

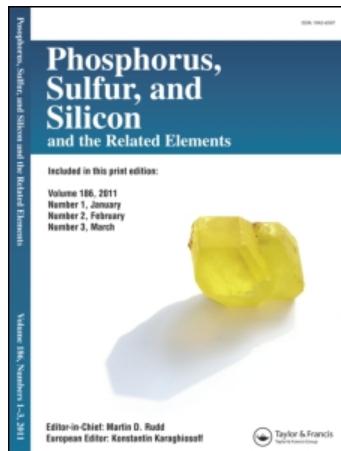
This article was downloaded by:

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>

Oxydation Et Isomerisation De Diphosphene

A. M. Caminade^{ab}; F. El Khatib^{ab}; C. Ades^{ac}; M. Verrier^{ad}; N. Paillous^{ad}; M. Koenig^{ad}

^a Université Paul Sabatier-31, Toulouse, Cédex ^b Laboratoire "Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées", UA ^c Laboratoire de Recherche sur l'Energie, ^d Laboratoire des I.M.R.C.P., UA

To cite this Article Caminade, A. M. , Khatib, F. El , Ades, C. , Verrier, M. , Paillous, N. and Koenig, M.(1986) 'Oxydation Et Isomerisation De Diphosphene', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 26: 1, 91 — 95

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608084574

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084574>

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.

OXYDATION ET ISOMERISATION DE DIPHOSPHENE

A. M. CAMINADE^a, F. EL KHATIB^a, C. ADES^b, M. VERRIER^c,
N. PAILLOUS^c et M. KOENIG*^a

Université Paul Sabatier-31 062 Toulouse Cédex.

^aLaboratoire "Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées" UA 454

^bLaboratoire de Recherche sur l'Energie
^cLaboratoire des I.M.R.C.P. UA 470

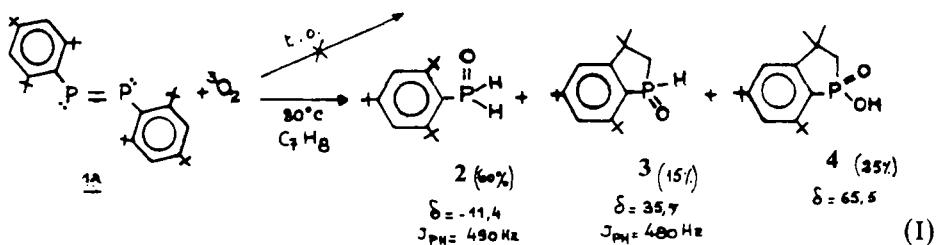
The oxidation and isomerization properties of bis[tris(2,4,6-*t*-butyl)phenyl]diphosphene are reported.

Depuis 1981¹ le développement de la chimie des diphosphènes a permis de faire apparaître les propriétés particulières de ces nouveaux modèles dues à la présence des doublets libres du phosphore et au caractère multiple de la liaison P=P.

OXYDATION DE DIPHOSPHÈNE

Nous avons étudié récemment la réactivité d'oxydants puissants comme l'ozone sur ces substrats insaturés.² Nous présentons ici les résultats de l'oxydation du diphosphène **1a** par l'oxygène à l'état fondamental et à l'état singulet.

L'oxygène moléculaire dans son état fondamental ne réagit pas avec le diphosphène **1a** à température ambiante, seul le chauffage prolongé en présence d'oxygène (3 jours à +80°C) permet une oxydation totale selon la réaction I:

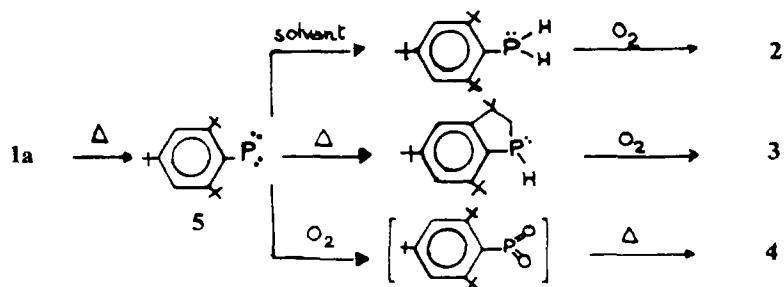


La rupture de la liaison P—P, dans ces conditions expérimentales, est due à la thermolyse plutôt qu'à l'action de l'oxygène. L'intermédiaire le plus probable est le phosphinidène **5**.

La présence des hydrogènes liés à P ou à O proviennent soit de la réactivité particulière de **5** sur le solvant soit du réarrangement du CH_3 du groupement *t*Bu en ortho.³ Les calculs théoriques récents font apparaître que le phosphinidène H—P:

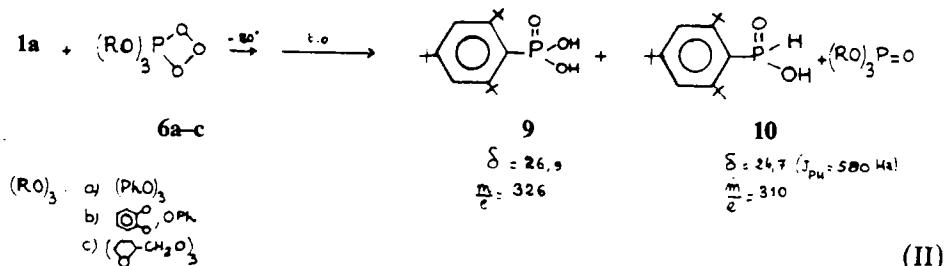
*Author to whom all correspondence should be addressed.

est une entité thermodynamiquement accessible à partir du diphosphène $\text{HP}=\text{PH}$ ($\Delta E = 30 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$).⁴



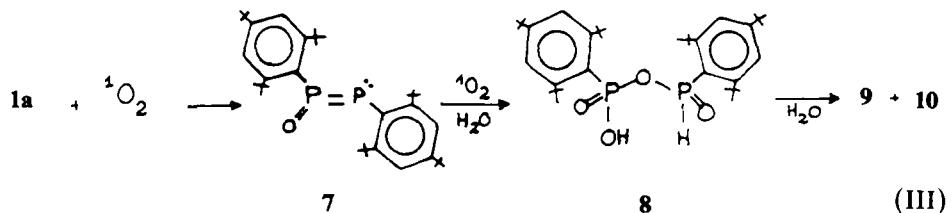
L'oxygène activé sous sa forme singulet $^1\text{O}_2$ est par contre beaucoup plus réactif, puisqu'il réagit instantanément sur **1a**.

Nous avons d'abord généré $^1\text{O}_2$ chimiquement à partir de trioxophosphétanes variés **6a-c**. Le mélange réactionnel (**1a** + **6**) préalablement refroidi est ramené à température ordinaire. Le diphosphène **1a** est oxydé et conduit après une lente hydrolyse à un mélange équimoléculaire d'acide phosphonique **9** et phosphinique **10** (réaction II):



Lorsque $^1\text{O}_2$ est généré photochimiquement à température ambiante (sensitox, toluène) l'oxydation de **1a** conduit quantitativement à l'intermédiaire **8**, anhydride mixte d'acide phosphonique et phosphinique détecté par RMN ^{31}P (**8**: $\delta_A = 15.6$; $J_{\text{PAH}} = 627 \text{ Hz}$, $\delta_B = 18.3$, $J_{\text{PP}_B} = 21 \text{ Hz}$). Celui-ci s'hydrolyse lentement en **9** et **10**.

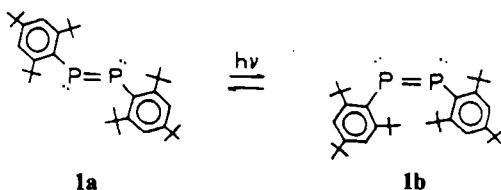
Lorsque la photooxydation a lieu à basse température (-78°C) le produit principal **8** (90%) est présent avec l'oxyde de diphosphène **7** (10%) ($\delta_A = 70$, $\delta_B = 206$, $J_{\text{PP}_B} = 684 \text{ Hz}$).⁵ Cet oxyde **7**, représente une des premières étapes de l'oxydation et est le résultat de la réaction d'un des doublets libres de **1a** sur l'oxygène. Les électrons π de la double liaison subissent ensuite l'oxydation de $^1\text{O}_2$ conduisant à la rupture de la double liaison. Le produit d'oxydation de **7** est instantanément hydrolysé en **8** et ce malgré les précautions expérimentales.



L'acide phosphinique **4**, obtenu par chauffage en présence de $^{3}\text{O}_2$, ne se forme pas lors de l'oxydation par $^{1}\text{O}_2$, à basse température.⁶

ISOMÉRISATION DE DIPHOSPHÈNE

Afin d'améliorer le rendement des photooxydations à basse température nous avons utilisé une source laser émettant à 514 nm. Lorsque le diphosphène trans **1a** est irradié à -78°C dans CH_2Cl_2 ou C_7H_8 , de nombreux changements apparaissent, détectables en UV et RMN. Ces modifications sont caractéristiques de la formation de l'isomère le plus encombré: le diphosphène cis, **1b**.⁷ Plusieurs calculs récents ont montré que le cis diphosphène était énergétiquement accessible.^{4,8,9}



Le spectre UV-visible de **1a** irradié, présente un déplacement ipsochrome et hypochrome de la transition $n \rightarrow \pi^*$ (Tableau I). Un résultat analogue est obtenu lors de l'irradiation des disilènes trans.¹⁰

En RMN ^{31}P , l'irradiation provoque l'apparition d'un signal singulet à $\delta = 368$ correspondant à 1b. Ce glissement vers les champs forts ($\Delta\delta = 124$) de la valeur de δ ^{31}P , caractéristique de l'isomère le plus encombré, est confirmé par les calculs

TABLEAU I
Paramètres RMN et UV des isomères 1a et 1b

	$\delta^{31}\text{P}$ (0°C)	$\delta^1\text{H}$ (0°C)		UV (2.5°C) λ max
		<i>t</i> Bu (<i>o</i>)	<i>t</i> Bu (<i>p</i>)	
1a	492	1.57	1.31	463 (1360) 347 (7700)
1b	368	1.39 ↑ [1.78 0.98] - 80°C	1.27	452 (1230) 343 (7460)

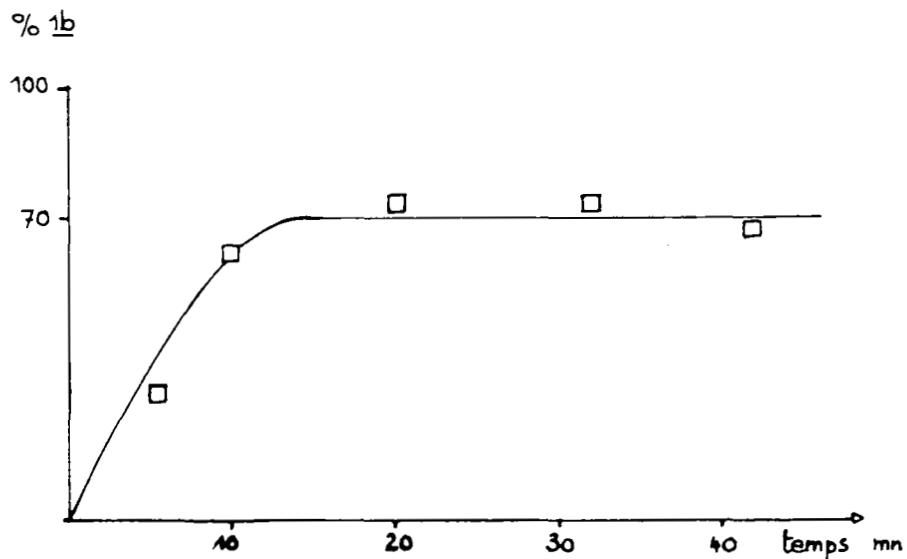


FIGURE 1 Variation de **1b** en fonction du temps d'irradiation ($\lambda = 514.5$ nm, $t = -78^\circ\text{C}$).

théoriques menés récemment par V. Galasso.¹¹ Le rapport $\mathbf{1b}/\mathbf{1a} = 70/30$ est obtenu à -78°C au bout de 10 mn et représente un équilibre photo-stationnaire (Figure 1).

La RMN de ^1H confirme la présence de **1b**; à basse température (-70°C) les CH_3 des groupements *t*Bu placés en ortho de **1b** se dédoublent. Ce dédoublement correspond à un empêchement à la rotation des *t*Bu en ortho dans l'isomère le plus encombré ($\Delta G^* = 11.3$ kcal mole $^{-1}$).

Lorsque la solution du mélange **1a**, **1b** est ramenée à température ordinaire, on observe la réaction **1b** \rightarrow **1a** et on retrouve l'isomère **1a** inchangé. Les cinétiques de cette réaction ont été suivies par UV, RMN ^1H et ^{31}P (Figure 2).

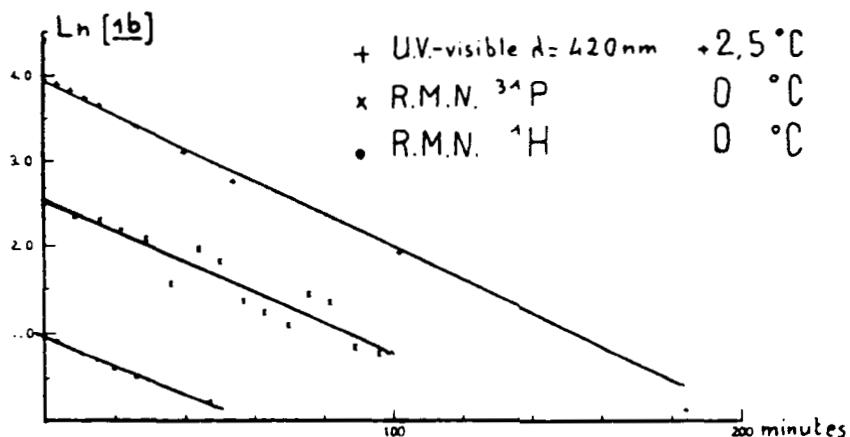


FIGURE 2 Cinétiques de la réaction **1b** \rightarrow **1a** obtenues par RMN et UV.

Ces trois méthodes conduisent à une valeur de l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^* = 20.3 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, à 0°C . Cette barrière d'isomérisation est plus basse que la barrière d'isomérisation $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ des diazènes ($\Delta G^* = 23 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) ou des disilènes ($26 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) correspondants.

Plusieurs mécanismes sont envisageables:

un mécanisme avec rupture de la liaison $\text{P}=\text{P}$ et recombinaison.

un mécanisme d'isomérisation de moindre énergie, sans rupture de liaison, conduisant par inversion ou par rotation à l'isomère *cis*. Les calculs théoriques menés par T. K. Ha⁹ sur le modèle $\text{H}-\text{P}=\text{P}-\text{H}$ montrent que dans ce cas, l'inversion de la molécule nécessite plus d'énergie que la rotation (respectivement 60 et 70 $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$).

Ces valeurs théoriques sont beaucoup plus élevées que la valeur expérimentale.

La photoisomérisation de diphosphène, confirmée par un résultat récent¹² rend donc accessible la forme dans laquelle les deux doublets libres sont placés en configuration *cis* et pose le problème de la réactivité de ce nouveau type de diphosphène.

REFERENCES

1. M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Irotsu et T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4583 (1981).
2. a) A. M. Caminade, F. El Khatib et M. Koenig, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 97 (1983).
b) A. M. Caminade, C. Couret, J. Escudié et M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 1622.
3. A. Baceiredo, G. Bertrand, P. Mazerolles et J. P. Majoral, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 1197.
4. M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita et K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2495 (1983).
5. M. Yoshifuji, K. Ando, K. Toyota, I. Shima et N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 419.
6. J. I. G. Cadogan, A. H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulski et S. Yaslak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1408.
7. A. M. Caminade, M. Verrier, C. Adès, N. Paillous et M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 875.
8. J. G. Lee, A. H. Cowley et J. E. Boggs, *Inorganica Chimica Acta*, **77**, L61 (1983).
9. T. K. Ha, M. T. Nguyen et P. Ruelle, *Chemical Physics*, **87**, 23 (1984).
10. M. J. Michalczyk, R. West et J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 821 (1984).
11. V. Galasso, *Chemical Physics*, **83**, 407 (1984).
12. M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Hoguchi, K. Ito et S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 211 (1985).