

La chimie organique du phosphore Principes généraux et nouveaux concepts 1^{re} partie

par Ramon Burgada et Daniel Bernard
(Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. n° 31, Université
Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris
Cedex 05)



R. Burgada



D. Bernard

La chimie du phosphore recouvre un domaine très vaste qui s'étend de la recherche purement fondamentale jusqu'aux applications industrielles. Par exemple, un grand nombre de dérivés du phosphore sont utilisés comme médicaments, insecticides, solvants sélectifs, huile de coupe, détergents, produits pour l'ignifugation, protection contre la corrosion, etc...

Par ailleurs, la synthèse organique fait de plus en plus appel aux réactifs phosphorés : la fixation sur une molécule organique d'un groupement phosphoré (qui par exemple peut être un reste phosphate :



) peut jouer selon la nature de celui-ci le rôle de

groupe protecteur, de groupe activant, de groupe partant, et ainsi orienter sélectivement l'action d'un réactif. Dans un autre type de réaction, la molécule organique recherchée peut résulter directement de l'action d'un composé phosphoré sur un substrat, par exemple la réduction d'un époxyde en éthylénique par les dérivés du phosphore trivalent.

Enfin, en ce qui concerne l'étude proprement dite des composés phosphorés des résultats importants ont été obtenus au cours de ces dernières années particulièrement dans le domaine du phosphore penta et hexacoordiné qui a connu un développement considérable. Parmi ces résultats, nous pouvons citer les travaux portant sur la stéréochimie dynamique du phosphore pentacoordiné, travaux qui ont mis en évidence des notions précises sur la « déformation de la géométrie moléculaire » sans rupture de liaison, ainsi que la mise en évidence d'intermédiaires pentacoordinés dans la substitution nucléophile du phosphore tétracoordiné ou encore la mise en évidence d'intermédiaires hexacoordinés dans la substitution nucléophile du phosphore pentacoordiné.

Cette revue est divisée en deux parties, dans la première partie nous avons cherché à présenter les principes de base de la chimie du phosphore dans ses divers états de coordination (propriétés structurales

et chimiques, mécanismes de réaction) et les relations qui existent entre ceux-ci au cours des réactions chimiques. Si, à la fin de la première partie, le lecteur est convaincu comme nous que la structure

pentacoordinée est au « centre » de la chimie du phosphore, il ne sera pas surpris de voir que la deuxième partie est consacrée plus particulièrement à l'exposé de ce problème.

I. L'atome de phosphore

I.1. Structure électronique

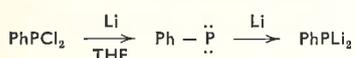
L'atome de phosphore a la structure électronique suivante $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$. Les 3 électrons des orbitales $3p$ sont disponibles pour former des liaisons. Par ailleurs, le phosphore appartenant à la 3^e période, ses orbitales $3d$ sont assez proches énergétiquement des orbitales $3p$ pour pouvoir intervenir dans de nouvelles liaisons. Cependant, le concept d'hybridation des orbitales atomiques ne doit pas être pris d'une manière rigide; à cette notion, il est possible de substituer la notion d'orbitales moléculaires; Rauk et coll. (11) ont montré, par exemple, que la géométrie de la molécule hypothétique PH_3 pouvait être décrite sans faire intervenir les orbitales d .

I.2. Différentes coordinences du phosphore

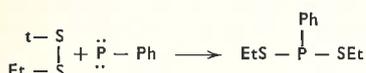
Des molécules possédant un atome de phosphore entouré de 1 à 6 ligands sont actuellement connus.

I.2.1. Coordinence 1

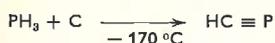
$Ph-\ddot{P}$, analogue d'un carbène, est obtenu comme intermédiaire de la réaction du lithium sur la phényldichlorophosphine (12).



Il a été possible de mettre en évidence ce « phosphène » en le piégeant par exemple, par le diéthylsulfure (13)

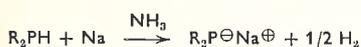


Un composé comportant un atome de phosphore monocoordiné a même pu être isolé à basses températures (14).

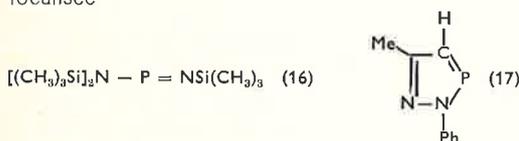


I.2.2. Coordinence 2

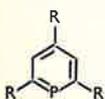
Les composés comportant un atome de phosphore bicoordiné sont plus nombreux. L'arrachement d'un proton, d'une phosphine secondaire par un métal conduit à un anion phosphide (15).



Il existe, en outre, de nombreux composés stables, synthétisés depuis une dizaine d'années et comportant une liaison double phosphore-carbone, ou phosphore azote, cette liaison double pouvant être localisée

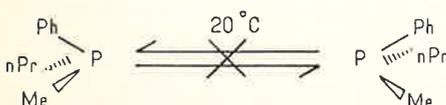


ou délocalisée comme dans les λ^3 phosphorines (ou phosphabenzènes) (18)



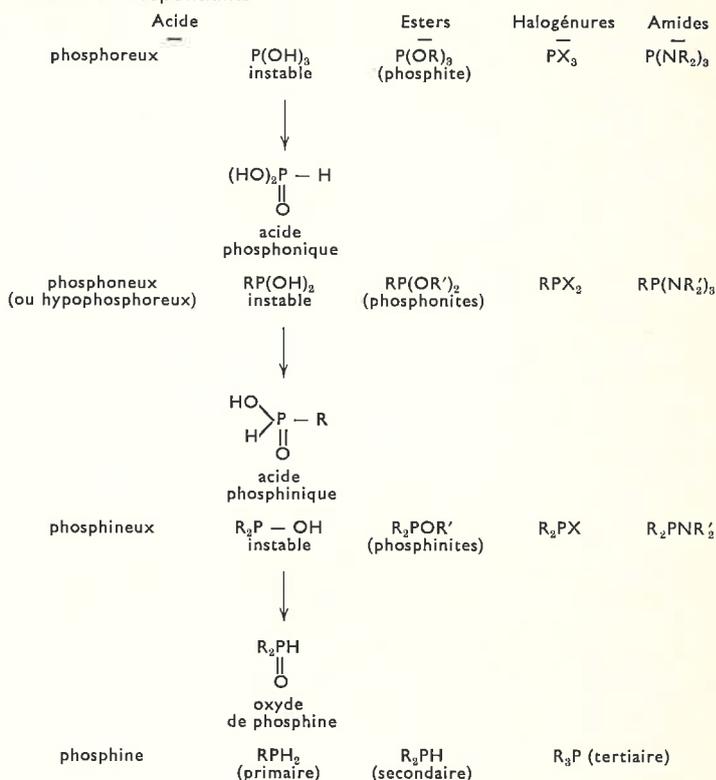
I.2.3. Coordinence 3 (3,4)

L'atome de phosphore dans les dérivés tricoordinés à une couche électronique extérieure semblable à celle de l'azote dans les amines. La structure correspondante est donc celle d'une pyramide trigonale. Mais, l'hybridation de l'atome de phosphore a un fort caractère p^3 (dans PH_3 l'angle \widehat{HPH} est de 93° , alors qu'à une hybridation p^3 pure correspondrait un angle de 90°) tandis que l'hybridation de l'atome d'azote dans les amines est sensiblement sp^3 (dans NH_3 , l'angle \widehat{HNH} est de 107° , contre 109° pour une hybridation sp^3). De plus, et contrairement aux dérivés de l'azote, la structure pyramidale d'un dérivé du phosphore tricoordiné ne s'inverse pas dans les conditions normales. Il est possible en conséquence d'isoler les 2 énantiomères d'une phosphine chirale (19, 20, 21).



Les dérivés tricoordinés du phosphore correspondent à une classe extrêmement réactive de composés. On peut les classer en plusieurs familles suivant la nature des groupes entourant l'atome de phosphore.

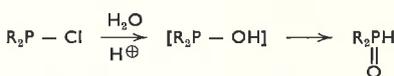
Dérivés correspondants



Les acides phosphoreux, phosphoneux et phosphineux ne sont pas connus sous la forme tricoordinée, en effet, un groupe hydroxyle lié à un atome de phosphore tricoordiné est instable et il évolue vers la structure stable comportant un groupe phosphoryle $H \rightarrow P=O$, dans laquelle l'atome de phosphore est tétracoordiné (22), seuls les esters, les halogénures et les amides correspondants sont connus et isolables. D'une manière analogue, les diesters de l'acide phosphoreux sont également instables et existent en réalité sous forme de diester de l'acide phosphonique.



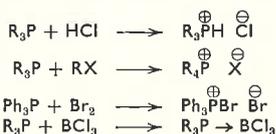
L'hydrolyse d'un halogénure de l'acide phosphineux conduira non pas à l'acide attendu, mais à un oxyde de phosphine



L'atome de phosphore des composés tricoordinés à un double caractère donneur et accepteur, qui est désigné par le terme « biphilicité ». Cela signifie que le phosphore est susceptible de donner un doublet pour former une liaison et simultanément d'accepter d'autres électrons pour former une seconde liaison π ou σ .

I.2.3. a. Le phosphore (III), centre nucléophile :

La forte réactivité nucléophile des composés du phosphore tricoordiné est due au faible potentiel d'ionisation des électrons $3s$ et à la forte liaison sp^3 formée dans le produit résultant. Il est ainsi possible de former des sels de phosphonium avec les acides protiques, les halogènes et les halogénures d'alkyles, mais également des composés d'addition avec les acides de Lewis.

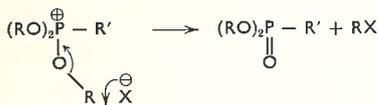


La réaction d'Arbuzov illustre bien à la fois le caractère nucléophile de l'atome de phosphore (III) et la stabilisation résultant de la forma-

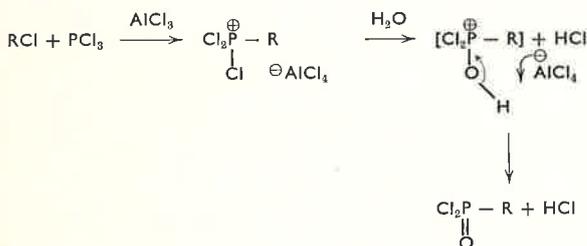
tion d'un groupe phosphoryle (§ 1.2.4.), la première étape de cette réaction implique une attaque nucléophile d'un phosphite sur un halogénure d'alkyle R'-X qui conduit au sel de phosphonium normalement attendu.



Dans une 2^e étape, l'ion halogénure X^{\ominus} attaque l'un des groupes alkoxy, ce qui mène à la formation d'un groupe phosphoryle et à l'élimination d'halogénure d'alkyle R-X pour donner finalement un dialkylphosphonate.



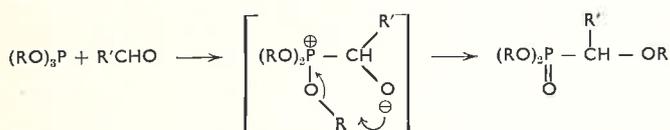
Le trichlorure de phosphore réagit également sur les halogénures d'alkyles, mais seulement en présence de trichlorure d'aluminium



L'ion phosphide (§ 1.2.2.) est susceptible de réagir sur des halogénures d'alkyles pour donner des phosphines

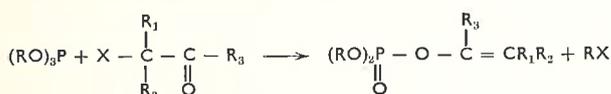


Un autre aspect de la réactivité nucléophile du phosphore (III) est illustré par la réaction d'addition sur les groupes carbonyles



Ce problème sera développé au paragraphe 11.3, où nous présenterons les réactions permettant le passage des dérivés tri aux dérivés pentacoordinés du phosphore.

La réaction de Perkow consiste en la formation d'un phosphate d'énol par action d'un phosphite sur une cétone (ou un aldéhyde) halogénée.

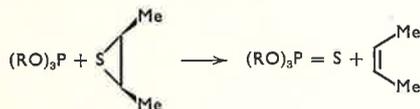
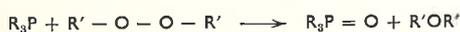


Le mécanisme de cette réaction n'est pas univoque, il est possible, en effet d'envisager une attaque du doublet du phosphore tricoordiné directement sur l'halogène (arrachement d'halogène positif), sur le carbone porteur de l'halogène, sur le carbone du groupement carbonyle et enfin sur l'oxygène du groupement carbonyle. Le « site réactif » étant susceptible de varier en fonction de la nature des substituants de la cétone (ou de l'aldéhyde) de la nature de l'halogène et des ligands fixés sur le phosphore. Cette complexité a suscité de nombreux travaux et nous ne développerons pas ce point ici.

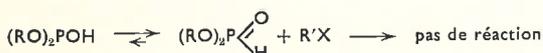
Outre l'attaque sur un carbone saturé ou insaturé, le phosphore (III) est également susceptible d'effectuer des attaques sur les atomes d'oxygène ou de soufre. Si l'oxygène moléculaire ne réagit que très difficilement, le soufre se combine par contre suivant une réaction fortement exothermique avec le phosphore pour donner un groupe thiophosphoryle.



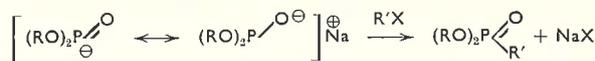
La réaction est également possible sur des atomes d'oxygène ou de soufre appartenant à des molécules organiques.



Le dernier aspect de la réactivité nucléophile du phosphore (III) que nous aborderons ici concerne les dialkyles phosphites, qui existent uniquement sous la forme dialkylphosphonate. Ils ne réagissent

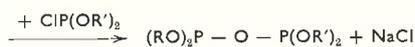


que très difficilement avec les halogénures d'alkyles. Par contre, l'anion correspondant réagit très vite (réaction de Michaelis Becker)



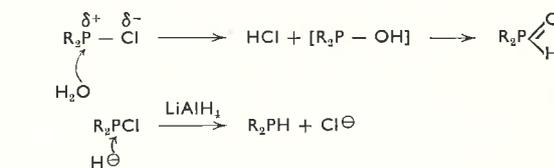
pour donner un phosphonate.

En réalité, cet anion est ambident et si l'alkylation se fait préférentiellement au phosphore, il existe quelques exemples de réactions sur l'oxygène :

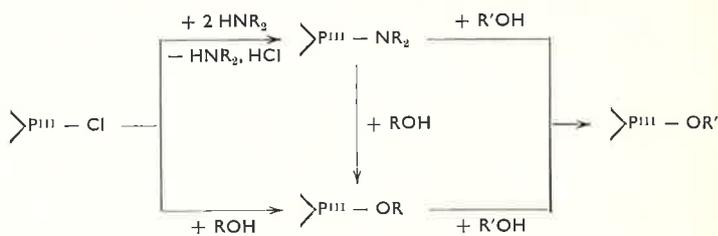


1.2.3. b. La phosphore (III), centre électrophile

La faible répulsion électronique exercée sur les agents nucléophiles par l'atome de phosphore tricoordiné, particulièrement lorsqu'il est substitué par des groupements très électronégatifs, permet d'envisager que celui-ci soit le siège de réactions de substitution nucléophile

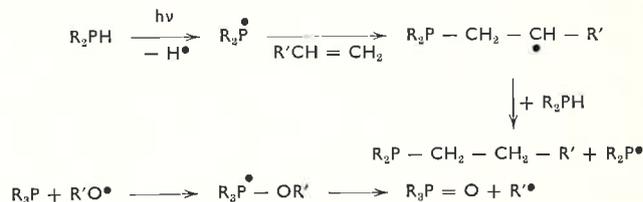


D'autres réactions peuvent être considérées comme appartenant à cette famille (voir § 11.1.) : les amines et les alcools réagissent sur la liaison PIII-Cl pour donner les amides et les esters correspondants. L'alkoyle de la liaison PIII-N et la transestérification de la liaison PIII-O pourraient également appartenir à ce type de réactions.



1.2.3. c. Réactions radicalaires du phosphore (III) :

L'atome de phosphore (III) peut également réagir par l'intermédiaire de radicaux libres, bi ou tétracoordiné, comme nous l'illustrons dans les 2 exemples suivants :



L'ampleur des travaux concernant la chimie du phosphore (III) ne permet pas de donner tous les exemples significatifs sur ce sujet. Le lecteur intéressé par ces problèmes trouvera dans les ouvrages généraux signalés dans la bibliographie ainsi que dans les mises au point suivantes les développements récents de cette chimie :

- Les composés du phosphore (III) à liaison P—N : Burgada-1963 et 1966 (23) ;
- Les hydrides de phosphore : Osadchenko et Tomilov-1969 (24) ;
- Les fluorures de phosphore : Drozd-1970 (25) ;
- Les acylphosphites : Nifant'ev et Fursenko-1970 (26) ;
- La réactivité des dérivés du phosphore (III) : Ivanov et Zheltukhin-1970 (27) ;
- Réaction des pIII sur le groupe carbonyle : Konovalova et Pudovik-1972 (28) ;
- La chimie des phosphines : Fluck-1973 (29) ;
- Les composés du phosphore (III) en synthèse organique : Cadogan et Mackie-1974 (30).

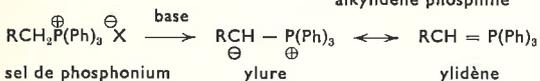
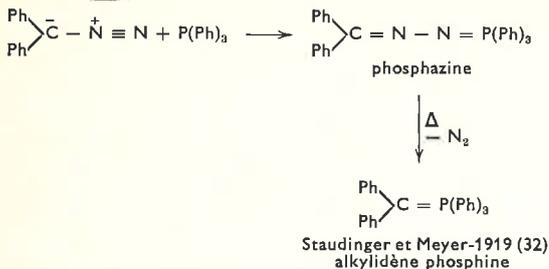
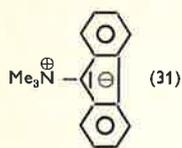
1.2.4. Coordinence 4 (3, 4).

D'une façon générale, la coordinence 4 correspond à l'état le plus stable du phosphore ; un grand nombre de réactions intervenant sur un atome de phosphore bi, tri-, penta ou hexacoordiné évoluent finalement vers le degré de coordinence 4.

Les composés tétracoordinés peuvent être classés en quatre familles :

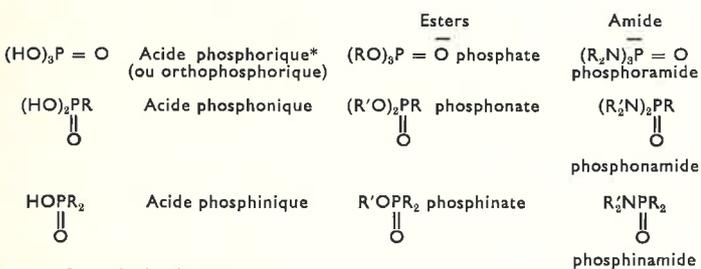
- les sels de phosphonium de formule $R_4P^{\oplus}X^{\ominus}$ (qui sont isologues en série azotée des sels d'ammonium) ;
- les phosphazines ou phosphorimides (que l'on peut rapprocher des azoïques) qui comportent le motif $-N = P^{\oplus} <$;

c) les alkylidènes phosphines ou alkylidènes phosphoranes (un certain nombre d'ylures à l'azote sont également connus) ;

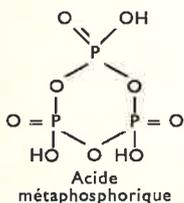
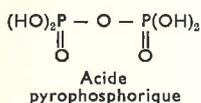


d) les composés contenant les groupes phosphoryle $\text{>P} = \text{O}$, thio-phosphoryle $\text{>P} = \text{S}$ et sélénophosphoryle $\text{>P} = \text{Se}$.

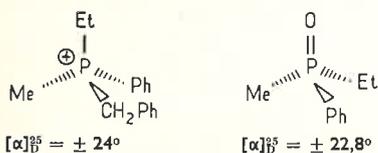
Cette dernière famille est celle qui comporte le plus grand nombre de représentants et certains d'entre eux, particulièrement les phosphates, jouent un rôle fondamental dans les phénomènes vitaux.



* Remarque



Ces composés ont une structure tétraédrique qui correspond sensiblement à une hybridation sp^3 du phosphore, avec une éventuelle participation des orbitales d dans la liaison $\text{>P} = \text{O}$. Il est possible de séparer les 2 énantiomères de composés dont l'atome de phosphore est substitué par 4 groupes différents (20, 21).



L'atome de phosphore (IV) est avant tout un centre électrophile, mais son influence sur les atomes qui l'entoure lui confère une importance particulière en tant que groupe d'activation et que groupe partant. Le mécanisme et la stéréochimie de ces réactions seront envisagés dans les paragraphes II.2 et IV.

I.2.4. a. Les réactions de substitution nucléophile sur l'atome de phosphore (IV)

L'hydrolyse des sels de phosphonium conduit à la formation d'oxyde de phosphine.



D'une manière analogue, des réactions de S_N sont également observées sur l'atome de phosphore d'un groupe phosphoryle.

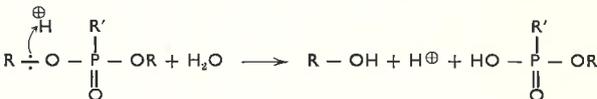


I.2.4. b. Utilisation des propriétés de l'atome de phosphore tétracoordiné en synthèse (groupe partant, activation, protection)

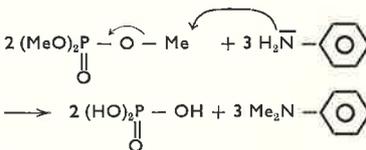
L'entité $\text{O}^{\ominus} - \text{P}^{\oplus}$ est un bon groupe partant car la charge négative portée par l'oxygène peut contribuer au recouvrement $p_{\pi} d_{\pi}$ ultérieure entre le phosphore et l'oxygène. La formation d'un groupe phosphoryle $(\text{>P} = \text{O} \longleftrightarrow \text{O}^{\ominus} - \text{P}^{\oplus})$ est ainsi la force motrice de nombreuses réactions comme par exemple la 2^e étape de la réaction d'Arbuzov.



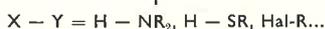
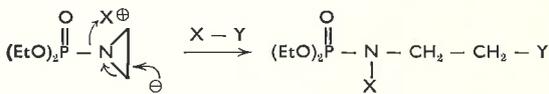
L'hydrolyse des phosphates, phosphonates et phosphinates relèvent d'un tel mécanisme



comme l'action de l'aniline sur le triméthylphosphite qui conduit à l'acide phosphorique et à la diméthylaniline

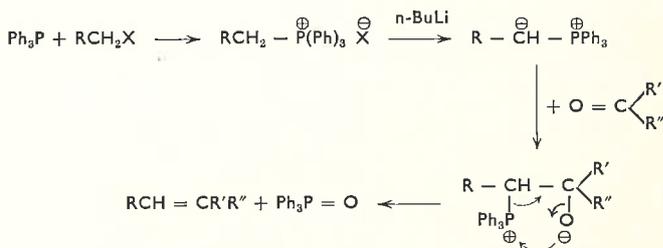


Par extension, le groupe $\text{P}^{\ominus} - \text{N}^{\oplus} - \text{R}$ peut être également un bon groupe partant; les éthylènes imines phosphorylées réagissent ainsi avec ouverture du cycle azoté sous l'action d'une amine, d'un thiol, ou d'un halogénure...

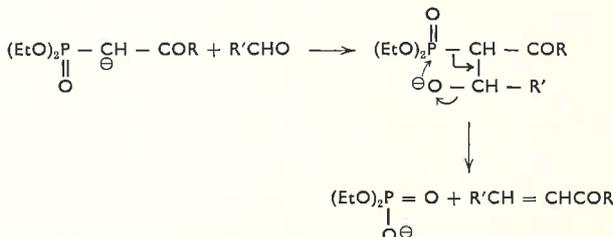


Si le groupe $\text{>P} - \text{O}^{\ominus}$ est un bon groupe partant, la nucléophilie de l'oxanion est corrélativement faible. Par contre, un carbanion en α d'un atome de phosphore sera un bon nucléophile.

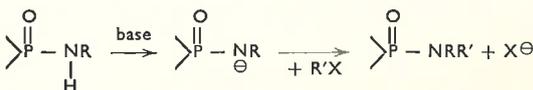
Dans la réaction de Wittig, une alkylidène phosphine s'additionne sur une cétone pour donner, après un réarrangement à 4 centres, un alcène et l'oxyde de phosphine correspondant.



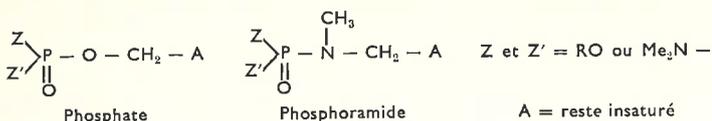
Le carbanion d'un β cétophosphonate s'additionne également sur les groupes carbonyles pour donner des cétones α éthyléniques (33, 34)



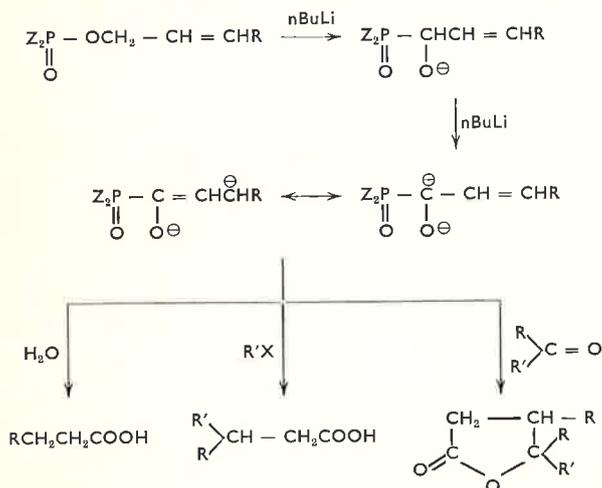
Les amidures en α d'un atome de phosphore tétracoordiné réagissent d'une manière analogue



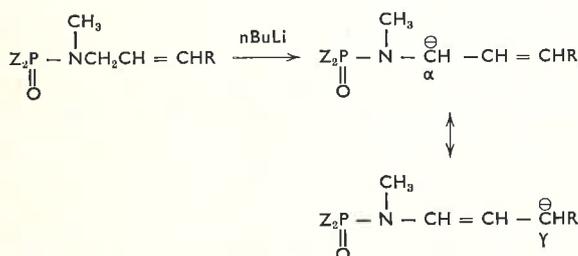
L'action des bases fortes, comme le *n*-butyl lithium, sur des phosphates ou des phosphoramides porteurs de groupement méthylène activé conduit à la formation de carbanions susceptibles de se transposer et dont la stabilité est étroitement liée à l'environnement du phosphore



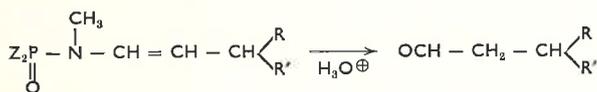
Par exemple, dans le cas des phosphates allyliques (35)



Comme on le voit sur le schéma précédent, l'action de divers réactifs sur ce carbanion peut être largement exploitée en synthèse organique. Dans le cas des phosphoramides allyliques, le carbanion est stable et ne se transpose pas (36).

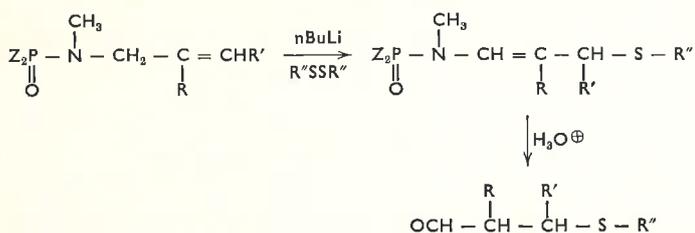


L'action d'agents alkylants R'X conduit à un couplage régiosélectif en γ alors que l'alkylation de tels substrats non phosphorylés conduit à des mélanges substitués en α et γ . L'énephosphoramide résultant de la réaction du carbanion avec l'agent d'alkylation est hydrolysable en milieu acide.



Cette régiospécificité a été observée également avec les composés carbonylés et les disulfures.

La synthèse de précurseurs d'acides aminés dérivant de la méthionine fournit un exemple d'utilisation de cette méthode :



1.2.5. Coordinence 5 (voir Ref. (6), volume 3, p. 185)

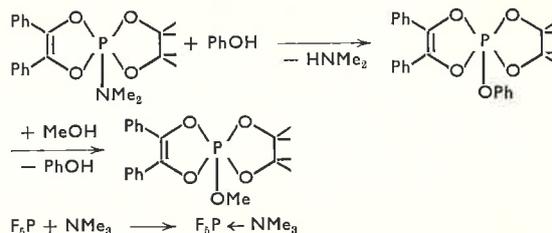
L'existence d'atomes de phosphore ayant un degré de coordinence supérieure à 4, implique en terme d'hybridation des orbitales atomiques, la participation des orbitales *d*. Or, si celles des éléments de la 2^e période sont énergétiquement trop élevées pour intervenir dans une hybridation, il n'en est plus de même pour les éléments de la 3^e période ; aussi, la participation des orbitales *d* dans un édifice moléculaire relativement stable devient alors raisonnable.

Si l'on fait exception des pentahalogénures de phosphore, le premier composé du phosphore pentacoordiné, décrit comme tel est le pentaphénylphosphorane [Wittig et Rieber, 1949 (37)].



Outre, les phosphoranes comportant 5 liaisons P^V — C, nous connaissons maintenant également les esters P(OR)₅ qui dérivent de l'acide hypothétique pentaoxyde phosphorane (POH)₅ et de très nombreux composés « mixtes » porteurs de groupes alkyles, esters, amides ou halogénures. Par contre, les amides de type P(NR₂)₅ n'ont pu être préparés jusqu'ici.

L'atome de phosphore pentacoordiné est un centre électrophile qui peut être attaqué par des réactifs nucléophiles (38)



C'est en outre un acide de Lewis (39) qui donne des composés d'addition avec les bases (voir également § 1.2.6.) (40).

Par ailleurs, un certain nombre de réactions des composés pentacoordinés peuvent s'expliquer par l'intermédiaire de structures tricoordinées (§ 11.3.5.c.) ou tétracoordinées (§ 11.3.5.b.) avec lesquelles ces dérivés pentacoordinés peuvent être en équilibre.

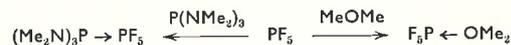
Une particularité de la coordinence 5 est due au fait que l'arrangement des atomes dans l'espace autour du phosphore n'est pas rigide. Par exemple, si nous attribuons au phosphore (V) une structure bipyramide trigonale un même substituant pourra occuper alternativement une position axiale ou équatoriale par déformation de la bipyramide sans rupture de liaison.

Nous discuterons en détail ce problème au § III, les problèmes stéréochimiques liés aux composés du phosphore (V) en particulier et de divers composés organiques des métaux et des métalloïdes en général constituant un aspect important de la stéréochimie dynamique.

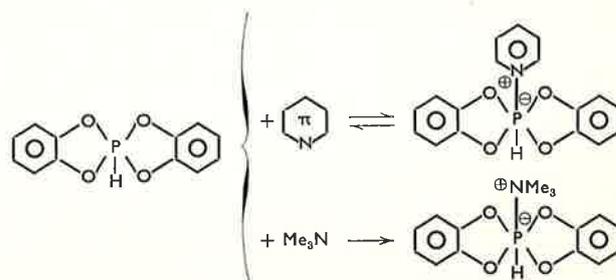
1.2.6. Coordinence 6

La plus haute coordinence connue du phosphore est trouvée dans les anions tels que PF_6^- ou PCl_6^- , dont la structure octaédrique correspond bien à une hybridation *sp₃d₂* (41). Ceci est en accord avec le fait que si l'on admet que les orbitales 3*d* sont disponibles pour former des composés pentacoordinés, il faut admettre, lorsque l'encombrement stérique le permet, la possibilité de fixer un 6^e substituant sur l'atome de phosphore.

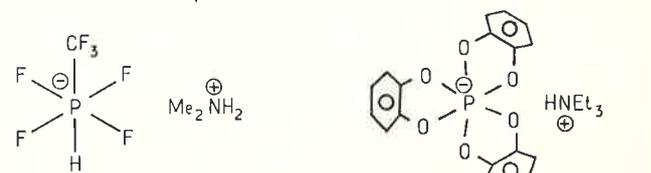
Par exemple, le pentafluorure de phosphore est un acide de Lewis qui s'additionne sur la triméthylamine (§ 1.2.5.), mais également sur l'éther diméthylé (40), sur l'hexaméthylamide de l'acide phosphoreux (42) pour donner des dérivés du phosphore (VI).



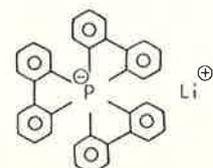
Ce type de réaction est connu également avec certains esters (43)



Outre ces exemples, un petit nombre de composés du phosphore (VI) ont été décrits depuis une dizaine d'années.

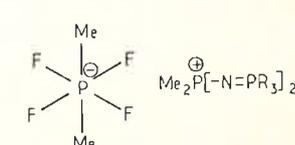


Cavel et Nixon 1964 (44)

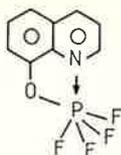
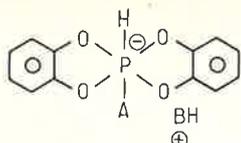
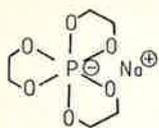


Hellwinkel 1965 (46)

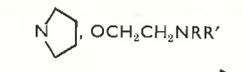
Allcock 1964 (45)



Stadelmann et coll. 1971 (47)

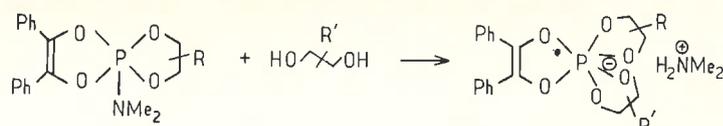


Chang et coll. 1971 (48) A = O - CH₃; O - ; O - John et coll. (1975) (52)



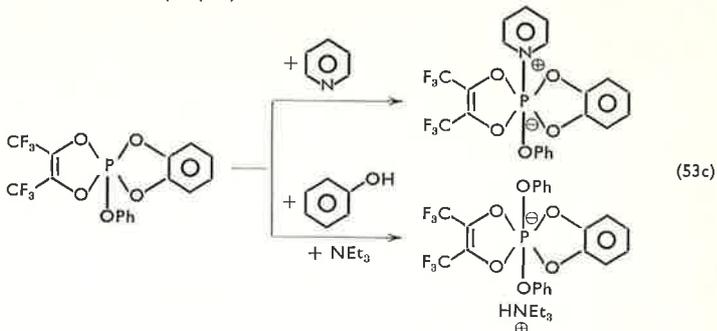
Lopez et coll. 1972 (49)
Burgada et coll. 1973 (50)
Wieber et coll. 1974 (51)

Enfin des composés tricycliques ou bicycliques comportant un atome de phosphore (VI) ont été isolés par réaction de S.N. sur un atome de phosphore (V) (38).



= éthylène glycol, pinacol

= éthylène glycol, pyrocatechol, α-hydroxyacides (53a) (53b), acide oxalique (53a).



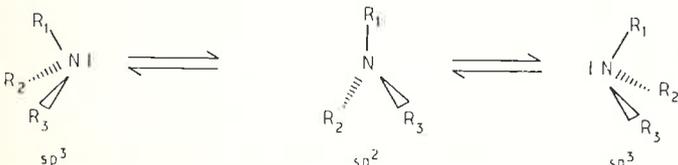
Ces résultats sont en faveur de l'existence de composés du phosphore hexacoordinés comme intermédiaires des réactions de S.N. sur le phosphore (V).

II. Mécanismes de réaction et corrélation entre les différents degrés de coordination

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, l'atome de phosphore peut exister sous différents degrés de coordination. Ceci se traduit dans chaque cas par une géométrie moléculaire et une répartition des électrons de valence qui confèrent à cet état de coordination des propriétés particulières :

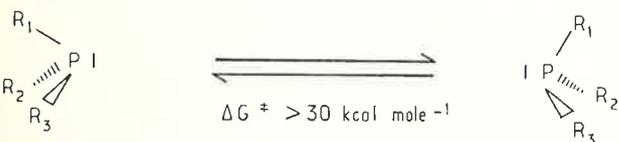
a) l'atome de phosphore peut être, selon la structure envisagée, nucléophile et / ou électrophile.

b) suivant la participation ou la non participation des orbitales *d* dans la géométrie de la molécule nous pouvons nous attendre à avoir une molécule ayant un squelette « rigide » ou un squelette « déformable ». Ce problème sera développé, dans le cas des composés pentacoordinés, dans le paragraphe III. Nous précisons cependant ici que l'on entend par structure rigide une structure dans laquelle la distribution des atomes autour d'un atome central ne varie pas au cours du temps, tandis que dans une structure déformable l'arrangement des atomes varie dans le temps. Cette notion est avant tout relative et est liée à la valeur de la barrière énergétique du processus permettant l'interconversion entre les différentes structures isomères d'un composé. L'atome d'azote de l'ammoniac et des amines a une géométrie pyramidale qui correspond sensiblement à une hybridation *sp*³. Cet atome est susceptible de s'inverser à la température ordinaire, interdisant dans



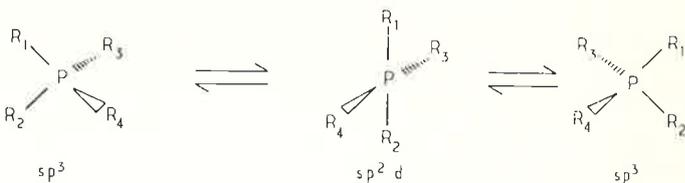
le cas général d'isoler l'un des 2 énantiomères d'une amine substituée dissymétriquement. Le passage d'un isomère à la structure inverse procède par un état de transition dans lequel l'atome d'azote est plan (ce qui correspond à une hybridation *sp*²).

Par contre, l'atome de phosphore des phosphines a une structure pyramidale qui correspond à une hybridation ayant un fort caractère *p*³. Cet atome ne s'inverse pas à la température ordinaire, permettant ainsi de séparer les 2 antipodes d'une phosphine chirale. Un chauffage prolongé est nécessaire pour observer la racémisation d'une phosphine optiquement active



Si l'on conçoit aisément, pour des atomes porteurs d'un doublet électronique libre, une réhybridation de type *sp*³ — *sp*², il est également possible de généraliser cette notion : l'atome de carbone tétraédrique (hybridation *sp*³) est stéréochimiquement rigide. Mais, pour des atomes appartenant à la 3^e période, il est possible d'envisager un mécanisme énergétiquement raisonnable, qui permettrait d'interpréter le changement de configuration d'un atome tétraédrique sans rupture de liaison : l'aptitude de l'atome de phosphore à former des composés penta et hexacoordinés s'interprètent par l'accessibilité des orbitales 3*d*. Il doit donc être possible d'envisager l'existence d'une hybridation *sp*²*d*, à laquelle correspond une structure « plan carré », qui

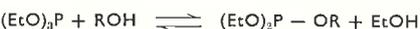
permettrait l'inversion d'un atome de phosphore tétracoordiné sans rupture de liaison.



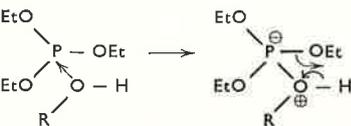
c) Le dernier aspect particulier lié à la nature de l'atome de phosphore est son aptitude à changer de degré de coordination par formation ou rupture de liaison.

II.1. Les mécanismes de réaction dans la chimie du phosphore tricoordiné (3, 4)

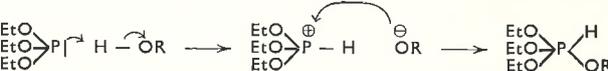
La nature de ces mécanismes pose un problème important et complexe. En effet, le caractère biphilique de l'atome de phosphore tricoordiné rend délicate la détermination du mode d'attaque des réactifs. Prenons l'exemple de la réaction de transestérification des esters de l'acide phosphoreux qui se réalise avec conservation du degré de coordination du phosphore selon le schéma :



Nous pouvons considérer que cette réaction procède par une attaque nucléophile de l'alcool R — OH sur l'atome de phosphore (III) (qui se comporte comme un centre électrophile).



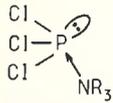
On peut admettre, comme certains auteurs, une protonation préalable de l'atome de phosphore (réagissant comme centre nucléophile), par l'hydrogène de l'alcool, suivie d'une attaque nucléophile de l'oxanion



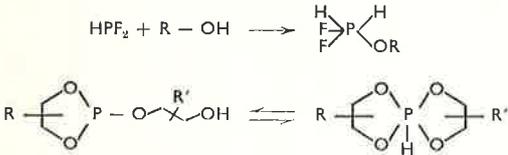
sur l'atome de phosphore tétracoordiné (le phosphonium étant un centre électrophile). L'élimination d'un équivalent d'éthanol sur le phosphorane intermédiaire permet d'obtenir le phosphite recherché. Dans un cas comme dans l'autre, la réaction procède par un intermédiaire (plus ou moins stable) ou un état de transition comportant un atome de phosphore pentacoordiné (voir § III.2.).



De tels intermédiaires ne relèvent pas de la spéculation. Des composés comportant des structures semblables ont été mis en évidence et isolés. Les trialkylamines donnent un composé d'addition avec le trichlorure de phosphore, par attaque nucléophile d'un azote sur un atome de phosphore électrophile (54)

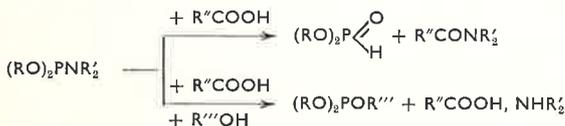


Par ailleurs, des phosphoranes, résultant de l'attaque inter ou intramoléculaire sur une liaison O—H sont connus (55, 56).

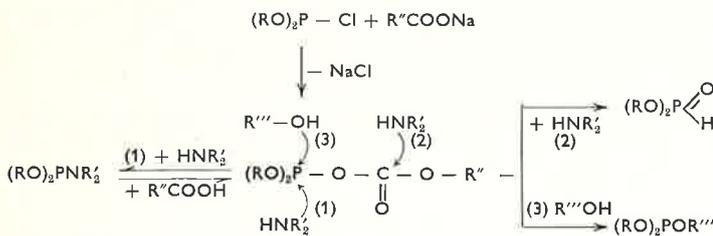


L'existence dans ce dernier exemple d'un équilibre entre la forme pentacoordinée et la forme tricoordinée montre la faible différence d'énergie existant entre les degrés de coordination 3 et 5. Nous voyons qu'à partir de ces considérations, il est difficile de trancher en faveur d'un mécanisme.

Le problème est compliqué par l'intervention, dans certains cas, de composés intermédiaires relativement stables dont l'existence n'a pu être mis en évidence que par des méthodes spectroscopiques.



Les composés comportant une liaison P^{III}—N réagissent sur les acides carboxyliques pour conduire à un phosphonate, alors qu'en présence d'alcool, on a estérification de la liaison P^{III}—N. Ces réactions ont pu être expliquées par l'existence d'un acylphosphite intermédiaire (composé stable préparable par ailleurs) en équilibre avec le composé de départ (57); l'équilibre résultant de la réattaque de l'amine sur l'atome de phosphore (III), alors que l'attaque sur le

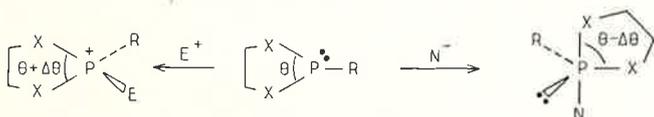


groupe carbonyle permet au système de sortir de l'équilibre par formation du phosphonate. Un alcool, présent dans le milieu, ne pourra réattaquer l'acylphosphite que sur le phosphore, cette réaction permettant également au système de sortir de l'équilibre par formation d'un phosphite.

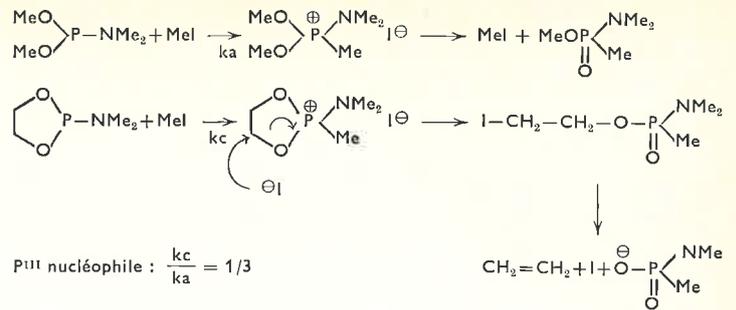
La mise en évidence directe des intermédiaires responsable de la réactivité du phosphore (III) n'étant pas possible, Hudson et coll. ont entrepris l'étude cinétique d'un certain nombre de réactions où le phosphore (III) se comportait soit comme centre nucléophile, soit comme centre électrophile (58).

L'hypothèse de travail est la suivante :

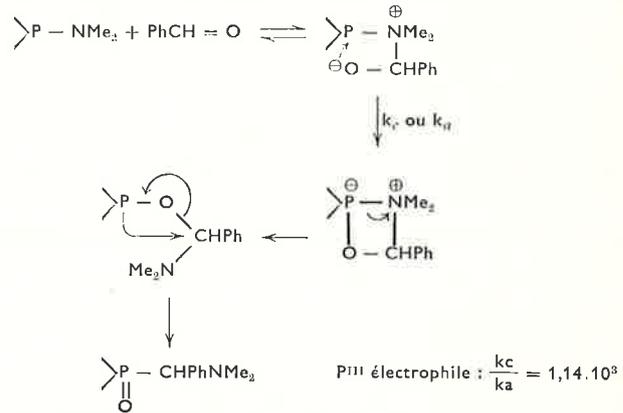
L'angle de liaison $\widehat{\text{XPX}}$ des phosphines ou des phosphites étant voisin de 100°, la réaction du phosphore (III) en tant que nucléophile va s'accompagner d'une réhybridation faisant croître la valeur de cet angle jusqu'à environ 109°. Dans le cas d'un composé cyclique, il va en résulter une augmentation de la contrainte stérique donc une diminution de la réactivité, comparée à celle du dérivé acyclique. Inversement, lorsque le phosphore (III) réagit en tant que centre électrophile il conduit à un système à 10 électrons, la valeur de l'angle $\widehat{\text{XPX}}$ diminuant pour tendre vers 90°, ce qui se traduit corrélativement par une augmentation de la réactivité du dérivé cyclique par rapport au dérivé acyclique. Ces considérations peuvent être résumées dans le schéma suivant :



Cette hypothèse est vérifiée par les réactions de N diméthylphosphoramidates sur l'iodure de méthyle (P^{III} nucléophile).

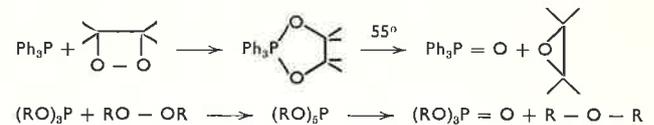


et sur le benzaldéhyde (P^{III} électrophile)

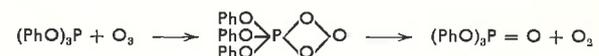


Si l'on excepte la réaction de composés porteur d'hydrogène mobile (Acide carboxylique, alcool, ...) il est possible de savoir si le phosphore (III) réagit en tant que centre électrophile ou nucléophile. Réagissant en tant que centre nucléophile, le phosphore (III) conduit à un sel de phosphonium, susceptible d'évoluer vers une forme pentacoordinée (§ II.3). Par contre, réagissant en tant que centre électrophile le phosphore (III) mène à un système pentacoordiné à 10 électrons. Il existe malgré tout quelques exemples de réaction d'un dérivé du phosphore (III), où il a été possible de mettre en évidence et d'isoler un composé intermédiaire possédant un atome de phosphore (V).

Les phosphines et les phosphites permettent, par arrachement d'un atome d'oxygène, le passage d'oxétane et de peroxydes à des époxydes et des éthers. Dans ces 2 réactions, des composés intermédiaires du phosphore (V) ont été isolés et identifiés (59, 85)

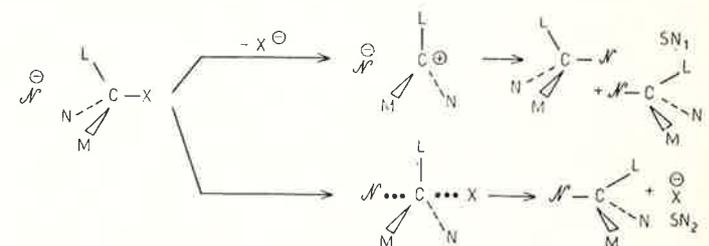


Le triphénylphosphite réagit sur l'ozone pour conduire d'une manière similaire à la formation d'un ozonide, stable à très basses températures (60) qui libère de l'oxygène singulet lorsque la température s'élève



II.2. Mécanismes de réaction du phosphore (IV)

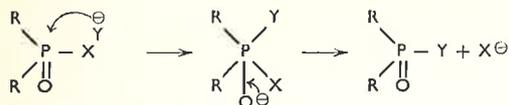
Les réactions au niveau du phosphore (IV) doivent, a priori, relever de mécanismes, plus simples, que les réactions au niveau du phosphore (III), le phosphore (IV) ayant un caractère électrophile, comme l'atome de carbone saturé.



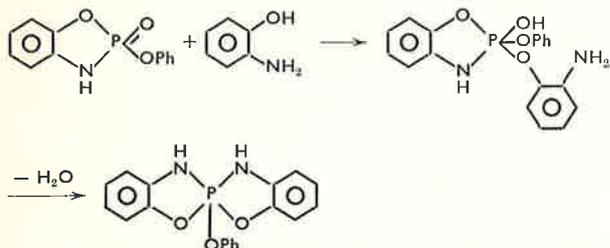
Celui-ci peut être le siège de réaction de S.N., passant soit par un intermédiaire carbocation comportant un atome de carbone tricoordiné soit par un état de transition dans lequel il y a rupture de liaison concertée avec la formation d'une nouvelle liaison, le carbone restant « globalement tétracoordiné ».

Par contre, lors d'une réaction de S.N. sur un atome de phosphore (IV), il est possible d'admettre l'existence d'un composé intermédiaire dans lequel l'atome de phosphore porterait simultanément le groupe attaquant et le groupe partant et serait par suite pentacoordiné.

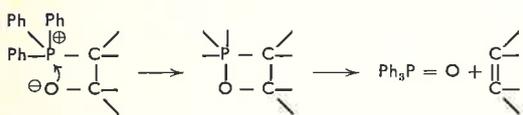
Un tel schéma est maintenant admis pour les réactions impliquant un atome de phosphore (IV) (21) (Réf. (5) vol. 2, p. 1). En effet, fréquemment la stéréochimie de ces réactions ne peut s'expliquer en terme de SN_1 ou de SN_2 comme pour le carbone saturé et il est nécessaire de tenir compte des propriétés particulières de flexibilité d'un hypothétique intermédiaire pentacoordiné.



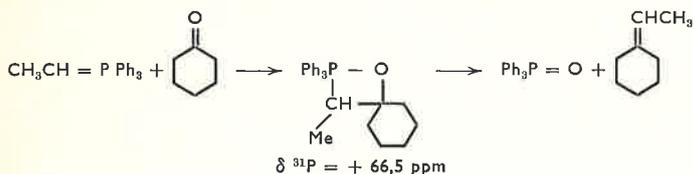
L'existence d'un tel édifice a pu être mise en évidence récemment lors de la substitution nucléophile par l'*o*-aminophénol d'un monoamide cyclique de l'acide phosphorique (61)



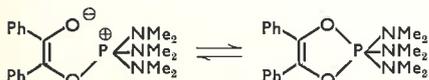
D'une manière analogue, dans la réaction de Wittig, le réarrangement à 4 centres qui conduit à la formation de l'alcène et de l'oxyde de phosphine doit passer par un oxaphosphétane intermédiaire plus ou moins stable.



Cet intermédiaire oxaphosphétane a été mis en évidence par R.M.N. de ^{31}P F.T. à basses températures dans la réaction de l'éthylidène triphényl phosphine sur la cyclohexanone (62).



Un dernier argument en faveur de l'existence d'une faible différence d'énergie entre certains dérivés du phosphore (V) et du phosphore (IV) est apporté par l'équilibre qui s'établit entre des phosphoranes monocycliques et des formes ioniques amphotères sel de quasi phosphonium, par exemple pour le composé d'addition benzile : tris diméthylamino-phosphine (63)



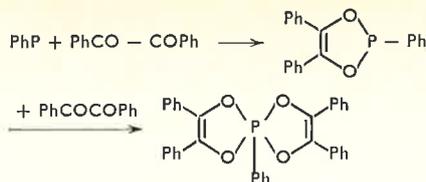
Il semble donc acquis que pour de nombreuses réactions impliquant un atome de phosphore (III) ou (IV), il soit nécessaire de faire intervenir à une étape ou à une autre un composé intermédiaire plus ou moins stable comportant un atome de phosphore (V). En général, l'existence de ces composés n'est démontrée qu'indirectement, par suite de la stéréochimie particulière des réactions où ils sont impliqués. Cependant, il est possible d'isoler de nombreux composés du phosphore (V) préparés à partir de divers dérivés phosphorés. Ces composés que nous désignerons sous le nom général de « phosphorane » sont à la fois relativement stables, et extrêmement réactifs.

II.3. Réactions de synthèse des phosphoranes

La préparation directe de phosphorane est intéressante à la fois pour obtenir des intermédiaires de synthèse et pour disposer de modèles afin d'étudier la stéréochimie des édifices pentacoordinés. Nous avons rassemblé dans ce paragraphe différentes réactions permettant de préparer des phosphoranes à partir de divers dérivés du phosphore.

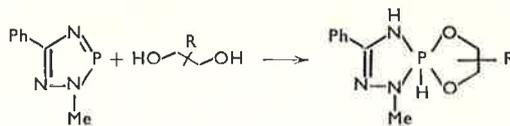
II.3.1. Coordinence 1

Ph \bar{P} s'additionne à 2 équivalents de benzile pour conduire à un spirophosphorane (13).



II.3.2. Coordinence 2

Les triazaphospholes 1-2-4-3 s'additionnent sur les diols 1-2 pour



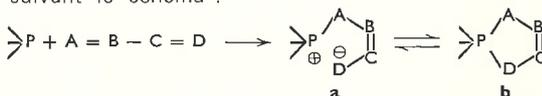
donner un spirophosphorane comportant une liaison PV — H (64).

II.3.3. Coordinence 3

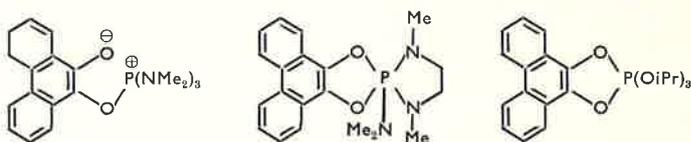
Le passage des dérivés du phosphore (III) aux dérivés du phosphore (V) peut se faire suivant 2 voies principales : soit par addition sur une liaison double, soit par insertion sur une liaison saturée.

II.3.3.a. Addition sur les liaisons doubles (28)

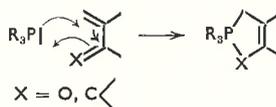
Les phosphines et les dérivés des acides phosphoreux, phosphoneux et phosphineux peuvent s'additionner sur des systèmes α diinsaturés (65) tels que les diènes α (66), les α dicétones (67), les cétones α éthyléniques (68), les cétones α alléniques (69), les α cétones imines (70), les N acylimines (71), les cétydiimines (72), les α dithio cétones (73), etc... pour donner des phosphoranes monocycliques suivant le schéma :



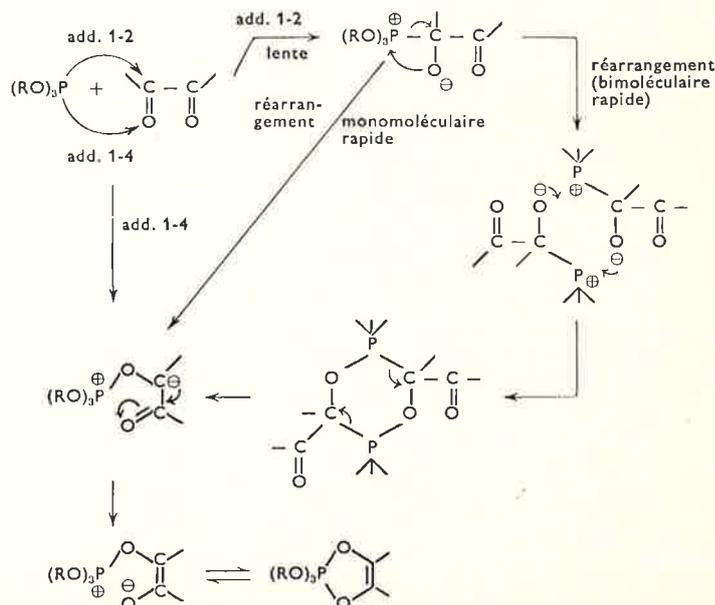
Le composé résultant d'une addition de type 1-4 peut exister en partie ou en totalité sous la forme a sel de quasi-phosphonium ou sous la forme b, phosphorane, suivant la nature de A, B, C, D et la nature des substituants du phosphore.



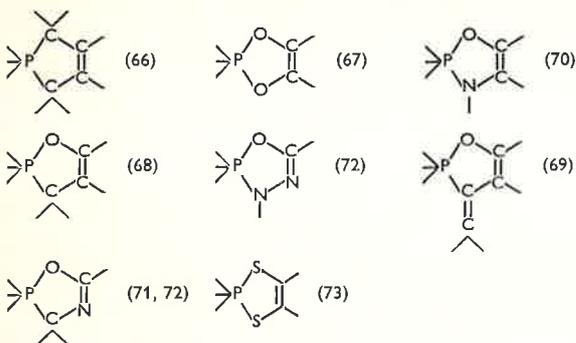
Si l'addition des phosphines sur les α diènes et les cétones α éthyléniques résulte vraisemblablement d'une addition de type 1-4 (74, 75).



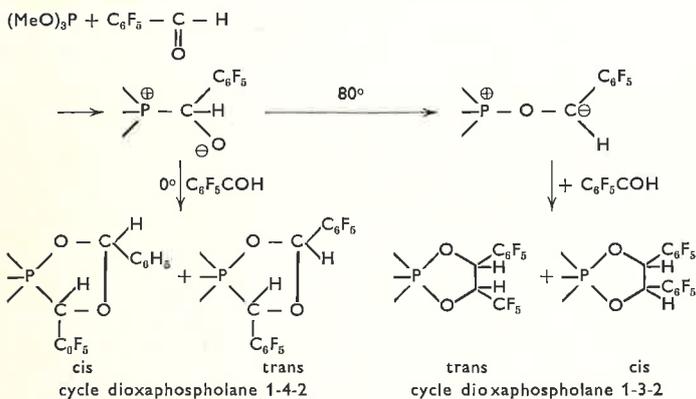
Par contre, l'addition des phosphites sur les α dicétones pose un problème au niveau de la nature de l'attaque initiale. Si l'on envisage une addition de type 1-4, il faut admettre une attaque nucléophile du phosphore (III) sur l'oxygène d'un groupe carbonyle.



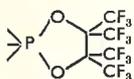
L'étude cinétique de cette réaction menée par Ogata et Yamashita (76) a permis de montrer que la réaction devait procéder par une attaque nucléophile lente du phosphore (III) sur le carbone d'un groupe carbonyle (addition 1-2) suivi d'un réarrangement rapide mono ou bimoléculaire conduisant à la forme ionique amphotère tétracoordinée, celle-ci évoluant vers la forme phosphorane. Cependant, la possibilité d'un mécanisme de nature radicalaire a été démontrée dans certains cas (77). Cette réaction permet d'atteindre des phosphoranes mono ou bicycliques comportant les motifs suivants :



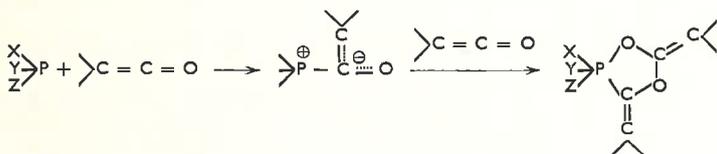
L'addition des dérivés du phosphore (III) sur 2 équivalents de certains dérivés monocarbonylés est également connue (78).



Des réactions similaires sont observées avec l'hexafluoroacétone (79), les pyruvates (80) et les pyruvo-nitriles (81); en général, on obtient uniquement la structure dioxaphospholane 1-3-2, comme avec l'hexafluoroacétone.



Quelques exceptions sont toutefois connues (82). Enfin, Bentrude et coll. ont pu préparer des dérivés stables du phosphore (V) par réaction de phosphites sur le diméthylcétène (83).

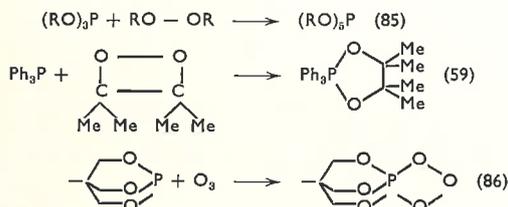


11.3.3. b. Réaction d'insertion sur une liaison saturée

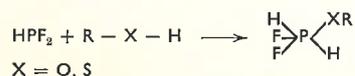
Le phosphore (III) est susceptible de s'insérer sur une liaison halogène-halogène pour donner un dihalogénophosphorane (84).



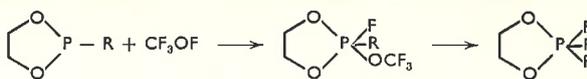
Par ailleurs, nous avons déjà signalé précédemment les réactions d'insertion sur les liaisons oxygène-oxygène.



et sur la liaison oxygène-hydrogène (ou soufre-hydrogène) (55).

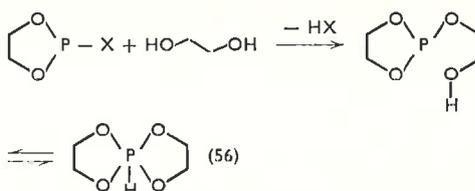


Enfin, récemment Denney et coll. ont publié la réaction d'insertion des PIII sur la liaison oxygène-fluor (87).

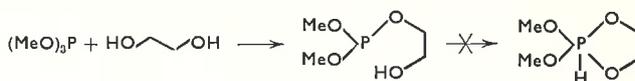


11.3.3. c. Réaction de substitution-insertion

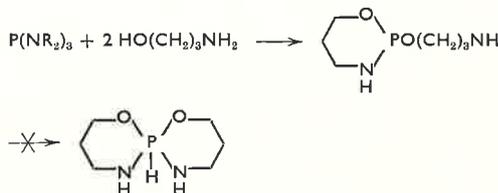
Si le phosphore (III) et la fonction alcool appartiennent à une même molécule, il est possible d'observer spontanément cette réaction d'insertion.



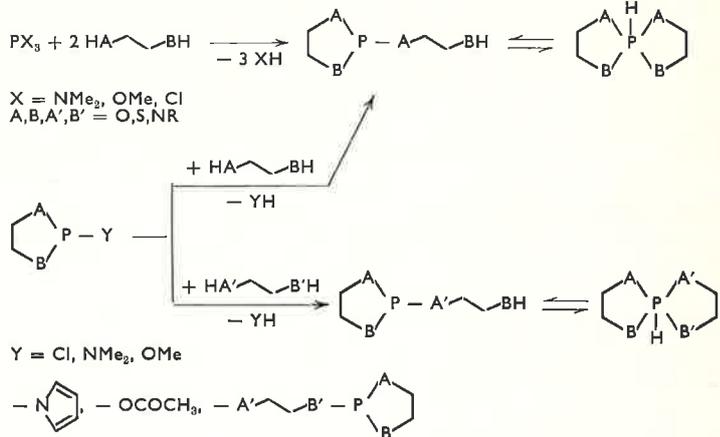
Cette réaction n'a été observée que lorsque le dérivé du phosphore (III) est porteur d'un cycle à 5 atomes (88) et que les cycles formés,



sont également à 5 atomes (89).

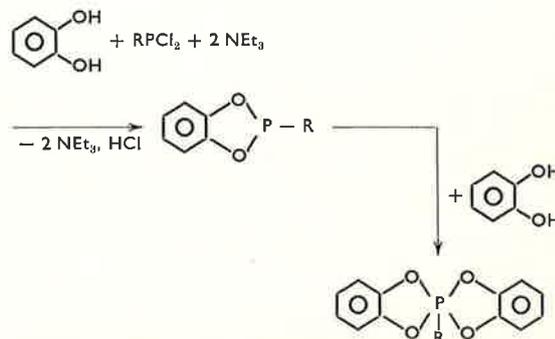


Le spirophosphorane à liaison P-H, qui est ainsi obtenu, est en équilibre avec une forme tautomère dont l'atome de phosphore est tricoordonné. La position de l'équilibre dépend à la fois de la température, de la nature des hétéroatomes entourant le phosphore des substituants portés par les cycles et de la nature du solvant. Le schéma général de préparation de ces « spirophosphoranes à liaison P-H » est le suivant :



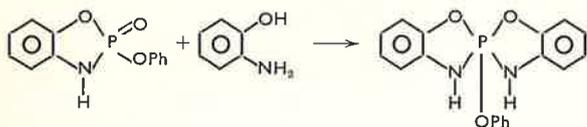
Les dérivés difonctionnels 1-2 pouvant être des α-diols (56), des α-aminoalcools (90), des hydrazides (91), des α-hydroxyacides (92), des amidoximes (93), des α-aminoacides (94), des amidrazones (95), des acides hydroxamiques (96), des α-diamines (97), des α-hydroxyamides (98).

Remarque : L'action sur des amides ou des halogénures de l'acide phosphoneux de diols 1-2 a permis la préparation de spirophosphoranes comportant un groupe alkyl au arylextracyclique (99).

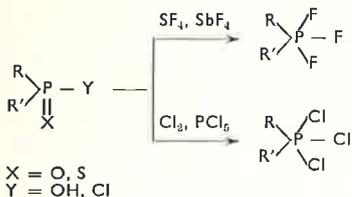


11.3.4. Coordination 4

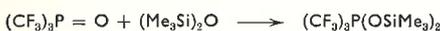
En dehors de l'équilibre phosphorane \rightleftharpoons sel de phosphonium, il existe un certain nombre de réaction permettant le passage d'un dérivé du phosphore (IV) à un dérivé du phosphore (V). Nous avons vu au paragraphe 11.2. que la substitution nucléophile par l'*o*-amino-phénol conduisait dans un cas à la formation d'un spirophosphorane (61).



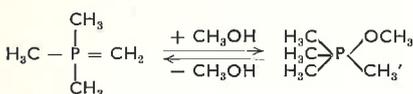
Outre cette réaction, il a été décrit le passage de dérivés de l'acide phosphinique ou de l'acide thiophosphinique à des halogénophosphoranes (100)



et l'action de l'hexaméthylidisiloxane sur des phosphates fluorés (101),



Schmidbauer et coll. ont récemment isolé et identifié le tétraméthylméthoxyphosphorane qui résulte de l'addition réversible du méthanol sur la triméthylméthylène phosphine (102).



Enfin, la réaction des sels de tétraarylphosphonium sur le phényllithium a permis la première préparation par Wittig d'un phosphorane (37).



Cette réaction s'applique également aux sels de tétraalkylphosphonium.

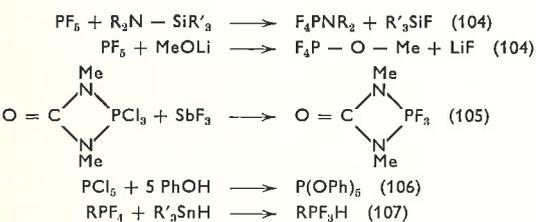


11.3.5. Coordination 5

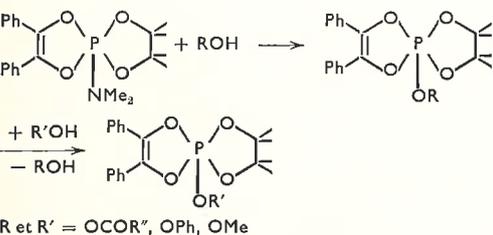
Les réactions qui affectent le phosphore (V), sans modification de son degré de coordination peuvent se rassembler en 3 familles.

11.3.5. a. Les réactions de substitution nucléophile

Un ou plusieurs halogènes des halogénophosphoranes peuvent être substitués par des amines, des alcools, des phénols, des thiols, d'autres halogènes ou par des protons.

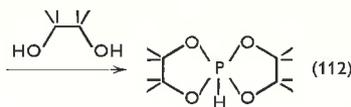
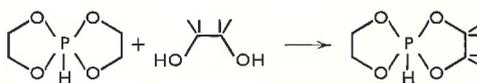
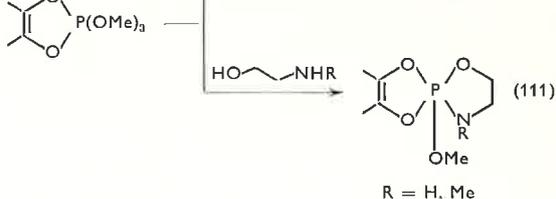
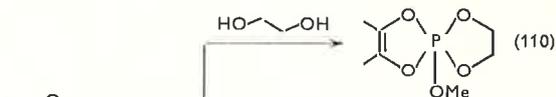
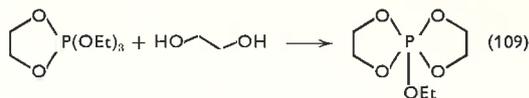
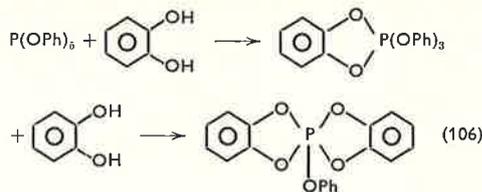


Il est en outre possible d'effectuer des réactions sélectives sur la liaison extracyclique de spirophosphoranes (38, 108).



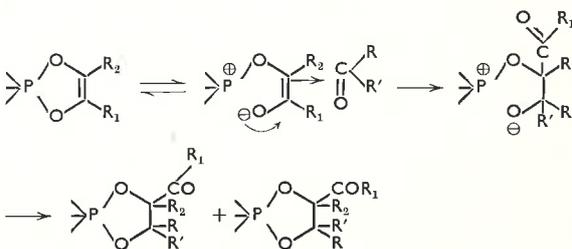
Enfin, la stabilité importante résultant de la formation de cycles à

5 atomes est la force motrice de réactions de synthèse de spirophosphoranes.



11.3.5. b. Réactions n'affectant pas l'atome de phosphore (V) (67)

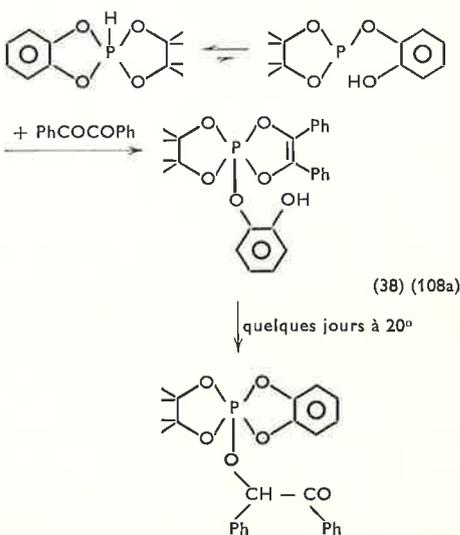
Les phosphoranes comportant un cycle dioxaphospholène réagissent

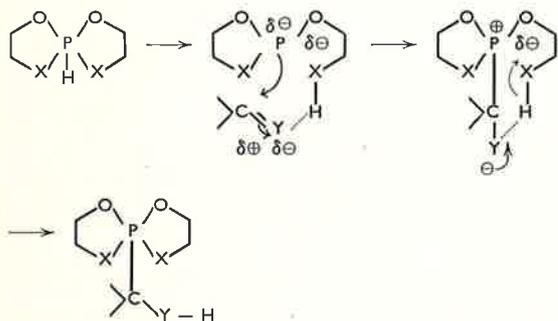
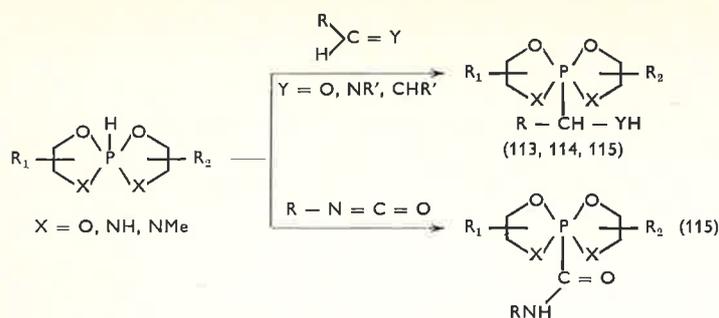


sur des composés carbonylés pour donner un phosphorane comportant un cycle dioxaphospholane.

11.3.5. c. Synthèse de spirophosphoranes par réaction des spirophosphoranes à liaison P-H

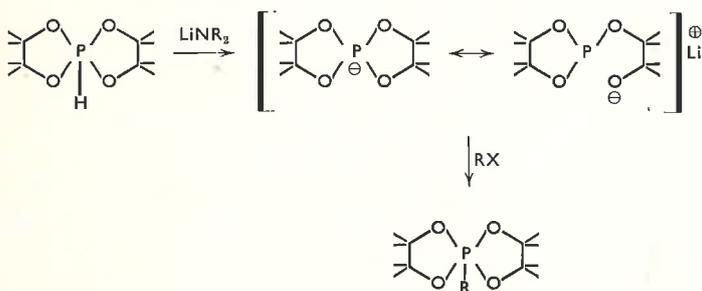
De nouveaux spirophosphoranes ont été préparés récemment par réaction d'un spirophosphorane à liaison P-H, réagissant par sa forme tautomère tricoordinée, sur des composés comportant au moins une liaison insaturée.





Le mécanisme proposé pour ces réactions (III) sur la double liaison nucléophile du phosphore consiste en une attaque nucléophile du phosphore (III) sur la double liaison, cette attaque étant assistée par la « mobilité » de l'hydrogène des spirophosphoranes à liaison P—H (114).

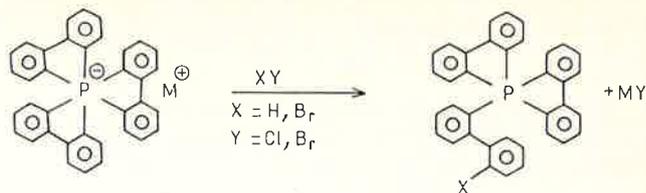
Enfin, la métallation de l'octaméthyltétraoxybisphosphorane à liaison P—H suivie d'une alkylation conduit à des spirophosphoranes porteur d'un groupe alkylextracyclique (116).



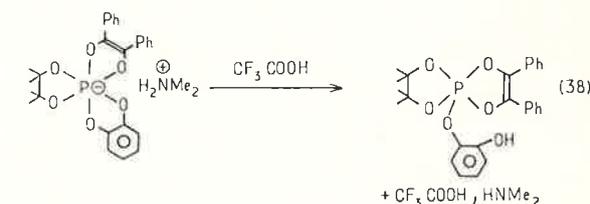
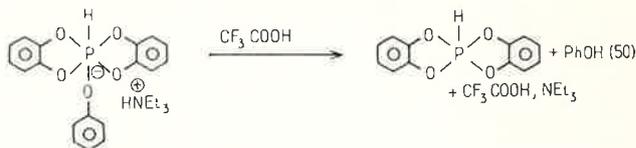
II.3.6. Coordinence 6

Il n'existe que peu d'exemple de réaction permettant le passage de dérivés du phosphore (VI) à des dérivés du phosphore (V). Hormis

le clivage des composés tricycliques du phosphore (VI) (117)



les autres réactions connues n'ont qu'un intérêt mécanistique.



Les différentes observations que nous venons de présenter dans ce deuxième paragraphe nous permettent d'aboutir à une conclusion qui nous paraît importante. La coordinence 5 est une « structure charnière » dans la chimie du phosphore, en effet :

a) La substitution nucléophile sur le phosphore tétracoordiné fait intervenir un intermédiaire ou un état de transition pentacoordiné. La présence de tels intermédiaires a été démontrée par exemple dans le cas de certains phosphates et dans la réaction de Wittig.

b) L'attaque électrophile ou nucléophile des composés du phosphore tricoordiné, bien que moins clairement que dans le cas précédent, fait également intervenir des structures où l'atome de phosphore est pentacoordiné.

Plusieurs milliers de dérivés pentacoordinés stables sont obtenus à partir des dérivés tricoordinés.

c) La chimie du phosphore pentacoordiné a connu un développement considérable au cours de ces dernières années ; de nouveaux concepts sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire se sont dégagés de ces travaux qui recouvrent un domaine très large de la chimie tant organique qu'inorganique.

d) La chimie du phosphore hexacoordiné commence à se développer d'une manière aussi prometteuse. Or, la formation d'un dérivé hexacoordiné soit comme produit final, soit comme intermédiaire est le résultat logique d'une attaque nucléophile sur le phosphore pentacoordiné. Pour ces différentes raisons, nous consacrerons la deuxième partie de cet exposé au phosphore pentacoordiné, sujet d'actualité qui nous paraît mériter une attention particulière.

La bibliographie est rassemblée à la fin de la 2^e partie.