

MUTAROTATION ET CINÉTIQUE D'ÉPIMERISATION
D'UN ATOME DE PHOSPHORE PENTACOVALENT.

Alain KLAEBE, Jean-François BRAZIER, Ferdinand MATHIS et Robert WOLF.

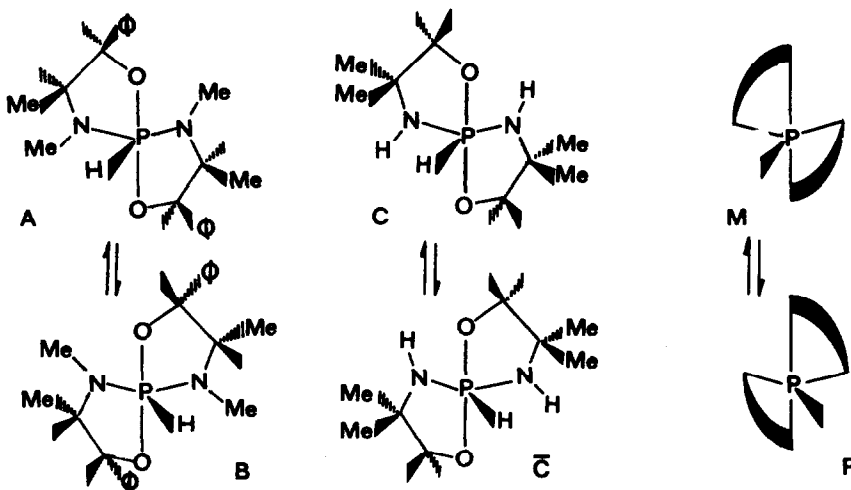
Equipe de recherche du C.N.R.S. n°82, Laboratoire de chimie-physique II
Université Paul SABATIER, 31077 TOULOUSE CEDEX.

(Received in France 11 September 1972; received in UK for publication 19 September 1972)

Jusqu'ici toutes les molécules phosphorées connues, contenant un atome de phosphore central pentacovalent, possèdent une géométrie bipyramide trigonale. Les structures aux rayons X des spirophosphoranes A et C- \bar{C} (mélange racémique), qui interviennent dans cette recherche, sont en accord avec cette règle (1).

De nombreuses observations suggèrent que ce type de molécule s'isomérisé intramoléculairement suivant des mécanismes clairement énoncés (2,3) sinon définitivement établis. L'étude cinétique de ces processus a suscité ces dernières années de nombreux travaux (4 à 11), essentiellement en résonance magnétique nucléaire dynamique. A notre connaissance, nous présentons sur ce thème la première étude utilisant le phénomène de mutarotation. L'emploi de la polarimétrie est maintenant possible, grâce à quelques résultats récents que nous résumons :

a) le diastéréoisomère A, préparé à partir de la (-)éphédrine, a été isolé énantiomériquement pur (12). Il s'agit du tétraméthyl-3,4,8,9 diphényl-2,7 dioxo-1,6 diaza-4,9 phospho-5 spiro [4,4]nonane-2R,3S,7R,8S,M. La configuration absolue du phosphore pentacovalent est désignée par l'intermédiaire de l'hélicité du squelette du spirophosphorane : A correspond à une hélice gauche, notée M, et B à une hélice droite, notée P.



b) en solution dans le benzène, A présente le phénomène de mutarotation (13). L'étude concomitante de la même solution en RMP montre l'apparition du diastéréoisomère B. La constante d'équilibre (B)/(A) à 30°C est de 46/54. La recristallisation lente d'une solution de A + B à l'équilibre, permet de retrouver A pur. Le passage de A vers B résulte formellement de la permutation de deux liaisons appartenant à une même symétrie (équatoriales ou axiales) : par exemple de la liaison P-H avec une liaison P-N. L'isomérisation correspond donc à une épimérisation de P^V.

Résultats et discussion : Les cinétiques d'épimérisation sont du premier ordre dans l'intervalle de température choisi. Nous avons vérifié la constance de cet ordre à l'aide du programme L.S.G. (15) qui nous a fourni des écarts-types de l'ordre de l'erreur de mesure en polarimétrie. L'utilisation d'une gamme de concentration de 1 à 10 n'apporte pas de déviation à ce premier ordre.

Le tableau I groupe les paramètres cinétiques apparents du processus, alors que le tableau II présente, pour la température de 30°C, les données correspondant à chacune des transformations A → B et B → A.

TABLEAU I

solvant	temp. °C	conc. gr/100ml.	t _{1/2} mn.	k _{app.} 10 ³ mn. ⁻¹	ΔG [‡] kcal.mole ⁻¹	ΔH [‡] kcal.mole ⁻¹	ΔS [‡] u.e.
C ₆ D ₆	30	10,24	279,5	2,48	23,7	22,8	-2,9
C ₆ H ₆	35	0,94	117,0	5,91	23,6	22,8	-2,5
C ₆ D ₆	40	8,83	80,1	8,65	23,8	22,8	-3,0
C ₆ H ₆	45	1,22	45,6	15,2	23,8	22,8	-3,1
C ₆ H ₆	50	1,07	18,4	37,5	23,6	22,8	-2,4

$$E_a = 23,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

TABLEAU II

	A → B	B → A
k _r 10 ³ mn. ⁻¹	1,14	1,34
t _{r1/2} mn.	607	517
ΔG [‡] kcal.mole ⁻¹	24,26	24,16

Constantes de vitesse et enthalpies libres d'activation réelles à 30°C.

L'examen des résultats numériques permet les commentaires suivants :

a) l'ordre 1 de ces réactions est compatible avec un mécanisme d'épimérisation procédant par flexibilité intramoléculaire : processus de Berry (2) ou "tourniquet" (3).

b) les valeurs trouvées pour l'enthalpie libre d'activation sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par RMN dynamique : 24,3 kcal.mole⁻¹ pour un composé spirophosphorane analogue racémique : C + \bar{C} (10) (16). Le mécanisme de Berry nous avait alors permis d'expliquer l'effacement de la non-équivalence magnétique des deux groupements méthyle exo et endo, lors du chauffage de C + \bar{C} . La proximité des valeurs de ΔG^\ddagger correspond selon nous à une identité des processus dans la transformation A \rightleftharpoons B et C \rightleftharpoons \bar{C} .

c) la faible valeur trouvée pour l'entropie d'activation est également compatible avec un mécanisme de pseudorotation : on peut raisonnablement penser que la variation des degrés de liberté entre le spirophosphorane de départ et l'état de transition doit être faible.

Partie expérimentale : Les cinétiques ont été suivies par polarimétrie (Polarimètre électronique digitalisé Perkin-Elmer 141 ; précision $\pm 0,002$ degré ; longueur d'onde 436 n.m.), la cellule d'expérience thermostatée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Le benzène et le benzène deutérié ont été utilisés comme solvants, le second lorsqu'on a effectué des mesures de constante d'équilibre en fin de réaction. Ces dernières se font sur le spectre de RMP, enregistré à 100 Mhz., sur le signal à champ faible du doublet P-H dont les constantes suivent :

$$\begin{aligned} {}^1J_{\text{P-H}} &= 771 \text{ Hz.} && \text{pour le diastéréoisomère isolé pur : A.} \\ \delta_{\text{H-P}} &= 7,34 \text{ ppm} \\ {}^1J_{\text{P-H}} &= 741 \text{ Hz.} && \text{pour l'autre diastéréoisomère.} \\ \delta_{\text{H-P}} &= 7,47 \text{ ppm} \end{aligned}$$

L'intégration des signaux a été faite par pesée sur des bandes amplifiées et étalées. Le calcul des constantes de vitesse a été effectué par la méthode classique (pente de la droite $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$) et également à l'aide du programme de calcul L.S.C. (15). Le calcul des constantes de vitesse réelle et des enthalpies libres réelles d'activation a été effectué selon (14).

Bibliographie et note

- (1) M.G. Newton et J.E. Collier, "Summer meeting of American crystallographic Association, 15-20 august 1971, Iowa state University".
- (2) R.S. Berry, J. chem. Phys. 32, 933, (1960).
- (3) P. Gillespie, P. Hoffman, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez et I. Ugi, Angew. chem., Internat. Edit., 10, 687, (1971).
- (4) G.M. Whitesides et H.L. Mitchel, J. am. chem. Soc., 91, 5384, (1969).
- (5) G.M. Whitesides et W.M. Buntig, J. am. chem. Soc., 89, 6801, (1967).
- (6) D. Gorenstein et F.H. Westheimer, J. am. chem. Soc., 92, 634, (1970).
- (7) D. Gorenstein, J. am. chem. Soc., 92, 644, (1970).
- (8) D. Hellwinkel, Chimia (Aarau), 22, 488, (1969).
- (9) D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire et J.B. Robert, Chem. commun., 43, (1969).

- (10) D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Org. Magn. Res.*, 3, 45, (1971).
- (11) J. Brocas, sous presse "Some formal properties of the kinetics of pentacoordinate stereoisomerizations"
- (12) J. Ferekh, J.F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 270 (C), 865, (1970).
- (13) J.F. Brazier, J. Ferekh, A. Munoz et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 272 (C), 1521, (1971).
- (14) J.C. Kendrew et E.A. Moelwyn-Hughes, *Proc. Roy. Soc.*, 176 A, 352, (1940).
- (15) DeLos F. DeTar dans "Computer programs for chemistry", vol. I, p.117, W.A. Benjamin, inc. Ed., (1968).
- (16) Pour rendre les résultats comparables, la valeur de l'enthalpie libre d'activation donnée dans la référence (10) a été recalculée avec un coefficient de transmission égal à 1, valeur que nous utilisons dans ce travail.