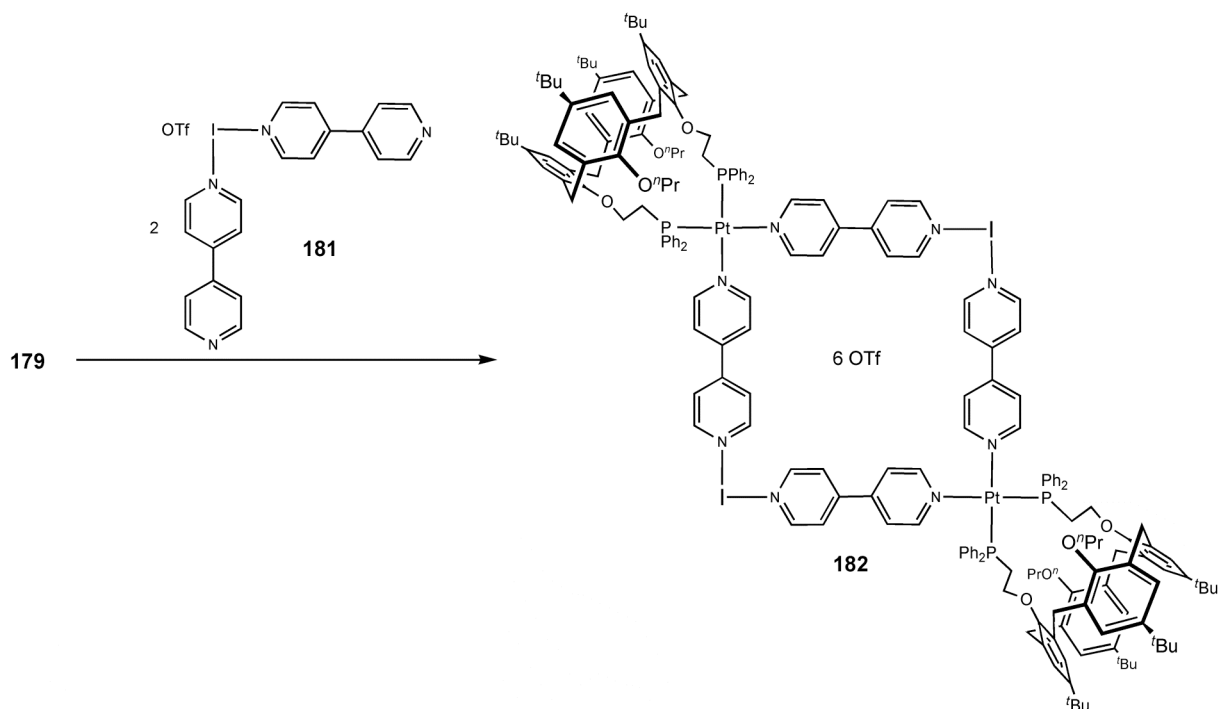


On note, néanmoins, une plus grande régiosélectivité en faveur de l'isomère branché (+ 10 %). Associés à  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ , les ligands **169** et **170** sont, eux aussi, capables d'effectuer l'hydroformylation du styrène mais aucune sélectivité particulière n'est observée. En hydroalkoxycarbonylation du styrène ( $\text{PhCH}=\text{CH}_2 + \text{CO}/\text{ROH}$ ;  $130^\circ\text{C}$ ; 140 bar), le complexe **173** ne présente qu'une très faible activité, et ce vraisemblablement à cause de l'hydrolyse des liaisons P-O durant la catalyse. Le composé **174** a été testé en hydroformylation du styrène (40 bar,  $\text{CO}/\text{H}_2$ ;  $40^\circ\text{C}$ ; toluène- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); là encore, les sélectivités en aldéhyde sont voisines de celles obtenues avec  $\text{PPh}_3$ .<sup>[60]</sup>

La diphosphine *1,3-altérée* **175** a été obtenue en trois étapes à partir de **2**. Sa réaction avec  $[\text{Rh}(\text{cot})]\text{BF}_4$  conduit à la formation du complexe insaturé **176**.<sup>[62]</sup> A l'état solide, l'angle de pince P-Rh-P est de  $135.66^\circ$  et l'atome de rhodium est dirigé vers le centre de la cavité. Par ailleurs, le spectre RMN  $^1\text{H}$  révèle un couplage entre les protons aromatiques en position *para* des cycles voisins du centre métallique ( $^1J_{\text{Rh-H}} = 1.8 \text{ Hz}$ ). Ces données suggèrent une interaction de type agostique entre le rhodium et les liaisons C(*para*)-H des unités phénoliques non phosphorées ( $\text{Rh-C}_1 = 3.056 \text{ \AA}$ ;  $\text{Rh-C}_2 = 3.055 \text{ \AA}$ ). Bien que cette interaction soit faible, elle est suffisante pour stabiliser le métal qui ne comporte aucun ligand en *trans* des atomes de phosphore. Le même type d'interaction a été observé dans le complexe **177**. L'analyse élémentaire montre qu'il n'y a plus de molécules d'acétonitrile coordonnées au métal. En traitant le complexe **176** avec  $\text{Me}_4\text{NCl}/\text{CO}$ , on aboutit instantanément au complexe **178**, de stéréochimie *cis* (IR:  $\nu_{(\text{CO})} = 1969 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{31}\text{P}$  RMN:  $^2J_{\text{P-P}} = 26.6 \text{ Hz}$ ).



Ce type de calixarènes phosphorés a également été employé par Stang pour la construction de "boîtes" moléculaires.<sup>[63]</sup> Ainsi, la réaction de la 4,4'-bipyridine avec **179** conduit sélectivement au tétramère cyclique **180**. De manière similaire, on peut préparer la "boîte" **182** à partir de **181**. Ces architectures moléculaires ont été utilisées dans des expériences de transport de sulfonates organiques à travers différents milieux.

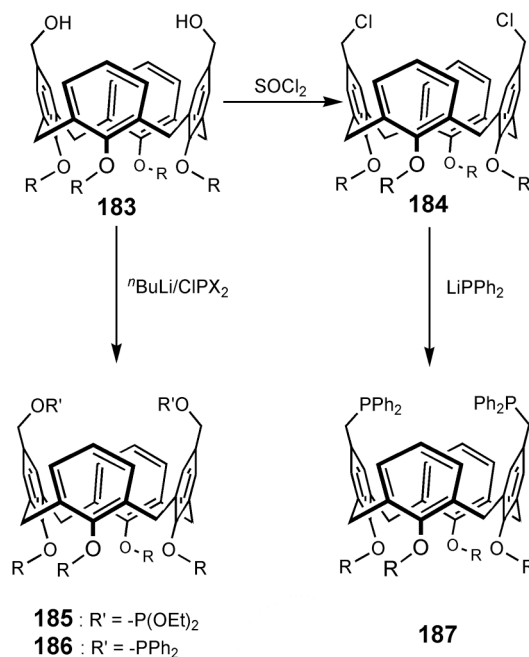


#### 4) Introduction d'atomes de phosphore trivalent au niveau du carbone en *para* (bord supérieur).

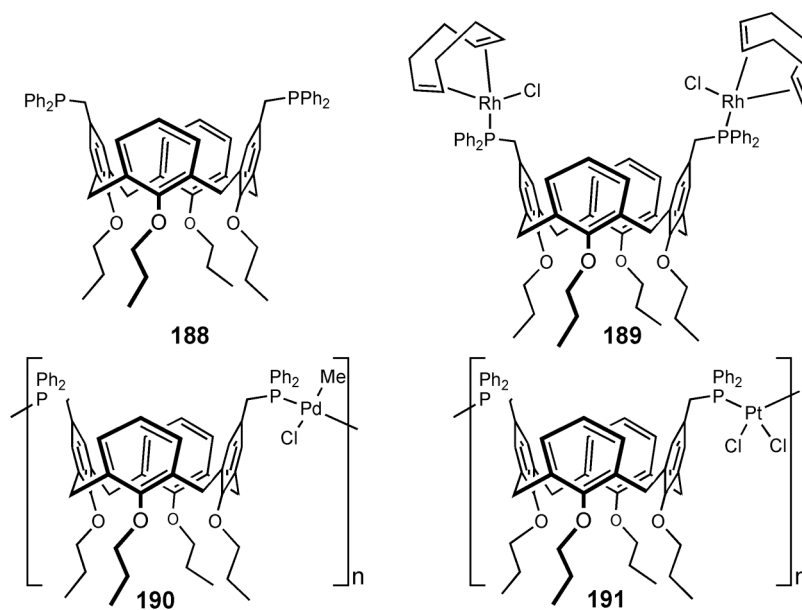
Cette section concerne les calix[4]arènes porteurs de groupes phosphorés au niveau du bord supérieur. On distinguera les calixarènes dont l'unité P(III) est directement portée par l'atome de carbone en *para* des groupes phénoliques et ceux où l'on a intercalé un espaceur dans la liaisons  $C_{para}$ -P(III) (espaceurs aromatiques ou alkyles). C'est ce dernier type de coordinats qui sera traité en premier.

##### 4.1. Formation de composés comportant un espaceur entre le carbone $C_{para}$ et l'atome P(III).

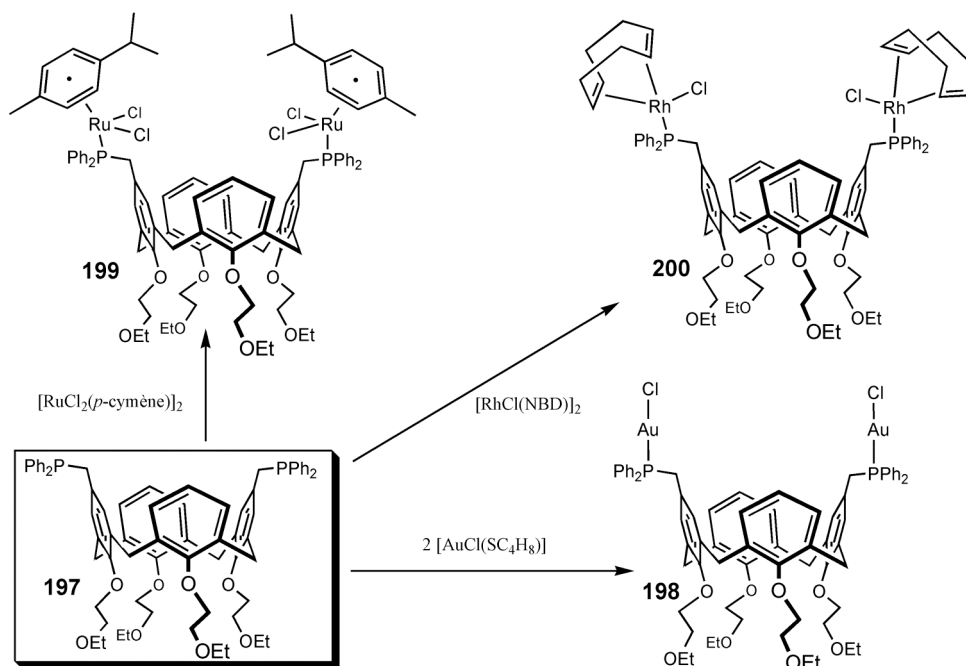
La synthèse des produits phosphorés de cette catégorie requiert la préparation de l'intermédiaire **183**. Le phosphinite **185** et le phosphite **186** ont été obtenus en déprotonant directement les fonctions alcools avec une base puis en ajoutant au milieu le réactif chlorophosphoré approprié. En ce qui concerne la préparation de diphosphines, une étape de chloration des fonctions alcool avec  $\text{SOCl}_2$  est requise. Une réaction de substitution nucléophile réalisée sur l'intermédiaire chlorométhylé **184** avec  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  conduit à la formation de la diphosphine **187**.



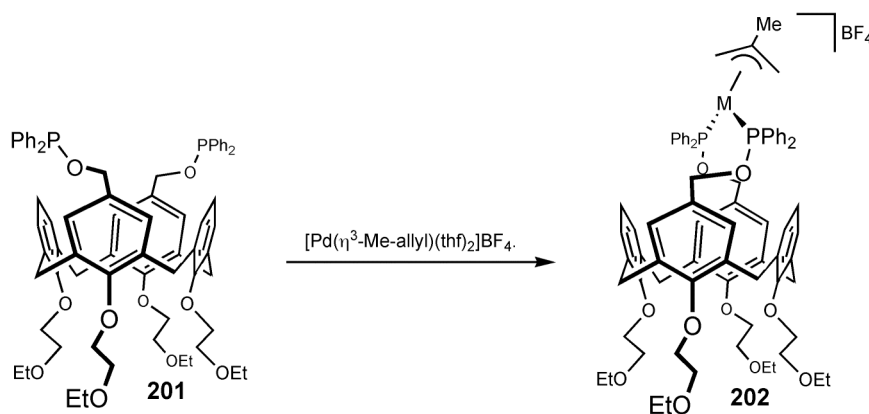
Le composé rhodié **189** a été préparé par réaction de la diposphine **188** avec [RhCl(COD)]<sub>2</sub>.<sup>[64]</sup> Ce complexe a été utilisé en hydroformylation de l'octène et du styrène (55 bar; 70 °C; NEt<sub>3</sub>). Aucune propriété particulière n'a été observée par rapport à des phosphines de même basicité ( $n$  :  $iso$  = 2.2 (octène); 0.16 (styrène)). L'emploi de [PdClMe(COD)] et [PtCl<sub>2</sub>(COD)] avec **189** conduit à la formation des espèces polymériques **190** et **191**.



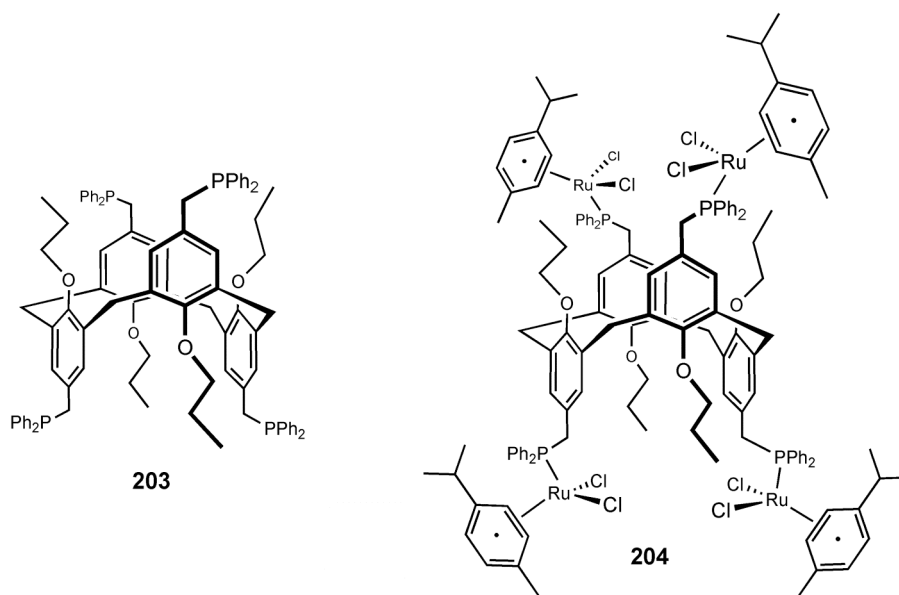




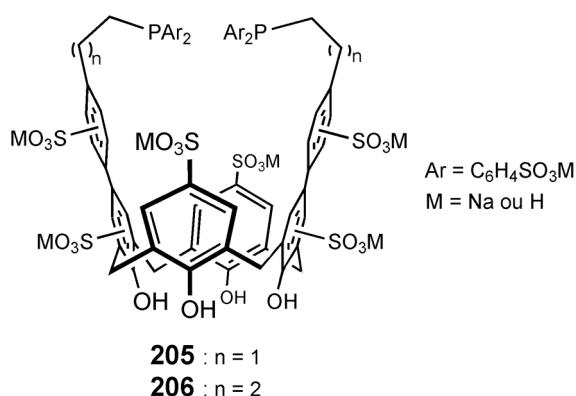
Le diphosphine **197** forme avec  $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$  et  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  les produits binucléaires **198-200**, respectivement. L'activité de **200** en hydroformylation de l'octène est comparable aux systèmes  $\text{Rh-PPh}_3$ . Le complexe **202** a été obtenu en faisant réagir **201** avec le précurseur cationique  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Me-allyl})(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ .<sup>[66]</sup>



En 2004, Tsuji et *coll.* ont synthétisé la tétraphosphine **203** ainsi que le complexe tétranucléaire **204** issu de celle-ci.<sup>[67]</sup>



Récemment, Shimizu et *coll.* ont décrit l'utilisation des diphosphines sulfonées **205** et **206** en hydroformylation de l'octène en milieu biphasique.

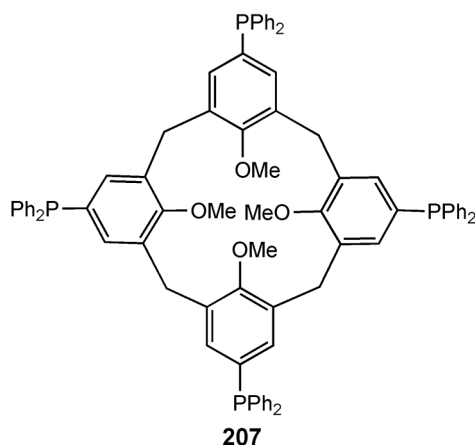


Celles-ci se sont avérées environ quatre fois plus efficaces que le mélange TPPTS/ $\beta$ -CD (TPPTS = triphénylphosphine trisulfonate,  $\beta$ -CD =  $\beta$ -cyclodextrine; TPPTS/ $\beta$ -CD), tout en conduisant aux mêmes sélectivités ( $n$  : *iso* = 1.7-3). Dans le système TPPTS/ $\beta$ -CD, la cyclodextrine a été utilisée pour réaliser le transfert du substrat vers la phase aqueuse. Avec les diphosphines **205** et **206**, l'utilisation d'un additif est superflue, le transfert de l'oléfine étant assuré par la cavité calixarène. A signaler que l'emploi de tels ligands autorise un recyclage efficace du catalyseur en fin de réaction sans perte d'activité ni de sélectivité lors de cycles ultérieurs. Enfin, les auteurs ont observé que l'hydroformylation d'oléfines internes (2 ou 4-octène) conduit à une diminution de la sélectivité en aldéhyde linéaire ( $n$  : *iso* = 0.3 à

0.4). Elle s'explique par une faible isomérisation du substrat de départ en oléfine terminale avant carbonylation.

4.2. Formation de composés où un P(III) est directement connecté au C<sub>para</sub> du bord supérieur.

En 1991, Hamada et *coll.* publient succinctement la première tentative de synthèse de calixarènes porteurs d'unités phosphorés (III) directement greffées sur le bord supérieur.<sup>[70]</sup> Ainsi, la tétraphosphine **207** a été obtenue à partir du synthon tétrabromé correspondant par une réaction *one-pot* en deux étapes: (i) échange brome/lithium à l'aide <sup>n</sup>Buli à -78°C; (ii) phosphination avec ClPPh<sub>2</sub>. Les données spectroscopiques fournies par les auteurs ne permettent pas de conclure quant à la nature et au nombre des conformères obtenus.

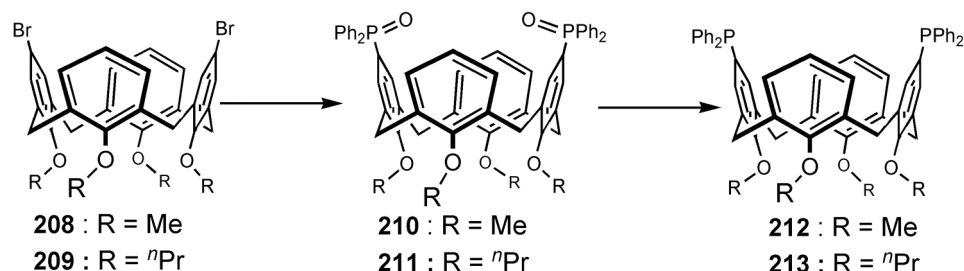


Plus récemment, Tsuji et *coll.* se sont attachés à élucider la nature de ce composé en réalisant une étude cristallographique et des mesures RMN à l'état solide et en solution.<sup>[71]</sup> La structure à l'état solide indique que **207** adopte une conformation *cône partiel aplati* (symétrie C<sub>1</sub>). En solution, on observe un mélange de conformères dont la conformation *cône partiel* est majoritaire. Ces résultats sont en accord avec un calcul *ab initio* qui montre que la conformation *cône partiel* est légèrement plus stable que les conformères *cône* et *1,3-alterné*.

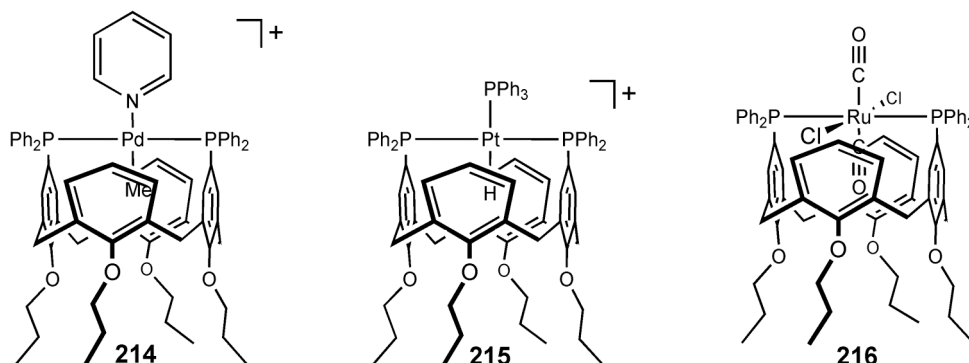
Gloede<sup>[72]</sup> et Wieser<sup>[73]</sup> ont adapté aux calixarènes une méthode de phosphorylation d'aromatiques décrite par Tavs.<sup>[74]</sup> Celle-ci consiste à faire réagir à haute température un calixarène halogéné sur le bord supérieur avec Ph<sub>2</sub>POEt en présence de NiBr<sub>2</sub>. Dans une première étape, on forme un oxyde de phosphine (**210** et **211**). Celui-ci est ensuite réduit à



l'aide de  $\text{PhSiH}_3$ , pour donner la diphosphine correspondante (**212** et **213**). La diphosphine **213** adopte une conformation *cône* ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{ArCH}_2\text{Ar}) = 30.94 \text{ ppm}$ ).<sup>[73]</sup>



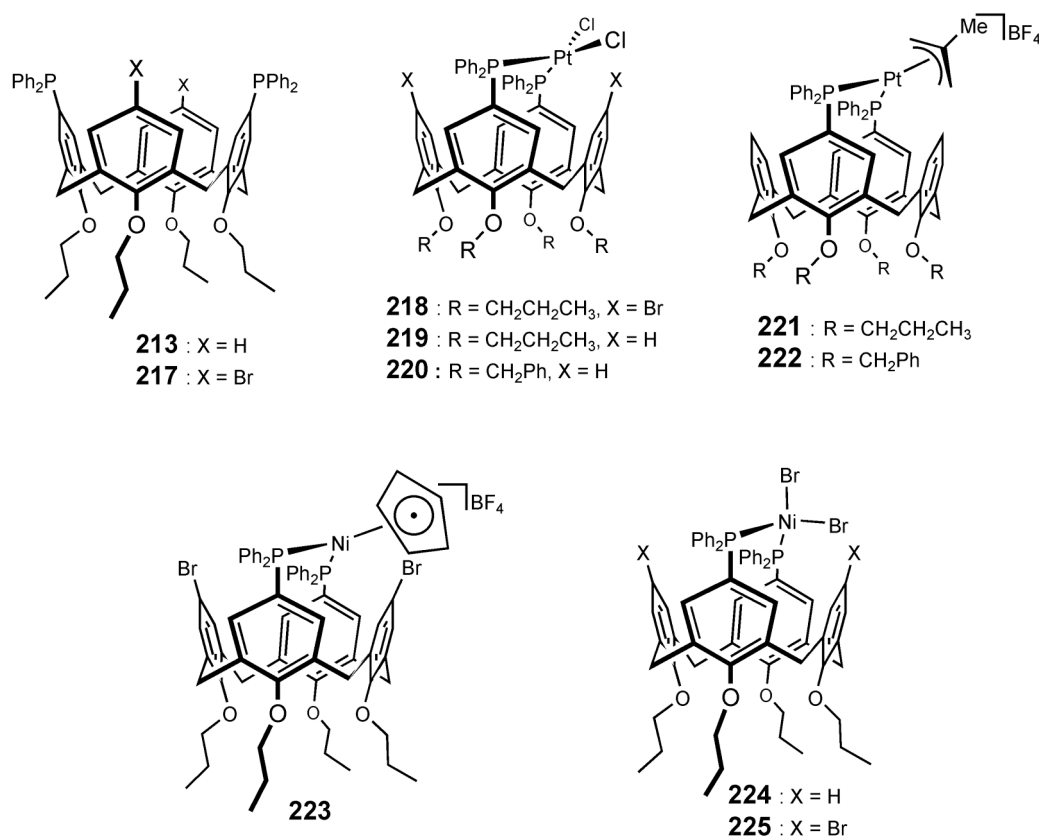
L'encapsulation d'entités organométalliques réactives à l'intérieur d'une cavité calix[4]arène a été réalisée avec **213**. Ainsi, dans les complexes **214** et **215**, de stéréochimie *trans*, le métal est positionné à de l'entrée du calixarène, les fragments Pd-Me et Pt-H étant orientés vers l'intérieur de la cavité du macrocycle. La réaction de **213** avec  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$  dans l'éthoxyethanol aboutit à la formation du complexe chélate **216**.



La structure cristallographique montre que l'unité Ru-CO est piégée entre deux noyaux PArO qui se font face. La distance de ce fragment à chacun des deux plans phénoliques n'est que de 2.75 Å, ce qui laisse supposer l'existence d'une interaction  $\pi$ - $\pi$  entre les orbitales moléculaires du carbonyle et les systèmes  $\pi$ -aromatiques des deux noyaux PArO. Ce type de composé ouvre potentiellement la voie à l'étude de réactions catalytiques intra-cavité.<sup>[73]</sup>

Matt et *coll.* ont adapté la méthode décrite plus haut par Hamada à la synthèse des diphosphines **213** et **217**, en partant des synthons bromés correspondants (calixarène 1,3-dibromé ou tetrabromé).<sup>[75]</sup> Les complexes chélates *cis* **218** et **219**, de stéréochimie, sont formés lors de la réaction, à haute dilution, de  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})_2$  avec **213** et **217**, respectivement. A l'état solide, le plan métallique est quasiment perpendiculaire à l'axe

principal du macrocycle. L'angle de chélation de la diphosphine est d'environ  $100^\circ$ . Cette valeur, élevée pour une géométrie plan carré, indique l'existence d'une tension au sein du chélate. En solution, ces complexes donnent lieu à deux dynamiques distinctes. Le premier mouvement est un mouvement d'éventail du plan métallique, qui oscille de part et d'autre de l'axe du calixarène (**Schéma 10**). Il est lié à la respiration du cœur calixarénique qui tend à rapprocher puis écarter les groupements phénoxy qui se font face. Au cours de ce mouvement périodique, l'angle P-M-P subit une variation d'amplitude substantielle d'environ  $20^\circ$ . La seconde dynamique correspond à l'oscillation de chacun des groupes  $\text{PPh}_2$  autour de la liaison P-M correspondante. Ce mouvement résulte probablement d'une répulsion stérique entre les noyaux  $\text{PPh}$  endo-orientés, A et A', qui viennent, à tour de rôle, occuper l'entrée de la cavité. Des dynamiques identiques ont été observées pour les complexes **220-223**.<sup>[75,76]</sup> Notons que ces mouvements sont probablement à l'origine des performances exceptionnelles des complexes de nickel **223-225** en dimérisation d'oléfines et en couplage C-C (voir chapitre 3 et 4).<sup>[77,78]</sup>



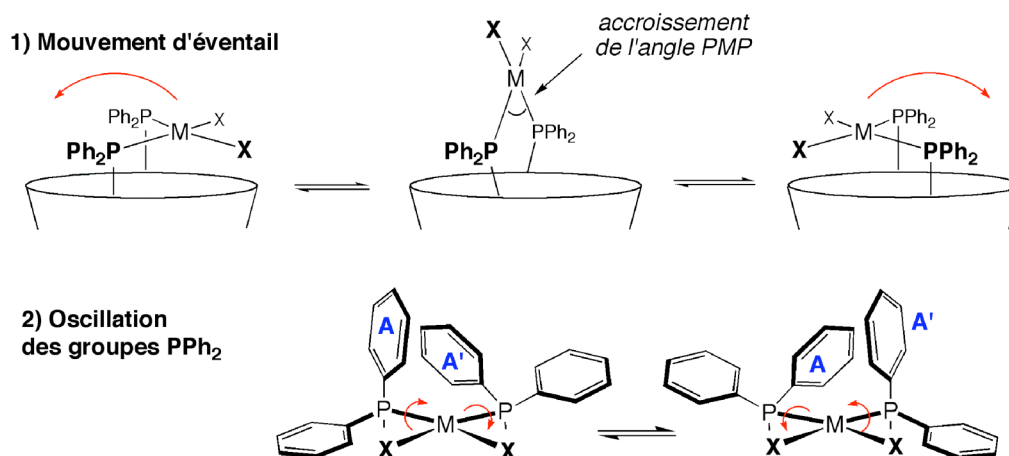
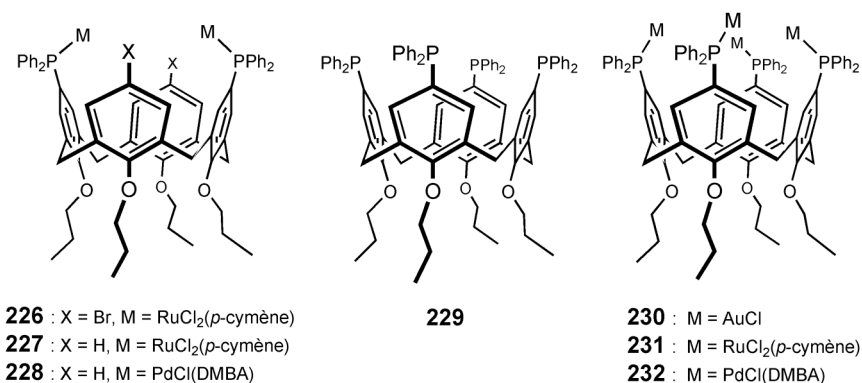


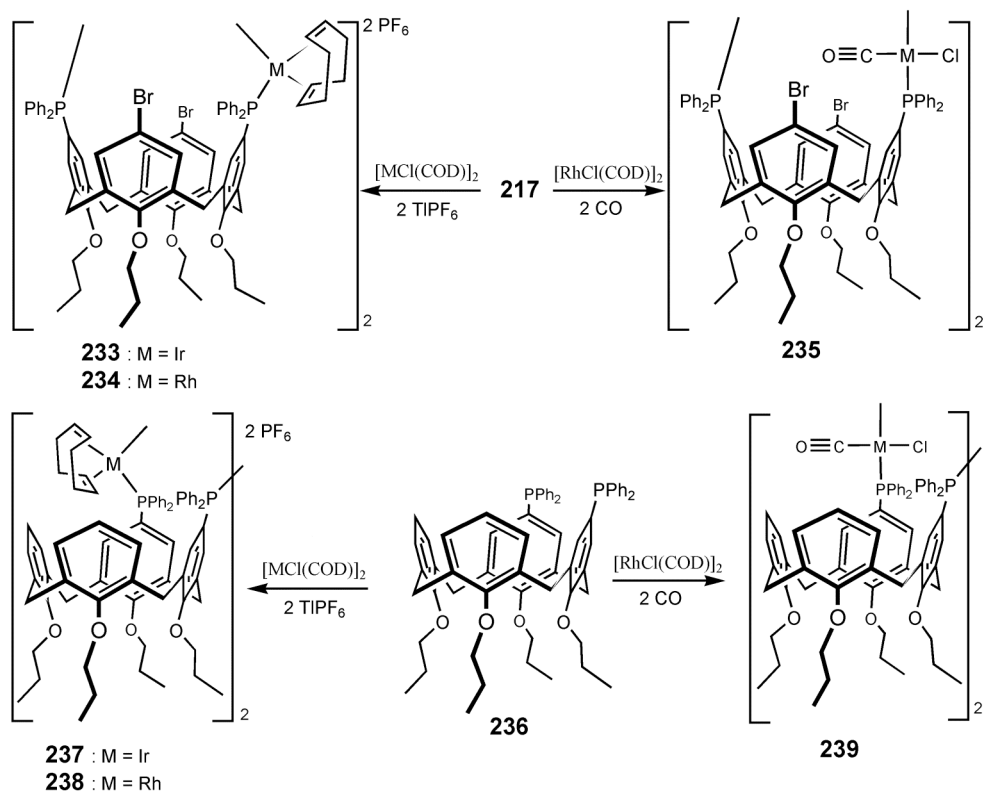
Schéma 10 : Dynamiques du complexe **218**.

Les complexes dinucléaires **226-228** peuvent facilement être obtenus à partir des diphosphines **213** et **217**.

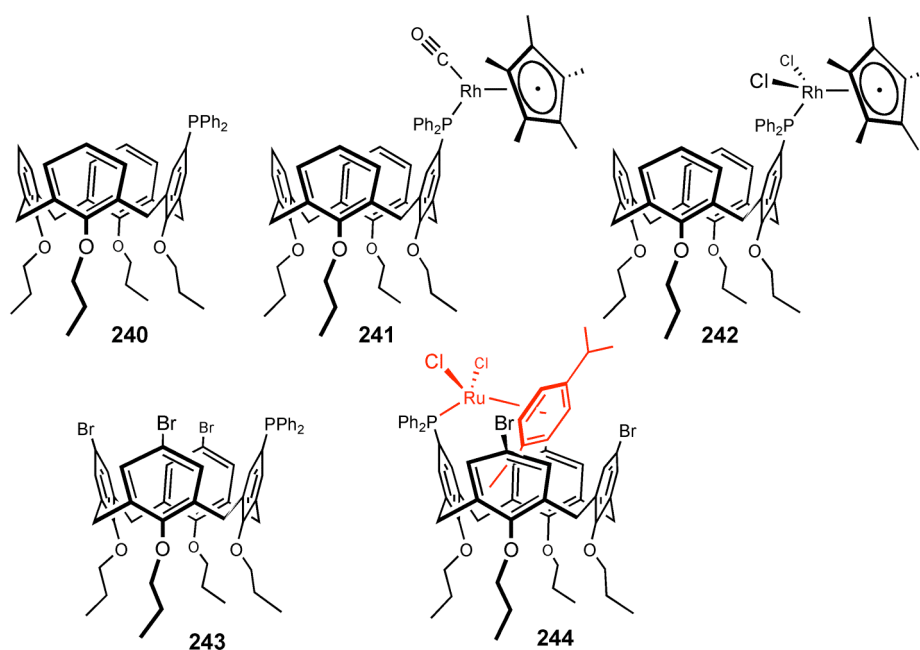
La tétraphosphine **229** a été employée est également employé pour la préparation des complexes tétranucléaires **230-232**, obtenus respectivement à partir de  $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\rho\text{-cymène})]_2$  et  $[\text{PdCl}(\text{DMBA})]_2$ , respectivement.<sup>[75,79]</sup> (voir chapitre 2)



Harvey et *coll.* ont également étudié les propriétés complexantes de **217** avec des précurseurs du rhodium et de l'iridium.<sup>[80]</sup> La réaction de **217** avec  $[\text{MCl}(\text{COD})]_2/\text{TIPF}_6$  (M = Rh, Ir) ou  $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$  conduit à la formation de dimères (**233-235**). Des résultats comparables ont été observés avec la diphosphine **236** dont les atomes de phosphore sont portés par deux unités phénoliques adjacentes (**237-239**). Ces complexes ont fait l'objet d'une évaluation en hydroformylation d'oléfines terminales. Associé à du rhodium, **236** montre une activité supérieure à **234**, les sélectivités étant quasiment identiques.



La monophosphine **240** réagit avec  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$  et  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) en donnant les complexes monophosphine **241** et **242**, respectivement.<sup>[81,82]</sup> Une étude radiocristallographique indique qu'à l'état solide, le vecteur P-Rh de **242** est dirigé vers l'extérieur de la cavité. Un comportement différent a été observé pour la monophosphine **243**. Sa réaction avec  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$  aboutit, en effet, au complexe monophosphine **244** où le fragment métallique reste piégé à l'intérieur de la cavité.<sup>[75]</sup>(voir chapitre 2).



## 5. Conclusion.

Cette mise au point montre que les chimistes disposent aujourd'hui d'un grand nombre d'outils synthétiques leur permettant d'accéder à des calixarènes P(III)-fonctionnalisés tant au niveau du bord supérieur qu'inférieur. Elle illustre, par ailleurs, la très riche chimie de coordination de ces ligands dont les propriétés découlent, pour la plupart, des caractéristiques géométriques, stériques, dynamiques et chimiques des plateformes qui les supportent.

## 6. Références.

- [1] C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry* (Ed.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [2] C. D ; Gutsche, J. S. Rogers, D. Stewart and K.-A. See, *Pure & Appl. Chem.*, **1990**, Vol. 62, N° 3, 485.
- [3] C. Wieser, C. Dieleman and D. Matt, *Coordination Chemistry Reviews*, **1997**, 165, 93.
- [4] L. H. Baekeland, *U. S. Patent 942*, 699.
- [5] D. R. Stewart, and C. David Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4136.
- [6] G. D. Andretti, R. Ungaro and A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1979**, 1005.
- [7] C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto and C. Sanchez, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3372.
- [8] J. K. Moran, and D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **1992**, vol. 31, 21, 4213.
- [9] C. Floriani, D. Jacoby, A. Chiesi-Villa, and C. Guastini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, **28**, 1376.
- [10] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, and C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 813.
- [11] M. Stolz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, and C. Rizzoli, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1694.
- [12] C. Kunze, I. Neda, M. Freytag, P. G. Jones, and R. Schmoltzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 545.
- [13] I. Neda, H.-J. Plinta, R. Sonnenburg, A. Fischer, P. G. Jones, and R. Schmoltzer, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 267.
- [14] C. Kunze, D. Selent, I. Neda, M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmoltzer, W. Baumann, and Armin Börner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 779.

- [15] W. Xu, and R. J. Puddephatt, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1994**, 19, 277.
- [16] C. B. Dieleman, C. Marsol, D. Matt, N. Kyritsakas, A. Harriman, and J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc.*, **1999**, 4139.
- [17] G. G. Messmer, E. L. Amma, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1967**, Vol. 6, N°4, 725.
- [18] D. Matt, C. Loeber, J. Vicens, and Z. Asfari, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1993**, 604.
- [19] C. Loeber, D. Matt, P. Briard, and D. Grandjean, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 513.
- [20] C. Jeunesse, C. Dieleman, S. Steyer and D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **2001**, 881.
- [21] a) P. W. N. M. van Leeuwen, C. P. Casey, and G. T. Whiteker, in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Eds. P. W. N. M. van Leeuwen and C. Claver, Kluwer, Dordrecht, **2000**, 63-96. b) P. J. R. Bronger, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **2003**, 22, 5358.
- [22] P. Faidherbe, C. Wieser, D. Matt, A. Harriman, A. de Cian and J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 451.
- [23] C. Kunze, D. Selent, I. Neda, R. Schmultzer, A. Spannenberg, and A. Börner, *Heteroatom Chemistry*, 2001, **12**, 577.
- [24] C. P. Casey, G. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavnev, and D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5535.
- [25] S. Steyer, C. Jeunesse, J. Harrowfield, and D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 1301.
- [26] a) M. Fan, H. Zhang, and M. Lattman, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1998**, 99.; b) P. Sood, M. Koutha, M. Fan, Yaroslav, H. Zhang and M. Lattman, *Inorg. Chem.*, **2004**, Vol. 43, N° 9, 2975.
- [27] I. Schevchenko, H. Zhang, and M. Lattman, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5405.
- [28] R. Paciello, M. Röper, H. J. Kneuper, E. Langguth, and M. Peter, *Ger. Pat. De 43 21 193*, to BASF AG, **1995**.
- [29] R. Paciello, L. Siggel, and M. Röper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, n° 13/14, 1920.
- [30] O. V. Ozerov, N. P. Rath and F. T. Lapido, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 586, 223.
- [31] V. C. Gibson and S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283.
- [32] D. V ; Khasnis, J. M. Burton, J. D. McNeil, C. J. Santini, H. Zang and M. Lattman, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2657.

- [33] D. V. Khasnis, J. M. Burton, M. Lattman, and H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1991**, 562.
- [34] C. J. Copley, D. D. Ellis, A. G. Orpen, and P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1101.
- [35] C. J. Copley, D. D. Ellis, A. G. Orpen, and P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1109.
- [36] F. J. Parlevliet, C. Kiener, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1113.
- [37] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **1995**, 14, 34.
- [38] M. Garland, and G. Bor, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 410.
- [39] S. Steyer, C. Jeunesse, D. Matt, R. Welter, and M. Wesolek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4264.
- [40] H. J. Clark, R. Wang, and H. Alper, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 6224.
- [41] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313
- [42] F. J. Parlevliet, A. Olivier, W. G. J. de Lange, P. C. J. Kamer, H. Kooijman, A. L. Spek, and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1996**, 583.
- [43] F. J. Parlevliet, M. A. Zuideveld, C. Kiener, H. Kooijman, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **1999**, **18**, 3394.
- [44] P. W. N. M. van Leeuwen, M. A. Zuideveld, B. H. G. Swennenhuis, Z. Freixa, P. C. J. Kramer, K. Goubitz, J. Fraaje, M. Lutz and A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5523.
- [45] C. Loeber, D. Matt, A. de Cian and J. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 297.
- [46] C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. de Cian and J. Fischer and L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, 166.
- [47] C. B. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. de Cian and J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3097.
- [48] C. B. Dieleman, D. Matt and P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 545-546, 461.
- [49] C. Wieser, D. Matt, J. Fischer and A. Harriman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2391.
- [50] C. Wieser, D. Matt, L. Toupet, H. Bourgeois and J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4041.
- [51] P. Kuhn, C. Jeunesse, D. Semeril, D. Matt, P. Lutz and R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4602.

- [52] G. Argouarch, O. Riant, J.-C. Daran, and H. B. Kagan, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2893.
- [53] C. Dieleman, S. Steyer, C. Jeunesse and D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2508.
- [54] W. Tang and X. Zhang, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3029.
- [55] C. B. Dieleman, D. Matt, O. Neda, R. Schmutzler, H. Thönnessen, P. G. Jones and A. Harriman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2115.
- [56] C. B. Dielemen, D. Matt and A. Harriman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 831.
- [57] Y. Obora, Y. K. Liu, L. H. Jiang, K. Takenaka, M. Tokunaga and Y. Tsuji, *Organometallics*, **2005**, 24, 4.
- [58] J. F. Malone, D. J. Marss, M. A. McKervey, P. O'Hagan, N. Thompson, A. Walker, F. Arnaud-Neu, O. Mauprivez, M.-J. Schwing-Weill, J. F. Dozol, H. Rouquette and N. Simon, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1995**, 2151.
- [59] B. R. Cameron, F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2802.
- [60] Z. Csók, G. Szalontai, G. Czira and L. Kollár, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 570, 23.
- [61] A. Scrivanti, A. Berton, L. Toniolo, and C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 314, 369.
- [62] S. Kim, J. S. Kim, O. J. Shon, S. S. Lee, K.-M. Park, S. O. Kang and J. KO, *Inorg. Chem.*, **2004**, Vol. 43, N° 9, 2906.
- [63] P. J. Stang, D. H. Cao, K. Chen, G. M. Gray, D. C. Muddiman and R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5163.
- [64] X. Fang, B. L. Scott, J. G. Watkin, C. A. G. Carter and G. J. Kubas, *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, 317, 276.
- [65] D. R. Evans, M. Huang, J. C. Fettinger and T. L. Williams, *Inorg. Chem.*, **2002**, Vol. 41, N° 23, 5986.
- [66] I. A. Bagatin, D. Matt, H. Thönnessen and P. G. Jones, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1585.
- [67] K. Takenaka, Y. Obora and Y. Tsuji, *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357, 3895.
- [68] S. Shimizu, S. Shirakawa, Y. Sasaki and C. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, N° 7, 1256.
- [69] S. Shirakawa, S. Shimizu and Y. Sasaki, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 777.
- [70] F. Hamada, T. Fukugaki, K. Murai, G. W. Orr and J. L. Atwood, *J. Incl. Phenom.*, **1991**, 10, 57.
- [71] K. Takenaka, Y. Obora, L. H. Jiang and Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74, 1709.



- [72] J. Gloede, S. Ozegowski, A. Kockritz and I. Keitel, *Phosphorus, Sulfur and the Related Elements*, **1997**, 131, 141.
- [73] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt and A. de Cian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37(20), 2861.
- [74] P. Tavs, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 2428.
- [75] M. Lejeune, C. Jeunesse, D. Matt, N. Kyritsakas, R. Welter and J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1642.
- [76] K. Takenaka, Y. Obora, L. H. Jiang and Y. Tsuji, *Organometallics*, **2002**, 21, 1158.
- [77] M. Lejeune, D. Semeril, C. Jeunesse, D. Matt, F. Peruch, P. Lutz and L. Ricard, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5354.
- [78] D. Semeril, M. Lejeune, C. Jeunesse and D. Matt, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **2005**, sous presse.
- [79] M. Lejeune, C. Jeunesse and D. Matt, *Z. Kristallog. NCS*, **2002**, 217, 51.
- [80] F. Plourde, K. Gilbert, J. Gagnon and P. D. Harvey, *Organometallics*, **2003**, 22, 2862.
- [81] M. Vézina, J. Gagnon, K. Villeneuve, M. Drouin and P. D. Harvey, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **2000**, 1073.
- [82] M. Vézina, J. Gagnon, K. Villeneuve, M. Drouin and P. D. Harvey, *Organometallics*, **2001**, 20, 273.



## **Chapitre 2**

**Positioning of transition metal centres at the upper rim of cone-shaped calix[4]arenes.  
Filling the basket with an organometallic ruthenium unit.**



---

**Positioning of transition metal centres at the upper rim  
of cone-shaped calix[4]arenes. Filling the basket  
with an organometallic ruthenium unit.**

<b>Résumé.</b>	56
<b>1. Introduction.</b>	59
<b>2. Results and discussion.</b>	60
2.1. Introducing P(III) centres on the upper rim of calix[4]arenes.	60
2.2. Complexation studies.	62
<b>3. Conclusion.</b>	70
<b>4. Experimental section.</b>	71
4.1. General procedures	71
4.2. Synthesis of ligands and complexes.	71
4.3. X-Ray cristallographic data.	84
4.3.1. X-ray crystallographic data of <b>L<sup>3</sup></b> .	84
4.3.2. X-ray crystallographic data of <b>7</b> .	88
4.3.3. X-ray crystallographic data of <b>12</b> .	92
4.3.4. X-ray crystallographic data of <b>13</b> .	97
<b>5. References.</b>	100



## Résumé du chapitre 2.

Ce chapitre décrit la préparation d'une série de calix[4]arènes porteurs de groupes  $PR_2$  directement liés au bord supérieur du macrocycle. Ces phosphines ont toutes été préparées en synthèse *one-pot* à partir du synthon tétrabromé  $L^2$  (Schéma 1).

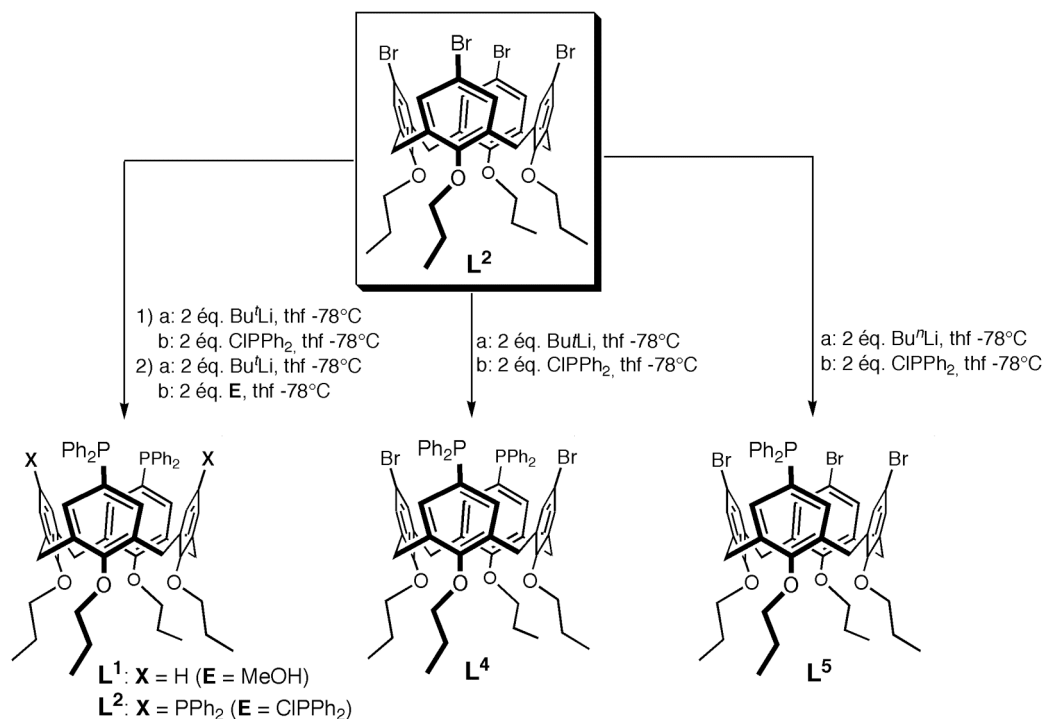
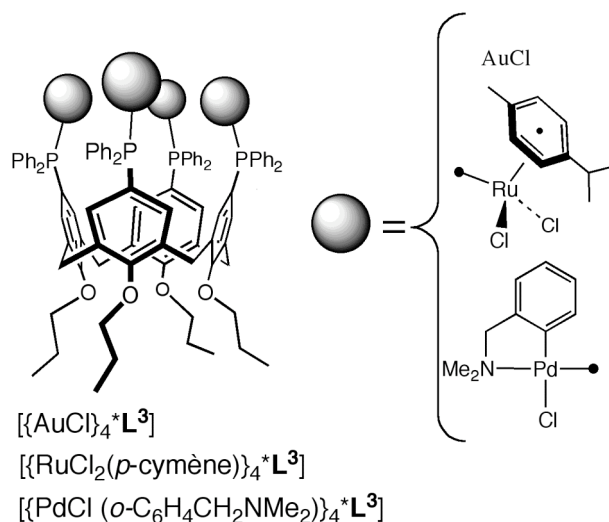


Schéma 1. synthèse des calix[4]arènes phosphorés.

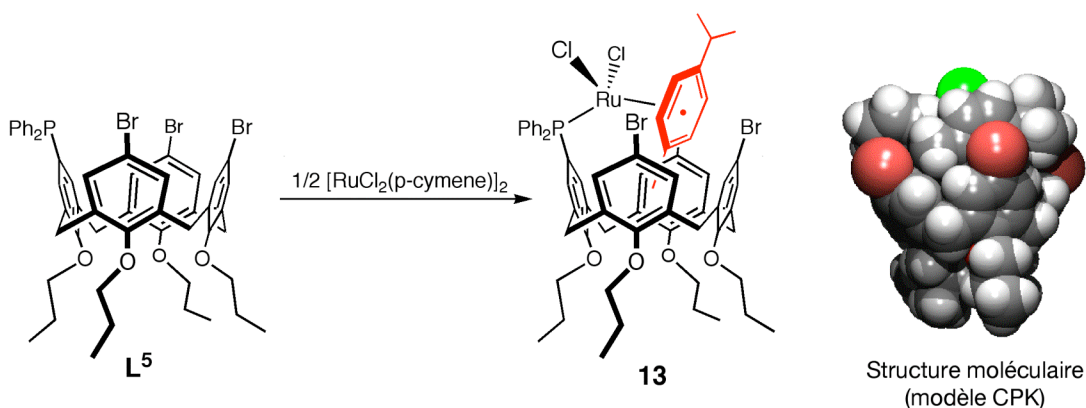
La synthèse de la diphosphine  $L^4$  peut être réalisée en deux étapes: a) échange Li-halogène au niveau de deux positions distales de  $L^2$ ; b) phosphination avec la chlorodiphénylphosphine. On obtient ainsi  $L^4$  avec 63% de rendement. Le produit de monophosphination  $L^5$  (10%) est obtenu selon le même principe, mais en utilisant un équivalent de *n*-BuLi. Le mode opératoire conduisant à  $L^4$  ne peut être étendu à la préparation *one-pot* de la tétraphosphine  $L^3$  (par utilisation de quatre équivalents de lithien). Cependant, on peut répéter la séquence "échange Br-Li/réaction avec PPh<sub>2</sub>Cl" à partir du ligand  $L^4$ , formé *in situ*, et ainsi obtenir  $L^3$  avec 78% de rendement. Si la di-lithiation de  $L^4$  est suivie d'un traitement avec MeOH, on forme la diphosphine  $L^1$  (82%). Toutes les phosphines synthétisées sont thermiquement robustes et peuvent être considérées comme des (tris-aryle)-phosphines, ce qui les rendent particulièrement attractives pour des applications catalytiques.

Les propriétés complexantes des ligands ont été évaluées vis-à-vis du palladium (II), du platine (II), du ruthénium (II), du rhodium (I) et de l'or (I) (**Schéma 2**).

La tétraphosphine  $L^3$  permet de maintenir près du bord supérieur du calix[4]arène jusqu'à quatre centres rapprochés: tel est le cas, par exemple, dans  $[\{RuCl_2(p\text{-cymène})\}_4 \cdot L^3]$ ,  $[\{AuCl\}_4 \cdot L^3]$  et  $[\{PdCl(o\text{-}C_6H_4CH_2NMe_2)\}_4 \cdot L^3]$  (**Schéma 2**). Les spectres RMN  $^1H$  de ces complexes correspondent tous à des espèces de symétrie apparente  $C_{4v}$ .



**Schéma 2.** Complexes tétra-nucléaires dérivés de  $L^3$ .



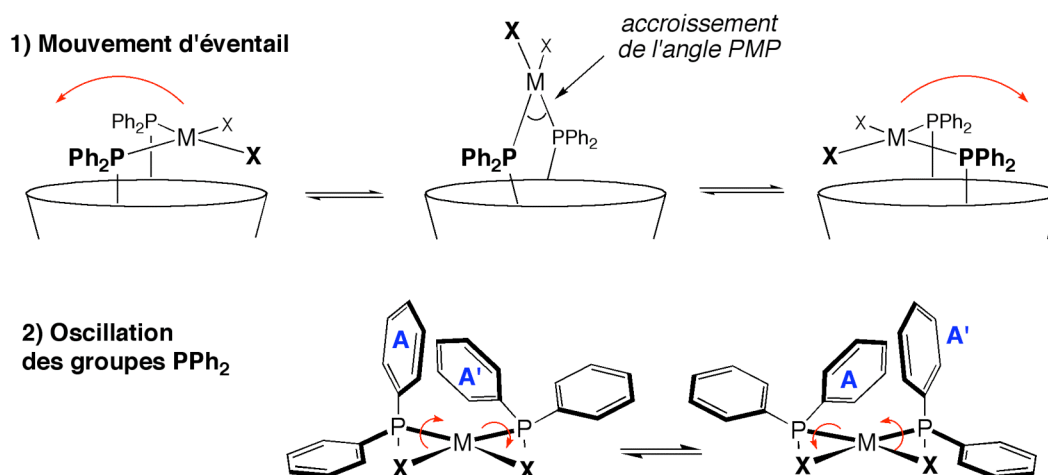
**Schéma 3.** Synthèse et structure à l'état solide du complexe  $[RuCl_2(p\text{-cymène}) \cdot L^5]$ .

La monophosphine  $L^5$  peut, dans certains cas, se comporter en ligand hémisphérique, c'est-à-dire être capable d'héberger partiellement l'entité métallo-organique complexée par le phosphore. Ainsi, la réaction de  $L^5$  avec  $[RuCl_2(p\text{-cymène})]_2$  conduit au complexe monophosphine  $[RuCl_2(p\text{-cymène}) \cdot L^5]$  (**Schéma 3**). Des études par RMN, ainsi qu'une étude par diffraction des rayons X, montrent que l'unité "Ru( $p\text{-cymène}$ )" est piégée à l'intérieur du panier calixarène, le positionnement particulier de l'unité "Ru( $p\text{-cymène}$ )" étant contrôlé par la présence des deux atomes de brome symétriques qui, par leur



encombrement, empêchent la rotation complète de l'entité "RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)" autour de l'axe PC<sub>calixarène</sub>.

Nous avons également étudié les propriétés complexantes des diphosphines L<sup>1</sup> et L<sup>4</sup>. Celles-ci sont d'excellents agents chélatants vis-à-vis d'unités MX<sub>2</sub> (M= Pd, Pt,...; X<sub>2</sub>= Cl<sub>2</sub>, allyl<sup>+</sup>). Les complexes chélatés qui adoptent une configuration *cis* présentent une caractéristique commune, à savoir l'existence d'une double dynamique moléculaire en solution (**Schéma 4**).



**Schéma 4.** Dynamique moléculaire.

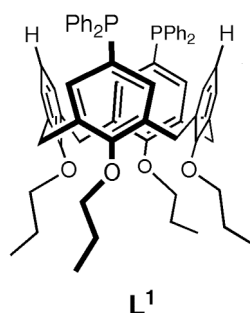
Le premier de ces mouvements correspond à un battement rapide du plan métallique de part et d'autre de l'axe du calixarène. Il est lié à la respiration du cœur calixarénique qui tend à rapprocher puis écarter les groupements phénoxy qui se font face. Au cours de ce mouvement périodique, l'angle P-M-P subit une variation d'amplitude substantielle d'environ 20°. La seconde dynamique résulte de l'oscillation de chacun des groupes PPh<sub>2</sub> autour de la liaison P-M correspondante. Ce mouvement est probablement engendré par une répulsion stérique entre les deux noyaux PPh endo-orientés, **A** et **A'**, qui viennent alors, à tour de rôle, se positionner à l'entrée de la cavité.



## Positioning of transition metal centres at the upper rim of cone-shaped calix[4]arenes. Filling the basket with an organometallic ruthenium unit.

### 1. Introduction.

Calixarene-derived phosphine ligands have led to an extremely rich coordination chemistry.<sup>[1-4]</sup> One current development rests on the anticipation that the covalent linking of such a receptor to a transition metal centre could lead to supramolecular catalysts of industrial relevance.<sup>[4,5]</sup> As a first step to this goal we have recently synthesized a series of complexes in which a metal unit is fixed in a rigid manner near the upper rim of a calix[4]arene kept in the so-called cone conformation. This has led to several metallo-cavitands where the metal first coordination sphere is partly sequestered inside the calixarene core.<sup>[6]</sup> Structures of this type were first reported for the 5,17-diphosphinated calix[4]arene **L**<sup>1</sup>, a ligand which readily forms chelate complexes having *trans*-arranged phosphorus atoms. Thus for example, we found that diphosphine **L**<sup>1</sup> reacts with  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$  resulting in a calixarene that contains an entrapped Ru-CO fragment. An X-ray study showed that the carbonyl nested inside the cavity is sandwiched between two facing phenol units separated by only 5.5 Å. Note, other calixarene complexes containing non-phosphorus complexing units were recently used for the partial or total encapsulation of metal-bonded substrates.<sup>[7-9]</sup> This topic has also been extended to metallo-cyclodextrins.<sup>[10]</sup>



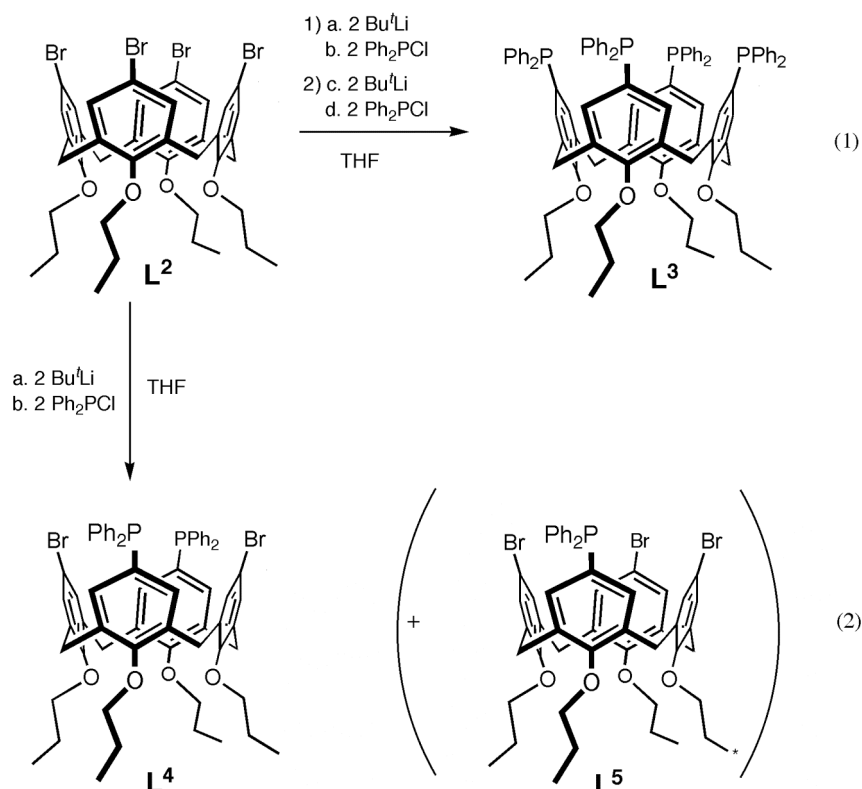
In the present study we report on the synthesis and coordinative properties of calixarenes containing one, two or four phosphino groups tethered at the upper rim of a calix[4]arene. The directed positioning of transition metal fragments at the cavity entrance is described for some of these ligands, including a monophosphine derivative which was shown

suitable for hosting a (*p*-cymene)-ruthenium moiety. Furthermore, this work demonstrates, for the first time, that diphosphine **L**<sup>1</sup> as well as a related ligand allow *cis*-chelation across the cavity, resulting in the formation of highly unsymmetrical calix[4]arenes. It should be mentioned that related upper-rim phosphinated calixarenes have been reported recently,<sup>[5,11,12]</sup> but with none of them entrapment of metal-organic fragments inside the cavity was achieved. All calixarenes reported herein adopt a cone conformation. Conformational assignments were made using well-established rules based on <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data.<sup>[6,13,14]</sup>

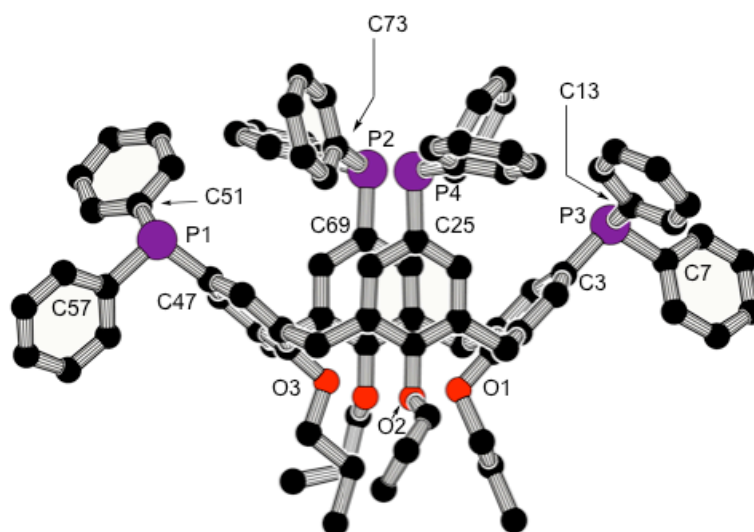
## 2. Results and discussion.

### 2.1 Introducing P(III) centres on the upper rim of calix[4]arenes.

We recently reported a straightforward preparation of tetraphosphine **L**<sup>3</sup> which is based on the following two steps: (i) introduction of four phosphoryl units by reaction of **L**<sup>2</sup> with Ph<sub>2</sub>POEt/NiBr<sub>2</sub> in refluxing benzonitrile; (ii) reduction of the thus formed phosphine oxide with PhSiH<sub>3</sub>.<sup>[15,16]</sup> The phosphorylation step was inspired by a method originally developed by Tavs.<sup>[17]</sup> We have now found that **L**<sup>3</sup> may also be prepared in a convenient *one-pot* synthesis by stepwise addition to **L**<sup>2</sup> of two equiv. of Bu<sup>t</sup>Li and two equiv. of Ph<sub>2</sub>PCl, then by repeating this sequence after 10 h reaction time (eqn. (1)).



This one-pot procedure afforded  $L^3$  in 78 % yield (after workup). Attempts to achieve a direct tetraphosphination using four equiv. of the reagents ( $Bu^tLi$ ,  $PPh_2Cl$ ) were not satisfactory, since these afforded a mixture of compounds in which only small amounts of  $L^3$  were present. Similar observations were recently made by Harvey *et al.*<sup>[18]</sup> It is likely that tetralithiation cannot take place due to steric congestion about the partially lithiated *cone* intermediate(s) formed once the first amounts of  $Bu^tLi$  have been added. This situation contrasts with the results of Hamada<sup>[19]</sup> and Tsuji<sup>[20]</sup> who found that tetraphosphination using  $Bu^nLi/PPh_2Cl$  can be achieved in one step when starting from conformationally *non-rigid* analogues of  $L^2$ . However, in this case the end-product is a mixture of equilibrating conformers. The molecular structure of tetraphosphine  $L^3$  was determined by a X-ray diffraction study (**Fig. 1**).<sup>[15]</sup>



**Fig.1.** Molecular structure of  $L^3$  ( $CH_2Cl_2$  solvate not shown).

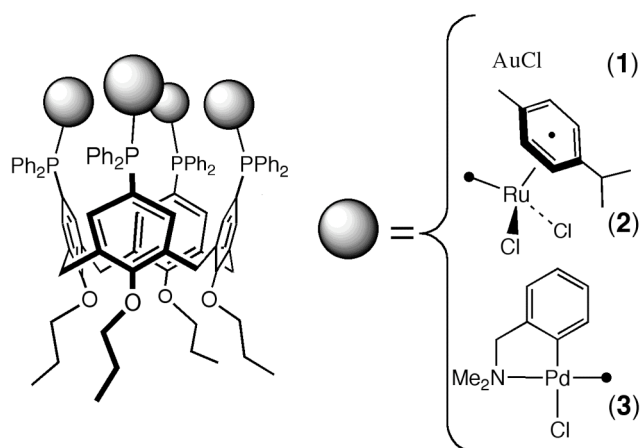
The solid state structure of the calixarene unit is similar to that found in many other calix[4]arenes in so-called cone conformation. It shows two facing phenolic units being nearly parallel (the dihedral angle between the C25 and C69 rings is  $8^\circ$ ) while the other two phenol rings are essentially perpendicular (the dihedral angle between the C3 and C47 planes is  $89^\circ$ ). The significant flattening of the calixarene unit can be seen by comparing the separation between the distal phosphorus atoms:  $d(P2 \cdots P4) = 2.30 \text{ \AA}$ ,  $d(P1 \cdots P3) = 6.01 \text{ \AA}$ . The lone pairs of phosphorus atoms P(2) and P(4) are roughly oriented in an anti-parallel fashion, tangentially to the calixarene core. The upper-rim entry of calixarene core is occupied by two phenyl rings connected respectively to P(2) and P(4). The four propyl

chains are oriented away from the centre of the cavity, so that the whole molecule may be viewed as a ca. 11 Å long tube.

Consistent with our findings, the diphosphinated compound **L**<sup>4</sup> could be prepared in good yields by reacting **L**<sup>2</sup> with two equiv. of Bu<sup>t</sup>Li and two equiv. of PPh<sub>2</sub>Cl (eqn. (2)). The NMR data of this compound are in full agreement with a C<sub>2v</sub>-symmetrical molecule. The workup of the reaction required two recrystallisations in order to eliminate small quantities of a side product, namely monophosphine **L**<sup>5</sup>, formed in less than 5% yield. The synthesis of the latter could be improved up to 10 % by performing the Br/Li exchange with Bu<sup>n</sup>Li (one equiv.) instead of Bu<sup>t</sup>Li. In this case no diphosphinated product was formed. In keeping with the presence of a mirror plane, the <sup>1</sup>H NMR spectrum of monophosphine **L**<sup>5</sup> displays three patterns for the *m*-aryl-*H* of the calixarene moiety and two AB systems for the ArCH<sub>2</sub> protons. Other valuable NMR data can be inferred from the **Experimental section**.

## 2.2. Complexation studies.

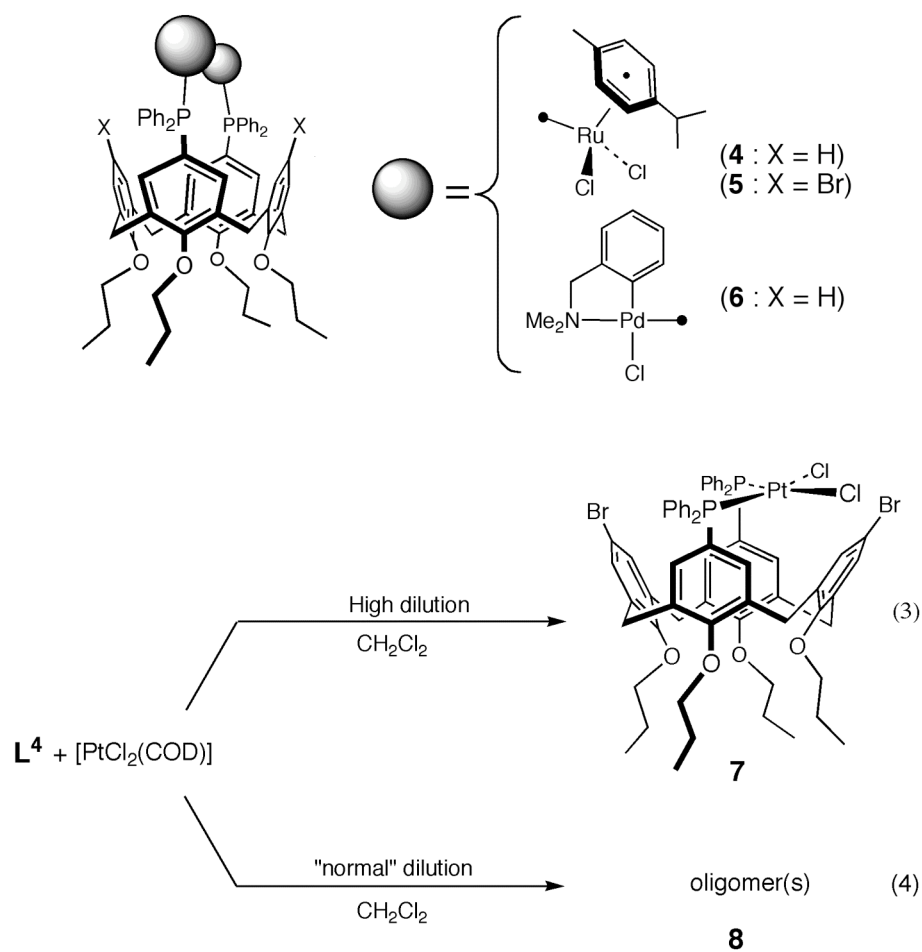
Ligand **L**<sup>3</sup> defines a complexation domain which, *a priori*, appears suitable for maintaining four discrete metal centres in close proximity, and indeed tetranuclear complexes could be synthesized from this tetraphosphine. Thus the three complexes **1**, **2** and **3** were readily obtained by reacting **L**<sup>3</sup> with [AuCl(THT)] (THT = tetrahydrothiophene), [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> and [PdCl(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, respectively.



They were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy and elemental analysis (see **experimental section**). As deduced from the NMR spectra the calixarene units keep the apparent C<sub>4v</sub> symmetry found in the free ligand, which actually corresponds to a fast C<sub>2v</sub> ⇌ C<sub>2v</sub> equilibrium.<sup>[2]</sup> The NMR spectra of complex **3** revealed that the four

$\text{PdCl}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  moieties are equivalent, suggesting that despite the relative bulkiness of these fragments there is no rotational barrier about the P-Pd bond. This situation contrasts with that encountered in a related calix[4]arene complex in which four " $\text{PdCl}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ " moieties, connected to the lower rim via  $-\text{CH}_2\text{PPh}_2$  ligands, do not move freely.<sup>[21]</sup>

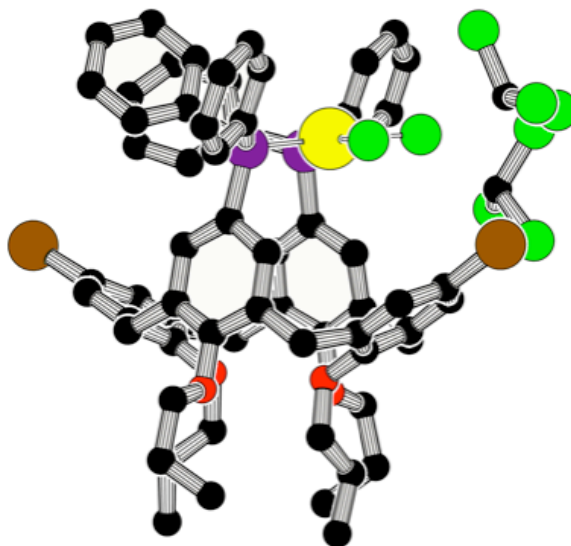
Attempts to perform with  $\text{L}^3$  the synthesis of complexes having a nuclearity smaller than four, for instance by addition of sub-stoichiometric amounts of ligand to a starting complex, only led to mixtures of products that could not be separated. On the other hand, diphosphines  $\text{L}^1$  and  $\text{L}^4$  could be used for the selective synthesis either of dinuclear or mononuclear complexes. For example, the dinuclear ruthenium complexes **4** and **5** were obtained in high yield from  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymene})]_2$ , while complex **6** was quantitatively formed by reacting  $\text{L}^1$  with  $[\text{PdCl}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ . The NMR data of **4-6** are fully consistent with  $\text{C}_{2v}$ -symmetrical structures.



The suitability of  $\text{L}^4$  to form mononuclear complexes was first assessed towards Pt(II). Thus reaction of a  $10^{-5}$  M dichloromethane solution of  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  (COD = 1,5-

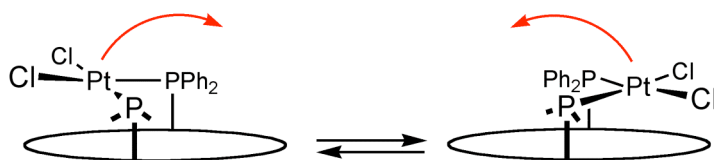
cyclooctadiene) or  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , with one equiv. of  $\mathbf{L}^4$  afforded quantitatively complex **7** (eqn. (3)). When the reaction was not carried out at high dilution, oligomeric material (**8**) was formed, eqn. (4) (see **experimental section**). Typically for a monomer, the NMR spectra of complex **7** display sharp signals. The observed  $J(\text{PPt})$  coupling constant of 3621 Hz is in agreement with *cis*-arranged phosphorus atoms. This stereochemistry was confirmed by an X-ray diffraction study. The *cis* configuration (P-M-P angle ca.  $100^\circ$ ) results in a highly unsymmetrical calixarene structure (**Fig. 2**), with the  $\text{PtCl}_2$  unit approaching one of the two brominated walls and the coordination plane being nearly parallel to the calix reference plane. The calixarene core of **7** is remarkably distorted, the interplane angle between the ArBr planes being ca.  $115^\circ$ ; in comparison, the phenol rings bearing the phosphines are slightly bent toward the interior of the cavity (dihedral angle:  $22^\circ$ ). In order to minimize steric interaction with the calixarene framework, the two phosphino groups do not occupy equivalent positions in the structure. Thus a single phenyl ring fills the cavity entrance, making the whole structure  $C_1$ -symmetric in the solid state.

Surprisingly, the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of **7** reveal an apparent  $C_{2v}$ -symmetry, which of course is not consistent with the solid state structure shown in **Fig. 2**. These observations suggest that a rapid fan-like motion of the metal plane about the PP axis takes place in solution, resulting in an averaged  $C_{2v}$  structure (**Scheme 1**).



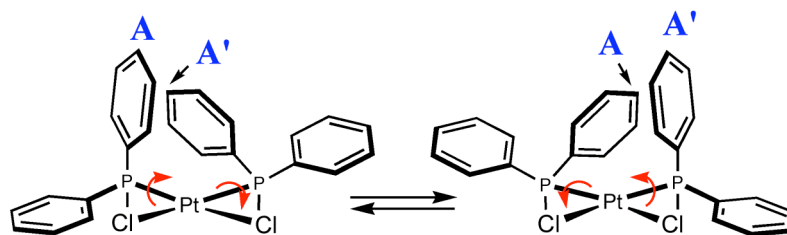
**Fig. 2.** Molecular structure of  $[\text{PtCl}_2 \cdot \mathbf{L}^4]$  (**7**). The view also shows the two  $\text{CHCl}_3$  solvates that lie close to the  $\text{PtCl}_2$  unit.





**Scheme 1.** Proposed motion of the coordination plane in complex **7**.

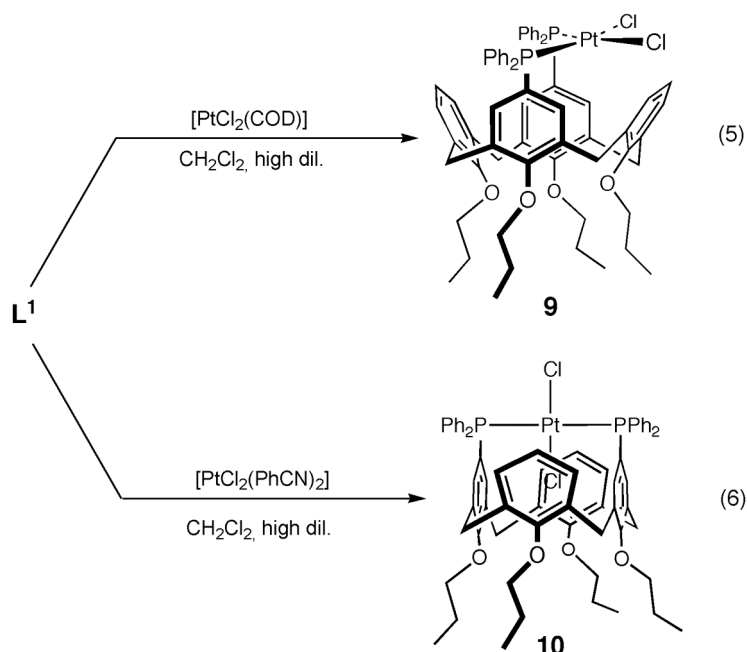
Interestingly, while the room temperature  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz) spectrum of **7** displays an  $\text{A}_2\text{X}$  pattern ( $\text{X} = \text{Pt}$ ,  $J(\text{P}^{195}\text{Pt}) = 3621$  Hz), its signals broaden on lowering the temperature, coalesce at  $-40$  °C, and finally split into a sharp ABX pattern ( $J(\text{PP}') = 16$  Hz,  $J(\text{P}^{195}\text{Pt}) \approx 3530$  Hz,  $J(\text{P}^{195}\text{Pt}) \approx 3730$  Hz). The same reduction of symmetry was also observed by  $^1\text{H}$  NMR and is consistent with the  $\text{C}_1$  symmetry found in the solid state. A plausible explanation for these findings is that the two  $\text{PPh}_2$  units undergo a restricted (reversible) rotation about their coordination axis as shown in **Scheme 2**. This motion is likely to minimize steric interactions within the phosphorus environment, resulting in two  $\text{PPh}$  rings (A and A') that compete for occupation of the cavity entrance. The energy barrier<sup>[22]</sup> for this phenomenon is  $\Delta G^\ddagger = 9.9$  kcal.mol $^{-1}$ .



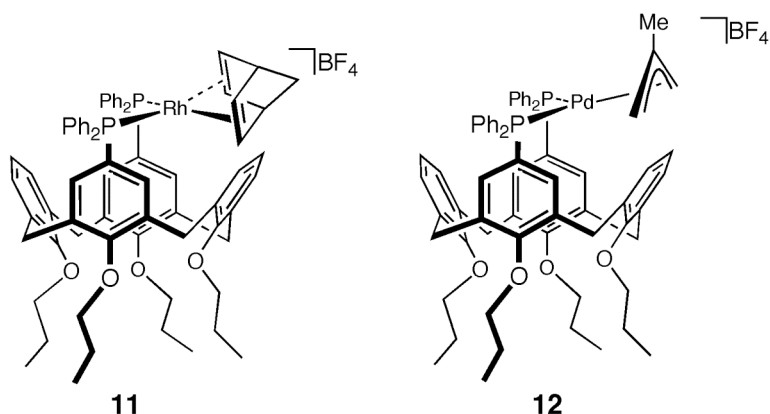
**Scheme 2.** Restricted rotation of the  $\text{PPh}_2$  groups about the P-Pt bonds.

It is noteworthy that the *trans* version of complex **7** could not be prepared, neither via a direct synthesis, nor by isomerization. Interestingly, with the related non-brominated ligand **L**<sup>1</sup>, both stereochemistries, *cis* and *trans*, could be obtained. The selective formation of **9** or **10** [eqns. (5) and (6)] was shown to depend on the starting complex,  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  yielding **9** and  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  affording **10**. Again these preparations required to be carried out at high dilution. The reason why diphosphine **L**<sup>4</sup> selectively results in a *cis* instead of a *trans* isomer remains unclear. It is likely that after coordination of a first P(III) atom the *bulky* bromine atoms of **L**<sup>4</sup> are pushed away from the metal centre, hence generating a highly flattened calixarene. This in turn produces a structure with a short  $\text{P}\cdots\text{P}$  separation inappropriate for *trans* chelation. It is likely that the bromine repulsion from the centre of the cavity is amplified by solvation effects. Note, in the solid state, **L**<sup>4</sup> crystallizes with two  $\text{CHCl}_3$  molecules that lie close to the  $\text{PtCl}_2$  unit, each chloride ligand being associated to a

single chloroform solvate (calculated  $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{ClPt}$  separations: 2.78 Å and 2.69 Å, respectively).

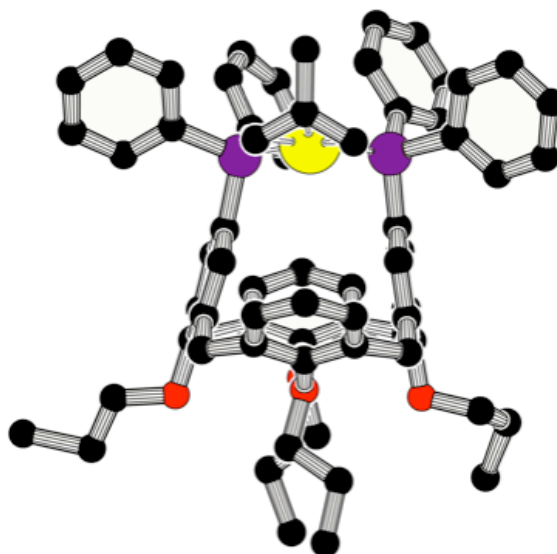


To extend our knowledge on the coordinative properties of 5,17-diphosphinated calixarenes, we also studied the reaction of diphosphine **L<sup>1</sup>** with the cationic complexes  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{thf})_2]\text{BF}_4$  and  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Me-ally})(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ . These complexes possess very labile ligands, and are therefore expected to favor chelation over oligomer formation when reacted with diphosphines.<sup>[23]</sup> Indeed these reactions afforded quantitatively complexes **11** and **12**, respectively.



The two FAB mass spectra showed the peaks expected for the corresponding  $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$  ions. As already observed for **7**, the NMR data of **11** are in keeping with a  $\text{C}_{2v}$ -

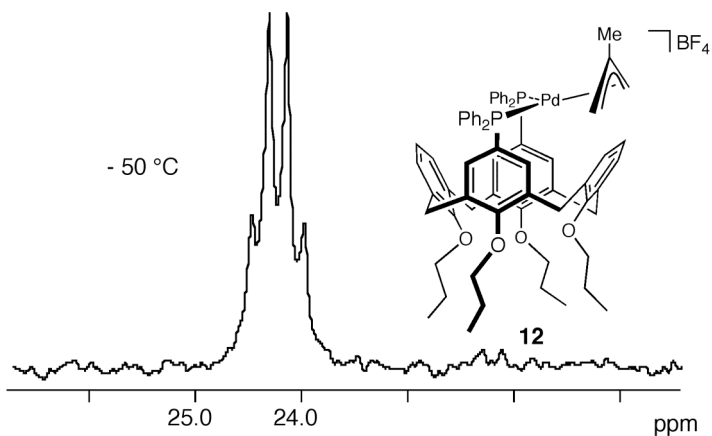
symmetrical compound, suggesting the occurrence of dynamics that displace the rhodium(nbd) unit from one side of the calixarene to the other (**Scheme 1**).



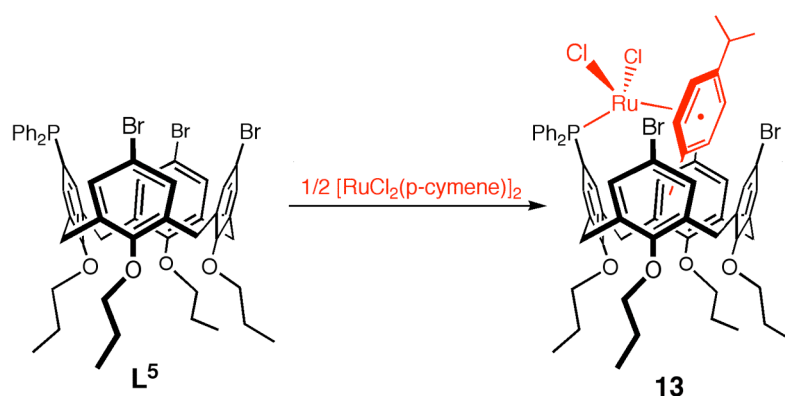
**Fig. 3** Molecular structure of  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Me-allyl})(\text{thf})_2]\text{BF}_4$  (**12**) ( $\text{BF}_4$  anion and  $\text{CHCl}_3$  solvate not shown).

For complex **12**, the solid state structure of which is shown in **Fig. 3**, the interpretation of the NMR spectra is made more difficult owing to the presence of an allyl group. In this case the room temperature spectrum reveals an apparent  $C_s$ -symmetry which in fact is consistent both with a static structure as found in the solid state, as well as a fluxional structure in which the metal plane oscillates rapidly about the P...P axis, provided that there is no "allyl rotation". This latter point was confirmed by ROESY experiments. Hence we have no definitive answer to the question whether the metal plane moves as shown in **Scheme 1**, although this hypothesis seems very reasonable. It should be mentioned that the 2D ROESY spectrum does not display significant correlations between the *Me(allyl)* group and the aromatic H atoms of the calixarene skeleton. Thus, should a motion as shown in **Scheme 1** occur, then the two exchanging isomers would probably be unequally populated. Finally, we noted that on lowering the temperature both the  $^{31}\text{P}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectra of **12** first broaden, then coalesce and eventually become sharp, the patterns being typically that of a  $C_1$ -symmetrical calixarene (**Fig. 4**). These results are consistent with the  $\text{PPh}_2$ -dynamics already proposed for **7** in **Scheme 2**. The free enthalpy of activation is slightly higher than that found for **7** ( $\Delta G^\ddagger = 11.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

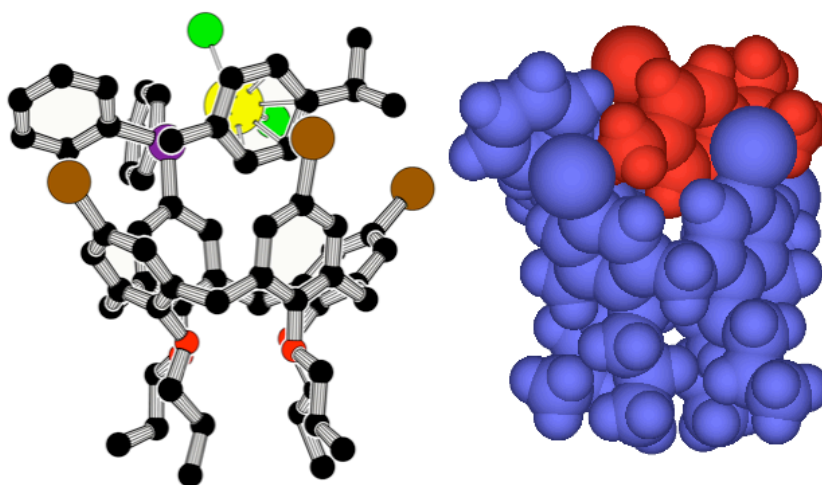
The complexation properties of monophosphine **L**<sup>5</sup> were also evaluated. Bearing three bromine substituents located at the upper rim, this calixarene may be regarded as an expanded calix[4]arene cavity.



**Fig. 4.** Low temperature  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202 MHz) of complex **12**.

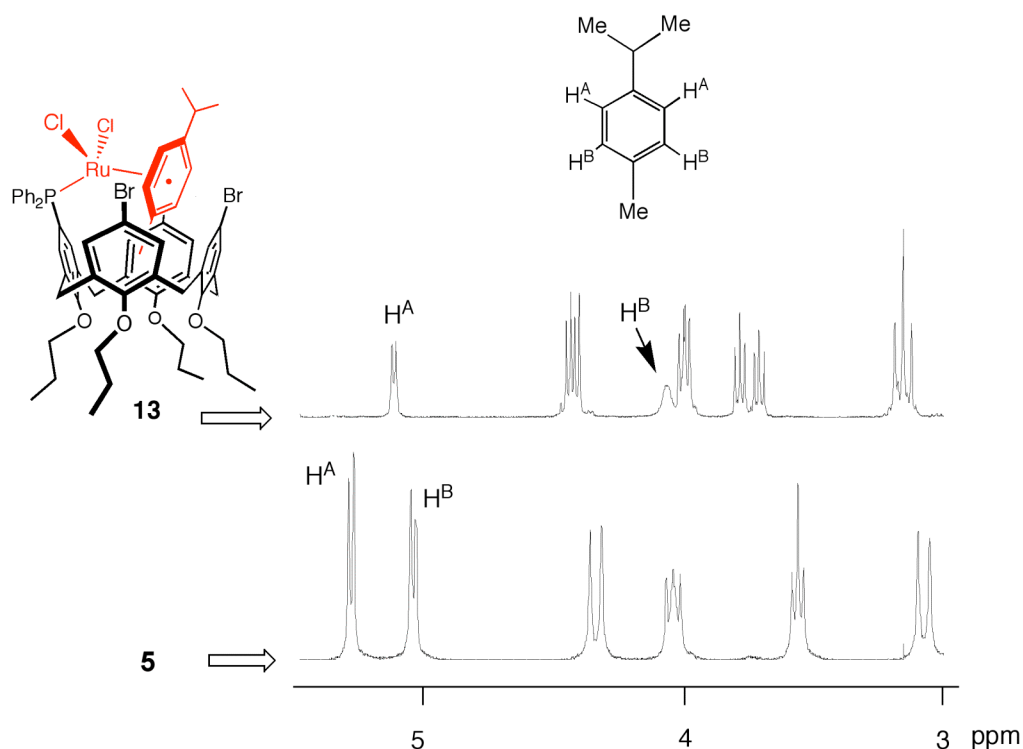


Its ability to nest an organometallic unit was checked towards  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymene})]_2$ . Reaction of this complex with **L<sup>5</sup>** afforded quantitatively **13** which was characterized by a single crystal X-ray diffraction study.



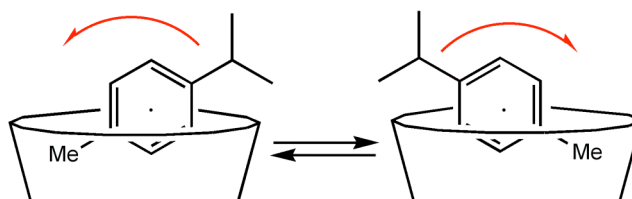
**Fig. 5.** Molecular structure of **13**: left, ball and stick representation; right, CPK model showing the enveloped “ $\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymene})$ ” unit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and hexane solvates are not shown).

As shown in **Fig. 5**, the Ru-P vector pointing towards the calixarene axis and hence the "RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)" unit sits within the four upper rim substituents (Br, Br, Br, P). Incidentally, one end of the *p*-cymene ligand lies inside the deepened cavity. The partial encapsulation of the "RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)" moiety persists in solution, as deduced from the <sup>1</sup>H NMR spectrum which shows that the MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pr<sup>i</sup> group as well as the neighbouring *ortho*-protons, both apically sited above two facing phenoxy rings, have undergone a highfield shift of ca. 1 ppm (!) when compared to the values found in **2**, **4** and **5** (**Fig. 6**).



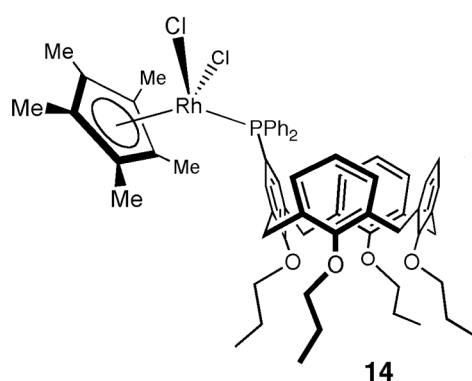
**Fig. 6.** <sup>1</sup>H NMR spectra (CDCl<sub>3</sub>, partial view) of the ruthenium complexes **5** and **13**.

In contrast, the *meta*-H atoms and the Pr<sup>i</sup> protons have normal chemical shifts (see **experimental section**), suggesting that the *p*-cymene ring undergoes restricted rotation about its coordination axis as shown in **scheme 4**.



**Scheme 4.** Restricted rotation of *p*-cymene unit about its coordination axis.

In the solid state, the Ar-Me bond of the *p*-cymene ligand is oriented sideways, pointing towards a bromine atom, thus probably minimizing steric interaction between the Ar-Me group and the two phenol rings that sandwich the *p*-cymene ring. Interestingly, in the related complex **14** where the calix cone is shorter, the coordinated RhCp\*Cl<sub>2</sub> unit (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) lies completely outside the cavity.<sup>[11]</sup> It is likely that for steric reasons the PPh rings of the bulky ligand **L**<sup>5</sup> are oriented outwards, resulting in a phosphorus lone pair that points to the calix axis and which in turn forces metal complexation to occur at the cavity entrance. Overall the entrapment of the *p*-cymene unit may be regarded as a mechanical imprisonment within enlarged calixarene walls.



### 3. Conclusion.

We have described synthetic methodology that allows single or multiple phosphination at the upper-rim of calix[4]arenes. Multiple complexation was achieved with the di- and tetraphosphinated ligands resulting in complexes where the metal units are all maintained close to the upper rim. When behaving as chelators the 5,17-diphosphinated ligands **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>4</sup> position the complexed metal centre exactly at the cone entrance. The fact that **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>4</sup> may act as *cis*-chelators is rather unexpected in view of the high asymmetry generated in the resulting structures. Their dynamic behaviour in solution is probably a response to the steric strain induced in these calixarenes.

The most interesting feature of the "expanded" cavity **L**<sup>5</sup> concerns the possibility to realize partial entrapment of coordinated metal units. Future work is aimed at exploiting this property for catalytic processes occurring inside a spatially-restricted environment.

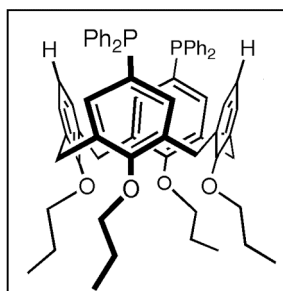
## 4. Experimental section.

### 4.1. General procedures

All manipulations involving phosphines were performed in Schlenk-type flasks under dry nitrogen. Solvents were dried by conventional methods and distilled immediately prior to use.  $\text{CDCl}_3$  was passed down a 5 cm-thick alumina column and stored under nitrogen over molecular sieves (4 Å). Routine  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectra were recorded with FT Bruker instruments (AC-300 or Bruker AM-400).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  were recorded with an FT Bruker AC-200 spectrometer.  $^1\text{H}$  NMR spectra were referenced to residual protiated solvents (7.26 ppm for  $\text{CDCl}_3$  and 5.32 ppm for  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $^{13}\text{C}$  chemical shifts are reported relative to deuterated solvents (77.0 ppm for  $\text{CDCl}_3$  and 53.8 ppm for  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), and the  $^{31}\text{P}$  NMR data are given relative to external  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Mass spectra were recorded on a ZAB HF VG Analytical spectrometer using *m*-nitrobenzyl alcohol as matrix.  $\text{Bu}^t\text{Li}$  and  $\text{Bu}^n\text{Li}$  solutions were titrated according to a conventional method.<sup>[24]</sup> 5,11,17,23-Tetrabromo-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene (**2**),<sup>[25]</sup>  $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ ,<sup>[26]</sup>  $[\text{Pd}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}]_2$ ,<sup>[27]</sup>  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ ,<sup>[28]</sup>  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ ,<sup>[29]</sup>  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ ,<sup>[30]</sup>  $[\text{RhCl}(\text{norbornadiene})]_2$ ,<sup>[31]</sup>  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Cl}]_2$ ,<sup>[32]</sup> were prepared according to methods reported in the literature. In the NMR data "C<sub>q</sub>" denotes a quaternary carbon atom. In the following "dmba" stands for the *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> ligand.

### 4.2. Synthesis of ligands and complexes

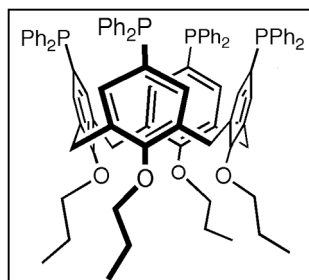
#### 5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene **L**<sup>1</sup>.



To a cold ( $-78^\circ\text{C}$ ) solution of **L**<sup>2</sup> (2.169 g, 2.38 mmol) in THF (50 cm<sup>3</sup>) was added a 1.72 M solution of  $\text{Bu}^t\text{Li}$ -pentane (2.8 cm<sup>3</sup>, 4.8 mmol). After 1h,  $\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$  (0.8 cm<sup>3</sup>, 1.053 g, 4.76 mmol) was added dropwise and the solution was stirred for 10 h at  $-78^\circ\text{C}$ . The lithiation step was then repeated using the same amounts of  $\text{Bu}^t\text{Li}$ . The reaction was quenched with MeOH (3 cm<sup>3</sup>). The solution was allowed to warm up to room temperature, evaporated to

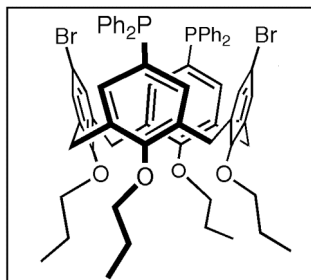
dryness and the residue was taken up with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Addition of EtOH afforded a white precipitate. Yield: 1.875 g, 82%. mp  $> 280^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.37-7.33 (20H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.06 (d, 4H,  $m$ -H of  $\text{OArP}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 8$  Hz), 6.29 and 6.11 ( $\text{AB}_2$  spin system, 6H,  $m$  and  $p$ -H of  $\text{OAr}$ ,  $^3J = 8$  Hz), 4.41 and 3.06 (2d, AB spin system, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13.0$  Hz), 4.03 (pseudo t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J \approx 8$  Hz), 3.63 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J = 8$  Hz), 2.00 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.06 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.5$  Hz), 0.91 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.5$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.80 and 155.10 (2s, arom.  $\text{C}_q\text{-O}$ ), 137.25-122.02 (arom. C's), 77.00 and 76.60 (2s,  $\text{OCH}_2$ ), 30.95 (s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 23.51 and 23.15 (2s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.82 and 9.93 (2s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -6.4 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Found: C, 80.18; H, 6.74. Calcd. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{P}_2$  ( $M_r = 961.18$ ) C, 79.98; H, 6.92%.

### 5,11,17,23-Tetrakis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene $\text{L}^3$ .

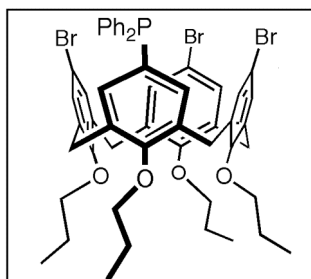


To a cold ( $-78^\circ\text{C}$ ) solution of  $\text{L}^2$  (2.169 g, 2.38 mmol) in THF ( $50\text{ cm}^3$ ) was added a 1.72 M solution of  $\text{Bu}^t\text{Li}$ -pentane ( $3.0\text{ cm}^3$ , 4.8 mmol). After 1h,  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  ( $0.8\text{ cm}^3$ , 1.053 g, 4.76 mmol) was added and the solution was stirred for 10 h at  $-78^\circ\text{C}$ . This lithiation/phosphination step was then repeated using the same amounts of  $\text{Bu}^t\text{Li}$  and  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . The solution was warmed up to room temperature, evaporated to dryness and the residue was taken up with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Addition of EtOH afforded a white precipitate. Yield: 2.468 g, 78%. mp  $> 280^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.28-7.23 and 7.07-7.02 (40H,  $\text{PPh}_2$ ), 6.74 (d, 8H,  $m$ -H of  $\text{OArP}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 7.9$  Hz), 4.41 and 3.05 (2d, AB spin system, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13.0$  Hz), 3.87 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J = 8.0$  Hz), 1.95 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.98 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.5$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.48 (s, arom.  $\text{C}_q\text{-O}$ ), 135.03-124.73 (arom. C's), 76.47 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 31.31 (s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 23.15 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.15 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -6.0 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Found: C, 79.41; H, 6.53. Calcd. for  $\text{C}_{88}\text{H}_{84}\text{O}_4\text{P}_4$  ( $M_r = 1329.54$ ) C, 79.50; H, 6.37%.



**5,17-Dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene L<sup>4</sup>.**

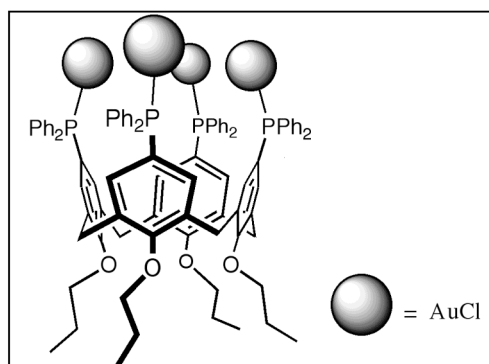
To a solution of **L<sup>2</sup>** (10.080 g, 11.1 mmol) in THF (50 cm<sup>3</sup>) at -78°C was dropwise added a 1.72 M solution of Bu<sup>t</sup>Li-pentane (12.9 cm<sup>3</sup>, 22.2 mmol). After 1h, Ph<sub>2</sub>PCl (3.8 cm<sup>3</sup>, 22.2 mmol) was added and the solution was stirred further for 10 h at -78°C. The solvent was evaporated and the residue was taken up with CHCl<sub>3</sub>. Addition of MeOH afforded a white precipitate. Yield: 7.9 g, 63%. mp 256°C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.51-7.37 (20H, PPh<sub>2</sub>), 7.12 (d, 4H, *m*-H of OArP, <sup>3</sup>J(PH) = 7.5 Hz), 6.37 (s, 4H, *m*-H of OArBr), 4.40 and 3.07 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>2</sup>J(AB) = 13.3 Hz), 4.07 (t, OCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz), 3.62 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 1.99 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.08 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.92 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 158.40 and 154.27 (2s, C<sub>q</sub>-O), 138.10-128.58 (arom. C's), 115.38 (s, CBr), 77.35 and 76.74 (2s, OCH<sub>2</sub>), 30.85 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.43 and 23.08 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.77 and 9.79 (2s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -6.6 (s, PPh<sub>2</sub>). Found: C, 68.45; H, 5.78. Calcd for C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (M<sub>r</sub> = 1118.98) C, 68.70; H, 5.77%.

**5,11,17-Tribromo-23-diphenylphosphino-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene L<sup>5</sup>.**

To a solution of **L<sup>2</sup>** (5.010 g, 5.51 mmol) in THF (150 cm<sup>3</sup>, -78°C) was slowly added a 1.5 M solution of Bu<sup>t</sup>Li-hexane (4.0 cm<sup>3</sup>, 6.1 mmol). After 1h, neat Ph<sub>2</sub>PCl (1.0 cm<sup>3</sup>, 5.5 mmol) was added and the solution was maintained at -78°C for 10 h. The solution was then stirred for further 5 h at room temperature. The solvent was removed and the residue was taken up with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Addition of MeOH afforded a white precipitate which was purified by

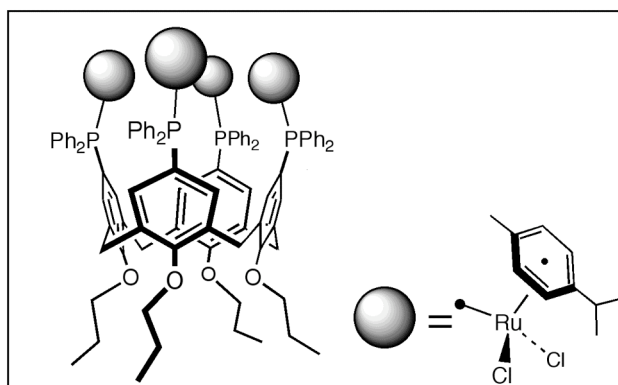
column chromatography ( $R_f = 0.3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -hexane 80:20 v/v). Yield: 0.498 g, 10%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.42-7.26 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.13 (s, 2H, *m*-H of  $\text{OArBr}$ ), 6.90 (d, 2H, *m*-H of  $\text{OArP}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 7.3$  Hz), 6.62 and 6.53 (2d, AB spin system, 4H, *m*-H of  $\text{OArBr}$ ,  $^4J(\text{AB}) = 2.7$  Hz), 4.40 and 3.11 (2d, AB spin system, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13.8$  Hz), 4.39 and 3.07 (2d, AB spin system, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13.9$  Hz), 3.99-3.92 (2 overlapped m, 6H,  $\text{OCH}_2$  of  $\text{OArP}$ ), 3.77-3.72 (2 overlapped t, 6H,  $\text{OCH}_2$  of  $\text{OArBr}$ ), 1.95-1.87 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.05, 0.97 and 0.95 (3 overlapped t, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.69, 157.11 and 155.80 (3s, arom.  $\text{C}_q\text{-O}$ ), 138.58-129.45 (arom. C's), 116.27 and 115.88 (2s, arom.  $\text{C}_q\text{-Br}$ ), 78.11(2x) and 77.75 (2s,  $\text{OCH}_2$ ), 31.70 (s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 24.16 and 23.83 (2s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 11.44, 10.98 and 10.88 (3s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -6.2 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Found: C, 61.47; H, 5.66. Calcd for  $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{Br}_3\text{O}_4\text{P}$  ( $M_r = 1013.67$ ) C, 61.61; H, 5.37%.

**Tetrachloro-{5,11,17,23-tetra(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix-[4]arene} gold (I) 1.**



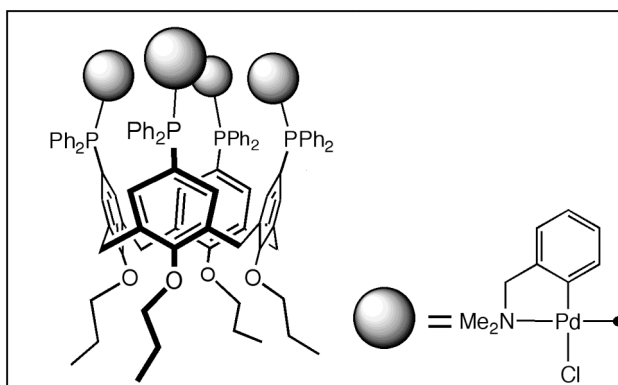
A solution of  $[\text{AuCl}(\text{tbt})]$  (0.097 g, 0.30 mmol) in THF ( $1\text{ cm}^3$ ) was added to a solution of  $\text{L}^3$  (0.100 g, 0.08 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $15\text{ cm}^3$ ). After stirring for 2 h the solution was filtered over Celite and the filtrate was concentrated to ca.  $1\text{ cm}^3$ . Addition of hexane afforded the complex as a white powder. Yield: 0.120 g, 75%; mp 242-245 °C (dec.).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.62-7.55 and 7.45-7.37 (24H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.15, 7.11 and 7.00 (3d, 24H, arom H's  $\text{PPh}_2$  and calix), 4.51 and 3.20 (AB spin system, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13$  Hz), 3.99 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J = 8$  Hz), 1.98 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.02 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.5$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.45 (s, arom.  $\text{C}_q\text{-O}$ ), 135.62-121.43 (arom. C's), 77.59 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 31.53 (s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 23.20 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.23 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  31.12 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Found: C, 48.68; H, 3.95. Calcd. for  $\text{C}_{88}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Au}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  ( $M_r = 2259.22 + 86.17$ ) C, 48.14; H, 4.21%. This complex slowly decomposes in solution.

**Tetra(dichloro)-tetra( $\eta^6$ -*p*-cymene)-[5,11,23,17-tetra(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]arene] tetraruthenium (II) 2.**



A solution of  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymene})]_2$  (0.050 g, 0.084 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) was added to a solution of tetraphosphine  $\text{L}^3$  (0.056 g, 0.042 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml). After stirring for one night, the solution was evaporated to dryness and the residue was taken-up with  $\text{CHCl}_3$ . Addition of  $\text{Et}_2\text{O}$  afforded an orange precipitate. Yield: 0.076 g, 81%. mp 236 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.49-7.00 (m, 48H,  $\text{PPh}_2$  and *m*-H of calixarene), 5.29 and 5.05 (2d, AA'BB' spin system, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  of *p*-cymene  $^3J(\text{AB}) = ^3J(\text{A'B}') = 6.0$  Hz), 4.48 and 3.19 (2d, AB spin system, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 12.9$  Hz), 3.97 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$  of  $\text{OArP}$ ,  $^3J = 6.7$  Hz), 2.6 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.85 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.00 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.7$  Hz), 0.91 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7$  Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.7 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{128}\text{H}_{140}\text{Cl}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{Ru}_4$  ( $M_r = 2554.33$ ): C, 60.19; H, 5.52. Found: C, 59.93 ; H, 5.48%.

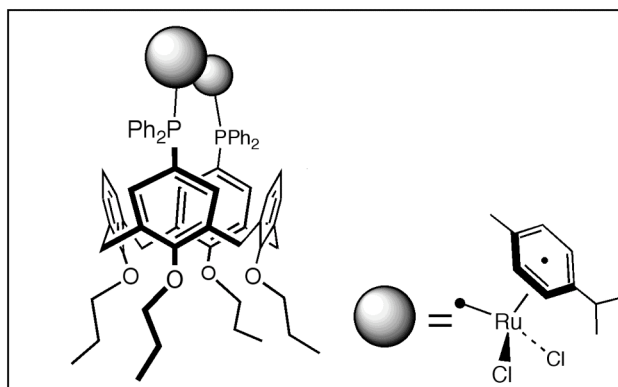
**Tetrachloro-tetra(*N,N*-dimethylaminobenzylamine)-{5,11,17,23-tetra(diphenyl phosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} tetrapalladium (II) 3.**



A solution of  $[\text{Pd}(\textit{o}\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Cl}]_2$  (0.067 g, 0.12 mmol) in THF (1  $\text{cm}^3$ ) was added to a solution of the tetraphosphine  $\text{L}^3$  (0.080 g, 0.06 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15  $\text{cm}^3$ ). After stirring for 2 h the solution was filtered over Celite and the filtrate was concentrated to ca. 1  $\text{cm}^3$ . Addition of

pentane afforded the complex as a white precipitate. Yield: 0.120 g, 77%. mp 208-212 °C (dec.).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43-7.20 (48H, *m*-H of OAr and  $\text{PPh}_2$ ), 6.25 and 5.97 (16H, arom H of dmba), 4.24 and 2.79 (AB spin system, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13$  Hz), 3.91(s, 8H,  $\text{NCH}_2$  of dmba), 3.81 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J = 7.8$  Hz), 2.64 (d, 24H,  $\text{NCH}_3$  of dmba,  $J = 2.1$  Hz), 1.74 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.87 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.3$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.24 (s, arom.  $\text{C}_q\text{-O}$ ), 152.32 and 148.44 (2s,  $\text{C}_q$  of dmba), 137.88-122.17 (arom. C's), 76.44 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 73.33 (s,  $\text{NCH}_2$  of dmba), 50.39 (s,  $\text{NCH}_3$  of dmba), 32.14 (s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 22.78 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.24 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.27 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Found: C, 61.68; H, 5.46; N, 2.26. Calcd. for  $\text{C}_{124}\text{H}_{132}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_4$  ( $M_r = 2575.58$ ) C, 61.20; H, 5.47; N, 2.30%.

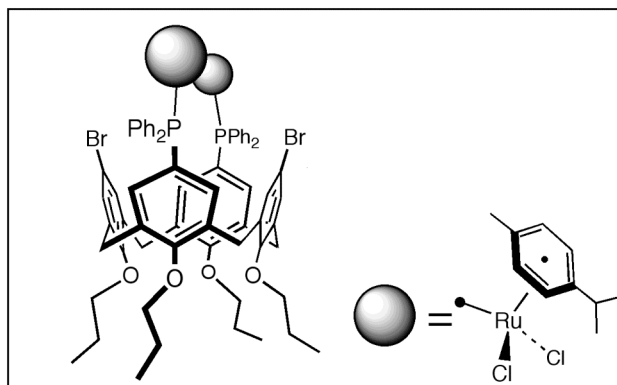
**Bis(dichloro)-bis( $\eta^6$ -*p*-cymene)-[5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxy calix[4]arene] diruthenium (II) 4.**



A solution of  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  (0.096 g, 0.16 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10  $\text{cm}^3$ ) was added to a solution of diphosphine **L**<sup>1</sup> (0.150 g, 0.16 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30  $\text{cm}^3$ ). After stirring for 1 h the solution was concentrated to ca. 5  $\text{cm}^3$  and addition of diethylether afforded an analytical pure orange powder. Yield: 0.165 g, 67%. mp 192-194°C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.97-7.87 and 7.43-7.40 (m, 20H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.58 (d, 4H, *m*-ArH of OArP,  $^3J(\text{PH}) = 10.4$  Hz), 6.20 and 5.98 (d and t,  $\text{AB}_2$  spin system, *m*-H and *p*-H of OAr,  $^3J = 7.5$  Hz), 5.25 and 5.11 (2d,  $\text{AA}'\text{BB}'$  spin system, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  of *p*-cymene  $^3J(\text{AB}) = ^3J(\text{A}'\text{B}') = 5.3$  Hz), 4.37 and 3.08 (2d, AB spin system, 8H,  $\text{ArCH}_2$ ,  $^2J = 13.2$  Hz), 4.05 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$  of OArP,  $^3J = 6.9$  Hz), 3.57 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$  of OArBr,  $^3J = 6.7$  Hz), 2.85 (hept., 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  of *p*-cymene), 1.95 (s, 6H, *p*-Me of *p*-cymene), 2.00-1.75 (2m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.13 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J = 6.9$  Hz), 1.06 and 0.89 (2t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.6$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.09 and 154.94 (2s, arom.  $\text{C}_q\text{-O}$ ), 136.89-122.25 (arom. C's), 110.50 and 95.89 (2s, arom.  $\text{C}_q$ 's of *p*-cymene), 89.35 and 86.91 (2s, arom. CH of *p*-cymene), 77.70 and 77.07 (2s,  $\text{OCH}_2$ ), 30.98 (s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 30.32 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.51 and 23.18 (2s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 17.86 (s,  $\text{ArCH}_3$  of *p*-cymene), 10.88 and 9.85 (2s,

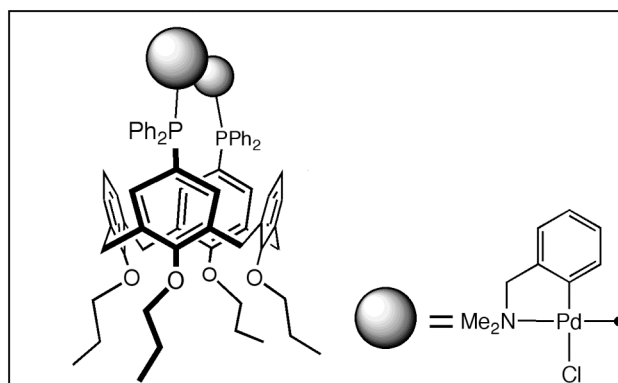
CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 22.99 (s, PPh<sub>2</sub>). Found: C, 64.14; H 6.23. Calcd for C<sub>84</sub>H<sub>94</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> (M<sub>r</sub> = 1573,58): C, 64.12; H, 6.02%.

**Bis(dichloro)-bis(η<sup>6</sup>-*p*-cymene)-[5,17-(dibromo)-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene] diruthenium (II) 5.**



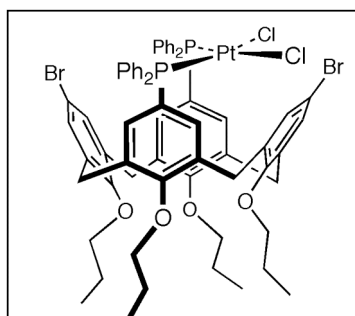
A solution of [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymene)]<sub>2</sub> (0.030 g, 0.05 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 cm<sup>3</sup>) was added to a solution of diphosphine L<sup>4</sup> (0.056 g, 0.05 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>). After stirring for one night the solution was concentrated to ca. 5 cm<sup>3</sup>. Addition of diethylether afforded an analytical pure orange powder. Yield: 0.081g, 90%. mp 226–230 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.95–7.89 and 7.50–7.41 (m, 20H, PPh<sub>2</sub>), 7.55 (d, 4H, *m*-ArH of OArP, <sup>3</sup>J(PH) = 10.0 Hz), 6.24 (s, 4H, *m*-H of OArBr), 5.29 and 5.05 (2d, AA'BB' spin system, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> of *p*-cymene <sup>3</sup>J(AB) = <sup>3</sup>J(A'B') = 6.0 Hz), 4.33 and 3.06 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>2</sup>J(AB) = 13.4 Hz), 4.04 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArP, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 3.56 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArBr, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz), 2.9 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> of *p*-cymene), 1.97 (s, 6H, *p*-Me of *p*-cymene), 1.95 and 1.80 (2m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.14 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz), 1.05 and 0.88 (2t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 160.45 and 155.08 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 136.72–129.21 (arom. C's), 116.20 (s, arom. C<sub>q</sub>-Br), 112.04 and 97.06 (2s, arom. C<sub>q</sub>'s of *p*-cymene), 89.65 and 88.47 (2s, arom. CH of *p*-cymene), 78.29 and 77.65 (2s, OCH<sub>2</sub>), 31.82 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.27 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 24.29 and 22.9 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.01 (s, ArCH<sub>3</sub> of *p*-cymene), 11.73 and 10.65 (2s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 24.08 (s, PPh<sub>2</sub>). Found: C, 58.04; H, 5.00. Calcd for C<sub>84</sub>H<sub>92</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> (M<sub>r</sub> = 1731.37): C, 58.27; H, 5.36%.

**Dichloro-bis(*N,N*-dimethylaminobenzylamine)-{5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} dipalladium (II) 6.**



A solution of  $[\text{Pd}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{Cl})_2]$  (0.075 g, 0.13 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5  $\text{cm}^3$ ) was added to a solution of diphosphine **L**<sup>1</sup> (0.130 g, 0.13 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20  $\text{cm}^3$ ). After stirring for 1 h the solution was concentrated to ca. 1  $\text{cm}^3$ . Addition of hexane afforded complex **6** as a white precipitate. Yield: 0.150g, 75%. mp 220-222 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.81-7.7 and 7.45-7.37 (20H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.61 (d, 4H, *m*-ArH of  $\text{OArP}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 11.6$  Hz), 7.07-6.92 and 6.65-6.49 (8H, arom H of *dm*ba), 6.05 and 5.64 (d and t,  $\text{AB}_2$  spin system, 6H *m*-H and *p*-H of  $\text{OAr}$ ,  $^3J = 7.6$  Hz), 4.39 and 3.04 (AB spin sytem, 8H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13.4$  Hz), 4.05 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J = 7.5$  Hz), 4.04 (d, 4H,  $\text{NCH}_2$  of *dm*ba,  $^4J(\text{PH}) = 2\text{Hz}$ ), 3.57 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J = 6.6$  Hz), 2.90 (d, 12H,  $\text{NCH}_3$  of *dm*ba,  $^4J = 2.4$  Hz), 2.02-1.77 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.08 and 0.93 (2t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7.3$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.51 and 154.91 (2s, arom.  $\text{C}_q\text{-O}$ ), 151.4 and 148.1 (2s,  $\text{C}_q$  of *dm*ba), 136.37-122.42 (arom. C's), 77.35 and 76.50 (2s,  $\text{OCH}_2$ ), 73.25 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 50.52 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 31.00 (s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 23.55 and 23.18 (2s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.85 and 9.86 (2s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  42.62 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Found: C, 65.77; H, 5.68. Calcd. for  $\text{C}_{82}\text{H}_{90}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$  ( $M_r = 1513.30$ ) C, 65.08; H, 5.68%.

***Cis-P,P'*-dichloro-{5,17-dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} platinum (II) 7.**

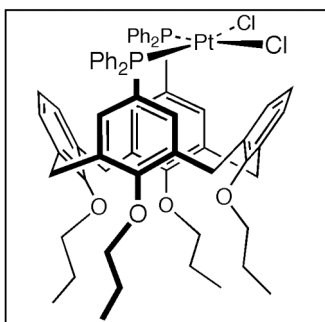


A solution of diphosphine **L**<sup>4</sup> (0.167 g, 0.15 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 cm<sup>3</sup>) and a solution of [PtCl<sub>2</sub>(1,5-cyclooctadiene)] (0.056 g, 0.15 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 cm<sup>3</sup>) were added simultaneously into a 2 L flask containing 750 cm<sup>3</sup> of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> over a period of 4 h. The resulting solution was stirred overnight at room temperature. The solution was concentrated to ca. 5 cm<sup>3</sup>. Addition of toluene afforded a white precipitate. Yield: 0.183 g, 90%. mp > 280 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): consistent with the formation of a monomer, all signals are sharp: δ 7.28-7.03 (m, 24 H, PPh<sub>2</sub> and *m*-H of OArP), 6.91 (broad s, 4H, *m*-H of OArBr), 4.49 and 3.21 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>3</sup>J(AB) = 13.7 Hz), 4.08 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArP, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 3.80 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArBr, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 1.95-1.88 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.16 and 0.89 (2t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 157.87 and 156.56 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 138.40-125.36 (arom. C's), 116.32 (s, arom. C<sub>q</sub>-Br), 77.42 and 77.08 (2s, OCH<sub>2</sub>), 31.13 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.63 and 22.78 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.89 and 9.77 (2s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ 11.2 (s with Pt satellites, PPh<sub>2</sub>, J(PPt) = 3621 Hz). FAB mass spectrum : m/z (%) 1349.2 (100) [M-Cl]<sup>+</sup>, 1313.1 (62) [M-2Cl]<sup>+</sup>. Found : C, 54.29; H, 4.82. Calcd for C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt•0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M<sub>r</sub> = 1384.97+42.47) C, 54.27; H, 4.59%.

#### Oligomer [PtCl<sub>2</sub>•4]<sub>n</sub> **8**.

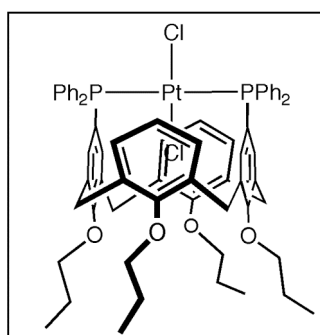
A solution of [PtCl<sub>2</sub>(1,5-cyclooctadiene)] (0.078 g, 0.20 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 cm<sup>3</sup>) was added to a stirred solution of **L**<sup>4</sup> (0.220 g, 0.20 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 cm<sup>3</sup>). After stirring overnight, the solution was concentrated to ca. 2 cm<sup>3</sup> and addition of diethylether afforded a white precipitate. Yield : 0.195 mg, 95%. mp > 280 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 388K, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): the following signals are typically broad for an oligomer: δ 7.70-7.65 and 7.45-7.38 (2m, 24H, PPh<sub>2</sub> and *m*-H of OArP), 6.14 (s, 4H, *m*-H of OArBr), 4.37 and 3.03 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>2</sup>J(AB) = 13.4 Hz), 4.12 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArP, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 3.68 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArBr, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 1.93-1.85 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.12 and 0.95 (2t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160.87 and 154.86 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 136.86-128.66 (arom. C's), 115.61 (s, arom. C<sub>q</sub>-Br), 77.98 and 77.31 (2s, OCH<sub>2</sub>), 31.26 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.83 and 23.52 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.09 and 9.95 (2s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.7 (s with Pt satellites, PPh<sub>2</sub>, J(PPt) = 3660 Hz). Molecular weight determination by osmometry (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 14000 ± 90, corresponding to a formal value of n = 10. FAB mass spectrum: m/z (%) 1349.5 (10) [M-Cl], 1312.7 (100) [M-2Cl]. Found: C, 55.60; H, 4.41. Anal. Calcd for [C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt]<sub>n</sub> (M = n x 1384.97) C, 55.60 ; H, 4.66%.

***Cis-P,P'*-Dichloro-{5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} platinum (II) 9.**



A solution of diphosphine **L**<sup>1</sup> (0.150 g, 0.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 cm<sup>3</sup>) and a solution of [PtCl<sub>2</sub>(1,5-cyclooctadiene)] (0.059 g, 0.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 cm<sup>3</sup>) were added simultaneously into a 2 L flask containing 750 cm<sup>3</sup> of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> over a period of 4 h. The resulting solution was stirred for 15h at room temperature. The solution was concentrated to ca. 5 cm<sup>3</sup> and addition of pentane afforded **9** as a white precipitate. Yield: 0.172 g, 90%. mp > 280 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): all signals are sharp: δ 7.26-6.98 (m, 24 H, PPh<sub>2</sub> and *m*-H of OArP), 6.88 (broad s, 4H, *m*-H of OAr), 4.56 and 3.26 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>3</sup>J(AB) = 13.7 Hz), 4.10 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArP, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 3.82 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OAr, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 1.96-1.91 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.17 and 0.89 (2t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 159.10 and 157.31 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 136.49-123.94 (arom. C's), 77.50 and 77.05 (2s, OCH<sub>2</sub>), 31.28 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.63 and 22.84 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.91 and 9.81 (2s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 10.4 (s with Pt satellites, PPh<sub>2</sub>, J(PPt) = 3651 Hz). FAB mass spectrum: m/z (%) 1226.3 (15) [M<sup>+</sup>, expected isotopic profile], 1191.3 (100) [(M-Cl)<sup>+</sup>], 1155.3 (62) [(M-2Cl)<sup>+</sup>]. Anal. Calcd for C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt (M<sub>r</sub> = 1227.18) C, 62,64; H, 5,42. Found: C, 62,50; H, 5,37%.

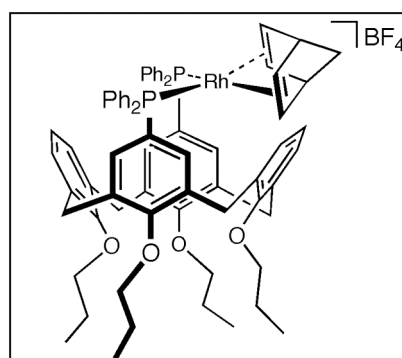
***Trans-P,P'*-dichloro-{5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} platinum (II) 10.**





A solution of [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)] (0.074 g, 0.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 cm<sup>3</sup>) was dropwise added to a solution of **L**<sup>1</sup> (0.150 mg, 0.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (800 cm<sup>3</sup>) within 1 h. The resulting solution was stirred overnight at room temperature. The solution was concentrated to ca. 5 cm<sup>3</sup> and addition of hexane afforded a yellow precipitate. Yield: 0.086 g, 45%. mp > 250 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): all signals are sharp, in keeping with a monomeric structure: δ 7.75-7.72 and 7.28-7.27 (2m, 20 H, PPh<sub>2</sub>), 6.85 and 6.70 (d and t, AB<sub>2</sub> spin system, 6H *m*-H and *p*-H of OAr, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 6.74 (virtual t, 4H, *m*-H of OArP, <sup>3+5</sup>J(PH) = 10.5 Hz), 4.48 and 3.14 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>3</sup>J(AB) = 13 Hz), 4.07 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArP, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 3.77 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArBr, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 2.11-1.92 (2m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.14 and 0.91 (2t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 157.02 and 156.33 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 133,35-122,00 (arom. C's), 77.42 and 76.42 (2s, OCH<sub>2</sub>), 30.80 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.61 and 23.01 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.83 and 9.82 (2s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 20.6 (s with Pt satellites, PPh<sub>2</sub>, J(PPt) = 2584 Hz). FAB mass spectrum: m/z (%) 1191.2 (38) [(M-Cl)<sup>+</sup>, expected isotopic profile], 1170.3 (47) [(M-Cl+O)<sup>+</sup>, expected isotopic profile], 1155.3 (100) [(M-2Cl)<sup>+</sup>, expected isotopic profile] (the assignment of a monomeric structure is based on the sharpness of the NMR signals). Found: C, 62.49; H, 5.63. Calcd for C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt (M<sub>r</sub> = 1227.18) C, 62.64; H, 5.42%.

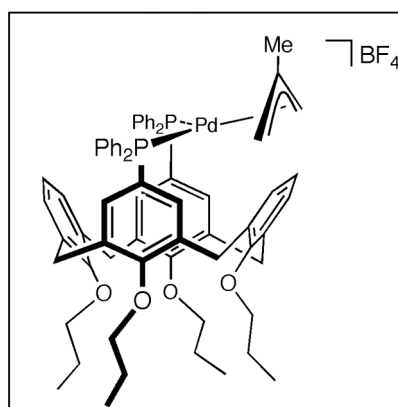
***Cis-P,P'*-[5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene] norbornadiene rhodium (I) tetrafluoroborate **11**.**



A solution of AgBF<sub>4</sub> (0.031 g, 0.16 mmol) in THF (1 cm<sup>3</sup>) was added to a solution of [RhCl(norbornadiene)]<sub>2</sub> (0.036 g, 0.08 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 cm<sup>3</sup>). Stirring was stopped after 5 min and the solution was decanted to eliminate AgCl. The supernatant was filtered through Celite and added to a solution of **L**<sup>1</sup> (0.150 g, 0.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -40°C (30 cm<sup>3</sup>). After 1h the solution was concentrated to ca. 5 cm<sup>3</sup> and addition of hexane afforded an orange precipitate. Yield 0.049 g, 25%; mp 227°C (dec.). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.22-6.76

(m, 24 H, PPh<sub>2</sub> and *m*-H of OArBr), 6.50 (virtual t, 4H, *m*-H of OArP, <sup>3+5</sup>*J*(PH) = 10 Hz), 4.57 and 3.25 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>3</sup>*J*(AB) = 13.9 Hz), 4.37 (s broad, 4H, =CH of NBD), 4.08 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArP, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz), 3.91 (s broad, 2H, CH<sub>2</sub> of nbd), 3.79 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArBr, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz), 1.94-1.87 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42 (s broad, 2H, CH of nbd), 1.14 and 0.84 (2t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 158.19 and 158.17 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 136.99-122.31 (arom. C's), 77.34 and 76.71 (2s, OCH<sub>2</sub>), 52.70 (CH of nbd), 30.92 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 29.72 (CH<sub>2</sub> of nbd), 23.61 and 22.76 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.87 and 9.70 (2s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 24.6 (d, PPh<sub>2</sub>, *J*(PRh) = 156 Hz). FAB mass spectrum: *m/z* (%) 1258.4 (3) [M-O]<sup>+</sup>, 1171.5 (43) [M-BF<sub>4</sub>+O]<sup>+</sup>, 1155.55 (38) [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. Found: C, 68.83; H, 6.19. Calcd for C<sub>71</sub>H<sub>74</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Rh (*M<sub>r</sub>* = 1243.04) C, 68.61; H, 6.00%.

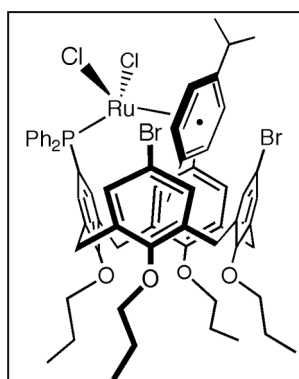
**(η<sup>3</sup>-2-Methylallyl)-*P,P'*-[5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]-arene] palladium (II) tetrafluoroborate 12.**



A solution of AgBF<sub>4</sub> (0.020 g, 0.10 mmol) in THF (1 cm<sup>3</sup>) was added to a solution of [Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)Cl]<sub>2</sub> (0.020 g, 0.05 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 cm<sup>3</sup>). Stirring was stopped after 5 min and the solution was decanted to eliminate AgCl. The supernatant was filtered through Celite and added to a solution of diphosphine **L**<sup>1</sup> (0.100 g, 0.104 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>). After 12h the solution was concentrated to ca. 5 cm<sup>3</sup> and addition of pentane afforded a white precipitate. Yield 0.113 g, 90%; mp >280°C (dec). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298K): δ 7.36-6.34 (30 H, aromatic H), 4.56 and 3.25 (d, AB spin system, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>3</sup>*J*(AB) = 14.1 Hz), 4.55 and 3.23 (d, AB spin system, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>3</sup>*J*(AB) = 14.0 Hz), 4.12-4.05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArP), 3.83 (t, 4H, OCH<sub>2</sub> of OArBr, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz), 3.51 (broad s, 2H, CH<sub>syn</sub>-allyl), 3.09-3.03 (m broad, 2H, CH<sub>anti</sub>-allyl), 2.06 (s, 3H, Me-allyl), 1.99-1.87 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.19 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz), 0.88-0.85 (2 overlapping t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Running the <sup>1</sup>H NMR spectrum at 223K on a 500 MHz spectrum splits all signals, resulting in a C<sub>1</sub>-symmetrical

species.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 121 MHz):  $\delta$  23.11 (s,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K, 202 MHz):  $\delta$  24.4 and 24.0 (AB spin system,  $J(\text{AB}) = 37$  Hz). FAB mass spectrum:  $m/z$  (%) 1121.3 (100) [ $(\text{M}-\text{BF}_4)^+$ , expected isotopic profile], 1066.2 (20) [ $(\text{M}-\text{Cl})^+$ , expected isotopic profile]. Found: C, 67.71; H, 6.09. Calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{73}\text{BF}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$  ( $M_r = 1209.49$ ) C, 67.53; H, 6.08%.

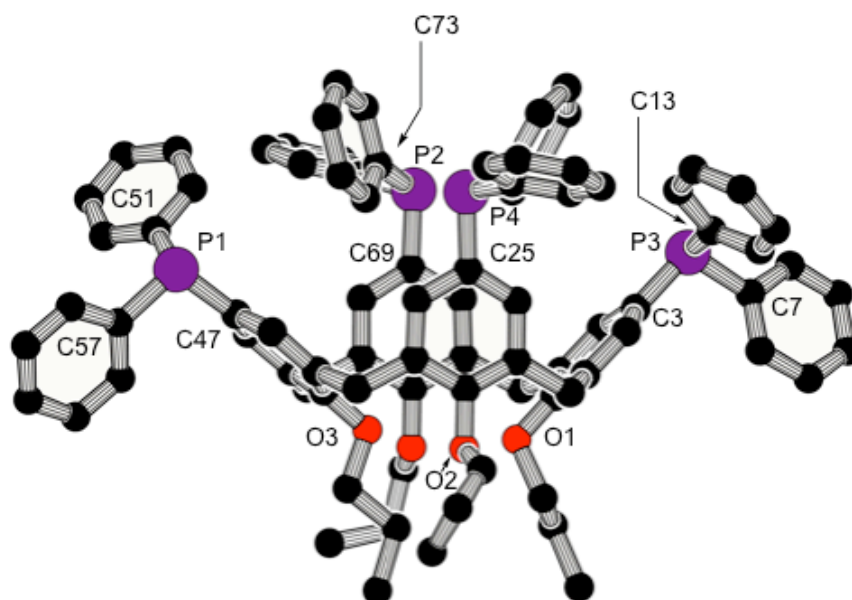
**Dichloro-( $\eta^6$ -*p*-cymene)-[5-diphenylphosphino-11,17,23-tribromo-25,26,27,28-tetra-propoxycalix[4]arene] ruthenium (II) 13.**



A solution of  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymene})]_2$  (0.034 g, 0.056 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5  $\text{cm}^3$ ) was dropwise added to a solution of monophosphine **L**<sup>5</sup> (0.113 g, 0.112 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50  $\text{cm}^3$ ). After stirring for 15 min the solution was concentrated to ca. 5  $\text{cm}^3$ . Addition of hexane afforded **17** as an analytically pure orange powder. Yield : 0.125g, 85%. mp 163 °C dec.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56-7.26 (10 H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.12 (d, 2H, *m*-H of  $\text{OArP}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 5$  Hz), (s, 2H, *m*-H of  $\text{OArBr}$ ), 7.10 and 7.00 (2d, AB spin system, 4H, *m*-H of  $\text{OArBr}$ ,  $^4J(\text{AB}) = 2$  Hz), 6.74 (s, 2H, *m*-H of  $\text{OArBr}$ ), 5.13 and 4.10 (2d, AA'BB' spin system, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  of *p*-cymene,  $^3J(\text{AB}) = ^3J(\text{A'B'}) = 6$  Hz), 4.47 and 3.21 (2d, AB spin system, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 13$  Hz), 4.41 and 3.14 (2d, AB spin system, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $^2J(\text{AB}) = 12$  Hz), 4.06-3.97 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$  of  $\text{OArBr}$ ), 3.80-3.72 (5H,  $\text{OCH}_2$  and  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  of *p*-cymene), 2.12-1.86 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.25 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.07, 1.00, and 0.96 (3 overlapping t, 3H:6H:3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.03 (s, 3H, *p*-Me of *p*-cymene). As shown by a 2D ROESY experiment, the *ArMe* protons correlate with the *m*-H at 6.74 ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.4 (s,  $\text{PPh}_2$ ). Found: C, 54.72; H, 5.18. Calcd for  $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{Br}_3\text{Cl}_2\text{O}_4\text{PRu} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $M_r = 1319.89 + 42.46$ ) C, 55.10; H, 5.11%.

### 4.3. X-Ray crystallographic data.

#### 4.3.1. X-ray crystallographic data of $L^3$ .



Crystal of  $L^3$  suitable for diffraction study were obtained by slow diffusion of hexane into a dichloromethane solution of the complex. Data were collected on a NONIUS Kappa CCD (graphite-monochromated MoKa radiation 0.71073 Å). The structure was solved by direct methods and refined anisotropically on  $F^2$  using the SHELXL-97 procedure.<sup>[34]</sup> Hydrogen atoms were included using a riding model or rigid methyl groups. The C atom of one propyl chain is disordered over two positions. A summary of crystallographic data is given in **tables 1** and **2**.

**Table 1.** Crystallographic data for compound  $L^3 \cdot CH_2Cl_2$ 

<b>Crystal data</b>	
Crystal size	0.16*0.14*0.10mm
Empirical formula	$C_{88}H_{84}O_4P_4 \cdot CH_2Cl_2$
$M_r$	1414.48
Crystal system	monoclinic
Space group	$P 1 2_1/n 1$
Temperature	173 K
Unit cell dimensions	
a	18.7265(2) Å
b	14.3256(2) Å
c	28.7705(5) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	97.981(5)°
$\gamma$	90°
V	7643.5(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
D(calculated)	1.23 g.cm <sup>-3</sup>
$F(000)$	2984
$\mu$	0.220 mm <sup>-1</sup>
<b>Data processing and reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.5 to 27.47°
Index ranges	$-24 \leq h \leq 24$ ; $-17 \leq k \leq 18$ ; $-37 \leq l \leq 37$
Reflections collected	18174
Reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]	6344
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	6344 / 0 / 867
Goodness-of-fit on $F^2$	1.036
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$RI = 0.080$ ; $wR2 = 0.105$
R indices (all data)	$RI = 0.198$ ; $wR2 = 0.410$
Largest diff. Peak and hole	1.134 and -0.110 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $\text{L}^3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C1	0.1212(4)	0.4639(6)	0.6723(3)	0.032(4)
C2	0.1154(4)	0.3907(6)	0.6402(3)	0.036(4)
C3	0.0613(4)	0.3875(6)	0.6014(3)	0.033(4)
C4	0.0103(4)	0.4582(6)	0.5971(3)	0.034(4)
C5	0.0128(4)	0.5325(5)	0.6289(3)	0.033(4)
C6	0.0710(4)	0.5369(5)	0.6652(3)	0.032(4)
P1	0.0610(1)	0.2887(2)	0.56136(8)	0.042(1)
C7	0.1235(4)	0.3271(6)	0.5212(3)	0.042(5)
C8	0.1394(5)	0.4198(7)	0.5133(3)	0.047(5)
C9	0.1860(5)	0.4434(8)	0.4819(3)	0.056(6)
C10	0.2176(5)	0.3767(9)	0.4580(4)	0.061(6)
C11	0.2029(5)	0.2847(8)	0.4657(4)	0.071(6)
C12	0.1566(5)	0.2588(7)	0.4970(4)	0.060(6)
C13	-0.0268(4)	0.3008(6)	0.5242(3)	0.038(5)
C14	-0.0370(4)	0.3417(6)	0.4812(3)	0.044(5)
C15	-0.1060(5)	0.3464(6)	0.4546(3)	0.048(5)
C16	-0.1640(5)	0.3076(7)	0.4724(3)	0.051(5)
C17	-0.1542(5)	0.2657(8)	0.5152(3)	0.062(6)
C18	-0.0863(5)	0.2622(7)	0.5414(3)	0.052(6)
O1	0.0762(3)	0.6102(4)	0.6958(2)	0.037(3)
C19	0.0999(6)	0.7013(9)	0.6759(4)	0.082(7)
C20	0.1748(7)	0.707(1)	0.6821(4)	0.093(9)
C21	0.1956(6)	0.8057(8)	0.6616(5)	0.096(8)
C22	-0.0496(4)	0.6001(6)	0.6272(3)	0.033(4)
C23	-0.0976(4)	0.5702(5)	0.6630(3)	0.029(4)
C24	-0.1312(4)	0.4839(6)	0.6585(3)	0.033(4)
C25	-0.1707(4)	0.4501(6)	0.6922(3)	0.035(4)
C26	-0.1730(4)	0.5031(6)	0.7322(3)	0.035(4)
C27	-0.1404(4)	0.5902(5)	0.7382(3)	0.030(4)
C28	-0.1055(4)	0.6242(5)	0.7020(3)	0.032(4)
P2	-0.2218(1)	0.3405(2)	0.68707(8)	0.045(1)
C29	-0.1607(5)	0.2581(6)	0.6645(3)	0.049(5)
C30	-0.0865(5)	0.2607(7)	0.6781(3)	0.054(6)
C31	-0.0426(6)	0.1897(8)	0.6659(4)	0.067(6)
C32	-0.0722(7)	0.1147(7)	0.6405(4)	0.074(7)
C33	-0.1457(6)	0.1122(7)	0.6260(4)	0.073(7)
C34	-0.1887(5)	0.1823(7)	0.6374(4)	0.061(6)
C35	-0.2886(4)	0.3629(6)	0.6350(3)	0.046(5)
C36	-0.2726(5)	0.3724(8)	0.5900(3)	0.063(6)
C37	-0.3257(5)	0.393(1)	0.5538(4)	0.074(7)
C38	-0.3949(6)	0.4045(9)	0.5613(4)	0.076(7)
C39	-0.4139(6)	0.395(1)	0.6046(4)	0.077(8)
C40	-0.3598(5)	0.3737(8)	0.6416(4)	0.068(6)
O2	-0.0770(3)	0.7139(4)	0.7058(2)	0.037(3)
C41	-0.1243(7)	0.7798(7)	0.6801(6)	0.080(9)
C42	-0.090(1)	0.874(2)	0.680(1)	0.107(9)
C43	-0.0984(9)	0.910(1)	0.7220(6)	0.143(6)
C42A	-0.146(2)	0.860(3)	0.693(1)	0.17(2)
C44	-0.1431(4)	0.6433(6)	0.7835(3)	0.039(4)
C45	-0.1066(4)	0.5899(6)	0.8257(3)	0.035(4)
C46	-0.1459(4)	0.5421(6)	0.8559(3)	0.038(4)

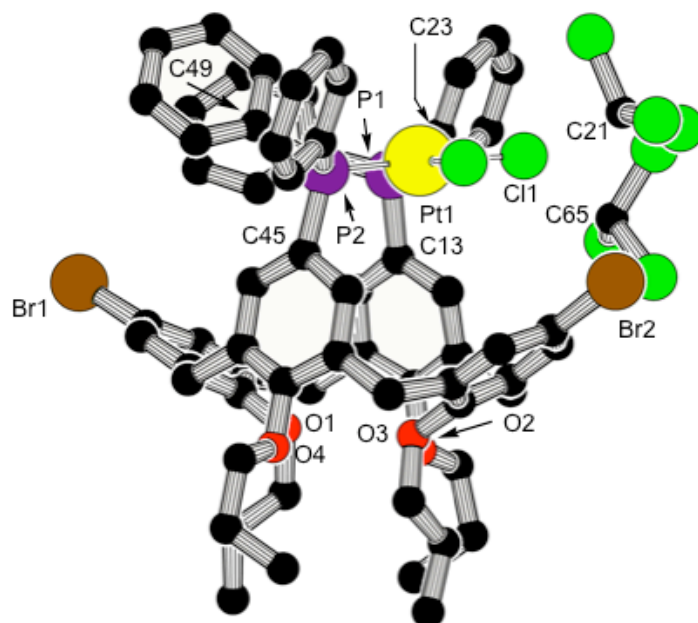
## Chapitre 2

---

C47	-0.1127(4)	0.4905(6)	0.8939(3)	0.035(4)
C48	-0.0380(4)	0.4810(6)	0.8994(3)	0.037(4)
C49	0.0033(4)	0.5255(5)	0.8696(3)	0.032(4)
C50	-0.0317(4)	0.5821(5)	0.8344(3)	0.033(4)
P3	-0.1728(1)	0.4445(2)	0.93290(8)	0.044(1)
C51	-0.1232(4)	0.3458(6)	0.9623(3)	0.042(5)
C52	-0.0998(7)	0.3413(9)	1.0100(4)	0.080(8)
C53	-0.0729(8)	0.259(1)	1.0300(4)	0.104(9)
C54	-0.0692(6)	0.1807(8)	1.0042(4)	0.085(8)
C55	-0.0894(5)	0.1841(7)	0.9564(4)	0.066(6)
C56	-0.1165(5)	0.2668(7)	0.9361(3)	0.054(6)
C57	-0.1671(4)	0.5348(6)	0.9787(3)	0.045(5)
C58	-0.1144(5)	0.6033(7)	0.9853(3)	0.061(6)
C59	-0.1152(6)	0.6719(7)	1.0201(3)	0.060(6)
C60	-0.1686(5)	0.6716(7)	1.0484(3)	0.060(6)
C61	-0.2207(5)	0.6047(8)	1.0422(3)	0.058(6)
C62	-0.2210(5)	0.5371(7)	1.0077(3)	0.054(6)
O3	0.0089(3)	0.6293(4)	0.8054(2)	0.036(3)
C63	0.0286(5)	0.7221(6)	0.8228(3)	0.050(5)
C64	0.0692(5)	0.7699(6)	0.7890(4)	0.054(6)
C65	0.0926(7)	0.8675(8)	0.8060(5)	0.088(8)
C66	0.0840(4)	0.5097(6)	0.8733(3)	0.036(4)
C67	0.1015(4)	0.4477(5)	0.8341(3)	0.030(4)
C68	0.0760(4)	0.3566(6)	0.8318(3)	0.035(4)
C69	0.0833(4)	0.2989(5)	0.7942(3)	0.033(4)
C70	0.1152(4)	0.3352(6)	0.7571(3)	0.034(4)
C71	0.1438(4)	0.4252(5)	0.7585(3)	0.029(4)
C72	0.1389(4)	0.4796(5)	0.7981(3)	0.030(4)
P4	0.0515(1)	0.1777(2)	0.78916(8)	0.042(1)
C73	-0.0422(5)	0.1863(6)	0.8002(3)	0.046(5)
C74	-0.0816(5)	0.2677(6)	0.8002(3)	0.048(5)
C75	-0.1530(5)	0.2671(7)	0.8065(3)	0.056(6)
C76	-0.1862(5)	0.1845(8)	0.8137(4)	0.070(7)
C77	-0.1495(6)	0.1043(8)	0.8147(5)	0.082(8)
C78	-0.0777(5)	0.1041(7)	0.8073(5)	0.067(7)
C79	0.0958(4)	0.1257(5)	0.8443(3)	0.036(4)
C80	0.1622(5)	0.0843(7)	0.8437(3)	0.053(5)
C81	0.1975(5)	0.0385(7)	0.8826(4)	0.058(6)
C82	0.1666(6)	0.0332(7)	0.9219(4)	0.063(6)
C83	0.1003(5)	0.0739(8)	0.9239(3)	0.062(6)
C84	0.0657(5)	0.1211(7)	0.8855(3)	0.053(5)
O4	0.1714(3)	0.5666(4)	0.8027(2)	0.034(3)
C85	0.2452(4)	0.5623(7)	0.8240(4)	0.052(6)
C86	0.2724(5)	0.6566(8)	0.8385(4)	0.069(7)
C87	0.2390(6)	0.6970(9)	0.8798(4)	0.086(8)
C88	0.1761(4)	0.4616(6)	0.7162(3)	0.037(4)
Cl1	0.0885(5)	0.0090(8)	0.5603(3)	0.310(4)
Cl2	-0.0157(5)	-0.1110(8)	0.5736(3)	0.312(5)
C89	0.0531	-0.0925	0.5378	0.1968

---

## 4.3.2. X-ray cristallographic data of 7.



Crystal of **7** suitable for diffraction study were obtained by slow evaporation of a chloroform solution. Data were collected on a NONIUS Kappa CCD (graphite-monochromated MoKa radiation 0.71073 Å). The structure was solved by direct methods and refined anisotropically on  $F^2$  using the OpenMoleN package.<sup>[33]</sup> Hydrogen atoms were included using a riding model or rigid methyl groups. A summary of cristallographic data is given in **tables 3** and **4**.



**Table 3.** Crystallographic data for  $7 \cdot 2\text{CHCl}_3$ .

<b>Crystal data</b>	
Crystal size	0.20*0.14*0.12mm
Empirical formula	$\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt} \cdot 2\text{CHCl}_3$
$M_r$	1623.74
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Temperature	173 K
Unit cell dimensions	
a	14.9754(2) Å
b	15.6505(2) Å
c	16.3093(2) Å
$\alpha$	67.133(5)°
$\beta$	69.265(5)°
$\gamma$	83.969(5)°
V	3291.59(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
D(calculated)	1.64 g.cm <sup>-3</sup>
$F(000)$	1616
$\mu$	3.766 mm <sup>-1</sup>
<b>Data processing and reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.5 to 27.50°
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19$ ; $-20 \leq k \leq 20$ ; $-20 \leq l \leq 21$
Reflections collected	15062
Reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]	12196
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	12196 / 0 / 748
Goodness-of-fit on $F^2$	1.012
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$RI = 0.031$ ; $wR2 = 0.044$
R indices (all data)	$RI = 0.045$ ; $wR2 = 0.554$
Largest diff. Peak and hole	1.181 and -0.143 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 4.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $7 \cdot 2\text{CHCl}_3$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

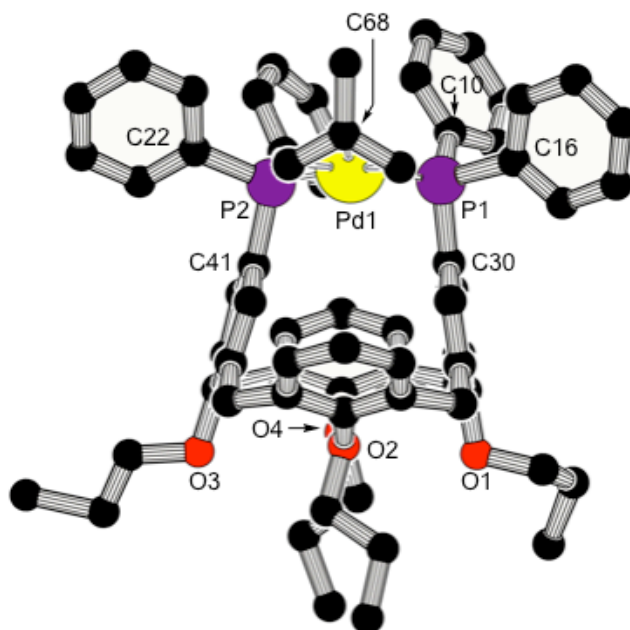
	x	y	z	U(eq)
Pt1	0.35835(1)	0.30296(1)	0.72056(1)	0.02066(5)
Cl1	0.42872(6)	0.16453(6)	0.71152(6)	0.0419(4)
Cl2	0.23660(6)	0.25824(6)	0.68480(5)	0.0367(3)
C1	0.3262(2)	0.4130(2)	1.0920(2)	0.025(1)
C2	0.3550(2)	0.5064(2)	1.0561(2)	0.027(1)
C3	0.2897(2)	0.5743(2)	1.0393(2)	0.028(1)
C4	0.1977(2)	0.5530(2)	1.0512(2)	0.026(1)
C5	0.1672(2)	0.4607(2)	1.0859(2)	0.023(1)
C6	0.2304(2)	0.3913(2)	1.1118(2)	0.022(1)
Br1	0.32851(3)	0.70117(3)	0.99387(3)	0.0395(2)
O1	0.2017(1)	0.2997(1)	1.1521(1)	0.0262(9)
C7	0.1372(3)	0.2715(2)	1.2492(2)	0.031(2)
C8	0.1842(3)	0.2588(3)	1.3188(3)	0.046(2)
C9	0.1107(4)	0.2359(4)	1.4176(3)	0.052(2)
C10	0.0717(2)	0.4361(2)	1.0861(2)	0.024(1)
C11	0.0891(2)	0.3831(2)	1.0211(2)	0.022(1)
C12	0.1503(2)	0.4215(2)	0.9285(2)	0.020(1)
C13	0.1799(2)	0.3710(2)	0.8704(2)	0.021(1)
C14	0.1451(2)	0.2799(2)	0.9065(2)	0.023(1)
C15	0.0797(2)	0.2395(2)	0.9978(2)	0.023(1)
C16	0.0515(2)	0.2932(2)	1.0541(2)	0.020(1)
P1	0.26374(5)	0.41848(6)	0.74889(5)	0.0202(3)
C17	0.3162(2)	0.5251(2)	0.7371(2)	0.024(1)
C18	0.3492(2)	0.5279(2)	0.8053(2)	0.026(1)
C19	0.3940(2)	0.6071(2)	0.7930(2)	0.036(2)
C20	0.4073(3)	0.6855(2)	0.7112(3)	0.039(2)
C21	0.3747(3)	0.6842(3)	0.6422(3)	0.036(2)
C22	0.3289(2)	0.6051(2)	0.6552(2)	0.029(1)
C23	0.1882(2)	0.4653(2)	0.6757(2)	0.027(1)
C24	0.0954(2)	0.4903(3)	0.7142(2)	0.038(2)
C25	0.0408(3)	0.5322(3)	0.6574(3)	0.049(2)
C26	0.0790(3)	0.5485(3)	0.5612(3)	0.057(2)
C27	0.1693(3)	0.5239(3)	0.5230(2)	0.048(2)
C28	0.2247(3)	0.4818(3)	0.5803(2)	0.037(2)
O2	-0.0080(1)	0.2526(2)	1.1469(1)	0.0226(9)
C29	-0.1077(2)	0.2653(2)	1.1602(2)	0.029(1)
C30	-0.1644(2)	0.2014(3)	1.2586(2)	0.034(2)
C31	-0.1447(3)	0.2175(3)	1.3362(3)	0.047(2)
C32	0.0452(2)	0.1404(2)	1.0350(2)	0.025(1)
C33	0.1286(2)	0.0773(2)	1.0192(2)	0.024(1)
C34	0.1471(2)	0.0357(2)	0.9531(2)	0.029(1)
C35	0.2287(2)	-0.0137(2)	0.9349(2)	0.028(1)
C36	0.2958(2)	0.0192(2)	0.9768(2)	0.025(1)
C37	0.2812(2)	0.0224(2)	1.0412(2)	0.021(1)
C38	0.1945(2)	0.0666(2)	1.0656(2)	0.023(1)
Br2	0.25147(3)	-0.06954(2)	0.84534(2)	0.0441(2)
O3	0.1776(2)	0.1098(1)	1.1281(1)	0.0257(9)
C39	0.1552(3)	0.0490(3)	1.2261(2)	0.034(2)
C40	0.0501(3)	0.0350(3)	1.2782(2)	0.035(2)
C41	0.0289(3)	-0.0129(3)	1.3837(3)	0.045(2)
C42	0.3603(2)	0.0337(2)	1.0739(2)	0.024(1)

## Chapitre 2

---

C43	0.3933(2)	0.1347(2)	1.0303(2)	0.021(1)
C44	0.4215(2)	0.1816(2)	0.9329(2)	0.026(1)
C45	0.4456(2)	0.2768(2)	0.8901(2)	0.021(1)
C46	0.4377(2)	0.3258(2)	0.9474(2)	0.021(1)
C47	0.4089(2)	0.2808(2)	1.0460(2)	0.021(1)
C48	0.3911(2)	0.1850(2)	1.0856(2)	0.021(1)
P2	0.48059(5)	0.32525(5)	0.76171(5)	0.0196(3)
C49	0.5393(2)	0.4390(2)	0.7141(2)	0.022(1)
C50	0.6031(2)	0.4554(2)	0.7510(2)	0.031(1)
C51	0.6602(3)	0.5348(3)	0.7055(3)	0.040(2)
C52	0.6541(3)	0.6007(3)	0.6205(3)	0.040(2)
C53	0.5914(3)	0.5852(2)	0.5829(2)	0.031(2)
C54	0.5337(2)	0.5051(2)	0.6289(2)	0.026(1)
C55	0.5903(2)	0.2678(2)	0.7207(2)	0.024(1)
C56	0.6448(2)	0.2237(2)	0.7779(2)	0.031(1)
C57	0.7362(2)	0.1967(3)	0.7392(3)	0.041(2)
C58	0.7734(3)	0.2128(3)	0.6442(3)	0.039(2)
C59	0.7195(3)	0.2558(3)	0.5871(2)	0.036(2)
C60	0.6288(2)	0.2829(2)	0.6244(2)	0.031(2)
O4	0.3661(1)	0.1394(2)	1.1830(1)	0.0257(9)
C61	0.4476(3)	0.0994(3)	1.2109(2)	0.045(2)
C62	0.4159(3)	0.0570(3)	1.3161(3)	0.055(2)
C63	0.3455(4)	-0.0208(4)	1.3601(3)	0.061(2)
C64	0.3965(2)	0.3364(2)	1.1074(2)	0.025(1)
C65	-0.0112(3)	0.2660(3)	0.7528(3)	0.061(2)
Cl3	-0.1061(2)	0.3310(1)	0.7870(2)	0.194(1)
Cl4	-0.0408(1)	0.1494(1)	0.8278(1)	0.1155(9)
Cl5	0.0085(1)	0.2749(1)	0.63904(9)	0.0867(9)
C66	0.3281(3)	0.0775(3)	0.5937(2)	0.041(2)
Cl6	0.20855(9)	0.0760(1)	0.6012(1)	0.0978(7)
Cl7	0.37533(8)	-0.03116(7)	0.59590(7)	0.0516(5)
Cl8	0.3961(1)	0.16560(8)	0.49148(8)	0.0661(7)

---

4.3.3. X-ray crystallographic data of **12**.

Crystal of **12** suitable for diffraction study were obtained by slow diffusion of hexane into a chloroform solution of the complex. Data were collected on a NONIUS Kappa CCD (graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation 0.71073 Å). The structure was solved by direct methods and refined anisotropically on  $F^2$  using the SHELXL-97 procedure.<sup>[34]</sup> Hydrogen atoms were included using a riding model or rigid methyl groups. The chloroform molecule is disordered over two positions. There is also some disorder in one propyl group. A summary of crystallographic data is given in **tables 5** and **6**.

**Table 5.** Crystallographic data for compound **12**•CHCl<sub>3</sub>

<b>Crystal data</b>	
Empirical formula	C <sub>68</sub> H <sub>73</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd•CHCl <sub>3</sub>
M <sub>r</sub>	1328.87
Crystal system	tetragonal
Space group	P 4/n
Temperature	173(2)K
Unit cell dimensions	
a	34.292(5) Å
b	34.292(5) Å
c	11.204(5) Å
α	90.00°
β	90.00°
γ	90.00°
V	13174(6)Å <sup>3</sup>
Z	8
D(calculated)	1.272 g.cm <sup>-3</sup>
F(000)	5212
μ	0.447 mm <sup>-1</sup>
<b>Data processing and reduction</b>	
θ range for data collection	1.88 to 30.03°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 48; 0 ≤ k ≤ 48; 0 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	18836
Reflections [I > 2σ(I)]	9230
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	18836 / 21 / 734
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.013
Final R indices [I > 2σ(I)]	RI = 0.0726; wR2 = 0.2456
R indices (all data)	RI = 0.1491; wR2 = 0.2138
Largest diff. Peak and hole	2.075 and -0.935 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 6.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $12\cdot\text{CHCl}_3$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

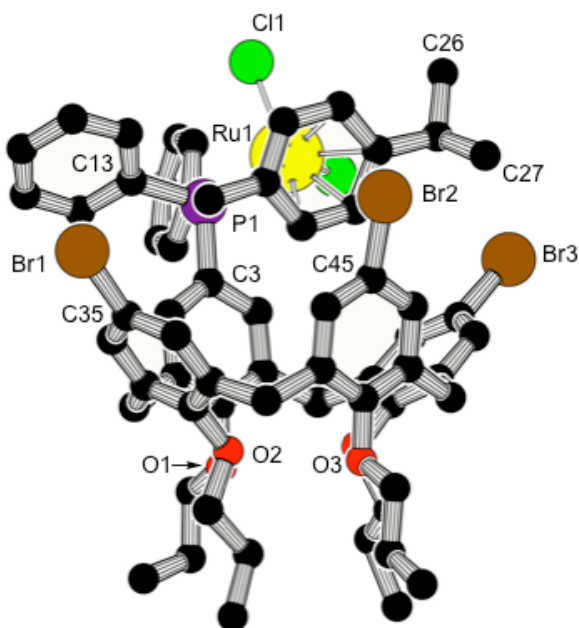
	x	y	z	U(eq)
C1	0.84019(17)	0.10913(16)	1.0840(4)	0.0471(14)
C2	0.87660(17)	0.12556(16)	1.0732(4)	0.0448(13)
C3	0.90082(14)	0.11614(14)	0.9779(4)	0.0362(11)
C4	0.88800(13)	0.08978(14)	0.8913(4)	0.0312(10)
C5	0.85079(14)	0.07401(14)	0.9010(4)	0.0346(11)
C6	0.82675(14)	0.08313(15)	0.9968(5)	0.0410(12)
C7	0.77538(16)	0.17344(16)	0.9152(4)	0.0442(13)
C8	0.81417(16)	0.17973(14)	0.8887(4)	0.0380(11)
C9	0.83118(13)	0.16014(13)	0.7934(4)	0.0303(10)
C10	0.80920(13)	0.13489(12)	0.7234(4)	0.0270(9)
C11	0.76959(13)	0.12932(14)	0.7490(4)	0.0344(10)
C12	0.75287(15)	0.14766(16)	0.8455(5)	0.0462(13)
C13	0.77335(16)	0.19563(15)	0.3136(5)	0.0451(13)
C14	0.76534(15)	0.15596(15)	0.3091(5)	0.0411(12)
C15	0.78247(13)	0.13101(13)	0.3909(4)	0.0324(10)
C16	0.80815(12)	0.14534(12)	0.4767(4)	0.0267(9)
C17	0.81553(14)	0.18534(14)	0.4790(4)	0.0372(11)
C18	0.79823(16)	0.21061(15)	0.3986(5)	0.0431(12)
C19	1.04227(17)	0.10367(19)	0.8910(6)	0.0572(16)
C20	1.02777(16)	0.06693(18)	0.8955(6)	0.0570(16)
C21	0.98990(15)	0.05960(16)	0.8545(5)	0.0465(13)
C22	0.96730(13)	0.08920(14)	0.8087(4)	0.0350(11)
C23	0.98275(15)	0.12735(15)	0.8053(5)	0.0442(13)
C24	1.01980(16)	0.13389(17)	0.8468(6)	0.0526(15)
C25	0.79262(13)	0.04237(13)	0.6301(4)	0.0303(10)
C26	0.78148(13)	0.00528(13)	0.5912(4)	0.0310(10)
C27	0.79192(14)	-0.00706(13)	0.4781(4)	0.0332(10)
C28	0.81629(14)	0.01537(13)	0.4052(4)	0.0335(10)
C29	0.82809(13)	0.05161(13)	0.4482(4)	0.0314(10)
C30	0.81530(13)	0.06602(13)	0.5568(4)	0.0298(10)
C31	0.93686(16)	0.03083(16)	0.2264(5)	0.0464(13)
C32	0.95595(15)	0.00846(16)	0.3121(5)	0.0443(12)
C33	0.93618(15)	-0.01815(14)	0.3820(4)	0.0373(11)
C34	0.89613(15)	-0.02287(14)	0.3618(4)	0.0362(11)
C35	0.87567(15)	0.00133(14)	0.2843(4)	0.0362(11)
C36	0.89708(16)	0.02762(15)	0.2162(5)	0.0420(12)
C37	0.83123(15)	0.00159(14)	0.2850(4)	0.0374(11)
C38	0.95465(15)	-0.03870(15)	0.4865(5)	0.0414(12)
C39	0.93706(13)	-0.02488(15)	0.6048(4)	0.0352(11)
C40	0.93256(13)	0.01434(14)	0.6255(4)	0.0341(10)
C41	0.91641(12)	0.02831(14)	0.7312(4)	0.0318(10)
C42	0.90219(13)	0.00136(14)	0.8134(4)	0.0327(10)
C43	0.90362(13)	-0.03764(14)	0.7932(4)	0.0321(10)
C44	0.92351(14)	-0.05090(14)	0.6887(4)	0.0375(11)
C45	0.88178(15)	-0.06578(15)	0.8741(5)	0.0408(12)
C46	0.84010(14)	-0.05086(14)	0.8877(4)	0.0350(11)
C47	0.82630(15)	-0.03556(15)	0.9937(4)	0.0392(11)
C48	0.79002(15)	-0.01780(15)	1.0010(5)	0.0424(12)
C49	0.76784(14)	-0.01399(14)	0.8979(4)	0.0371(11)

## Chapitre 2

---

C50	0.78012(14)	-0.02953(13)	0.7895(4)	0.0339(10)
C51	0.75821(14)	-0.02116(14)	0.6753(5)	0.0375(11)
C52	0.8816(2)	-0.08993(18)	0.3891(6)	0.0612(17)
C53	0.8549(2)	-0.0993(2)	0.2845(7)	0.083(2)
C54	0.8577(3)	-0.1421(2)	0.2493(9)	0.115(3)
C55	0.9635(2)	-0.1055(2)	0.7285(11)	0.121(4)
C56	1.0083(2)	-0.1499(3)	0.8204(9)	0.106(3)
C57	0.9688(4)	-0.1445(3)	0.7297(12)	0.159(5)
C58	0.8113(2)	-0.1013(2)	0.6444(7)	0.073(2)
C59	0.8307(3)	-0.1361(2)	0.6907(8)	0.092(2)
C60	0.8093(4)	-0.1730(2)	0.6332(11)	0.136(4)
C61	0.74415(18)	-0.03923(18)	0.3621(6)	0.0608(17)
C62	0.7372(6)	-0.0737(3)	0.2983(12)	0.108(3)
C63	0.7090(3)	-0.0496(4)	0.4173(15)	0.108(3)
C64	0.7318(6)	-0.1112(5)	0.3890(16)	0.108(3)
C65	0.7040(6)	-0.0954(4)	0.4600(17)	0.108(3)
C66	0.95889(15)	v0.11734(19)	0.5084(5)	0.0569(16)
C67	0.90187(16)	0.13647(19)	0.4022(5)	0.0492(14)
C68	0.93653(15)	0.14675(16)	0.4590(5)	0.0429(12)
C69	0.9448(2)	0.18931(19)	0.4909(6)	0.0679(18)
P1	0.83207(3)	0.11512(3)	0.59012(10)	0.0266(2)
P2	0.91710(3)	0.08097(4)	0.75719(10)	0.0298(3)
Pd1	0.899825(10)	0.114496(11)	0.58319(3)	0.03020(12)
O1	0.87553(11)	-0.05015(10)	0.4275(3)	0.0441(9)
O2	0.77881(10)	-0.04271(10)	0.4369(3)	0.0420(8)
O3	0.92743(12)	-0.09080(10)	0.6709(3)	0.0556(11)
O4	0.82930(10)	-0.06504(10)	0.6815(3)	0.0423(8)
C70	0.81577(14)	-0.04919(13)	0.7876(4)	0.0334(10)
C71	0.7413(2)	-0.1109(2)	-0.0395(8)	0.074(4)
Cl1	0.7131(4)	-0.1033(4)	0.0830(10)	0.243(3)
Cl2	0.6919(2)	-0.1073(5)	-0.0345(18)	0.243(3)
Cl3	0.7123(4)	-0.1161(4)	-0.1615(10)	0.243(3)
Cl4	0.7682(3)	-0.1521(3)	-0.0200(9)	0.243(3)
B1	0.72429(8)	0.06412(10)	0.1511(3)	0.0508(16)
F1	0.69787(8)	0.07979(9)	0.2325(3)	0.0695(10)
F2	0.76170(8)	0.06196(11)	0.1995(3)	0.0772(11)
F3	0.72550(14)	0.08790(19)	0.0503(4)	0.198(4)
F4	0.71231(12)	0.02660(13)	0.1201(5)	0.164(3)

---

4.3.4. X-ray cristallographic data of **13**.

Crystal of **13** suitable for diffraction study were obtained by slow diffusion of hexane into a dichloromethane solution of the complex solution. Data were collected on a NONIUS Kappa CCD (graphite-monochromated MoKa radiation 0.71073 Å). The structure was solved by direct methods and refined anisotropically on  $F^2$  using the OpenMoleN package.<sup>[33]</sup> Hydrogen atoms were included using a riding model or rigid methyl groups. One dichloromethane molecule is disordered over two positions. A summary of cristallographic data is given in **tables 7** and **8**.



**Table 7.** Crystallographic data for compound **13**•3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>•0.5C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

<b>Crystal data</b>	
Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>68</sub> Br <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PRu•3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> •0.5C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
M <sub>r</sub>	1617.80
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Temperature	173 K
Unit cell dimensions	
a	11.7406(3) Å
b	15.2248(4) Å
c	21.8972(5) Å
α	77.445(5)°
β	88.005(5)°
γ	73.474(5)°
V	3661.2(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
D(calculated)	1.47 g.cm <sup>-3</sup>
F(000)	1642
μ	2.209 mm <sup>-1</sup>
<b>Data processing and reduction</b>	
θ range for data collection	2.5 to 27.48°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13; -19 ≤ k ≤ 12; -28 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	16068
Reflections [I>3σ(I)]	7201
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7201 / 12 / 732
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.38
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.060; wR2 = 0.085
R indices (all data)	R1 = 0.153; wR2 = 0.947
Largest diff. Peak and hole	1.059 and -0.183 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 8.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $13 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru1	0.92257(6)	0.49791(4)	0.35222(3)	0.0284(3)
C1	0.7324(7)	0.3305(6)	0.2293(3)	0.034(4)
C2	0.7433(7)	0.3830(5)	0.2720(3)	0.033(4)
C3	0.7802(7)	0.3382(5)	0.3350(3)	0.030(4)
C4	0.8147(7)	0.2415(5)	0.3509(3)	0.028(4)
C5	0.8080(6)	0.1874(5)	0.3076(3)	0.030(3)
C6	0.7587(7)	0.2320(5)	0.2489(3)	0.035(4)
P1	0.7846(2)	0.4145(1)	0.38740(8)	0.0272(9)
C7	0.6279(7)	0.4775(5)	0.3924(3)	0.031(4)
C8	0.5974(8)	0.5516(6)	0.4213(4)	0.055(5)
C9	0.4763(9)	0.5966(7)	0.4295(4)	0.063(5)
C10	0.3899(8)	0.5678(7)	0.4090(4)	0.059(5)
C11	0.4190(8)	0.4947(8)	0.3807(5)	0.070(6)
C12	0.5394(8)	0.4470(7)	0.3726(4)	0.063(5)
C13	0.8149(7)	0.3367(5)	0.4650(3)	0.030(4)
C14	0.9082(7)	0.3377(5)	0.5027(3)	0.036(4)
C15	0.9331(8)	0.2750(6)	0.5606(3)	0.039(4)
C16	0.8662(8)	0.2150(6)	0.5820(3)	0.040(4)
C17	0.7723(8)	0.2153(5)	0.5458(4)	0.038(4)
C18	0.7443(7)	0.2765(5)	0.4870(3)	0.036(4)
Cl1	0.8694(2)	0.5795(1)	0.43669(8)	0.040(1)
Cl2	0.7599(2)	0.6127(1)	0.28957(9)	0.040(1)
C19	1.0502(7)	0.5520(6)	0.2849(3)	0.041(4)
C20	1.0966(7)	0.5312(5)	0.3470(3)	0.034(4)
C21	1.1076(7)	0.4424(6)	0.3864(3)	0.034(4)
C22	1.0811(7)	0.3700(5)	0.3647(4)	0.037(4)
C23	1.0298(7)	0.3917(5)	0.3033(4)	0.040(4)
C24	1.0125(7)	0.4810(6)	0.2661(3)	0.037(4)
C25	1.0318(9)	0.6469(6)	0.2408(4)	0.048(5)
C26	1.019(1)	0.7257(7)	0.2735(4)	0.065(6)
C27	1.128(1)	0.6388(8)	0.1934(5)	0.085(7)
C28	1.1085(8)	0.2709(6)	0.4041(4)	0.044(5)
O1	0.7363(5)	0.1801(4)	0.2085(2)	0.044(3)
C29	0.6158(9)	0.1750(7)	0.2124(5)	0.087(6)
C30	0.594(1)	0.1152(8)	0.1716(6)	0.101(7)
C31	0.635(2)	0.018(1)	0.2019(9)	0.22(2)
C32	0.8580(7)	0.0823(5)	0.3277(3)	0.039(4)
C33	0.9900(7)	0.0556(5)	0.3389(3)	0.032(4)
C34	1.0380(7)	0.0411(5)	0.3986(3)	0.031(4)
C35	1.1564(8)	0.0282(5)	0.4070(3)	0.035(4)
C36	1.2338(7)	0.0291(6)	0.3578(3)	0.037(4)
C37	1.1883(7)	0.0437(5)	0.2969(3)	0.034(4)
C38	1.0668(7)	0.0546(5)	0.2897(3)	0.030(4)
Br1	1.22046(9)	0.01231(7)	0.48902(4)	0.0504(5)
O2	1.0197(5)	0.0718(4)	0.2291(2)	0.035(3)
C39	1.0172(9)	-0.0134(6)	0.2111(4)	0.052(5)
C40	0.962(1)	0.0149(7)	0.1459(4)	0.066(6)
C41	0.959(1)	-0.0681(8)	0.1212(5)	0.090(7)
C42	1.2685(7)	0.0529(6)	0.2419(4)	0.043(5)
C43	1.2558(7)	0.1571(6)	0.2135(4)	0.039(4)
C44	1.2967(7)	0.2085(6)	0.2488(3)	0.041(4)

## Chapitre 2

---

C45	1.2828(8)	0.3004(6)	0.2263(4)	0.051(5)
C46	1.2219(8)	0.3488(6)	0.1696(4)	0.044(4)
C47	1.1786(8)	0.2999(6)	0.1341(3)	0.044(5)
C48	1.2022(7)	0.2024(6)	0.1549(3)	0.038(4)
Br2	1.3538(1)	0.36928(8)	0.26860(5)	0.0794(6)
O3	1.1721(5)	0.1497(4)	0.1173(2)	0.045(3)
C49	1.2676(9)	0.1153(7)	0.0774(4)	0.061(6)
C50	1.229(1)	0.0595(8)	0.0398(4)	0.084(6)
C51	1.328(1)	0.0182(9)	-0.0009(6)	0.155(8)
C52	1.1082(9)	0.3526(6)	0.0749(4)	0.046(5)
C53	0.9879(8)	0.4139(6)	0.0892(3)	0.041(5)
C54	0.9691(9)	0.5113(6)	0.0835(3)	0.045(5)
C55	0.8635(9)	0.5626(6)	0.1017(3)	0.042(5)
C56	0.7765(8)	0.5244(6)	0.1263(3)	0.042(5)
C57	0.7913(8)	0.4277(6)	0.1321(3)	0.041(4)
C58	0.8949(8)	0.3751(6)	0.1107(3)	0.038(4)
Br3	0.8365(1)	0.69545(7)	0.09239(4)	0.0617(6)
O4	0.9116(6)	0.2816(4)	0.1143(2)	0.050(3)
C59	0.905(1)	0.257(1)	0.048(1)	0.12(1)
C60	0.803(2)	0.251(1)	0.0405(9)	0.15(1)
C61	0.801(1)	0.214(1)	-0.0241(6)	0.14(1)
C62	0.6990(8)	0.3817(6)	0.1623(4)	0.047(4)
C63	0.322(1)	0.2039(8)	0.6359(7)	0.082(7)
Cl3	0.4795(3)	0.1518(3)	0.6440(2)	0.097(2)
Cl4	0.2511(4)	0.1255(3)	0.6234(2)	0.132(3)
C64	0.460(1)	0.1423(9)	0.4730(6)	0.089(8)
Cl5	0.4169(3)	0.2654(3)	0.4610(2)	0.113(3)
Cl6	0.5160(3)	0.1030(3)	0.4058(2)	0.116(3)
C65	0.466(2)	0.696(1)	0.2457(7)	0.135(6)
Cl7	0.465(1)	0.6624(8)	0.1738(5)	0.171(4)
Cl8	0.3295(8)	0.7819(6)	0.2582(4)	0.124(3)
Cl10	0.4598(7)	0.6158(5)	0.1980(3)	0.105(2)
Cl11	0.377(2)	0.805(1)	0.2048(8)	0.264(8)
C66	0.5046	0.4574	0.9929	0.2346
C67	0.4215	0.4194	1.0368	0.2427
C68	0.4428	0.3196	1.0164	0.1808

---

## 5. References.

- [1] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, M. R. Yaftian, M. Burgard and J. M. Harrowfield, *C. R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série IIc*, **1998**, 479.
- [2] C. Wieser, C. B. Dieleman and D. Matt, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 165, 93.
- [3] D. M. Roundhill, *Progr. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 533.
- [4] S. Steyer, D. Jeunesse, D. Armspach, D. Matt and J. Harrowfield, in *Calixarenes 2001*, eds. Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield and J. Vicens, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**, pp 513-535.
- [5] S. Shimizu, S. Shirakawa, Y. Sasaki and C. Hirai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 1256.
- [6] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt and A. De Cian, *Angew. Chem.*, **1998**, 37, 2861.
- [7] S. Blanchard, L. Le Clainche, M.-N. Rager, B. Chansou, J.-P. Tuchagues, A. F. Duprat, Y. Le Mest and O. Reinaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2732.
- [8] S. Blanchard, M.-N. Rager, A. F. Duprat and O. Reinaud, *New J. Chem.*, **1998**, 1143.
- [9] B. R. Cameron, S. J. Loeb and G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5498.
- [10] E. Engeldinger, D. Armspach and D. Matt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2526.
- [11] M. Vézina, J. Gagnon, K. Villeneuve, M. Drouin and P. D. Harvey, *Organometallics*, **2001**, 20, 273.
- [12] M. Vézina, J. Gagnon, K. Villeneuve, M. Drouin and P. D. Harvey, *Chem. Comm.*, **2000**, 1073.
- [13] C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto and C. Sánchez, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3372.
- [14] C. B. Dieleman, C. Marsol, D. Matt, N. Kyritsakas, A. Harriman and J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4139.
- [15] M. Lejeune, C. Jeunesse and D. Matt, *Z. Kryst., NCS*, **2002**, 217, 51.
- [16] C. Wieser-Jeunesse, *Thèse de Doctorat*, University Louis Pasteur, Strasbourg, **1998**.
- [17] P. Tavs, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 2428.
- [18] J. Gagnon, M. Vézina, M. Drouin and P. D. Harvey, *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 1439.
- [19] F. Hamada, T. Fukugaki, K. Murai, G. W. Orr and J. Atwood, *J. Incl. Phenom.*, **1991**, 10, 57.
- [20] K. Takenaka, Y. Obora, L. Hong Jiang and Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, 74, 1709.

- [21] C. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian and J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3097.
- [22] H. Günther, *NMR-Spektroskopie, 3rd Ed.*, Thieme, Stuttgart, **1992**, pp 309-310.
- [23] C. Jeunesse, C. Dieleman, S. Steyer and D. Matt, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **2001**, 881.
- [24] J. Suffert, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 509.
- [25] M. Larsen and M. Jørgensen, *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 6651.
- [26] R. Uson, A. Laguna and M. Laguna, *Inorg. Synthesis*, 1989, 26, 85.
- [27] A. C. Cope and E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 909.
- [28] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson and A. K. Smith, in *Inorg. Synthesis, Vol. 21*, ed. J. P. Fackler, Jr., John Wiley & sons, New York, **1982**, p75.
- [29] D. Drew and J. R. Doyle, in *Inorg. Synthesis, Vol. 28*, ed. R. J. Angelici, Wiley, New York, **1990**, pp 350-352.
- [30] F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Wiley, New York, **1973**.
- [31] E. W. Abel, M. A. Bennett and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3178.
- [32] W. D. Dent, R. Long and A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1585.
- [33] OpenMoleN, Interactive Structure Solution, Nonius B.V., Delft, **1997**.
- [34] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Program for refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany, 1997 Interactive Structure Solution, Nonius B.V., Delft, **1997**.



## **Chapitre 3**

**Diphosphines with expandable bite angles.  
Highly active ethylene dimerisation catalysts  
based on upper rim, distally-diphosphinated  
calix[4]arenes.**





---

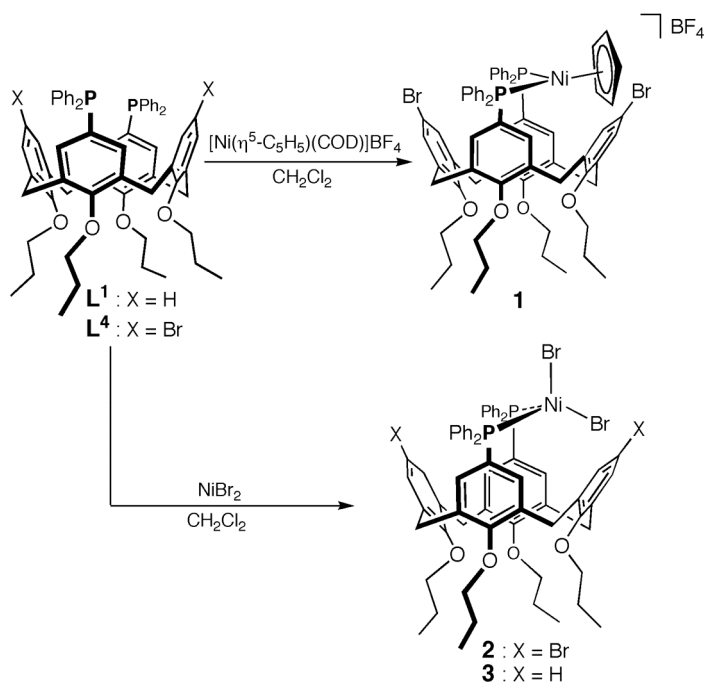
**Diphosphines with expandable bite angles. Highly active ethylene dimerisation catalysts based on upper rim, distally-diphosphinated calix[4]arenes.**

	<b>Résumé.</b>	103
<b>1.</b>	<b>Introduction.</b>	105
<b>2.</b>	<b>Results and discussion.</b>	106
	2.1. Synthesis and dynamics of nickel(II) complexes obtained from <b>L</b> <sup>1</sup> and <b>L</b> <sup>4</sup> .	106
	2.2. Oligomerisation of ethene.	111
<b>3.</b>	<b>Conclusion.</b>	114
<b>4.</b>	<b>Experimental section.</b>	116
	4.1. General procedures.	116
	4.2. Synthesis of nickel complexes.	117
	4.3. Catalytic studies.	118
	4.4. X-Ray crystallographic data of <b>1</b> .	120
<b>5.</b>	<b>References.</b>	125

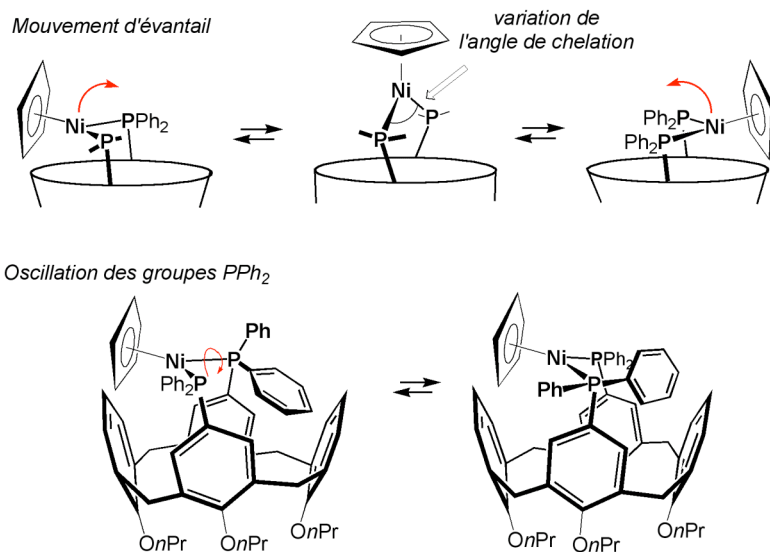


## Résumé chapitre 3.

Ce chapitre examine les propriétés complexantes des diphosphines  $L^1$  et  $L^4$  vis-à-vis du nickel (II). Mises au contact de  $NiBr_2$  ou  $[NiCp(COD)]BF_4$ , ces phosphines conduisent à des complexes chélates (**1-3**).



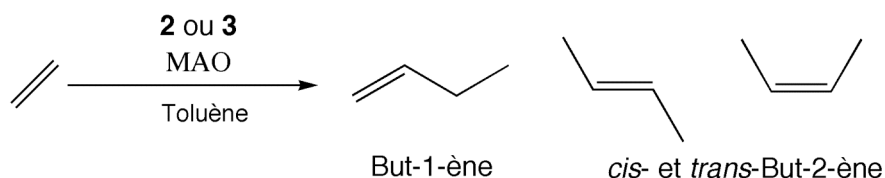
Une étude par diffraction des rayons X réalisée pour le complexe  $[NiCp \cdot L^4]BF_4$  (**1**) révèle que l'atome de nickel s'écarte considérablement de l'axe du calixarène, le plan PNiP étant pratiquement perpendiculaire à cet axe. La molécule possède une symétrie  $C_1$  à l'état solide.



**Schéma 1.** Dynamique moléculaire dans le complexe **1**.

Cette caractéristique est également observée en solution à basse température. Une étude par RMN à température variable ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ) montre que le complexe présente en solution deux mouvements distincts (**Schéma 1**): 1) un mouvement d'éventail du plan métallique qui déplace le métal d'un côté vers l'autre de l'axe principal du macrocycle, ce mouvement s'accompagnant d'une modification permanente de l'angle de chélation P-Ni-P. 2) une oscillation rapide de chacun des groupes  $\text{PPh}_2$  autour de la liaison P-Ni correspondante. Cette dernière dynamique résulte d'une répulsion stérique entre les deux groupes PPh endo-orientés qui viennent, à tour de rôle, occuper l'entrée de la cavité.

Les catalyseurs  $[\text{NiBr}_2 \cdot \text{L}^4]$  (**2**) et  $[\text{NiBr}_2 \cdot \text{L}^1]$  (**3**) se sont avérés extrêmement performants en dimérisation d'éthylène (**Schéma 2**).

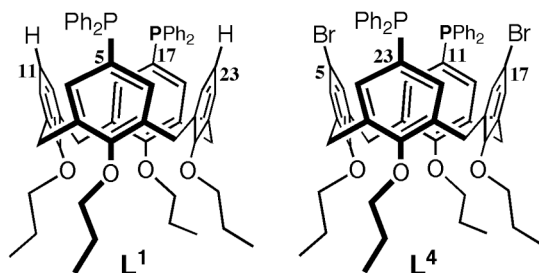
**Schéma 2.** Dimérisation de l'éthylène.

Ainsi, en utilisant du méthylaluminoxane (MAO) comme activateur, on peut sélectivement former du 1- ou 2-butène (>90%) avec des activités supérieures à  $10^6 \text{ mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ . Ces activités sont remarquables si on les compare à celles des complexes aryle-phosphines  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  et  $[\text{NiBr}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ , environ 3-4 fois moins rapides. Elles sont comparables au meilleur système connu,  $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]/\text{MAO}$ , tout en fonctionnant avec une phosphine considérablement plus stable vis-à-vis de l'oxydation que  $\text{PCy}_3$ .

# Diphosphines with expandable bite angles. Highly active ethylene dimerisation catalysts based on upper rim, distally-diphosphinated calix[4]arenes

## 1. Introduction.

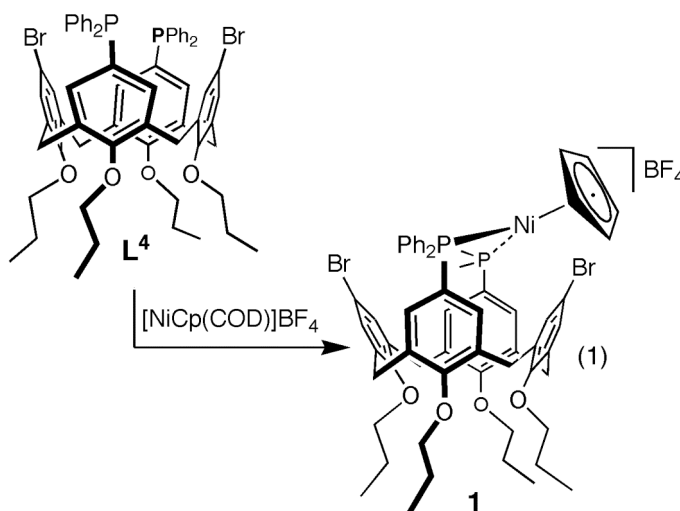
Generic calix[4]arenes provide exceptionally useful platforms for the preparation of multidentate ligands with convergent binding sites.<sup>[1-6]</sup> Despite the widespread applications of such multitopic ligands in supramolecular chemistry,<sup>[7-10]</sup> the use of calixarenes in catalytic chemistry is only in its infancy.<sup>[11-24]</sup> Recently, methodology has become available that allows regioselective attachment of two phosphino groups to the upper rim of calix[4]arenes immobilised in the *cone* conformation, resulting either in distally<sup>[25,26]</sup> (*i.e.* 5,17-substituted calixarenes such as **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>4</sup>) or proximally<sup>[22,27,28]</sup> functionalised (*i.e.* 5,11-substituted) compounds. Both types of diphosphine were shown to form transition metal complexes, but interestingly only the distally functionalised compounds appear suitable for the formation of complexes involving chelate rings. For example, the latter ligands form octahedral ruthenium complexes of *trans*-configuration, a property that can be used for the controlled positioning of metal-organic fragments inside the calix cavity.<sup>[25]</sup> In contrast, a *cis*-chelating behaviour of these 12-membered ligands, as observed with square planar Pd(II) or Pt(II) metal centres, displaces the metal away from the calixarene axis, the coordination plane adopting an orientation which is almost parallel to the calixarene reference plane.<sup>[26]</sup> Thus, while important aspects of the coordination chemistry of these ligands have already been considered, no study of the catalytic properties of such distally diphosphinated calixarenes has yet been made. Herein we report for the first time the preparation of Ni-based precatalysts which turned out to be *highly* active ethylene dimerisation catalysts. It is worth mentioning that the two ligands used in this study are thermally robust, making them particularly interesting for catalytic applications. The electronic properties of the P(III) atoms, as inferred from the <sup>31</sup>P NMR data ( $\delta$  (<sup>31</sup>P) = -6.4 ppm (**L**<sup>1</sup>); -6.6 ppm (**L**<sup>4</sup>)), are close to those of triphenylphosphine. Hence **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>4</sup> may be regarded as chelators containing two independent triphenylphosphine coordination centres.



## 2. Results and discussion

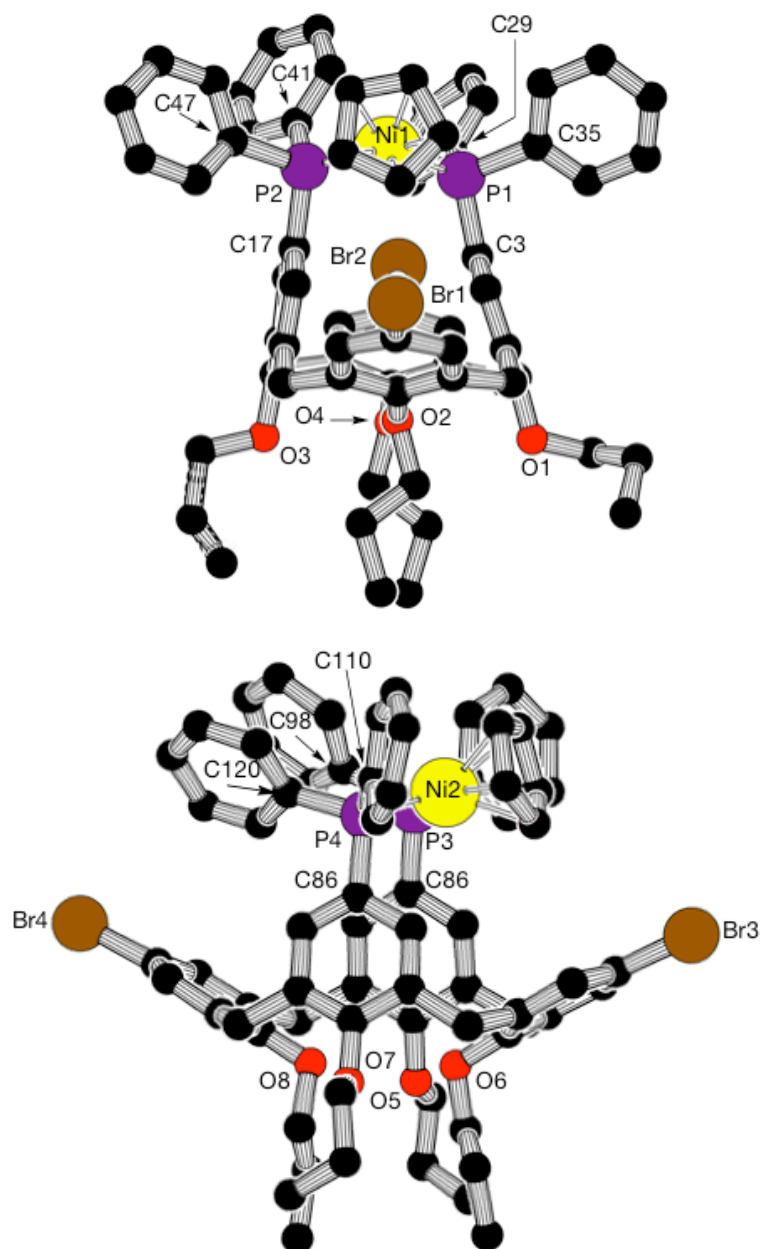
### 2.1. Synthesis and dynamics of nickel(II) complexes obtained from **L<sup>1</sup>** and **L<sup>4</sup>**.

The two calixarene ligands used in this study have been prepared according to the previously described method. Reaction of  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{cod})]\text{BF}_4$  (cod = 1,5-cyclooctadiene) with diphosphine **L<sup>4</sup>** produced the diamagnetic, yellow complex **1** in high yield [Eq. (1)]. Chelate formation was inferred from the electron spray mass spectrum which showed an intense peak at 1241 (with the expected isotopic profile), corresponding to the  $[\text{M-BF}_4]^+$  ion.



The molecular structure of **1** was determined by a single X-ray diffraction study. The unit cell contains two very similar molecules, **1a** and **1b**, each with  $C_1$  symmetry (**Fig. 1**). The calixarene units adopt a flattened cone conformation,<sup>[29]</sup> with the two phosphorus-bearing phenol rings being markedly displaced towards the interior of the cavity upon complexation (dihedral angle:  $-28.2^\circ$  (**1a**),  $-26.8^\circ$  (**1b**); versus  $+57.7^\circ$  (**1a**) and  $+63.6^\circ$  (**1b**) for the other two distal rings). As already observed in the previously reported complex  $[\text{PtCl}_2 \cdot \text{L}^4]$ , chelation positions the metal atom away from the calixarene axis, with one side of the coordination plane facing the cavity interior. In the two isomers the dihedral angle between the P-Ni-P plane and the calixarene reference plane (defined as the mean plane of the bridging  $\text{ArCH}_2$

carbon atoms) is only about 20°. The bite angle of the chelating unit, 104.72(6)° (**1a**) and 103.69(5)° (**1b**), is rather large but compares with that found in other complexes of general formula  $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)_2]^+$  (Cp =  $\text{C}_5\text{H}_5$  or Cp-derived ligand).<sup>[30]</sup>



**Fig. 1.** Molecular structure (Platon) of **1a** (top) and **1b** (bottom). The  $\text{BF}_4^-$  counterion has been omitted for clarity.

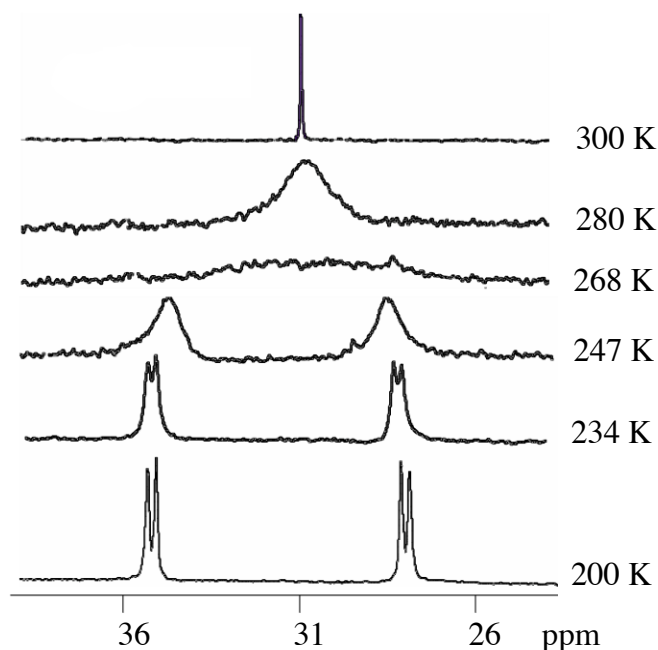
In *cis*- $[\text{PtCl}_2 \cdot \text{L}^4]$ , the bite angle is significantly smaller, 99.7°, thus illustrating the flexibility of the calixarene scaffold in adapting to the electronic requirements imposed by the metal centre. As already mentioned, each isomer contains a single PPh ring oriented towards the centre of the cavity (ring C(29) in isomer **1a**, and its counterpart C(120) in

isomer **1b**), making the two phosphorus atoms of each isomer inequivalent. The asymmetry of the whole structure can be seen by comparing the two angles C(17)-P(2)-C(41) and C(3)-P(1)-C(29) ( $111.5(3)^\circ$  and  $104.5(2)^\circ$ , respectively) as well as the Ni-P bond lengths (Ni(1)P(2) 2.1839(15); Ni(1)P(1) 2.2073(15) Å) (**Table 1**).

**Table 1.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **1**.

<b>Distances</b>			
Ni(1)-P(1)	2.207(2)	Ni(1)-P(2)	2.184(2)
Ni(2)-P(3)	2.212(2)	Ni(2)-P(4)	2.185(2)
P(1)-C(29)	1.834(5)	P(2)-C(41)	1.822(5)
P(3)-C(98)	1.825(6)	P(4)-C(120)	1.822(5)
<b>Angles</b>			
P(2)-Ni(1)-P(1)	104.72(6)	P(4)-Ni(2)-P(3)	103.69(5)
C(98)-P(3)-Ni(2)	116.8(2)	C(120)-P(4)-Ni(2)	116.1(2)
C(70)-P(3)-C(98)	105.0(2)	C(120)-P(4)-C(86)	112.2(2)
C(41)-P(2)-Ni(1)	117.0(2)	C(29)-P(1)-Ni(1)	119.3(2)
C(3)-P(1)-C(29)	104.2(2)	C(41)-P(2)-C(17)	111.5(2)

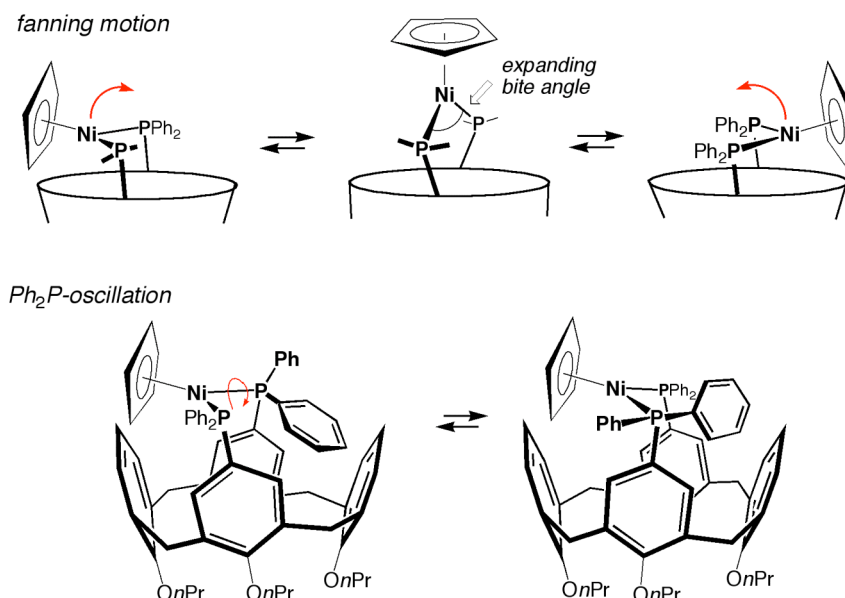
The inequivalence of the P atoms is also evident in solution at low temperatures. Thus, the  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202.45 MHz) spectrum measured at 200 K shows an AB quartet with  $^2J(\text{PP}') = 42$  Hz (**Fig. 2**).



**Fig. 2.**  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) variable temperature study of **1**.

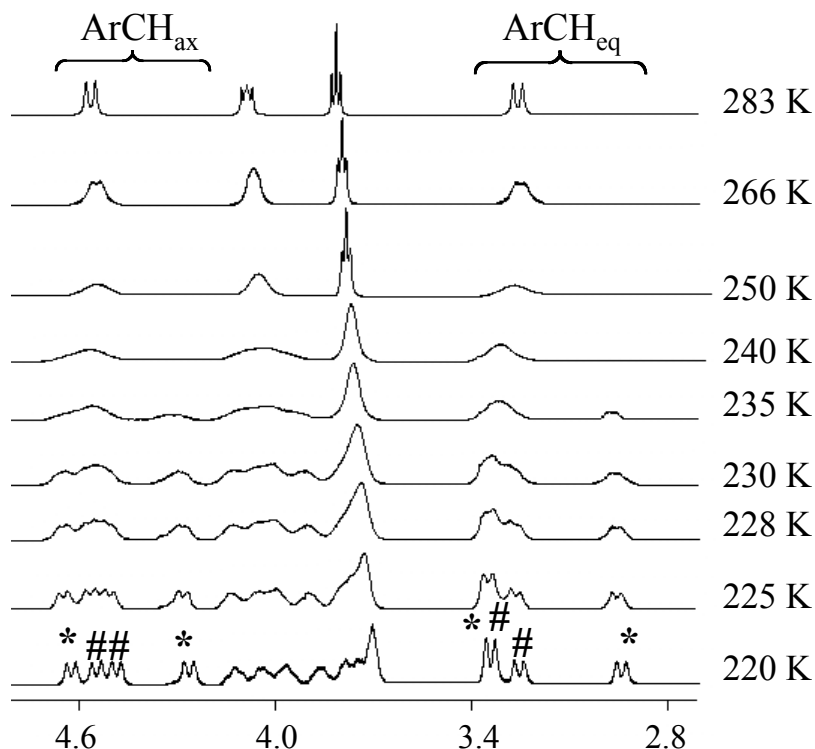


As the temperature is increased the two phosphorus signals first broaden then coalesce near 268 K, and finally merge to a single signal. This observation is best interpreted in terms of a fast oscillation of the two  $\text{PPh}_2$  units about their respective P-Ni bonds, a motion that takes alternately each of the *endo*-phenyl rings from directly above towards one side of the cavity (**Scheme 1**).



**Scheme 1.** Dynamics of complex 1 in solution. Top: fanning motion displacing the metal centre from one side of the calixarene axis to the other. Bottom: reversible, restricted rotation about the Ni-P bonds.

The activation barrier<sup>[31]</sup> for this exchange is 11.4 kcal.mol<sup>-1</sup>. Interestingly, the <sup>1</sup>H NMR spectra measured at low temperatures (**Fig. 3**) show four distinct AB quartets for the ArCH<sub>2</sub>Ar protons, in keeping with the C<sub>1</sub>-symmetrical structure already observed in the solid state. As the temperature is raised, these signals simplify to a single AB quartet indicating the molecule to have effectively a C<sub>2v</sub>-symmetrical structure. The latter findings not only corroborate the conclusions drawn from the <sup>31</sup>P NMR study, but also imply that the metal plane undergoes a fan-like motion during which the nickel atom is displaced from one side to the other of the calix axis (**Scheme 1**). Similar conclusions have been drawn previously for the related complexes *cis*-[PtCl<sub>2</sub>•L<sup>4</sup>] and [Pd(Me-allyl)•L<sup>1</sup>]BF<sub>4</sub>, but in these complexes the fanning motion could not be frozen out. Analysis of the <sup>1</sup>H NMR spectra did not enable features specific for each motion to be identified, the energy barriers of the two processes being too close. The ΔG<sup>#</sup> value determined for the process having the lowest barrier was 11.2 kcal.mol<sup>-1</sup> (cf. 11.4 kcal.mol<sup>-1</sup> for the ΔG<sup>‡</sup> value, as inferred from the <sup>31</sup>P NMR variable temperature study).

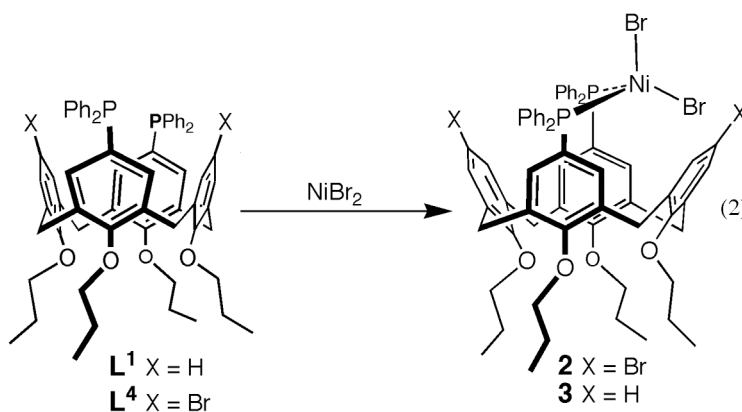


**Fig. 3.**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) variable temperature study of **1** ( $\text{ArCH}_2$  region). Equilibrating  $\text{ArCH}_{\text{ax}}$  or  $\text{ArCH}_{\text{eq}}$  protons are marked by the symbols \* and #.

Regarding the swinging of the coordination plane, the stereochemistry of the nickel atom in the transition state is a matter of contention. We do not know how the metal coordination geometry varies when the metal plane swings from one side to the other, in particular what is the P-Ni-P angle in the transition state. The rather normal value of the  $J(\text{P}-\text{P}')$  constant determined for the slow exchange indicates that during the motion, the P atoms are likely to remain coordinated in a *cis* fashion. Molecular mechanics calculations using SPARTAN were carried out assuming that the only stereochemical parameter which varies is the P-Ni-P angle.<sup>[32]</sup> With this hypothesis, the calculated energy barrier for the fanning motion is about  $12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , with a P-Ni-P angle raising up to  $124^\circ$ . This  $\Delta G^\ddagger$  value fits well with our experimental data. It is worth mentioning here that our findings about the dynamic behaviour of **1** are fully consistent with those of Tsuji et al. who recently reported on square planar  $\text{Pt}^{\text{II}}$  chelate complexes based on related ligands, although the latter are bearing heavier substituents.<sup>[33]</sup> Interestingly, these authors describe the motion which equilibrates the P atoms as resulting from a reversible twist of the calixarene backbone, this interpretation being deduced from calculated dihedral  $\text{P}-\text{C}_{\text{calix}}-\text{C}_{\text{calix}}-\text{P}$  angles of about  $11^\circ$ . The corresponding angles in **1a** and **1b** being respectively of only  $2.4^\circ$  and  $3.3^\circ$  in the solid state, the P(1)/P(2) exchange in this complex is therefore better described as a simple

oscillation about the P-Ni bond. This description is also consistent with the fact that a single *endo*-oriented P-phenyl ring occupies the calixarene entrance.

The complex **2** was obtained in high yield by reacting anhydrous  $\text{NiBr}_2$  with **L**<sup>4</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [Eq. (2)]. The green colour and the observed paramagnetism of this complex is consistent with a tetrahedral coordination geometry. The molecular formula of **2** was inferred from elemental analysis and an osmometric molecular weight determination (see Experimental Section). The related complex **3**, also paramagnetic, was prepared in a similar way. Despite several attempts to obtain single crystals of these complexes, the solid state structure of neither could be determined. Thus, the precise orientation of the chelating unit in the solid state is not known, but as shown by molecular modeling, the strain of this molecule may be minimized if the tetrahedral nickel atom is displaced away from the calixarene axis. We therefore assign a sideways orientation of the metal atom, as already established for complex **1**.



## 2.2. Oligomerisation of ethene.

Complexes of the type  $[\text{NiX}_2(\text{diphosphine})]$  ( $\text{X} = \text{halide}$ ), once activated with alkylaluminium compounds, constitute effective catalytic systems for olefin oligomerisation or polymerisation.<sup>[34-37]</sup> It is well known that the performances of such systems mainly depend upon the nature of the phosphine used.<sup>[38]</sup> In the present study, complexes **2** and **3** were activated with 400 equivalents. of methylaluminumoxane (MAO). The runs were carried out in a 100 mL steel autoclave under an ethylene pressure of 20-30 bar with toluene as solvent. The whole autoclave was cooled by means of an ice bath. In the present study the chelate complex  $[\text{NiBr}_2(\text{dppe})]$  ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) was used as reference (**Table 2**, run 1). In each test the reaction started as soon as an ethylene pressure was applied, producing sometimes a considerable temperature increase (up to 57 °C, see **Table 2**, entry 14).

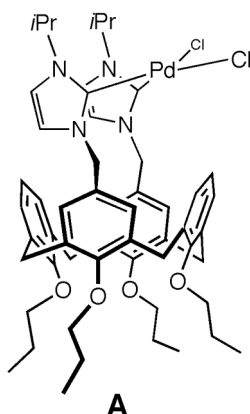
**Table 2.** Catalytic ethylene dimerisation in a 100 mL steel autoclave<sup>[a]</sup>.

run	precursor	n(Ni) ( $\mu\text{mol}$ )	t (h)	P(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) (bar)	T (°C)	$\Delta T$ <sup>[b]</sup> (°C)	MAO (equiv./Ni)	yield (g) <sup>[c]</sup>	TOF <sup>[d]</sup> /10 <sup>-4</sup>
1	NiBr <sub>2</sub> (dppe)	4.5	0.25	30	40	13	400	1.07	3.39
2	<b>2</b>	4.5	1	30	10	3	400	2.44	1.93
3	<b>2</b>	4.5	0.25	30	25	5	400	4.27	13.54
4	<b>2</b>	4.5	0.5	30	25	5	400	5.94	9.42
5	<b>2</b>	4.5	1	30	25	5	400	7.00	5.55
6	<b>2</b>	4.5	0.25	20	25	5	400	1.90	6.03
7	<b>2</b>	4.5	0.25	30	40	40	400	2.63	8.34
8	<b>2</b>	4.5	1	30	40	23	400	3.54	2.81
9	<b>2</b>	1.5	1	30	40	5	400	1.20	2.85
10,11 <sup>[e]</sup>	<b>2</b>	0.09	0.25	20	25	3	400	0.76	120.54
12	<b>2</b>	0.09	0.25	20	25	3	10000	0.61	96.75
13	<b>2</b>	0.09	0.25	20	25	3	20000	0.40	63.44
14	<b>3</b>	4.5	0.25	20	25	57	400	3.70	11.74
15-17 <sup>[e]</sup>	<b>3</b>	0.09	0.25	20	25	3	400	0.52	83.53
18	<b>3</b>	0.81	0.25	20	25	3	400	0.95	16.74
19	<b>3</b>	0.81	0.25	20	25	3	1260	1.45	25.55
20	<b>1</b>	4.5	1	30	40	3	1000	2.92	2.31

[a] Toluene 22 mL, 500 rpm; [b] max. temperature increase (°C) during the catalytic run; [c] Yield determined by mass of final reaction mixture vs mass of control reaction in 22 mL of toluene; [d] Mol of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> converted • (mol of Ni)<sup>-1</sup> • h<sup>-1</sup>. [e] for these experiments the results were averaged.

Both complexes turned out to be excellent dimerisation catalysts, displaying higher activities than [NiBr<sub>2</sub>(dppe)] (**Table 2**). The observed butene selectivities were all larger than 95 %. The optimal reaction temperature was found to be 25 °C. We noted some important differences between the two complexes. Thus, when using an amount of 4.5  $\mu\text{mol}$  of catalyst (in 22 mL of toluene) the activity of complex **3** was about two times higher than that observed with **2** (compare for example runs 6 and 14 in **Table 2**). The better performance of **3** could be due to steric reasons: MAO possibly interacts with the calixarene-bonded Br atoms of **2** resulting in a calixarene bearing very bulky substituents that make the metal environment more crowded, hence reducing its activity. It is worth mentioning here that at this catalyst concentration, a fast temperature increase was observed with **3** (the temperature reaching 82 °C for an initial ethylene pressure of 20 bar), causing a loss of activity after a few minutes. Under similar conditions complex **2** remained active, the reaction temperature remaining below 35 °C. Catalyst decomposition induced by a rapid temperature increase has already been reported for other Ni-based ethylene oligomerisation catalysts.<sup>[39,40]</sup> The observed exothermicity caused also an isomerisation of 1-butene into 2-butenes. This phenomenon is not new either.<sup>[41]</sup> In run 6 for example, 1-butene and 2-butenes were formed in a 25:75 ratio. To maintain the activity of **3** over a longer period, and

incidentally also produce mainly 1-butene, we carried out a catalytic run using a 50 fold lower concentration (**Table 2**, runs 15-17). In this case the reaction temperature could be kept near room temperature and accordingly, no loss of activity was observed. The proportion of 1-butene was then 91 %, hence demonstrating that temperature control of the reaction drastically reduces the 1-butene isomerisation. The highest TOF observed with **3** reached  $0.83 \times 10^6 \text{ mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ , which corresponds to the *highest* dimerisation activity ever observed for  $[\text{NiX}_2(\text{diphosphine})]$  complexes.<sup>[36,37,42]</sup> Thus, the lifetime of the catalytically active species seems to be strongly dependent on the temperature which should not exceed 30°C. At temperatures near 25°C, the catalyst indeed displayed a longer lifetime, remaining active after 1 h, although the catalyst activity slowly decreased. The high activity of complex **3** probably relies on the particular features of the diphosphine ligand. It appears likely that during the dimerisation process a rapid fan-like motion of the P-Ni-P plane, as described above for complex **1**, still takes place, resulting in a permanent variation of the ligand bite angle. A moderate increase of the ligand bite angle possibly reduces the activation barrier of the reductive elimination step in the dimerisation process, hence leading to a faster olefin dimerisation. Preliminary studies showed that other C-C coupling reactions carried out with **2**, for instance norbornene polymerisation, also led to remarkably high activities when compared to that of other  $[\text{NiBr}_2(\text{diphosphine})]$  precatalysts (see Experimental Section). A possible bite angle variation during the catalytic process which lowers the activation barrier of the rate determining step may here again be invoked. Interestingly, in a recent study, Schatz et al. described the use of the calixarene-bis(carbene) palladium(II) complex **A** for Suzuki cross-coupling reactions.<sup>[24]</sup>



Like in complexes **1-3**, the chelating unit in these calixarenes positions the catalytic centre away from the calixarene axis, but in the molecules developed by Schatz and co-workers the capping unit is more rigid, thus preventing displacement of the metal centre from one side to the other. Interestingly, these bis(carbene) ligands do not lead to an unusual activity increase. Of course, whether this arises from the ligand's rigidity cannot be stated with certainty, in particular because the mechanisms involved in ethylene dimerisation and Suzuki cross coupling cannot strictly be compared.

Complex **3** was also tested under “high dilution” conditions and, unexpectedly, its activity surpassed then that of **2**, the activity raising up to  $1.2 \times 10^6 \text{ mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$  (runs 10,11). The higher activity of **2** versus **3** under these conditions could arise from the fact that most MAO was used for cleaning the reaction medium (note, in these runs only 1.78 mg of MAO was present in the 100 mL autoclave), hence leaving the Br atoms of the calixarene unmodified. The halide atoms are thus able to interact with the terminal methyl group of an intermediately formed Ni-butyl moiety, a situation which possibly favors  $\beta$ -elimination through an in-plane positioning of the  $\beta$ -H atom. The beneficial role of neighbouring halide atoms in olefin polymerisation has been demonstrated recently by Fujita et al. who used fluorinated phenoxy-imine Ti-catalysts,<sup>[43,44]</sup> but in the latter case the halide-alkyl interaction involves the  $\beta$ -H hydrogen (and not the  $\delta$ -H atom) and favors ethylene insertion. Thus the effect produced in the present study is different from that observed by Fujita and co-workers. We are aware that the proposed interpretation must be taken with care, in particular because our system is dynamic, and further investigations are needed for a better understanding of the observed phenomenon. As expected, when the low Ni-concentration tests were repeated with larger amounts of MAO (runs 12,13), the activity of the catalytic system decreased.

Finally, we found that upon activation with MAO the nickel cyclopentadienyl complex **1** also dimerises ethylene (**Table 2**, entry 20). However, cyclopentadienyl substitution turned out to be more difficult, and accordingly somewhat lower activities were observed in this case.

### 3. Conclusion.

The present study reveals the high degree of preorganisation of the large diphosphines **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>4</sup>, which are well suited to forming nickel(II) chelate complexes. Activation with MAO of the corresponding  $[\text{NiX}_2(\text{diphosphine})]$  complexes afforded ethylene

dimerisation catalysts with remarkably high activities. A plausible explanation of the observed performance relies on a permanent and fast P-Ni-P bite angle variation taking place during the catalytic process and which incidentally may lower the transition state of the rate determining step. This interpretation cannot be confirmed at the present stage but appears likely in view of the fanning motion which was shown to occur in **1** and taking also into account the lower activity of  $[\text{NiBr}_2(\text{dppe})]$ , a complex in which the bite angle remains fixed near  $90^\circ$ . The observed catalytic activities are remarkable especially as ligands **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>4</sup> are less basic than dppe, for which the reductive elimination step should intrinsically be favored. Regarding the second dynamics found in complex **1**, namely the oscillation about the Ni-P bonds, a possible driving force for this motion, but certainly not the only one, could arise from the cavity's marked tendency to fill the empty part of the hollow (the nature abhors a vacuum) and hence to guest alternately the two *endo*-oriented PPh rings. Further work will concentrate on variants of **L**<sup>4</sup> in which where the inherent flexibility of the calixarene core is controlled. Overall, contrary to a general belief, the present work shows that *pseudo* bis-(triphenylphosphine) ligands may result in very performing ethylene dimerisation catalysts.

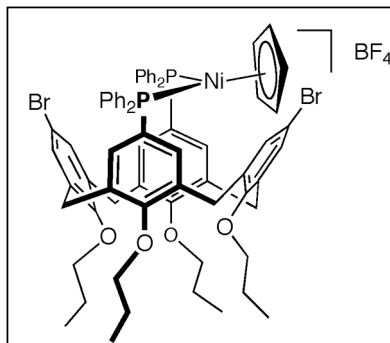
## 4. Experimental Section

### 4.1. General procedures.

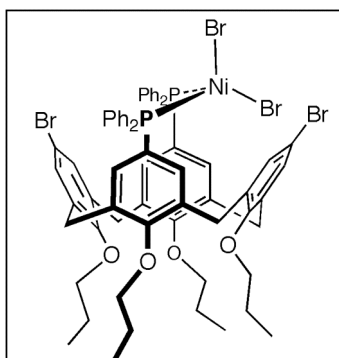
All reactions involving phosphines were performed in Schlenk-type flasks under dry nitrogen. Solvents were dried by conventional methods and distilled immediately prior to use.  $\text{CDCl}_3$  was passed down a 5 cm-thick alumina column and stored under nitrogen over molecular sieves (4 Å). Routine  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  were recorded with FT Bruker AV-300 or AV-500 spectrometer.  $^1\text{H}$  NMR spectra were referenced to residual protonated solvent ( $\delta = 7.26$  ppm for  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  chemical shifts are reported relative to deuterated solvent ( $\delta = 77.0$  ppm for  $\text{CDCl}_3$ ) and the  $^{31}\text{P}$  data are given relative to external  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Gas chromatographic analyses were performed on a VARIAN 3900 gas chromatograph using a WCOT Fused Silica Column (25 m, 0.32 mm inside diameter, 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness). The mass spectrum of **1** was recorded on a MSD Agilent spectrometer using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as solvent; that of **3** was measured with a Micro-TOF Bruker Daltonic spectrometer using  $\text{CH}_3\text{CN}$  as solvent. The molecular weight determination by vapour-pressure osmometry ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) of complex **2** was performed by Analytische Laboratorien, Lindlar, Germany. Elemental analysis were performed by the Service de Microanalyse, Institut de chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg. Melting points were determined with a Büchi 535 capillary melting-point apparatus and are uncorrected. 5,17-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene (**L**<sup>1</sup>),<sup>[26]</sup> 5,17-Dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene (**L**<sup>4</sup>)<sup>[26]</sup> and  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{COD})]\text{BF}_4\}$ <sup>[45]</sup> were prepared according to methods reported in the literature. Anhydrous  $\text{NiBr}_2$  was purchased from Aldrich and used as received. MAO 10 wt% (Aldrich) was used as a white powder which was obtained after evaporation of the solvent (60 °C, 3 h). This treatment reduces the amount of residual trimethylaluminium to about 3%. The resulting solid residue was dried over 3h at 60°C under vacuum. In the NMR data “C<sub>q</sub>” denotes a quaternary carbon atom. The temperatures of the NMR experiments have been corrected, using methanol as reference. The accuracy is better than  $\pm 1$  K.



## 4.2. Synthesis of nickel complexes

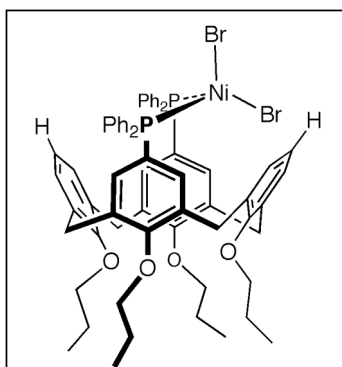
***Cis-P,P'*-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-{5,3-dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} nickel(II) tetrafluoroborate (1).**

To a solution of **L**<sup>4</sup> (0.142 g, 0.127 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was added a solution of [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni(COD)]BF<sub>4</sub> (0.038 g, 0.13 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL). After 3h of vigorous stirring the solution was filtered through Celite and concentrated to about 5 mL. Addition of Et<sub>2</sub>O afforded **1** (0.156 g, 92%) as a yellow precipitate; m.p. 270 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.19-7.06 (m, 16H, PPh<sub>2</sub>), 6.87 (broad s, 8H, *m*-H of OArP and PPh<sub>2</sub>), 6.53 (broad s, 4H, *m*-H of OArBr), 5.03 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.56 and 3.26 (2d, AB spin system, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar, <sup>2</sup>J = 14.2 Hz), 4.08 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 3.83 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.98-1.85 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.17 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 0.87 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 158.67 and 157.24 (2s, arom. C<sub>q</sub>-O), 139.10-128.63 (arom. C's), 115.69 (s, arom. C<sub>q</sub>-Br), 97.35 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 77.65 and 76.90 (2s, OCH<sub>2</sub>), 31.15 (s, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.57 and 22.65 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.82 and 9.60 (2s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300K):  $\delta$  = 31.0 (s, PPh<sub>2</sub>); elemental analysis (%) calc. for C<sub>69</sub>H<sub>69</sub>BBr<sub>2</sub>F<sub>4</sub>NiO<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (*M*<sub>r</sub> = 1329.58): C, 62.33; H, 5.23; found C, 62.06; H, 4.75. ES mass spectrum: *m/z* (%): 1241.3 (100) [M - BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

***Cis-P,P'*-dibromo-{5,3-dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} nickel(II) (2).**

A mixture of **L**<sup>4</sup> (0.524 g, 0.468 mmol) and anhydrous NiBr<sub>2</sub> (0.110 g, 0.502 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) was stirred for 24 h at room temperature. The solvent was removed and the residue was taken up with CHCl<sub>3</sub>. Addition of pentane afforded a green powder. The precipitate was filtered off, washed with cold pentane (3 x 10 mL), then with diethyl ether (2 x 10 mL) and dried under vacuum to afford **2** (0.458 g, 73 %) as a green solid; m.p. > 280°C; elemental analysis (%) calcd. for C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>4</sub>NiO<sub>4</sub>P<sub>2</sub> • 0.25 CHCl<sub>3</sub> (*Mr* = 1337.5 + 29.8) C, 56.44; H, 4.74; found C, 56.16; H, 4.91; molecular weight determination by osmometry (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1300 ± 65, corresponding to a monomer.

***Cis-P,P'*-Dibromo-{5,3-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene} nickel(II) (**3**).**



A mixture of **L**<sup>1</sup> (0.233 g, 0.242 mmol) and anhydrous NiBr<sub>2</sub> (0.053 g, 0.24 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) was stirred for 24 h at room temperature. The solution was filtered through Celite. The solvent was evaporated and the residue was taken up with CHCl<sub>3</sub>. Addition of pentane afforded a green light powder. The precipitate was filtered off, washed with cold pentane (3 x 10 mL), then with diethyl ether (2 x 10 mL) and dried under vacuum to afford **3** (0.201 g, 70%) as a green solid; m.p. 263-266°C (dec.); elemental analysis (%) calcd. for C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>Br<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>•CHCl<sub>3</sub>•C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (*Mr* = 1179.6 + 193.5) C, 60.35; H, 5.65; found C, 60.74; H, 5.77; MS (MALDI TOF): *m/z* (%): 1099 (20) [(*M*-Br)<sup>+</sup>, expected isotopic profile], 1018 (10) [(*M*-2Br)<sup>+</sup>, expected isotopic profile].

#### 4.3. Catalytic studies.

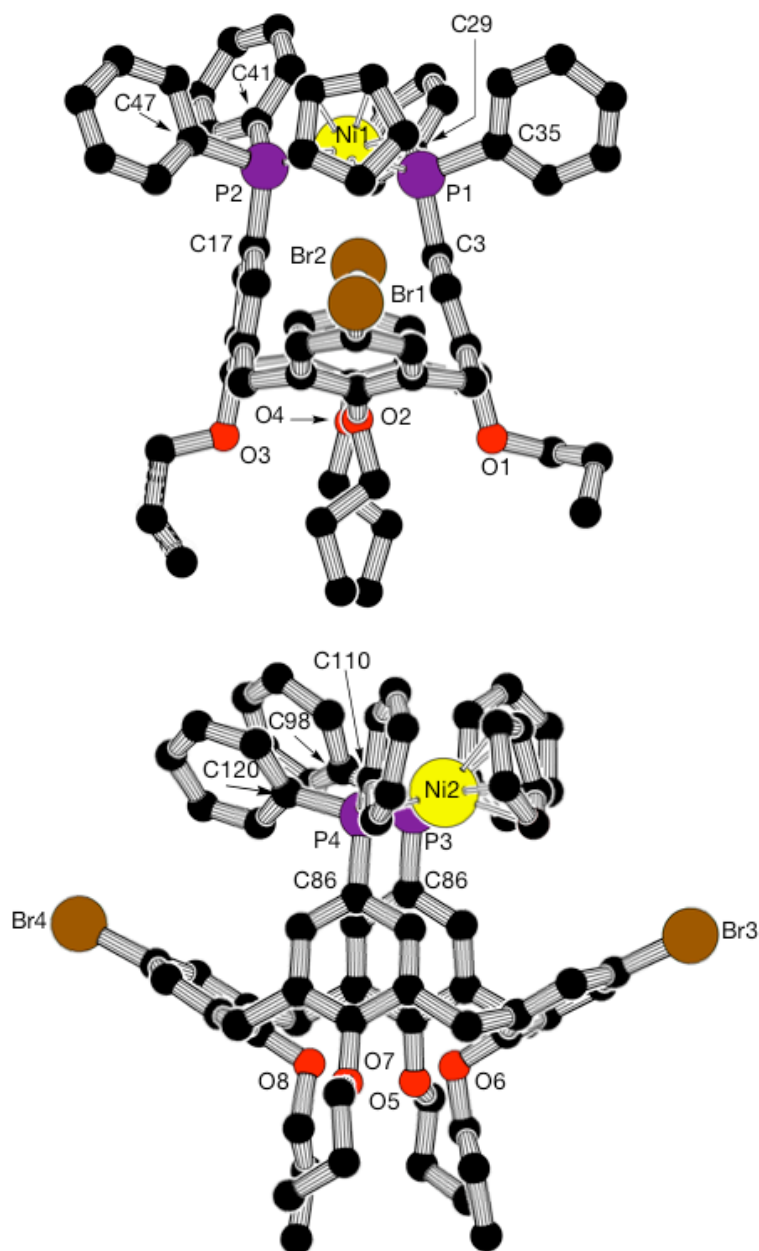
*General catalytic testing procedure for ethylene dimerisation.*

A 100 mL steel autoclave was heated at 100 °C under vacuum for 2 h, cooled to room temperature and back filled with ethylene. A solution of catalyst (4.5 μmol) in toluene (12

mL) was introduced into the autoclave via a syringe under low ethylene pressure and stirred for 15 min.. The reactor was vented upon which a solution of MAO (0.089 g, ca. 1.80 mmol) in toluene (10 mL) was added. The reactor was then pressurised. Two types of run were carried out (**Table 2**), those with an initial temperature of 25°C, the temperature increase being, when necessary, controlled with an ice bath, and those in which the initial temperature was 40°C. In the latter runs, no temperature regulation was applied. At the end of the run, the autoclave was cooled down to 7 °C and depressurised over 1h. The flask containing the reaction mixture was weighed. This procedure was performed as quickly as possible to minimize the potential evolution of the butenes products. The reaction yield was determined from the final mass of reaction mixture vs. the mass of the control reaction solution. To determine the mass of the control reaction solution (reaction mixture with no catalyst nor co-catalyst), 22 mL of toluene were added to the autoclave and stirred under the same pressure at 25 °C for 30 min.. The reactor was vented to ambient pressure and the flask containing the reaction mixture was weighed. The products were analysed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and GC. 1-Butene was identified by <sup>1</sup>H NMR resonances at δ 2.00, 4.95 and 5.78 ppm. Resonances for the the 2-butenes appear at δ = 1.54 and 5.37 (*cis* form) and at δ = 1.58 and 5.55 (*trans*) ppm.

#### *Homopolymerisation of norbornene using 2.*

A solution of pre-catalyst **2** (0.006 g, 4.5 μmol) and norbornene (NBE) (0.648 g, 6.7 mmol) in chlorobenzene (13 mL) was introduced using a syringe into a Schlenk-flask containing solid MAO (0.022 g, 0.45 mmol). The mixture was then vigorously stirred for 5 min. At the end of the test acidified ethanol (20 mL) was added. The polymer was taken up in chlorobenzene, then precipitated with ethanol and dried under vacuum at 50 °C overnight. Yield: 0.150 g (23.6 %; TOF: 4261 mol(NBE).mol<sup>-1</sup>(Ni).h<sup>-1</sup>). Under silmilar conditions [NiBr<sub>2</sub>(dppe)] afforded a yield about tenfold lower.<sup>[46]</sup>

4.4. X-ray crystallographic data of **1**.

Single crystals of **1** were grown as pale orange plates by slow diffusion of hexane into a dichloromethane solution of the complex at room temperature. Data were collected on a Nonius Kappa CCD diffractometer using an Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) X-ray source and a graphite monochromator. The crystal structure was solved in SIR 97<sup>[47]</sup> and refined in SHELXL97<sup>[48]</sup> by full matrix least-squares using anisotropic thermal displacement parameters for all non-hydrogen atoms. The unit cell contains two distinctive isomers co-crystallizing with a molecule of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. **Figure 1** was drawn using PLATON.<sup>[49]</sup> A summary of crystallographic data is given in **tables 3** and **4**.

**Table 3.** Crystallographic data for compound **1**•0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<b>Crystal data</b>	
Empirical formula	C <sub>69</sub> H <sub>70</sub> BBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ni•0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	1371.98
Crystal system	monoclinic
Space group	Cc
Temperature	150.0(1) K
Unit cell dimensions	
a	32.531(1) Å
b	23.840(1) Å
c	22.531(1) Å
α	90.00°
β	133.711(1)°
γ	90.00°
V	12630.6(9) Å <sup>3</sup>
Z	8
D(calculated)	1.443 g.cm <sup>-3</sup>
F(000)	5640
μ	1.726 cm <sup>-1</sup>
<b>Data processing and reduction</b>	
θ range for data collection	2.72 to 27.46°
Index ranges	-42 ≤ h ≤ 36; -26 ≤ k ≤ 30; -24 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	20891
Reflections [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	16648
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	20891 / 2 / 1557
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.049
Final R indices [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0459; <i>wR</i> 2 = 0.1085
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0641; <i>wR</i> 2 = 0.1169
Largest diff. Peak and hole	0.949 and -0.579 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 4.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $1 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br1	0.01957(3)	-0.38621(2)	0.14039(4)	0.04592(16)
Br2	0.49830(3)	-0.13428(2)	0.39772(4)	0.04510(16)
Br3	-0.09735(3)	-0.90925(2)	0.10151(5)	0.0587(2)
Br4	0.08885(3)	-0.49289(2)	-0.07929(4)	0.04941(17)
Ni1	0.15696(3)	-0.17114(2)	0.19663(4)	0.02641(15)
Ni2	-0.08314(3)	-0.79072(2)	-0.13849(4)	0.02697(15)
P1	0.23952(6)	-0.15752(5)	0.32333(8)	0.0267(3)
P2	0.17713(6)	-0.17324(5)	0.12217(8)	0.0268(3)
P3	-0.10302(6)	-0.70008(5)	-0.15528(8)	0.0274(3)
P4	0.00228(6)	-0.79356(5)	-0.09133(8)	0.0266(3)
O1	0.36810(16)	-0.37080(13)	0.4925(2)	0.0340(9)
O2	0.25791(16)	-0.39942(13)	0.2836(2)	0.0311(8)
O3	0.27888(15)	-0.39676(13)	0.1611(2)	0.0300(8)
O4	0.37222(15)	-0.34110(13)	0.3488(2)	0.0333(9)
O5	-0.02522(17)	-0.57745(14)	0.1394(2)	0.0379(9)
O6	0.04043(15)	-0.70159(13)	0.1928(2)	0.0295(8)
O7	0.17009(15)	-0.71583(13)	0.2590(2)	0.0316(8)
O8	0.09584(16)	-0.60333(13)	0.1677(2)	0.0333(9)
C1	0.3680(2)	-0.2755(2)	0.4586(3)	0.0299(12)
C2	0.3376(2)	-0.2257(2)	0.4201(3)	0.0305(12)
C3	0.2797(2)	-0.22175(19)	0.3724(3)	0.0278(11)
C4	0.2514(2)	-0.2698(2)	0.3638(3)	0.0296(11)
C5	0.2796(2)	-0.3196(2)	0.4040(3)	0.0287(12)
C6	0.3380(2)	-0.32179(18)	0.4517(3)	0.0272(11)
C7	0.2483(3)	-0.3704(2)	0.3945(4)	0.0369(13)
C8	0.1960(2)	-0.38193(19)	0.3036(4)	0.0329(13)
C9	0.1414(3)	-0.37872(19)	0.2714(4)	0.0316(13)
C10	0.0957(2)	-0.38643(19)	0.1864(4)	0.0323(13)
C11	0.1036(2)	-0.39169(19)	0.1341(4)	0.0319(12)
C12	0.1582(2)	-0.39411(18)	0.1658(3)	0.0262(11)
C13	0.2036(2)	-0.39320(18)	0.2509(3)	0.0280(12)
C14	0.1697(2)	-0.3933(2)	0.1113(3)	0.0304(12)
C15	0.2036(2)	-0.34098(19)	0.1284(3)	0.0261(11)
C16	0.1828(2)	-0.28851(19)	0.1227(3)	0.0275(11)
C17	0.2125(2)	-0.23933(18)	0.1377(3)	0.0263(11)
C18	0.2658(2)	-0.24413(19)	0.1643(3)	0.0253(11)
C19	0.2890(2)	-0.2966(2)	0.1740(3)	0.0281(11)
C20	0.2562(2)	-0.34486(19)	0.1523(3)	0.0271(11)
C21	0.3493(2)	-0.3004(2)	0.2107(3)	0.0321(12)
C22	0.3914(2)	-0.2721(2)	0.2942(3)	0.0298(12)
C23	0.4197(2)	-0.2240(2)	0.3051(4)	0.0344(13)
C24	0.4552(2)	-0.1974(2)	0.3819(4)	0.0351(13)
C25	0.4599(2)	-0.2148(2)	0.4435(4)	0.0338(13)
C26	0.4315(2)	-0.2626(2)	0.4346(3)	0.0313(12)
C27	0.3998(2)	-0.2928(2)	0.3604(4)	0.0332(13)
C28	0.4289(2)	-0.2790(2)	0.4969(3)	0.0355(13)
C29	0.2906(2)	-0.10813(19)	0.3417(3)	0.0324(13)
C30	0.3188(2)	-0.1224(2)	0.3171(4)	0.0363(13)
C31	0.3553(3)	-0.0862(2)	0.3258(4)	0.0473(16)
C32	0.3649(3)	-0.0329(2)	0.3602(4)	0.0477(16)

### Chapitre 3

---

C33	0.3382(3)	-0.0180(2)	0.3854(4)	0.0487(16)
C34	0.3011(3)	-0.0561(2)	0.3764(4)	0.0449(15)
C35	0.2287(2)	-0.1320(2)	0.3883(3)	0.0341(13)
C36	0.1967(3)	-0.0844(2)	0.3664(4)	0.0413(14)
C37	0.1829(3)	-0.0687(3)	0.4102(4)	0.0533(17)
C38	0.1998(3)	-0.1005(3)	0.4752(5)	0.0593(19)
C39	0.2321(3)	-0.1485(3)	0.4978(4)	0.0504(16)
C40	0.2469(3)	-0.1639(3)	0.4554(4)	0.0449(15)
C41	0.2147(2)	-0.1129(2)	0.1292(3)	0.0320(12)
C42	0.2401(2)	-0.1130(2)	0.0984(3)	0.0357(13)
C43	0.2635(3)	-0.0653(3)	0.0989(4)	0.0493(16)
C44	0.2607(3)	-0.0154(3)	0.1284(4)	0.0535(18)
C45	0.2347(3)	-0.0141(2)	0.1568(4)	0.0475(17)
C46	0.2115(2)	-0.0629(2)	0.1576(3)	0.0371(13)
C47	0.1135(2)	-0.1700(2)	0.0099(3)	0.0311(12)
C48	0.0862(3)	-0.1184(2)	-0.0218(4)	0.0424(15)
C49	0.0382(3)	-0.1130(3)	-0.1070(4)	0.0477(16)
C50	0.0167(3)	-0.1591(3)	-0.1567(4)	0.0450(15)
C51	0.0427(3)	-0.2104(2)	-0.1251(4)	0.0432(15)
C52	0.0911(3)	-0.2158(2)	-0.0424(4)	0.0382(14)
C53	0.3851(3)	-0.3767(2)	0.5712(4)	0.0411(14)
C54	0.4118(3)	-0.4330(2)	0.6059(4)	0.0433(15)
C55	0.4653(3)	-0.4410(3)	0.6238(5)	0.073(2)
C56	0.2739(3)	-0.4566(3)	0.2892(6)	0.076(3)
C57	0.2912(4)	-0.4901(3)	0.3538(6)	0.079(2)
C58	0.3030(4)	-0.5506(3)	0.3438(6)	0.080(3)
C59	0.2654(3)	-0.4154(2)	0.0888(4)	0.0429(14)
C60	0.2973(3)	-0.4682(3)	0.1071(4)	0.0539(17)
C61	0.2792(5)	-0.5163(3)	0.1238(6)	0.090(3)
C62	0.4092(3)	-0.3888(2)	0.3968(4)	0.0466(16)
C63	0.4142(3)	-0.4256(3)	0.3497(5)	0.0555(18)
C64	0.4505(3)	-0.4789(3)	0.4026(5)	0.062(2)
C65	0.1001(2)	-0.2318(2)	0.1769(4)	0.0402(14)
C66	0.0762(2)	-0.2063(2)	0.1036(4)	0.0356(13)
C67	0.0697(2)	-0.1475(2)	0.1095(4)	0.0401(14)
C68	0.0912(3)	-0.1371(2)	0.1862(4)	0.0411(15)
C69	0.1127(3)	-0.1895(2)	0.2306(4)	0.0393(14)
C70	-0.0739(2)	-0.66343(19)	-0.0622(3)	0.0274(11)
C71	-0.0481(2)	-0.61053(18)	-0.0404(3)	0.0262(11)
C72	-0.0309(2)	-0.58164(19)	0.0275(3)	0.0293(12)
C73	-0.0428(2)	-0.6047(2)	0.0708(3)	0.0316(12)
C74	-0.0681(2)	-0.6577(2)	0.0508(3)	0.0308(12)
C75	-0.0822(2)	-0.6860(2)	-0.0141(3)	0.0295(11)
C76	-0.0758(2)	-0.6856(2)	0.1034(3)	0.0320(12)
C77	-0.0485(2)	-0.7437(2)	0.1304(3)	0.0293(12)
C78	-0.0797(3)	-0.7916(2)	0.1101(4)	0.0350(13)
C79	-0.0547(2)	-0.8440(2)	0.1257(4)	0.0355(13)
C80	0.0001(3)	-0.8492(2)	0.1573(4)	0.0350(13)
C81	0.0325(2)	-0.8013(2)	0.1802(3)	0.0287(11)
C82	0.0081(2)	-0.74875(19)	0.1690(3)	0.0297(12)
C83	0.0903(2)	-0.8038(2)	0.2089(3)	0.0336(13)
C84	0.0914(2)	-0.7746(2)	0.1502(3)	0.0271(11)
C85	0.0530(2)	-0.78936(19)	0.0684(3)	0.0274(11)
C86	0.0537(2)	-0.7648(2)	0.0133(3)	0.0271(11)
C87	0.0912(2)	-0.72073(19)	0.0404(3)	0.0273(11)
C88	0.1285(2)	-0.7021(2)	0.1211(3)	0.0285(11)
C89	0.1302(2)	-0.7316(2)	0.1769(3)	0.0275(11)
C90	0.1665(2)	-0.6517(2)	0.1480(4)	0.0338(12)

### Chapitre 3

---

C91	0.1299(2)	-0.5998(2)	0.1014(3)	0.0328(12)
C92	0.1280(2)	-0.5735(2)	0.0445(4)	0.0376(13)
C93	0.0895(3)	-0.5301(2)	-0.0038(4)	0.0388(14)
C94	0.0503(3)	-0.5147(2)	0.0002(4)	0.0370(13)
C95	0.0518(2)	-0.53978(19)	0.0567(3)	0.0293(12)
C96	0.0941(2)	-0.57973(19)	0.1104(3)	0.0309(12)
C97	0.0057(2)	-0.5290(2)	0.0558(4)	0.0350(13)
C98	-0.0814(2)	-0.6583(2)	-0.1977(4)	0.0329(12)
C99	-0.0247(3)	-0.6454(2)	-0.1503(4)	0.0367(13)
C100	-0.0071(3)	-0.6179(2)	-0.1837(4)	0.0430(15)
C101	-0.0469(3)	-0.6039(2)	-0.2664(5)	0.0505(18)
C102	-0.1029(3)	-0.6154(3)	-0.3134(5)	0.0543(17)
C103	-0.1208(3)	-0.6423(2)	-0.2798(4)	0.0435(15)
C104	-0.1790(2)	-0.6831(2)	-0.2237(3)	0.0309(12)
C105	-0.1970(2)	-0.6413(2)	-0.2045(4)	0.0396(14)
C106	-0.2539(3)	-0.6270(3)	-0.2575(5)	0.0542(18)
C107	-0.2931(3)	-0.6548(3)	-0.3304(5)	0.063(2)
C108	-0.2761(3)	-0.6966(3)	-0.3526(4)	0.0556(19)
C109	-0.2189(3)	-0.7117(3)	-0.2989(4)	0.0447(15)
C110	0.0302(2)	-0.8642(2)	-0.0824(3)	0.0298(12)
C111	0.0176(3)	-0.8868(2)	-0.1501(4)	0.0363(13)
C112	0.0406(3)	-0.9370(2)	-0.1447(4)	0.0479(16)
C113	0.0768(3)	-0.9667(2)	-0.0710(4)	0.0435(15)
C114	0.0868(2)	-0.9460(2)	-0.0059(4)	0.0383(14)
C115	0.0640(2)	-0.8952(2)	-0.0097(4)	0.0334(13)
C116	-0.0329(3)	-0.7439(2)	-0.2939(4)	0.0429(15)
C117	0.0196(3)	-0.7356(2)	-0.2660(5)	0.0514(18)
C118	0.0687(3)	-0.7396(2)	-0.1826(5)	0.0477(16)
C119	0.0637(3)	-0.7545(2)	-0.1288(4)	0.0375(13)
C120	0.0103(2)	-0.7628(2)	-0.1569(4)	0.0328(12)
C121	-0.0375(3)	-0.75763(19)	-0.2394(4)	0.0356(13)
C122	-0.0544(3)	-0.5260(2)	0.1243(4)	0.0459(16)
C123	-0.1005(3)	-0.5353(3)	0.1222(4)	0.0569(18)
C124	-0.0794(4)	-0.5522(3)	0.2035(5)	0.069(2)
C125	0.0590(3)	-0.6740(2)	0.2657(4)	0.0528(17)
C126	0.1120(3)	-0.6982(3)	0.3414(5)	0.0561(18)
C127	0.1330(3)	-0.6625(3)	0.4156(4)	0.0589(19)
C128	0.2205(2)	-0.7489(2)	0.3075(4)	0.0376(13)
C129	0.2570(10)	-0.7386(9)	0.3983(14)	0.050(4)
C130	0.2696(6)	-0.6781(8)	0.4195(10)	0.074(3)
C140	0.2669(10)	-0.7191(10)	0.3879(15)	0.050(4)
C141	0.2522(7)	-0.7183(8)	0.4421(10)	0.074(3)
C131	0.1421(3)	-0.5842(2)	0.2507(4)	0.0416(14)
C132	0.1295(3)	-0.5315(2)	0.2732(4)	0.0462(16)
C133	0.1772(3)	-0.5186(3)	0.3643(4)	0.061(2)
C134	-0.1079(3)	-0.8381(2)	-0.0869(4)	0.0379(14)
C135	-0.1556(2)	-0.8174(2)	-0.1669(4)	0.0406(14)
C136	-0.1563(3)	-0.8425(2)	-0.2249(4)	0.0439(15)
C137	-0.1076(3)	-0.8748(2)	-0.1813(4)	0.0386(14)
C138	-0.0776(2)	-0.8711(2)	-0.0957(4)	0.0353(13)
B1	0.2158(5)	-0.6771(4)	0.0138(7)	0.072(3)
F1	0.2041(2)	-0.71221(18)	-0.0433(4)	0.0864(15)
F2	0.2721(3)	-0.6697(5)	0.0729(4)	0.191(4)
F3	0.1919(3)	-0.6268(2)	-0.0234(5)	0.121(2)
F4	0.1932(4)	-0.6981(3)	0.0430(5)	0.139(3)
B2	0.0968(5)	-0.9763(3)	0.1658(7)	0.065(3)



## 5. References.

- [1] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93.
- [2] V. Böhmer *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 713.
- [3] C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry* (Ed.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [4] C. Dieleman, C. Marsol, D. Matt, N. Kyritsakas, A. Harriman, J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4139.
- [5] *Calixarenes in Action*, (Eds.: L. Mandolini, R. Ungaro), Imperial College Press, London, **2000**.
- [6] *Calixarenes 2001* (Eds.: Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens), Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [7] A. Arduini, A. Casnati, L. Dodi, A. Pochini, R. Ungaro, *J. C. S., Chem. Commun.* **1990**, 1597.
- [8] E. van Dienst, W. I. I. Bakker, J. F. J. Engbersen, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Pure & Appl. Chem.* **1993**, 65, 387.
- [9] A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1713.
- [10] P. Schmitt, P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. D. Sheen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 31, 1840.
- [11] C. Wieser, D. Matt, J. Fischer, A. Harriman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2391.
- [12] R. Paciello, L. Siggel, M. Röper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1920.
- [13] R. A. Kemp, D. S. Brown, M. Lattman, J. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 149, 125.
- [14] C. J. Cobley, D. D. Ellis, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1109.
- [15] F. J. Parlevliet, C. Kiener, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Lutz, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leewen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1113.
- [16] C. Dieleman, S. Steyer, C. Jeunesse, D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2508.
- [17] V. C. Gibson, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 767.
- [18] X. Fang, B. L. Scott, J. G. Watkin, C. A. G. Carter, G. J. Kubas, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 317, 276.
- [19] Y. Chen, Y. Zhang, Z. Shen, R. Kou, L. Chen, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1181.

- [20] S. Steyer, C. Jeunesse, D. Matt, R. Welter, M. Wesolek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4264.
- [21] C. Kunze, D. Selent, I. Neda, M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, W. Baumann, A. Börner, *Z. Anor. Allg. Chem.* **2002**, 628, 779.
- [22] F. Plourde, K. Gilbert, J. Gagnon, P. D. Harvey, *Organometallics* **2003**, 22, 2862.
- [23] C. Capacchione, P. Neri, A. Proto, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 6, 339.
- [24] M. Frank, G. Maas, J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 607.
- [25] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, A. De Cian, *Angew. Chem.* **1998**, 37, 2861.
- [26] M. Lejeune, C. Jeunesse, D. Matt, N. Kyritsakas, R. Welter, J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1642.
- [27] J. Gagnon, M. Vézina, M. Drouin, P. D. Harvey, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1439-1446.
- [28] P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 289.
- [29] A. J. Evans, S. E. Matthews, A. R. Cowley, P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 4644.
- [30] J. R. Ascenso, A. R. Dias, M. T. Duarte, P. T. Gomes, J. N. Marote, A. F. G. Ribeiro, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 632, 164.
- [31]  $\Delta G^\ddagger = RT_c(22.96 + \ln T_c/\delta\nu)$  [ $\text{Jmol}^{-1}$ ]; see H. Günther, *NMR-Spektroskopie, 3rd Ed.*, Thieme, Stuttgart, **1992**, pp 309.
- [32] SPARTAN, *Version 1.1.8*, Wawefunction, Inc., Irvine (USA), **1997**.
- [33] K. Takenaka, Y. Obora, L. H. Jiang, Y. Tsuji, *Organometallics* **2002**, 21, 1158.
- [34] D. Commereuc, Y. Chauvin, G. Léger, J. Gaillard, *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1982**, 37, 639.
- [35] S. Muthukumar Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 353.
- [36] A. Carter, N. A. Cooley, P. G. Pringle, J. Scutt, D. F. Wass, *Polym. Mater.: Sci. & Eng.* **2002**, 86, 315.
- [37] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283.
- [38] N. A. Cooley, S. M. Green, D. F. Wass, K. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organometallics* **2001**, 20, 4769.
- [39] S. J. Brown, A. F. Masters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 371.
- [40] J. M. Malinoski, M. Brookhart, *Organometallics* **2003**, 22, 5324.
- [41] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, R. Welter, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1649.
- [42] H. D. Mui, M. E. Riehl, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *ACS Abstracts, Vol. 208 (part 1)* **1994**, 530-INOR.
- [43] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 477.
- [44] M. Mitani, T. Fujita, *ACS Symposium Series* **2003**, 857, 26.

- [45] A. Salzer, T. L. Court, H. Werner, *J. Organometal. Chem.* **1973**, *54*, 325.
- [46] P.-G. Lassahn, V. Lozan, B. Wu, A. S. Weller, C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 4437.
- [47] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *SIR97*, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single crystal data.
- [48] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [49] PLATON, *A multipurpose Crystallographic Tool*, version 1999, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.



## **Chapitre 4**

**Strained diphosphines built upon  
a calix[4]arene skeleton.**

**Synthesis of a highly active norbornene  
polymerisation catalyst.**



---

**Strained diphosphines built upon a calix[4]arene skeleton.  
Synthesis of a highly active norbornene  
polymerisation catalyst.**

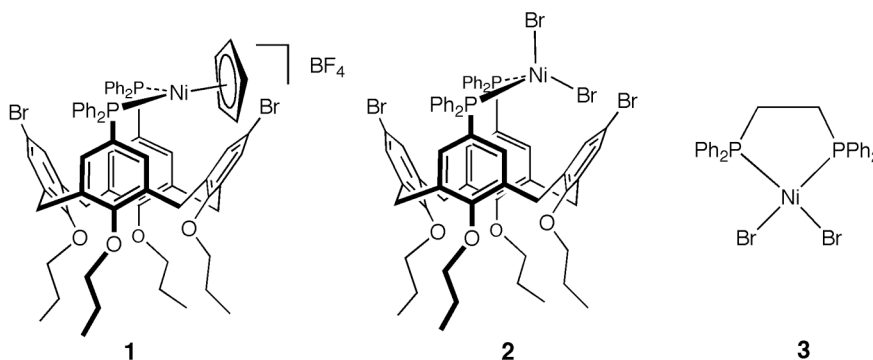
	<b>Résumé.</b>	129
<b>1.</b>	<b>Introduction.</b>	130
<b>2.</b>	<b>Results and discussion.</b>	131
	2.1. Molecular structure.	131
	2.2. Polymerisation studies.	132
<b>3.</b>	<b>Conclusion.</b>	138
<b>4.</b>	<b>Experimental section.</b>	139
	4.1. Materials.	139
	4.2. Polymer characterisation.	139
	4.3. Catalytic procedure.	140
	4.4. X-ray crystallographic data of <b>2</b> .	140
<b>5.</b>	<b>References.</b>	143





## Résumé chapitre 4.

Le présent chapitre examine le comportement catalytique des complexes **1-3** en homopolymérisation du norbornène.



Après activation avec le méthylaluminoxane (MAO), ces systèmes conduisent, par un mécanisme de type addition, à la formation de polynorbornènes de haut poids moléculaire. L'influence de plusieurs paramètres, comme la température, le temps, la valeur du rapport  $[Al]/[Ni]$  ou la dilution, a été étudiée. Les caractéristiques physico-chimiques des polymères ainsi obtenus ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), par RMN, par analyses thermo-gravimétrique (TGA) et par infra-rouge. Le complexe **2** s'est révélé entre 7 et 8 fois plus actif que le composé **3** (fréquence de rotation =  $4240 \text{ mol(NBE).mol}^{-1}(\text{Ni}).\text{h}^{-1}$  pour **2** contre  $560 \text{ mol(NBE).mol}^{-1}(\text{Ni}).\text{h}^{-1}$  pour **3**). Ces activités remarquables sont à relier une nouvelle fois à l'accroissement périodique de l'angle P-Ni-P. Celui-ci induit un rapprochement de la chaîne en croissance et du norbornène coordonné, facilitant alors la réaction d'insertion.

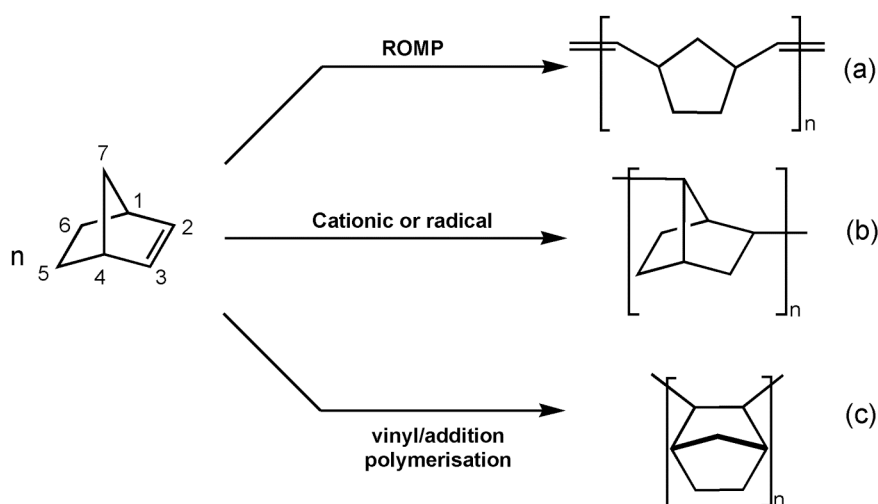
A noter que l'emploi de faibles concentrations de complexes de nickel conduit à des activités remarquables allant jusqu'à  $7.0 \times 10^7 \text{ g(NBE).mol}^{-1}(\text{Ni}).\text{h}^{-1}$  (fréquence de rotation =  $2.5 \times 10^6 \text{ mol(C}_2\text{H}_4).\text{mol}^{-1}(\text{Ni}).\text{h}^{-1}$ ) et permet en plus de modifier la microstructure des polymères.



## Strained diphosphines built upon a calix[4]arene skeleton. Synthesis of a highly active norbornene polymerisation catalyst.

### 1. Introduction

Bicyclo[2,2,1]hept-2-ene (norbornene) can be polymerised in three different ways, each leading to a different form of the product:



**Scheme 1.** Possible norbornene polymerisation products

Most studied is Ring-Opening Metathesis Polymerisation (ROMP) (**Scheme 1**, a), which employs a variety of transition metals in high oxidation states.<sup>[1-6]</sup> The mechanism of ROMP was elucidated by Chauvin<sup>[7]</sup>, and later by Grubbs<sup>[8]</sup> and others. Major advances in the development of well-defined catalysts for ROMP were achieved in the late 1980's by Schrock.<sup>[9]</sup> The polymer obtained is a polyalkenamer generally exhibiting good solubility in a wide variety of organic solvents. A second way to polymerise norbornene is via the less studied cationic polymerisation, which results in a low molar mass oligomeric material with 2,7-connectivity of the monomer (**Scheme 1**, b).<sup>[10,11]</sup> Finally, it is also possible to leave the bicyclic structural unit intact (without rearrangement). This is the case in the addition (vinyl) polymerisation of norbornene, yielding saturated polymers that display good chemical resistance and optical properties (**Scheme 1**, c). Zirconocene and titanocene complexes

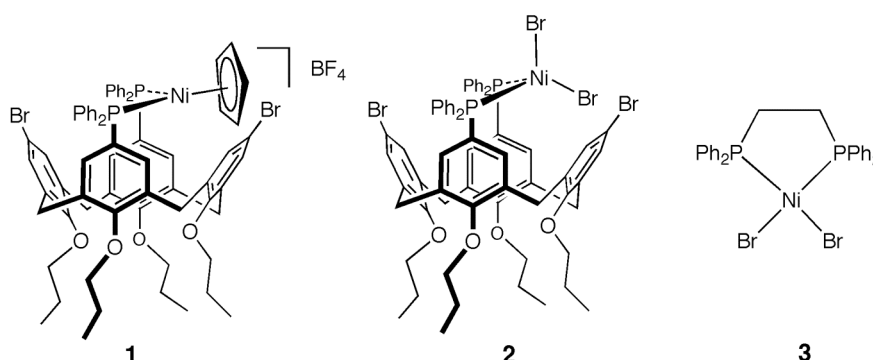
have proven to be efficient catalysts for such polymerisation of norbornene.<sup>[12-17]</sup> Many late transition metal catalysts based on cobalt,<sup>[18,19]</sup> nickel,<sup>[20-28]</sup> and palladium<sup>[29-34]</sup> have also been used successfully.

In earlier work,<sup>[35]</sup> we have shown that Ni(II) complexes of diphosphines with expandable bite angles built on a calix[4]arene core are efficient catalyst precursors for the dimerisation of ethylene. In the present, we report on the polymerisation of norbornene in the presence of related nickel complexes. The X-ray structure of one of these complexes is also reported.

## 2. Results and Discussion.

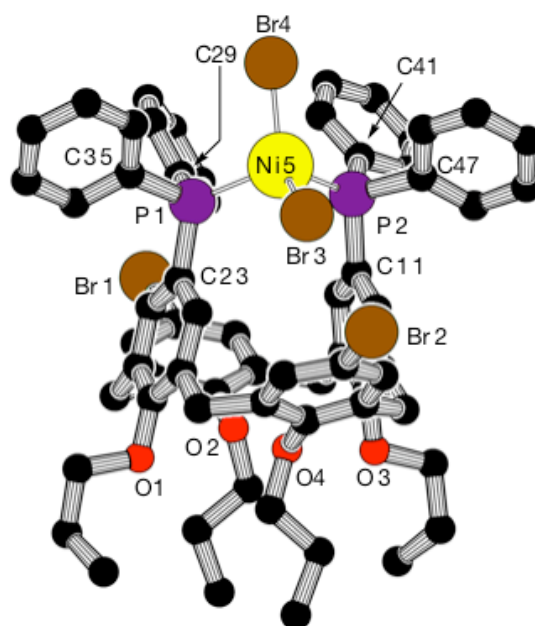
### 2.1. Molecular structure.

The nickel(II) complexes used in the present paper were prepared according to a method described previously.<sup>[35]</sup>



The molecular structure of **2** was determined by a single crystal X-ray diffraction study (**Fig.1**). Selected bond lengths and angles are summarized in **Table 1**.

In the solid state, the nickel atom has an essentially tetrahedral geometry, with P-Ni-P and Br-Ni-Br angles of, respectively, 107.9(1)° and 128.4(1)° (*cf.* 110.4(2)° and 126.3(1)°, respectively, in [NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]).<sup>[36]</sup> The calixarene scaffold adopts a typical, flattened-cone conformation. The phenol rings bearing the PPh<sub>2</sub> units are slightly bent towards the interior of the cavity (dihedral angle: 21°). The two phosphino groups are inequivalent and one of the substituent phenyl rings occupies the cavity entrance, making the whole structure C<sub>7</sub>-symmetric in the solid state. The asymmetry of the structure can be seen by comparing the two angles C(41)-P(2)-Ni(5) and C(29)-P(1)-Ni(5) of 121.5(4)° and 107.7(3)° respectively.



**Fig.1.** Molecular structure of **2**. The chloroform molecule of solvation has been omitted for clarity.

**Table 1.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **2**.

Distances			
Ni(5)-P(1)	2.286(3)	Ni(5)-P(2)	2.364(3)
P(1)-C(23)	1.816(8)	P(2)-C(47)	1.831(10)
P(1)-C(35)	1.817(10)	P(2)-C(11)	1.844(10)
P(1)-C(29)	1.821(10)	P(2)-C(41)	1.823(10)
Angles			
P(1)-Ni(5)-P(2)	107.87(10)	Br(3)-Ni(5)-Br(4)	128.39(7)
C(35)-P(1)-C(23)	103.0(4)	C(47)-P(2)-C(11)	105.7(4)
C(29)-P(1)-C(23)	107.1(4)	C(41)-P(2)-C(11)	104.3(5)
C(29)-P(1)-Ni(5)	107.7(3)	C(41)-P(2)-Ni(5)	121.5(4)

## 2.2. Polymerisation studies.

The polymerisation runs were carried in chlorobenzene in the presence of methylaluminumoxane (MAO) as activator. For comparison, complex **3** was also assessed in this study.

Mixing complex **2** with 1000 eq. MAO instantly resulted in an active catalytic system. In contrast, an induction period of ca. 30 min. was required for complex **1**. This simply reflects the difficulty in displacing the cyclopentadienyl ligand in comparison to the Br atoms. Such differences have also been observed in independent studies of related

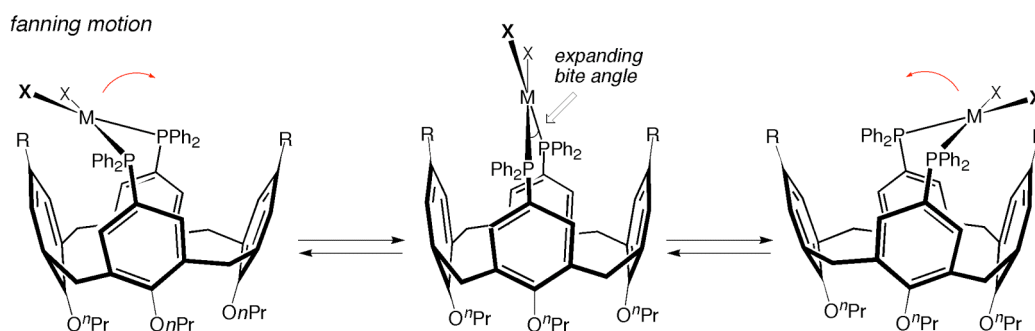
systems.<sup>[37,38]</sup> For both complexes, the activities are high, complex **2** being somewhat more active than **1** (runs 1 and 2, **Table 2**).

**Table 2.** Experimental conditions and molecular characteristics of polynorbornenes synthesized in the presence of Calixarene-Ni catalysts.<sup>a)</sup>

Run	Cat.	t <sup>b)</sup>	Conv. (wt.-%)	Yield (g)	TOF <sup>c)</sup> /10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> <sup>d)</sup> /10 <sup>-6</sup>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> <sup>e)</sup>
1 <sup>f)</sup>	<b>1</b>	60	81.2	0.516	1.21	5.45	2.22
2 <sup>f)</sup>	<b>2</b>	60	88.9	0.565	1.33	1.5	4.83
3 <sup>g)</sup>	<b>2</b>	5	23.6	0.150	4.24	nd <sup>h)</sup>	nd <sup>h)</sup>
4 <sup>g)</sup>	<b>3</b>	5	3.1	0.030	0.56	3.28	1.4

<sup>a)</sup>Experimental conditions: **1** or **2** or **3** : 4.5 μmol; chlorobenzene; [NBE]/[cat.] = 1500; C<sub>NBE</sub> = 0.5 mol L<sup>-1</sup>; V<sub>T</sub> = 13.4 mL. <sup>b)</sup>Polymerisation time expressed in min.. <sup>c)</sup>TOF = Turnover Frequency in mol(NBE) mol<sup>-1</sup>(Ni) h<sup>-1</sup>. <sup>d)</sup>Molar mass measured by Size Exclusion Chromatography (SEC) with light scattering online and expressed in g mol<sup>-1</sup>. <sup>e)</sup>Molecular weight Distribution. <sup>f)</sup>[Al]/[cat.] = 1000; T = 35°C. <sup>g)</sup>[Al]/[cat.] = 100; T = 25°C. <sup>h)</sup>nd = not determined.

In order to rank the catalytic performances of these catalysts, we tested the activity of complex **2** under the conditions defined by Janiak *et al.* (Al : Ni = 100; T = 25°C)<sup>[39]</sup> for a series of Ni(L-L)X<sub>2</sub> complexes containing commercial diphosphines. Thus, we found that **2** is 8 times more active than [Ni(dppe)Br<sub>2</sub>] (**3**) (dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) (runs 3 and 4, **Table 2**). It is noteworthy that higher activities of **2** vs. **3** have also been observed in the dimerisation of ethylene as well as in Suzuki and Kumada-Corriu cross-coupling reactions.<sup>[35,40]</sup> This was related to the fact that, in solution, the NiP<sub>2</sub> unit undergoes a fanning motion which displaces the metal from one side of the calixarene axis to the other, thereby inducing an oscillation of the ligand bite angle, which reaches a maximum value when the metal centre crosses the calixarene axis. Increasing the angle between the two Ni-P bonds results in a decrease of the angle between the other two bonds, and accordingly facilitates the insertion step (**Fig. 2**).



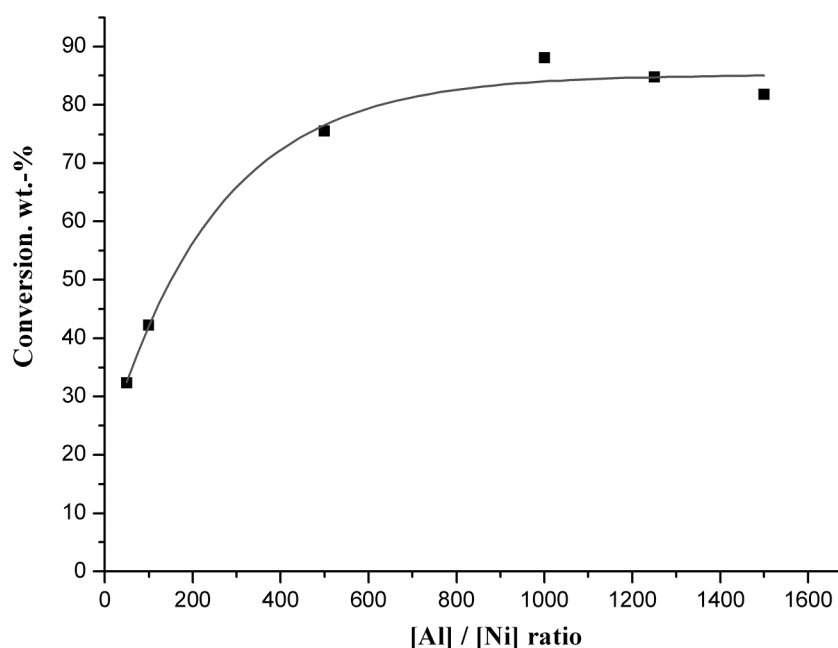
**Fig. 2.** Fanning motion of the PMP unit in an M(diphos)X<sub>2</sub> complex.

We further examined the influence of the [Al]/[Ni] ratio (**Table 3**) on the performance of complex **2** and found that the conversion reached a maximum at a ratio of 1000 (reaction time: 15.5h; T maintained at 35°C; 4.5  $\mu\text{mol}$  Ni in 13.4 mL PhCl) (**Fig. 3**).

**Table 3.** Influence of [Al]/[Ni] ratio on the polymerisation yield and the molecular characteristics of polynorbornenes synthesized in the presence of catalyst **2**.<sup>a)</sup>

Run	$n_{\text{MAO}}$ (mmol)	[Al]/ [Ni]	Conv. (wt.-%)	Yield (g)	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )	$M_w^{\text{b)}}$ / $10^{-6}$	$M_w/\text{M}_n^{\text{c)}}$
5	0.22	50	32.4	0.206	31.36	1.35	2.75
6	0.45	100	42.2	0.268	40.80	0.93	11.10
7	2.25	500	75.5	0.480	73.08	1.31	7.23
8	4.50	1000	88.1	0.560	85.26	1.88	6.74
9	5.62	1250	84.8	0.539	82.06	1.17	5.58
10	6.75	1500	81.8	0.520	79.17	1.09	4.04

<sup>a)</sup>Experimental conditions: **2**: 4.5  $\mu\text{mol}$ ; [NBE]/[cat.] = 1500;  $c_{\text{NBE}} = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ; T = 35°C; chlorobenzene;  $V_{\text{T}} = 13.4 \text{ mL}$ ; polymerisation time = 15.5 h. <sup>b)</sup>Molar mass measured by SEC with light scattering online and expressed in  $\text{g mol}^{-1}$ . <sup>c)</sup> Molecular weight distribution.



**Fig. 3.** Evolution of norbornene polymerisation yield with [Al]/[Ni] ratio.

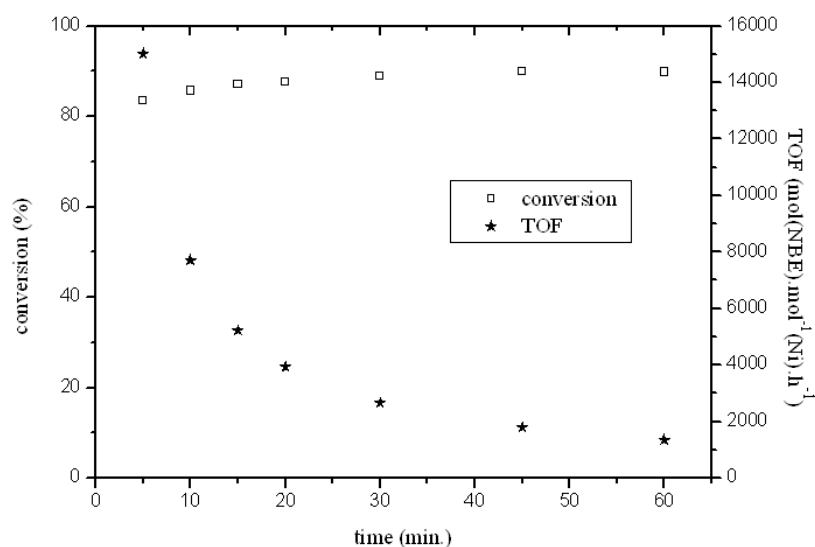
The molar masses of the polymers formed were determined by size exclusion chromatography with light scattering detection (SEC/LS). The different polynorbornene samples display rather high molecular weights, all lying in the range  $0.9\text{-}1.9 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Table 4.** Influence of the reaction time on the polymerisation yield and the molecular characteristics of polynorbornenes obtained in the presence of catalyst **2**.<sup>a)</sup>

RUN	t (min.)	Conv. <sup>b)</sup> (wt.-%)	Yield (g)	TOF (h <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> <sup>c)</sup> /10 <sup>-6</sup>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> <sup>d)</sup>
11	5	83.5	0.529	15027	0.85	2.57
12	10	85.7	0.543	7712	1.3	4.61
13	15	87.2	0.552	5226	1.4	2.35
14	20	87.6	0.555	3941	1.5	7.06
15	30	88.9	0.563	2665	1.2	3.19
16	45	90.0	0.570	1799	1.2	6.01
17	60	89.8	0.569	1346	1.5	3.79
18	1440	89.5	0.567	56	1.2	7.40

<sup>a)</sup>Experimental conditions: **2**: 4.5 μmol; chlorobenzene; [Al]/[cat.] = 1000; [NBE]/[cat.] = 1500; C<sub>NBE</sub> = 0.5 mol L<sup>-1</sup>; T = 35°C; V<sub>T</sub> = 13.4 mL. <sup>b)</sup>this value does not take into account the amount of polymer lost during work-up. <sup>c)</sup>Molar mass measured by SEC with scattering online and expressed in g mol<sup>-1</sup>. <sup>d)</sup>Molecular weight distribution.

The influence of the reaction time was also investigated (**Table 4**). After 5 min., the norbornene conversion was greater than 83% (owing to polymer loss during the work-up, the exact conversion could not be determined; the actual conversion is probably close to 95%). Again after 5 min., the viscosity of the reaction medium was very high and within the period 5 min-24 h, the molar mass did not vary significantly (runs 11-18, **Table 4**). The high viscosity of the reaction mixture probably retards the diffusion of the NBE, hence resulting in a decreased polymerisation rate (**Fig. 4**).

**Fig. 4.** Evolution of norbornene polymerisation yield and TOFs with reaction time.



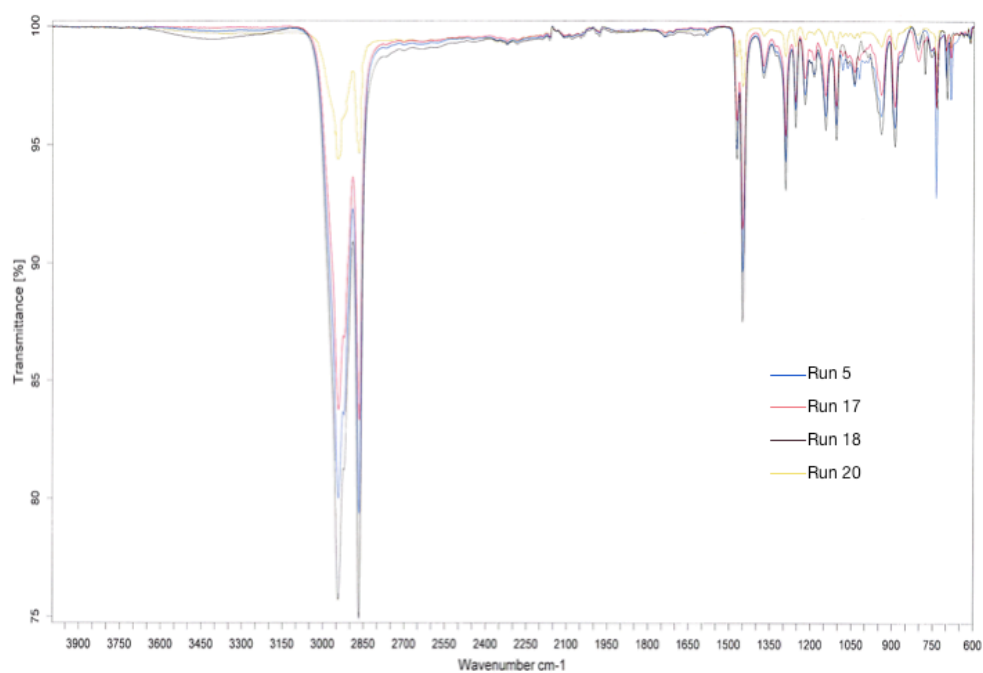
Complex **2** was therefore also tested at a lower catalyst concentration, namely 0.09  $\mu\text{mol}$  in 50 mL PhCl. The results are presented in **Table 5**. As expected, higher activities were observed in this case. For example, the TOF determined after 5 min reaction time was  $7.5 \times 10^5 \text{ mol(NBE) mol}^{-1}(\text{Ni}) \text{ h}^{-1}$  (run 19, **Table 5**).

**Table 5.** Experimental conditions and some data on the high dilution polymerisation of norbornene in the presence of precatalyst **2**.<sup>a)</sup>

RUN	t (min.)	Conv. (wt.-%)	Yield (g)	Activity $\text{g}_{\text{pol}} \text{mol}^{-1}_{\text{cata}} \text{h}^{-1}$	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
19	5	80.9	0.530	$7.06 \times 10^7$	$7.50 \times 10^5$
20	20	88.5	0.580	$1.93 \times 10^7$	$2.05 \times 10^5$
21	60	96.1	0.630	$7.00 \times 10^6$	$7.43 \times 10^4$

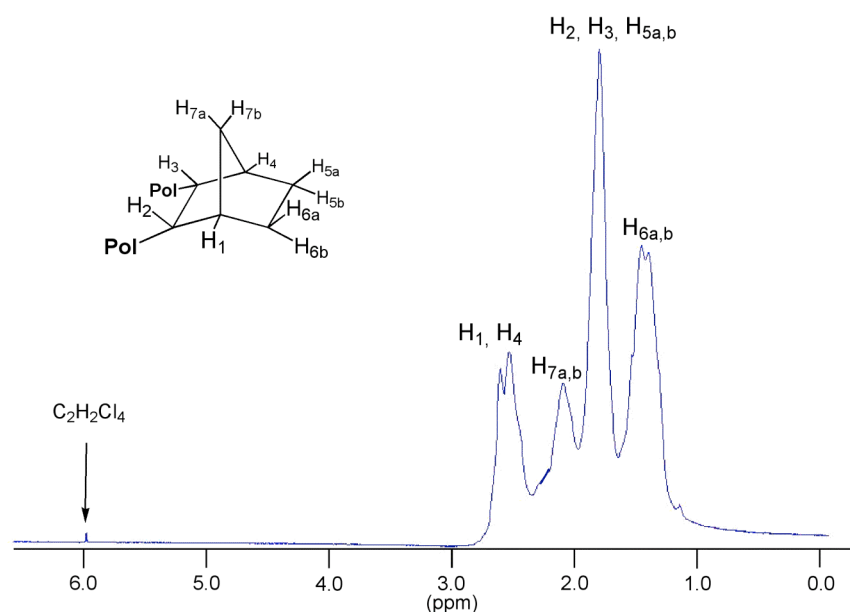
<sup>a)</sup>Experimental conditions: **2**: 0.09 mmol; chlorobenzene;  $[\text{Al}]/[\text{cat.}] = 19777$ ;  $[\text{NBE}]/[\text{cat.}] = 77300$ ;  $C_{\text{NBE}} = 0.14 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ ;  $V_{\text{T}} = 50 \text{ mL}$ .

Most polynorbornene samples were characterised by solution NMR and IR spectroscopy, DSC and TGA techniques. In some cases, due to the insolubility of the sample, the measurements were limited to DSC and TGA.

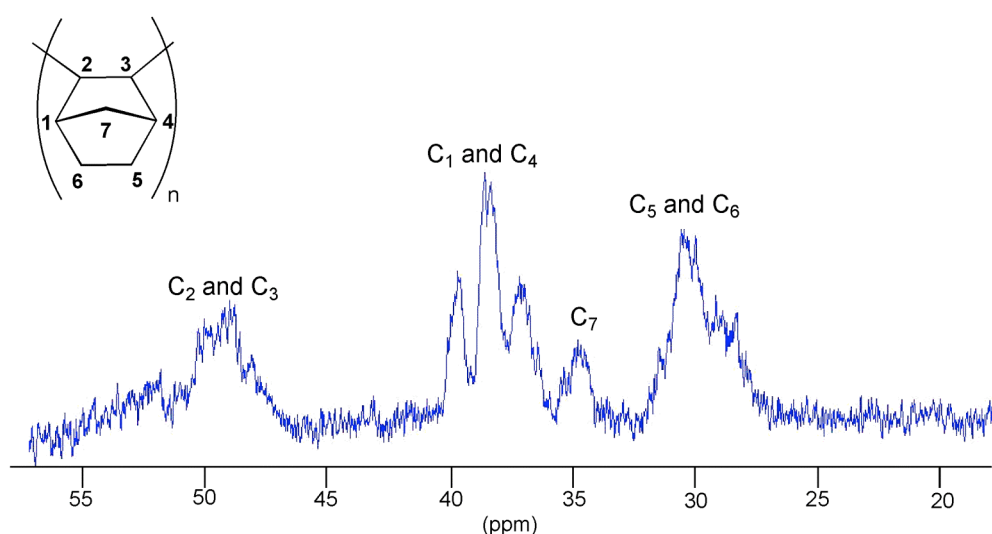


**Fig.5.** Infra-red spectra of polynorbornene samples.

No IR absorption bands were observed in the range  $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ , hence ruling out the formation of a polymer through ROMP (**Fig. 5**). The formation of polymers according to a conventional vinyl polymerisation mechanism was unambiguously inferred from the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra (**Fig. 6** and **7**).<sup>[41]</sup> Determination, by DSC, of glass transition temperatures of the polynorbornene samples was also performed. However, these results are not really useful since the observed values of  $T_g$  seem to be close to the decomposition temperatures. Similar observations have been made by other groups.<sup>[42-44]</sup>

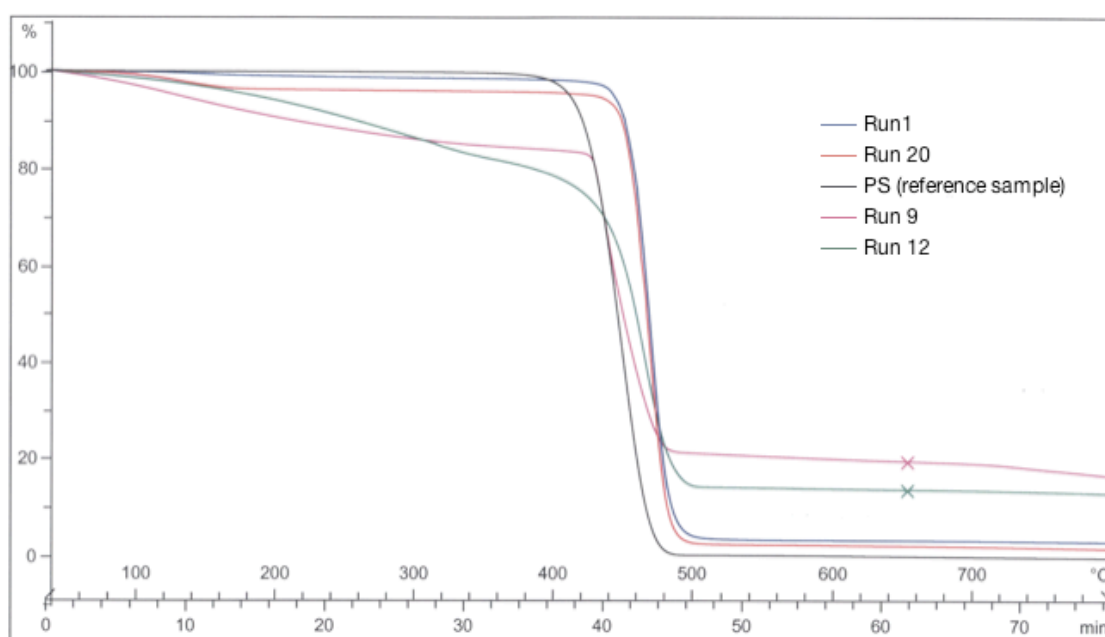


**Fig. 6.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the polymer obtained using the **2/MAO** system (run 13, **Table 4**).



**Fig. 7.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of polynorbornene obtained using the **2/MAO** system (run 13, **Table 4**).

The polynorbornene samples which were synthesised under high dilution conditions were found to be insoluble, suggesting the formation of polymers having a microstructure different from that of the polymers obtained using a higher catalyst concentration. TGA measurements (**Fig. 7**) revealed decomposition temperatures lying 40 to 50°C higher than those of the other polymers. Interestingly, similar increased decomposition temperatures were recently made by Thewalt *et al.*<sup>[31]</sup> for polynorbornenes obtained from chiral palladium catalysts. Whether the insoluble polymers obtained with a low solution concentration of **2** present stereoregular microdomains cannot be answered at this stage. Clearly, further work is needed to understand the observations made at low catalyst concentration.



**Fig. 7.** TGA curves for the polymers obtained using the **2**/MAO system.

### 3. Conclusion.

The present study constitutes a further confirmation that chelated metal complexes of upper-rim diphosphinated calix[4]arenes may act as highly active catalysts for C-C bond forming reactions. Compared to the simple chelate complex **3**, **2** was found to be an 8 times more active norbornene polymerisation catalyst.

## 4. Experimental section

### 4.1. Materials.

All reactions were performed in Schlenk flasks under argon. Solvents were dried by conventional methods and distilled prior to use. 1,1',2,2'-tetrachloroethane- $d^2$  and 1,2,4-trichlorobenzene were purchased from Aldrich and used as received. MAO 10wt.-% (Aldrich) was used as a white powder which was obtained after evaporation of solvent (60°C, 3h). This treatment reduces the amount of residual trimethylaluminium to about 3%. The resulting solid residue was dried over 3 h at 60°C under vacuum. Norbornene was distilled over sodium and stored as a solution in chlorobenzene under argon. Cis-P,P'-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-{5,17-dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxy-Calix[4]arene}nickel(II) tetrafluoroborate,<sup>[35]</sup> Cis-P,P'-dibromo-{5,17-dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene}nickel(II),<sup>[35]</sup> and [NiBr<sub>2</sub>(dppe)]<sup>[45]</sup> were prepared according to methods reported in the literature.

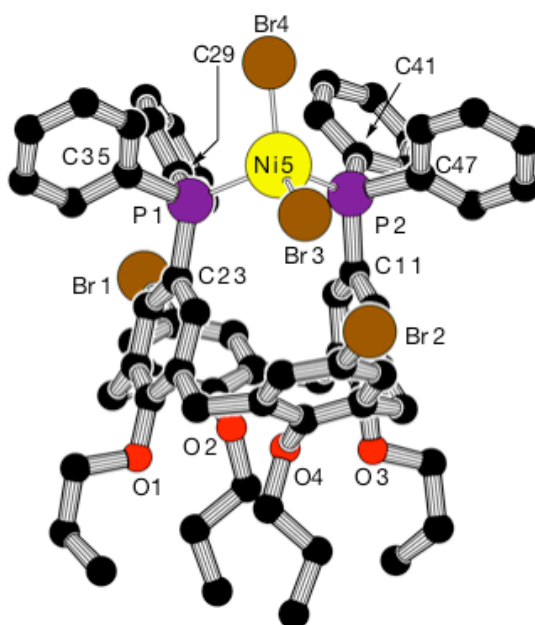
### 4.2. Polymer characterization

The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker Ultrashield 400 MHz instrument (400.0 MHz for <sup>1</sup>H and 100.6 MHz for <sup>13</sup>C) at 130°C. Polymer samples of 15-20 mg were dissolved with 1,2,4-trichlorobenzene in the presence of 1,1',2,2'-tetrachloroethane- $d^2$  (10 drops,  $\delta = 74.24$  ppm) in 5 mm NMR tubes. The infra-red spectra were measured on a Bruker Vertex 70. Size Exclusion Chromatography (SEC) measurements have been performed in chlorobenzene at 30°C with Viscotek TriSec Model 302 equipped with triple detector (refractive index, light scattering and viscometry). In some cases SEC experiments were also performed at 130°C in trichlorobenzene. Thermal gravimetric analyses (TGA) were obtained under nitrogen with a Mettler TG50 instrument at 10 °C.min.<sup>-1</sup> from 35 to 800 °C. The attempt to measure glass transition ( $T_g$ ) and melting ( $T_m$ ) temperatures of the polynorbornenes were made by differential scanning calorimetry (DSC) with a Perkin Elmer DSC 7 instrument equipped with an intra-cooler and calibrated with the melting transition of indium (156.1°C). The polymer was 10 mg and aluminium pans were used.

### 4.3. Catalytic procedure.

A Schlenk flask was charged with the desired amount of MAO. A solution with the required amount of complex and the norbornene was prepared in chlorobenzene and added onto MAO. The polymerisation was let run 1 h (unless other indication). Then, 20 ml of acidified ethanol were added. The polymer was then dissolved in chlorobenzene, precipitated in ethanol and dried under vacuum to constant weight.

### 4.4. X-ray crystallographic data of **2**.



Crystal of complex **1** suitable for diffraction study were obtained by slow diffusion of heptane into a chloroform solution of the compound. Data were collected on an Oxford Diffraction Xcalibur Saphir 3 diffractometer (graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved with SIR-97<sup>[46]</sup> which reveals the non hydrogen atoms of the molecule. After anisotropic refinement, many hydrogen atoms may be found with a Fourier Difference. The whole structure was refined with SHELXL97<sup>[47]</sup> by the full-matrix least-square techniques (use of  $F^2$ ; x, y, z,  $\beta_{ij}$  for Br, P, Ni, Cl, C and O atoms, x, y, z in riding mode for H atoms; 748 variables and 8097 observations with  $I > 2.0\sigma(I)$ ; calc  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.06P)^2 + 107P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ). The Cl atoms of chloroform are disordered over two positions. **Fig. 1** was drawn using PLATON.<sup>[48]</sup> A summary of crystallographic data and atoms coordinate are given in Table **6** and **7**, respectively.

**Table 6.** Crystallographic data for compound **2**•CHCl<sub>3</sub>.

<b>Crystal data</b>	
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>4</sub> NiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> •CHCl <sub>3</sub>
M <sub>r</sub>	1456.81
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Temperature	120(1) K
Unit cell dimensions	
a	17.4714(6) Å
b	24.3862(8) Å
c	29.3278(9) Å
α	90°
β	90°
γ	90°
V	12495.4(7) Å <sup>3</sup>
Z	8
D(calculated)	1.549 Mg.m <sup>-3</sup>
F(000)	5888
μ	3.095 mm <sup>-1</sup>
<b>Data processing and reduction</b>	
θ range for data collection	2.84 to 26.00°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21; -30 ≤ k ≤ 30; -25 ≤ l ≤ 36
Reflections collected	83348
Reflections [I > 2σ(I)]	8097
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12267 / 0 / 748
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.158
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0947; wR2 = 0.2292
R indices (all data)	R1 = 0.1584; wR2 = 0.2683
Largest diff. Peak and hole	3.470 and -0.985 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 7.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $2\bullet\text{CHCl}_3$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Ni(5)	0.55449(7)	0.42271(5)	0.17729(4)	0.0258(3)
Br(1)	0.40846(6)	0.09887(4)	0.10661(4)	0.0333(3)
Br(2)	0.40249(6)	0.65507(5)	0.10969(5)	0.0514(4)
Br(3)	0.51778(7)	0.50978(5)	0.15282(4)	0.0394(3)
Br(4)	0.65970(6)	0.39822(5)	0.22388(3)	0.0359(3)
P(1)	0.56935(14)	0.36875(10)	0.11415(8)	0.0212(5)
P(2)	0.44676(15)	0.39035(11)	0.21794(9)	0.0260(6)
O(4)	0.2589(4)	0.4447(2)	0.04516(19)	0.0217(14)
O(3)	0.1496(3)	0.3749(2)	0.11693(19)	0.0167(13)
O(2)	0.2684(3)	0.3125(2)	0.04802(19)	0.0187(14)
O(1)	0.3490(3)	0.3775(3)	-0.04144(19)	0.0208(14)
C(1)	0.4220(5)	0.3242(4)	0.0117(3)	0.019(2)
C(2)	0.3877(5)	0.2713(4)	-0.0060(3)	0.023(2)
C(3)	0.3559(5)	0.2400(4)	0.0352(3)	0.0175(19)
C(4)	0.3896(5)	0.1916(3)	0.0493(3)	0.0167(19)
C(5)	0.3647(5)	0.1677(4)	0.0893(3)	0.020(2)
C(6)	0.3118(5)	0.1931(4)	0.1177(3)	0.022(2)
C(7)	0.2800(5)	0.2424(4)	0.1039(3)	0.0155(19)
C(8)	0.2255(5)	0.2731(4)	0.1365(3)	0.023(2)
C(9)	0.2582(5)	0.3288(4)	0.1510(3)	0.019(2)
C(10)	0.3262(5)	0.3330(4)	0.1751(3)	0.022(2)
C(11)	0.3567(6)	0.3829(4)	0.1857(3)	0.027(2)
C(12)	0.3223(5)	0.4309(4)	0.1714(3)	0.020(2)
C(13)	0.2528(5)	0.4295(4)	0.1476(3)	0.019(2)
C(14)	0.2144(5)	0.4822(4)	0.1319(3)	0.025(2)
C(15)	0.2704(5)	0.5142(4)	0.1017(3)	0.020(2)
C(16)	0.3050(5)	0.5625(4)	0.1169(4)	0.027(2)
C(17)	0.3611(6)	0.5856(4)	0.0909(4)	0.032(3)
C(18)	0.3912(5)	0.5610(4)	0.0523(4)	0.027(2)
C(19)	0.3582(5)	0.5125(4)	0.0375(3)	0.021(2)
C(20)	0.3943(5)	0.4801(4)	-0.0014(3)	0.023(2)
C(21)	0.4226(5)	0.4245(4)	0.0161(3)	0.019(2)
C(22)	0.4706(5)	0.4213(4)	0.0543(3)	0.0180(19)
C(23)	0.4982(5)	0.3706(4)	0.0691(3)	0.017(2)
C(24)	0.4732(5)	0.3226(4)	0.0477(3)	0.022(2)
C(25)	0.3987(5)	0.3752(4)	-0.0051(3)	0.021(2)
C(26)	0.2941(5)	0.4921(4)	0.0605(3)	0.020(2)
C(27)	0.2196(5)	0.3784(4)	0.1388(3)	0.019(2)
C(28)	0.3000(5)	0.2647(4)	0.0625(3)	0.020(2)
C(29)	0.5763(6)	0.2979(4)	0.1333(3)	0.024(2)
C(30)	0.5101(4)	0.2640(4)	0.1451(3)	0.0123(19)
C(31)	0.5159(6)	0.2180(6)	0.1610(3)	0.035(3)
C(32)	0.5863(7)	0.1941(5)	0.1720(3)	0.037(3)
C(33)	0.6509(6)	0.2236(4)	0.1637(3)	0.032(2)
C(34)	0.6465(6)	0.2759(4)	0.1443(3)	0.033(3)
C(35)	0.6585(5)	0.3800(4)	0.0836(3)	0.024(2)
C(36)	0.6672(5)	0.3605(4)	0.0381(3)	0.026(2)
C(37)	0.7360(6)	0.3679(4)	0.0154(4)	0.032(2)
C(38)	0.7963(6)	0.3944(5)	0.0371(4)	0.035(3)
C(39)	0.7861(6)	0.4144(5)	0.0805(4)	0.045(3)

---

C(40)	0.7190(6)	0.4069(5)	0.1029(4)	0.038(3)
C(41)	0.4516(6)	0.3287(4)	0.2529(3)	0.030(2)
C(42)	0.5156(7)	0.2968(4)	0.2538(4)	0.035(3)
C(43)	0.5220(7)	0.2512(4)	0.2819(4)	0.043(3)
C(44)	0.4613(7)	0.2380(5)	0.3095(4)	0.047(3)
C(45)	0.3952(8)	0.2688(5)	0.3087(4)	0.053(3)
C(46)	0.3898(8)	0.3153(4)	0.2811(4)	0.045(3)
C(47)	0.4284(6)	0.4438(4)	0.2604(3)	0.024(2)
C(48)	0.3562(6)	0.4525(4)	0.2790(3)	0.032(2)
C(49)	0.3468(6)	0.4902(4)	0.3137(3)	0.034(3)
C(50)	0.4085(7)	0.5210(5)	0.3295(4)	0.041(3)
C(51)	0.4787(7)	0.5125(5)	0.3103(3)	0.037(3)
C(52)	0.4905(6)	0.4744(4)	0.2764(3)	0.029(2)
C(53)	0.3883(6)	0.3721(5)	-0.0857(3)	0.030(2)
C(54)	0.3266(6)	0.3649(6)	-0.1211(3)	0.043(3)
C(55)	0.2738(7)	0.4099(6)	-0.1247(4)	0.053(3)
C(56)	0.2131(5)	0.4523(4)	0.0045(3)	0.027(2)
C(57)	0.1303(6)	0.4635(5)	0.0142(3)	0.030(2)
C(58)	0.0857(6)	0.4665(5)	-0.0308(4)	0.039(3)
C(59)	0.0858(5)	0.3784(5)	0.1479(3)	0.030(2)
C(60)	0.0143(6)	0.3858(5)	0.1210(3)	0.035(3)
C(61)	-0.0036(6)	0.3388(5)	0.0881(4)	0.041(3).
C(62)	0.1900(5)	0.3074(4)	0.0309(3)	0.026(2)
C(63)	0.1851(5)	0.2957(4)	-0.0195(3)	0.022(2)
C(64)	0.1020(6)	0.2992(5)	-0.0345(3)	0.034(3)

---

## 5. References.

- [1] K. J. Ivin, and J. C. Mo, "*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation*", San Diego, CA, Academic Press, **1977**.
- [2] F. Stelzer, *J.M.S-Pure Appl. Chem* **1996**, A33, 941.
- [3] M. Arndt, and M. Gosmann, *Polym. Bull.*, **1998**, 41, 433.
- [4] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1565.
- [5] U. Frenzel, and O. Nuyken, *J. Polym. Sci.Part A Polym. Chem.*, **2002**, 40, 2895.
- [6] A. M. Harned, M. Zhang, P. Vedantham, S. Mukherjee, R. H. Herpel, D. L. Flynn, and P. R. Hanson, *Aldrichchimica Acta*, **2005**, 38, 4.
- [7] Herisson, and J.L, Y. Chauvin, *Makromol Chem.*, **1971**,141, 161.
- [8] R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem*, **1978**, 24, 1.
- [9] R. De Pue, J. Feldman, C. J. Schaverian, J. C. Dewann, A. H. Lui, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc*, **1988**, 110, 1423.
- [10] N. G. Gaylord, B. M. Mandal, and M. Martan, *J. Poly. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1976**, 14, 555.
- [11] N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, and M. Martan, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1977**, A11, 1053.



- [12] W. Kaminsky, and A. Noll, *Polym. Bull.*, **1993**, 31, 175.
- [13] M. Arndt, R. Enghausen, W. Kaminsky, and K. Zoumis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, 101, 171.
- [14] A. L. McKnight, and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2816.
- [15] Q. Wu, and Y. Lu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2002**, 40, 1421.
- [16] T. Hasan, T. Ikeda, and T. Shiono, *Macromolecules*, **2004**, 37, 7432.
- [17] C. Karafilidis, H. Hermann, A. Ruffińska, B. Gabor, R. J. Mynott, G. Breitenbruch, C. Weidenthaler, Jörg Rust, W. Joppek, M. S. Brookhart, W. Thiel, and G. Fink, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2444.
- [18] F. P. Alt, and W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 1951.
- [19] F. Pelascini, F. Peruch, P. J. Lutz, M. Wesolek, and J. Kress, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 768.
- [20] F. Peruch, H. Cramail, and A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2221.
- [21] C. Mast, M. Krieger, K. Dehnicke, and A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, 20, 232.
- [22] C. Janiak, and P. G. Lassahn, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 479.
- [23] P. Janiak, and P. G. Lassahn, *J. Mol. Catal. A: chem.*, **2001**, 166, 193.
- [24] X. F. Li, and Y. S. li, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 2680.
- [25] D. A. Barnes, G. M. Benedikt, B. Goodall, S. S. Huang, H. A. Kalamarides, S. Lenhard, L. H. McIntosh, K. T. Selvy, R. A. Shick, and L. F. Rhodes, *Macromolecules.*, **2003**, 36, 2623.
- [26] D. Zhang, G.X. Jing, L.H. Weng, and F. Wang, *Organometallics*, **2004**, 23, 3270.
- [27] G. Gui, F. Bao, H. Gao, F. Zhu, and Q. Wu, *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, 19, 627.
- [28] E. Nelkenbaum, M. Kapon, and M. S. Eisen, *Organometallics*, **2005**, 24, 2465.
- [29] A. Reinmuth, J. P. Mathew, J. Melia, and W. Risse, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, 173.
- [30] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, and M. Maskos, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 689.
- [31] A. S. Abu-Surrah, U. Thewalt, and B. Rieger., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 587, 58.
- [32] X. Mi, Z. Ma, L. Wang, Y. Ke, and Y. Hu, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 2004, 868.

- 
- [33] P. G. Lassahn, V. Lozan, and C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 927.
- [34] J. K. Funk, C. E. Andes, and A. Sen, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1680.
- [35] M. Lejeune, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, F. Peruch, P. J. Lutz, and L. Ricard, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5334.
- [36] J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, and P. G. Owston, *J. Chem. Soc (A)*, **1968**, 1473.
- [37] W. Keim, *New J. Chem.*, **1987**, *11*, 531.
- [38] D. Matt, Huhn, M.E, M. Bonnet, I. Tkatchenko, U. Englert, and W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1288.
- [39] P. G. Lassahn, V. Lozan, B. Wu, A. S. Weller, and C. Jania, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 4437.
- [40] D. Sémeril, M. Lejeune, C. Jeunesse, and D. Matt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *239*, 257.
- [41] N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, M. Martan, *J. Macromol. Sci., Chemistry, A11*, **1977**, 1053.
- [42] W. Kaminsky, A. Berk, and M. Arndt, *Macromol. Symp.*, **1991**, *47*, 83.
- [43] W. Kaminsky, *Catalysis Today*, **2000**, *62*, 23.
- [44] D. A. Barnes, G. M. Benedikt, B. L. Goodall, S. S. Huang, H. A. Kalamarides, S. Lenhard, L. H. McIntosh III, K. T. Selvy, R. A. Shick, and L. F. Rhodes, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2623.
- [45] C. A. McAuliffe, and D. D. Meek, *Inorganic Chemistry*, **1964**, *8*, 904.
- [46] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, and R. Spagna, SIR97, an integrated package of computer programs for solution and refinement of crystal structures using single-crystal data.
- [47] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [48] PLATON, *A multipurpose Crystallographic Tool, version 1999*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.

## **Chapitre 5**

**Fast propene dimerisation using  
upper rim-diphosphinated calix[4]arenes  
as chelators.**



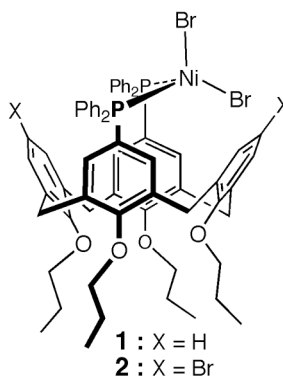
## **Fast propene dimerisation using upper rim-diphosphinated calix[4]arenes as chelators.**

	<b>Résumé.</b>	147
<b>1.</b>	<b>Introduction.</b>	148
<b>2.</b>	<b>Results and discussion.</b>	149
	2.1. Molecular structure.	149
	2.2. Activity of the catalysts.	151
	2.3. Product distribution.	155
<b>3.</b>	<b>Conclusion.</b>	157
<b>4.</b>	<b>Experimental section.</b>	158
	4.1. General procedures.	158
	4.2. General procedure for propene dimerisation.	158
	4.3. X-ray crystallographic data of <b>1</b> .	159
<b>5.</b>	<b>References.</b>	162



## Résumé du chapitre 5.

Ce dernier chapitre est consacré au comportement catalytique des complexes **1** et **2** en oligomérisation du propylène.



Les complexes **1** et **2**, dès lors qu'ils ont été traités avec du méthylaluminoxane, catalysent efficacement la dimérisation du propène, les sélectivités en C<sub>6</sub> pouvant dépasser 97%. Les fréquences de rotation atteignent des valeurs de l'ordre de  $2.5 \times 10^6 \text{ mol}(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ . Ces catalyseurs sont 2 à 3 fois plus rapides que ceux employant des arylphosphines classiques et leurs activités sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le système le plus actif connu, NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Al. Par rapport à ce dernier, les complexes **1** et **2** présentent l'avantage d'être considérablement plus sélectifs en dimères. Les calixarène-phosphines qui les constituent sont par ailleurs beaucoup plus stables que PCy<sub>3</sub>.

L'activité remarquable des catalyseurs **1** et **2** peut, comme dans le cas des observations faites précédemment pour l'éthylène et le norbornène, être reliée aux valeurs élevées, variables, de l'angle de chélation P-Ni-P dans les complexes formés. Durant le mouvement décrit par le plan PNiP, l'angle de chélation s'accroît, atteignant un maximum lorsque l'atome de nickel croise l'axe du calixarène. Lorsque l'angle entre les deux liaisons Ni-P s'agrandit, l'angle entre les deux autres liaisons diminue sensiblement, favorisant ainsi l'étape d'insertion.





# Fast propene dimerisation using upper rim-diphosphinated calix[4]arenes as chelators.

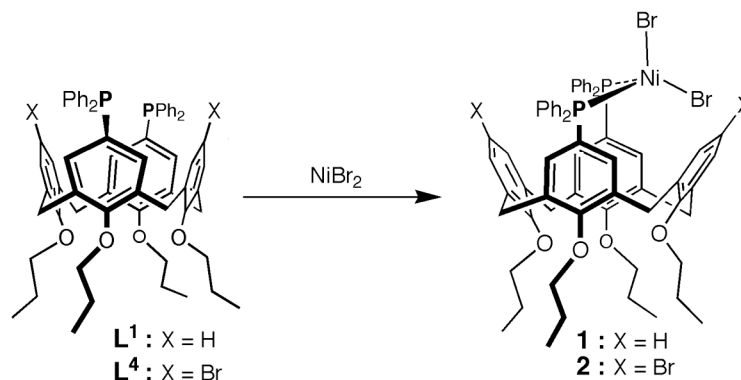
## 1. Introduction.

Propene dimerization is an industrial reaction producing valuable compounds which find applications as gasoline additives and as precursors to various pharmaceuticals, agricultural chemicals, perfumes and polymers.<sup>[1]</sup> All current applications involve nickel catalysis. In, for example, the Dimersol process, which is based on a Ni/Al system in the absence of any ligand, the non-regioselective propene dimerization affords C<sub>6</sub>-olefins with a composition of 22% *n*-hexenes, 72% 2-methylpentenes, and 6% 2,3-dimethylbutenes.<sup>[2,3]</sup> The dimer selectivity is 80%, some trimers (18%) and tetramers (2%) also being formed. In contrast, regioselective dimerization occurs in the Sumimoto Chemical process, where a nickel salt is combined with tricyclohexylphosphine.<sup>[4]</sup> In this case, 2,3-dimethylbutenes represent 85% of the dimers formed, the dimer selectivity being 59%. In fact, as already established by several studies, the product distribution in propene dimerizations catalyzed by Ni-phosphine complexes is strongly dependant upon the nature of the phosphine used.<sup>[4,5]</sup> Thus, employing monophosphines that are both basic and bulky results in the highest activities. For example, on replacing PPh<sub>3</sub> by PCy<sub>3</sub>, the activity of Ni/AlEt<sub>2</sub>Cl systems is doubled, while the 2,3-dimethylbutene/C<sub>6</sub>-olefins ratio increases from 14.6% to 83.1%. As part of a programme aimed at assessing the catalytic properties of the distally, upper-rim diphosphinated calix[4]arenes **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>4</sup>, we now report a study on their use in the nickel catalysed dimerization of propene. In two previous reports we have shown that nickel(II) complexes containing these ligands constitute readily accessible precursors to highly active catalysts for some C-C coupling reactions.<sup>[6,7]</sup> A major advantage of these catalysts, when compared with other active systems, is that the diphosphines are considerably less basic (and accordingly less sensitive) than those usually employed for reaching the same activities. In the present study, we also report the solid state structure of one of the precatalysts tested, namely the tetrahedral complex [NiBr<sub>2</sub>•**L**<sup>1</sup>]. It is worth mentioning that to date chelating diphosphines have been very rarely employed in propene dimerization, most studies having focussed on monophosphine ligands.<sup>[8-11]</sup>

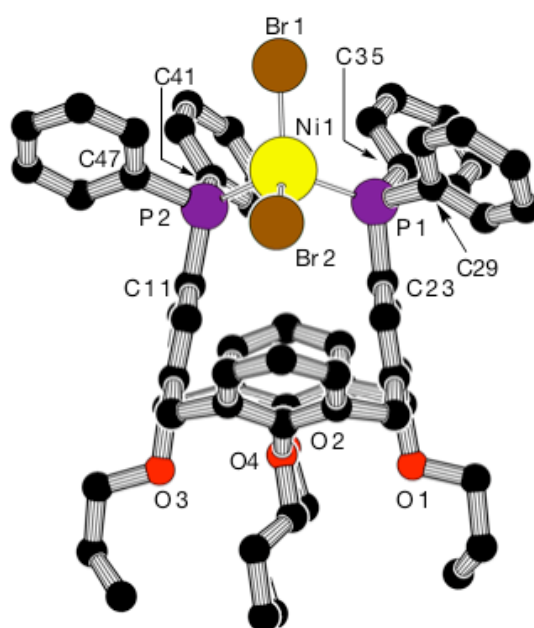
## 2. Results and Discussion.

### 2.1. molecular structure.

The two paramagnetic nickel(II) complexes used in this study, **1** and **2**, were prepared according to a method described previously (**Scheme 1**).<sup>[6]</sup>



The molecular structure of **1** was determined by a single X-Ray diffraction study. Important bond lengths and angles are given in **Table 1**. In the solid state (**Figure 1**), the nickel atom is positioned to one side, at a distance of 1.1 Å from the calixarene axis and, in keeping with the paramagnetic nature of this complex, adopts a tetrahedral geometry, with PNiP and BrNiBr angles of 110.4(1)° and 126.15(7)°, respectively. The latter two values are very close to those found in [NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>[12]</sup>



**Figure 1.** Molecular structure of complex **1**.

**Table 1.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **1**

<b>Distances</b>			
Ni(1)-P(1)	2.339(3)	Ni(1)-P(2)	2.322(3)
P(1)-C(23)	1.819(9)	P(2)-C(47)	1.815(11)
P(1)-C(35)	1.842(10)	P(2)-C(11)	1.804(10)
P(1)-C(29)	1.847(10)	P(2)-C(41)	1.817(10)
O(1)-O(2)	5.66(1)	O(3)-O(4)	3.36(1)
<b>Angles</b>			
P(1)-Ni(1)-P(2)	110.43(10)	Br(1)-Ni(1)-Br(2)	126.15(7)
C(35)-P(1)-C(23)	105.3(5)	C(47)-P(2)-C(11)	104.1(5)
C(29)-P(1)-C(23)	102.1(5)	C(41)-P(2)-C(11)	106.7(5)
C(41)-P(2)-Ni	109.7(3)	C(35)-P(1)-Ni	119.7(4)

The calixarene unit adopts a flattened cone conformation; the interplanar angle between the phosphorus-bearing phenol rings is 18.5°, while that between the other two facing phenol rings is -108°. Apparently as a result of steric interactions with the calixarene framework, the two phosphino groups do not occupy equivalent positions in the structure. Thus, a single phenyl ring fills the cavity entrance, and there is no symmetry to the structure. Its asymmetry is best seen by comparing the two angles C(41)-P(2)-Ni, 109.7°, and C(35)-P(1)-Ni, 119.7°. Similar distortions were observed in other chelate complexes obtained from **L**<sup>4</sup>. The present study, which constitutes the first X-ray structural determination on a tetrahedral chelate complex obtained from **L**<sup>1</sup>, firmly establishes that diphosphine **L**<sup>1</sup> may undergo important bite angle variations. In the previously reported diamagnetic, square planar complexes with this related diphosphines, smaller bite angles were observed, all lying in the range 99.7°-103.3°. It should be mentioned here that the latter complexes are dynamic in solution, the PMP plane undergoing a fast fanning motion which shifts the metal from one side of the calixarene axis to the other, the bite angle increasing by about 20° during this motion, as inferred from molecular mechanics calculations. This motion is compatible with the intrinsic flexibility of the calix[4]arene core.<sup>[13,14]</sup> Given the bite angle in the tetrahedral complex **1**, 110.4°, it appears very likely that a similar motion may occur for this complex in solution, although we have no formal proof for this assumption.

The complexes **1** and **2** were tested in propene dimerization under constant pressure using 400 equiv. methylaluminumoxane (MAO) as activator (**Table 2** and **Table 3**). Addition of

MAO was accompanied by an instant colour change (green to pale yellow), and no induction period was observed once MAO had been added. It turned out that operating in chlorobenzene afforded significantly higher activities than with toluene (**Table 2**, entries 1 and 2). Therefore, the runs were carried out systematically in this polar solvent.

## 2.2. Activity of the catalysts.

For both complexes, the turnover frequency increased with the propene pressure in the range 1-5 bar, the C<sub>6</sub>-selectivity considerably surpassing 80% in most experiments. In a typical example, applying a propene pressure of 5 bar for 15 min to a solution of 4.5 μmol **2** in 30 mL PhCl at 25°C, resulted in an activity of 2.4 x 10<sup>5</sup> (mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). (mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> with a C<sub>6</sub>-selectivity of 86% (!) (**Table 3**, entry 1). This activity is ca. 2-3 times higher than that for other arylphosphine complexes, e.g. [NiBr<sub>2</sub>(dppe)] (**3**) (dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) or [NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**), when used under similar conditions (**Table 4**, entries 1-3). For comparison, the activity of the fastest dimerization catalyst reported to date, [NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**), is 2.8 x 10<sup>5</sup> (mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). (mol Ni)<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>. However, with the latter, the C<sub>6</sub>-selectivity drops to 29.5% under the conditions defined above (**Table 4**, entry 5). Note that the TOF of the reactions carried out with **1** or **2** can be drastically increased by lowering the catalyst concentration. This is not surprising, since operating at a lower Ni/propene ratio results in a lower concentration of produced dimers, which may compete with propene for coordination and so hinder the dimerization reaction. For example, when the reaction described above for **2** was repeated with a catalyst concentration of 0.09 μmol/50 mL, the activity increased to 26 x 10<sup>5</sup> (mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). (mol Ni)<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup> (**Table 3**, entry 8).

Interestingly, the activity of complex **2** is about 10-20% higher than that of complex **1**, whatever the catalyst concentration (compare, e. g., **Table 2**, entry 11 and **Table 3**, entry 8). This suggests that under the experimental conditions used the phenyl group Br atoms of ligand **2** may assist the catalytic process. The question whether weak CH•••Br interactions may favor either the insertion step in the [Ni(diphos)(propene)(propyl)]<sup>+</sup> intermediate or β-elimination at the end of the catalytic cycle cannot be answered at this stage. Further investigations, such as for example substitution of the Br by F atoms, are needed to fully understand this phenomenon.

Finally, we observed that both catalysts remain active after 1 h, whatever their concentration (**Table 2** entries 2-4 and 11-13, and **Table 3**, entries 8-10), the C<sub>6</sub>-selectivity being practically the same as for short time runs.

Table 2. Propene dimerisation using 1<sup>a</sup>.

Entry	P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) (bar)	V(solvent) (mL)	time (h)	T <sub>init.</sub> (°C)	Ni ( $\mu$ mol)	TOF <sup>b</sup> /10 <sup>-5</sup>	C6 (wgt %)	Product distribution (mol %) <sup>c</sup>					
								4M1P	4M2P	2M1P	2M2P	hex.	TMEN
1	5	30	0.25	25	4.5	0.57	89.2	18.1	29.7	30.9	12.5	8.3	0.5
2	5	30	0.25	25	4.5	2.19	79.9	2.7	31.0	21.7	33.9	8.1	2.4
3	5	30	0.5	25	4.5	1.61	86.6	1.7	31.3	23.9	34.5	6.6	2.2
4	5	30	1	25	4.5	1.08	81.2	5.3	28.1	19.2	36.2	8.1	3.2
5	5	30	0.25	5	4.5	1.56	87.7	2.8	31.0	24.7	31.9	8.3	1.3
6	3	30	0.25	25	4.5	1.13	87.3	3.1	32.6	26.2	28.9	7.7	1.5
7	1	30	0.25	25	4.5	0.46	93.9	10.8	36.1	19.8	18.7	14.0	0.6
8	5	50	0.25	25	0.848	0.20	97.1	30.5	28.0	21.1	11.0	9.0	0.5
9 <sup>e,f</sup>	5	50	0.25	25	0.848	7.62	90.6	6.0	35.0	15.2	36.6	6.2	0.9
10 <sup>e,f</sup>	5	50	0.25	25	0.225	12.11	93.8	8.8	36.7	9.3	40.0	4.8	0.5
11 <sup>e,f</sup>	5	50	0.25	25	0.090	19.28	95.1	9.9	38.1	9.2	35.5	7.0	0.4
12 <sup>e</sup>	5	50	0.5	25	0.090	14.98	93.7	6.1	38.2	9.7	42.5	3.1	0.4
13 <sup>e,f</sup>	5	50	1	25	0.090	14.01	94.3	6.6	39.4	8.3	41.0	4.3	0.5

<sup>a</sup>PhCl, MAO 400 equiv./ Ni, yield determined by GC calibrated on heptane; <sup>b</sup>mol of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> converted.(mol of Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>; <sup>c</sup>4M1P: 4-methyl-1-pentene, 4M2P: 4-methyl-2-pentene, 2M1P: 2-methyl-1-pentene, 2M2P: 2-methyl-2-pentene, hex: hexenes, TMEN: 2,3-dimethyl-2-butene; <sup>d</sup>toluene; <sup>e</sup>89 mg MAO; <sup>f</sup>for these experiments the results were averaged.

Table 3. Propene dimerisation using 2<sup>a</sup>.

Entry	P(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) (bar)	V(solvent) (mL)	time (h)	T <sub>init.</sub> (°C)	Ni (μmol)	TOF <sup>b</sup> /10 <sup>-5</sup>	C6 (wgt %)	Product distribution (mol %) <sup>c</sup>					
								4M1P	4M2P	2M1P	2M2P	hex.	TMEN
1	5	30	0.25	25	4.5	2.37	86.5	1.8	31.7	19.3	31.6	13.9	1.8
2	5	30	0.25	15	4.5	2.63	84.8	2.6	30.1	21.9	35.9	7.4	2.1
3	5	30	0.25	5	4.5	2.59	90.7	1.4	32.6	20.1	27.7	17.2	1.1
4	5	30	0.25	-5	4.5	0.98	94.8	10.8	32.4	23.6	24.2	8.6	0.5
5	5	30	0.25	-15	4.5	0.36	96.8	24.2	29.0	20.2	16.5	9.7	0.3
6	3	30	0.25	5	4.5	1.20	91.5	5.6	33.1	22.7	30.4	7.3	0.8
7	1	30	0.25	5	4.5	0.80	92.2	2.7	30.1	30.5	30.0	5.7	1.0
8 <sup>d,e</sup>	5	50	0.25	25	0.090	25.99	94.9	6.8	36.8	12.3	39.2	4.6	0.4
9 <sup>d,e</sup>	5	50	0.5	25	0.090	17.82	95.0	8.1	39.7	7.4	40.1	4.2	0.4
10 <sup>d,e</sup>	5	50	1	25	0.090	13.49	94.3	9.2	37.0	9.5	39.9	3.8	0.5

<sup>a</sup>PhCl, MAO 400 equiv./ Ni, yield determined by GC calibrated on heptane; <sup>b</sup>mol of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> converted.(mol of Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>; <sup>c</sup>4M1P: 4-methyl-1-pentene, 4M2P: 4-methyl-2-pentene, 2M1P: 2-methyl-1-pentene, 2M2P: 2-methyl-2-pentene, hex: hexenes, TMEN: 2,3-dimethyl-2-butene; <sup>d</sup>toluene; <sup>e</sup>89 mg MAO; <sup>f</sup>for these experiments the results were averaged.

**Table 4.** Propene dimerisation using conventional nickel phosphine complexes<sup>a</sup>.

Entry	Nickel complex	time (h)	T <sub>init.</sub> (°C)	Ni (μmol)	TOF <sup>b</sup> /10 <sup>-5</sup>	C6 (wgt %)	Product distribution (mol %) <sup>c</sup>					
							4M1P	4M2P	2M1P	2M2P	hex.	TMEN
1	<b>3</b>	0.25	25	4.5	1.15	87.0	2.2	35.8	14.8	41.0	5.0	1.2
2	<b>4</b>	0.25	25	4.5	0.80	91.9	7.9	29.3	31.5	20.5	10.0	0.8
3 <sup>d</sup>	<b>4</b>	0.25	25	4.5	0.72	86.0	11.1	29.0	35.1	13.1	10.9	0.8
4 <sup>e</sup>	<b>4</b>	0.25	25	0	0.09	95.8	17.6	29.7	23.7	14.0	14.	0.4
5	<b>5</b>	0.25	25	4.5	2.82	29.5	1.3	53.0	27.6	13.3	3.2	3.2

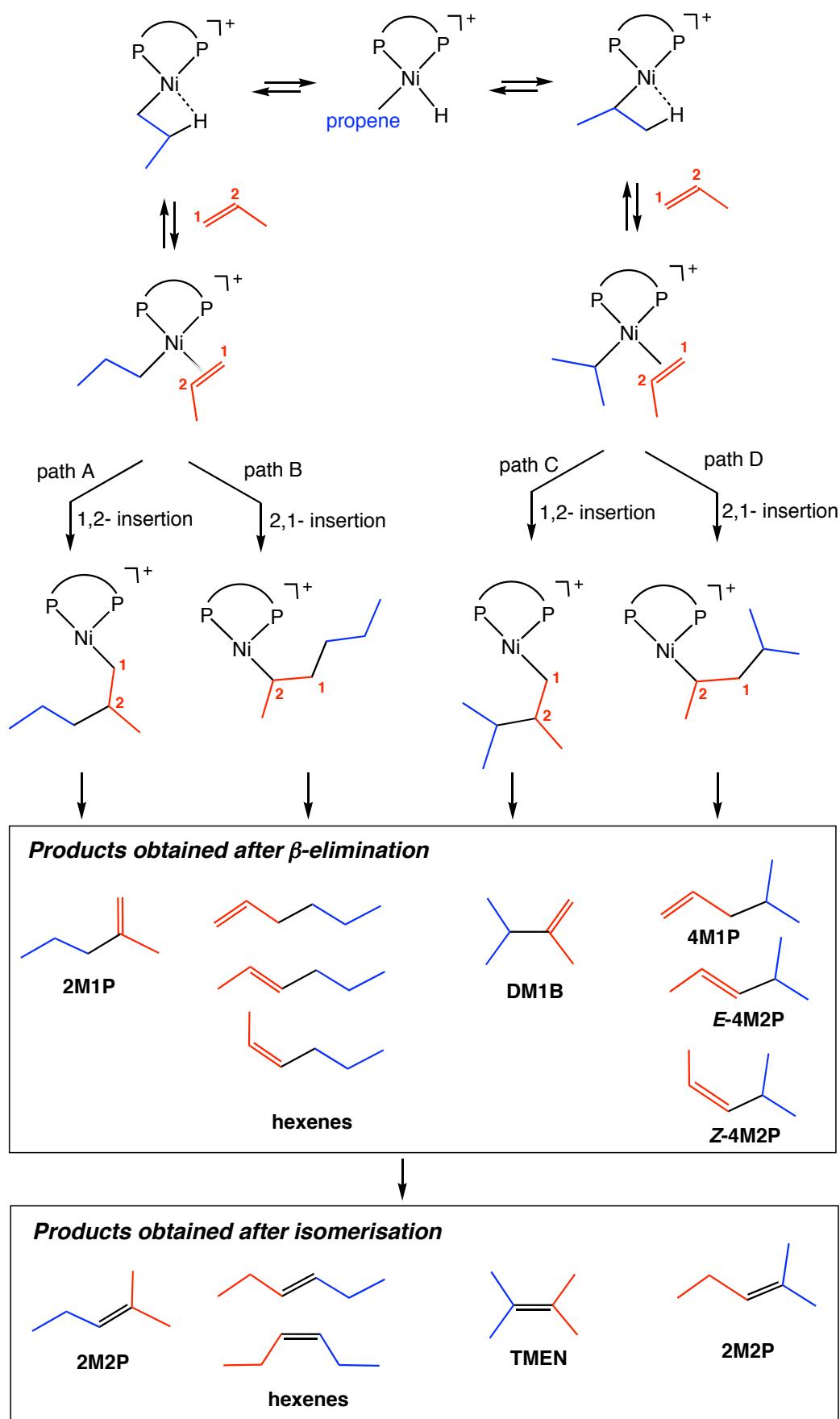
<sup>a</sup>PhCl, P(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) = 5 Bar, MAO 400 equiv./ Ni, yield determined by GC calibrated on heptane; <sup>b</sup>mol of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> converted.(mol of Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>; <sup>c</sup>4M1P: 4-methyl-1-pentene, 4M2P: 4-methyl-2-pentene, 2M1P: 2-methyl-1-pentene, 2M2P: 2-methyl-2-pentene, hex: hexenes, TMEN: 2,3-dimethyl-2-butene; <sup>d</sup>toluene; <sup>e</sup>using 0.848 μmol Ni and 400 equiv./Ni, PhCl 50 mL.

### 2.3. Product distribution.

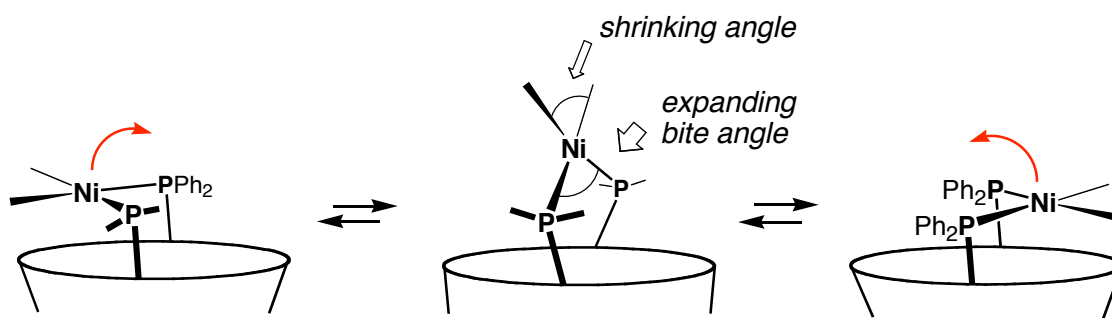
The primary products as well as all isomerisation products that were formed during propene dimerization are shown in **Scheme 2**, together with the possible pathways producing them.<sup>[15]</sup> The product distributions are shown in the **Tables 2** and **3**. Both catalysts gave high methylpentene (MP) selectivities, this feature being slightly more pronounced at lower nickel concentrations. For example, with catalyst **2** (P = 5 bar), MP selectivities higher than 95% were reached using a catalyst concentration of 0.09  $\mu\text{mol}/50$  mL PhCl (**Table 3**, entries 8-10), vs. 85% at a nickel concentration of 4.5  $\mu\text{mol}/30$  mL (**Table 3**, entry 1). As expected, higher temperatures favor isomerisation of the pentenes formed as primary products. This is best seen on examining the variation of the proportion of the 4M1P (**Table 3**, entries 1-5). Isomerisation also increases when raising the propene pressure. This is probably due to the exothermic nature of the reaction, so that with high reaction rates, the temperature of the reaction medium increases. Interestingly, we found that with complex **1** the proportion of 4M1P, which is an  $\alpha$ -olefin, may reach ca. 30% (**Table 2**, entry 8), provided the temperature of the reaction medium was maintained below 30°C. Under similar conditions  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**4**) gave only 18% 4M1P (**Table 4**, entry 4). The rather high proportion of 4M1P could arise from a steric effect in the alkyl-Ni intermediate obtained according to path D (**Scheme 2**). Molecular models indicate that there should be steric repulsions between the calixarene backbone and the Ni-C<sub>6</sub> chain leading to preferential  $\beta$ -elimination at the  $\beta$ -CH<sub>3</sub> rather than the sec-butyl group.

The results presented above show that the catalytic systems based on **1** and **2** efficiently catalyse the dimerization of propene. The observed activities are 2-3 times higher than those obtained with other arylphosphines and approach those of the most active Ni-phosphine precatalyst known,  $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]$  (**5**). The superiority of the present catalysts over the  $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2]/\text{MAO}$  system is their considerable higher C<sub>6</sub>-selectivity, which reaches 80-97%. The remarkable activity of the two catalysts is consistent with the observations already made in ethylene dimerisation.<sup>[6]</sup> The origin of the efficiency has already been discussed in our previous work and its rationalisation relies on the hypothesis that in the active species the nickel atom moves from one side of the calixarene axis to the other (**Scheme 3**). Note, from studies carried out with the diamagnetic complex  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\bullet\text{L}^4]^+$ , it was inferred that, at 15°C, the frequency of the fanning motion is ca. 70 Hz.





**Scheme 2.** Nickel-catalyzed propene dimerization. Organometallic intermediates and products.



**Scheme 3.** Proposed dynamics of the Ni-calixarene complexes

As shown by molecular mechanics calculations, during this motion the P-M-P bite angle increases, reaching a maximum value when the metal crosses the calixarene axis. While the angle between the two Ni-P bonds increases, that between the other two bonds shrinks. In other terms, the two reaction partners of the  $[\text{Ni}(\text{diphos})(\text{propyl})(\text{propene})]^+$  intermediate come closer together, hence favoring the insertion step.

### 3. Conclusion.

Overall the present work demonstrates that in catalytic propene dimerization, sensitive basic monophosphines may efficiently be replaced by robust bis(triarylphosphines) built on a calixarene backbone. It also constitutes a further confirmation<sup>[16-20]</sup> that chelate complexes containing diphosphines with unusual bite angles may effectively modify the outcome of C-C bond forming reactions. Further work is aimed at optimizing the systems described in this study. In this respect, we will focus on variants of **1** and **2** having bulky substituents tethered at the lower rim that may induce larger bite angles.

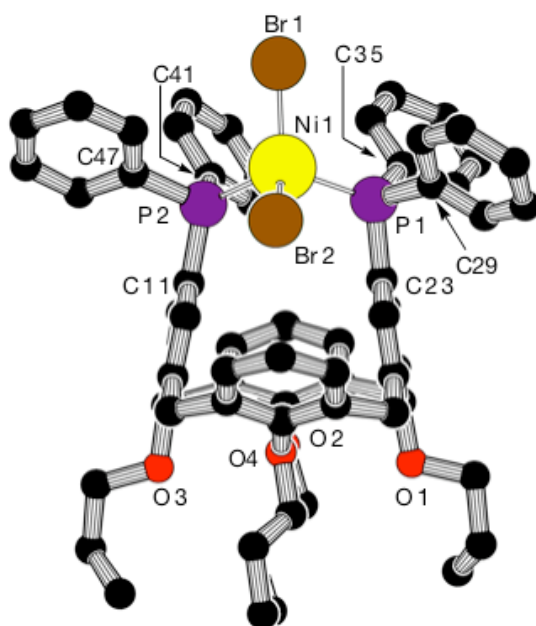
## 4. Experimental Section.

### 4.1. General procedures.

All reactions involving nickel complexes were performed under dry argon. Solvents were dried by conventional methods and distilled immediately prior to use. 5,17-Bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene (**L**<sup>1</sup>),<sup>[21]</sup> 5,17-dibromo-11,23-bis(diphenylphosphino)-25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene (**L**<sup>4</sup>),<sup>[21]</sup> **1**,<sup>[6]</sup> **2**,<sup>[6]</sup> [NiBr<sub>2</sub>(dppe)] (**3**),<sup>[22]</sup> [NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**),<sup>[12]</sup> and [NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**)<sup>[23]</sup> were prepared according to methods reported in the literature. Gas chromatographic analyses were performed on a VARIAN 3900 gas chromatograph using a WCOT Fused Silica Column (25 m, 0.32 mm inside diameter, 0.25 mm film thickness). MAO 10-wt% (Aldrich) was used as a white powder which was obtained after evaporation of the solvent (60 °C, 3 h). This treatment reduces the amount of residual trimethylaluminium to ca. 3%. The resulting solid residue was dried during 3 h at 60°C under vacuum.

### 4.2. General procedure for propene dimerization.

A 200 mL Büchi glass autoclave was heated at 100 °C under vacuum for 2 h, cooled to room temperature and backfilled with propene. A solution of the precatalyst in a given solvent (20 mL) was introduced into the autoclave via a syringe under low propene pressure and stirred for 15 min. The reactor was vented, upon which a solution of MAO in the same solvent was added (see **Tables 2-4** for details). The reactor was then pressurised. At the end of the run, the autoclave was cooled down to 5 °C and depressurised over 1h. At this stage, only propene was evolved. 1 mL of heptane as internal standard was added and a sample of the reaction mixture was taken for GC analysis. The following GC conditions were applied: injector temperature: 250 °C; detector temperature: 275 °C; oven temperature program: 40 °C/10 min, 10°C/min ramp, 220 °C/5 min, 15 °C/min ramp, 250 °C/5 min. Retention times for the dimers are as follows: 4-methyl-1pentene (4M1P), 1.65 min.; 4-methyl-2-pentene (4M2P), 1.72 min.; 2-methyl-1pentene (2M1P), 1.81 min.; 1-hexene, 1.82 min.; 2-methyl-2-pentene (2M2P), 1.91 min.; hexene isomers, 1.95 min.; 2,3-dimethyl-2-butene (TMEN), 2.04 min.. Peak identification was made with GC-MS.

4.3. X-ray crystallographic data of **1**.

Crystal of **1** suitable for diffraction study were obtained by slow diffusion of heptane into an chloroform solution of the compound. Data were collected on a NONIUS Kappa CCD (graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation 0.71073 Å). The structure was solved with SIR-97<sup>[24]</sup> which reveals the non hydrogen atoms of the molecule. After anisotropic refinement, many hydrogen atoms may be found with a Fourier Difference. The whole structure was refined with SHELXL-97<sup>[25]</sup> by the full-matrix least-square techniques (use of  $F^2$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\beta_{ij}$  for Br, P, Ni, C and O atoms,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  in riding mode for H atoms; 659 variables and 8211 observations with  $I > 2.0\sigma(I)$ ; calc  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.06P)^2 + 107P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ). **Figure 1** was drawn using PLATON.<sup>[26]</sup> A summary of crystallographic data is given in **tables 5** et **6**.

**Table 5.** Crystallographic data for compound 1.

<b>Crystal data</b>	
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>66</sub> Br <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	1179.64
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub> /c
Temperature	130 K
Unit cell dimensions	
a	19.2276(4) Å
b	15.5620(4) Å
c	19.7108(5) Å
α	90°
β	104.362(1)°
γ	90°
V	5713.5(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
D(calculated)	1.371 Mg.m <sup>-3</sup>
F(000)	2440
μ	18.41 cm <sup>-1</sup>
<b>Data processing and reduction</b>	
θ range for data collection	2.83 to 25.00°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 22; 0 ≤ k ≤ 18; -23 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	10045
Reflections [I > 2σ(I)]	8211
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10045 / 0 / 659
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.198
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0946; wR2 = 0.2712
R indices (all data)	R1 = 0.1110; wR2 = 0.2804
Largest diff. Peak and hole	1.755 and -0.991 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 6.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for **1**.  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br1	0.39936(7)	0.27617(8)	0.75962(8)	0.0523(4)
Br2	0.29939(6)	0.09673(7)	0.86185(5)	0.0365(3)
Ni1	0.33928(7)	0.14555(8)	0.76625(7)	0.0303(4)
P1	0.41442(13)	0.03478(16)	0.74708(13)	0.0258(5)
P2	0.23598(14)	0.15143(16)	0.67549(13)	0.0280(6)
O1	0.2923(3)	-0.3202(4)	0.7128(4)	0.0296(15)
O2	0.1629(4)	-0.2036(5)	0.7579(4)	0.0381(17)
O3	0.0280(4)	-0.1422(5)	0.6333(4)	0.0359(17)
O4	0.1718(4)	-0.2163(4)	0.5901(3)	0.0296(15)
C1	0.3261(5)	-0.1926(6)	0.7823(5)	0.028(2)
C2	0.3031(6)	-0.2314(7)	0.8439(5)	0.034(2)
C3	0.2482(6)	-0.1748(6)	0.8653(5)	0.031(2)
C4	0.2655(6)	-0.1279(7)	0.9287(6)	0.039(3)
C5	0.2194(7)	-0.0666(8)	0.9424(6)	0.044(3)
C6	0.1556(6)	-0.0480(7)	0.8921(6)	0.038(3)
C7	0.1379(6)	-0.0913(7)	0.8305(5)	0.033(2)
C8	0.0740(5)	-0.0677(7)	0.7710(6)	0.035(2)
C9	0.0981(5)	-0.0339(6)	0.7079(5)	0.030(2)
C10	0.1476(5)	0.0309(7)	0.7161(5)	0.031(2)
C11	0.1726(5)	0.0638(6)	0.6605(5)	0.029(2)
C12	0.1467(5)	0.0252(6)	0.5949(5)	0.028(2)
C13	0.0977(5)	-0.0436(6)	0.5850(5)	0.029(2)
C14	0.0826(5)	-0.0908(6)	0.5150(5)	0.032(2)
C15	0.1518(6)	-0.1130(6)	0.4972(5)	0.031(2)
C16	0.1785(7)	-0.0709(7)	0.4473(6)	0.045(3)
C17	0.2475(7)	-0.0862(8)	0.4391(6)	0.045(3)
C18	0.2918(6)	-0.1432(7)	0.4844(5)	0.033(2)
C19	0.2687(5)	-0.1874(6)	0.5353(5)	0.028(2)
C20	0.3183(6)	-0.2413(6)	0.5893(5)	0.031(2)
C21	0.3335(5)	-0.1981(6)	0.6614(5)	0.026(2)
C22	0.3600(5)	-0.1150(6)	0.6683(5)	0.027(2)
C23	0.3734(5)	-0.0711(6)	0.7325(5)	0.026(2)
C24	0.3531(5)	-0.1109(6)	0.7877(5)	0.026(2)
C25	0.3174(5)	-0.2370(6)	0.7187(5)	0.027(2)
C26	0.1975(5)	-0.1740(6)	0.5390(5)	0.029(2)
C27	0.0744(5)	-0.0724(6)	0.6410(6)	0.031(2)
C28	0.1829(5)	-0.1597(7)	0.8196(5)	0.028(2)
C29	0.4839(5)	0.0190(7)	0.8296(5)	0.029(2)
C30	0.4999(6)	0.0867(7)	0.8781(6)	0.037(2)
C31	0.5455(6)	0.0755(8)	0.9409(6)	0.046(3)
C32	0.5804(6)	-0.0038(9)	0.9585(6)	0.050(3)
C33	0.5657(6)	-0.0699(8)	0.9105(6)	0.046(3)
C34	0.5180(6)	-0.0581(7)	0.8464(6)	0.037(2)
C35	0.4644(5)	0.0471(7)	0.6791(5)	0.030(2)
C36	0.5058(5)	-0.0196(8)	0.6650(6)	0.037(2)
C37	0.5434(7)	-0.0106(9)	0.6127(6)	0.049(3)
C38	0.5390(7)	0.0628(11)	0.5756(6)	0.057(4)
C39	0.4963(7)	0.1326(10)	0.5907(6)	0.054(3)
C40	0.4607(6)	0.1239(7)	0.6416(5)	0.036(2)
C41	0.2599(5)	0.1704(6)	0.5932(5)	0.030(2)
C42	0.2587(6)	0.2533(7)	0.5654(6)	0.037(3)
C43	0.2817(7)	0.2699(8)	0.5072(6)	0.042(3)

---

C44	0.3084(7)	0.2032(9)	0.4735(6)	0.047(3)
C45	0.3113(6)	0.1219(8)	0.5008(6)	0.042(3)
C46	0.2889(6)	0.1054(7)	0.5596(5)	0.034(2)
C47	0.1830(6)	0.2442(7)	0.6873(6)	0.036(3)
C48	0.2074(7)	0.3023(8)	0.7397(8)	0.055(3)
C49	0.1667(7)	0.3743(9)	0.7459(9)	0.059(4)
C50	0.1013(9)	0.3879(9)	0.6972(10)	0.071(5)
C51	0.0764(8)	0.3305(10)	0.6477(8)	0.064(4)
C52	0.1149(8)	0.2566(9)	0.6405(8)	0.056(3)
C53	0.3481(6)	-0.3831(7)	0.7324(7)	0.042(3)
C54	0.3134(7)	-0.4723(7)	0.7249(7)	0.048(3)
C55	0.2732(7)	-0.4954(8)	0.6514(7)	0.050(3)
C56	0.1540(7)	-0.3041(7)	0.5776(7)	0.043(3)
C57	0.0769(8)	-0.3186(10)	0.5467(9)	0.068(4)
C58	0.0572(8)	-0.4140(9)	0.5467(10)	0.074(5)
C59	-0.0466(6)	-0.1190(8)	0.6081(7)	0.044(3)
C60	-0.0917(6)	-0.1965(8)	0.5828(8)	0.053(3)
C61	-0.0893(8)	-0.2684(10)	0.6313(9)	0.069(4)
C62	0.1348(9)	-0.2871(9)	0.7636(9)	0.066(4)
C63	0.0761(9)	-0.2950(10)	0.7972(10)	0.080(5)
C64	0.0446(10)	-0.3849(10)	0.7878(10)	0.093(6)

---

## 5. References.

- [1] S. Muthukumar Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 353.
- [2] D. Commereuc, Y. Chauvin, G. Léger, J. Gaillard, *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1982**, 37, 639.
- [3] M. E. Bluhm, C. Folli, D. Pufky, M. Kröger, O. Walter, M. Döring, *Organometallics* **2005**, 24, 4139.
- [4] M. Itagaki, G. Suzukamo, K. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 79.
- [5] B. Bogdanovic, B. Spliethoff, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 622.
- [6] M. Lejeune, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, F. Perruch, P. J. Lutz, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5354.
- [7] D. Sémeril, M. Lejeune, C. Jeunesse, D. Matt, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2005**, 239, 257.
- [8] G. G. Eberhardt, U.S. Patent 3 482 001 (1969); CA, **72**, 42720 (1970).
- [9] T. Hata, K. Takahashi, A. Miyake, Japanese Patent 7 222 807 (1972); CA, **77**, 87812 (1972).
- [10] H. E. Dunn, U.S. Patent 3 636 128 (1972); CA, 76, 71985 (1972).
- [11] K. J. Cavell, A. F. Masters, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1129.
- [12] J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1473.
- [13] E. Dahan, S. E. Biali, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7269.
- [14] V. Böhmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 34, 713.

- 
- [15] S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
- [16] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt, W. Keim, *Chem. Comm.* **1995**, 2177.
- [17] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 155.
- [18] P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895.
- [19] J. N. L. Dennett, A. L. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, J. S. Fleming, C. E. Lloyd-Jones, G. Orpen, P. G. Pringle, D. F. Wass, *Organometallics* **2004**, *23*, 6077.
- [20] I. Albers, E. Álvarez, M. Camalli, J. Cámpora, C. M. Maya, P. Palma, L. J. Sánchez, E. Passaglia, *J. Organometal. Chem.* **2004**, 689, 833.
- [21] M. Lejeune, C. Jeunesse, D. Matt, N. Kyritsakas, R. Welter, J.-P. Kintzinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1642.
- [22] C. A. McAuliffe, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1969**, 904.
- [23] P. Stone, D. Zvi, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 434.
- [24] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single crystal data.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [26] PLATON, *A multipurpose Crystallographic Tool, version 1999*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.



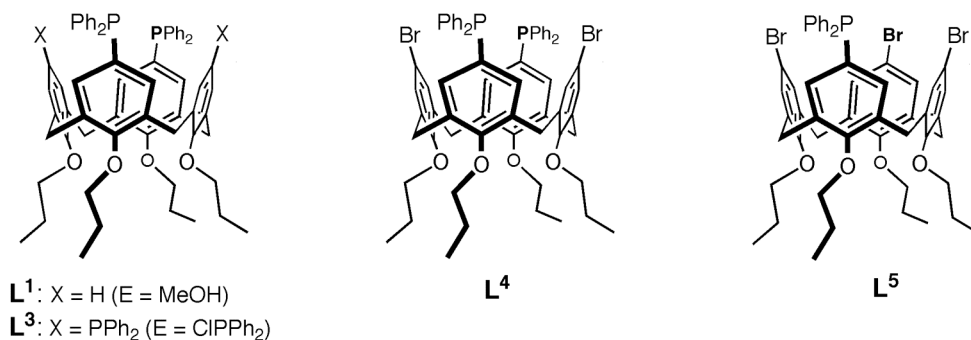
# Conclusion générale et perspectives



## Conclusion générale et perspectives.

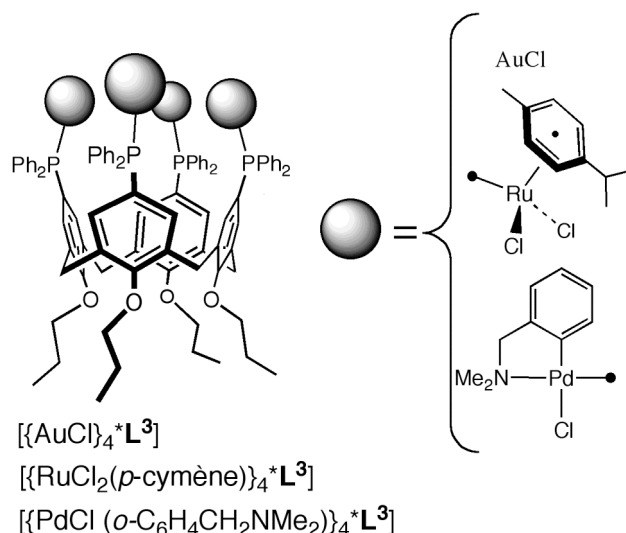
Dans cette thèse nous décrivons la synthèse et les propriétés complexantes d'un ensemble de calix[4]arènes coniques dont le bord supérieur a été substitué par des unités phosphanyles. Leurs propriétés catalytiques ont été évaluées en oligomérisation et polymérisation d'oléfines.

La première partie du travail est consacrée à la mise au point de méthodes efficaces de phosphination du bord supérieur de calix[4]arènes à partir de dérivés bromés. Ainsi, la synthèse de la diphosphine **L**<sup>4</sup> a pu être réalisée en deux étapes: a) échange Li-halogène à basse température; b) phosphination avec la chloro-diphénylphosphine. Le produit de monophosphination **L**<sup>5</sup> est obtenu selon le même principe en remplaçant le *n*-BuLi par du *n*-BuLi. La mode opératoire conduisant à **L**<sup>4</sup> ne peut être étendu à la synthèse de la tétraphosphine **L**<sup>3</sup>, la formation d'un tétra-anion étant impossible pour des raisons électrostatiques. Cependant, on peut réitérer la séquence "échange Br-Li/réaction avec PPh<sub>2</sub>Cl" à partir du ligand **L**<sup>4</sup>, formé *in situ*, et ainsi obtenir la tétraphosphine **L**<sup>3</sup>. Si la dilithiation de **L**<sup>4</sup> est suivie d'un traitement avec MeOH, on forme la diphosphine **L**<sup>1</sup>. Les phosphines synthétisées sont thermiquement robustes et peuvent être assimilées à des (tris-aryle)-phosphines, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour des applications catalytiques.

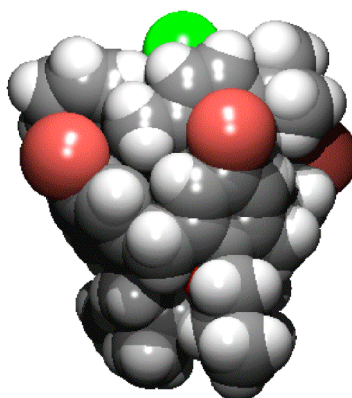


Dans la seconde partie de cette thèse, nous décrivons les propriétés complexantes des phosphines obtenus vis-à-vis de métaux de transition de la droite du tableau périodique.

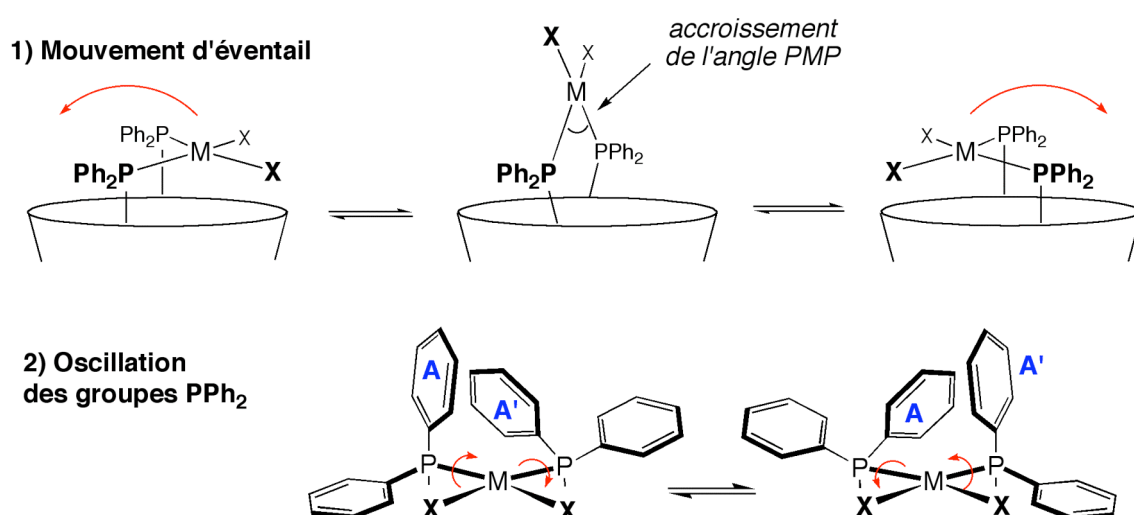
La tétraphosphine **L**<sup>3</sup> forme facilement des complexes tétranucléaires, par exemple [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cymène)]<sub>4</sub>•**L**<sup>3</sup>, [AuCl]<sub>4</sub>•**L**<sup>3</sup> et [PdCl(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)]<sub>4</sub>•**L**<sup>3</sup>. Dans ces complexes, le calixarène peut être assimilé à une petite surface sur laquelle sont gréffés quatre centres métalliques rapprochés.



La monophosphine  $\text{L}^5$  se comporte, dans certains cas, en ligand hémisphérique; autrement dit, elle est capable d'encapsuler partiellement l'entité métallo-organique complexée par le phosphore. Ainsi, la réaction de  $\text{L}^5$  avec  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymène})]_2$  conduit au complexe monophosphine  $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cymène}) \cdot \text{L}^5]$  où l'unité "Ru( $\textit{p}\text{-cymène}$ )" est piégée à l'intérieur de la cavité du calixarène. Ce piégeage résulte vraisemblablement d'une pré-orientation de la paire libre du phosphore vers l'axe du calixarène. Les atomes de brome portés par les noyaux phénoliques adjacents au noyau phosphoré empêchent, quant à eux, l'unité Ru( $\textit{p}\text{-cymène}$ ) de sortir du panier.



Les propriétés complexantes des diphosphines  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  ont également été étudiées. Leur pouvoir chélatant a été mis en évidence par la formation facile de métallo-macrocycles à 14 chaînons par complexation. Ce comportement traduit le haut degré de pré-organisation du podand lors de la complexation d'entités  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni} \dots$ ;  $\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{Cp}, \text{allyl}^+$ ). Les complexes chélatés dans lesquels les atomes de phosphore sont *cis*-coordinés présentent une double dynamique moléculaire en solution.



Le premier mouvement est un battement rapide du plan métallique de part et d'autre de l'axe du calixarène. Il est lié à la respiration du cœur calixarénique qui tend à rapprocher puis écarter les groupements phénoxy qui se font face. Au cours de ce mouvement périodique, l'angle PMP subit une variation d'amplitude substantielle d'environ 20°. La seconde dynamique correspond à l'oscillation de chacun des groupes PPh<sub>2</sub> autour de la liaison P-M correspondante. Ce mouvement résulte probablement d'une répulsion stérique entre les noyaux PPh endo-orientés, A et A', qui se disputent, à tour de rôle, l'occupation de l'entrée de la cavité.

Les complexes [NiBr<sub>2</sub>•L<sup>1</sup>] et [NiBr<sub>2</sub>•L<sup>4</sup>] se sont avérés extrêmement performants en oligomérisation et polymérisation d'oléfines.

Ainsi, les complexes [NiBr<sub>2</sub>•L<sup>1</sup>] et [NiBr<sub>2</sub>•L<sup>4</sup>] catalysent, après activation par du méthylaluminoaxane, la dimérisation de l'éthylène en formant à plus de 90% du butène. Les activités observées sont supérieures à  $10^6 \text{ mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ , atteignant ainsi celles obtenues pour le meilleur système catalytique connu qui fonctionne avec une phosphine beaucoup plus basique, PCy<sub>3</sub>. On comprend aisément l'intérêt qu'il y aurait à remplacer cette dernière par une phosphine aussi stable vis-à-vis de l'oxydation que L<sup>1</sup> ou L<sup>4</sup>. Les complexes [NiBr<sub>2</sub>•L<sup>1</sup>] et [NiBr<sub>2</sub>•L<sup>4</sup>] sont également très performants en dimérisation du propylène. Dans ce cas, les fréquences de rotation peuvent dépasser  $2.5 \times 10^6 \text{ mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ , activités qui sont 3-4 fois plus importantes que celles des complexes d'aryle-phosphines [NiBr<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)] et [NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Là encore on atteint les performances de [NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/MAO. A noter que ces systèmes conduisent à une sélectivité en dimères comprise entre 80% et 97%. Les dimères formés sont en majorité des méthylpentènes.

Enfin, le complexe  $[\text{NiBr}_2 \cdot \text{L}^4]$  catalyse également la polymérisation du norbornène par un mécanisme de type Ziegler-Natta (par addition). Il est environ 7-8 plus actif que le complexe  $[\text{NiBr}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ , les activités étant de l'ordre de  $2.5 \times 10^6 \text{ mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ . L'utilisation du complexe en faible concentration permet de produire un polynorbornène plus structuré, mais nous n'avons pas, pour l'instant, d'explications rationnelles pour décrire ce phénomène.

Les fortes activités observées pour ces trois réactions résultent probablement des variations géométriques des chélateurs employés. En effet, l'oscillation du plan métallique autour de l'axe  $\text{P} \bullet \bullet \bullet \text{P}$  provoque une modification permanente de l'angle de chélation  $\text{P-M-P}$  dont le maximum est atteint lorsque le métal croise l'axe du calixarène. L'augmentation de l'angle entre les deux liaisons  $\text{P-Ni}$  est vraisemblablement accompagnée d'une diminution de l'angle formé entre les deux autres liaisons, ce qui conduit à un abaissement de l'énergie de l'état de transition de l'étape de couplage (passage de l'intermédiaire  $[\text{L}^n\text{Ni}(\text{ethyl})(\text{éthylène})]^+$  à  $[\text{L}^n\text{Ni}(\text{butyl})(\text{solv.})]^+$ ). Signalons ici qu'un comportement similaire a également été observé au laboratoire lors de l'utilisation des phosphines  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^4$  dans d'autres réactions de couplages, notamment de type Suzuki et Kumada-Corriu (non décrit dans cette thèse).

Une extension possible de ce travail pourrait consister à synthétiser des variantes des complexes  $[\text{NiBr}_2 \cdot \text{L}^n]$ , capables non plus de dimériser l'éthylène (ou le propylène), mais de le polymériser. Cette propriété pourra facilement être conférée au catalyseur en introduisant des substituants plus volumineux sur les deux atomes de phosphore. La découverte de catalyseurs de polymérisation fonctionnant de manière efficace avec les métaux de la droite du tableau périodique reste en effet un défi important pour les années à venir.

