



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-tétraméthyl-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 10 February 2016

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 stœchiométriques 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 tétraméthyl-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

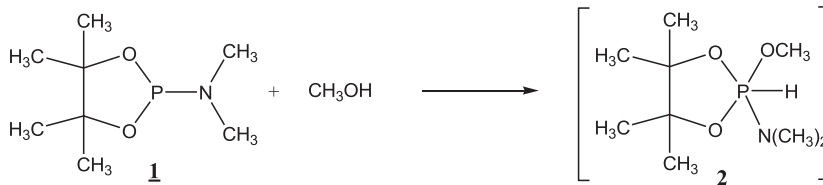
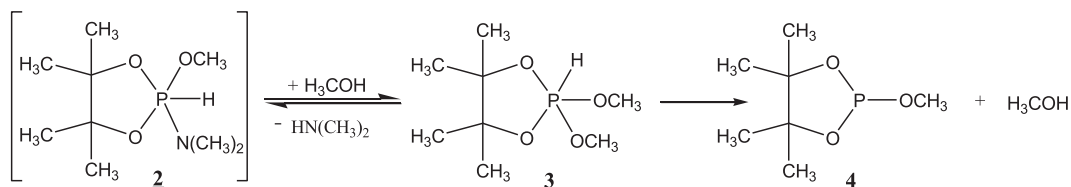
La réaction étudiée (Schéma 1) se caractérise par une stoechiométrie 1/1. Ce choix est classique en cinétique pour faciliter le traitement mathématique. Le phospholane **1** réagit avec le méthanol. Le phosphorane attendu **2** n'a pas été détecté. La réaction, suivie par le dosage de l'amine libérée, 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

1^{ère} étape:2^{ème} étape:Schéma 1. Déroulement supposé de la réaction d'alcoolyse du phospholane **1** en proportions stœchiométriques [16].

maximum de la concentration du phosphorane **3** ; elle est suivie d'une réaction très lente de décomposition de ce dernier en faveur du phospholane **4**.

Nous proposons un déroulement différent de la deuxième étape de la réaction d'alcoolyse en proportions stœchiométriques selon le schéma 2. Pour bien cerner le mécanisme de cette réaction, nous avons entrepris des calculs théoriques.

3.2. Étude théorique de la réaction d'alcoolyse

Nous nous plaçons dans l'hypothèse probable que le passage entre deux formes tricoordonnées du phosphore par échange d'un ligand se fait à travers la formation d'une forme pentacoordonnée [12]. Nous pouvons imaginer que le passage du composé **1** au composé **4** fait intervenir un ou plusieurs phosphoranes à liaison P–H, chacun ayant une géométrie en bipyramide trigonal (BPT). Pour optimiser le

temps de calcul, nous avons remplacé les quatre groupements méthyle du cycle phospholanique par des hydrogènes.

Nous allons adopter la notation indiquée dans le schéma 3 où les ligands –N(CH₃)₂, –OCH₃ et –H portent respectivement les numéros 2, 4 et 5.

Nous présentons dans le Tableau 1 les valeurs des paramètres structuraux des composés étudiés et dans la Fig. 2 les géométries optimisées.

La présence du cycle phospholanique engendre une contrainte telle que les deux oxygènes, de numéros 1 et 3, se placent en général l'un en position axiale et l'autre en position équatoriale pour éviter un angle de 120° qu'ils formeraient s'ils occupaient deux positions équatoriales. Nous vérifierons cette hypothèse plus tard.

L'addition du méthanol sur le phospholane **1** peut engendrer trois phosphoranes avec –N(CH₃)₂ ou –OCH₃ ou –H occupant la seconde position axiale, que nous allons noter respectivement 2–12, 2–14 et 2–15.

Le Tableau 1 et la Fig. 2 regroupent les résultats de nos calculs concernant les deux aspects, structural et thermodynamique de la réaction étudiée.

Nos calculs montrent que l'isomère 2–15 est le plus stable et le 2–12 est le moins stable, comme nous le voyons sur le diagramme énergétique de la Fig. 3.

Nous pouvons envisager que ces trois isomères du composé **2** sont en compétition ou ils se partagent les rôles. Nous avons déterminé quatre états de transition (Tableau 2).

L'addition oxydante du composé à hydrogène mobile sur le phospholane est régiosélective. Le nucléophile (oxygène ou azote) et l'électrophile (l'hydrogène) s'approchent de la structure pyramidale du phospholane d'un même côté pour suivre le chemin de moindre énergie [23] (Fig. 4). Ainsi, les variations des angles du composé phosphorés restent les plus faibles, de 109,5° dans l'hybridation sp³ à 90° ou 120° dans l'hybridation sp³d.

La contrainte du cycle phospholanique que nous avons indiquée auparavant fait que nécessairement l'un des deux oxygènes occupera à la fin une position axiale et l'autre une

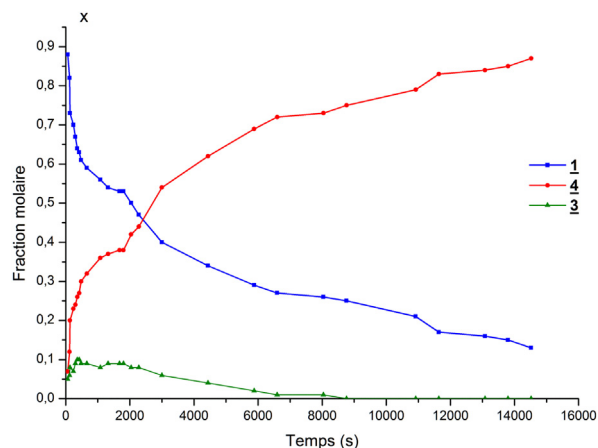


Fig. 1. Mesures cinétiques de la réaction d'alcoolyse étudiée. X représente la fraction molaire des produits en présence de la réaction de méthanolyse du phospholane **1**.

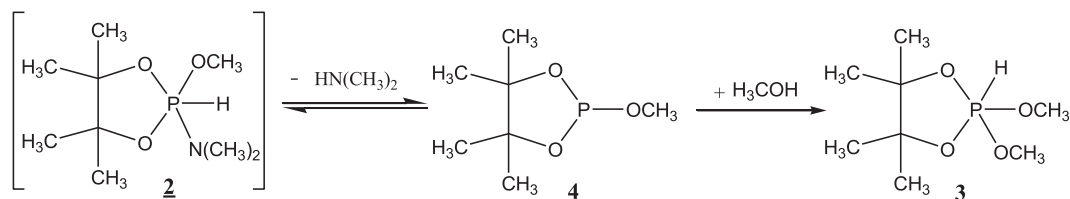
2^{ème} étape:

Schéma 2. Nouvelle proposition de déroulement de la deuxième étape de la réaction d'alkoolyse en proportions stœchiométriques.

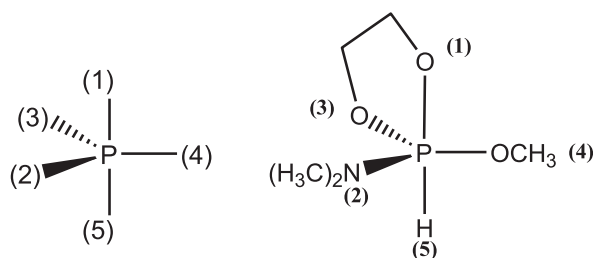


Schéma 3. Numérotation des ligands dans les phosphoranes.

position équatoriale. La plus grande apicophilie de l'oxygène par rapport à l'hydrogène est en faveur de la formation initiale du phosphorane 2–14.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé les indices de Focki [22] des atomes en présence, que nous avons regroupés dans le Tableau 3.

Nous voyons ainsi que le phosphore et l'hydrogène sont des électrophyles et l'oxygène du méthoxy et l'azote sont des nucléophiles. Puisque seul l'atome de phosphore est concerné par cette addition oxydante, la réaction serait initiée par l'attaque nucléophile du méthoxy.

L'IRC associée à cette étape montre que le phosphorane 2–14 est bien le produit de fin d'IRC (Fig. 4). L'état de transition correspondant TS1 engendre une énergie d'activation égale à 38,36 kcal mol⁻¹. Comme l'isomère 2–15 est plus stable, nous pouvons envisager une pseudo-rotation de Berry [24,25] transformant le produit cinétique 2–14 en un produit thermodynamique 2–15.

Pour obtenir le composé 4, une molécule d'amine doit partir. C'est une élimination du type E1. Comme on peut envisager que le départ simultané de deux ligands d'une géométrie bipyramide trigonale (BPT) est la réaction inverse de la formation du phosphorane, alors la réaction nécessite que ces deux ligands n'occupent ni deux positions axiales ni deux positions équatoriales [26]. Ils doivent donc occuper l'un une position axiale et l'autre une position équatoriale.

Les deux isomères 2–15 et 2–12 sont des candidats potentiels. Nous avons déterminé leurs états de transition notés TS2a et TS2b, amenant respectivement à la décomposition de 2–12 et 2–15, d'énergies d'activation respectives 39,88 kcal mol⁻¹ et 45,10 kcal mol⁻¹.

Il devient clair que la dissociation du composé 2 se fait à travers l'isomère 2–12. On doit envisager une seconde pseudo-rotation de Berry, qui transforme 2–15 en 2–12.

La dernière étape est une addition oxydante du méthanol sur le composé 4 amenant à la formation du

Tableau 1

Valeurs des paramètres structuraux et thermodynamiques des composés étudiés. Les longueurs de liaison sont en Å, les angles en degrés, les énergies en unités atomiques et les moments dipolaires en Debyes.

Composé	1	2			3		4
		12	14	15	12	15	
Longueur de liaison							
P–O1	1693	1711	1741	1706	1680	1680	1662
P–O3	–	1659	1668	1651	1668	1645	1660
P–O4	–	–	–	–	1710	1641	–
P–N	1690	1793	1679	1695	–	–	–
P–H	–	1419	1410	1417	1350	1423	–
Angle de liaison							
O1–P–H	–	84,020	84,85	174,44	85,66	174,78	–
O1–P–N	98,682	175,472	94,63	94,08	–	–	–
O1–P–O3	–	89,541	172,87	87,20	91,26	91,06	92,37
O1–P–O4	–	–	–	–	175,40	87,23	–
Angle dièdre							
O1–P–H–N	–	–176,59	92,35	–146,22	–	–	–
O1–P–N–O3	–	95,455	–178,69	–89,02	–	–	–
O3–PH–O4	–	–	–	–	93,80	117,54	–
Moment dipolaire							
Énergie E	–705,131	–820,880	–820,896	–820,900	–801,461	–801,459	–685,702
Enthalpie H	–704,973	–820,665	–820,680	–820,684	–801,286	–801,284	–685,585
Enthalpie libre G	–705,018	–820,716	–820,731	–820,733	–801,333	–801,333	–685,625

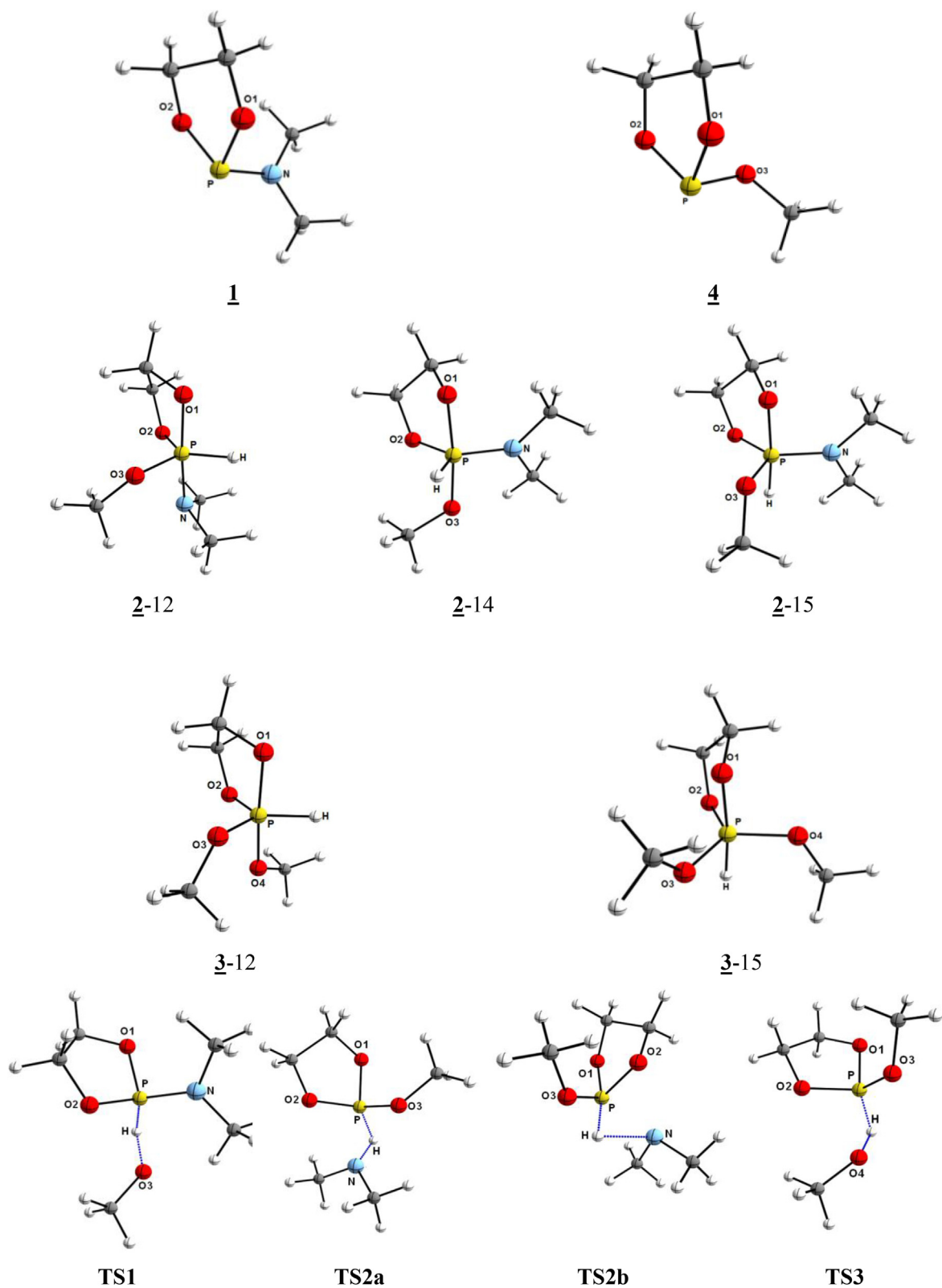


Fig. 2. Géométrie optimisée des phospholanes 1, 4 et phosphoranes 2 et 3 et des états de transition intervenants TS1, TS2a, TS2b et TS3.

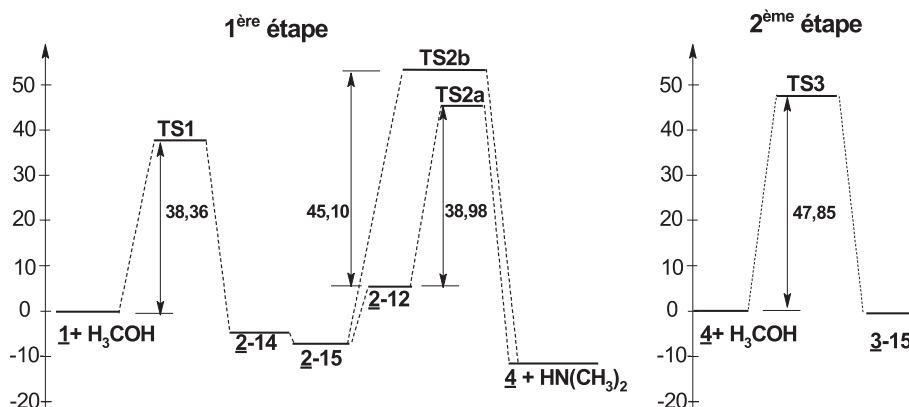


Fig. 3. Diagramme énergétique de la réaction étudiée.

phosphorane **3**. Nous sommes en présence d'une compétition entre les atomes d'oxygène pour occuper les positions axiales.

Un état de transition, noté TS3, a été obtenu, qui engendre un mécanisme dont le composé de fin d'IRC est le composé **3-15** où un méthoxy occupe une position équatoriale. Son énergie d'activation est 47,85 kcal mol⁻¹. Nous rassemblons dans le **Tableau 4** les valeurs des grandeurs thermodynamiques associées à chaque séquence ou, étape, ou encore à la réaction totale.

Nous remarquons que toutes les enthalpies ou enthalpies libres sont très faibles, indiquant que la réaction est modérément exothermique et qu'elle est limitée. Nous avons aussi calculé les paramètres spectroscopiques de RMN des composés étudiés. Nous voyons bien que les valeurs calculées et regroupées dans le **Tableau 5** sont

Tableau 2

Valeurs des paramètres structuraux et thermodynamiques des états de transition étudiés. Les longueurs de liaison sont en Å, les angles en degrés, les énergies en unité atomique et les moments dipolaires en debye.

Etat de transition	TS1	TS2		TS3
		a	b	
Longueur de liaison				
P–O1	1676	1725	1709	1696
P–O2	1655	1666	1759	1648
P–O3	2250	1643	1772	1608
P–N	1661	2000	1972	–
P–H	1467	1547	1513	1500
P–O4	–	–	–	2081
Angle de liaison				
O1–P–H	124,76	127,42	171,02	128,04
O1–P–N	99,25	171,55	123,01	–
O1–P–O3	163,36	98,92	122,44	99,16
O1–P–O4	–	–	–	169,48
Angle dièdre				
O1–P–H–N	–	–173,07	168,42	–
O1–P–N–O3	–172,34	–	159,05	–
O3–P–H–O4	–	–	–	–175,10
Moment dipolaire	4,52	1,36	1,67	4,72
Enthalpie H*	–820,615	–820,607	–820,455	–801,214
Enthalpie libre G*	–820,667	–820,658	–820,500	–801,265
Entropie S*	107,84	108,76	94,76	107,03
Énergie E	–820,825	–820,817	–820,659	–801,383

toutes proches uniquement du phosphorane **3**, le seul détecté expérimentalement.

Nous voulons indiquer pour clôturer cette partie théorique qu'à chaque fois que nous avons voulu optimiser des phosphoranes où les atomes O1 et O2 du cycle phospholanique occupent tous les deux des positions équatoriales, nous avons obtenu de manière systématique l'un des autres phosphoranes de la réaction.

Cette étude mécanistique a permis de quantifier les énergies d'activation associées aux séquences de la réaction étudiée. Les premières séquences ayant une barrière plus faible que la dernière, elles ne vont pas intervenir dans les mesures cinétiques. Ainsi, nous confirmons la non-détection expérimentale du phosphorane **2**, car à la fois sa formation et sa décomposition en amine et en composé **4** sont rapides.

Toutefois, nous devons interpréter le phénomène inattendu de l'accumulation dans le milieu réactionnel du produit final de la réaction. L'interprétation concernera donc la partie qui voit décroître la concentration du composé **3** après le palier témoin de sa formation.

3.3. Retour à l'expérience

Les calculs théoriques ont permis d'élucider le mécanisme de la réaction d'alkoolyse du phospholane **1**. Le phosphorane **3** est bien le composé final en équilibre avec le phospholane **4** et ne peut en aucun cas être considéré comme un intermédiaire réactionnel (**Schéma 4**).

Nous avons alors cherché à augmenter la quantité du composé **3** formé en travaillant en large excès d'alcool avec un rapport de 10/1. La réaction devient rapide, se limite à la partie avant le palier, finit en 25 min, mettant en évidence la présence classique de l'équilibre phospholane/phosphorane avec une constante d'équilibre égale au quotient des fractions molaires (l'alcool en large excès aurait une activité égale à 1) qui est de près de 0,33/0,66 (**Fig. 5**), c'est-à-dire de 0,5.

Nous présentons dans le **Tableau 6** les valeurs des fractions molaires relatives à la réaction en 1/1. Nous calculons le quotient Q de la réaction liée à la deuxième étape. Nous remarquons qu'à partir de la deuxième minute, Q semble prendre une valeur constante sur les 15 mesures

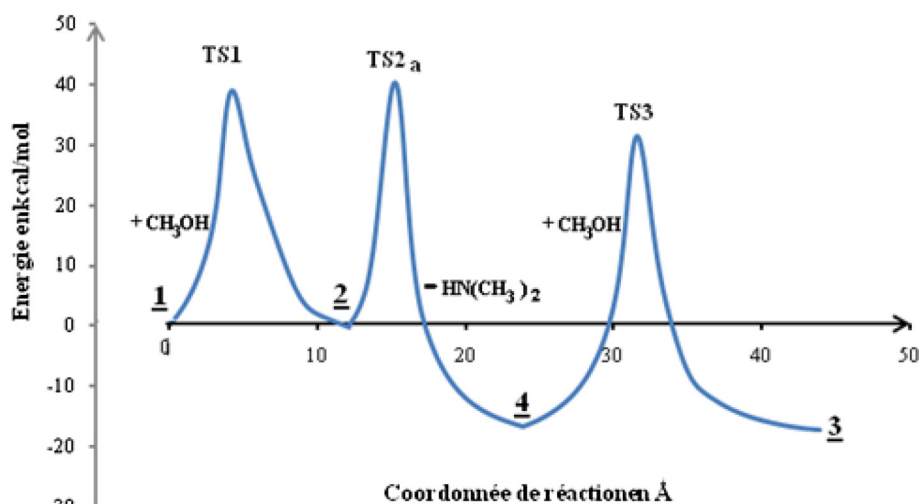


Fig. 4. Profil énergétique relatif aux différentes séquences de la réaction.

Tableau 3

Indices de Fukui des réactifs et du produit final de la réaction étudiée.

site	<u>1</u>		Méthanol		<u>4</u>	
	f^-	f^+	f^-	f^+	f^-	f^+
P	0,051	0837	–	–	0,013	1808
N	0,347	0095	–	–	–	–
O3	–	–	0,423	0403	–0,010	0061

entre $t = 120$ s et $t = 2280$ s, dont la moyenne est 0,53. Cette valeur est quasiment égale à la constante d'équilibre obtenue dans la réaction avec excès d'alcool calculée précédemment. Après le palier, nous remarquons une diminution constante de ce rapport Q . La courbe représentative peut être décrite par une loi exponentielle avec un coefficient de régression R^2 de 0,98, d'équation $Q = 0,548 \exp(-9,664 \cdot 10^{-5} t)$ (Fig. 6).

Tableau 4

Grandeurs thermodynamiques associées à chaque séquence ou étape, ou à la réaction totale.

		ΔE	ΔH	ΔG	ΔS
1 + CH ₃ OH → 2 -14	Séquence	-4,50	-3,16	9,82	-43,56
2 -12 → 4 + HN(CH ₃) ₂	Séquence	-16,79	-17,27	-30,59	44,80
1 + CH ₃ OH → 4 + HN(CH ₃) ₂	Étape	-11,37	-11,11	-11,16	0,32
4 + CH ₃ OH → 3	Étape	-0,06	1,39	13,31	-42,07
1 +2CH ₃ OH → 3 + HN(CH ₃) ₂	Réaction	-11,44	-9,72	2,14	-41,75

Tableau 5

Les paramètres spectroscopiques ($^1J_{P-H}$ et déplacement chimique) des composés **2** et **3**.

	Valeurs théorique					Valeurs expérimentale
	2 -12	2 -15	2 -14	3 -12	3 -15	3
$^1J_{P-H}$ (Hz)	698,4	687,4	749,3	775,1	627,5	694
$\delta^{31}P$ (ppm)	-15,85	-36,58	-42,04	-31,41	-26,72	-26
δ_H (P) (ppm)	7,11	5,61	7,31	7,38	5,81	5,75
δ OCH ₃ (ppm)	3,54	3,48	3,46	3,56	3,49	3,22

Nous remarquons que la valeur avant le comportement exponentiel ($t = 0$ dans la dernière équation) est pratiquement la valeur de la moyenne des premières mesures obtenue précédemment.

Pour vérifier qu'après le palier, nous sommes en présence d'une relaxation des équilibres chimiques, nous avons porté les variations de $\ln(\underline{1})$, composé qui n'intervient pas dans l'expression de Q , en fonction du temps. Nous avons obtenu une droite de coefficient directeur $-9,433 \cdot 10^{-5}$ avec le même coefficient R^2 de 0,98 (Fig. 7). Nous remarquons que les deux étapes de la réaction sont régies dans cette partie de la cinétique après le palier par la même loi exponentielle de puissance de près de $-9,5 \cdot 10^{-5}$.

Nous pouvons maintenant interpréter le résultat dans le cas de la réaction en 1/1. Au départ, quand la quantité d'alcool est importante, la réaction suit très bien le modèle issu des calculs théoriques et les composés **3** et **4** satisfont la situation d'équilibre.

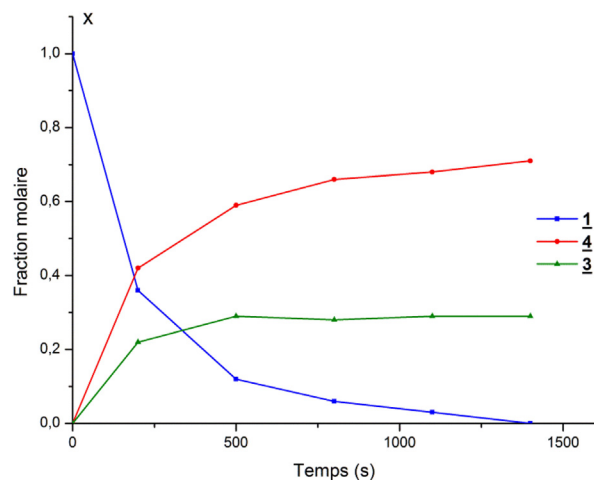


Fig. 5. Mesures cinétiques de la réaction d'alcoolyse étudiée avec excès d'alcool. X représente la fraction molaire des produits **3** et **4** en présence de la réaction de méthanolysse du phosphorane **1**.

Du moment que la quantité d'alcool présente dans le milieu ne satisfait pas la valeur de la constante d'équilibre, le phosphorane **3** formé doit se décomposer pour fournir la quantité de méthanol nécessaire. C'est une perturbation de l'état d'équilibre qui est régi par la constante de relaxation τ faisant intervenir à la fois les constantes de vitesse de la réaction directe et de la réaction inverse (Schéma 4) et qui suit en général une loi exponentielle [27].

4. Conclusion

Ce travail a concerné de manière complémentaire les aspects cinétiques expérimentaux et théoriques de la réaction d'alcoolyse d'une liaison P–N extracyclique d'un phosphorane monocyclique. Un nouveau mécanisme a été

Tableau 6

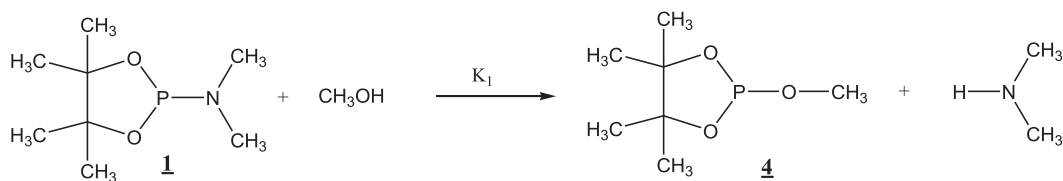
Valeurs des fractions molaires relatives à la réaction en 1/1 et du quotient de la réaction Q de la deuxième étape.

T (s)	1	4	3	Q
60	0,88	0,07	0,05	0,861
120	0,82	0,12	0,06	0,658
130	0,73	0,2	0,08	0,615
240	0,7	0,23	0,07	0,491
300	0,67	0,24	0,09	0,647
360	0,64	0,26	0,1	0,712
420	0,63	0,27	0,1	0,699
480	0,61	0,3	0,09	0,566
660	0,59	0,32	0,09	0,563
1080	0,56	0,36	0,08	0,463
1320	0,54	0,37	0,09	0,541
1680	0,53	0,38	0,09	0,526
1800	0,51	0,38	0,09	0,538
2040	0,5	0,42	0,08	0,454
2280	0,47	0,44	0,08	0,466
3000	0,4	0,54	0,06	0,327
4440	0,34	0,62	0,04	0,215
5880	0,29	0,69	0,02	0,107
6600	0,27	0,72	0,01	0,053
8040	0,26	0,73	0,01	0,055
8760	0,25	0,75	0	–
10,920	0,21	0,79	0	–
11,640	0,17	0,83	0	–
13,080	0,16	0,84	0	–
13,800	0,15	0,85	0	–
14,520	0,13	0,87	0	–

proposé, réfutant le statut d'intermédiaire réactionnel au diméthoxyphosphorane attribué jusqu'à ce jour et le remplace par le statut de produit de fin de réaction, malgré le fait qu'il disparaît du milieu quand la réaction est étudiée dans les conditions stœchiométriques 1/1.

Pour confirmer cette hypothèse, les calculs théoriques ont permis de déterminer les structures des états de transition au niveau B3LYP/6-311G(d, p). Les chemins réactionnels correspondants ont été obtenus par le traçage des profils

1^{ère} étape :



2^{ème} étape :

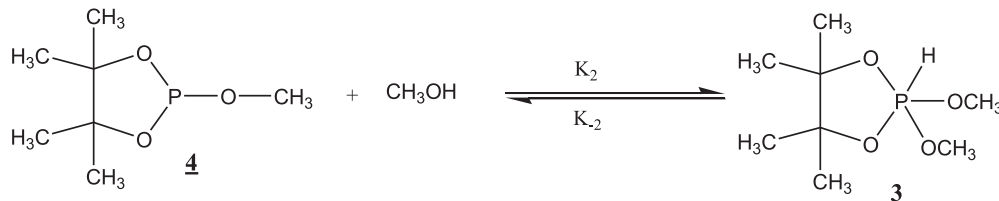


Schéma 4. Déroulement proposé pour le traitement cinétique de la réaction de formation du diméthoxyphosphorane **3**.

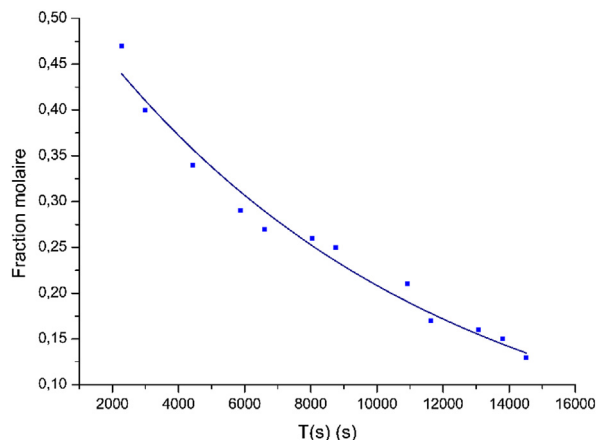


Fig. 6. Variations du quotient de la réaction pour la partie suivant le palier.

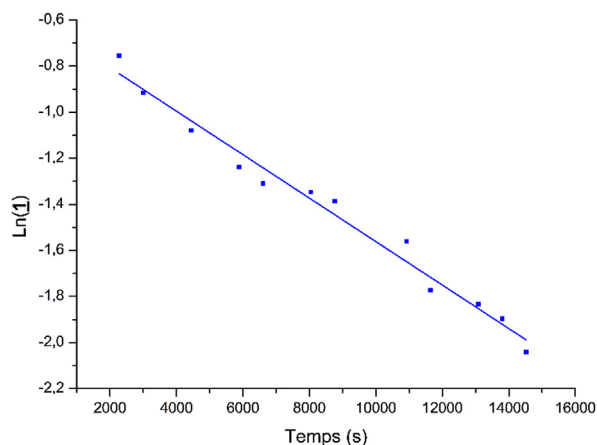


Fig. 7. Variations du logarithme de la concentration de phospholane **1** après le palier.

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 en fin de réaction 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 dans la réaction avec large excès d'alcool. Le traitement cinétique des équations indiquées plus haut est difficile et doit être résolu de manière numérique et itérative, étude qui est en cours dans notre laboratoire.

Remerciements

Nous voudrions remercier monsieur le professeur émérite Jean Barrans, de l'université Paul-Sabatier de Toulouse, qui a été à l'origine du problème posé, pour sa contribution fondamentale au traitement cinétique, et remercier le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique de la République tunisienne pour le financement du travail théorique.

Références bibliographiques

- [1] A.C. Hengge, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 105–112.
- [2] S.D. Lahiri, G. Zhang, D. Mariano, K.N. Allen, *Science* 299 (2003) 2067–2071.
- [3] A.V. Cherepanov, E.V. Doroshenko, J. Matysik, S. de Vries, H.J.M. de Groot, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105 (2008) 8563–8568.
- [4] K.V.P.P. Kumar, K.C.K. Swamy, *Carbohydr. Res.* 342 (2007) 1182–1188.
- [5] N.V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (36) (2005) 12474–12475.
- [6] O. Dahl, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1493.
- [7] D.V. Griffiths, H.A.R. Jamali, J.C. Tebby, *Phosphorus Sulfur* 11 (1981) 95.
- [8] L.H. Horner, M. Jordon, *Phosphorus Sulfur* 8 (1980) 235.
- [9] J. Nielsen, O. Dahl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1984) 553.
- [10] M.T. Boisdon, C. Malavaud, B. Tangour, J. Barrans, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 8 (1980) 305–314.
- [11] B. Tangour, C. Malavaud, M.T. Boisdon, J. Barrans, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 40 (1988) 33–39.
- [12] B. Tangour, C. Malavaud, M.T. Boisdon, J. Barrans, *Phosphorus Sulfur and Silicon* 45 (1989) 189–195.
- [13] T. Boubaker, M.T. Boisdon, R. Bessrou, B. Tangour, *Oriental J. Chem.* 9 (2003) 509–514.
- [14] O. Fliss, R. Besrou, B. Tangour, *J. Mol. Struct. Theochem* 758 (2006) 225–232.
- [15] O.S. Diallo, J.-F. Brazier, A. Kläebe, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 22 (1985) 93–97.
- [16] M.T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis, J. Barrans, *Tetrahedron Lett.* (1977) 3501.
- [17] Copyright (c) 1988, 1990, 1992, 1993, 1995, 1998, 2003, 2009, Gaussian, Inc, All Rights Reserved. This is part of the Gaussian® 09 program, It is based on the Gaussian® 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.), the Gaussian® 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.), the Gaussian® 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.), the Gaussian 92™ system (copyright 1992, Gaussian, Inc.), the Gaussian 90™ system (copyright 1990, Gaussian, Inc.), the Gaussian 88™ system (copyright 1988, Gaussian, Inc.), the Gaussian 86™ system (copyright 1986, Carnegie Mellon University), and the Gaussian 82™ system (copyright 1983, Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered trademark of Gaussian, Inc.
- [18] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [19] T. Ziegler, *Chem. Rev.* 91 (1991) 651.
- [20] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [21] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [22] C. Marcos, J. Rezende, *J. Braz. Chem. Soc.* 12 (2001) 73–80.
- [23] R.G. Pearson, *Symmetry rules for chemical reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1976, p. 291.
- [24] T.D. Westmoreland, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 1187–1191.
- [25] Erik P.A. Couzijn, J. Chris Slootweg, Andreas W. Ehlers, Koop Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18127–18140.
- [26] R.G. Pearson, *Symmetry rules for chemical reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1976, p. 271.
- [27] M. Destriau, G. Dorthe, R. Ben-Aïm, *Cinétique et dynamique chimiques*, Éditions Technip, 1981, p. 19.