



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

Étude expérimentale et théorique de la cinétique de l'alcoolyse de la liaison P–N extracyclique du 2-diméthylamino 4, 4, 5, 5 tetraméthyl 1, 3 dioxaphospholane monocyclique

Experimental and theoretical kinetic aspects of the extracyclic P–N bond alcoholysis reaction in monocyclic 2-dimethylamino 4,4,5,5-tetramethyl 1,3-dioxaphospholane

Outaf Fliss ^{a, b, *}, Alia Mejri ^a, Khaled Essalah ^{a, c}, Marie-Thérèse Boisdon ^d, Bahoueddine Tangour ^{a, c}

^a Unité de recherche en sciences fondamentales et didactiques, université de Tunis El Manar, campus universitaire Farhat-Hached Tunis, B.P. n° 94, Rommana 1068, Tunisie

^b Laboratoire national de contrôle des médicaments, Bab Saadoun, Tunis 1006, Tunisie

^c Institut préparatoire aux études d'ingénieurs d'El Manar, B.P.244 El Manar II, 2092 Tunisie

^d Université Paul-Sabatier, Toulouse, 118, route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2015

Accepted 16 November 2015

Available online xxx

Mots clés:

phosphorane à liaison P–H

alcoolyse de liaison P–N

relaxation chimique

profil énergétique

IRC

DFT

indices de réactivité de Fukui

Keywords:

Phosphorane with P–H bond

P–N bond alcoholysis

Chemical relaxation

Energetic profile

IRC

DFT

Fukui reactivity indices

R É S U M É

Ce travail concerne de manière complémentaire les aspects cinétiques expérimentaux et théoriques de la réaction d'alcoolyse d'une liaison P–N extracyclique d'un phospholane monocyclique. Un nouveau mécanisme a été proposé réfutant le statut d'intermédiaire réactionnel au diméthoxyphosphorane attribué jusqu'à ce jour et le remplace par le statut de produit final malgré le fait qu'il disparaît du milieu quand la réaction est étudiée dans les conditions stoechiométriques 1/1. Les états de transitions ont été optimisés au niveau B3LYP/6-311G(d,p) et les chemins réactionnels correspondants ont été déterminés par le traçage des profils énergétiques en fonction de la coordonnée intrinsèque de la réaction (IRC). Un retour à l'expérience a permis de valider les résultats théoriques et de montrer que la disparition du phosphorane formé est une conséquence d'une modification continue de l'état d'équilibre diméthoxyphosphorane/méthoxyphospholane mettant en évidence l'intervention de la relaxation chimique dans le déroulement de la réaction en 1/1 et son absence pour la réaction avec large excès de l'alcool.

© 2015 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

A B S T R A C T

This work relates to complementarily experimental and theoretical kinetic aspects of the alcoholysis reaction of an extracyclic P–N bond in monocyclic phospholane. A new mechanism was proposed denying the status of the dimethoxyphosphorane awarded to date as reaction intermediate and replaces it with the status of product despite the fact that it disappears when the reaction is studied in the following stoichiometric conditions 1/1. Transition states were optimized at the B3LYP/6-311G (d, p) level and corresponding reaction pathways were determined by plotting energy profiles as a function of the

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail: outaf.saidi@laposte.net (O. Fliss).

intrinsic reaction coordinate (IRC). A return to the experience has validated the theoretical results and showed that the disappearance of the formed dimethoxyphosphorane is a consequence to a continuous modification of the equilibrium state with methoxyphospholane highlighting the intervention of chemical relaxation during the reaction by 1/1 and its absence in the case of reaction with a large excess of alcohol.

© 2015 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Les phosphoranes sont des composés organophosphorés où l'atome central P est pentavalent. Ils jouent un rôle important dans les systèmes chimiques ou biologiques tels que le transfert des motifs phosphorés ou l'hydrolyse de composés biologiquement actifs, comme par exemple l'ADN ou l'ARN. Ainsi les enzymes phosphatases, qui jouent un rôle biomédical très important, peuvent utiliser lors de leur action catalytique [1] des acides de Lewis pour changer l'état de transition des réactions de transfert de phosphoryle en un état plus associatif, ou encore à travers un mécanisme en deux étapes avec la participation d'un phosphorane intermédiaire. Bien que de telles structures ont été souvent proposées et caractérisées in situ, peu d'entre elles ont été réellement isolées. Toutefois, quelques structures phosphoraniques bien stabilisées ont été bien observées, comme dans le cas du transfert de phosphoryle à partir du C(1)O du glucose 1,6-(bis)phosphate vers le nucléophile ASP8 carboxylate [2] ou des réactions similaires [3–5].

Dans ce type de réaction, on détecte très souvent des réactions d'échange de ligands autour de l'atome de phosphore. Or, les réactions d'alkoolyse des liaisons P–N des composés phosphorés tri-coordinés constituent une voie de synthèse très utilisée de par les échanges de ligands qui en découlent autour de l'atome de phosphore [6–12]. Ces réactions ont été intensivement étudiées depuis des décennies, mais les informations sur leur mécanisme sont plus rares [13–15]. En particulier, une étude cinétique [16] a concerné la réaction d'un alcool avec un aminophospholane monocyclique mettant en évidence la formation transitoire d'un phosphorane à liaison P–H qui disparaît lentement en faveur de l'alkoxyphospholane final. Ce comportement est inhabituel et constitue une énigme depuis plusieurs décades, non encore résolue.

Notre travail va reprendre les aspects expérimentaux et y intégrera une étude théorique de cette réaction d'alkoolyse d'une liaison P–N extracyclique dans le but de mettre en évidence encore une fois le rôle important joué par les formes pentacoordinées dans les réactions d'échange de ligands autour d'un atome de phosphore tricoordiné. Nous avons choisi d'utiliser dans nos cinétiques le tetraméthyl-4, 4, 5, 5 dioxaphospholane à cause de la grande stabilité de son cycle [12].

2. Méthode de calcul

Les calculs ont été réalisés avec le programme GAUSSIAN 09 [17]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [18,19] a été appliquée aux différents structures avec la fonctionnelle corrigée de gradient de Becke, Lee, Yang et

Parr (B3LYP) [20,21] avec la base 6-311G (d, p) de qualité triple zêta intégrant des fonctions de polarisations sur tous les atomes.

La méthode d'optimisation du gradient analytique de Berny a été utilisée pour localiser les points stationnaires sur la surface d'énergie potentielle, qui sont caractérisés, à travers le calcul des fréquences de vibration, par l'absence ou la présence d'une seule fréquence imaginaire associée respectivement aux minimas et aux structures de transition. Des calculs IRC (coordonnée intrinsèque de réaction) ont permis d'élucider le mécanisme réactionnel. Les calculs indices de réactivité de Fukui ont été effectués par la même méthode et sur la même base [22].

3. Résultats et discussions

3.1. Étude expérimentale

La réaction étudiée (Schéma 1) se caractérise par une stoechiométrie 1/1. Ce choix est classique en cinétique pour faciliter le traitement mathématique. Le phospholane **1** réagit avec le méthanol. Le phosphorane attendu **2** n'a pas été détecté. La réaction, suivie par le dosage de l'amine libérée, est très lente. L'analyse spectroscopique met en évidence la présence du phosphorane **3** dans le milieu réactionnel, qui commence à s'accumuler avant de disparaître en faveur du phospholane **4** après avoir atteint un maximum de l'ordre de 10%. Quand la réaction se fait dans le rapport 1/2 en faveur de l'alcool, le maximum du phosphorane **3** passe à près de 30%.

Ce mécanisme ne semble pas très probable pour les raisons suivantes :

- le passage de **2** au **3** devrait faire intervenir un composé phosphoré hexacoordiné ;
- la loi d'action de masse indique que la présence de l'alcool en excès favorise la première étape mais défavorise la seconde et de ce fait cela ne peut expliquer la variation de la concentration maximale de **3** ;
- des travaux plus récents [12] proposent que les réactions de réarrangement de ligands à hydrogènes mobiles dans les composés phosphorés tricoordinés font intervenir des phosphoranes à liaison P–H.

Nous avons repris cette réaction avec un suivi cinétique par RMN du ^{31}P . Ceci nous a permis de faire les observations suivantes :

Les courbes obtenues (Fig. 1) mettent en évidence l'existence de deux réactions consécutives. La première est relativement rapide et finit par un palier correspondant au

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/10265135>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/10265135>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)