

BASICITÉ DU TRIMÉTHYLPHOSPHITE LIBRE OU COORDINÉ VIS À VIS DU TRIFLUORURE DE BORE

BERNARD DEMERSEMAN, GILLES BOUQUET ET MICHAËL BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, École Nationale Supérieure de Chimie, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris 5e (France)

(Reçu le 23 juillet 1971)

SUMMARY

Isomerization of free trimethyl phosphite takes place, giving methyl dimethyl phosphonate, when it allowed to react with boron trifluoride as a catalyst. BF_3 reacts with coordinated $\text{P}(\text{OMe})_3$ by an exchange reaction F/OMe , forming complexes with ligands $\text{PF}(\text{OMe})_2$ and $\text{PF}_2(\text{OMe})$.

RÉSUMÉ

Le triméthylphosphite libre, mis en présence de BF_3 , s'isomérisé en diméthylphosphonate de méthyle. BF_3 réagit sur le triméthylphosphite coordiné selon une réaction d'échange fluor/oxyméthyle, permettant d'accéder aux complexes renfermant les ligands $\text{PF}(\text{OMe})_2$ et $\text{PF}_2(\text{OMe})$.

INTRODUCTION

Le trichlorure de bore BCl_3 réagit sur les trialkyl- et triaryl-phosphites¹ par un échange Cl/OR , suggérant que le site basique actif des phosphites vis à vis de l'acide BCl_3 est l'atome d'oxygène des groupes OR et non le phosphore¹. L'étude de l'action de BF_3 sur le triméthylphosphite $\text{P}(\text{OMe})_3$ libre ou coordiné dans les dérivés de substitution des métaux carbonyle apporte un argument supplémentaire en faveur de l'attaque du bore par l'oxygène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les dérivés carbonylés $\text{M}(\text{CO})_{x-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$ ($\text{M}=\text{Fe}$: $x=5$, $n=1,2$; et $\text{M}=\text{Ni}$: $x=4$, $n=1,2,3,4$) réagissent avec BF_3 gazeux, à la température ordinaire; ces réactions liquide-gaz ou solide-gaz nécessitent un appareillage particulier entièrement en verre.

Le dérivé carbonylé est placé dans un tube calibré. Le gaz BF_3 est stocké dans une jauge graduée d'un volume de 400 ml reliée à un réservoir rempli de mercure. La pression de BF_3 au-dessus du dérivé carbonylé est maintenue à une atmosphère. La mesure du volume de BF_3 absorbé, par simple lecture sur la jauge graduée, permet de

connaître à chaque instant la composition du milieu réactionnel. Grâce à un jeu de rodages et de robinets, le tube calibré peut être séparé du reste de l'appareil pour prendre place dans le spectrographe Raman. Il est ainsi possible de suivre, par spectroscopie, l'évolution du système réactionnel, sans que celui-ci soit altéré par exposition à l'air, auquel il peut être très sensible.

Les milieux réactionnels sont étudiés par spectroscopie Raman dans le cas du dérivé disubstitué du fer, par spectroscopie IR dans le cas du dérivé monosubstitué du nickel carbonyle [voir ci-dessous (c)]. Le domaine étudié est celui des fréquences de vibration C-O (2000 cm^{-1}).

La préparation des dérivés de substitution du fer pentacarbonyle, par $\text{P}(\text{OMe})_3$, se fait à partir du métal carbonyle et du ligand substituant, selon les méthodes décrites dans la littérature^{2,3}. Le fer carbonyle et le nickel carbonyle utilisés sont des produits B.A.S.F.

RÉSULTATS

(a). Volumétrie

Les cristaux incolores de $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ disparaissent pour laisser place à un liquide orange. Le milieu réactionnel est totalement liquide lorsque sa composition correspond à l'absorption de deux moles de BF_3 par mole de dérivé carbonylé. L'absorption s'arrête lorsque 4 moles de BF_3 ont réagi avec une mole de dérivé carbonylé.

Le dérivé monosubstitué du fer carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]$ réagit aussi avec BF_3 . L'absorption maximale correspond à deux moles de BF_3 par mole de complexe, et, par conséquent, par ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$.

Le comportement du complexe $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ vis à vis de BF_3 est analogue : les cristaux incolores de $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ réagissent dès qu'ils sont mis au contact de BF_3 gazeux, pour donner un liquide orange. L'absorption s'arrête encore lorsque deux moles de BF_3 ont réagi avec chaque ligand, c'est-à-dire 8 moles de BF_3 par mole de complexe.

Le dérivé monosubstitué $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]$, liquide à la température ordinaire, réagit de même, absorbant 2 moles de BF_3 par mole de complexe : l'absorption de la première mole se fait en quelques heures ; celle de la deuxième demande plus d'une semaine.

Le comportement des dérivés di- et tri-substitués du nickel carbonyle est analogue et n'apporte pas d'informations supplémentaires : dans chaque cas il y a absorption de 2 moles de BF_3 par mole de ligand dans le complexe.

(b). Distillation sous vide

La distillation sous vide, à la température ordinaire, du milieu réactionnel $\text{NiL}_4/8\text{ BF}_3$ fournit un distillat solide, incolore, fondant à 41° et identifié comme étant BF_2OMe . Celle du milieu réactionnel $\text{NiL}_4/4\text{ BF}_3$ fournit un distillat liquide composé de 65% de BF_2OMe et 35% de $\text{BF}(\text{OMe})_2$. On obtient des résultats analogues en partant des autres dérivés carbonylés cités précédemment.

(c). Résultats spectroscopiques

Les milieux réactionnels résultant de l'action de BF_3 sur $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$

sont très sensibles à l'air. De ce fait, seule une étude spectroscopique Raman est possible. Cette étude montre une augmentation de la fréquence moyenne ν_m des vibrations des ligands CO d'une dizaine de cm^{-1} par mole de BF_3 absorbé pour une mole de complexe.

Les milieux réactionnels résultant de l'action de BF_3 sur $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]$ sont moins sensibles à l'air que les précédents et peuvent être étudiés, pour cette raison, par spectroscopie IR. Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

TABLEAU 1
SPECTRES RAMAN [$\nu(\text{C}-\text{O})$ en cm^{-1}] DES $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2 \cdot m\text{BF}_3$

$m=0$ L = P(OMe) ₃	$m=2$ L = PF(OMe) ₂	$m=4$ L = PF ₂ (OMe)	
1995	2020	2045	A' ₁
1920}	1935	1965	E'
1900}			

TABLEAU 2
SPECTRES IR [$\nu(\text{C}-\text{O})$ en cm^{-1}] DES $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L} \cdot m\text{BF}_3$

$m=0$ L = P(OMe) ₃	$m=1$ L = PF(OMe) ₂		$m=2$ L = PF ₂ (OMe)		$m=0$ L = PF ₃	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.		
2079	2089	2089	2099	2099	2109	A ₁
{2010	{2022	2025	{2035	2033	2047	E
{2003	{2018	2014	{2032			

INTERPRÉTATION

(a). Action de BF_3 sur $\text{P}(\text{OMe})_3$ coordiné

La volumétrie indique que chaque ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ réagit avec 2 moles de BF_3 . Le fait que cette règle soit observée pour $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ suggère une réaction entre BF_3 et le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$.

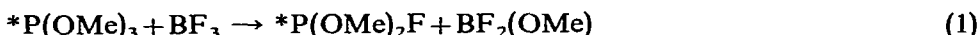
S'il apparaît ainsi que BF_3 réagit sur le ligand $^*\text{P}(\text{OMe})_3$ (* indique que le phosphore est coordiné), il existe au moins deux possibilités de réaction : soit une addition de BF_3 sur le ligand par établissement d'une liaison de coordination $\text{O} \rightarrow \text{B}$, soit un échange F/OMe, conduisant finalement au ligand $^*\text{PF}_2(\text{OMe})$, puisque 2 moles de BF_3 réagissent avec chaque ligand $^*\text{P}(\text{OMe})_3$, et au méthoxydifluorobore $\text{BF}_2(\text{OMe})$.

Les résultats de la distillation sous vide permettent de ne retenir que la deuxième hypothèse comme stade final de la réaction, puisqu'elle permet de caractériser $\text{BF}_2(\text{OMe})$. En outre, la distillation sous vide montre que $\text{BF}_2(\text{OMe})$ est lui-même susceptible de réaliser l'échange F/OMe.

Les résultats spectroscopiques confirment cette interprétation. Les spectres Raman des milieux réactionnels $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2 \cdot m\text{BF}_3$, qui n'ont pas été soumis à la distillation sous vide, montrent que la symétrie du complexe initial est conservée. Les fréquences IR des vibrations C-O observées pour $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{PF}(\text{OMe})_2]$ et $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{PF}_2(\text{OMe})]$ sont celles que l'on peut calculer par interpolation linéaire

entre les fréquences connues de $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]$ et $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{PF}_3]^2$. L'expérience a toujours montré, jusqu'à présent, que les fréquences C-O des composés intermédiaires de ce type sont en concordance avec celles qui sont obtenues par un tel calcul.

En conclusion, l'action de BF_3 sur les dérivés carbonylés utilisés est décrite par le système des deux réactions :



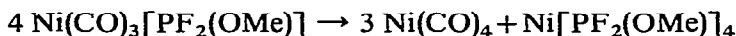
Pour un complexe carbonyle $\text{M}(\text{CO})_{x-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$, la réaction globale s'écrit :



et peut être décomposée en deux étapes (1) et (2). Expérimentalement la réaction (1) est plus rapide que la réaction (2).

L'action de BF_3 sur $\text{P}(\text{OMe})_3$ coordonné est donc analogue à celle de BCl_3 sur les trialkyl- et triaryl-phosphites¹ libres. En outre, cette étude montre qu'il n'y a pas d'interaction entre BF_3 et les ligands CO, alors que BF_3 se coordine aux ligands⁴ CN^- (isoélectronique de CO) dans $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Remarque : le complexe $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{PF}_2(\text{OMe})]$ se dismute selon la réaction :

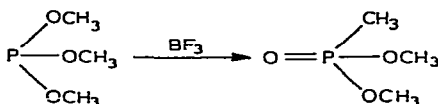


Le spectre Raman du milieu réactionnel $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L} \cdot 2 \text{BF}_3$ fraîchement préparé révèle, dans la région des fréquences C-O, un mélange de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et de $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{PF}_2(\text{OMe})]$. La distillation sous vide de ce milieu réactionnel fournit un distillat composé essentiellement de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et de $\text{BF}_2(\text{OMe})$.

(b). Action de BF_3 sur $\text{P}(\text{OMe})_3$ libre

Il ne semble pas que l'action de BF_3 sur $\text{P}(\text{OMe})_3$ libre soit connue. Aussi cette réaction a été également étudiée.

Mis en présence d'une petite quantité de BF_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ s'isomérisé complètement en diméthylphosphonate de méthyle, identifié par sa température d'ébullition élevée, 180° , alors que $\text{P}(\text{OMe})_3$ bout à 110° :



Cette réaction catalytique est fortement exothermique : le milieu réactionnel est porté à l'ébullition. Le catalyseur BF_3 peut être remplacé par $\text{BF}_2(\text{OMe})$.

Cette isomérisation catalytique avait déjà été réalisée au moyen d'un halogénure d'alkyle et est connue sous le nom de transposition de Michaëlis-Arbusow⁵.

Le phosphonate de méthyle absorbe BF_3 pour former le composé d'addition $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$, liquide à la température ordinaire et qui s'est révélé être également un catalyseur de la transposition phosphonique.

CONCLUSION

Il est vraisemblable que l'action de BF_3 sur les complexes-phosphite se fait par le canal des atomes d'oxygène, puisque la paire libre du phosphore est engagée dans une liaison avec l'atome du métal. Les produits de réaction sont analogues à ceux qui apparaissent dans la réaction $\text{BCl}_3 + \text{P}(\text{OR})_3$. Cette analogie renforce la suggestion de Gerrard et Lindsay¹ sur le mode d'action de BCl_3 .

Par ailleurs, la fluoration du triméthylphosphite, qui n'est possible que si $\text{P}(\text{OMe})_3$ est coordonné, peut éventuellement être utilisée en synthèse pour préparer des complexes renfermant les ligands $\text{PF}(\text{OMe})_2$ ou $\text{PF}_2(\text{OMe})$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. GERRARD ET M. LINDSAY, *Chem. Ind.*, (1960) 152.
- 2 M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1986.
- 3 A. RECKZIEGEL ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 341.
- 4 D. F. SHRIVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1405.
- 5 ARBUSOW, *Chem. Zentr.*, I (1906) 748, 1639.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)