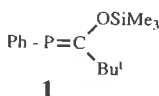


Sur la chimie des complexes phosphaalcènes-métaux de transition

Angela Marinetti *

Introduction

La découverte par G. Becker en 1976 du premier phosphaalcène, **1**, [1] a montré la possibilité d'existence de composés stables possédant une double liaison phosphore-carbone isolée.



Antérieurement, déjà, la théorie classique de la double liaison interdisant au phosphore, ainsi qu'aux autres éléments de la deuxième ligne du tableau périodique, de former des liaisons π (p-p) avait été remise en question par la synthèse de phosphabenzènes par G. Märkl [2] et d'un phosphaalcène cationique, stabilisé par mésomérie, par K. Dimroth [3].

En faisant tomber totalement l'"a priori" théorique au sujet des phosphaalcènes, G. Becker a ouvert un nouveau domaine d'étude : la recherche de voies de synthèse performantes et générales et l'analyse de la réactivité des composés à double liaison phosphore-carbone.

Les travaux de nombreuses équipes, essentiellement des équipes allemandes et françaises, pendant les dernières quinze années ont permis de définir assez clairement les caractéristiques et le potentiel synthétique des phosphaalcènes.

On sait aujourd'hui que la double liaison phosphore-carbone est effectivement intrinsèquement instable, ou hautement réactive. Une stabilisation cinétique est possible à l'aide de substituants stériquement encombrants et une stabilisation thermodynamique peut résulter des effets électroniques des substituants de la double liaison. En ce qui concerne leur réactivité, les phosphaalcènes présentent une analogie marquée avec les oléfines, mais l'analogie s'arrête là où la réactivité du doublet libre du phosphore peut interférer avec celle de la liaison π . De plus, la polarisation, bien que faible, de la liaison phosphore-carbone induit une certaine sensibilité vis-à-vis des réactifs de type HX, X étant un groupement alcoyle, amino ou un halogène.

Une mise au point sur la chimie des phosphaalcènes et des systèmes analogues, à doubles liaisons conjuguées ou cumulées, publiée en 1990 par R. Appel [4], couvre de façon exhaustive la littérature récente jusqu'aux années 1988-1989.

Les phosphaalcènes en chimie de coordination

Comme tout dérivé phosphoré trivalent, les phosphaalcènes sont des ligands potentiels pour la chimie de coordination et l'organométallique [5]. Le doublet libre du phosphore offre une première

possibilité de liaison avec les métaux de transition ; de plus, la coordination du système π , analogue à celle des oléfines, est toujours envisageable. Effectivement, on trouve dans la littérature plusieurs exemples de chacun des trois types de complexation représentés dans le schéma 1 par les formules générales A, B et C.

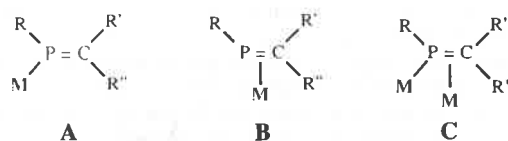


SCHÉMA 1.

Dans les complexes de type A la structure et les caractéristiques de la liaison P=C sont très peu modifiées par la présence du métal. Par contre, la complexation de type B ou C change totalement la nature du composé phosphoré : la double liaison est affaiblie au profit de l'interaction phosphore (ou carbone)-métal et la réactivité du système π est complètement masquée. Le choix entre la coordination σ (structure A) et la coordination π (structure B) est lié, pour chaque phosphaalcène, à la nature du métal et des autres ligands du centre métallique. Les structures A et B sont parfois en équilibre entre elles.

La synthèse des complexes σ (phosphaalcène)M(CO)₅ par la réaction de phospho-Wittig

La synthèse des complexes σ phosphaalcène-métal de transition se fait, le plus souvent, par échange de ligands entre un phosphaalcène préformé et un complexe organométallique possédant un ligand labile. Une telle approche a permis d'aborder la chimie organométallique des phosphaalcènes, mais sa généralité est limitée par le choix réduit de phosphaalcènes aisément accessibles.

Une stratégie alternative de synthèse est la formation de la double liaison P-C à l'intérieur de la "sphère de coordination" du métal, c'est-à-dire, à partir d'un précurseur phosphoré déjà complexé. Cette deuxième approche présente un avantage essentiel : les complexes de phosphaalcènes sont accessibles indépendamment de l'existence des phosphaalcènes trivalents correspondants, ainsi le développement de leur chimie n'est plus subordonné à celui des espèces libres et pourrait même le devancer.

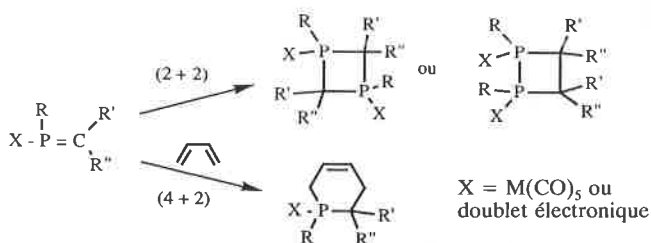


SCHÉMA 5.

Il est d'ailleurs difficile de dire laquelle des deux classes de composés phosphorés est la plus réactive, l'effet des substituants étant ici essentiel.

Aussi bien les phosphoalcènes que leurs complexes sont très réactifs vis-à-vis des nucléophiles qui s'additionnent à la double liaison par attaque de l'atome de phosphore.

L'addition de dipôles (1,3) à la double liaison phosphore-carbone n'a jamais, à notre connaissance, été testée sur les complexes, tandis qu'elle est couramment utilisée dans la chimie des phosphoalcènes.

Les cycloadditions (2+2), les réactions de Diels-Alder et les additions de nucléophiles citées ci-dessus sont, certes, intéressantes mais, à elles seules, elles ne justifieraient peut-être pas le développement d'une chimie autour des complexes de phosphoalcènes. Par contre, ce qui fonde la raison d'être d'une telle chimie sont les réactions spécifiques aux complexes, celles qui, pour différentes causes, n'ont jamais été mises en évidence avec les phosphoalcènes libres. A cette catégorie appartiennent entre autre l'époxydation et l'hydrogénation catalytique de la double liaison P=C.

Époxydation

Les phosphoalcènes possèdent deux orbitales moléculaires occupées à haute énergie, celle du doublet du phosphore et celle de la liaison π [12]. Les niveaux d'énergie des deux orbitales sont très proches et leur position relative est contrôlée par les substituants de la double liaison. Les réactifs électrophiles ont tendance à attaquer les deux sites avec, en général, une certaine préférence pour le doublet du phosphore. Ainsi, par exemple, les méthylène phosphoranes **5** (schéma 6) sont obtenus par addition d'oxygène ou de soufre aux phosphoalcènes **4** [4].

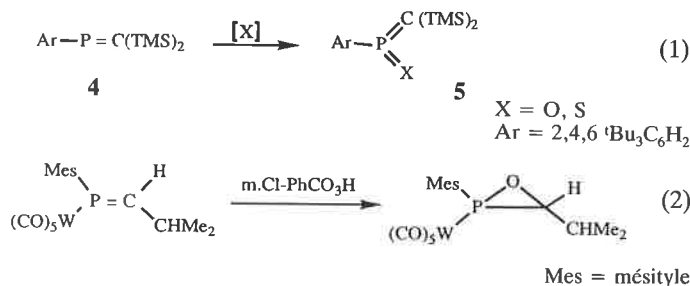


SCHÉMA 6.

Si l'addition de soufre à la double liaison est parfois observée, la préférence des oxydants pour le doublet du phosphore ne connaît pas d'exceptions. De plus, l'oxydation conduit très souvent à un mélange de produits de dégradation du phosphoalcène.

La complexation du phosphoalcène masque la réactivité du doublet électronique et permet de faire réagir sélectivement la double liaison : suivant l'équation (2) (schéma 6), l'acide m.chloroperbenzoïque oxyde le phosphoalcène pour conduire quantitativement aux analogues phosphorés des époxydes [13].

L'époxydation est donc un exemple de réaction classique des olé-

fines qui n'est pas transposable à la chimie des phosphoalcènes et qui l'est, par contre, aux phosphoalcènes complexés.

Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation des complexes de phosphoalcène catalysée par le rhodium a lieu à température ambiante, sous une pression d'hydrogène de huit bars :

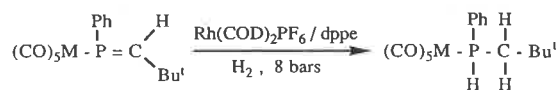


SCHÉMA 7.

Les conditions réactionnelles sont, dans leur ensemble, assez proches de celles d'hydrogénation des oléfines même si le substrat est sensiblement désactivé par l'encombrement stérique.

La complexation préalable du phosphoalcène paraît indispensable pour l'étude des réactions catalysées par des métaux tels que le rhodium. Dans le cas contraire, la complexation du phosphore par le rhodium entrerait en compétition avec l'activation de la double liaison et inhiberait l'action catalytique.

Les deux exemples donnés, c'est-à-dire l'époxydation et l'hydrogénation de la double liaison, montrent que la réactivité des complexes σ (phosphoalcène) $M(CO)_5$ est complémentaire de celle des phosphoalcènes trivalents. Les deux substrats phosphorés représentent des outils synthétiques ayant chacun leur domaine d'application spécifique.

Parler d'outils synthétiques à propos des phosphoalcènes peut paraître un peu optimiste : en effet, très rares sont encore aujourd'hui les synthèses de composés signifiants réalisées par l'intermédiaire des phosphoalcènes. Néanmoins, il faut rappeler que ce domaine de recherche est très récent et qu'il faut d'abord créer une base de données, rassembler un maximum de connaissances et d'outils pour pouvoir les exploiter dans un deuxième temps.

Dans le souci de découvrir tout les aspects du potentiel synthétique des phosphoalcènes on cherche, d'une part, à mettre en évidence de nouvelles réactions. D'autre part, on s'interroge actuellement sur leur utilisation potentielle dans le domaine de la synthèse asymétrique. Par analogie avec la chimie des oléfines, on peut envisager la synthèse de phosphines optiquement actives par une réaction d'addition sur une double liaison phosphore-carbone, nécessairement prochirale, à condition d'avoir un inducteur d'asymétrie approprié. Par ailleurs, la forte valeur ajoutée des phosphines chirales justifierait le recours à une méthode de synthèse aussi inhabituelle que la chimie des phosphoalcènes.

Un premier pas dans cette direction a été réalisé avec l'étude de l'induction d'asymétrie dans la réaction de Diels-Alder entre les complexes de phosphoalcènes et les diènes conjugués.

Les phosphoalcènes portant un groupement menthyle, optiquement pur, lié au phosphore réagissent avec le cyclopentadiène avec une stéréosélectivité plus ou moins bonne suivant les conditions réactionnelles et la nature des substituants. La sélectivité atteint parfois des niveaux très satisfaisants : dans l'exemple indiqué ci-dessous, on obtient le cycloadduit **7** avec un excès diastéréoisomérique supérieur à 95 %.

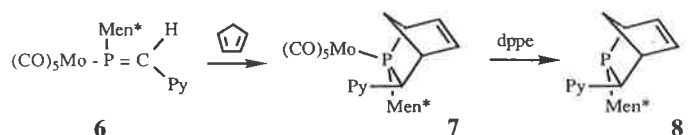


SCHÉMA 8.

La décomplexation de la phosphine bicyclique chirale est possible par échange de ligands avec une diphosphine chélatante, le

bis(diphénylphosphino)éthane (dppe). On n'observe aucune racémisation au cours de la décomplexation [14].

Ces résultats préliminaires montrent que les complexes de phosphaalcène, tels que **6**, peuvent servir comme substrats prochiraux ; la présence du substituant menthyle détermine la différenciation des deux faces du phosphaalcène qui est à l'origine de la stéréosélectivité. Des considérations d'ordre très générale laissent supposer que l'effet d'encombrement stérique du groupe $M(CO)_5$ n'est pas négligeable dans ce processus d'induction asymétrique. Cet effet ne peut pas être évalué exactement puisqu'on ne dispose pas de données de référence sur l'induction d'asymétrie dans les réactions des phosphaalcènes non complexés.

Conclusion

Par cette brève mise au point nous avons voulu montrer que la chimie des complexes σ phosphaalcènes-métaux de transition est complémentaire de celle des phosphaalcènes libres et peut représenter un outil synthétique au moins aussi efficace. La présence du métal permet souvent de mieux maîtriser et d'orienter autrement la réactivité des phosphaalcènes. D'autre part, le groupe $M(CO)_5$ joue simplement un rôle d'auxiliaire au cours de la synthèse et il est éliminé à la dernière étape par décomplexation de l'espèce phosphorée.

Quels objectifs pourrait-on atteindre raisonnablement par l'intermédiaire des phosphaalcènes ou de leurs complexes ? C'est une des questions qui motivent aujourd'hui les recherches dans ce domaine. L'utilisation des phosphaalcènes en synthèse asymétrique pourrait être une des réponses.

Références

- [1] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 423, 242.
- [2] G. Märkl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, 846.
- [3] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 384.
- [4] R. Appel in "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry" (Ed. : M. Regitz et O.J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, pp. 157-219.
- [5] Pour une revue récente sur les complexes de phosphaalcènes voir J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1327.
- [6] A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1382.
- [7] S. Bauer, A. Marinetti, F. Mathey, *Heteroatom Chem.*, **1991**, 2, 277.
- [8] A. Marinetti, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics*, **1991**, 10, 1190.
- [9] K.B. Becker, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 1717.
- [10] Voir par exemple : R. Grée, *Synthesis*, **1989**, 341.
- [11] A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 597.
- [12] S. Lacombe, D. Gonbeau, J.L. Cabioch, B. Pellerin, J.M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6964.
- [13] S. Bauer, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1166.
- [14] R. de Vaumas, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 261.