

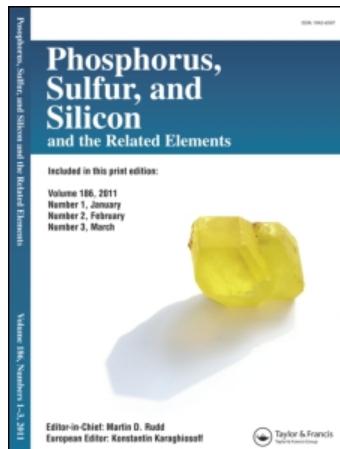
This article was downloaded by:

On: 28 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>

Equilibre Ester Phosphorique, Hydroxyphosphorane Role des Liaisons Hydrogène, Acidite de Bronsted

Danielle Grauby Boyer^a; Marie-Thérèse Boisdon^b; Alexandre Rochal^c; Aurelio Munoz^a

^a Laboratoire des Interactions Moléculaires et de Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), ^b Université Paul Sabatier, ^c Institut de Chimie, l'Université Nationale de Kharkov,

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Boyer, Danielle Grauby , Boisdon, Marie-Thérèse , Rochal, Alexandre and Munoz, Aurelio(2003) 'Equilibre Ester Phosphorique, Hydroxyphosphorane Role des Liaisons Hydrogène, Acidite de Bronsted', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 178: 10, 2117 – 2125

To link to this Article: DOI: 10.1080/713744573

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/713744573>

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.

EQUILIBRE ESTER PHOSPHORIQUE, HYDROXYPHOSPHORANE ROLE DES LIAISONS HYDROGENE, ACIDITE DE BRONSTED

*Danielle Grauby Boyer,^a Marie-Thérèse Boisdon,^b
Alexandre Rochal,^c et Aurelio Munoz^a*

*Laboratoire des Interactions Moléculaires et de Réactivité
Chimique et Photochimique (IMRCP);^a Université
Paul Sabatier;^b and Institut de Chimie de l'Université
 Nationale de Kharkov^c*

(Received February 18, 2003)

A phosphoric ester elaborated from two butyltartrate moieties exists in solution as phosphoric ester because of intramolecular hydrogen bonds. In presence of triethylamine, it turns into the triethylammonium salt of its isomeric hydroxyspirophosphorane. Its pK_a has been determined by titrimetry followed by potentiometry, in solution in DMF or (and) DMSO. Its values (7.4 and 4.4 respectively) correspond to an acid more dissociated than carboxylic acids. All these results have been rationalized by semiempiric quantic calculations.

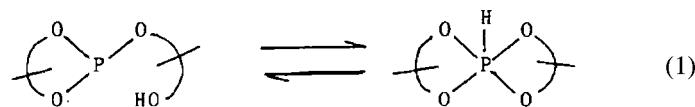
Un ester phosphorique élaboré à partir de deux ligands tartrate de butyle existe en solution sous la forme ester phosphorique à cause de liaisons hydrogène intramoléculaires. En présence de triéthylamine, il se transforme en sel de triéthylammonium de l'hydroxyspirophosphorane isomère. Son pK_a a été déterminé par titrimétrie suivie par potentiométrie, en solution dans le DMF ou (et) dans le DMSO. Les valeurs trouvées (7.4 et 4.4 respectivement) correspondent à un acide plus dissocié que les acides carboxyliques. Tous ces résultats ont été rationalisés par des calculs quantiques semiempiriques.

Les hydroxyphosphoranes sont postulés depuis plus de cinquante ans comme intermédiaires dans les réactions de substitution nucléophile

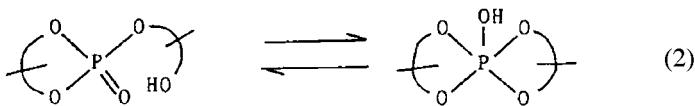
Une partie de ce travail a été exposée dans la thèse de Danielle Grauby-Boyer, N° 2763, Toulouse 1983, et a fait l'objet d'une communication orale à la Conférence Internationale de la Chimie du Phosphore, Nice 1983 (*Phosphorus and Sulfur*, 18, 85, 1983).

Nous remercions M.M. Tran Le Tran et Alain Dall'Ava pour l'enregistrement des spectres de RMN et le Service d'Analyses du CNRS pour l'exécution des microanalyses.

Address correspondence to Aurelio Munoz, 5 Résidence du Lauragais, 31520 Ramonville, France.

1a, 1b1'a, 1'b

(1)

2a, 2b2'a, 2'b

(2)

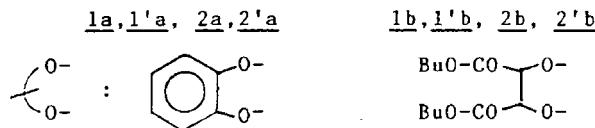
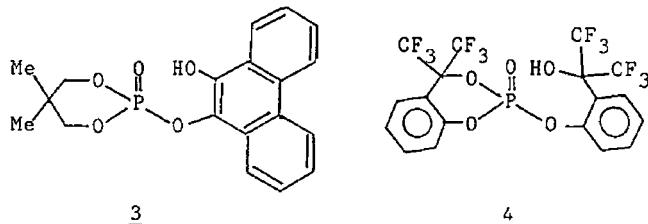


SCHÉMA 1

impliquant des esters phosphoriques. Leur contribution dans ces processus et particulièrement l'hydrolyse des esters phosphoriques d'intérêt biologique, a fait l'objet de nombreux travaux.¹ Ils peuvent être classés en deux catégories: les recherches consacrées à des études cinétiques et des calculs qui ont permis d'approcher les connaissances au sujet de ces intermédiaires (structure, isomérisation, acidité de Brønsted)²—la synthèse d'hydroxyphosphoranes stables. Ces travaux ont permis d'isoler des hydroxyspirophosphoranes à l'état libre ou d'adduits avec le DMF ou de sels.³⁻⁶ Ainsi, ces composés ont été étudiés par RMN⁴ ou (et) par diffraction des rayons X.⁶ De ces recherches il ressort qu'ils existent généralement sous la forme d'un équilibre triester phosphorique, hydroxyspirophosphorane régi par les mêmes facteurs qui gouvernent l'équilibre phosphite, spirophosphorane^{4,7} (Schéma 1). Cependant, leur influence peut être prise en défaut: par exemple, le composé **2a** existe, au regard de la RMN, sous la forme ester phosphorique, en solution dans les solvants aprotiques peu polaires,⁸ alors que dans les mêmes conditions, l'équilibre **1a**, **1'a** est entièrement déplacé vers le spirophosphorane⁹ (Schéma 1). L'équilibre **2a**, **2'a** apparaît, toutefois, en solution dans l'acétone ou (et) dans l'acétonitrile.⁸ Enfin, à l'état cristallin seul l'ester phosphorique est présent. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de liaisons hydrogène OH···O=P dans le

réseau cristallin.¹⁰ Signalons également les composés **3** et **4**, susceptibles, à priori, de présenter l'équilibre ester phosphorique, hydroxy-spirophosphorane, et existant exclusivement sous la forme ester phosphorique, aussi bien en solution qu'à l'état cristallin.^{11,12}



Ce travail a pour but de préciser le rôle que peuvent jouer les liaisons hydrogène sur l'équilibre ester phosphorique, hydroxyspirophosphorane, en particulier en solution. Pour cela, nous avons choisi le composé **2b** qui offre plusieurs possibilités à ce type d'interactions.

RESULTATS ET DISCUSSION

Préparation du Composé 2b

Le composé **2b** a été préparé en oxydant par le DMSO le spirophosphorane **1'b**. Ce mode opératoire a déjà permis de synthétiser des hydroxyspirophosphoranes élaborés à partir de deux restes α -hydroxyacide.⁴ Le composé **2b** se présente sous la forme d'une huile incolore ce qui a écarté toute possibilité d'étude structurale par diffraction des rayons X. Son spectre de RMN³¹P, en solution dans CDCl₃, consiste en un singulet à δ +14,6 compatible, sans ambiguïté avec un ester phosphorique. Ce paramètre varie peu en solution dans le DMF et à basse température.

Etude par Spectrographie Infrarouge

Afin d'attribuer les bandes d'absorption ν_{OH} et $\nu_{\text{C=O}}$, nous avons comparé les spectres, enregistrés dans les mêmes conditions, du composé **2b** et du dibutyltartrate (R, R). Les spectres généraux, en solution dans le chloroforme, présentent, notamment, les bandes ν_{OH} associée à 3540 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ à 1755 et 1741 cm^{-1} , et $\nu_{\text{P=O}}$ à 1270 et 1248 cm^{-1} (composé **2b**), ν_{OH} associée à 3480 cm^{-1} et $\nu_{\text{C=O}}$ à 1745 cm^{-1} (dibutyltartrate). Nous pouvons affirmer que les bandes $\nu_{\text{C=O}}$ à 1755 et 1741 cm^{-1} correspondent respectivement, à la partie cyclique et exocyclique du composé **2b**.

TABLEAU I Fréquences et Intensités Relatives des Bandes d'Absorption ν OH du Composé **2b** et du Dibutyltartrate en Solution dans CCl_4 à Différentes Concentrations

2b Dibutyltartrate						
ν cm ⁻¹	3590	3533	3500	3590	3533	
[c]mol.1 ⁻¹	Intensites %					
1,69.10 ⁻³	7	42	51	16	84	
3,29.10 ⁻³	9	42.5	48.5	12	88	
6,79.10 ⁻³	9	42.5	48.5	13	87	

Etude des Bandes d'Absorption du Vibrateur OH

Les spectres en solution dans le tétrachlorure de carbone ont été enregistrés à trois concentrations différentes. Trois bandes ont été observées à ν 3590 cm⁻¹, ν 3533 cm⁻¹ et 3500 cm⁻¹. Une analyse de courbes a permis de les séparer et de comparer leurs intensités (Tableau I). Les spectres variant très peu en fonction de la concentration, on peut conclure qu'il s'agit de bandes d'absorption de groupements OH liés aux sites basiques de la molécule par voie intramoléculaire. L'attribution de ces bandes est facilitée par l'étude comparée du spectre du dibutyltartrate. En solution concentrée, on observe une bande à ν 3590 cm⁻¹ et une bande large, enveloppe des bandes correspondant aux interactions intra et intermoléculaires. En solution diluée, aux mêmes concentrations que celles du composé **2b**, le spectre ne présente plus que deux bandes fines à ν 3590 et ν 3533 cm⁻¹. Lorsqu'on ajoute à ces solutions un excès d'accepteur de protons (acétone, HMPT), la bande à ν 3590 cm⁻¹ disparaît, alors que la bande à ν 3533 cm⁻¹ demeure. De larges bandes, caractéristiques de liaisons intermoléculaires apparaissent à ν 3430 et ν 3380 cm⁻¹. Nous pouvons ainsi déduire que la bande à ν 3533 cm⁻¹ correspond à une association intramoléculaire OH···O=C comparable à celle mise en évidence sur le spectre de l'acide mandélique, qui forme un cycle à cinq atomes¹⁷ (forme **2''b**, Figure 1). La bande à ν 3590 cm⁻¹ représente l'hydroxyle libre, alors que la bande à ν 3500 cm⁻¹, absente sur le spectre du dibutyltartrate, doit être attribuée à l'association OH···O=P (forme **2'''b**, Figure 1).

En conclusion, nous avons mis en évidence des interactions OH···O=C et OH···O=P intermoléculaires, observables à forte concentration, et surtout intramoléculaires.

Les enthalpies libres de formation des formes **2b**, **2''b** et **2'''b** ont été calculées en appliquant le programme AMI, qui a déjà permis de calculer les paramètres de spirophosphoranes.¹⁸ Les enthalpies des

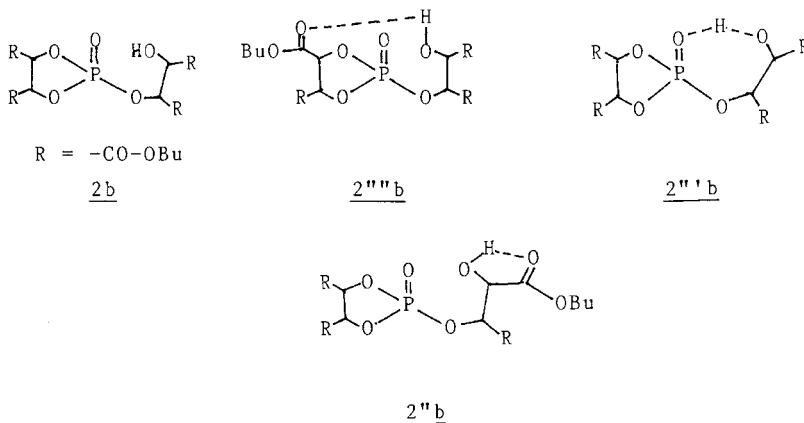


FIGURE 1 Liaisons hydrogène intramoléculaires des formes **2'''b**, **2''b**, et **2'b**.

formes **2'b** et **2'''b** sont nettement plus basses que la valeur de la forme non associée **2b** (Tableau II). En accord avec l'expérience, la première est inférieure à la seconde, tout en restant du même ordre de grandeur. Cette différence se retrouve au niveau des longueurs de liaison (Tableau II). Remarquons que les liaisons $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ et $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{P}$ sont plus longues que les liaisons $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{P}$ intramoléculaires qui interviennent dans le réseau cristallin du composé **3**.¹¹ La valeur élevée de l'enthalpie de la forme **2b** nous incline à penser que cette dernière n'a pas d'existence réelle. A sa place les calculs suggèrent des formes présentant des associations $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ intramoléculaires lointaines, comme par exemple la forme **2'''b** (Figure 1). La valeur de l'enthalpie, tout en étant éloignée de celles des formes **2'b** et **2'''b**, s'en rapproche suffisemment pour conférer à cette association une probabilité d'existence (Tableau II).

TABLEAU II Enthalpies Libres de Formation des Composés **2b**, **2'''b**, **2''b** et **2''b** et Longueurs des Liaisons Hydrogène

Composés	ΔH_f Kcal.mol ⁻¹	Longueurs des liaisons	
		hydrogène (Å)	
2b	-650.24		
2'''b	-678	4.4	
2''b	-682.79	2.31	
2''b	-685.55	2.15	
3		1.82	

Action des Bases

L'addition de triéthylamine à une solution du composé **2b** dans le dichlorométhane ou le DMF, provoque la disparition de son signal de RMN³¹P au profit d'un pic à δ –33 (en solution dans le dichlorométhane) ou à δ –26 (en solution dans le DMF). Dans ce dernier solvant, la position du signal se stabilise à δ –32, à –40°C. Ces valeurs correspondent, sans ambiguïté, à l'hydroxyspirophosphorane **2'b**, par comparaison avec le déplacement chimique du spirophosphorane isologue **1'b**.¹⁶ Le pic de l'ester phosphorique réapparaît, au détriment du signal à champ fort, quand on ajoute la quantité d'acide trifluoroacétique équivalente à celle de la triéthylamine.

Acidité de Brønsted

Les résultats précédents montrent que l'acidité de Bronsted du système 2 est apportée par l'hydroxyspirophosphorane **2'b**. Il était alors intéressant de l'évaluer par titrimétrie suivie par potentiométrie. Cette technique a permis de mesurer le pKa de quelques hydroxyspirophosphoranes en solution dans le DMF ou (et) le DMSO¹³ ou encore dans l'eau.^{3,5} Le composé **2b** étant instable en solution aqueuse, il a été titré par la triéthylamine en solution dans le DMF et dans le DMSO, conformément à un mode opératoire précédemment décrit.¹³ Les valeurs de pKa ainsi déterminées, 7.4 en solution dans le DMF, 4.4 dans le DMSO, sont du même ordre de grandeur que les paramètres de l'acide dichloroacétique (7.2 en solution dans le DMF, 5.9 dans le DMSO).¹⁴

Discussion

A l'instar du composé **2b**, l'existence de liaisons hydrogène OH···O=P intramoléculaires doit être générale dans les solultions des triesters phosphoriques homologues et notamment du composé **2a**. Elles sont capables de déplacer l'équilibre ester phosphorique, hydroxyspirophosphorane vers le premier composé. Cependant, elles ne résistent pas à l'action d'accepteurs de protons comme l'acétone ou l'acétonitrile. En revanche, les liaisons OH···O=C mises en évidence dans les solutions du composé **2b** (forme **2'b**) résistent à l'action de ces solvants et ne sont rompues que par la triéthylamine. L'équilibre 2 est alors entièrement déplacé, au regard de la RMN, vers le sel correspondant de l'hydroxyspirophosphorane. En présence de bases, même faibles, comme le DMSO, le composé **2a** se transforme en trischélate à atome de phosphore hexacoordonné.¹⁰ En fait, ce phénomène résulte d'interactions entre les deux formes **2a** et **2'a**.²⁰ Il a été observé, d'une manière générale, lorsque les hydroxyspirophosphoranes sont instables (travail en cours). Les liaisons hydrogène ne font donc que s'ajouter à

l'instabilité intrinsèque de l'hydroxyphosphorane **2'a**. On sait que les hydroxyspirophosphoranes sont moins stables que les spirophosphoranes isologues.⁴ Par conséquent, le composé **2'a** doit être moins stable que son isologue **1'a** (Schéma 1). Or, ce dernier, existe déjà, en solution dans le DMF, sous la forme d'équilibre **1a**, **1'a**, favorable au phosphite.⁹ En revanche, dans les mêmes conditions, le composé **1'b** conserve la structure spirannique, à l'exclusion de la forme **1b** (Schéma 1).¹⁶ L'hydroxyspirophosphorane **2'b** a donc toutes les chances d'être plus stable que le composé **2'a**. Seules les liaisons hydrogène OH· · · O=C formant un cycle à cinq atomes, sont capables de le destabiliser. Logiquement, leur destruction par la triéthylamine déplace l'équilibre vers le sel correspondant. Il est important de souligner qu'aucune présence de composés à atomes de phosphore hexacoordonné n'a été décelée. Cette stabilité a permis de déterminer le pKa en solution dans le DMF ou (et) le DMSO. Les valeurs ainsi trouvées permettent de penser que l'hydroxyphosphorane **2'b** doit être fortement dissocié en solution dans l'eau, par comparaison avec l'acide dichloroacétique.¹⁴ Cependant, en solution dans les mêmes solvants aprotiques, il est nettement moins acide que ses homologues préparés à partir des α -hydroxyacides dont les valeurs de pKa se situent entre 2.2 et 4, en solution dans le DMF, et -0.6 et 1.7, dans le DMSO.¹³ On retrouve la forte dépendance de l'acidité de Brønsted vis-à-vis de la structure, déjà signalée.¹³

La contribution des liaisons hydrogène dans le cas des composés **3** et **4** est entièrement surpassée par l'instabilité intrinsèque des hydroxyphosphoranes isomères. En effet, par analogie avec les spirophosphoranes isologues, les hydroxyspirophosphoranes ne peuvent exister que s'ils sont constitués de deux hétérocycles à cinq atomes.⁷

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques Utilisées

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils BRUKER 90 (^{31}P , 36,433 MHz, référence externe H_3PO_4) T 60 Varian (^1H , 60 MHz, référence interne Me_4Si). Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 283, en solution dans le chloroforme dans des cuves de CaF_2 d'une épaisseur de 0.2 mm ou (et) en solution dans le tétrachlorure de carbone dans des cuves de verre de 2 cm d'épaisseur, avec une expansion d'abscisse d'un facteur multiplicateur de 5. Une analyse de courbes a permis de séparer les différentes bandes et de comparer leurs intensités par pesée (Tableau I). Les mesures potentiométriques ont été effectuées sur un pKamètre automatique Methrom, en suivant les conditions d'un protocole précédemment

décrit.¹³ Rappelons que l'échelle électrique a été étalonnée en unités de pH en titrant les acides picrique et dichloroacétique dont les pKa dans le DMF et le DMSO sont connus.¹⁴ Les mesures ont été effectuées sur des solutions de concentration 10^{-2} molaire. Les solutions de triéthylamine, de même concentration, ont été préparées par pesée directe de la base, préalablement distillée et conservée sur de la potasse en pastilles.

L'acide picrique a été recristallisé dans le benzène et utilisé dans la semaine suivant la recristallisation. L'acide dichloroacétique de marque Merck a été utilisé tel quel. Le point de fusion du DMSO, conservé sur tamis moléculaire 4 Å, a toujours été vérifié avant chaque utilisation. Il varie entre 18.45°C et 18.51°C (littérature: 18.50°C). Les microanalyses ont été effectuées au Centre d'Analyses du CNRS, Echangeur de Solaize, BP 22, 69390 Vernaison. Des valeurs faibles ont été obtenues sur les pourcentages de carbone, ce qui peut arriver pour les composés organominéraux. Le calcul des enthalpies libres de formation a été effectué avec le logiciel MOPAC 6.0, en appliquant la méthode AMI.¹⁵

Préparation du Composé 2b

1.10 g de spirophosphorane **1'b**, préparé par action du trichlorophosphane sur le dibutyltartrate (R, R),¹⁶ sont dissous dans 2 ml de dichlorométhane. 0.16 g de DMSO sont ajoutés sous une température de +19°C. La disparition du doublet P—H du spirophosphorane est suivie par RMN³¹P. Elle est totale au bout de dix jours. Le spectre présente alors un singulet à +14.6. Le solvant est chassé sous 0.02 torr. Une huile incolore est finalement obtenue qui est séchée sous 0.02 torr. Rendement: 80%. RMN³¹P(CDCl₃): +14.6. RMN¹H(CDCl₃): 6.10 (s, OH, 1 H) 5.21 (m, CHCH—O—P, 4 H) 4.41 (m, 6OCH₂, 8 H) 1.52 et 0.91 (m, CH₂CH₂CH₃, 28 H). Analyse Calc. C₂₄H₄₁O₁₃P %: C 50.71 H 7.27 O 36.59 P 5.45. Trv. C 48.77 H 7.23 O 36.56 P 5.12.

CONCLUSION

Ce travail complète les connaissances au sujet de l'équilibre ester phosphorique, hydroxyspirophosphorane. L'étude du composé **2b** a permis d'ajouter les liaisons hydrogène aux facteurs déjà connus, et de préciser leur contribution par rapport à ces derniers. L'existence de liaisons OH···O=C stables dans les solutions du composé **2b** constitue une particularité intéressante. Le déplacement de l'équilibre **2b**, **2'b** vers l'hydroxyphosphorane par les bases confirme, de façon décisive que cette entité est la plus acide, au sens de Brønsted.

REFERENCES

- [1] M. Perreault et V. Anslyn, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **36**, 433 (1997).
- [2] a) X. Lopez, M. S. Schaefer, A. Dejaegerand, et M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 5010 (2002); b) J. E. Davies, N. L. Doltzinis, A. J. Kirby, C. D. Roussev, et M. S. Prik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 6594 (2002); c) A. G. Cassano, V. E. Anderson, et M. E. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 10964 (2002).
- [3] I. Granoth et J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3687 (1979).
- [4] A. Munoz, B. Garrigues, et M. Koenig, *Tetrahedron*, **36**, 2467 (1980).
- [5] G. V. Röschenthaler et W. Storzer, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **21**, 208 (1980).
- [6] A. Munoz et H. Gornitzka, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **178**, 55 (2003).
- [7] A. Munoz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 728 (1977).
- [8] F. Ramirez, M. Nowakowski, et J. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4515 (1977).
- [9] A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig, et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2193 (1974).
- [10] F. Ramirez, F. R. Sarma, B. McKeever, M. Nowakowski, et J. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5391 (1978).
- [11] J. C. Gallucci et R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **19**, 3540 (1980).
- [12] R. E. Hanes, Jr., V. M. Lynch, E. V. Anslyn, et K. N. Dally, *Org. Lett.*, **4**, 201 (2002).
- [13] R. Dubourg, G. Roques, J. P. Germain, B. Declercq, D. Garrigues, A. Boyer, A. Munoz, M. Klaébé, et M. Comtat, *J. Chem. Res. S*, 180 (1982) *M*, 1901 (1982).
- [14] B. G. Cox, *Ann. Rep. Prog. Chem.*, 249 (1973).
- [15] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebich, E. F. Hearlt, et J. J. P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- [16] M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues, et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
- [17] G. H. Singurel, *Revue Roumaine de Chimie*, **25**, 1469 (1980).
- [18] A. Munoz, H. Gornitzka, et A. Rochal, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **177**, 1255 (2002).
- [19] H. Wunderlich et H. G. Wussow, *Acta Cryst.*, **B34**, 2663 (1978).
- [20] A. Munoz, M. Gallagher, A. Klaébé, et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **673** (1976).