

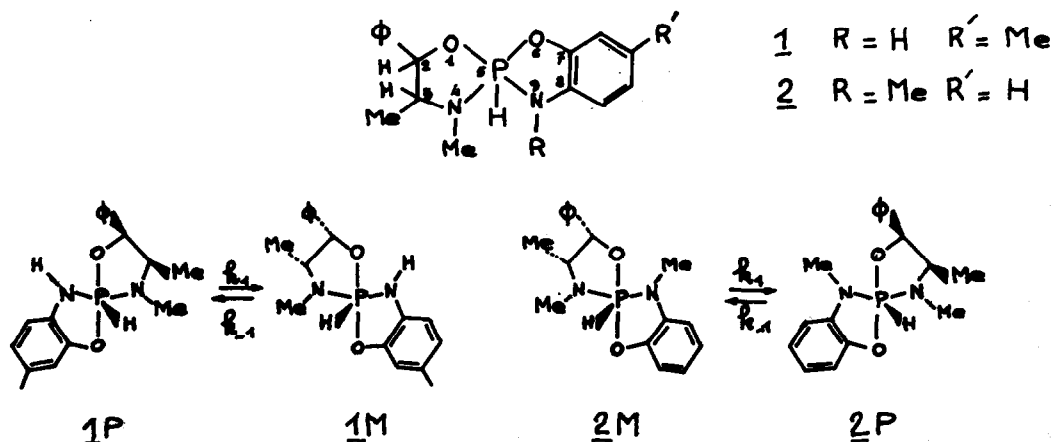
SPIROPHOSPHORANES OPTIQUEMENT ACTIFS VII:  
MUTAROTATION EN PENTACOORDINATION. INFORMATIONS APPORTEES PAR EFFET DE SOLVANT.

Alain KLAEBE, Antonio CACHAPUZ CARRELHAS, Jean-François BRAZIER, Marie-Rose MARRE 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 23 September 1974; received in UK for publication 7 October 1974)

La stéréomutation des spirophosphoranes a été établie et étudiée exclusivement par résonance magnétique nucléaire dynamique (1). La préparation dans cette série, de composés optiquement actifs, pour lesquels une des deux configurations absolues du phosphore est stabilisée à l'état cristallin, nous a permis d'aborder cette étude par un autre biais. En effet, la mise en solution de l'isomère isolé, conduit par épimérisation (changement d'hélicité) (2), à un équilibre entre deux diastéréoisomères. Une telle transformation peut être suivie par polarimétrie (mutarotation), ce qui rend possible une étude cinétique de "l'inversion" de l'édifice pentacoordiné (3). Nous présentons ici des résultats originaux concernant les cinétiques d'épimérisation de deux couples de spirophosphoranes nouveaux : 1 (M et P) et 2 (M et P) étudiés comparativement dans le benzène et quelques solvants basiques.



Ces composés ont été synthétisés en utilisant les ligands dérivés de l'orthoaminophénol de son dérivé N-méthylé associés à la (+) éphédrine (configuration absolue 2S,3R).

Les diastéréoisomères isolés (selon les règles établies en (2) et (4)), par transformation asymétrique de second ordre (5) sont 1P et 2M. Pour 1, les résultats cinétiques dans le benzène, la pyridine et d'autres solvants basiques, sont donnés dans les tableaux I et II.

On observe que les cinétiques d'épimérisation

- sont du premier ordre par rapport au soluté;
- sont ralenties en milieu basique pour 1, d'un facteur compris entre 1,48 et 3,58;
- sont caractérisées, pour 1 dans la pyridine, par des entropies d'activation

voisines de 0.

TABLEAU I

	$k_{app}^a$	$k_1^a$	$k_{-1}^a$	$\Delta G_1^{*b}$	$\Delta G_{-1}^{*b}$	$K_e^c$
$C_6H_6$	92,1 <sub>2</sub>	46,1 <sub>3</sub>	45,9 <sub>9</sub>	22,1 <sub>7</sub>	22,1 <sub>7</sub>	50/50
$C_5H_5N$	56,4 <sub>9</sub>	31,0 <sub>7</sub>	25,4 <sub>2</sub>	22,3 <sub>0</sub>	22,4 <sub>2</sub>	55/45

Constantes de vitesse:  $k$  et constantes d'équilibre:  $K_e$  à 303°K (30°C) pour 1 (1P  $\rightleftharpoons$  1M) dans le benzène et dans la pyridine.

$a = .10^{-3} \text{mn}^{-1}$  ;  $b = \text{Kcal mole}^{-1}$  ;  $c = (\text{1M})/(\text{1P}) \%$  molaire ;  $d = \text{u.e.} \pm 2$ .

Paramètres cinétiques moyens: dans  $C_6H_6$ :  $\Delta H_1^* = 20,6^b$ ;  $\Delta H_{-1}^* = 20,1^b$ ;  $\Delta S_1^* = -5,2^d$ ;  $\Delta S_{-1}^* = -6,7^d$ .  
dans  $C_5H_5N$ :  $\Delta H_1^* = 22,2^b$ ;  $\Delta H_{-1}^* = 22,7^b$ ;  $\Delta S_1^* = +0,5^d$ ;  $\Delta S_{-1}^* = -0,5^d$

TABLEAU II

solvant	$pK_a$	$k_{app}^a$	$k_1^a$	$k_{-1}^a$	$K_e^c$
méthyl-4 pyridine	6,0	9,4 <sub>6</sub>	5,2 <sub>0</sub>	4,2 <sub>6</sub>	55/45
méthyl-2 pyridine	5,9	12,8 <sub>5</sub>	7,7 <sub>1</sub>	5,1 <sub>4</sub>	60/40
diméthyl-2,6 pyridine	6,7	12,5 <sub>0</sub>	8,3 <sub>7</sub>	4,1 <sub>2</sub>	67/33
triméthyl-2,4,6 pyridine	7,5	9,5 <sub>5</sub>	6,2 <sub>0</sub>	3,3 <sub>5</sub>	65/35
benzène	-	23,4 <sub>4</sub>	11,4 <sub>4</sub>	12,0	50/50
pyridine	5,1	13,0 <sub>1</sub>	7,1 <sub>5</sub>	5,8 <sub>6</sub>	55/45

Constantes de vitesse d'épimérisation:  $k$  de 1 et constantes d'équilibre:  $K_e$  à 293°K (20°C) dans différents solvants basiques et dans le benzène.

$a$  et  $c$  ont la même signification que dans le tableau I.

### INTERPRETATION ET DISCUSSION:

Ces données, intégrées dans une étude générale du mécanisme d'isomérisation des spirophosphoranes (3,5,6) confirment certains résultats acquis et fournissent des informations originales sur les facteurs influençant le processus analysé.

Deux mécanismes comportant une rupture hétérolytique de liaison peuvent être raisonnablement éliminés:

1/coupure d'une liaison P-O ou P-N conduisant à un état de transition zwitterionique (7): la stabilisation de ce dernier, en milieu basique, devrait entraîner une nette accélération de la réaction.

2/le passage par une forme tricoordinée du même type que celle décrite pour des spirophosphoranes ayant un même environnement immédiat (8) (tautomérie chaîne/cycle).

Les faibles valeurs relevées pour les entropies d'activation conduisent à exclure l'intervention d'une forme ouverte comme état de transition. En tant qu'intermédiaire réactionnel, l'hypothèse d'une forme  $P^{III}$ , en faible concentration, pourrait être retenue (<à 1%). Une expérience permet de montrer sa non intervention dans le processus d'isomérisation: une solution de 1 (M + P) et d'eau lourde dans un solvant mixte benzène/acétone (solution homogène) ne montre pas, par r.m.n.p., d'échange isotopique P-H  $\rightleftharpoons$  P-D (observation de 24 heures). Seul le signal du proton H-N disparaît rapidement.

Les arguments présentés démontrent que l'isomérisation de ces spirophosphoranes peut avoir lieu par flexibilité intramoléculaire sans rupture de liaison. L'intervention d'un mécanisme électroneutre étant établie, il reste à interpréter les modifications significatives des constantes de vitesse en passant du benzène aux solvants basiques.

Plusieurs facteurs peuvent intervenir:

1/la variation de pression interne d'un solvant à un autre (forces de cohésion), qui se manifestera d'autant plus que le volume d'activation est grand (effets faibles)(9).

2/la solvatation préférentielle du complexe activé susceptible d'influencer les transferts électroniques au niveau des liaisons (effets faibles)(10).

3/la solvatation spécifique des états fondamentaux.

3a/une interaction de type acide/base de Lewis entre solvant et phosphore centre acide, qui se traduit par des déplacements chimiques importants en r.m.n. de  $^{31}\text{P}$  (11). Nous avons vérifié qu'elle n'intervient pas dans le cas de  $\underline{1}$  (M + P). A  $30^\circ\text{C}$ , la variation de déplacement chimique, lorsqu'on passe du benzène à la pyridine est insignifiante:  $\Delta\delta = 57\text{p.p.m.}$  dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $56\text{p.p.m.}$  dans  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; fait encore plus significatif, le déplacement chimique dans la pyridine ne varie pas entre  $+30^\circ\text{C}$  et  $-40^\circ\text{C}$ .

3b/la formation d'un pont hydrogène entre le solvant et le proton  $\underline{\text{H-N}}$ , dont l'acidité a été démontrée (12). La formation d'un tel lien a pu être mise en évidence:

-par r.m.p.:

on observe une variation continue du déplacement chimique du signal  $\underline{\text{H-N}}$  de  $\underline{1\text{M}}$  (ou  $\underline{1\text{P}}$ ) lorsqu'on ajoute progressivement de la pyridine à une solution benzénique de  $\underline{1}$  (de  $4,46$  à  $7,44\text{p.p.m.}$ ) Ce déplacement vers les champs faibles est généralement attribué à la formation d'une liaison hydrogène entre le proton déplacé et le solvant (13). L'enthalpie de formation de cette liaison étant négative, l'augmentation de la température doit déplacer l'équilibre vers la décomplexation, ce que l'on peut vérifier: à  $70^\circ\text{C}$ , l'effet dû au solvant basique est pratiquement effacé. Le phénomène est réversible.

-par infra-rouge:

le spectre I.R. de  $\underline{1}$  (M + P) dans  $\text{CCl}_4$  montre une bande fondamentale N-H libre:  $\nu_{\text{N-H}} = 3471\text{cm}^{-1}$  ( $3438\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Lorsque la solution est progressivement enrichie en pyridine, sa fréquence reste constante, son intensité diminue en faveur d'une bande associée:  $\nu_{\text{N-H}} = 3220\text{cm}^{-1}$ .

-par cinétique:

A  $30^\circ\text{C}$ , le spirophosphorane  $\underline{2}$  (diastéréoisomère isolé  $\underline{2\text{M}}$ ), qui porte en position 9 un groupement N-méthyle, s'épimérise plus rapidement dans la pyridine ( $k_{\text{app.}} = 14,27 \cdot 10^{-3}\text{mn}^{-1}$ ) que dans le benzène ( $k_{\text{app.}} = 8,35 \cdot 10^{-3}\text{mn}^{-1}$ ). Cette accélération (70%) permet de mettre en évidence deux points précis:

a) elle confirme que le ralentissement observé pour  $\underline{1}$  dans la pyridine, est bien dû à la stabilisation des états fondamentaux  $\underline{1\text{M}}$  et  $\underline{1\text{P}}$ , par liaison hydrogène. Dans le même sens on notera (tableau II) que le ralentissement dépend du  $\text{pK}_a$  du solvant et de l'encombrement au niveau du site basique.

b) que des interactions spécifiques peuvent effectivement avoir une influence sur l'isomérisation de ce type de spirophosphorane.

En conclusion, à l'aide de la mutarotation de spirophosphoranes dans divers solvants,

il est possible d'obtenir des informations sur le processus de stéréomutation (isomérisation sans rupture de liaison) et sur certaines interactions spécifiques soluté-solvant.

BIBLIOGRAPHIE:

- (1) R. Luckenbach, "Dynamic stereochemistry of pentacoordinated phosphorus and related elements", G. Thieme ed., Stuttgart, 1973.
- (2) R. Contreras, J.F. Brazier, A. Kläbe et R. Wolf, *Phosphorus*, 2, 67, (1972)
- (3) A. Kläbe, J.F. Brazier, F. Mathis et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 1972, 4367.
- (4) J.F. Brazier, Thèse de Doctorat es Sciences, Université Paul Sabatier, Toulouse 1973. n°562.
- (5) J.F. Brazier, A. Cachapuz Carrelhas, A. Kläbe et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 277(C), 183, (1973)
- (6) A. Kläbe, A. Carrelhas Cachapuz, J.F. Brazier et R. Wolf, *J. chem. Soc.* sous presse.
- (7) D. Gorenstein et F. Westheimer, *J. am. chem. Soc.*, 92, 634, (1970).
- (8) M. Sanchez, Thèse de Doctorat es Sciences, Université Paul Sabatier, Toulouse 1971. n°433.
- (9) M.R. Dack, *J. chem. educ.*, 51, 231, (1974).
- (10) A.K. Colter et L.M. Clemens, *J. phys. chem.*, 68, 651, (1964).
- (11) A. Munoz, M. Koenig, G. Gence et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 278(C), 1353, (1974).
- (12) R. Mathis, R. Burgada et M. Sanchez, *Spectrochimica Acta*, 25, 1201, (1969).
- (13) "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw Hill, N.Y., (1959).