

La chimie du phosphore devance parfois celles de l'azote et du carbone

Exemples des hétérocycles à trois chaîons neutres, cationiques et radicalaires

Didier Bourissou* chargé de recherche

Summary : *The chemistry of phosphorus precedes sometimes nitrogen and carbon's ones. Examples of neutral, cationic and radical three-membered rings heterocycles*

Three-membered rings as neutral, cationic or radical species give a good opportunity to compare the chemistry of phosphorus, nitrogen and carbon. Due to its specific properties, phosphorus has allowed for the isolation of original compounds which have so far no counterparts in nitrogen and carbon chemistry.

Mots clés : *Chimie du phosphore, cycles à trois chaîons, liaisons à l'électron.*

Key-words : *Phosphorus chemistry, three-membered rings, one-electron bonds.*

Le phosphore appartient au groupe quinze de la classification périodique et possède donc cinq électrons de valence. A ce titre, il est à rapprocher de l'azote qui se situe dans le même groupe. Il est, par exemple, bien connu que les phosphines R_3P et les amines R_3N possèdent des propriétés assez semblables. Pourtant les travaux des vingt dernières années ont clairement établi que, dans les composés de basse coordinence [1], le phosphore est plutôt à rapprocher au carbone. L'électronégativité du phosphore ($\chi_P = 2,2$) est en fait plus proche de celle du carbone ($\chi_C = 2,5$) que de celle de l'azote ($\chi_N = 3,5$) et l'on parle maintenant à la fois d'analogie verticale phosphore-azote et d'analogie diagonale phosphore-carbone [2].

Mais bien sûr, ces analogies ne reflètent que des tendances générales et chaque élément conserve en pratique sa spécificité pour le plus grand plaisir du chimiste qui dispose ainsi d'un « *large panel d'ingrédients pour faire sa cuisine* ». Dans ce cadre, la synthèse des hétérocycles neutres **A** [3] et cationiques **B** [4] constitue un exemple frappant d'utilisation du phosphore pour préparer des composés originaux (figure 1). Nous discuterons dans un premier temps des caractéristiques propres au phosphore qui ont permis d'isoler ces composés, dont les équivalents azotés **D** [5] et **E** [6] ne sont toujours pas connus. Nous verrons ensuite que la structure électronique des radicaux hétérocycliques **C** est très différente de celle des radicaux cyclopropényles cor-

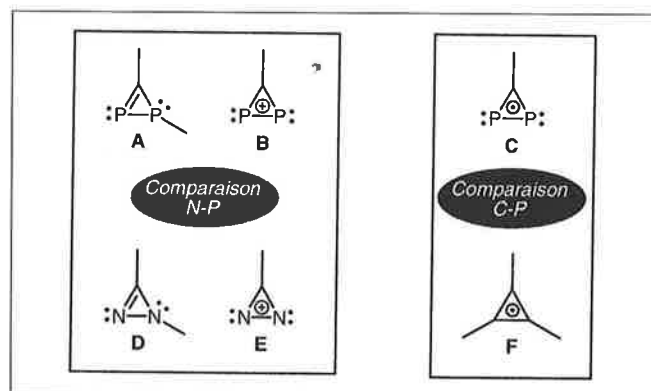


Figure 1.

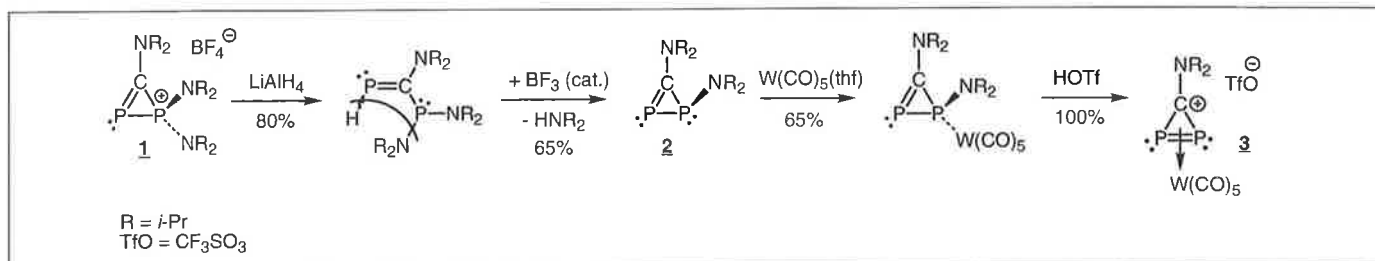
respondants **F**, et qu'il est possible de mettre à profit cette spécificité pour préparer un composé tétraphosphoré qui n'a pas d'équivalent en chimie du carbone.

Synthèse, structure et réactivité du diphospha-cyclopropène **2** et du sel de diphospha-cyclopropénium **3**

La synthèse du diphospha-cyclopropène ou 1*H*-diphosphirène **2** s'effectue en deux étapes à partir du cation diphosphirénium **1** [7]. La première étape est une réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium qui provoque la rupture de la liaison P-P et donc l'ouverture du cycle à trois chaîons. L'élimination d'une molécule de diisopropylamine, en présence d'une quantité catalytique de trifluoroborane,

Didier Bourissou est le lauréat 1999 du prix de thèse Dina Surdin.

* Laboratoire d'hétérochimie fondamentale et appliquée, Université Paul Sabatier (bât. IIR1), 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 04. Tél. : 05.61.55.77.37. Fax : 05.61.55.82.04. E-mail : dbouriss@iris.ups-tlse.fr



Equation 1.

conduit dans un deuxième temps au 1H-diphosphirène **2** (équation 1) [3]. Il est important de noter que les 1H-diphosphirènes **A** qui comportent 4 électrons π ne sont pas antiaromatiques car l'atome de phosphore tricoordonné est fortement pyramidal et sa barrière d'inversion est élevée (≈ 146 kJ/mol). Cette première spécificité du phosphore permet d'expliquer la stabilité des composés **A**, dont aucun analogue azoté **D** n'a encore pu être isolé en raison de la faible barrière d'inversion de l'azote (≈ 25 kJ/mol).

Le sel de diphospha-cyclopropénium ou diphosphirénylium **3** est obtenu à partir du 1H-diphosphirène **2** par complexation d'un fragment $\text{W}(\text{CO})_5$ suivi du clivage hétérolytique de la liaison P-N à l'aide d'acide trifluorométhane-sulfonique (équation 1) [4a]. Le composé **3**, obtenu selon cette séquence avec un rendement de 34 % à partir de **1**, a été entièrement caractérisé par les méthodes spectroscopiques usuelles. Des études par RMN ^1H et ^{31}P ont en particulier permis d'établir que le cycle adoptait un mode de coordination η^2 (via la double liaison P=P) vis-à-vis du fragment métallique. Une série de calculs *ab initio* a alors été réalisée afin de comparer la structure électronique des sels de diphosphirénylium **B** [8] avec celle de leurs analogues azotés, les sels de diazirinium **E** [9]. Il apparaît que ces deux types de cycles qui comportent deux électrons π bénéficient d'un certain caractère aromatique, mais la délocalisation électronique est plus importante en série phosphorée car l'atome d'azote, fortement électronégatif, a tendance à accaparer les électrons, ce qui ne favorise pas leur délocalisation. Ceci explique sans doute qu'aucun sel de diazirinium **E** n'ait pu être caractérisé jusqu'à présent [6] et leur formation transitoire à partir d'halogéno-diazirines a même été remise en cause [10].

S'ils bénéficient d'un certain caractère aromatique, les sels de diphosphirénylium **B** n'en demeurent pas moins très réactifs, notamment vis-à-vis de nucléophiles neutres ou chargés [4a, 8]. Ainsi, une grande variété de diphospha-cyclopropènes fonctionnalisés **4** a pu être préparée à partir du cation **3** (figure 2). Il faut noter que, dans tous les cas, le nucléophile est introduit sélectivement sur le phosphore de sorte que l'on obtient uniquement l'un des deux isomères possibles, appelé 1H-diphosphirène. Nous avons ensuite essayé de forcer le nucléophile à réagir sur l'atome de carbone du cation afin d'obtenir l'autre isomère des diphospha-cyclopropènes, appelé 3H-diphosphirène [11]. Ceci a pu être réalisé en « protégeant » stériquement les atomes de phosphore à l'aide de fragments métalliques. Ainsi, le complexe trimétallique de diphospha-cyclopropénium **5**, préparé à partir du complexe monométallique correspondant **3**, conduit au composé **6** par action d'ions chlorures (figure 2) [12]. En

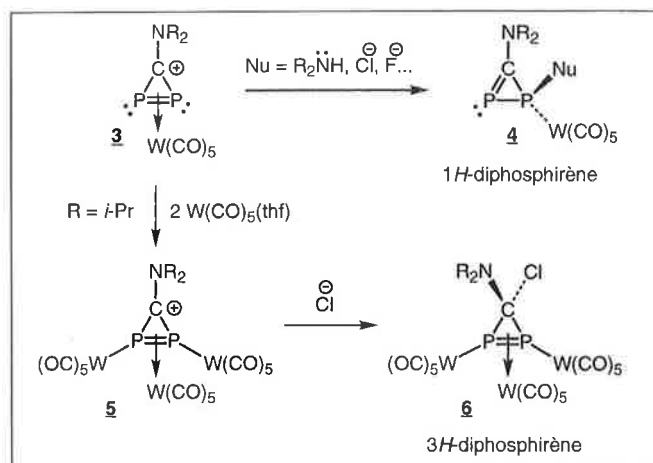
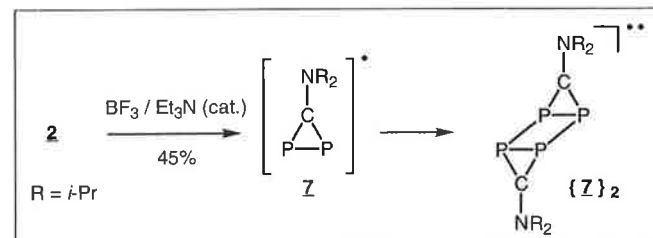


Figure 2.

fonction du nombre de fragments $\text{W}(\text{CO})_5$, on peut donc orienter l'attaque des nucléophiles sur l'un ou l'autre des sites électrophiles du cation diphosphirénylium [13].

Synthèse, structure et réactivité du radical diphospha-cyclopropényle **7**

Dans l'espoir d'accéder au radical diphospha-cyclopropényle **7**, le clivage homolytique de la liaison P-N du 1H-diphosphirène **2** a ensuite été testé à l'aide d'une quantité catalytique de trifluoroborane et de triéthylamine (équation 2). Après 2 heures de réaction à 50 °C, une solution diamagnétique est obtenue. Le composé $\{\mathbf{7}\}_2$, isolé sous forme de cristaux rouges avec 45 % de rendement, a été caractérisé par spectrométrie de masse, RMN multi-noyaux et diffraction des rayons X (figure 3) [14]. A l'état solide, la molécule est organisée autour d'un cycle rectangulaire P_4 pratiquement perpendiculaire à deux cycles P_2C ($\text{P}_4/\text{P}_2\text{C}$: 97 °). De façon remarquable, les liaisons P-P entre les deux cycles à trois chaînons sont très étirées : 2,64 Å à comparer à 2,21 Å pour les liaisons simples P-P dans les cycles à trois chaînons. Ces liaisons sont en fait les plus longues liaisons P-P



Equation 2.

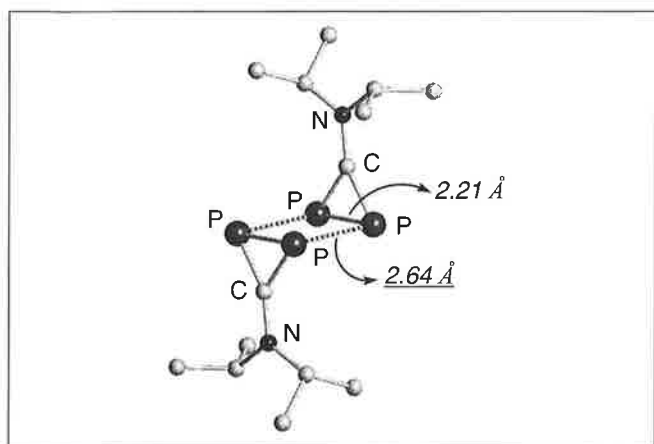


Figure 3.

reportées à ce jour, mais la distance P-P reste nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3,8 Å). L'ensemble de ces données géométriques implique l'existence d'une interaction entre les deux cycles à trois chaînons, interaction qui a fait l'objet de calculs *ab initio* [14].

Le radical diphosphacyclopentényle **7*** comportant un substituant amino nous a servi de modèle. A l'état fondamental, la densité de spin n'est pas localisée sur l'atome de carbone mais répartie sur les deux atomes de phosphore. L'orbitale moléculaire simplement occupée (SOMO) est l'orbitale π^* de la double liaison P=P et la meilleure représentation du radical **7*** est la structure zwitterionique comportant un motif iminium $C=NH_2^+$ et un fragment P=P à trois électrons π (figure 4). La dimérisation de ce radical est exothermique (-163 kJ/mol) et s'effectue par interaction de type $\pi^*-\pi^*$ entre les deux SOMO [15]. Il se forme ainsi un cycle à 4 atomes de phosphore et, de façon tout à fait remarquable, les deux liaisons P-P entre les cycles à trois chaînons ne comportent formellement qu'un seul électron,

ce qui explique les longueurs de liaison observées expérimentalement.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus en série carbonée afin de comprendre les modifications apportées par la présence des atomes de phosphore. Dans l'état fondamental du radical cyclopropényle parent [9, 16], la densité de spin est localisée sur un des atomes de carbone qui est dans un environnement pyramidal. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux [17] puisque la dimérisation des radicaux cyclopropényles s'effectue par couplage $\sigma(C-C)$ pour conduire aux bicyclopropényles correspondants (l'énergie de dimérisation correspondante est estimée à 410 kJ/mol) (figure 4).

On voit donc que la présence de deux atomes de phosphore modifie considérablement la structure électronique des radicaux cyclopropényles et donc leur mode de dimérisation. Et, dans ce cas, la particularité des systèmes phosphorés est la faiblesse des liaisons π impliquant un ou deux atomes de phosphore. En effet, les orbitales π^* correspondantes, assez basses en énergie, peuvent alors être peuplées comme dans les radicaux diphospha-cyclopropényles et des liaisons inusuelles peuvent être observées.

Pour une fois, la chimie du phosphore devance donc la chimie du carbone. En effet, seulement quatre isomères de valence du benzène **G** ont pu être caractérisés à ce jour [18] : le *cis*-Dewar benzène **H**, le benzvalène **I**, le prismane **J** et le bis(cyclopropényle) **K** (figure 5). Le benzène de Moebius **L** et le *trans*-Dewar benzène **M** ont seulement fait l'objet d'études théoriques [19] et le benzmöbiusstripane **N** a été imaginé par Balaban [20]. Par contre l'anti-tricyclohexylène **O**, analogue carboné du dérivé **{Z}**₂, n'a été postulé que comme état de transition dans le réarrangement de Cope de bicyclopropènes [21]. Des calculs *ab initio* montrent qu'il s'agit, en fait, d'un minimum sur la surface de potentiel et qu'il ne se situe que 83 kJ/mol plus haut en énergie que le

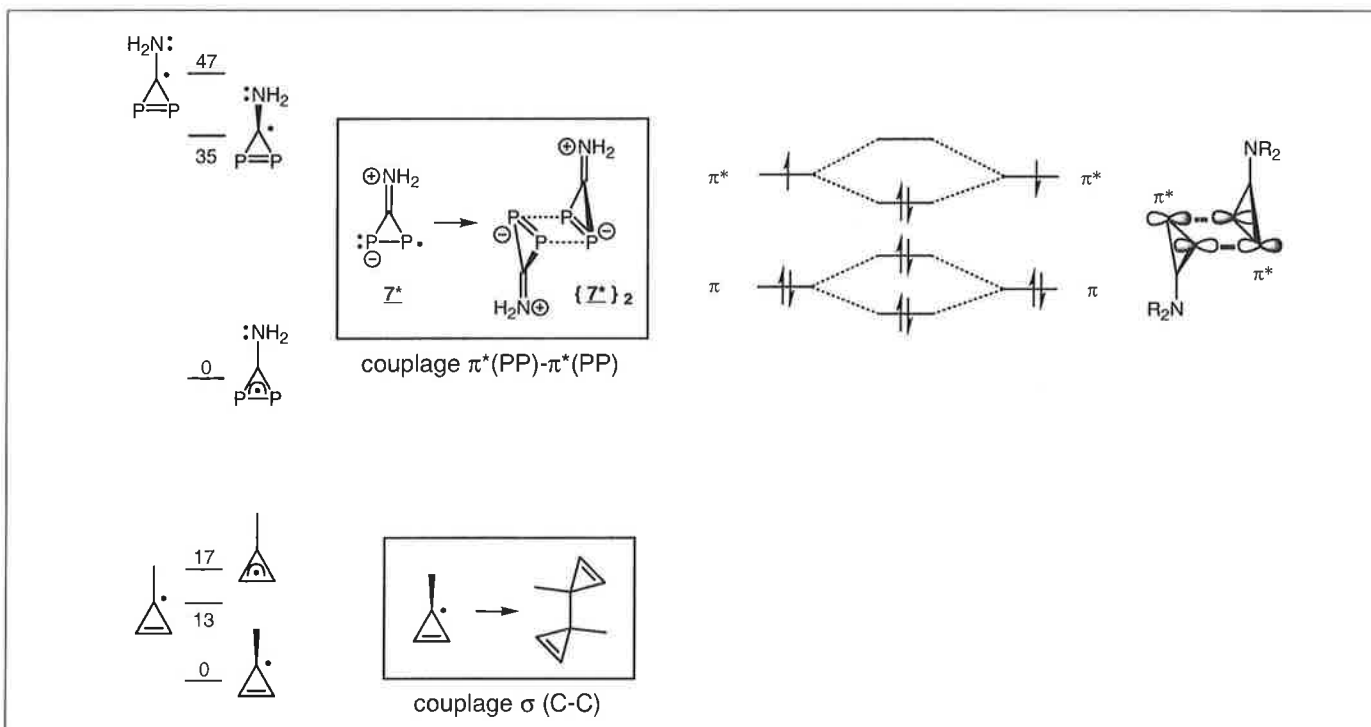


Figure 4.

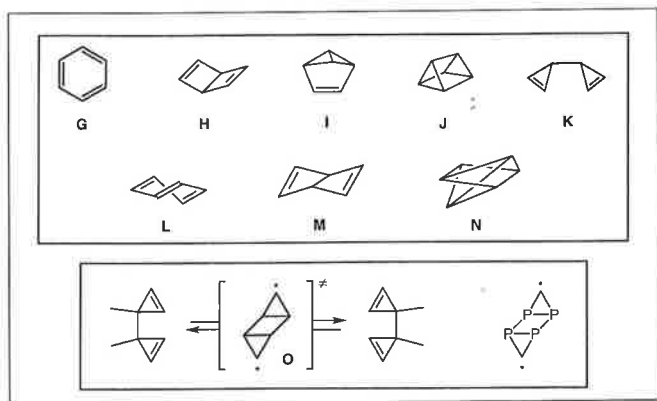


Figure 5.

biscyclopropényle parent isolé en 1989. Il y a donc fort à parier qu'une fois encore la chimie du carbone puisse « rattraper » la chimie du phosphore dans les années à venir !

Remerciements

Je tiens à remercier le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie et le CNRS pour leur soutien financier. Je suis aussi extrêmement reconnaissant à Guy Bertrand qui m'a offert l'opportunité de réaliser ce travail dans les meilleures conditions au sein du Laboratoire de chimie de coordination.

Références :

- [1] Regitz M., Scherer O.J., *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [2] Dillon K.B., Mathey F., Nixon J.F., dans *Phosphorus : The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [3] Bourissou D., Canac Y., Collado M.I., Baceiredo A., Bertrand G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, p. 2399.
- [4] a) Bourissou D., Canac Y., Collado M.I., Baceiredo A., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 9923 ; b) Bourissou D., Bertrand G., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, p. 561.
- [5] Une seule 1H-diazirine **D** a pu être caractérisée spectroscopiquement : Dubau-Assibat N., Baceiredo A., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 5216.
- [6] La formation transitoire de sels de diazirinium **E** a été postulée : Moss R. A., *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, p. 15.
- [7] Pour la synthèse du sel **I**, voir : a) Castan F., Baceiredo A., Fischer J., de Cian A., Commenges G., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 8160 ; b) Soleilhavoup M., Canac Y., Polozov A.M., Baceiredo A., Bertrand G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 6149.
- [8] Bourissou D., Canac Y., Gornitzka H., Marsden C.J., Baceiredo A., Bertrand G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, p. 1479.
- [9] Byun Y.G., Saebo S., Pittman C.U. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 3689.
- [10] Creary X., *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, p. 31.
- [11] En série azotée, les 3H-diazirines sont connues depuis de nombreuses années en tant que précurseurs de carbènes transitoires : Liu M.T.H., *Chemistry of Diazirines*, Wiley, New-York, **1987**, vols I et II.
- [12] Bourissou D., Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [13] Pour une étude comparable dans la sphère de coordination du fer, voir : Bourissou D., Canac Y., Gornitzka H., Baceiredo A., Bertrand G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, p. 1535.
- [14] Canac Y., Bourissou D., Baceiredo A., Gornitzka H., Schoeller W.W., Bertrand G., *Science*, **1998**, *279*, p. 2080.
- [15] De nombreux composés inorganiques comme NO mettent en jeu des interactions $\pi^*-\pi^*$: a) Klapötke T., Passmore J., *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, p. 234 ; b) Beck J., *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *163*, p. 55, mais aucun exemple n'avait été décrit en chimie du phosphore.
- [16] Chipman D.M., Miller K.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, p. 6236.
- [17] a) Breslow R., Gal P., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, p. 4747 ; b) Chang H. W., Altman L.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, p. 5139.
- [18] a) Gutman I., Potgieter J.H., *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, p. 222 ; b) Warren D.S., Gimarc B.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 5378 ; c) Colombet L., Volatron F., Maître P., Hiberty P.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 4215.
- [19] Johnson R.P., Daoust K.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 7381.
- [20] Balaban A.T., *Rev. Roum. Chim.*, **1966**, *11*, p. 1097.
- [21] Weiss R., Kölbl H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, p. 3224.