Faisons le point

La chimie organique du phosphore Principes généraux et nouveaux concepts (2º partie)

par Daniel Bernard et Ramon Burgada (Laboratoire de synthèse organique, ERA nº 31, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05)



R. Burgada



D. Bernard

III. La pentacoordination

III.1. Généralités

III.1.1. Définition

Si la présence de cinq ligands autour d'un atome central permet d'attribuer à cet atome une structure pentacoordinée, il est possible cependant d'étendre cette définition. En effet, ce qui détermine la présence de ligands autour d'un atome c'est sa propension à s'entourer d'un certain nombre d'électrons qui, appariés sous forme de doublets électroniques, constituent des domaines spatiaux à forte densité électronique. Ces domaines peuvent permettre d'établir des interactions entre l'atome central et des atomes ou groupes d'atomes afin de constituer un ensemble moléculaire. Ces doublets électroniques proviendront soit de l'atome central ou du ligand, soit de la réunion d'un électron de l'atome central et d'un électron du ligand. La liaison covalente ainsi formée peut avoir un caractère plus ou moins ionique. Il ressort de ces considérations que si la présence de 5 ligands autour d'un atome est une condition suffisante pour déterminer son caractère pentacoordiné, ce n'est pas une condition nécessaire. Une approche plus satisfaisante consiste à admettre que les atomes entourés de 10 électrons de valence (soit 5 doublets électroniques) sont penta-

Cette généralisation peut entraîner des problèmes structuraux qui sont actuellement difficilement solubles faute de méthode physique capable de situer directement la position d'un doublet électronique. En effet si l'on admet qu'un ou plusieurs doublets électroniques non engagés dans une liaison peuvent contribuer à constituer une structure pentacoordinée, il est difficile de déterminer la géométrie de la structure correspondante. Par exemple, dans le cas d'un atome entouré de 4 ligands et d'un doublet électronique, si l'on adopte

le concept de Gillespie et Nyholm (basé sur la répulsion électrostatique des paires électroniques libres ou engagées dans des liai-sons (118, 119, 120), le doublet électronique sera localisé dans le plan équatorial de la bipyramide trigonale comme l'aurait été un 5º ligand. Par contre, si l'on adopte la conception de Musher (121) (molécules hypervalentes) il y a constitution d'un ensemble à 3 centres (l'atome central et 2 ligands) et 4 électrons suivant l'orbitale pz de l'atome central; les autres électrons occupent alors l'orbitale s ou entrent dans des liaisons « équatoriales » à caractère p.

Le doublet libre de caractère s n'a pas dans ce modèle une orientation

déterminée.

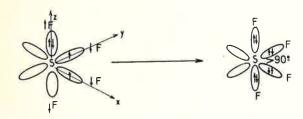
Nous allons illustrer nos propos par le cas du tétrafluorure de soufre dont l'atome de soufre central a la structure électronique : $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^4$.

III.1.1.a. Concept de Gillespie et Nyholm (théorie V.S.E.P.R.) La répulsion électrostatique des doublets électroniques conduit SF4 à prendre une structure bipyramide trigonale, l'angle FSF équatorial devant être inférieur à 120° (dans la théorie V.S.E.P.R. un doublet électronique non engagé est plus encombrant stériquement qu'un doublet engagé):

Remarque: L'hybridation sp3dz2 des orbitales atomiques du soufre conduit également à une structure bipyramide trigonale, le doublet électronique se situant dans une orbitale hybride équatoriale.

III.1.1.b. Concept de Musher

Dans ce cas, on ne fait pas intervenir d'hybridation des orbitales atomiques. Les 10 électrons de liaison se répartissent ainsi : 2 électrons dans l'orbitale 3s de symétrie sphérique. 2 électrons dans chacune des orbitales 3px et 3py et 4 électrons dans l'orbitale 3pz établissant une « liaison à 3 centres » entre le soufre et 2 atomes de fluor. L'angle entre les liaisons des 2 fluors « équatoriaux » étant dans ce modèle de 90°



La structure réelle de SF₄ déterminée par diffraction électronique (122) présente un angle FSF « diéquatorial » de 101° et un angle FSF « diaxial »

Un certain nombre de résultats expérimentaux montrent que le concept Musher bien qu'étonnant du point de vue des théories classiques ne relève pas de spéculations purement théoriques.

Ainsi, la diffraction électronique est plutôt en faveur d'une paire d'électrons ne possédant pas d'orientation particulière (122). Par ailleurs, Shaw et coll. ont montré que dans les 3 molécules « penta-coordinées » CIF₃, SF₄ et PF₅ il existe une inéquivalence énergétique entre les fluors « axiaux » et « équatoriaux »; cette différence plus importante pour CIF3 et SF4 que pour PF5 est en accord avec l'idée d'une liaison à 3 centres entre les fluors axiaux et l'atome central (123).

III.1.2. Exemples de structure

comportant un atome central pentacoordiné

Il a été possible de caractériser au moins un dérivé pentacoordiné pour un grand nombre des éléments du tableau de la classification périodique. En effet, réservée tout d'abord aux éléments du groupe V (P. As. Sb) et à des complexes des métaux de transition, ce type de structure a pu être mis en évidence dans de nombreux composés. comme le montre les mises au point de Muetterties et Schunn (124) et de Wood (125)

Les quelques exemples que nous donnons ici ne prétendent donc pas

être exhaustifs (119, 126).

III.1.3. Extension de la notion de pentacoordination

En faisant appel uniquement à la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques, l'existence de composés pentacoordinés des éléments de la 2º période serait pratiquement interdite car nécessitant la participation des orbitales d'énergie trop élevée. Par contre, des concepts non classiques (molécules hypervalentes, liaisons à défaut d'électrons), peuvent rendre compte de l'existence des composés du bore ou du carbone entourés de 5 ligands. Par exemple, le triméthylaluminium

stable sous forme dimère possède 2 atomes de carbone pentacoordiné (137). L'ion CH^{\oplus}_{δ} , observé en spectroscopie de masse (138) serait un intermédiaire d'après Olah (139) dans la protonation des alcanes en milieu hyperacide.

$$\begin{bmatrix} H - C & H \\ H - C & H \end{bmatrix}$$

Les liaisons à défaut d'électrons sont d'ailleurs bien connues dans la chimie des hydrures de bore : le pentahydrure de bore est ainsi soélectronique de l'ion methonium (140)

D'autres exemples de composés relativement stables du carbone

pentacoordiné sont connus : CCl_5 (141), CBr_5 (142). Ces résultats ont conduit Gillespie et Ugi (143) à réenvisager le problème des réactions de SN_2 et de SNi sur le carbone. Il leur apparaît ainsi que l'on ne peut exclure dans ces réactions la possibilité d'existence d'un composé intermédiaire comportant un atome de carbone pentacoordiné.

Si le composé d'addition entre le trichlorure de phosphore et la triméthylamine est connu depuis longtemps, sa structure ne s'explique qu'en faisant intervenir des notions non classiques où une paire électronique libre intervient.

Les exemples que nous avons présentés jusqu'ici correspondent à des structures où les 10 électrons de valence sont appariés. Le concept de pentacoordination peut cependant se généraliser au cas des systèmes comportant 9 électrons de valence, comme dans le cas des radicaux phosphoranyles que l'on peut obtenir : a. d'une part, par réaction d'un radical libre sur un dérivé trivalent

a. d'une part, par réaction d'un radical libre sur un dérivé trivalent du phosphore ce qui conduit par élévation de la coordinence à un radical libre phosphoré de structure pentacoordinée,

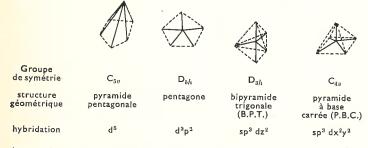
b. d'autre part, par arrachement de l'hydrogène lié au phosphore d'un tétraoxyspirophosphorane à liaison P — H.

Ces radicaux phosphoranyles possèdent les mêmes propriétés que les autres composés pentacoordinés, notamment un squelette moléculaire non rigide.

III.2. Stéréochimie statique

III.2.1. Structures des édifices pentacoordinés

En envisageant des structures résultant uniquement de différentes hybridations des orbitales atomiques, s, p, d, sans introduire de distorsions dues aux substituants, Kimball (148) a proposé comme structure géométrique des composés pentacoordinés les 4 polyèdres suivants :



A ces 4 structures Gillespie (149) a suggéré d'ajouter la structure dite « coin tors » de symétrie C_s et qui correspond à une hybridation sp^3dxy de l'atome central



Si il est possible d'admettre aisément que le pentagone et la pyramide pentagonale sont des structures énergétiquement improbables, par contre, les 3 structures correspondant à une hybridation sp^3d sont d'énergie voisine rendant ainsi impossible la détermination a priori de la géométrie préférentielle d'un édifice pentacoordiné.

Par exemple, la différence d'énergie calculée entre B.P.T. et P.B.C. est très faible (1,6 kcal. mole⁻¹ en faveur de la B.P.T. pour PH₅ (150)). De nombreux calculs théoriques (M.O., L.C.A.O., S.C.F., C.N.D.O./2...), effectués sur des modèles dont l'atome de phosphore (V) est substitué par des fluors ou par des hydrogènes, tendent à prouver que la géométrie la plus favorable serait celle d'une B.P.T. Expérimentalement, la structure d'un certain nombre de phosphoranes acycliques ou monocycliques a pu être déterminée en phase gazeuse, liquide ou solide; la géométrie de ces composés est dans tous les cas voisine d'une B.P.T. idéale.

Composé	Structure	État physique	Méthode	Réf.
P(Ph ₅)	B.P.T.	cristal.	RX	(151)
PF ₅	»	gaz	diffraction électronique	(122)
PCI ₅	»	»	diffraction électronique	(152) (153)
$Me_{2}PF_{3}$	»	»	diffraction électronique	(122)
FPCI ₄ CF ₃ PCI ₄ FPCI ₄	» » »	liquide gaz »	N.Q.R. I.R., Raman	(154) (155)
F ₂ PCl ₃ F ₃ PCl ₂	» »	» »	I.R., Raman	(152)
P(oiPr) ₃	»	cristal,	RX	(156)

Par contre, dès que l'on envisage le cas des phosphoranes comportant soit un cycle à 4 atomes, soit plusieurs cycles, les contraintes stériques et d'électronégativité imposées sont telles, que la structure peut s'écarter notablement de la géométrie d'une B.P.T.

pour tendre vers le « coin tors »

$$\begin{array}{c|c}
Ph & & & \\
C & O & & \\
\parallel & & & \\
N & N & & \\
Ph & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
P_{ininin}O & & \\
\downarrow & & \\
Ph & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
(72)
\end{array}$$

ou la P.B.C.

Cependant certaines structures bicycliques sont très proches d'une B.P.T. idéale

Il faut remarquer, en outre, que les structures établies par diffraction de RX infirment parfois les structures établies par d'autres méthodes physiques comme la R.M.N. Ceci est illustré par le composé suivant à qui il a été attribué une structure B.P.T. d'après les résultats de R.M.N. de ¹⁹F (163) et dont la structure à l'état solide établie par RX est proche d'une P.B.C. idéale (158). Sous réserve de l'interprétation correcte du point de vue structurale des constantes de couplage R.M.N., ce résultat tend donc à montrer que la structure

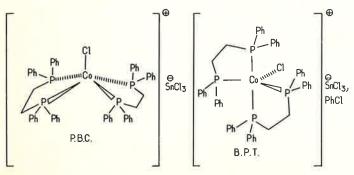


d'un phosphorane en solution ou cristallisé peut être différente, la simple association de la molécule de phosphorane avec les molécules de solvant pouvant favoriser une structure, du fait de la faible différence d'énergie entre B.P.T. et P.B.C. Ce dernier point peut être illustré par les exemples suivants

a. A l'état cristallin, le pentaphénylphosphorane a une structure B.P.T. (151) tandis que le pentaphényl antimonate a une structure

P.B.C. (134).

b. Le chloro bis[1,2-bisdiphényl-phosphino]éthane cobalt (II) trichlorostannate (II) existe cristallisé soit sous forme B.P.T. soit sous forme P.B.C. suivant les conditions de cristallisation (164).



Dans la suite de cette mise au point, nous admettrons comme l'ont fait la majorité des auteurs, que les phosphoranes ont une structure B.P.T. Cependant, nous préciserons, chaque fois que cela sera possible. le problème dans le cas de la P.B.C.

III.2.2. Géométrie du polyèdre idéal B.P.T. (165)

La B.P.T. appartient au groupe de symétrie D_{3h} qui comporte comme éléments de symétrie un axe d'ordre 3, 3 axes d'ordre 2 et 4 plans de symétrie (C_3 , $3C_2$, σh , $3\sigma v$).



Il est impossible dans cette structure d'échanger une liaison axiale et une liaison équatoriale par une opération de symétrie. Ceci nous conduit à distinguer 2 types de liaisons :

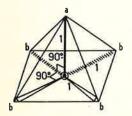
2 liaisons axiales formant entre elles un angle de 180°,

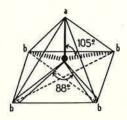
3 liaisons équatoriales formant entre elles un angle de 120° et situées dans un plan perpendiculaire à l'axe C3.

En outre, les liaisons axiales sont $\sqrt{2}$ fois plus longues qu'une liaison équatoriale dans une B.P.T. régulière.

Ceci se traduira expérimentalement par des propriétés différentes pour les liaisons axiales et équatoriales : constantes de force, constante de couplage, etc...

Remarque : Géométrie de la P.B.C. idéale Elle appartient au groupe de symétrie $C_4 \nu$ qui comporte comme éléments de symétrie : 1 axe d'ordre 4 et 4 plans de symétrie (C_4 ; $2\sigma v$; $2\sigma' v$).





A partir du polyèdre P.B.C. régulier, on peut déterminer une infinité de structure suivant la position de l'atome central sur la hauteur de la pyramide.

Dans tous les cas, on distingue 2 types de liaisons :

1 liaison axiale colinéaire à l'axe C₄, 4 liaisons de base qui se déduisent les unes des autres par rotation autour de l'axe C4.

Si l'atome de phosphore est situé dans le plan de base, les 4 liaisons basales sont coplanaires, perpendiculaires à la liaison axiale et forment entre elle un angle de 90°.

Expérimentalement, il est prouvé que l'atome central n'est pas situé dans le plan de base, la structure optimum correspondant à un angle de 88º entre 2 liaisons basales et un angle de 105º entre une liaison axiale et une liaison basale (150, 166).

Dans ce modèle la liaison axiale est plus courte que les liaisons de

III.2.3. Dénombrement des structures isomères

dans la B.P.T. et la P.B.C.

Chaque arrangement des substituants autour de l'atome de phosphore central détermine un stéréoisomère

Le passage d'un isomère à un autre résulte formellement d'une permutation des positions du polyèdre.

La détermination du nombre total d'isomères dans les structures polyédriques a été envisagée dès 1937 par Polya (171). Ces travaux se traduisent par un théorème permettant de rationaliser la classification des isomères permutationnels de composés dont le squelette moléculaire correspond à diverses structures géométriques (172, 173).

Le principe du raisonnement est le suivant :

Le nombre d'arrangement de n éléments d'un ensemble de n éléments est donné par l'analyse combinatoire

Donc un atome central de structure polyédrique quelconque sans éléments de symétrie, possédant n ligands, pourra exister sous n! formes isomères. La présence d'éléments de symétrie dans le polyèdre permettra de ne pas distinguer 2 isomères permutationnels se déduisant l'un de l'autre par une opération de symétrie. Soit hr l'ordre du sousgroupe de symétrie du polyèdre considéré, le nombre d'isomères permutationnels. I sera donné par la relation

$$I = \frac{n!}{hr}$$
.

L'application au cas des 2 structures pentacoordinées qui nous concernent conduisent à : n!=5!=120. B.P.T. Groupe de symétrie $D_3h\ h_r=6$ (E; C^1_3 ; C^2_3 ; $3\ C^1_2$) :

$$I = \frac{120}{6} = 20.$$

P.B.C. Groupe de symétrie C_4v hr = 4 (E; C_4^1 ; C_2^1 ; C_4^3):

$$I = \frac{120}{4} = 30.$$

Pour un composé donné dont l'atome central est entouré de 5 ligands distincts, le nombre d'isomères permutationnels est de 20 dans le cas d'une structure B.P.T. et de 30 dans le cas d'une P.B.C. Remarque : Structure tétraédrique de symétrie $Td h_e = 12$ (E; 4 C_3^1 ;

$$4 C_{3}^{2}; 3 C_{2}^{1}):$$

$$I = \frac{4!}{12} = 2.$$

III.2.4. Chiralité de la B.P.T.

Une structure bipyramide trigonale dans laquelle l'atome central est entouré de 5 substituants différents ne possède ni plan, ni centre, ni axe de symétrie : elle est chirale,

Les 20 isomères permutationnels vont se répartir en 10 couples d'énantiomères.

Remarque: D'après la notation utilisée par Mislow (174) et Gielen (175) ** un isomère est déterminé par la paire de substituant occupant les 2 sites axiaux de la B.P.T. (déterminant aussi les 10 couples d'énantiomères) et par la séquence des 3 substituants occupant les sites équatoriaux (pour distinguer chaque antipode) : après indexation des substituants de 1 à 5 selon la règle de Cahn, Ingold et Prelog (176) on regarde le plan équatorial depuis le substituant du plus petit indice; si la séquence croissante des substituants équatoriaux suit le sens des aiguilles d'une montre, l'isomère est désigné par le couple d'indice des substituants axiaux, si la séquence est inverse l'isomère image du précédent, est désigné par le même couple d'indice surmonté d'une barre.

* Ces différents stéréoisomères peuvent s'interconvertir plus ou moins facilement en fonction des contraintes stériques et d'électronégativité. Ceci pose un problème de nomenclature, dans la mesure où au terme isomères, on associe la notion de configuration, arrangement « rigide » d'atomes. Du fait que l'arrangement des atomes varie continuellement au cours du temps, les termes conformation et conformères sembleraient plus appropriés. Pour résoudre ce problème de langage plusieurs noms ont été proposés pour désigner ce type d'isomères : topomères (167), isomères polytopes (168), isomères permutationnels (169), isomères polyédriques (170).

** D'autres notations ont été utilisées par Ramirez et coll. (176, 177), Gorenstein et Westheimer (179); voir la référence (180) qui établit

la correspondance entre ces différentes notations.

Exemple: Les isomères (12) et (12) sont images l'un de l'autre, ils disposent du même couple de substituants axiaux, mais la séquence des substituants équatoriaux n'est pas la même.

$$3 = \frac{1}{5}$$
 $3 = 3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 $3 = 3$
 3

Pour passer d'un isomère à son inverse, il est nécessaire de permuter soit les 2 substituants axiaux, soit 2 des substituants équatoriaux. D'une manière analogue, on déterminera les 9 autres couples d'énotiomères (13)-(13); (14)-(14); (15)-(15); (23)-(23); (24)-(24); (25)-(25); (34)-(34); (35)-(35); (45)-(45).

Dans le cas où 2 substituants sont identiques, le nombre d'isomères permutationnels est ramené à 10 : 3 couples d'énantiomères et 4 isomères achiraux (la condition nécessaire pour qu'il existe un plan de symétrie dans le B.P.T. est que ces 2 substituants occupent 2 sites identiques).

Exemple: $5 \equiv 4$

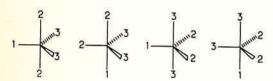
ISOMERES ACHIRAUX lorsque 2 SUBSTITUANTS SONT IDENTIQUES.

Si 3 substituants sont identiques, il n'existe plus que 4 isomères achiraux.

Exemple: $3 \equiv 4 \equiv 5$

$$\frac{3}{2}$$
 $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{3}$

Enfin, la présence de 2 couples de substituants identiques ($2 \equiv 4$ et 3 \equiv 5) n'autorise plus l'existence que de 6 isomères permutationnels : 4 isomères achiraux



et 1 couple d'énantiomères

III.2.5. Introduction de contraintes dans la B.P.T.

En pratique, les isomères théoriquement possibles (20 dans le cas où les 5 substituants sont distincts) n'ont pas tous la même stabilité, certains isomères subissant des contraintes plus importantes que d'autres.

III.2.5.a. Contrainte d'électronégativité

des liaisons axiales sont plus longues, donc plus faibles que les liaisons équatoriales (181).

Cette observation provient aussi bien des données spectrales que Le considérations théoriques :

a. Les 3 liaisons équatoriales sont de caractère sp₂ alors que les 2 liaisons axiales ont un caractère pd, ce qui leur confère une énergie plus faible (181).

b. La répulsion électrostatique des paires électroniques rend également compte de ce phénomène (118, 119).

Ceci a pour conséquence que les 3 liaisons équatoriales ont un fort caractère s et une faible densité électronique, tandis que les 2 liaisons axiales de caractère p-d sont plus directionnelles et présentent donc une forte densité électronique plus facilement acceptable par des atomes électronégatifs.

Cette conclusion est conforme à la règle de Bent « Le maximum de caractère s d'une orbitale hybride est dirigé vers les substituants électropositifs et inversement le maximum de caractère p (forte densité électronique) est dirigé préférentiellement vers les ligands

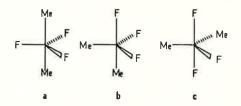
électronégatifs » (182).

Nous pouvons donc formuler la règle dite « d'électronégativité » qui a été vérifiée empiriquement par Muetterties, Mahler et Schmutzler (183) à partir de l'étude de phosphoranes fluorés et qui est confirmée par différentes approches théoriques: hybridation des orbitales atomiques (182), orbitales moléculaires (184, 185), répulsions électrostatiques (118, 119), L.C.A.O.-M.O. (186), C.N.D.O./2 (169), L.C.A.O.-M.O.-S.C.F. (11), ...:

a. Les substituants les plus électronégatifs, entourant un atome de phosphore (V) se placeront préférentiellement dans les sites axiaux de la B.P.T.

b. Corrélativement, le nombre d'isomères permutationnels stables (de plus basse énergie) se trouvera réduit.

Exemple: Me₂PF₃ peut exister sous les 3 structures suivantes:



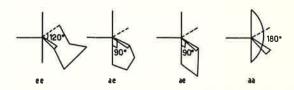
Expérimentalement, seul l'isomère c où les contraintes sont minimisées sera observé.

Remarques :

1. Dans le cas d'une structure P.B.C., les atomes électronégatifs devraient occuper préférentiellement les sites de bases (150, 187). 2. Outre l'électronégativité de l'atome, il faut tenir compte pour placer un atome dans un site axial (apical) des interactions entre cet atome et les substituants équatoriaux. Ceci conduit à la notion d'affinité d'un substituant pour un site axial ou « apicophilicité » (169). Expérimentalement, des échelles d'apicophilicité valables dans une structure déterminée ont été proposées (188).

III.2.5.b. Contraintes stériques

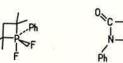
Si les cycles à 6 atomes occupent préférentiellement une position diéquatoriale (169, 178), par contre les cycles à 4 et 5 atomes occuperont, en l'absence d'autres contraintes, une position axialeéquatoriale (a.e.).



De tels cycles ne pourront occuper une position diaxiale (aa). Cependant, il existe quelques exemples de structure où un ligand trifonctionnel occupe les 2 sites axiaux et 1 site équatorial (189).



III.2.5.c. Compétition entre contraintes d'électronégativité et stérique : Il semble que la contrainte stérique soit prépondérante dans la majorité



DUNMUR ET COLL. (190), COLL. (191).



COLL. (192).

Cependant, Doak et Schmutzler, d'après des résultats de R.M.N. de ¹⁹F, ont montré que la contrainte stérique ne l'emportait pas tou-jours (163).



Ce qui est en accord avec les résultats de Muetterties et coll. (183).

Il semble de plus en plus vraisemblable maintenant que la structure de ces phosphoranes s'éloigne très sensiblement de la B.P.T. idéale de manière à minimiser l'ensemble des contraintes de l'édifice.

III.2.5.d. Facteur « orbitalaire »

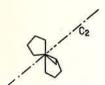
D'autres facteurs interviennent dans la stabilisation de la structure pentacoordinée, notamment un facteur « orbitalaire », décelé par Ramirez et Ugi (169, 193) et qui est comparable à l'effet symbiotique de la théorie H.S.A.B. de Pearson (194, 195). Toutes les contraintes étant égales par ailleurs, une B.P.T. sera plus stable lorsque les atomes occupant des sites de même nature seront identiques.



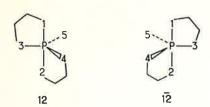
l'effet étant plus important lorsque ce sont les 3 sites équatoriaux qui sont concernés.

III.2.5.e. Cas des spirophosphoranes

La présence de 2 cycles à 5 atomes liés à un atome de phosphore (V) fait que le nombre d'isomères stables est, dans le cas général de 8 (4 couples d'énantiomères). Le squelette « spirononane » correspondant, de symétrie C_2 est chiral par définition (165).



Remarque: L'utilisation de chélate d'europium optiquement actif a permis de différencier en R.M.N. les 2 structures inverses d'un spirophosphorane (196).



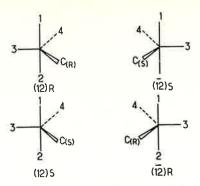
Les structures dans lesquelles un cycle occupe une position diéquatoriale ne sont pas stables normalement.

III.2.6. Cas où la molécule possède un centre d'asymétrie autre que le phosphore

Si la molécule de phosphorane possède un atome de carbone comme 2° centre d'asymétrie, le nombre de stéréoisomères passe alors de 20 à 40, chaque configuration de la B.P.T. conduisant à 2 diastéréoisomères.

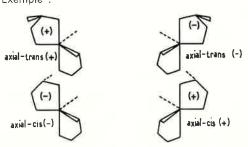
Exemple: A partir de l'isomère (12), suivant la configuration R ou S de l'atome de carbone, on obtiendra les 2 diastéréoisomères (12) R

et (12) S dont les énantiomères pourront être obtenus à partir de l'isomère $(\overline{12})$:



Dans le cas où le carbone asymétrique est porté par un cycle, comme dans les spirophosphoranes, dérivant des glycols ou des amino-alcools monosubstitués au carbone, il existe une isomérie *cis-trans* (ou endo-exo) entre le substituant extracyclique lié au phosphore et les substituants du carbone asymétrique.

Exemple :



On définira d'une manière analogue 4 stéréoisomères « équatorial cis ou trans ». Par exemple, le tétraoxyspirophosphorane à liaison PH, comportant un cycle dérivant du propanediol-1,2 racémique et un cycle dérivant de l'éthylène glycol pourra donc exister sous 8 formes stéréoisomères stables constitués de 4 couples racémiques diastéréo-isomères.

Alors que le composéd ont les 2 cycles dérivent du propanediol-1,2 pourra exister sous 32 formes stéréoisomères stables (170).

La structure des phosphoranes, comme celle des molécules pentacoordinées en général, n'étant pas rigide, nous allons voir que ces différents isomères permutationnels peuvent s'interconvertir par changement de configuration de l'atome de phosphore, diminuant ainsi le nombre d'entités décelables par les méthodes physicochimiques.

III.3. Stéréochimie dynamique

III.3.1. Exposé du problème

L'étude structurale du pentafluorure de phosphore tant en diffraction électronique (122) qu'en I.R. (152) montre que ce phosphorane possède une structure B.P.T.

possède une structure B.P.T.

Son spectre R.M.N. de ¹⁹F ne présente qu'un doublet correspondant au couplage P—F (Gutowsky et Hoffmann (197)) alors qu'en raison de l'inéquivalence des liaisons axiales et équatoriales, le signal de ¹⁹F aurait dû être constitué par un triplet (Fe) et un quadruplet (Fa) dans le rapport 3/2, chacun de ces signaux devant être dédoublé par couplage avec le phosphore.

En spectroscopie I.R., les 2 types de liaisons sont par contre observés (152). De ces résultats, il a été déduit qu'il devait exister un processus * intramoléculaire (198) avec éventuellement parti-

* Plusieurs noms sont utilisés pour désigner ce processus : isomérisation polyhédrique ou permutationnelle, flexibilité de structure non rigide, stéréoisomérisation, topomérisation, stéréomutation. Le terme pseudo-rotation doit être utilisé seulement pour désigner le mécanisme de Berry (198) : pseudorotation selon Berry (P.R.B.).

cipation d'un mécanisme intermoléculaire (199, 200) permettant l'échange des ligands entre les sites axiaux et équatoriaux, la vitesse de cet échange devant permettre de ne distinguer qu'un « site moyen » à l'aide d'une spectroscopie de résonance (inversion de spins), mais permettant de distinguer les 2 types de liaisons à l'aide d'une spectroscopie optique (sauts électroniques) (voir principe de Franck Condon (201)).

Remarque: Des phénomènes analogues peuvent être observés dans les édifices moléculaires où l'atome central est un métal pentacoordiné (202).

III.3.2. Permutations. Classes de réarrangement dans la B.P.T.

D'un point de vue formel, l'échange entre sites axiaux et équatoriaux dans la B.P.T. peut résulter de plusieurs types de permutation. Le dénombrement de toutes les permutations possibles et leur classement a fait l'objet de nombreux travaux empiriques (Muetterties (168, 203)), semi-empiriques (Gielen et Van Lautem (204), Musher (205)) et théoriques (Hasselbarth et Ruch (206), Klemperer (207)). Ces auteurs sont d'accord pour rassembler toutes les permutations possibles en 6 classes; les permutations d'une même classe étant

Classe	Nombre d'isomères obtenus par les permutations de cette classe	Permutations
C ₀ C ₁ C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1 3 6 6 3 1	Identité; (eee); (aa) (ee) (ea ea); (ae) (aee) (aee); (aae); (ae) (ee); (aaeee) (ae); (eeea); (eeaa); (ee) (aae) (ae) (ae); (aeaee) (aa); (ee); (aa) (eee)

formellement équivalentes, c'est-à-dire qu'à partir d'un isomère déterminé, il n'est possible d'atteindre, en utilisant une classe donnée de permutations, que certains isomères et ceci quelle que soit la permutation utilisée dans la classe considérée.

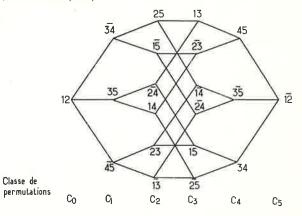
Par exemple, à partir de l'isomère (12) une permutation de la classe C_1 ne pourra permettre <u>d'atteindre</u>, suivant les liaisons impliquées, que les 3 isomères (34), (45) et (35) et ceci quelle que soit la permutation utilisée (aeae) ou (aee) (ae).

Les permutations de la classe C₅ ne permettent par contre le passage que d'un isomère à son énantiomère, tandis que celles de la classe Co transforme un isomère en lui-même.

L'ordre des lettres entre parenthèses désigne le sens de la permutation : par exemple, (ea ea) signifie qu'un substituant équatorial vient prendre la place d'un substituant axial, lui-même prenant la place d'un 2° substituant équatorial, ce dernier passant dans le 2° site axial, le substituant

occupant ce site passant dans le site du 1er substituant équatorial; un substituant équatorial n'intervient donc pas dans cette permutation. A partir d'un isomère donné, il est possible d'attendre les 19 autres isomères en lui appliquant des permutations appartenant aux 5 classes possibles. Si l'on applique à l'isomère (12) successivement des permutations de la classe C_1 , on obtiendra les 3 isomères $\overline{(34)}$, $\overline{(35)}$ et $\overline{(45)}$, puis des permutations de la classe C_2 on obtiendra les 6 isomères (25), $\overline{(15)}$, $\overline{(24)}$, $\overline{(14)}$, $\overline{(23)}$ et $\overline{(13)}$, etc...

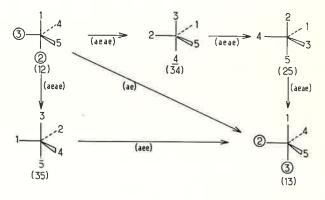
Ce résultat est présenté dans le graphique suivant qui est proposé par Brocas. (208)



Graphe indiquant les isomères obtenus en appliquant les différentes classes de permutations à l'isomère (12)

Remarquons enfin que les permutations d'une classe peuvent toujours résulter de la combinaison judicieuse de permutations d'autres classes. Exemple : Une permutation de la classe C_3 peut résulter de 3 permutations de la classe C_1 , ou d'une permutation de la classe C_1 et d'une permutation de la classe C_2

 $(ae \ ae) + (ae \ ae) + (ae \ ae) = (ae) + (aeae) + (aeae)$



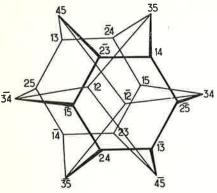
Nous n'avons pas envisagé jusqu'ici de mécanisme responsable de ces permutations de liaisons. Les considérations que nous avons exposées dans ce paragraphe sont purement formelles et s'appliquent à tous les édifices pentacoordinés de structure B.P.T. que l'atome central soit un atome de phosphore, un autre métalloïde ou un métal (202, 209). En outre des raisonnements analogues ont été proposés pour la structure tétrahédrique (206), pour la P.B.C. (206, 211) et pour les structures hexacoordinées octaédriques ou prismatiques (206, 210, 211, 212).

III.3.3. Représentation topologique des isomères

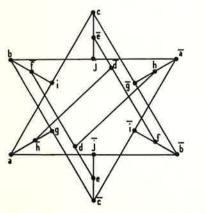
et des réarrangements possibles

Le problème dans sa généralité devient donc extrêmement complexe, à côté des 20 isomères possibles, nous devons tenir compte en effet des 30 possibilités de permutation appartenant à la classe C1 (chaque isomère peut donner 3 nouveaux isomères soit 60 possibilités d'interconversion à diviser par 2, chaque interconversion étant commune à la structure initiale et à la structure finale), des 60 possibilités pour les classes C_2 et C_3 , 30 pour la classe C_4 et 10 seulement pour la classe C_5 . L'analyse du problème devient quasiment insoluble pris dans son ensemble. Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs à proposer des représentations graphiques montrant les relations possibles entre isomères pour une classe donnée de permutations : Ramirez et Lauterbur (177), Dunitz et Prelog (213), Gielen et Nasielski (214), Mislow et coll. (215), Cram et coll. (216). Ces représentations se déduisent de la théorie des graphes développée en chimie notamment par Balaban (217, 218, 219). Bien que chaque auteur utilise une structure géométrique personnelle, tous ces graphiques sont homologues et ils sont construits suivant les mêmes principes. Nous allons illustrer notre propos par le graphique de Ramirez et Lauterbur et par celui de Mislow dans le cas des permutations de la classe C₁. Nous préciserons que les isomères correspondent aux sommets

de ces figures tandis que les arêtes symbolisent les possibilités de réarrangements suivant des permutations de classe C1. Nous remarquerons également que chaque sommet est le point de rencontre de 3 arêtes, en effet, un isomère peut, par une permutation de la classe C₁, donner 3 autres isomères.



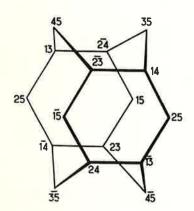
GRAPHE DE MISLOW (215)



GRAPHE DE LAUTERBUR ET RAMIREZ (177)

Lorsque des contraintes apparaissent dans la structure B.P.T., le nombre d'isomères ainsi que le nombre de réarrangement va décroître. Un cycle à 5 atomes ne pourra jamais se placer en position diaxiale et ne sera pas stable en position diéquatoriale. En conséquence, les sommets du graphe correspondant à un isomère dont le cycle occuperait une position diaxiale disparaissent ainsi que les arêtes qui y conduisent. On aboutit ainsi par exemple dans le cas des spirophosphoranes à un graphe simplifié

Exemple du graphe de Mislow (170) dans le cas où l'on désigne les extrémités des cycles par les indices 1-2 et 3-4 : les isomères (12), (12), (34) et (34) sont géométriquement interdits et tous les isomères comportant le ligand 5 extracyclique en position axiale sont instables.



Outre cette représentation graphique, il a été proposé par Gielen et coll. (220) une représentation matricielle qui permet de tenir compte à la fois des 6 classes de permutations et des 20 isomères. Cette représentation présente l'avantage de pouvoir être étendue aisément aux structures hexacoordinées.

III.3.4. Mécanismes de permutations des ligands

dans une structure pentacoordinée

Nous n'avons fait jusqu'ici aucune hypothèse sur la nature des processus qui pourrait rendre compte de la permutation des liaisons dans un édifice pentacoordiné. Un certain nombre de mécanismes ont été proposés. Nous pouvons les rassembler en 2 catégories : a. les processus réguliers qui procèdent sans rupture de liaison par simple déformation du squelette moléculaire en conservant à

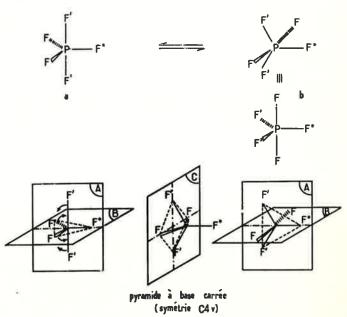
l'atome central son caractère pentacoordiné; b. les processus irréguliers dans lesquels l'atome central voit son degré de coordinance varier par formation ou rupture de liaisons.

III.3.4.A. Mécanismes réguliers

Ces mécanismes reposent sur les faibles différences d'énergie existant entre les 3 structures pentacoordinées correspondant aux hybridations sp^3d : B.P.T., P.B.C. et coin tors

a. Pseudorotation selon Berry (P.R.B.)

Ce mécanisme, avant même que le dénombrement des permutations formelles soit envisagé, a été proposé par Berry (198) pour inter-préter le spectre de R.M.N., de ¹⁹F du pentafluorure de phosphore. L'équivalence magnétique des fluors axiaux et équatoriaux résulte d'un équilibre rapide entre les isomères a et b, cet équilibre correspondant au passage de 2 atomes occupant des sites équatoriaux dans les sites axiaux et inversement au passage des 2 atomes axiaux dans les 2 sites équatoriaux libérés. Il correspond donc à une permutation de type (aeae) (classe C1).



Le mécanisme de cet équilibre consiste simultanément à l'expansion dans le plan B de l'angle FPF diéquatorial de 120 à 180° et à la contraction de 180 à 120° de l'angle $\widehat{F'PF'}$, dans le plan A perpendiculaire au plan B et passant par la 3° liaison équatoriale P — F *; cette dernière n'est pas affectée par ce mécanisme. Cette 3º liaison est appelée le pivot.

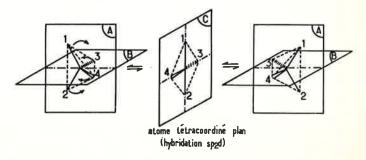
Les 4 atomes de fluor sont ainsi coplanaires (plan C) dans l'état intermédiaire qui est de structure pyramide à base carrée (P.B.C.). La P.R.B. conduit donc simultanément à l'échange de 2 paires de substituant et à la rétention du 5° substituant en position équatoriale. L'ancienne et la nouvelle B.P.T. diffèrent dans l'espace par une rotation autour de l'axe P — F * (pivot) sans qu'il y ait rotation interne d'une partie de la molécule par rapport à une autre.

Ce mécanisme correspond à une déformation du squelette de la B.P.T.

par variation des angles de liaison. Dans le cas général, chacune des 3 liaisons équatoriales peut être le pivot; à partir d'un isomère trois processus sont donc possibles permettant de passer à 3 isomères distincts.

A condition de ne pas conserver le même pivot, 2 P.R.B. successives conduisent globalement à une permutation de la classe C2, 3 P.R.B. à la classe C3, etc...

Remarque : Un mécanisme analogue peut être appliqué à la structure tétraédrique. Il pourrait rendre compte éventuellement de l'inversion de configuration d'un atome tétracoordiné sans rupture de liaison, par simple variation des angles de liaison, l'état intermédiaire ayant une structure « plan carré ».



b. Rotation en tourniquet (R.T.)

Ce mécanisme a été proposé par Ramirez et Ugi (169, 178, 180, 221, 222, 223) pour rendre compte des phénomènes de stéréomutation observés dans des phosphoranes comportant une structure « cage ».

Il consiste en la rotation, par rapport à l'atome central du squelette, de 2 liaisons (1 axiale et 1 équatoriale qui constitue « la paire ») par rapport aux 3 autres liaisons : « le trio ». Il est possible de le décomposer de la façon suivante :

compression de 120 à 90° de l'angle $\widetilde{t'e}$ Pte des 2 liaisons équatoriales du trio.

basculement de 9° de la paire (pepa) vers le substituant ta en restant dans le plan défini par les liaisons axiales ta et pa et le substituant équatorial pe.

On atteint ainsi un arrangement éclipsé appelé 0° R.T., la paire et le trio n'ayant pas encore commencé à pivoter l'une par rapport à l'autre.

Rotation de la paire et du trio en sens inverse. La barrière énergétique du processus étant atteinte lorsque la paire et le trio ont pivoté l'une par rapport à l'autre de 30° (30° R.T.). Le processus est achevé lorsque la rotation relative de la paire par rapport au trio est de 60°. On atteint ainsi un nouvel état éclipsé 0° R.T. $_1=60^\circ$ R.T. Le basculement de 9°

de la paire et l'ouverture de 90 à 120° de l'angle $\widehat{taPt'e}$ donne une nouvelle B.P.T. qui se déduit de la B.P.T. de départ par une permutation (ae) (aee) de la classe C_1 .

L'isomère final est le même que celui qui aurait été obtenu par une pseudorotation selon Berry; les 2 mécanismes correspondent en effet à des permutations de la classe C_1 .

La P.R.B. procède par variation des angles de liaison, l'état intermédiaire étant de structure P.B.C.

La R.T. procède par rotation d'une partie de la molécule par rapport à une autre, l'état intermédiaire étant une structure proche du « coin tors ».

Remarque: Si l'isomère obtenu après 60° de rotation n'est pas stable, la rotation de la paire par rapport au trio peut se poursuivre par une nouvelle rotation de 60° (rotation globale de 120°): 0° R.T. $_2$ = 60°, R.T. $_1$ = 120° R.T., qui conduit à une permutation de type (aee) (classe C_2), et même par une rotation supplémentaire de 60° (rotation globale 180°): 0° R.T. $_3$ qui conduit à une permutation de type (ae) (classe C_3).

Les auteurs ont proposé également, au stade 0° R.T., la possibilité d'échange entre les ligands de la paire et du trio; ce processus est appelé le « switch ».

c. Mécanisme de Holmes

La P.R.B. et la R.T. partent de l'hypothèse que l'édifice pentacoordiné a une structure B.P.T. Si l'on admet avec Holmes que la structure de certains phosphoranes est proche de la P.B.C., il faut envisager un mécanisme susceptible de rendre compte de l'interconversion entre isomères.

Ceci a conduit Holmes à proposer un mécanisme de réarrangement interne inverse de celui de Berry (158). A partir d'une structure P.B.C. le passage à un autre isomère P.B.C. se fait par l'intermédiaire d'une B.P.T.

Exemple:

B.P.T. intermediaire

III.3.4.B. Mécanismes irréguliers

Un processus régulier est certes une façon élégante d'expliquer le phénomène de stéréomutation. Cependant, il ne faut pas négliger le fait qu'en chimie du phosphore, les liaisons se créent et se rompent aisément, et qu'ainsi l'atome de phosphore peut adopter des degrés de coordination variés. Il est donc possible d'envisager des processus irréguliers, c'est-à-dire faisant intervenir des ruptures et des formations de liaison, ce qui entraîne l'existence d'états intermédiaires où le phosphore est dans un degré de coordination différent de 5.

a. Coordinence 3

La tautomérie chaîne = cycle est un phénomène connu en chimie du carbone (224), celle qui procède par prototropie étant la plus fréquente. Le caractère donneur accepteur du phosphore tricoordiné peut le rendre assimilable à une double liaison activée (225), notamment dans les phénomènes de prototropie

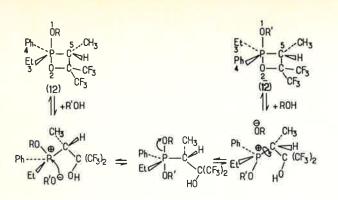
$$R \xrightarrow{0-H} R \xrightarrow{0} R \xrightarrow{0$$

L'existence de cette tautomérie $P^{III} \leq P^V$, mise en évidence dans les spirophosphoranes à liaison $P \to H$ par spectroscopie (R.M.N. de ^{1}H et ^{31}P , I.R.) et par voies chimiques (56, 90, 115) permet d'envisager que la stéréomutation puisse procéder par un mécanisme où l'intermédiaire a une structure tricoordinée. Par exemple :

b. Coordinance 4

Les formes sels de quasi phosphonium en équilibre avec des phosphoranes monocycliques peuvent également être des intermédiaires dans le processus de stéréomutation (63, 226, 227 et 78, 179, 228, 229, 230).

Ramirez et Ugi ont montré que l'épimérisation d'oxaphosphétane au niveau du phosphore résultait d'un tel mécanisme provoqué par la présence de traces d'alcool (180).



R=R'=(CF3)2CH-

c. Coordinance 5 Ramírez, Ugi et coll. (231) ont mis récemment en évidence un processus d'échange intermoléculaire des ligands qui pourrait intervenir dans le mécanisme de réarrangement des structures B.P.T.

d. Coordinence 6

Ce dernier mécanisme présente des similitudes avec un processus bimoléculaire postulé par Muetterties et Phillips (232), dans le cas de certains composés fluorés de structure pentacoordinée, et mis en évidence dans Me₂PF₃ (233),

Il a été proposé un état intermédiaire, pour ce processus d'échange, dans lequel les 2 atomes de phosphore seraient hexacoordinés. Cependant, on peut envisager également une structure intermédiaire

du type R_2 PF'₂, R_2 PF₃F'₄ L'atome de phosphore pentacoordiné est un centre électrophile qui passe aisément à la coordinence 6 en présence d'agents basiques (40, 42). Il est donc raisonnable d'envisager que, dans un solvant basique (234), le processus d'isomérisation de la B.P.T. puisse procéder par un équilibre avec une molécule dont l'atome central est hexacoordiné. Le problème est alors déplacé vers l'étude du réarrangement des substituants dans une structure hexacoordinée. La stéréochimie dynamique des composés ayant cette structure fait l'objet actuellement d'étude tant théorique qu'expérimentale (205b, 210, 211, 212, 235, 236, 237, 238).

La structure des composés hexacoordinés doit alors être voisine d'un octaèdre idéal comme cela a été montré par Sheldrick à l'état cristallin pour le composé d'addition pyridine-pentafluorure de phosphore (239).

e. Mise en évidence de ces mécanismes irréguliers

Il est parfois possible de mettre en évidence des structures du phosphore tri, tétra ou hexacoordiné au cours de l'étude de l'isomérisation permutationnelle des phosphoranes. Mais le plus souvent ces intermédiaires ne peuvent pas être décelés par les moyens spectroscopiques. En effet, la proportion des deux entités en équilibre varie en fonction de leur énergie selon la relation : $P^{V} \Leftrightarrow (P_{intermédiaire}) \rightleftharpoons P^{V}$

$$[P_{\text{intermédiaire}}] = [P^{\text{Y}}] e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{R T}}.$$

 $\begin{array}{l} P^{V} = (P_{intermédiaire}) = P^{V} \\ [P_{intermédiaire}] = [P^{V}] e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{R.T.}}. \\ \\ \text{Une différence d'enthalpie libre } \Delta G^{\circ}_{25} \text{ de 3 kcal. Mole}^{-1} \text{ en faveur} \\ \\ \text{du phosphorane fait que le rapport } \frac{[P_{intermédiaire}]}{[P^{V}]} \text{ est de l'ordre de 1 \%.} \\ \\ \end{array}$

Il est donc délicat d'affirmer dans la majorité des cas que l'isomérisa-tion permutationnelle résulte d'un mécanisme régulier ou irrégulier et quelle est la participation respective de ces 2 processus.

III.4. Interprétation et discussion de quelques exemples

L'étude de la structure des édifices moléculaires pentacoordinés fait l'objet de nombreux travaux pour tenter de déterminer la nature du, ou des mécanismes responsables des stéréomutations. La résonance magnétique nucléaire du proton, du fluor 19, du phosphore 31 et maintenant du carbone 13 est particulièrement appropriée pour étudier ce phénomène (dont l'enthalpie libre d'activation se situe entre 5 et 25 kcal mole⁻¹).

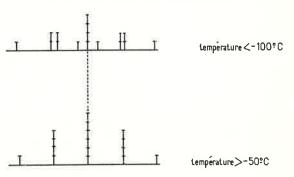
La R.M.N. permet 2 types d'observation : a. Suivant la température à laquelle le spectre est enregistré, il sera possible d'observer des modifications des raies spectrales qui renseigneront sur la nature des liaisons qui s'échangent (240, 241).

b. Le changement de configuration de l'atome de phosphore central pourra être mis en évidence, soit en présence d'un solvant ou d'un réactif inducteur de déplacement chimique optiquement actif (196), soit par suite de la présence d'un 2e centre asymétrique sur la molécule de phosphorane (équilibre entre diastéréoisomères).

Nous allons illustrer nos propos par les exemples suivants.

III.4.1. Stéréomutation du diméthylaminotétrafluorophosphorane (242) Le spectre R.M.N. de 31 P de ce composé à - 100 °C est constitué d'un triplet de triplet $J_{P-P}=768$ Hz, $J_{P-P}=904$ Hz en accord avec une structure B.P.T. figée dans laquelle l'atome d'azote occuperait un site équatorial.

A - 50 °C, le spectre n'est plus constitué que d'un quintuplet, tous les atomes de fluor étant magnétiquement équivalents :



L'analyse des spectres enregistrés à différentes températures permet alors de montrer que le processus de réarrangement qui affecte la molécule ne correspond pas à une permutation (a.e.), mais correspond par contre à une permutation (aeae) (ou (ae) (aee)).

$$Me_2N$$
 P F' F' F' Me_2N P F' F' F' F'

Ce résultat est corroboré par l'étude de la stéréomutation de l'isopropylphénylbis (p,p' bitolyl)phosphorane (243).



L'étude par résonance magnétique nucléaire dynamique peut donc permettre de déterminer la classe du réarrangement responsable. Mais il n'est pas possible actuellement de tirer arguments de ces résultats pour infirmer ou confirmer un mécanisme; notamment, il n'est pas

possible de trancher entre P,R,B, et R.T., ces 2 mécanismes conduisant à des permutations de même classe.

III.4.2. Mise en évidence de l'inversion de configuration du phosphore

La présence d'un ou plusieurs centres d'asymétrie autre que le phosphore (V) dans une molécule de phosphorane permettra par R.M.N. d'étudier les équilibres existant entre les structures diastéréoisomères et ainsi de rendre compte des changements de configuration au niveau de l'atome de phosphore.

Ainsi, l'équilibre, qui s'établit entre les différentes structures isomères de phosphoranes dérivant de la benzylidène-3 pentanedione-2,4 a été étudié longuement par R.M.N. du proton (78, 179, 228, 229, 230, 244).

Par exemple, l'addition de la phényl diméthoxyphosphine sur la benzylidène-3 pentane dione-2,4 conduit à la formation d'un phosphorane qui existe sous 2 formes diastéréoisomères stables.

A — 20 °C, les deux diastéréoisomères sont distincts pour la R.M.N. du proton. Lorsque la température s'élève, les signaux coalescent et à 100 °C, on n'observe plus qu'une seule série de signaux, les 2 structures diastéréoisomères n'étant plus distinguables par la R.M.N. Ce phénomène résulte de l'existence d'un équilibre dans lequel la vitesse d'interconversion entre les 2 structures est devenue trop grande par rapport à la fréquence du moyen d'observation.

Cet équilibre entre diastéréoisomères correspond à une épimérisation de l'atome de phosphore. Formellement, le changement de configuration du phosphore correspondra à une permutation (aee) (classe C_2) ou aux permutations (aa) ou (ee) (classe C_5).

Le mécanisme de cette permutation n'est pas défini. En effet, si un processus régulier (2 P.R.B. successives ou 1 R.T.²) peut rendre compte de ces permutations, l'équivalence magnétique observée à partir de 126° pour les 2 groupes méthyle du cycle oxaphospholène, implique la rupture de la liaison PV — O du cycle oxaphospholène pour permettre la formation d'un sel de « quasi phosphonium ».

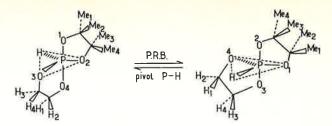
Une telle structure peut ainsi intervenir comme intermédiaire dans le processus d'épimérisation de l'atome de phosphore (V). Ce phénomène d'épimérisation a été mis en évidence et étudié notamment dans le cas de divers autres spirophosphoranes (56, 245, 246, 247).

III.4.3. Interprétation des spectres R.M.N. du proton

en fonction de la structure du phosphorane

L'étude en R.M.N. du proton du tétraoxyspirophosphorane à liaison P — H suivant, montre la présence de 2 singulets correspondant à des groupes méthyles, aux températures inférieures à la température

de coalescence Tc = 37 °C, et un unique singulet à des températures supérieures à Tc. Les 4 hydrogènes du cycle non substitué présentent en dessous de Tc un spectre de type AA'BB'X, alors qu'au-dessus de Tc, le spectre est du type A₄X; enfin, une analyse plus détaillée du spectre montre qu'à basses températures, les hydrogènes (ou les méthyles) en *cis* par rapport à un cycle sont équivalents; à hautes températures tous les substituants d'un cycle deviennent équivalents. Houalla et coll. (248), attribuant à ce spirophosphorane une structure bipyramide trigonale, ont interprété ces résultats R.M.N. en terme de pseudorotation selon Berry à l'aide du double processus suivant : En dessous de la température Tc, un équilibre entre 2 structures stéréoisomères, par une seule P.R.B. ayant la liaison P — H comme pivot, rend équivalent les substituants en *cis* par rapport à un cycle.



Au-dessus de la température Tc, un second processus intervient simultanément permettant de rendre équivalent 2 hydrogènes (ou 2 méthyles) géminés. Ce processus résulterait de 2 P.R.B. successives ayant comme pivot, les côtés d'un cycle, et passant par un intermédiaire B.P.T. possédant un cycle en position diéquatoriale.

Le premier processus correspondant formellement à une permutation (aeae) (classe C_1) et le second à une permutation (aee) (classe C_2), ces résultats peuvent s'interpréter également en terme de rotation en tourniquet (169, 178).

Par contre, si l'on attribue, comme Holmes le propose, (158) une structure pyramide à base carrée aux tétraoxyspirophosphoranes à liaison P — H, l'interprétation des données R.M.N. est beaucoup plus simple. A basse température, le composé existe sous forme d'une P.B.C. figée, les substituants en cis par rapport à un cycle étant

équivalents d'un simple point de vue géométrique, il n'est pas nécessaire à ce stade de faire intervenir d'équilibre entre différents isomères. Pour rendre compte des phénomènes observés à hautes températures, Holmes admet un équilibre entre 2 P.B.C. passant par un intermédiaire B.P.T.

Cette dernière interprétation est séduisante par sa simplicité. De plus elle permet d'expliquer pourquoi à très basses températures il n'a pas été possible de geler la structure B.P.T. et d'observer ainsi 4 singulets en R.M.N. du ¹H correspondant à 4 groupes méthyles inéquivalents.

Remarque: L'intervention d'un mécanisme irrégulier dans la stéréomutation de ce spirophosphorane ne peut être écarté. En effet, à 100 °C. ce composé existe à 20 % sous la forme « phosphite » tautomère (56) résultant de l'ouverture du cycle non substitué.

L'attribution d'une structure P.B.C., à certains spirophosphoranes, plutôt qu'une structure B.P.T. permet une interprétation simple de leurs spectres R.M.N. ¹H. Par exemple, les groupes méthyles portés par les 2 azotes du cycle diazétidine-one du spirophosphorane suivant sont équivalents même à basses températures. Ceci suppose soit que l'interconversion entre les 2 structures (énantiomères) B.P.T. ne

peut être suffisamment ralentie par abaissement de la température, soit que la molécule possède un plan de symétrie (structure P.B.C.) (244*b*, 249).

Ces derniers exemples illustrent donc bien les limites des modèles qui sont proposés pour décrire tant la stéréochimie statique que la stéréochimie dynamique des édifices pentacoordinés.

S'il semble établi que les molécules acycliques comportant un atome de phosphore (V) ont une structure voisine d'une bipyramide trigonale idéale. L'introduction de contraintes peut créer des distorsions importantes de la structure, celle-ci pouvant tendre vers une géométrie coin-tors ou pyramide à base carrée.

En outre, la structure cristalline (R.X.) n'est pas obligatoirement la même que la structure en solution (R.M.N.) où les interactions solvant-molécule peuvent favoriser une géométrie plutôt qu'une autre

Les modèles de mécanismes de réarrangement des liaisons dans

la structure pentacoordinée sont donc en conséquence sujet à des réserves dans la mesure où l'on raisonne sur des structures géométriques idéales.

La nature du mécanisme responsable de la stéréomutation ne peut être précisée d'une manière certaine actuellement. La faible différence d'énergie existant entre les structures pentacoordinées idéales, ainsi qu'entre les degrés de coordinence 3, 4, 5, 6 du phosphore laisse la possibilité d'existence de plusieurs mécanismes concurrents, la prépondérance de l'un au détriment des autres résultant alors des contraintes particulières existant dans la molécule considérée.

Ces réserves étant formulées, il est par contre établi avec certitude

que les édifices pentacoordinés ne sont pas rigides et qu'il existe des équilibres entre les différentes structures stéréoisomères possibles. Des développements importants sont à prévoir dans ce domaine dans les mois à venir ce qui risque de remettre en cause certaines conceptions admises jusqu'ici.

L'ensemble de ces résultats présentent un double intérêt : sur un plan général, ils permettent d'élargir les notions de liaisons chimiques et de structure moléculaire. Sur le plan particulier de la chimie du phosphore, l'existence des édifices pentacoordinés a permis l'interprétation du mécanisme et de la stéréochimie de réactions du phosphore (IV) comme nous allons l'illustrer dans le paragraphe suivant.

IV. Stéréochimie des réactions de SN sur le phosphore (IV)

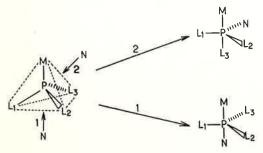
Comme nous l'avons précisé au paragraphe II, les réactions sur le phosphore (IV) procèdent le plus souvent par un état intermédiaire où l'atome de phosphore est pentacoordiné. Le mécanisme et la stéréochimie de ces réactions doivent donc pouvoir être expliqués en tenant compte des propriétés stéréochimiques particulières des édifices pentacoordinés.

IV.1. Principe (10, 178, 250, 251)

Le passage d'un dérivé du phosphore (IV) à un dérivé du phosphore (V) se fera par l'attaque d'un agent nucléophile N sur le phosphore (IV) de structure tétrahédrique. Cette attaque peut se faire de 2 manières :

a. sur une face du tétraèdre, le réactif nucléophile étant amené à occuper une position axiale dans la bipyramide trigonale résultante (attaque axiale),

b. sur une arête du tétraèdre, le réactif nucléophile se plaçant dans un site équatorial de la B.P.T. (attaque équatoriale).



Par exemple, si N attaque la face $L_1L_2L_3$ (suivant 1) les 3 angles \widehat{LPM} vont se fermer de 109 à 90°, alors qu'une attaque de N sur l'arête L_3M

(suivant 2) va conduire à l'ouverture de l'angle MPL, de 109 à 180°. D'une manière rigoureusement symétrique, on parlera de sortie axiale ou de sortie équatoriale d'un groupe partant.

L'entrée et la sortie des substituants ne se font pas au hasard, et respectent « le principe de réversibilité microscopique » (252) : « Dans le cas d'un système en équilibre thermodynamique, le nombre total de molécules quittant un état énergétique donné par unité de temps est égal au nombre de molécules acquérant ce même état énergétique pendant la même unité de temps. D'autre part, le nombre de molécules quittant un état donné par un chemin réactionnel déterminé sera égal au nombre de molécules entrant dans cet état par le chemin réactionnel inverse ».

Westheimer, en tenant compte du fait que les liaisons axiales sont plus longues donc plus faibles dans la B.P.T. que les liaisons équatoriales, a proposé la formulation suivante (228),

le réactif nucléophile attaquera préférentiellement une face du tétraèdre, ce qui le conduira à occuper un site axial de la B.P.T. initiale,

le groupe partant quittera la B.P.T. suivant un site axial (sortie axiale). Ces règles sont valables sauf lorsque le réactif nucléophile est encombrant et électropositif, dans ce cas une attaque équatoriale serait

Si N_1 attaque le tétraèdre suivant la face $L_1L_2L_3$, opposée à M, dans la B.P.T. résultante M et N_1 occuperont les 2 sites axiaux et M pourra

Par contre, si N₂ attaque le tétraèdre suivant la face ML₂L₃, M occupera un site équatorial et la liaison M - P ne se coupera pas. Des permutations de liaisons sont alors nécessaires pour placer le groupe partant en position axiale.

Le sens de l'attaque de N sur le tétraèdre va dépendre de 3 facteurs

a. l'apicophilicité des 4 substituants M, L_1 , L_2 , L_3 , b. la présence ou l'absence de petits cycles (4 ou 5 atomes) sur le P^{1v} , ...

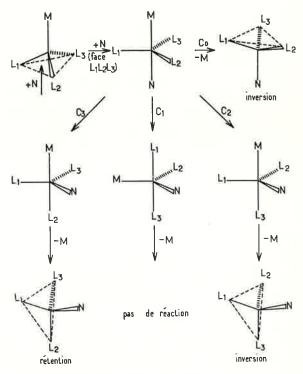
c. la taille relative des différents substituants.

L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau ci-contre.

Influence sur la stéréochimie d'un phosphore tétracoordiné d'une réaction de substitution

Sens d'entrée de N sur le tétraèdre	Classe de la permutation appliquée au P ^v intermédiaire	Conséquence sur la stéréochimie du P ^{IV} résultant après départ axial de M
Attaque sur la face L_1 , L_2 , L_3	C ₀	Inversion Pas de réaction Inversion Rétention
Attaque sur les autres faces	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Pas de réaction Rétention si N peut être équatorial Inversion Rétention

L'attaque sur la face L₁L₂L₃ est illustrée dans le schéma suivant :



IV.2. Exemples (10, 174, 253, 254)

IV.2.1. Hydrolyse des phosphates cycliques (228, 255)

Haake et Westheimer (256) ont observé que l'hydrolyse des phosphates, phosphonates et phosphonites cycliques (cycles à 5 atomes uniquement) est de 10⁶ à 10⁸ plus rapide que l'hydrolyse des composés analogues acycliques.

D'autre part l'hydrolyse de méthyléthylènephosphate conduit à un pourcentage important de produit résultant du clivage du groupe méthoxy extracyclique.

L'explication suivant laquelle la plus grande vitesse d'hydrolyse des phosphates cycliques résulte de la contrainte angulaire due au cycle à 5 atomes ne permet pas d'expliquer les 30 % de composé cyclique où la contrainte stérique n'a pas été supprimée

où la contrainte stérique n'a pas été supprimée.
Pour justifier que la rupture de la liaison extracyclique se réalise à une vitesse du même ordre que la rupture des liaisons extracycliques, Dennis et Westheimer (257) ont proposé la formation intermédiaire d'un phosphorane, composé dans lequel le cycle occuperait une position axiale-équatoriale pour minimiser les contraintes stériques. Ce phosphorane est susceptible de se réarranger pour amener le groupe partant en position axiale.

Le pourcentage important de rupture de la liaison extracyclique résulte : a. de la contrainte stérique (cycle) qui favorise la formation d'un phosphorane intermédiaire (58),

b. de la faible énergie de stéréomutation de la B.P.T.,

c. de la facilité avec laquelle le méthanol peut quitter la B.P.T. à partir d'un site axial.

IV.2.2. Oxydation de phosphines chirales

L'oxydation de la méthyl n-propylphénylphosphine chirale par le bis (2-hydroxy éthyl) bisulfure procède avec rétention de configuration. De Bruin et coll. (215) ont proposé le mécanisme suivant :

Pour respecter le principe de réversible microscopique, l'intermédiaire pentacoordiné doit subir une stéréomutation afin de placer l'atome de soufre en position axiale.

IV.2.3. Hydrolyse des sels de phosphonium acycliques (258)

L'hydrolyse des sels de phosphonium chiraux comportant un groupe benzyle se fait en milieu basique avec 100 % d'inversion de la configuration du phosphore (analogue à l'inversion de Walden en chimie du carbone).

IV.2.4. Réaction des phosphétanes

De nombreuses réactions de substitution sur des systèmes comportant un cycle phosphétane ont lieu avec rétention de configuration. Dans l'exemple suivant (259, 260) l'isomérisation permutationnelle de la B.P.T. initiale, permet de placer l'atome de chlore dans un site axial favorable à la rupture de la liaison P—— CI.

Cependant la rupture de la liaison axiale du cycle phosphétane est possible dans certains cas (sans isomérisation de la B.P.T.) (261)

IV.2.5. Hydrolyse des sels de phosphonium cyclique

Aksnes et coll. (262) ont montré que le clivage en milieu alcalin d'iodure de méthyle-phényle phosphonium cyclique se faisait uniquement au niveau du groupe phényle pour conduire à l'oxyde de phosphine correspondant.

$$(CH_2)_n$$
 $\stackrel{\Theta}{P}$ $\stackrel{Ph}{Me}$ $\stackrel{\Theta}{I}$ $\stackrel{\Theta}{\to}$ $\stackrel{\Theta}{\to}$ $(CH_2)_n$ $\stackrel{P}{\to}$ $\stackrel{\Theta}{\to}$ $\stackrel{\Theta}{\to}$

La réaction, cinétiquement d'ordre 3, est 1 300 fois plus rapide dans le cas d'un cycle à 5 atomes (n=4) que dans le cas d'un cycle à 6 atomes (n=5).

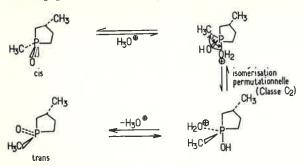
Cette réaction procède avec rétention totale de la configuration du phosphore comme l'a confirmé Marsi (263) en étudiant l'hydrolyse alcaline du bromure de 1-benzyl 1,3-diméthylphospholanium.

L'attaque axiale de l'ion hydroxyle OH conduit à une B.P.T. dans laquelle le groupe benzyle est en position équatoriale (le départ équatorial de ce groupe étant interdit d'après le principe de réversibilité microscopique); il est nécessaire pour placer le groupe benzyle en position axiale d'effectuer une permutation des liaisons qui conduirait en outre le groupe OH en position équatoriale; or, celui-ci est électronégatif et il faut, pour ne pas violer la règle des contraintes d'électronégativité, déprotoner le groupe hydroxyle, l'oxanion fortement électropositif se placera ensuite aisément en position équatoriale.

IV.2.6. Racémisation d'un oxyde de phosphine chiral

en milieu acide

En milieu basique nous avons vu que l'on n'observait pas de racémisation des oxydes de phosphine. Par contre, en présence d'acide chlorhydrique, l'interconversion entre les 2 antipodes est possible (263). Elle résulterait formellement d'une permutation (aee) des 3 liaisons non engagées dans un cycle.



IV.2.7. Désoxygénation des oxydes de phosphine

La désoxygénation des oxydes de phosphine par Si₂Cl₆ s'opère avec inversion prépondérante de la configuration du phosphore. En effet, comme le groupe entrant Cl₃Si⊖ et le groupe partant Cl₃SiO⊖ sont beaucoup plus électronégatifs que les autres ligands, la contrainte d'électronégativité l'emportera sur la contrainte stérique et le cycle à 4 ou 5 atomes se placera en position diéquatoriale (174, 253, 264).

IV.3. Extension à d'autres métalloïdes.

D'une manière analogue, les réactions de SN sur divers atomes tétracoordinés (As, Sb, Bi, Si, Sn, Ge, ...) sont interprétés par l'existence d'un composé intermédiaire où l'atome central est pentacoordiné (265).

Bibliographie

Ouvrages généraux

(1) G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, Wiley Interscience, 1950.

(2) Methoden der Organischen Chemie-Phosphor Verbindungen, Houben-Weyl, 12 1-2, G. Thieme, Verlag, 1963-1964.

(3) R. F. Hudson, Structure and mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press, 1965.
(4) A. J. Kirby et S. G. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier Pub., 1967.
(5) Topics in Phosphorus Chemistry, édité par M. Grayson et E. J. Griffith, Wiley Interscience, vol. 1, 3, 8, depuis 1964.

fith, Wiley-Interscience, vol. 1 à 8, depuis 1964.

(6) Organic Phosphorus Compounds, édité par G. M. Kosolapoff et L. Maier, Wiley Interscience, vol. 1 à 6, 1972-1973.

(7) Annual reports on N.M.R. Spectroscopy, vol. 5B, edited by E. F. Mooney: contents N.M.R. Studies of Phosphorus compounds by G. Mavel, Academic Press, 1973.

(8) Organophosphorus Chemistry, Specialist Periodical Reports (The Chemical Society), (Senior Reporter S. Tripett): vol. 1, revue jusqu'à juin 1969; vol. 2, juillet 1969-juin 1970; vol. 3, juillet 1970-juin 1971; vol. 4, juillet 1971-juin 1972; vol. 5, juillet 1972-juin 1973. (9) The heterocyclic Derivatives of P. As, Sb et Bi, F. G. Mann (heterocyclic compounds), Wiley Interscience, 1970.

(10) R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of pentacoordinated phosphorus and related Elements, G. Thieme, Verlag, 1973.

Références

- (11) A. Rauk, L. C. Allen et K. Mislow, J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 3035.
 (12) P. R. Blommfield et K. Parvin, Chem. Ind., 1959, p. 541.
- (13) U. Schmidt et C. Osterroht, Angew. chem. Ed. Int., 1965, 4, 437.

- (13) U. Schmidt et C. Osterroht, Angew. chem. Ed. Int., 1965, 4, 437.
 (14) T. E. Gier, J. Amer. chem. Soc., 1961, 83, 1769.
 (15) K. Issleib, Pure and Applied Chem., 1964, 9, 205.
 (16) E. Niecke et W. Flick, Angew. chem. Ed. Int., 1974, 13, 134.
 (17) A. F. Vasil'ev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebeskii, N. I. Shevetsov-Shilovskii et L. S. Khaikin, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1968, 183, 95.
 (18) K. Dimroth. Tooles in Current Chemistry, 1973, 28, 20.
- (18) K. Dimroth, *Topics in Current Chemistry*, 1973, *38*, 20 (19) L. Horner et A. Mentrup, *Ann. Chem.*, 1961, *646*, 65.
- (20) H. Christol et H. J. Cristau, Ann. Chim., Paris, 1971, p. 179. (21) M. J. Gallagher et J. D. Jenkins, Topics in stereochemistry, Ed. by E. L. Eliel et N. L. Allinger, vol. 3 p. 1, Interscience, New York, 1968.
- (22) G. O. Doak et L. D. Freedman, Chem. Rev., 1961, 61, 31,
- (23) R. Burgada, Bull. Soc. chim. Fr., 1963, p. 2335 et Ann. Chim. Paris, 1966, p. 15. (24) I. M. Osadchenko et A. P. Tomilov, *Russ. chem. Rev.*, 1969, 38, 495.

(25) G. I. Drozd, Rus. chem. Rev., 1970, 39, 1.
(26) E. E. Nifant'ev et I. V. Fursenko, Rus. chem. Rev., 1970, 39, 1050. (27) B. E. Ivanov et V. F. Zheltukhin, Rus. chem. Rev., 1970, 39, 358. (28) I. V. Konovalova et A. N. Pudovik, Rus. chem. Rev., 1972, *41*, 411.

(29) E. Fluck, Topics in Current Chemistry, 1973, 35, 1.

(30) J. I. G. Cadogan et R. K. Mackie, Chemical Society Reviews, 1974, 3, 87.
(31) G. Wittig, Colloque du C.N.R.S. nº 182, « Chimie Organique

du Phosphore », Paris, 1969, p. 175, Ed. du C.N.R.S

(32) H. Staudinger et J. Meyer, Helv. chim. Acta, 1919, 2, 619.
(33) G. Sturtz, Bull. Soc. chim. Fr., 1964, p. 2349.
(34) A. N. Pudovik et G. E. Yastrebova, Rus. chem. Rev., 1970, 39, 562.

(35) G. Sturtz et B. Corbel, C.R. Acad. Sci. Paris, 1973, C, 277, 395.

(36) P. Savignac, P. Coutrot et Y. Leroux, C.R. Acad. Sci. Paris, 1974, C, 279, 609.

(37) G. Wittig et M. Rieber, Ann. chem., 1949, 562, 187

(37) G. Witting et M. Rieber. Am. Criem. 1949, 302, 187. (38) D. Bernard et R. Burgada, C.R. Acad. Sci. Paris, 1974, C, 279, 883. (39) H. Webster, Chem. Rev., 1966, 66, 87. (40) L. Lunazzi et S. Brownstein, J. Mag. Res., 1969, 1, 119. (41) D. Clark, H. M. Powell et A. F. Wells, J. chem. Soc., 1942, p. 642.

(42) G. Schultz et R. Rudolph, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, *93*, 1898. (43) a) D. Bernard, *Thèse d'état Paris*, 5 avril 1974, C.N.R.S. nº 9610. b) D. Bernard, C. Laurenco et R. Burgada, *Communication aux Journées de la Section de l'Ouest de la Société Chimique*, Brest, inclient 1974. juillet 1974.

(44) R. G. Cavell et J. F. Nixon, *Proc. chem. Soc.*, 1964, p. 229.

(45) H. R. Allcock, J. Amer. chem. Soc., 1964, 86, 2591.
H. R. Allcock et E. C. Bissell, J. Amer. chem. Soc., 1973, 95, 3154.
(46) D. Hellwinkel, Chem. Ber., 1965, 98, 576.
(47) W. Stadelman, O. Stelzer et R. Schmutzler, J. chem. Soc.

Chem. Comm., 1971, p. 1456.

(48) B. C. Chang, D. B. Denney, R. L. Powell et D. W. White, J. chem.

Soc. Chem. Comm., 1971, p. 1070.

(49) L. Lopez, M. T. Boisdon et J. Barrans, C.R. Acad. Sci. Paris, 1972, C, 275, 295.

(50) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurenco, C.R. Acad. Sci. Paris,

(50) H. Bugdad, D. Schland et d. Edition.
(51) M. Wieber, K. Foroughi et H. Klingl, Chem. Ber., 1974, 107, 639.
(52) K. P. John, R. Schmutzler et W. S. Sheldrick, J. chem. Soc. Dalton, 1974, p. 1841 et p. 2467.
(53) a) D. Bernard et R. Burgada, Communication aux Journées

de Chimie Organique Orsay, septembre 1974 et R. Burgada, Conférence au « V International Conference of organic phosphorus Chemistry », septembre 1974, Gdansk, Pologne.
b) M. Koenig, A. Munoz, M. Sanchez et R. Wolf, Communication

au « V International Conference of organic phosphorus chemistry »,

septembre 1974, Gdansk, Pologne.
c) F. Ramirez, V. Prasad et J. Marecek, J. Amer. chem. Soc., 1974. *96*, 7269.

(54) D. Boal et G. Ozin, *J. chem. Soc. Dalton*, 1972, p. 1824.
(55) L. F. Centofanti et R. W. Parry, *Inorg. chem.*, 1973, *12*, 1456.
(56) D. Bernard, C. Laurenco et R. Burgada, *J. Organometal. chem.*, 1973, *4*7, 113.

(57) R. Burgada, Bull. Soc. chim. Fr., 1972, p. 4161.
(58) R. F. Hudson et C. Brown, Accounts chem. Res., 1972, 5, 204.
(59) P. D. Bartlett, A. L. Baumstark et M. E. Landis, J. Amer. chem. *Soc.*, 1973, *95*, 6486.

(60) R. W. Murray et M. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc., 1968, 90, 537. L. M. Stephenson et D. E. McClure, J. Amer. chem. Soc., 1973, 95, 3074.

(61) T. Koizumi, Y. Watanabe, Y. Yoshida et E. Yoshii, Tetrah, Let.,

1974, p. 1075. (62) E. Vedejs et K. A. J. Snoble, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, *95*, 5778. (63) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, Tetrah. Let., 1966, p. 3053. (64) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci. Paris, 1974, C,

278, 355.

(65) L. D. Quinn, 1-4 cycloaddition Reaction, Acad. Press, 1967. (66) F. V. Bagrov, N. A. Razumova et A. A. Petrov, J. Gen. chem. U.S.S.R., 1972, 42, 782.

(67) F. Ramirez, Pure and Applied Chem., 1964, 9, 337; Bull. Soc. chim. Fr., 1966, p. 2443.
(68) A. Kh. Voznesenskaya, N. A. Razumova et A. A. Petrov, J. gen. chem. U.S.S.R., 1969, 39, 1004.
(69) G. Buono et G. Peiffer, Tetrah. Let., 1972, p. 149.
(70) D. Bernard et R. Burgada, C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, C, 272.

2077.

(71) K. Burger, J. Fehn et E. Moll, *Chem. Ber.*, 1971, *104*, 1826. (72) W. C. Hamilton, J. S. Ricci Jr., F. Ramirez, L. Kramer et P. Stern, J. Amer. chem. Soc., 1973, *95*, 6335.

(73) N. J. De'Ath et D. B. Denney, J. chem. Soc. Chem. Comm., 1972, p. 395. (74) A. Bond, M. Green et S. Pearson, J. chem. Soc., 1968, B. p. 929.

(75) N. A. Razumova, Zh. L. Evtikhov et A. A. Petrov, J. gen. chem. Ù.S.S.R., 1969, 39, 1388.

(76) Y. Ogata et M. Yamashita, J. Amer. chem. Soc., 1970, 92, 4670; Tetrah., 1971, p. 2725; Tetrah., 1971, p. 3395; J. Org. chem., 1971. 36, 2584; J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, p. 493.

(77) G. Boekestein, W. G. Voncken, E. Jansen et H. Bock, Rec. (78) F. Ramirez, A. S. Gulati et C. P. Smith, J. Amer. chem. Soc., (79) 7. Smith, J. Smith

1967, *89*, 6283.

(80) A. N. Pudovik, I. V. Gur'Yanova, L. A. Burnaeva et E. Kh. Karimullina, *J. gen. chem. U.S.S.R.*, 1971, *41*, 1995.

(81) T. Mukaiyama, J. Kuwajima et K. Ohno, Bull. chem. Soc. Japan, 1965, 38, 1954.

(82) E. Duff, D. R. Russel et S. Trippett, Phosphorus, 1974, 4, 203. (83) W. G. Bentrude, W. D. Johnson et W. A. Khan, J. Amer. chem.

Soc., 1972, 94, 3058. (84) D. G. Coe, S. R. Landauer et H. N. Rydon, J. chem. Soc., 1954,

- (85) D. B. Denney et S. T. D. Gough, J. Amer. chem. Soc., 1965, *87*, 138.
- D. B. Denney et D. H. Jones, J. Amer. chem. Soc., 1969, 91, 5821. (86) M. E. Brennan, J. chem. Soc. Chem. Com., 1970, p. 956. (87) D. B. Denney, D. Z. Denney et Y. F. Hsu, Phosphorus, 1974, 4, 213.
- (88) R. Burgada, L. Lafaille et F. Mathis, Bull. Soc. chim. Fr., 1974, p. 341.

(89) T. Reets et J. F. Powers, U.S. Patent, 1965, 3, 172, 903. Chem. Abstr., 1965, 63, 2981e.

- (90) R. Burgada et C. Laurenco, *J. Organometal. chem.*, 1974, 66, 255. (91) A. Schmidpeter et J. Luber, *Angew. chem. Ed., int.*, 1972, 11, 306.
- (92) M. Koenig, A. Munoz et R. Wolf, Bull. Soc. chim. Fr., 1971, p. 4185.
- (93) L. Lopez et J. Barrans, C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, C, 273, 1540. (94) A. Munoz, M. Koenig, B. Garrigues et R. Wolf, C.R. Acad. Sci.

Paris, 1972, C, 274, 1413. (95) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci. Paris, 1972, C, 274, 2209.

- (96) A. Munoz, M. Koenig, R. Wolf et F. Mathis, C.R. Acad. Sci.
- Paris, 1973, C, 277, 121. (97) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci. Paris, 1973, C, 277, 571.
- (98) C. Laurenco et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1974, C. *278*, 291.
- (99) M. Wieber et W. R. Hoos, Monat. chem., 1970, 101, 776.
- (100) W. C. Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1960, *82*, 6176. (101) R. G. Cavell, R. D. Leary et A. J. Tomlinson, *Inorg. chem.*,
- 1972, 11, 2578. (102) H. Schmidbaur, W. Buchner et F. H. Köhler, J. Amer. chem. (103) E. W. Turnblom et T. J. Katz, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, *93*, Soc ..
- 4065
- (104) R. Schmutzler, Angew. chem. Ed. Int., 1964, 3, 753; Z. Naturforsch., 1964, 19b, 1101. (105) E. S. Kozlov et B. S. Drach, J. Gen. chem. U.S.S.R., 1966,
- (106) F. Ramirez, A. J. Bigler et C. P. Smith, Tetrah., 1968, 24, 5041. (107) R. A. Goodrich et P. M. Treichel, Inorg. chem., 1968, 7, 694. (108) a) D. Bernard et R. Burgada, C.R. Acad. Sci. Paris, 1973, C. 277, 433. b) D. Bernard et R. Burgada, Tetrah. Let., 1973, p. 3455. (109) B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, B. Edilman, B. L. Bourglet, D. W. Milling, B. Denney, D. Z. Denney, D. 2007.

R. Edelman, R. L. Powell et D. W. White, J. Amer. chem. Soc., 1971, 93. 4004.

- (110) F. Ramirez, K. Tasaka et R. Hershberg, Phosphorus, 1972, 2. 41.
- (111) D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus*, sous presse. (112) H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*,
- 1970, C, 270, 1426.
- (113) N. P. Grechkin et G. S. Gubanova, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. chem. Sci.*, 1970, p. 2803. (114) a) R. Burgada et H. Germa, C.R. Acad. Sci. Paris, 1968, C,
- (114) a) 11. Bargada, 270. 267, 270. b) C. Laurenco, D. Bernard et R. Burgada, C.R. Acad. Sci. Paris, 1974, C, 278, 1301. Thèse d'Université Paris, 30 janvier 1975.
- (115) C. Laurenco, *Thèse d'Université Paris*, 30 janvier 1975. (116) P. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Organometal. chem.*, 1975, *93*, 331.

- (117) D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, 1966, *99*, 3628. (118) R. J. Gillespie et R. S. Nyholm, *Quat. Rev.*, 1957, *11*, 339. R. J. Gillespie, Angew. chem. Ed. Int., 1967, 6, 819. R. J. Gillespie, Actualité Chimique, septembre 1973, p. 27.
- (119) R. J. Gillespie, Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold
- Company. Londres, 1972. (120) L. S. Bartell et Vern Plato, J. Amer. chem. Soc., 1973, 95, 3097.
- (121) J. I. Musher, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1969, *8*, 54. (122) L. S. Bartell et K. Hansen, *Inorg. chem.*, 1965, *4*, 1777. (123) R. W. Shaw Jr., T. X. Caroll et T. D. Thomas, *J. Amer. chem.* Soc., 1973, 95, 5870. (124) E. L. Muetterties et R. A. Schunn, Quat. Rev., 1966, 20, 245.
- (125) J. S. Wood, Prog. in Inorg. chem., Intersciences Pub., 1972, 16, 227.
- (126) a) F. A. Cotton et G. Wilkinson, Advanced Inorganic chemistry, 3e Ed. Interscience, 1972.

- b) G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell et K. Wade, Les bases de la chimie des composés organométalliques, Gauthier-Villars, 1970
- (127) M. Vallino, J. Organometal. chem., 1970, 20, 1. (128) C. W. Heitsch, C. E. Nordman et R. W. Parry, Inorg. chem., 1968, 7, 508.
- (129) D. E. C. Corbridge et E. G. Cox, *J. chem. Soc.*, 1956, p. 594. (130) C. L. Frye, Ger. Offen, 1960, 223 (Cl.C 07d), 18 juin 1970. Us. Appl., 17 décembre 1968, *Chem. Abst.*, 1970, 73, 56229f. (131) M. G. Voronkov, V. F. Mironov, J. Bleidelis et J. Kemme, *Khim. Heterotsikl. Soedin.*, 1968, 2, 227. (132) R. Hulme, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 1524. (133) G. Wittig Rull, Soc. chim. Fr. 1966, p. 1162

- (133) G. Wittig, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1162. (134) P. J. Wheatley, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 3718. (135) H. Goldwhite, *J. chem. Soc. Chem. Com.*, 1970, p. 651. (136) J. C. Martin et E. F. Perozzi, J. Amer. chem. Soc., 1974, 96, 3155.
- (137) P. H. Lewis et R. E. Rundle, J. chem. Phys., 1953, 21, 986. (138) F. H. Field et M. S. B. Munson, J. Amer. chem. Soc., 1965, *8*7, 3289.
- (139) G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 808; Angew.
- chem. Ed. Int., 1973, 12, 173. (140) R. E. Mesmer et W. L. Jolly, Inorg. Chem., 1962, 1, 608. (141) D. H. Daniel et R. M. Dieters, J. Amer. chem. Soc., 1966, 88. 2607.
- (142) F. Effenberger et O. Gerlach, *Tetrah. Let.*, 1970, p. 1669. (143) P. D. Gillespie et I. Ugi, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1971, *10*, 503. (144) W. G. Bentrude, E. R. Hansen, W. A. Kahn, T. B. Min et P. E. Rogers, *J. Amer. chem. Soc.*, **1973**, *95*, **228**6. P்⊫ E.

(145) R. W. Dennis et B. P. Roberts, J. Organometal. chem., 1973, 47 C, 8.

- (146) A. G. Davies, D. Griller et B. P. Roberts, J. chem. Soc. Perkin
- 1972, II, p. 2224. (147) D. Griller et B. P. Roberts, J. Organometal. chem., 1972, 42 C. 47; J. chem. Soc. Perkin 1973, II, p. 1416.
- (148) G. E. Kimball, *J. chem. Phys.*, 1940, *8*, 188, (149) R. J. Gillespie, *J. chem. Soc.*, 1952, p. 1002,
- (150) R. R. Holmes, Accounts Chem. Res., 1972, 5, 296. (151) P. J. Wheatley, J. chem. Soc., 1964, p. 2206.
- (152) J. E. Griffiths, R. P. Carter Jr. et R. R. Holmes, J. chem. Phys.,
- 1964, 41, 863.
- (153) W. J. Adams et L. S. Bartell, *J. Mol. Structure*, 1971, 8, 23. (154) R. R. Holmes, R. P. Carter Jr. et G. E. Peterson, *Inorg. chem.*,
- (154) N. N. Hollines, N. F. Salts St. 1964, 3, 1748. 1964, 3, 1748. (155) J. E. Griffiths, *J. chem. Phys.*, 1964, 41, 3510. (156) W. C. Halmilton, S. J. La Placa, F. Ramirez et C. P. Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1967, 89, 2268.
- (157) Mazhar-Ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot et C. P. Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, *93*, 5229. (158) R. R. Holmes, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, *96*, 4143. (159) M. Eisenhut, R. Schmutzler et W. S. Sheldrick, *J. chem. Soc.*
- Chem. Comm., 1973, p. 144. (160) J. A. Howard, D. R. Russell et S. Trippett, J. chem. Soc. Chem.
- Comm., 1973, p. 856. (161) G. Newton, J. E. Collier et R. Wolf, J. Amer. chem. Soc.,
- 1974, 96, 6888. (162) D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez et J. F. Pilot, J. Amer.
- Chem. Soc., 1971, 93, 5236. (163) G. O. Doak et R. Schmutzler, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1970, p. 476
- (164) J. K. Stalick, P. W. R. Corfield et D. W. Meck, Inorg. Chem., 1973, 12, 1668.
- (165) F. A. Cotton, Applications de la théorie des groupes à la chimie, Dunod, 1968.
- (166) J. Zemann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1963, 324, 241. (167) G. Binsch, E. L. Eliel et H. Kessler, Angew. chem. Ed. Int., 1971, *10*, 570.
- (168) E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc., 1969, 91, 1636; J. Amer. chem. Soc., 1969, 91, 4115. (169) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding,
- Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis et I. Ugi, Angew. chem. Ed. Int., 1971, 10, 687.
- (170) D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Org. Mag. Res.*, 1971, *3*, 45. Res.,
- (171) G. Polya, Acta Math., 1937, 68, 145,

- (175) M. Gielen, Me. Vlaamse Chemische Vererniging, 1969, p. 185. (176) R. S. Cahn, C. K. Ingold et V. Prelog, Angew. chem. Ed. Int.,
- 1966, 5, 385. (177) P. C. Lauterbur et F. Ramirez, J. Amer. chem. Soc., 1968, 90, 6722.
- (178) F. Ramirez et I. Ugi, Advances in physical Organic chemistry, p. 26, vol. 9, Ed. V. Gold, Academic Press, 1971. (179) D. Gorenstein et F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc.,
- 1970, *92*, 634.
- (180) F. Ramirez, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. F. Pilot, C. P. Smith, I. Ugi, D. Marquarding, P. Gillespie et P. Hoffmann, Phosphorus, 1971,

(181) R. F. Hudson et M. Green, Angew. chem. Ed. Int., 1963,

(182) H. A. Bent, Chem. Rev., 1961, 61, 275.

(182) H. A. Dellt, Chem. Rev., 1901, 01, 275. (183) E. L. Muetterties, W. Mähler et R. Schmutzler, Inorg. chem., 1963, 2, 613. (184) R. E. Rundle, Rec. chem. Prog., 1962, 23, 195. (185) R. Hoffmann, J. M. Howell et E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 3047. (186) J. B. Florey et L. C. Cusachs, J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 3040.

94, 3040

(187) D. S. Brown, F. W. B. Einstein et D. G. Tuck, Inorg. chem., 1969, 8, 14. (188) a) R. K. Oram et S. Trippett, J. chem. Soc. Chem. Comm.,

1972, p. 554.
b) R. G. Cavell, D. D. Poulin, K. I. The et A. J. Tomlinson, J. chem. Soc. Chem. Comm., 1974, p. 19.
c) S. Bone, S. Trippett et P. J. Whittle, J. chem. Soc. Perkin I, 1974,

p. 2125. (189) D. B. Denney, D. Z. Denney, C. D. Hall et K. L. Marsi, J. Amer.

chem. Soc., 1972, 94, 245.

Chem. Soc., 1972, 94, 245.

(190) N. J. De'Ath, D. Z. Denney et D. B. Denney, J. chem. Soc. Chem. Comm., 1972, p. 272.

(191) R. E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzler et D. Gagnaire, Z. Naturforsch, 1970, 25b, 903.

(192) O. Schlak, R. Schmutzler, R. K. Harris et M. Murray, J. chem.

Soc. Chem. Comm., 1973, p. 23.

(193) F. Ramirez et I. Ugi, *Bull. Soc. chim. Fr.,* 1974, p. 453. (194) R. G. Pearson, *Hard and soft acids and bases, Benchmark* papers in inorganic chemistry, Dowden, Hutchinson and Ross Inc., J. Wiley, 1973.

(195) Nguyen Trong Anh, Actualité Chimique, janvier 1974, p. 9. (196) a) J. Reuben, Progress in N.M.R. Spectroscopy, vol. 9. Part 1: Paramagnetic Lanthanide shift Reagents in N.M.R. Spectroscopy: principles methodology and applications. Pergamon Press, 1973.

b) D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, Org. Mag. Res., 1973, 5, 451. D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Org. Mag. Res.*, 1973, 5, 451.
(197) H. S. Gutowski et C. J. Hoffmann, *Phys. Rev.*, 1950, 80, 110;
J. chem. *Phys.*, 1951, 19, 1259.
(198) R. S. Berry, *J. chem. Phys.*, 1960, 32, 933.
(199) S. Brownstein, *Can. J. chem.*, 1967, 45, 1711.
(200) J. D. Macomber, *J. Mag. Res.*, 1969, 1, 667.
(201) P. Lazlo et P. J. Stang, *Spectroscopie Organique*, Hermann, Paris 1972.

Paris, 1972. (202) J. R. Shapley et J. A. Osborn, *Accounts chem. Res.*, 1973, 6, 305,

(203) a) E. L. Muetterties, Rec. chem. Prog., 1970, 31, 51. b) E. L. Muetterties, Stereochemical non rigidity: M.T.P. International Review of Sciences, série one, *Inorg. chem.*, 1972, 9, 37. c) E. L. Muetterties, *Accounts chem. Res.*, 1970, 3, 266. d) E. L. Muetterties, *Tetrahedron*, 1974, 30, 1595.

(204) M. Gielen et N. Van Lautem, Bull. Soc. chim. Belges, 1970, 79, 679.

(205) a) J. I. Musher, J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 5662.
b) J. I. Musher, J. chem. Educ., 1974, 51, 94.
(206) W. Hässelbarth et E. Ruch, Theoret. chim. Acta, 1973, 29, 259.

(207) W. G. Klemperer, J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 380; J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 2105; J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 6490; J. Amer. chem. Soc., 1972, 94, 8360; Inorg. chem., 1972, 11, 2668; J. chem. Phys., 1972, 56, 5478.

(208) J. Brocas, Topics in current chemistry, 1972, 32, 43, (209) P. Meakin, E. L. Muetterties et J. P. Jesson, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, *94*, 5271. (210) J. I. Musher, *Inorg. Chem.*, 1972, *11*, 2335. Soci.

(211) J. I. Musher et W. C. Agosta, J. Amer. chem. Soc., 1974, 96, 1320.

(212) E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc., 1968, 90, 5097. (213) J. D. Dunitz et V. Prelog, Angew. chem. Ed. Int., 1968, 7, 725.

(214) M. Gielen et J. Nasielski, Bull. Soc. chim. Belges, 1969, 78, 339.

(215) K. E. De Bruin, K. Naumann, G. Zon et K. Mislow, J. Amer.

chem. Soc., 1969, 91, 7031.
(216) D. J. Cram, J. Day, D. R. Ragner, D. M. von Schriltz, D. J. Duchamp et D. C. Garwood, J. Amer. chem. Soc., 1970, 92, 7369.

(217) A. T. Balaban, D. Fărcasiu et R. Banică, Rec. Roum. chim.,

1966, 11, 1205. (218) A. T. Balaban, Chemical Applications of graph Theory, Academic Press, New York, 1974. (219) D. H. Rouvray, *Chem. in Brit.*, 1974, *10*, 11.

(220) M. Gielen, M. Declercq et J. Nasielski, J. Organometal. chem., 1969, 18, 217.

(221) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel et P. Gillespie, Angew. chem. Ed. Inter., 1970, 9, 703 (voir page 725). (222) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie et F. Ramirez, Accounts chem. Res., 1971, 4, 288.

(223) I. Ugi et F. Ramirez, Chem. in Britain, 1972, 8, 198.

(224) R. Escale et J. Verducci, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1203. (225) L. V. Nesterov, Bull. Academy of Sciences U.S.S.R., *Chem.* Sciences, 1972, p. 2659.

(226) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, Tetrah., 1968, 24, 2275. (227) R. Burgada, Bull. Soc. chim. Fr., 1967, p. 347.

(228) F. H. Westheimer, Accounts chem. Res., 1968, 1, 70. (229) F. Ramirez, Accounts chem. Res., 1968, 1, 168, (230) F. Ramirez, J. F. Pilot et C. P. Smith, Tetrah., 1968, 24, 3735.

(231) F. Ramirez, S. Lee, P. Stern, I. Ugi et P. Gillespie, Phosphorus,

1974, 4, 21. (232) E. L. Muetterties et W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc., 1959.

(232) L. L. Muckers 27 (233) T. A. Fursch, D. S. Dierdorf et A. H. Cowley, *J. Amer. chem. Soc.*, 1970, *92*, 5759. (234) J. L. Musher, *Tetrah. Lett.*, 1973, p. 1093.

(235) E. L. Muetterties et L. J. Guggenberger, J. Amer. chem. Soc.,

1972, 94, 8046. (236) S. S. Eaton et G. R. Eaton, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, *95*, 1825. (237) M. C. Palazotto et L. H. Pignolet, J. chem. Soc. Chem. Com., 1972, p. 6.

(238) B. Jurado et C. S. Springer Jr., J. chem. Soc. Chem. Com., 1971, p. 85,

(239) W. S. Sheldrick, J. chem. Soc. Dalton, 1974, p. 1402, (240) G. Binsch, Topics in stereochemistry, Ed. by E. L. Eliel et

N. L. Allinger, Interscience, New York, 1968, 3, 97. (241) J. P. Jesson et P. Meakin, Accounts chem. Res., 1973, 6, 269. (242) a) G. M. Whitesides et H. L. Mitchell, J. Amer. chem. Soc., 1969, 91, 5384.

b) M. Eisenhut, H. L. Mitchell, D. D. Traficante, R. J. Kaufman, J. M. Deutch et G. M. Whitesides, J. Amer. chem. Soc., 1974, 96, 5385. (243) a) G. M. Whitesides et W. M. Bunting, J. Amer. chem. Soc., 1967, 89, 6801.

b) G. M. Whitesides, M. Eisenhut et W. M. Bunting, J. Amer. chem. Soc., 1974, 96, 5398.

(244) a) D. Bernard et R. Burgada, C.R. Acad. Sci. Paris, 1972, C. *274*, 888.

274, 888.
b) D. Bernard et R. Burgada, Tetrah., 1975, 31, 797.
(245) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, C.R. Acad. Sci. Paris, 1967, 265, 1499.
(246) a) A. Klaebe, J. F. Brazier, F. Mathis et R. Wolf, Tetrah. Let., 1972, p. 4367.
b) R. Contreras, J. F. Brazier, A. Klaebe et R. Wolf, Phosphorus, 1972, 2, 67.
c) A. Klaebe, A. Carrelhas-Cachapaz, J. F. Brazier et R. Wolf, J. chem.

c) A. Klaebe, A. Carrelhas-Cachapaz, J. F. Brazier et R. Wolf, J. chem.

Soc. Perkin II, 1974, p. 1668, (247) D. Bernard et R. Burgada, Phosphorus, 1974, 3, 187.

(248) D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire et J. B. Robert, *J. chem.* Soc. Chem. Com., 1969, p. 443.

(249) D. Bernard et R. Burgada, C.R. Acad. Sci. Paris, 1970, C, *271,* 418.

(250) P. Gillespie, F. Ramirez, I. Ugi et D. Marquarding, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1973, *12*, 91.

(251) M. Gielen, Ind. chim. Belg.. 1971, 36, 815.
(252) R. C. Tolman, Phys. Rev., 1924, 23, 699.
(253) G. Zon et K. Mislow, Topics in current chemistry, 1970, 19, 61.

(254) K. Mislow, Pure and Applied Chem., 1971, 25, 549. (255) D. B. Boyd, J. Amer. chem. Soc., 1969, 91, 1200.

(256) P. C. Haake et F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc., 1961,

83. 1102 (257) E. A. Dennis et F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc., 1966,

88, 3432. (258) W. E. McEwen, K. E. Kumli, A. Blade-Font, M. Zanger et

C. A. Vanderwerf, J. Amer. chem. Soc., 1964, 86, 2378. (259) S. E. Cremer et B. C. Triverdi, J. Amer. chem. Soc., 1969, *91,* 7200.

(260) W. Hawes et S. Trippett, J. chem. Soc., 1969, C, p. 1465. (261) J. R. Corfield, M. J. P. Harger, J. R. Shutt et S. Trippett, J. chem. Soc., 1970, C, p. 1855. (262) G. Aksnes et K. Bergesen, Acta chem. Scand., 1966, 20, 2508.

G. Aksnes et L. J. Brudvik, Acta chem. Scand., 1967, 21, 745. (263) K. L. Marsi, J. Amer. chem. Soc., 1969, 91, 4724. (264) W. Egan, G. Chauvière, K. Mislow, R. T. Clark et K. L. Marsi, J. chem. Soc. Chem. Com., 1970, p. 733. (265) R. H. Prince, Nucleophilic Displacement at some main group Elements: M.T.P. International Review of Sciences Incres chem.

Elements: M.T.P. International Review of Sciences, Inorg. chem., serie one, 1972, 9, 353.