Organophosphorés et accepteurs d'électrons*

Par P. A. Chopard

Cyanamid European Research Institute, Cologny-Geneva (Switzerland)

Summary

A comparison of the properties of adducts which result from the reaction of neutral donors (like ethers, amines, sulfides or phosphines) with cationic acceptors may provide general informations upon the nature of bonding between first and second row elements. For example, with carbonium compounds, trivalent phosphorus derivatives gave adducts the stability of which strongly depends on the nature of the cation as well as of the phosphorus ligands. In addition, the importance of the nature of the anion is reflected by the variation of the proton chemical shifts in the NMR spectra of a series of tropylium-triphenylphosphine salts.

1. Introduction

Les composés d'addition moléculaires, qu'ils soient des complexes de transfer de charge ou des dérivés à liaison σ forment une classe de substance dont l'étude apporte de nombreux renseignements sur la structure et les propriétés des molécules organiques[1]. Entre autres, on peut citer les grandeurs suivantes : distances interatomiques, énergies de liaison, potentiels d'ionisation, polarisabilités et électronégativités.

Parmi les accepteurs d'électrons, les plus connus sont des dérivés fortement conjugués ou aromatiques dont l'électroaffinité est élevée, comme par exemple le trinitrobenzène, l'acid picrique, l'anhydride maléique, le tétracyanoéthylène[2]. Ces accepteurs fournissent des composés moléculaires avec des donneurs aromatiques à faible potentiel d'ionisation (liaison $\pi-\pi$) ou des molécules hétéroatomiques, contenant, par exemple, de l'oxygène ou de l'azote, dans lesquels les électrons non liants des hétéroatomes jouent le rôle de donneurs (liaisons $n-\pi$); un exemple en est fourni par le complexe ether-tétracyanoéthylène. En outre certaines liaisons covalentes sont aussi capables de fonctionner comme accepteurs ; par exemple dans les complexes naphtalène-iode (liaison $\pi-\sigma$) ou pyridine-iode (liaison $n-\sigma$)[1].

Entre les complexes où la liaison entre donneur et accepteur est constituée principalement par les forces de Van der Waals, et les dérivés moléculaires comportant une liaison covalente, il existe de nombreux états intermédiaires ; en d'autres termes, la formation d'un complexe entre un donneur D et un accepteur A peut se représenter de la façon schématique suivante,

$$A + D \rightleftharpoons a(A, D) + b\overset{(-)\ (+)}{(A-D)} + c\overset{(-)\,(+)}{(A, D)} + \ldots$$

dans laquelle les coefficients $a, b, c \ldots$ représentent la contribution des différentes structures à la structure totale du complexe à l'état fondamental. Les valeurs de $a, b, c \ldots$ dépendent de la nature de A et D aussi bien que des conditions de formation (solvants, température etc...).

L'utilisation d'accepteurs fortement électrophiliques, comme les ions carbonium, permet d'étudier le comportement de donneurs faibles ; ainsi l'ion tropylium forme non seulement des complexes moléculaires avec les aromatiques mais également avec les halogénures[3], à l'état cristallin et dans les solvants de polarité moyenne ou faible, fig. 1. Dans les solvants très polaires la dissociation est trop accentuée et le chlorure de tropylium ne présente pas cet effet accepteur–donneur.

* Présenté à l'assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie, le 19 février 1966 à Bâle.

[1] G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, 1961.

[2] L. N. Ferguson, *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*, Prentice-Hall, 1963, p. 103. L. J. Andrews, *Chem. Rev. 54* (1954) 713.

[3] K. M. Harmon, F. E. Cummings, D. A. Davis et D. J. Diestler, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 3349.

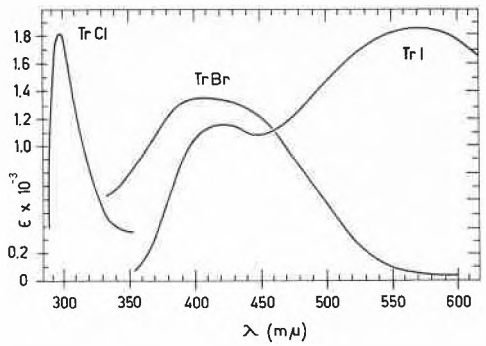
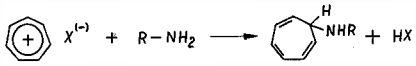


Fig. 1. Charge-transfer spectra of tropenium halides in methylene chloride[3]
Spectres U.V. des halogénures de Tropylium[3] dans le chlorure de méthylène

Malgré la délocalisation marquée de la charge positive l'ion tropylium s'associe facilement avec l'eau et les alcools, ainsi qu'en témoigne la fig. 2, probablement selon le schéma suivant,



Cet échange est extrêmement rapide ainsi qu'en témoigne la résonance protonique du tropylium à $\tau = 0.63$ p.p.m. qui s'élargit considérablement en présence d'alcools et de phénols. De même avec les amines aliphatiques il y a formation des tropylamines correspondantes[4],



Cependant, avec certaines amines aromatiques dont la nucléophilie est réduite on obtient des complexes de stabilité variable. Ainsi, par exemple, la triphénylamine donne un composé d'addition bleu tandis que

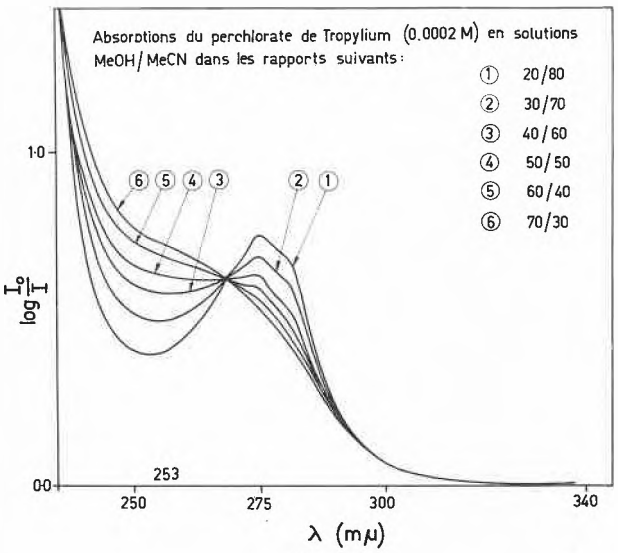
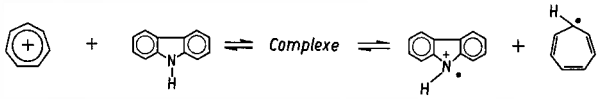


Fig. 2

[4] T. Nozoe, *Progress in Organic Chemistry* 5 (1961) 132, Butterworths.

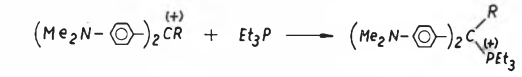
le carbazole fournit un complexe transfer de charge rouge donnant ensuite naissance à un radical-cation[5],



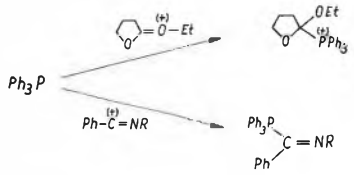
Comme il existe un certain parallélisme entre les propriétés de l'azote et du phosphore dans les composés organique, nous examinons le comportement de certains dérivés organophosphorés vis-à-vis des ions carboniums.

2. Composés d'addition entre les dérivés du phosphore trivalent et les ions carbonium

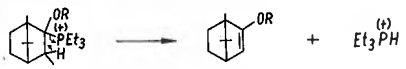
A l'heure actuelle, il ne semble pas y avoir eu beaucoup de travaux dans ce domaine. Horner[6] a étudié l'action des phosphines tertiaires sur certains sels carbonium dérivés du triphénylméthane et a observé la formation de sels de phosphonium, selon,



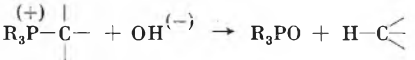
De même avec certains dérivés oxonium ou nitrilium,



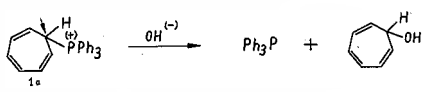
Certains des sels de phosphonium ainsi obtenus présentent des particularités intéressantes ; ainsi, à partir du camphre éthyloxonium on obtient un produit qui se décompose facilement en oléfine selon un mécanisme d'auto-élimination en position β.



En présence d'alcali, les sels de phosphonium se décomposent en général avec formation d'oxyde de phosphine et de l'hydrocarbure correspondant, par attaque initiale sur l'atome de phosphore[7].



Cependant, le sel de phosphonium 1 a provenant de l'addition de la triphénylphosphine à l'ion tropylium est moins stable et reforme la phosphine en milieu alcalin ce qui indique une attaque sur l'atome de carbone ;



[5] A. Ledwith et M. Sambhi, *Chem. Comm.* 64 (1965).
[6] L. Horner et B. Nippe, *Chem. Ber.* 91 (1958) 67.
[7] R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*, Academic Press (1965), p. 206.

Les produits d'addition entre l'ion tropylium et les dérivés du phosphore trivalent présentent, pour la plupart, des caractéristiques de sels de cycloheptatriénylphosphonium ; ainsi le spectre p.m.r. de 1a sous forme de perchlorate, dans le deutérochloroforme montre en plus des protons phényliques, trois groupes de protons différents : 1 ; à $\tau = 6.25$ p.p.m. un quintuplet représente un proton α, couplé avec les deux hydrogènes adjacents en β et avec le phosphore (séparation due au phosphore = 13 cps). 2 ; à $\tau = 4.80$, und multiplet mal résolu représente les deux protons β et 3 ; un pic composite à $\tau = 3.42$ représente les 4 derniers protons γ et δ. Il est intéressant de comparer ce spectre à ceux des chlorures et bromures correspondants (fig. 3). En effet, pour le chlorure, les groupes des protons 1, 2 et 3 sont situés respectivement à $\tau = 5.67$, 4.70 et 3.56 tandis que pour le bromure les groupes 1 et 2 sont superposés à $\tau = 4.67$ p.p.m. et 3 est à 3.67 p.p.m. Cette équivalence apparente des protons α et β dans le cas du bromure de phosphonium est à mettre en parallèle avec l'existence d'un transfer de charge mentionné plus haut, entre le $Br^{(-)}$ et l'ion tropylium. Il ne semble évidemment pas possible, à ce stade, d'évaluer l'importance des contributions respectives du brome et de la triphénylphosphine

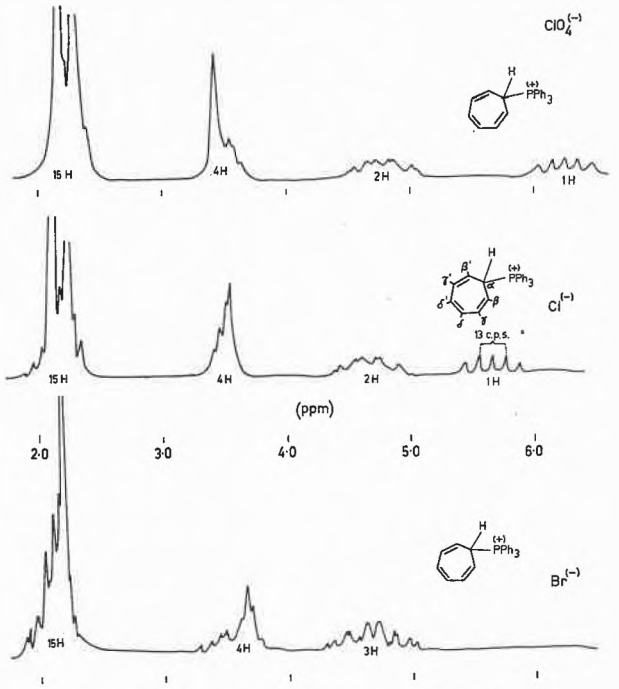
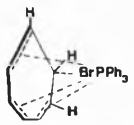


Fig. 3. Spectres p.m.r. des sels de cycloheptatriényl triphénylphosphonium

à la structure du bromure de triphénylcycloheptatriénylphosphonium. La représentation schématique suivante permet cependant d'illustrer les observations mentionnées ci-dessus.

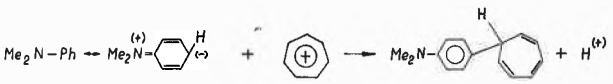


Le perchlorate de tropylium forme des composés d'addition également avec d'autres dérivés du phosphore trivalent. Ainsi le tableau 1 montre que les maxima d'absorption de ces produits en solution dans l'acétonitrile se situent dans la même région que le cycloheptatriène, et, en conséquence, sont probablement aussi des sels de cycloheptatriényl phosphonium.

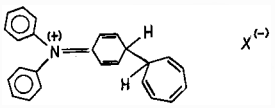
Tableau 1. Absorptions des composés d'addition du type  comparée à celle de l'ion tropylium et du cycloheptatriène

	R_3P	λ_{max}, mμ	ε_{max}	$\varepsilon_{275\,m\mu}$
1a	Ph_3P	262, *268*, 275	4950	4000
1b	Ph_2PH	262 sh, *267*, 273 sh	4100	3500
1c	$PhPH_2$	*268*, 273		
1d	$PhP(NMe_2)_2$	262 sh, *267* sh, 274 sh		2800
1e	$(PhO)_3P$	268 sh, *273*, 278 sh	5600	5300
1f	$(MeO)_3P$	267	2440	2240
		275	4250	
		266		

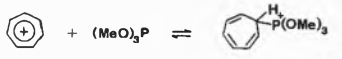
Le comportement des dérivés correspondant de l'azote contraste fortement avec celui des phosphines. Ainsi, avec la diméthylaniline par exemple, la réaction consiste en une arylation du cycle tropylium[8],



il est probable que le complexe bleu résultant de l'action de la triphénylamine résulte d'une réaction analogue, et que la structure du produit formé est la suivante,



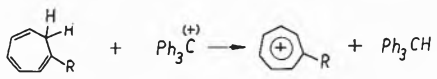
Cependant, bien que les produits formés à partir des phosphines et de l'ion tropylium soient cristallisés, il n'a pas été possible d'isoler les composés d'addition formés à partir des phosphites. De plus, dans le cas du phosphite triméthylique les valeurs trouvées pour ε_{max} et ε_{275} sont environ la moitié des valeurs mesurés pour les autres cas, ce qui laisse prévoir l'existence d'un équilibre,



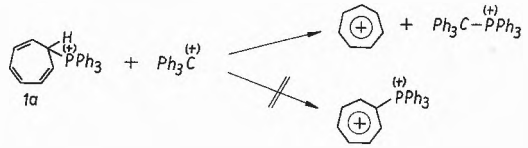
dans lequel les proportions de donneur et d'accepteur non associés ne sont pas négligeables (il est bien entendu que l'absorption du phosphite triméthylique dans la région considérée est pratiquement nulle).

[8] J. J. Looker, *J. Org. Chem. 30* (1965) 4180.

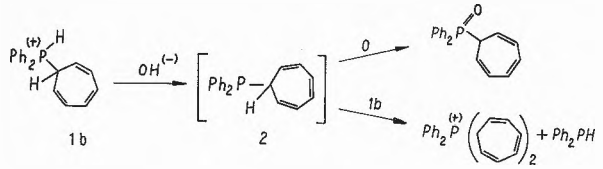
Le cycloheptatriène et ses dérivés forment facilement l'ion tropylium en présence des sels de trityle[9],



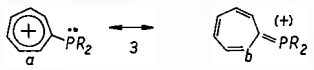
Les sels de phosphonium 1 réagissent différemment et dans ces conditions reforment l'ion tropylium non substitué,



Les sels 1b et 1c, protonés sur le phosphore, sont remarquablement stables et à l'état cristallin ou en solution neutre et ne libèrent pas la phosphine correspondante 2. En solution alcaline par contre, la phosphine 2 se forme mais s'oxyde rapidement ou réagit avec la substance de départ pour donner un nouveau sel de phosphonium.



La phosphine 2 présente un grand intérêt en tant qu'intermédiaire dans la préparation de sels de tropylium substitués par le phosphore, par exemple 3,



En effet la conjugaison du phosphore trivalent à l'état fondamental avec des liaisons π (forme 3b) n'est encore que très mal connue. Un cas typique a été signalé par DIMROTH[10], c'est celui du colorant suivant,



3. Réactions des phosphoranes avec les ions carbonium

D'autres dérivés organiques phosphorés, les phosphoranes 4, sont des carbanions stabilisés par la présence de l'atome de phosphore tétravalent en position α.

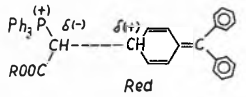
$$R_3\overset{(+)}{P}-\overset{(-)}{C}H-R'$$

4

Certains de ces phosphoranes chez lesquels la stabilité est encore augmentée par la présence d'un groupe attracteur (R' = CO–, CN, SO_2– etc...) peuvent être conservés cristallisés dans les conditions usuelles et forment des complexes colorés avec de nombreux accepteurs comme l'anhydride maléique, le tétracyanoéthylène, le trinitrobenzène. Avec l'ion tropylium, il y a en général formation des sels de phosphonium correspondants,



Par contre, avec l'ion trityle, les mêmes phosphoranes forment des complexes fortement colorés pour lesquels la structure suivante est proposée, sur la base des



observations spectrographiques.

[9] H. J. DAUBEN. F. A. GADECKI, K. M. HARMON et D. L. PEARSON, *J. Amer. Soc. Chem. 79* (1957) 4557.

[10] K. DIMROTH et P. HOFFMANN, *Angew. Chem. 76* (1964) 433.