

Hydrures métalliques et liaisons multiples en chimie du phosphore

Jean-Pierre Majoral

La richesse exceptionnelle de la chimie du phosphore s'explique par la grande diversité des composés qu'elle peut donner dans des domaines allant du minéral (phosphate, apatites...) au biologique (ATP...). Cette dernière décennie a été marquée par des progrès très importants réalisés notamment sur un thème peu étudié jusqu'alors : la chimie des composés phosphorés de basse coordinance. Bien qu'à ce jour peu de retombées pratiques puissent être mises en lumière, il n'en demeure pas moins que, potentiellement, ces entités extrêmement réactives pourraient avoir d'importantes applications (catalyse homogène, biochimie, synthèse organique, etc.).

La prise de conscience par de nombreux chercheurs que les dérivés des éléments principaux à liaisons multiples n'étaient pas intrinsèquement instables mais uniquement très polymérisables a été le déclic expliquant la véritable explosion de résultats dans ce domaine (schéma 1).

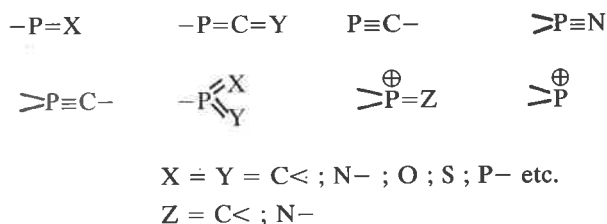
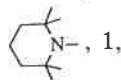



SCHÉMA 1. - Exemples de molécules phosphorées à coordinance non usuelle.

Intérêt : forte réactivité due à la présence simultanée de double ou triple liaison ou de système cumuléniq ue et/ou de doublets libres.

Deux approches ont été envisagées pour la synthèse et la stabilisation de telles molécules : l'utilisation de groupements encombrants sur le phosphore, ou la complexation par des métaux de transition. J.M. Denis *et al.* [1] ont, par ailleurs, démontré que certaines espèces obtenues très pures par flash thermolyse ou par réaction sur réactif solide pouvaient être conservées très longtemps à basse température, ceci indépendamment de la nature des substituants fixés sur le ou les hétéroatomes concernés.

Les propriétés stabilisantes des groupements encombrants tels que les groupements bisyl $CH(SiMe_3)_2$, trisyl $C(SiMe_3)_3$, bis(triméthylsilyl)amino $N(SiMe_3)_2$, tétraméthylpipéridino

 1,

3, 5 tri tertbutyl phényl  ont permis la synthèse, entre au-

tres, de diphosphènes $-P=P-$, de phosphacumulènes $-P=C=X$,

de phosphonitriles $>P\equiv N$, de phospho-acétylènes $P\equiv C-$ etc. Une telle approche est néanmoins très limitative quant au choix des substituants et conduit à des espèces ayant perdu tout ou partie de leur réactivité.

La deuxième méthode - complexation par des métaux de transition - a été appliquée avec succès pour la stabilisation d'un certain nombre de dérivés. Cependant, la plupart des réactions décrites dans la littérature sont applicables à la synthèse d'un seul type de composés de basse coordinance. Ces réactions sont même souvent spécifiques du métal utilisé et du substituant organique du phosphore : il en est ainsi par exemple de la réaction d'élimination entre un anion carboxylate $[M(CO)_n]^{2-}$ et une dichlorophosphine.

Néanmoins, une stratégie générale de synthèse d'espèces phosphorées à courte durée de vie, stabilisées par complexation, a pu être établie à partir de l'action d'hydrures anioniques du fer, du tungstène ou de celle d'hydrures neutres du zirconium. Nous nous intéresserons ici à titre d'exemple au comportement de deux de ces hydrures $[HFe(CO)_4]^-$ d'une part et Cp_2ZrHCl d'autre part. Si le premier permet la stabilisation d'une très grande diversité de molécules phosphorées à coordinance non usuelle, le second sert de point de départ à la préparation aisée de synthons phosphorés via celle d'intermédiaires originaux non accessibles par des voies plus classiques.

Réactivité de $[HFe(CO)_4]^-$

L'hydrure anionique du fer peut, a priori, réagir comme un hydrure métallique mais aussi en tant que nucléophile, réducteur ou encore comme agent de carbonylation [2]. Son rôle dans la réduction d'oléfines, de dérivés carbonylés α, β insaturés, d'aldéhydes, de cétones, d'halogénures d'alkyle, d'imines a été mis en évidence. Il a été également utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques (hydroformylation, aminométhylation, réduction de dérivés nitrés, homologation du méthanol, etc.).

Une réaction de transfert d'hydrure du métal sur le phosphore avec complexation simultanée de ce dernier atome est observée lorsque $[HFe(CO)_4][Ph_3P]$ est additionné à une chlorophosphine R_2PCl (schéma 2) [3]. Cette réaction simple dans sa mise en œuvre (dans certains cas, une étape à partir des produits commerciaux) permet l'obtention avec des rendements pratiquement quantitatifs de phosphines fonctionnalisées stabilisées par complexation. Il est à noter que les dérivés libres correspondants sont particulièrement instables et difficiles d'accès. Les complexes obtenus ont, en outre, l'avantage d'être encore très réactifs et de permettre ainsi l'accès à de nombreux nouveaux composés phosphorés.

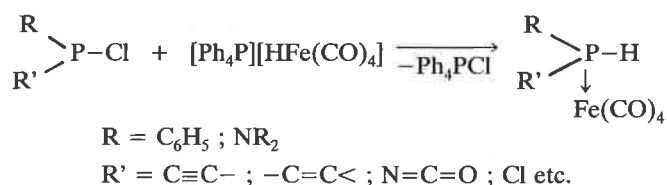


SCHÉMA 2. -

La réaction décrite schéma 2 a été étendue à divers halogénures de phosphore : dichlorophosphines R₂PCl₂, chlorophospha-alcène Cl-P=C<, chlorophospha-imine Cl-P=N- ainsi qu'à des composés chargés dicoordinés tels que les phosphéniums R₂P⁺ (schéma 3) [4].

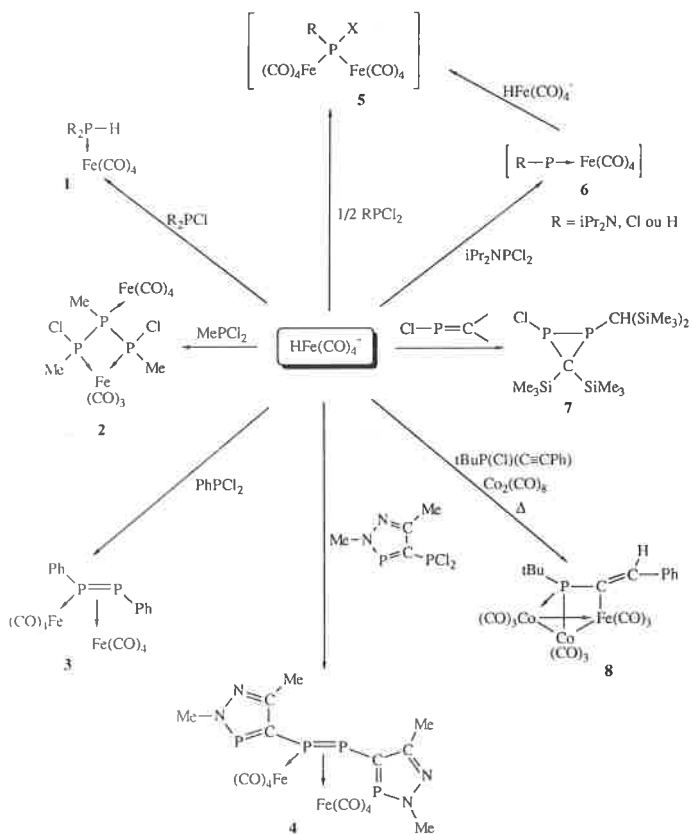


SCHÉMA 3. -

Parmi les faits marquants observés, on peut citer :

• **L'influence de la nature du substituant fixé sur l'atome de phosphore des dichlorophosphines**

- un groupement faiblement encombrant tel que le groupement méthyle va permettre une succession de condensations entre les complexes formés et la méthyldichlorophosphine MePCL₂ avec formation finale d'un cycle métallique à quatre chaînons (schéma 4) ;

- un substituant aromatique ou présentant une très forte délocalisation tel que $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{C} \end{array}$ va conduire à l'obtention de complexes

de diphosphènes 3 et 4 parfaitement stables (schéma 3). Le complexe 4 est original à plus d'un titre : il s'agit en effet du premier diphosphène dont les substituants comportent un atome de phosphore mais aussi du premier hexatriène 1,3,5 non cyclique incluant quatre atomes de phosphore dans un état de basse coordination ;

- un substituant encombrant tel que le groupement tertiobutyle va inhiber la formation de liaisons phosphore-phosphore et permettre la stabilisation d'entités extrêmement réactives, les phosphures fonctionnalisés 5 (X=H,Cl,OMe etc.) ;

- la labilité des liaisons phosphore-azote dans R₂NPCL₂ (R₂N = Me₂N ou iPr₂N) va permettre l'accès à d'autres complexes de phosphures via la formation transitoire de complexes de phosphinidène fonctionnalisés [5] R-P→Fe(CO)₄ 6.

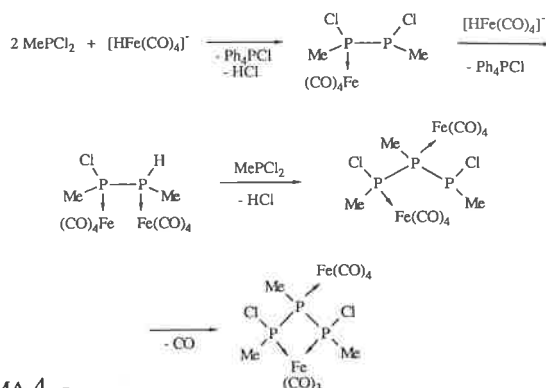


SCHÉMA 4. -

• **La formation inattendue de petits cycles contraints** tels que le diphosphirane 7 résultant formellement de l'insertion d'un phosphinidène (Me₃Si)₂CH-P> dans la double liaison phosphore carbone du chlorophospha-alcène Cl-P=C(SiMe₃)₂.

• **La synthèse d'un phospha-allène stabilisé sur cluster 8.** Seul un petit nombre de composés libres de ce type sont connus : leur stabilisation est due à la présence d'un groupement encombrant sur l'atome de phosphore, le groupement 1,3,5 tri tertbutylphényl.

L'action de l'hydruure HFe(CO)₄ sur divers composés phosphorés halogénés permet donc d'obtenir avec d'excellents rendements tout un ensemble de complexes fonctionnalisés non classiques. Ce type de réaction peut être généralisé à d'autres hydrures anioniques tels que [HW(CO)₅]⁻, l'encombrement stérique plus important amené dans ce cas par le tungstène et la présence d'un groupement carbonyle supplémentaire initie des réactions souvent différentes [6].

Cette stratégie de synthèse devrait pouvoir également s'appliquer à des systèmes halogénés contenant d'autres éléments principaux [7].

Hydrozirconation de molécules phosphorées insaturées

L'hydrozirconation, au moyen du réactif de Schwartz Cp₂ZrHCl, d'oléfines, de dérivés acétyléniques, de diènes conjugués etc., suivie de l'addition d'un réactif électrophile permet la fonctionnalisation des dérivés insaturés de départ avec d'excellents rendements. L'addition du motif Cp₂ZrCl s'effectue sur l'atome de carbone le moins encombré ; les intermédiaires formés sont isolables dans la plupart des cas. Par contre, l'hydruure ne réagit pas avec les oléfines encombrées (schéma 5).

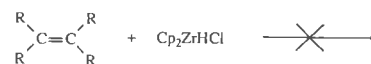
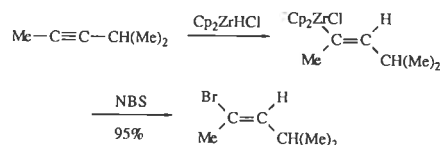


SCHÉMA 5. -

De façon analogue, l'hydrozirconation de cétones, de nitriles, suivie d'une hydrolyse ménagée, permet d'obtenir les alcools et les aldéhydes correspondants. Le réactif de Schwartz est donc un excellent réactif en synthèse organique. Son utilisation dans la chimie des éléments principaux est récente. On citera deux exemples caractéristiques (schéma 6).

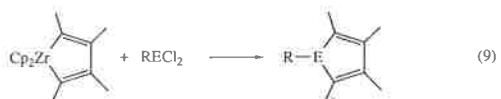
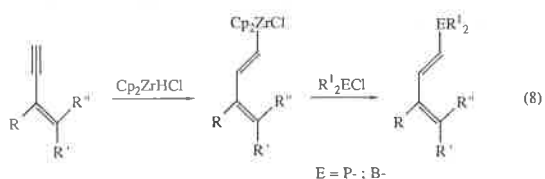


SCHÉMA 6. - E = Ph-P ; Ph-As ; Ph-Sb ; Ph-Bi ; S ; Se ; GeCl₂ ; SnMe₂.

L'hydrozirconation de systèmes phosphorés insaturés tels que les phospho-alcènes -P=C< ou les phospho-imines -P=N- conduit à la préparation de métallacycles, les zircona-phosphiranes 9 ou les zircona-azaphosphiranes 10 (schéma 7). Ici, la polarisation des doubles liaisons et l'encombrement respectif des substituants sur l'atome de phosphore et sur l'atome de carbone ou d'azote orientent le sens de l'addition qui peut donc être modulé [10]. Seule, la présence de groupements très encombrants empêche l'addition 1.2 : par exemple, le phospho-alcène

Ar-P=C $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (Ar = $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$) ne réagit pas avec Cp₂ZrHCl.

Le pouvoir donneur de l'atome d'azote intracyclique explique la plus grande stabilité des zircona-azaphosphiranes 10 par rapport à leurs analogues carbonés 9. L'addition d'une phospho-imine -P=N- ou de bis(imino)phosphorane 11 sur le cycle 9 permet d'observer une transformation totale 9→10 ou 9→12 avec dans les deux cas libération du phospho-alcène -P=C< (schéma 7).

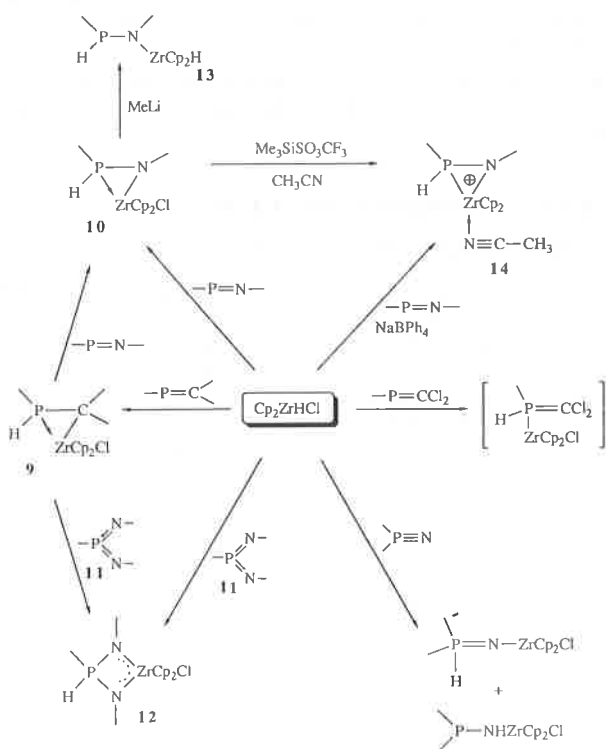


SCHÉMA 7. -

La substitution de l'atome de chlore - électroattracteur - sur le zirconium par un hydrogène provoque une augmentation de la densité électronique autour du zirconium et l'ouverture du cycle 10 par rupture de la liaison phosphore zirconium avec formation de la phosphine 13. Par contre, l'arrachement de ce même atome de chlore par le triméthylsilyl trifluorométhane sulfonate provoque la stabilisation du cation cyclique 14. Les cations du zirconium jouent un rôle important comme catalyseur dans la polymérisation des oléfines [11].

La présence de groupements diméthylamino sur l'atome de carbone du phospho-alcène 15 induit une polarisation différente de la liaison double phosphore carbone et par conséquent une addition inverse de Cp₂ZrHCl. Le métallacycle 16 ainsi obtenu peut être transformé quantitativement par hydrolyse en phosphine secondaire 17. Le comportement de l'hydruure de zirconium est ici différent de celui des hydruures des groupes 13 et 14 [12] (schéma 9) : l'action d'un hydruure de bore conduit à la phosphine PhP(H)CH₂BR₂, celle de AlH₃ à un complexe bimoléculaire de phospho-alcène alors que l'action d'un polyéthyl hydridosiloxane ou de l'hydruure de tributylétain amène la décomposition du phospho-alcène de départ et la formation majoritaire de (PhP)₃.

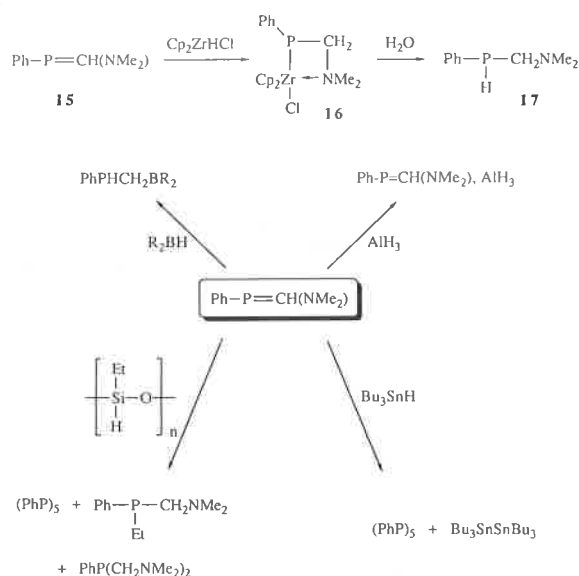
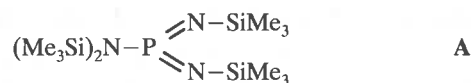


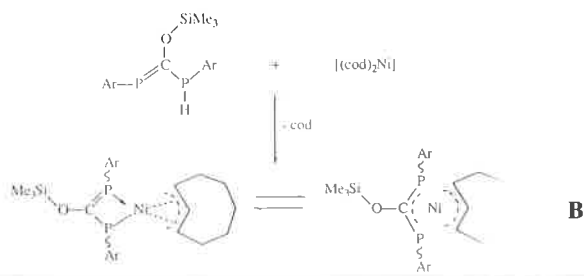
SCHÉMA 8. -

Exemples d'application de molécules phosphorées à coordinance non usuelle

- La polymérisation de l'éthylène et de certaines oléfines α (C₃ à C₂₀) a pu être réalisée à partir du système nickel(0)/bis(triméthylsilyl)amino bis(triméthylsilylimino) phosphorane obtenu par action du bis η³-allyl nickel ou du bis(1-5 cyclooctadiène)nickel sur l'amino bis(imino) phosphorane A [13].



- Le système B obtenu selon l'équation ci-dessous catalyse également la polymérisation de l'éthylène [14].



Conclusion

Nous venons de démontrer, par ces quelques exemples, que la synthèse de nouvelles molécules phosphorées générées et stabilisées par addition oxydante d'hydrures métalliques neutres ou anioniques ouvre d'intéressantes perspectives d'avenir dans le domaine de l'hétérochimie. En effet les complexes obtenus présentent encore une grande réactivité et devraient permettre le développement d'une chimie originale dans la sphère de coordination du métal. L'hydrozirconation tout comme la carbo ou la silylzirconation de systèmes phosphorés à liaisons multiples doit pouvoir trouver des applications en synthèse organophosphorée et en synthèse organique [13]. Pourquoi, enfin, ne pas imaginer étendre cette chimie aux dérivés du bore, du silicium ou de l'arsenic.

Bibliographie

- [1] B. Pellerin, J.M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrié, *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 5723 ; J.C. Guillemin, T. Janati, P. Gue-not, P. Savignac, J.M. Denis, *Ang. Chem.*, Int. Ed. Engl., **1991**, 30, 196.
- [2] J.J. Brunet, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 1041.
- [3] R. Mathieu, A.M. Caminade, J.P. Majoral, S. Attali, M. Sanchez, *Organometallics*, **1986**, 5, 1914.
- [4] R. Mathieu, A.M. Caminade, J.P. Majoral, J.C. Daran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 8007 ; A.M. Caminade, J.P. Majoral, M. Sanchez, M. Mathieu, S. Attali, A. Grand, *Organometallics*, **1987**, 6, 1459 ; A.M. Caminade, J.P. Majoral, R. Mathieu, Y.Y.C. Yeung Lam Ko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 639 ; A.M. Caminade, J.P. Majoral, A. Igau, R. Mathieu, *New J. Chem.*, **1987**, 6, 457.
- [5] Les phosphinidènes [RP] présentent potentiellement pour les spécialistes de la chimie du phosphore le même intérêt synthétique et théorique que les nitrènes et les carbènes pour les spécialistes de la chimie organique. Pour en savoir plus sur les complexes correspondants, se reporter à F. Mathey, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 4, 275.
- [6] H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, J.P. Majoral, A.M. Caminade, R. Mathieu, E. Irmer, *Organometallics*, **1989**, 8, 244.
- [7] C. Zybilla, D.L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28 (12), 203.
- [8] M.D. Fryzuk, G.S. Bates, C. Stone, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53 (18), 4425.
- [9] P.J. Fagan, W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2310.
- [10] J.P. Majoral, N. Dufour, F. Meyer, A.M. Caminade, R. Choukroun, D. Gervais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 507.
- [11] R.F. Jordan, C.S. Bajgur, W.E. Dasher, A.L. Rheingold, *Organometallics*, **1987**, 6, 1041 ; R.F. Jordan, R.E. Lapointe, P.K. Bradley, N. Baenziger, *Organometallics*, **1989**, 8, 2892.
- [12] A.S. Ionkin, S.N. Ignatyeva, O.A. Erastov, B.A. Arbuzov, *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, **1990**, 51/52, 326.
- [13] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 116 ; V.M. Möhring, G. Fink, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 1001.
- [14] W. Keim, R. Appel, S. Gruppe, F. Knoch, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1012.