

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>

ETUDE CINETIQUE DU MECANISME D'ADDITION DE L'ALCOOL TERTIOBUTYLIQUE SUR UN AMIDOPHOSPHITE BICYCLIQUE

Ousmane Seydou Diallo^a; Jean-François Brazier^a; Alain Klaebe^a; Robert Wolf^a

^a E.R.A. au C.N.R.S. n° 926, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Diallo, Ousmane Seydou , Brazier, Jean-François , Klaebe, Alain and Wolf, Robert(1985) 'ETUDE CINETIQUE DU MECANISME D'ADDITION DE L'ALCOOL TERTIOBUTYLIQUE SUR UN AMIDOPHOSPHITE BICYCLIQUE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 22: 1, 93 — 97

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073358

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073358>

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.

ETUDE CINETIQUE DU MECANISME D'ADDITION DE L'ALCOOL TERTIOBUTYLIQUE SUR UN AMIDOPHOSPHITE BICYCLIQUE

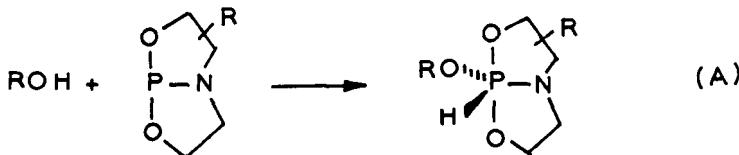
OUSMANE SEYDOU DIALLO, JEAN-FRANÇOIS BRAZIER,
ALAIN KLAEBE* et ROBERT WOLF

E.R.A. au C.N.R.S. n° 926, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31062 Toulouse Cedex, France

(Received August 10, 1984)

The addition of tertiary butanol on a bicycloamidophosphite is stereospecific and leads to a bicyclicphosphorane according to a second order kinetic. The activation parameters and isotopic effect were determined. These results suggest the formation of a phosphonium intermediate followed by an attack by the alcoolate anion, in agreement with the stereochemistry of the reaction.

Il a été récemment montré que les amidophosphites bicycliques analogues au composé **1** s'additionnent rapidement sur les alcools pour donner un phosphorane bicyclique stable.¹



Deux aspects de cette réaction ont retenu notre attention: la grande réactivité de l'espèce tricoordonnée phosphorée, vraisemblablement liée à la contrainte de cycle, et la stabilité du phosphorane obtenu.

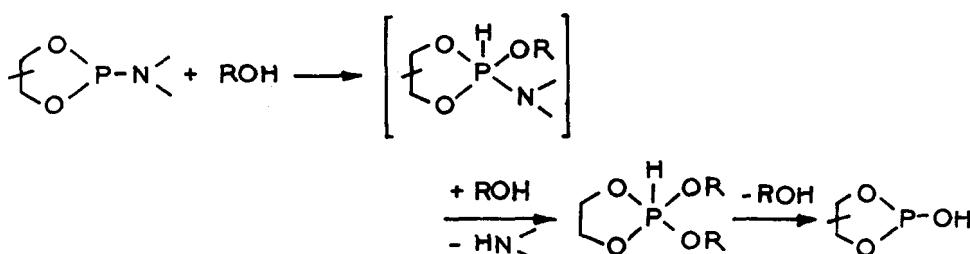
De plus, la réaction est totale et l'on ne décèle pas de produits secondaires. Ce comportement est remarquable: la littérature montre, en effet, que la réaction d'un amidophosphite acyclique ou monocyclique avec un alcool conduit à une réaction de substitution.²



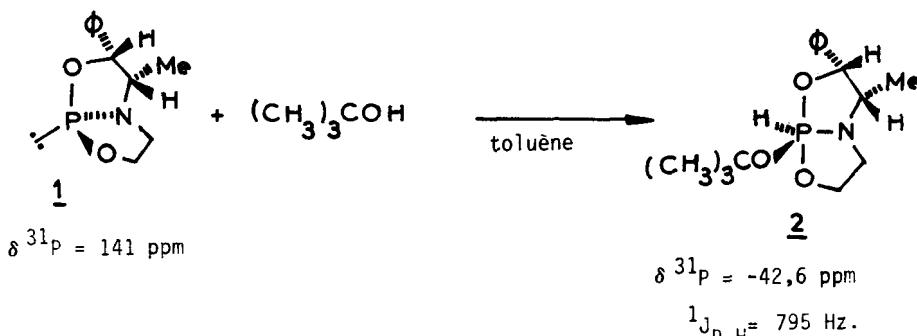
L'étude du mécanisme de cette réaction, dans le cas du phénol, montre que l'intermédiaire réactionnel pourrait résulter d'une cycloaddition 2,2 entre les deux sites P—N et O—H.³

*Author to whom all correspondence should be addressed.

Plus récemment, l'existence d'intermédiaires pentacoordonnés dans ces réactions de substitution a été postulée⁴ ou observée.⁵



Dans ce contexte, l'étude mécanistique de la réaction (A) s'avérait tout particulièrement intéressante. Celle-ci a été menée par analyse cinétique de la réaction du tertiobutanol sur l'amidophosphite contraint 1:



Il a été précédemment établi que le phosphane 1 est un diastéréoisomère pur racémique, de stéréochimie donnée, le doublet libre du phosphore se trouvant en position cis par rapport aux deux substituants du cycle.⁶ Par ailleurs, l'étude RMN 1H et ^{31}P des alcoyle et aryle phosphoranes⁷ nous a conduits à attribuer la stéréochimie cis, relative à la liaison phosphore-hydrogène et aux substituants du cycle, au produit d'addition 2, la réaction étant donc stéréospécifique.

L'étude a donc été menée avec des proportions équimoléculaires des réactifs, à des concentrations comprises entre 0,5 et 0,7 M. L'utilisation d'un programme de calcul de lissage (VA04A)⁸ nous a permis de considérer, dans l'équation générale de deuxième ordre, les deux concentrations initiales comme des paramètres à calculer au même titre que la constante de vitesse de deuxième ordre. Le Tableau I réunit ces constantes de vitesse à plusieurs températures ainsi que celles correspondant à l'effet isotopique résultant de l'utilisation du tertiobutanol deutérié $(CH_3)_3COD$.

Les données expérimentales permettent d'établir les conclusions suivantes:

- a—la réaction suit strictement une loi du second ordre
- b—le remplacement du réactif alcool tertiobutylique par sa forme deutériée permet de mettre en évidence un effet isotopique k_H/k_D compris entre 2,3 et 2,6 (Tableau I).
- c—les paramètres d'activation de la réaction sont les suivants:

$$\Delta H^\ddagger = 6.2 \pm 1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -50.9 \pm 4.8 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

TABLEAU I
Constante de vitesse d'addition de 1 sur l'alcool
tertiobutylique dans le toluène

Températures C°	Concentrations initiales en P ^{III} /M	Concentrations initiales en <i>t</i> BuOH/M	$k \pm 1 \cdot 10^{-3}$ mn ⁻¹ mole ⁻¹
16.4	0.621	0.636	0.054
16.4	0.569	0.548	0.052
13.65	0.656	0.633	0.049
12.9	0.568	0.569	0.048
12.1	0.611	0.595	0.046
9.85	0.646	0.635	0.041
9.6	0.541	0.524	0.039
		<i>t</i> BuOD/M	
16.45	0.618	0.632	0.021
16.95	0.792	0.776	0.021
12.0	0.655	0.665	0.020

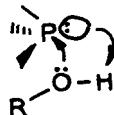
Par ailleurs l'augmentation de la polarité du solvant, par adjonction d'un équivalent de pyridine, augmente la constante de vitesse ($\times 1.5$).

Rappelons aussi que la réaction est stéréospécifique.

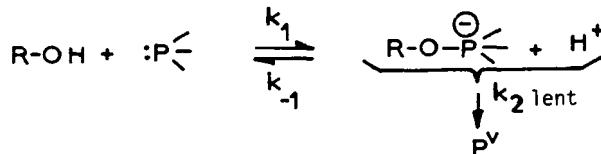
Interprétation de ces résultats et proposition d'un mécanisme

L'ordre de la réaction et le signe de l'entropie d'activation suggèrent que l'étape lente consiste:

—soit en une interaction directe entre réactifs par transfert électronique concerté, ce qui est suggéré par l'ordre de la réaction; dans ce cas la vitesse de la réaction devrait être insensible au changement de polarité du milieu ainsi qu'à l'effet isotopique.

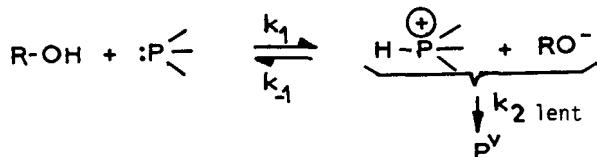


—soit en un prééquilibre rapide pouvant mettre en jeu deux mécanismes différents: (a) une attaque nucléophile de l'alcool sur l'atome de phosphore suivant:



avec formation d'un phosphorane intermédiaire

(b) une protonation de l'amidophosphite suivant:



Dans les deux cas le prééquilibre rapide est suivi d'une étape lente et l'équation cinétique est de la forme:

$$V = k_{\text{app}}[:P \leqslant][\text{ROH}]$$

$$\text{avec } k_{\text{app}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

qui contient le terme k_1 c'est à dire celui qui est sensible à l'effet isotopique.

L'ordre de la réaction et l'effet isotopique sont compatibles avec les deux mécanismes ci-dessus (a) et (b).

Trois arguments nous conduisent à écarter la voie (a)

—le prééquilibre rapide doit être suivi d'une étape lente consistant en la protonation de l'intermédiaire anionique; il est peu vraisemblable que cette étape soit lente. En effet les échanges de protons sont en général très rapides surtout dans un milieu peu polaire comme le toluène où les deux ions formés doivent être vraisemblablement associés (paires d'ions).

—l'adjonction au milieu de pyridine augmente la vitesse de la réaction d'addition. Cette observation expérimentale est compatible avec la voie (b) c'est-à-dire la formation d'un intermédiaire "phosphonium" par protonation lors du prééquilibre rapide. La forme activée correspondant à cette étape, porte une fraction de charge positive, doit donc être stabilisée par solvatation ce qui ne peut être le cas pour la voie (a).

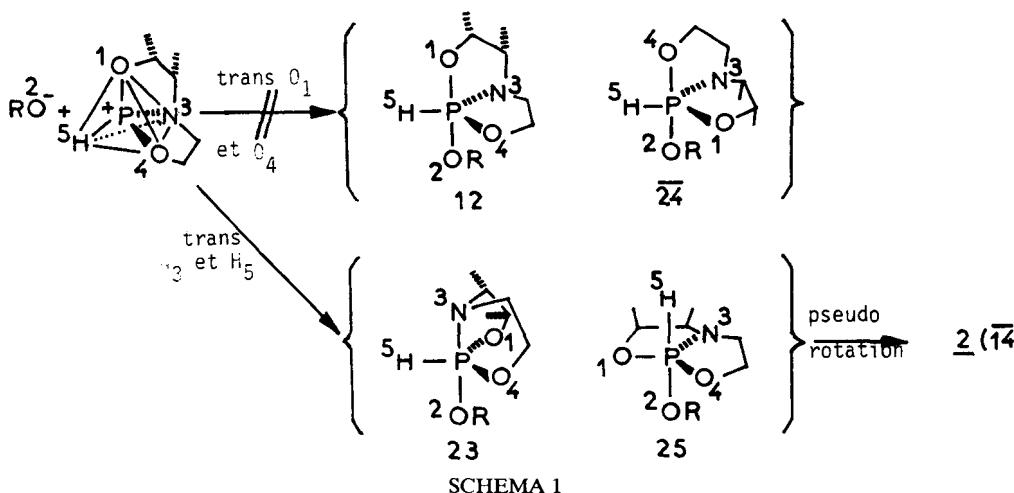
—Il est tout à fait vraisemblable que l'attaque d'un ion alcoolate sur un phosphonium soit beaucoup plus lente que la protonation d'un phosphoranure.

La valeur élevée de l'entropie d'activation est vraisemblablement liée aux conditions expérimentales utilisées: la réaction étant effectuée dans le toluène, solvant apolaire et aprotique, l'entropie de désolvatation positive habituellement invoquée, entre état fondamental et état de transition, lorsque l'eau est solvant, et qui peut compenser partiellement une entropie d'activation négative,⁹ n'intervient pas ici. On relève en conséquence une entropie d'activation négative à forte valeur absolue compatible avec les mécanismes (a) ou (b).

L'ensemble de ces arguments nous conduisent à proposer un mécanisme d'addition suivant la voie (b) c'est-à-dire un prééquilibre rapide de protonation suivi d'une attaque nucléophile lente de l'ion alcoolate sur l'ion phosphonium formé lors de la première étape. Les arguments stéréochimiques qui suivent vont également dans le même sens.

Attaque du groupe RO⁻ et stéréochimie du produit obtenu

La dernière étape de la réaction, dans le mécanisme proposé réside dans l'attaque par le groupement RO⁻, de l'intermédiaire phosphonium, ce dernier possédant la configuration relative du phosphane initial. Quatre attaques faciales sont possibles: trans O₁, trans O₄, trans N₃ et trans H₅. On peut constater dans le Schéma 1 que les deux premières entrées, qui respectent les règles de Muettterties, conduisent à des intermédiaires fortement défavorisés 12 et 24 (contrainte de cycle). Par contre les entrées trans N₃ et trans H₅ conduisent respectivement aux stéréoisomères 23 et 25, peu contraints en ce qui concerne la position des cycles et qui tous deux peuvent évoluer, par une seule pseudorotation, vers 14 qui est le stéréoisomère observé en fin de réaction.



La stéréochimie de la réaction est donc compatible avec le mécanisme proposé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La méthode de mesure utilisée est la RMN ^1H (Brucker WH 90 MHz F.T.) avec intégration des signaux OCHC_6H_5 , bien séparés dans les formes tricoordonnée 1 ($\delta = 5.13$ ppm) et pentacoordonnée 2 ($\delta = 4.79$ ppm).

Etant donné que la réaction d'addition est totale, la somme des intégrations de ces deux signaux sert d'échalon interne. Nous avons effectué les mesures cinétiques dans le toluène, solvant aprotique peu polaire, afin de minimiser les phénomènes de solvatation. Il était impossible, avec cette spectroscopie, d'effectuer les mesures cinétiques dans les conditions de pseudopremier ordre par rapport au substrat phosphoré (excès d'alcool), la réaction étant dans ces conditions trop rapide. Le traitement des données a été effectué sur une calculatrice Tektronix 4051 à l'aide du programme de lissage VA0₄A.⁸

Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat de 3ème cycle de O. S. Diallo, "Réactivité particulière de quelques amidophosphites bicycliques et contraints," Université Paul Sabatier, Toulouse (1981), n° 2494 et nous remercions le Dr. O. Dahl, Université de Copenhague, pour une discussion critique du problème.

RÉFÉRENCES

1. D. Houalla, F. H. Osman, M. Sanchez et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3041.
2. R. Burgada, *Ann. Chim.*, **1**, 15 (1966).
3. V. P. Evdakov, V. P. Beketov et B. I. Bryantsev, *Zh. Obshch. Khim.*, **47**, (8) 1726 (1977).
4. O. Dahl, *Tetrahedron Lett.*, **22** (34) 3281 (1981).
5. M. T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3501.
6. C. Bonningue, D. Houalla, M. Sanchez, R. Wolf et F. H. Osman, *J.C.S. Perkin II*, **1981**, 19.
7. C. Bonningue, J. F. Brazier, D. Houalla et F. H. Osman, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 291 (1979).
8. P. André, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1975), n° 1693.
9. H. A. J. Holterman et J. B. F. Engbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 4256 (1980).