

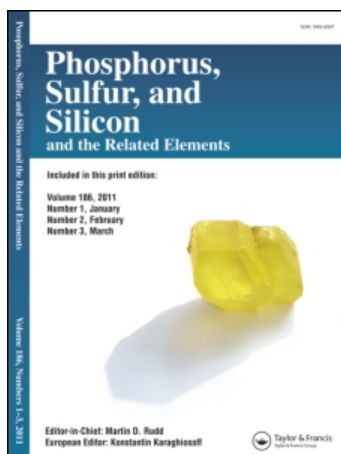
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Phosphorus ozonides adducts

A. M. Caminade^a; F. El Khatib^a; M. Koenig^a

^a E. R. A. 926, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Caminade, A. M. , Khatib, F. El and Koenig, M.(1983) 'Phosphorus ozonides adducts', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 18: 1, 97 – 100

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075976

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075976>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

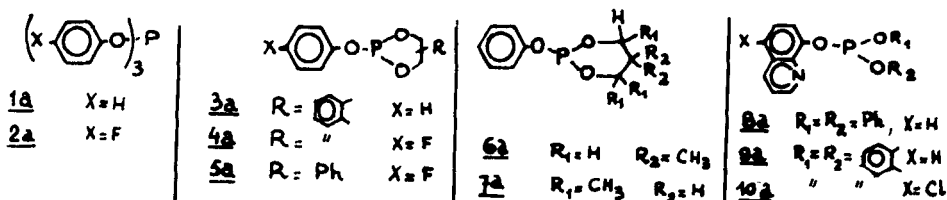
The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHORUS OZONIDES ADDUCTS

A.M. CAMINADE, F. EL KHATIB AND M. KOENIG ^{*}
E.R.A. 926, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cédex
France.

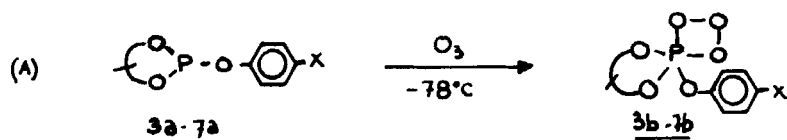
Abstract Ozone reacts quantitatively on tricoordinated and dicoordinated Phosphorus Compounds. The oxidative addition of ozone on phosphites leads to pentacoordinated or hexacoordinated phosphorus adducts. These adducts are unstable in solution. The decomposition gives the corresponding phosphoric ester with singlet oxygen evolution. In the same conditions, ozone reacts on diphosphene and gives after double bond rupture an adduct : the metaphosphonate. The relative stabilities and oxidative properties are discussed.

Depuis 1961 il est connu que l'ozone réagit sur le triphényl phosphite pour conduire à la formation d'un ozonide instable qui est un bon agent oxydant (^{1,2}). En reprenant cette réaction, nous avons cherché à préparer de nouveaux adduits (³) à partir de phosphites variés 1a-10a ou de molécules à phosphore dicoordiné du type diphosphène 11a. Nous avons étudié leur stabilité en solution ainsi que leur action oxydante sur des accepteurs spécifiques d'oxygène singulet.



Les réactions ont lieu à basse température, -78 °C dans CH₂Cl₂ ou DMF pour 1a-10a et -96 °C dans CH₂Cl₂ ou C₇H₈ pour 11a et sont suivies par RMN ³¹P. Le dosage de l'ozone permet de conclure que dans chaque cas il y a fixation d'une molécule d'ozone pour un atome de phosphore.

Les variations de $\delta^{31}\text{P}$ observées entre les substrats de départ et les produits d'addition indiquent de façon univoque la fixation d'oxygène sur l'atome de phosphore. Ces valeurs (tableau I) sont la conséquence pour les composés 1a-7a d'une addition oxydante conduisant à la formation des phosphoranes 1b-2b ou des spirophosphoranes 3b-7b



Pour les composés 8a-10a l'addition oxydante conduit à la formation d'adduits dont les déplacements chimiques de $\delta^{31}\text{P}$ sont caractéristiques d'un atome de phosphore hexacoordiné.

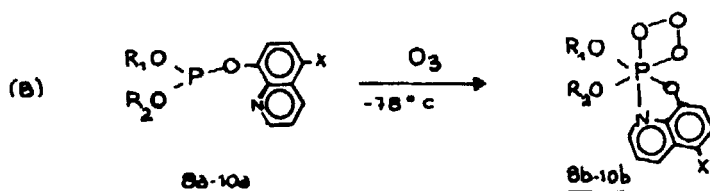


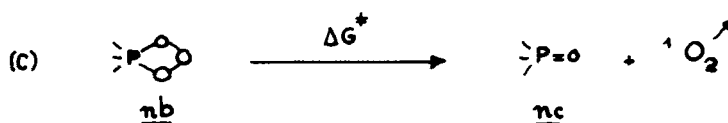
Tableau I : Paramètres $\delta^{31}\text{P}$ des ozonides nb

<u>nb</u>	<u>2b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>	<u>5b</u>	<u>6b</u>	<u>7b</u>	<u>8b</u>	<u>9b</u>
$\delta^{31}\text{P}$	-61	-37	-36	-35,6 -36,4	-53	-55,7 -56	-123	-102

Les composés 5a et 7a existent respectivement sous forme de deux diastéréoisomères. Le rapport entre ces diastéréoisomères reste constant lors du passage à l'ozonide b et après décomposition pour donner c.

Les ozonides du phosphore sont peu stables (⁴).

En solution les ozonides 1b-10b se décomposent en formant des esters phosphoriques en libérant de l'oxygène singulet (²) (réaction c)



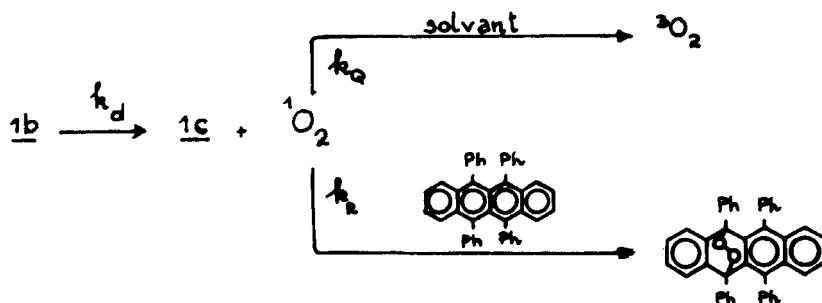
La comparaison des enthalpies libres d'activation (tableau II) fait apparaître que le motif trioxophosphétane est plus stable lorsqu'il est engagé dans une molécule spirannique (4b) que dans une molécule du type tris phénoxy phosphorane (1b). De même la stabilité est plus grande lorsque le cycle trioxophosphétane est engagé dans la géométrie octaédrique (cas de 9b et 10b).

Tableau II : Stabilité des ozonides

<u>nb</u>	<u>1b</u>	<u>3b</u>	<u>6b</u>	<u>9b</u>	<u>10b</u>
$\Delta G^\ddagger$ kcal/mole	18	20,3	16	23	22,5
T°C	-25	+10	-50	+40	+25
Solvant	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	DMF	DMF

Nous avons vérifié qualitativement que différents composés aromatiques considérés comme capteurs spécifiques d'oxygène singulet s'oxydent en présence des ozonides du phosphore 1b-10b. Les rendements de ces réactions d'oxydation dépendent de la concentration, du solvant et de l'accepteur.

Nous avons déterminé le rendement ρ en oxygène singulet de l'ozonide 1b dans CH₂Cl₂ en utilisant le rubrène comme accepteur.

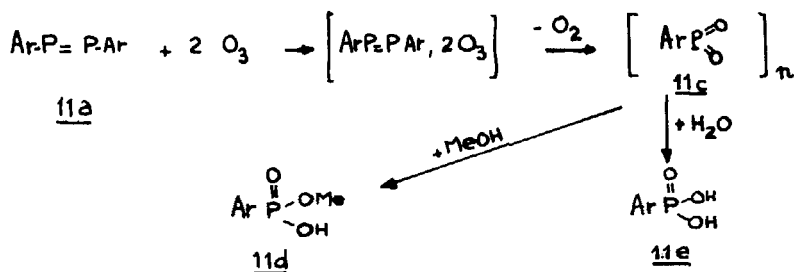


$$\rho = \frac{[O_2]}{[1b]} = \frac{\text{concentration en } {}^1O_2 \text{ libéré}}{\text{concentration initiale en ozonide}}$$

Pour une concentration en accepteur tendant vers l'infini, la valeur de ρ tend vers 100%. Dans ces mêmes conditions expérimentales, le coefficient β de Foote est : $\beta = \frac{k_0}{k_r} = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Cette valeur élevée de ρ confirme le fort pouvoir oxydant des ozonides du phosphore.

L'addition de deux équivalents d'ozone sur le diphosphène 11a provoque la rupture de la double liaison ; le spectre de RMN ${}^{31}\text{P}$ à basse température fait apparaître plusieurs signaux correspondant aux différentes formes mono, di, trimère du métaphosphonate 11c⁽⁵⁾ (à $\delta = +13, +30$ et $+18$ ppm). Ce métaphosphonate peu stable réagit avec le méthanol pour conduire au monoester 11d. Ce dernier a été isolé ($\delta {}^{31}\text{P} = +24 \frac{\text{m}}{\text{e}} = 340$). L'hydrolyse donne l'acide phosphonique correspondant 11e ($\delta = 27 \frac{\text{m}}{\text{e}} = 326$).



REFERENCES

- (¹) Q. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 83, 843 (1961).
- (²) H.H. Wasserman et R.W. Murray édit. Acad. Press. New-York (1979).
- (³) M. Koenig, F. El Khatib, A. Munoz et R. Wolf, Tetrahedron Letters 421 (1982).
- (⁴) L.M. Stephenson et D.E. Mac Clure J. Amer. Chem. Soc., 95, 3074 (1973).
- (⁵) I. Sigal, L. Loew, J. Amer. Chem. Soc., 100, 6394 (1978).