

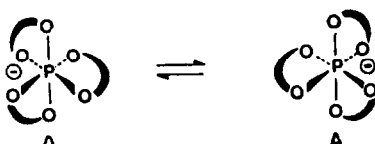
ISOMERISATION DE COMPOSES DU PHOSPHORE HEXACOORDINE  
 OPTIQUEMENT ACTIFS : MISE EN EVIDENCE D'UN PROCESSUS IRREGULIER

J. CAVEZZAN, G. ETEMAD-MOGHADAM, M. KOENIG\* et A. KLAEBE\*\*

E.R. du C.N.R.S. n° 82. Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote  
 Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse, France.

*The synthesis, with asymmetric induction, of chiral hexacovalent phosphorus anions, allows a polarimetric kinetic study of epimerization or racemization mechanism of these compounds which is shown to be irregular (acid catalyzed).*

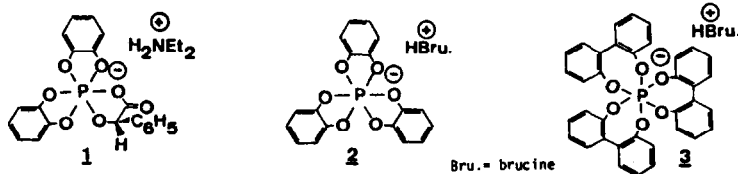
La géométrie octaédrique rencontrée dans les composés du phosphore hexacoordiné (1) permet de brancher trois ligands bidentés sur l'atome de phosphore. Ce branchement qui introduit un élément de chiralité conduit à deux anions d'hélicités images ( $\Delta$  et  $\Lambda$ ):



Nous avons entrepris l'étude cinétique de la labilité moléculaire de ces composés (2). Si la synthèse donne un énantiomère pur ou un mélange hors d'équilibre, la mise en solution permettant à chaque stéréoisomère de s'interconvertir l'un dans l'autre, conduira à l'équilibre du système. Chaque hélice ayant un pouvoir rotatoire propre, il est possible de suivre par polarimétrie les cinétiques qui traduisent le changement de configuration de l'édifice hexacoordiné.

Pour pouvoir observer en r.m.n. les isomères formés et pour provoquer une induction asymétrique lors de la synthèse, nous avons introduit d'autres éléments de chiralité :

- un carbone chiral de configuration (S) sur le ligand  $\alpha$  hydroxyacide porté par l'anion pour le composé 1.



- un élément de chiralité inducteur, le cation brucinium, pour 2.
- le cation brucinium et trois ligands chiraux portés par l'anion (atropoisomérisation du reste biphenyle) pour 3.

Les références (2a et 3) décrivent les méthodes de synthèse de ces composés. Les variations du pouvoir rotatoire des solutions de 1, 2 et 3 dans différents solvants obéissent à une loi cinétique de 1<sup>o</sup> ordre par rapport au soluté. Les trois composés obtenus cristallisés sont optiquement actifs et les valeurs des  $[\alpha_{\infty}]$  font apparaître une racémisation de l'anion pour 2 et 3 ce qui n'est pas le cas pour 1; ce dernier résultat était attendu puisque les anions  $\Delta$  et  $\Lambda$  sont diastéréoisomères.

Pour le composé 1 les constantes de vitesse d'épimérisation de l'anion sont fortement dépendantes de la nature du solvant (tableau I).

Solvants	$[\alpha] \times 10^3$ M.	t <sup>o</sup> C	$\epsilon$ a)	$k_{\text{exp.}} \cdot 10^5$ s <sup>-1</sup>	$k_{\text{exp.}} \cdot 10^5$ d) s <sup>-1</sup> à 20 <sup>o</sup> C	$\Delta G^\ddagger$ Kilocal. mole <sup>-1</sup>
D.M.S.O.	26	20	48,9	71,7	71,7	21,35
D.M.A. e)	26	19,8	37,8	310	319	20,50
CH <sub>3</sub> CN	26	-19,7	37,5	800	95000	17,2
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	26	-19,2	12,3	100	16180	18,2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26	-19,8	8,9	> 10 <sup>3</sup>	> 10 <sup>5</sup>	< 17
CDCl <sub>3</sub> (b)	217 <sup>(b)</sup>	-15 <sup>(c)</sup>	4,7	16,5.10 <sup>5</sup>	437.10 <sup>5</sup>	13,6 <sup>(b)</sup>

a) constante diélectrique

b) mesure effectuée par RMN <sup>1</sup>H

c) température de coalescence

d) constante de vitesse extrapolée à 20<sup>o</sup>C à partir de l'équation d'Eyring.

e) N,N-diméthylacétamide

Tableau I : Effets de solvant sur la barrière d'isomérisation de 1.

Afin de comparer les paramètres cinétiques de 1, 2 et 3 nous avons opéré à une même concentration dans un seul solvant : le diméthylformamide. Ces paramètres apparaissent dans le tableau II.

On remarquera que les paramètres d'activation des composés 1 et 2 sont voisins mais se distinguent nettement de ceux du composé 3 dans des conditions comparables. Pour ce dernier composé le problème de stéréochimie est complexe du fait de la présence de deux types de chiralité labile dans la molécule.

L'étude du produit 1 dans le DMSO à 25 °C et du composé 3 dans le DMF à -20 °C montre que la constante de vitesse expérimentale augmente avec la concentration en sel. Les graphes obtenus (fig. 1) pour des concentrations supérieures à 20.10<sup>-3</sup>M sont des droites ne passant pas par l'origine.

composés	Concentrations	t °C	$k_{exp} \cdot 10^5 s^{-1}$	t1/2 s	$\Delta G^\ddagger$ kcal.mole <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ a) kcal.mole <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ a) u.e
<u>1</u>	$22,5 \cdot 10^{-3} M$	0	38,8	1788	20,28	18,69	-5,5
		7,45	98,5	703	20,25		
		17,7	336	206	20,30		
		20,8	475	144	20,31		
<u>2</u>	$22 \cdot 10^{-3} M$	-25	46,7	1484	18,22	17,19	-4,1
		-20,3	104	665	18,17		
		-15,7	152	456	18,31		
		- 4,8	724	96	18,28		
<u>3</u>	$23 \cdot 10^{-3} M$	-23,4	25,8	2764	18,64	28,33	+39
		-19,8	53,5	1294	18,54		
		-15,4	152	450	18,33		
		-10	472	148	18,14		

a) paramètres moyens dans le domaine de température étudié

Tableau II : Paramètres cinétiques des composés 1, 2 et 3, dans le D.M.F.

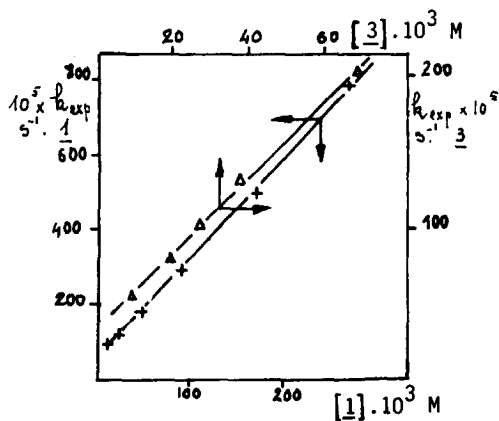


Fig. 1 : Variation de la constante de vitesse expérimentale  $k_{exp}$  en fonction de la concentration en sel.

+ : 1 à 25 °C dans le D.M.S.O.  
 Δ : 3 à -20 °C dans le D.M.F.

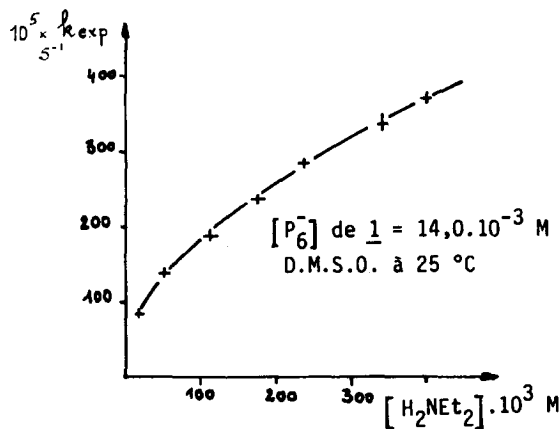


Fig. 2 : Variation de la constante  $k_{exp}$  de 1 en fonction de la concentration en cation  $H_2NET_2^+$  pour une concentration de  $P_6^-$  constante.

Cette variation n'est pas contradictoire avec la loi expérimentale de premier ordre : en effet le phénomène observé est la variation relative des concentrations des anions  $\Delta$  et  $\Lambda$  alors que la concentration du cation reste constante pendant toute la durée de l'épimérisation.

Pour le composé 1 l'addition de  $\text{H}_2\text{NET}_2^+$  sous forme de son chlorhydrate provoque une augmentation continue de la constante de vitesse. Toutefois lorsque le rapport  $[\text{H}_2\text{NET}_2] / [\text{P}_6^-] \gg 20$  la constante de vitesse devient indépendante de la concentration en anion  $[\text{P}_6^-]$ . L'ordre partiel est donc 1 par rapport à l'anion. De plus en se plaçant à concentration fixe d'anion  $\text{P}_6^-$ , l'addition de  $\text{H}_2\text{NET}_2^+ \text{Cl}^-$  provoque une augmentation de la constante de vitesse expérimentale (fig. 2) telle que  $k_{\text{exp}} = c^{\text{te}} [\text{H}_2\text{NET}_2^+]^{1/2}$ . L'ordre partiel par rapport au cation protoné est donc 1/2. Ce dernier étant impliqué dans l'équilibre de dissociation :



on peut écrire

$$[\text{H}_2\text{NET}_2]^{1/2} = [\text{H}^+] K_e^{-1/2}$$

Ainsi la constante de vitesse expérimentale de premier ordre contient le terme  $[\text{H}^+]$ . Cette analyse est encore vérifiée par l'addition d'un acide de Brønsted fort dans le D.M.S.O., l'acide paratoluène sulfonique, qui provoque une accélération considérable du phénomène. Ces résultats sont, caractéristiques d'une catalyse acide.

En conclusion il apparaît que ce phénomène d'isomérisation dont la constante de vitesse est fortement dépendante de la nature des solvants et de la concentration en proton  $\text{H}^+$ , est un processus de type irrégulier soumis à une catalyse acide.

#### REFERENCES

- (1) H.R. ALLCOCK et E.C. BISSELL, J. Amer. Chem. Soc. 95,3154 (1973) .
- (2) a - M. KOENIG, A. KLAEBE, A. MUNOZ et R. WOLF, J. Chem. Soc. Perkin II 955 (1976)  
b - A. KLAEBE, M. KOENIG, R. WOLF et P. AHLBERG, J. Chem. Soc., Dalton 570 (1977)
- (3) M. KOENIG, A. KLAEBE, A. MUNOZ et R. WOLF, J. Chem. Soc. Perkin II (sous presse).
- (4) A.L. ODELL, R.W. OLLIFF et D.B. RANDE, J. Chem. Soc. Dalton 752 (1972).
- (5) T. INOUE et K. SAITO, Bull. Chem. Soc. Japan 46,2417 (1973) .
- (6) N. SERPONE et D.G. BICKLEY, Inorg. Reactions mechanisms, Part. 2, vol. 17, J. WILEY (1972).

(Received in France 2 November 1978)