

SPIROPHOSPHORANES : EVALUATION DES BARRIERES ENERGETIQUES DE PSEUDOROTATION

PAR R.M.N. DYNAMIQUE DU ^{13}C

Gérard BUONO* et Jean Richard LLINAS**

* Institut Universitaire de Technologie de Marseille Nord, rue des géraniums,
13337 Marseille cédex 3, France.

** Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, laboratoire de chimie organique
physique, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille.

(Received in France 5 November 1975; received in UK for publication 2 February 1976)

Si la RMN du ^1H , ^{19}F , ^{31}P (1-10) a été souvent utilisée pour évaluer les énergies libres d'activation des processus de pseudorotation survenant dans les composés pentacoordinés du phosphore aucune étude en RMN dynamique du ^{13}C n'est reportée, à notre connaissance, dans la littérature.

Les spiroposphoranes étudiés sont obtenus par action du méthoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 ou de son dérivé tétraméthylé en positions 4 et 5, sur la méthyl vinyl cétone et la pentadiène-1,2 one-4 (11,12).

Lorsqu'un des cycles est un dioxaphospholane et l'autre un oxaphospholène, les phénomènes d'échange ne modifiant pas la position du cycle oxaphospholène peuvent être représentés selon le modèle décrit dans la figure 1 :

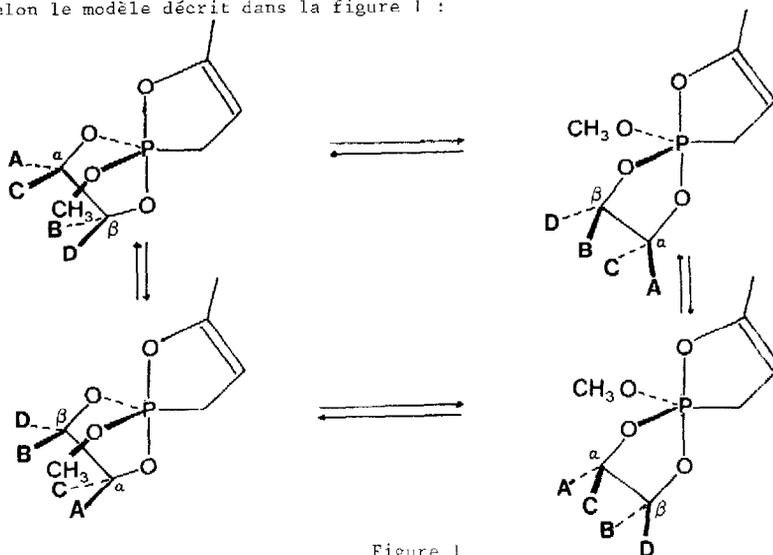
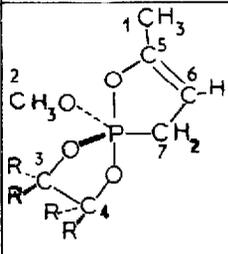
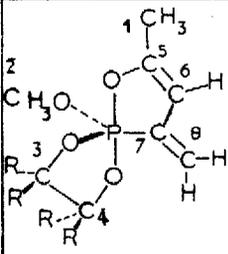
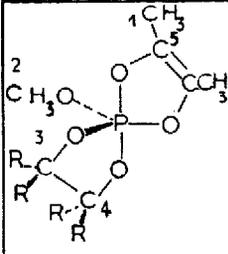


Figure 1

Les substituants du cycle dioxaphospholane étant identiques on observe, à très basse température, un spectre proton du type ABCDX pour les 4 topomères des dérivés I et III et un spectre du ^{13}C du type ABX correspondant aux carbones α et β du cycle dioxaphospholane. L'élévation de température entraîne l'échange des ligands entre les sites apicaux et équatoriaux du cycle dioxaphospholane ce qui a pour effet de rendre les hydrogènes deux à deux équivalents et transforme le spectre ^1H en un spectre du type AA'BB'X alors que, simultanément, les deux carbones α et β deviennent équivalents et donnent un spectre du type A_2X . A plus haute température, un second processus d'échange rend équivalent les 4 hydrogènes du cycle et l'on obtient un spectre proton du type A_4X alors que le spectre ^{13}C reste inchangé (7). Les résultats de l'analyse des spectres ^{13}C sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Analyse des spectres ^{13}C (a)

	N°	R	C ₁	C ₂	C ₃ , C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	I	(H)	16.8 ^b (6.8) ^c	54.3 (8.3)	61.0 (<0.5)	152.3 (19.5)	91.5 (6.8)	27.8 (151.9)	
	II	23.9 ^d 24.6 (CH ₃)	16.8 (6.7)	53.5 (8.9)	78.8 (<0.5)	152.5 (18.9)	91.1 (6.4)	29.8 (149.7)	
	III	(H)	17.3 (5.0)	54.2 (9.1)	60.1-62.7 < 0.5	157.8 (11.3)	101.7 (33.6)	140.4 (188.3)	120.4 (8.2)
	IV	23.8-24.7 ^d (CH ₃)	17.4 (4.4)	53.9 (8.7)	77.4-81.0 < 0.5	157.9 (11.2)	101.6 (83.3)	141.9 (188.2)	119.9 (8.2)
	V	(H)	10.6 (13.0)	54.6 (8.8)	60.4 (5.0)	129.9 (4.3)			

(a) Spectres enregistrés sur NV 14 opérant en mode FT, à 15.087 MHz, à 28°C en solution dans

$CD_3C_6D_5$; (b) Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm par rapport au TMS à ± 0.05 ppm ;
 (c) Les couplages ${}^nJ_{PC}$ en Hz sont à $\pm 0,4$ Hz ; (d) Valeur non déterminée mais comprise dans cet intervalle.

La valeur élevée du couplage ${}^1J_{PC}$ est caractéristique d'une liaison équatoriale (13) pour laquelle le caractère s de l'atome de phosphore est maximal, son hybridation étant voisine de sp^2 dans le plan équatorial. Lorsqu'on passe d'un carbone 7 du type sp^3 à un carbone du type sp^2 , on constate pour les mêmes raisons une augmentation importante de ce couplage (188.3 Hz pour III et IV). D'autre part, on remarquera l'extrême sensibilité des couplages ${}^2J_{PCC}$ et ${}^2J_{POC}$ à la nature et à la géométrie des liaisons impliquées. Ainsi, le couplage ${}^2J_{POC}$ a une valeur très faible pour les carbones du cycle dioxaphospholane ($< 0,5$ Hz), il ne contribue qu'à élargir les signaux de résonance.

L'analyse des spectres rendant compte des phénomènes d'échange de sites du type ABX ($J_{AB} = 0$) a été réalisée à chaque température par comparaison entre les spectres expérimentaux et ceux calculés selon la méthode de BINSCH (14). Ceci nous a permis de déterminer les enthalpies libres d'activation par régression linéaire sur le modèle $\log(k/T) = f(1/T)$. Les résultats concernant le premier processus d'échange sont rassemblés dans le tableau II, le second processus ayant été étudié à l'aide de la RMN du proton (15).

Tableau II : Paramètres de la première barrière de pseudorotation

Composé	T_c^a	$\Delta G_c^\ddagger b$	$\Delta H^\ddagger c$	$\Delta S^\ddagger d$
I	28	14.3	14.5	0.5
II	24	13.9	13.5	- 1.0
III	63	16.7	16.6	- 0.5
IV	65	16.3	15.8	- 1.0
V	< -90			

a) Température de coalescence à $\pm 2^\circ C$; b) Enthalpie libre d'activation calculée à la coalescence à $\pm 0,4$ Kcal/mole ;
 c) Enthalpie d'activation calculée à $\pm 1,5$ Kcal/mole ;
 d) Entropie d'activation calculée à ± 2 ue.

On notera que les valeurs obtenues de ΔG_c^\ddagger pour les composés I et II sont très voisines de celles qui ont été déterminées par TRIPPETT (2) sur le phénoxy-5 tétraméthyl-7,7,8,8

diphényl-2,3 trioxa-1,6,9 phospho^Vène-2 spiro [4,4] nonane en RMN dynamique du proton (14,1 Kcal). Si la substitution sur le cycle dioxaphospholane des protons par des groupements méthyle n'entraîne que des faibles variations, il y a des écarts notables (2.4 Kcal/mole) entre I, II d'une part et III et IV d'autre part. Cette différence ainsi que le processus de pseudorotation correspondant aux divers échanges intervenant dans ces composés seront analysés dans un prochain article (15).

Remerciements : Nous remercions le Professeur E.J. VINCENT du laboratoire de chimie organique pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Références

=====

- 1) D.GORENSTEIN, J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 644.
- 2) S.A.BONE, S.TRIPPETT, M.W.WHITE, et P.J.WHITTLE, Tetrahedron Letters, 1974, 1795.
- 3) S.A.BONE, S.TRIPPETT, P.J. WHITTLE, J.C.S. Perkin I, 1974, 2125.
- 4) R.K. ORAM, S.TRIPPETT, J.C.S. Perkin I, 1973, 1300
- 5) G.M.WHITESIDES, M. EISENHUT, W.M. BUNTING, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 5398.
- 6) M.EISENHUT, H.L. MITCHELL, D.D. TRAFICANTE, R.J.KAUFMAN, J.M.DEUTCH et G.WHITESIDES
J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 5385.
- 7) D.HOUALLA, R. WOLF, D. GAGNAIRE et J.B.ROBERT, J.C.S.Chem. Comm., 1969, 443.
- 8) R.K.ORAM et S.TRIPPETT, J.C.S. Chem.Comm., 1972, 554.
- 9) D.BERNARD et R.BURGADA, Tetrahedron, 1975, 31, 797.
- 10) P.MEAKIN et J.P. JESSON, J.Amer.Chem. Soc., 1973, 95, 7272.
- 11) G.BUONO et G.PEIFFER, Tetrahedron Letters, 1972, 149.
- 12) A.Kh.VOZNESENSKAYA, N.A.RAZUMOVA, A.A.PETROV, Zh.Obshch.Khim, 1969, 39, 1033.
- 13) H.SCHMIDBAUR, W.BUCHNER, F.H.KOLHER, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 6208.
- 14) G.BINSCH, "Topics in Stereochemistry" Vol III, E.L.ELIEL et N.L.ALLINGER, Ed., Interscience Publishers, New York, N.Y., 1968, p.108.
- 15) à paraître.