

Phosphore-Carbone : un rapprochement surprenant

par François MATHEY
Professeur de chimie
École Polytechnique - 91120 Palaiseau

EN GUISE DE PRÉAMBULE

Lorsque les responsables du Bulletin de l'Union des Physiciens m'ont proposé d'écrire quelques pages à l'attention de leurs lecteurs, je me suis demandé quelle conclusion un peu générale il m'était loisible de tirer de mon expérience de chercheur. Comme cela lui est quelquefois reproché, la chimie est une science très pragmatique, «terre à terre» même, et ce caractère est encore plus poussé dans l'œuvre des expérimentateurs que dans celle des théoriciens. Ce fonctionnement «au ras du sol» n'est pas propice aux réflexions philosophiques générales. En tant qu'expérimentateur, répondre à l'offre qui m'était faite n'était donc pas trivial. En faisant un rapide retour sur les origines des travaux effectués dans mon groupe, j'ai réalisé que nombre des impasses dans lesquelles nous nous étions trouvés temporairement enfermés étaient dues au choix d'un mauvais système de référence. Travaillant sur la chimie organique du phosphore, nous prenions au départ systématiquement modèle sur la chimie de l'azote. Ce n'est que lorsque nous nous fîmes, avec d'autres groupes, affranchis de cette référence que la chimie du phosphore put prendre tout son essor. Cette analogie verticale que nous cherchions à développer malgré une réponse expérimentale souvent négative nous était en fait dictée par un des dogmes dominants de la chimie, celui de la périodicité des propriétés chimiques des éléments telle qu'elle est figurée par le Tableau Périodique de Mendeleïeff. L'abandon de cette référence au profit d'une comparaison diagonale carbone-phosphore a représenté certainement le tournant conceptuellement le plus fructueux de notre histoire scientifique. C'est sur ce tournant que je voudrais maintenant revenir.

QUELQUES IDÉES SIMPLES

Comme tous les grands concepts, le Tableau Périodique de Mendeleïeff a tendance à devenir un dogme et à biaiser la vision du chimiste. Sans que nous en ayons réellement conscience, il nous force plus ou moins à ne prendre en compte que les analogies verticales entre éléments, c'est-à-dire à privilégier le nombre d'électrons chimiquement disponibles sur les couches périphériques de chaque atome. Certes, ce nombre joue un

rôle essentiel, mais il ne faut pas oublier que l'aptitude à céder ou à accepter des électrons est l'autre paramètre fondamental gouvernant les réactions chimiques. Ce paramètre, mesuré par l'électronégativité, permet d'associer les éléments d'une autre façon et de rechercher d'autres analogies que celles dictées par le Tableau Périodique.

Le carbone est l'élément central de la chimie et de la vie. Sa prééminence écrasante se mesure immédiatement à la simple lecture de la littérature chimique. En 1995, 95 % des objets chimiques présentés dans les *Chemical Abstracts* contenaient du carbone. En fin de compte, à quoi est due cette prééminence ? Essentiellement à deux facteurs. Tout d'abord, le carbone donne des liaisons σ stables avec la plupart des autres éléments du Tableau, en particulier lui-même, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le chlore..., c'est-à-dire, les éléments de base de la chimie organique. Ensuite, il permet aussi la construction de liaisons doubles ou triples avec lui-même, l'azote, l'oxygène, le soufre... Les électrons π de ces liaisons multiples sont très réactifs. C'est cette combinaison unique de stabilité des architectures σ et de réactivité des systèmes π qui permet d'utiliser le carbone pour construire les édifices complexes qui stockent les informations et les fonctions nécessaires à la vie. En somme, les électrons π sont les outils du chimiste et les liaisons σ le ciment des constructions carbonées.

Compte tenu de ces prémisses, il n'est pas étonnant que les chimistes aient, de tout temps, rêvé d'un autre carbone. C'est l'opposition traditionnelle entre l'artificiel et le naturel que l'on trouve même chez les poètes comme Baudelaire. Le Tableau Périodique a évidemment conduit les chimistes à regarder du côté du silicium. Mais, jusqu'il y a peu de temps, les seules liaisons connues du silicium étaient du type σ . Il manquait donc les outils de construction. Ce n'est qu'en 1981 que Brook au Canada et West aux USA découvrirent respectivement les liaisons doubles Si = C et Si = Si. Ces résultats furent immédiatement salués par *Science et Vie** dans un article intitulé : «Les extra-terrestres sont-ils en silicium ?» qui soulignait bien la philosophie sous-jacente de ces recherches. Il fallut néanmoins rapidement déchanter car ces liaisons doubles se révélèrent d'accès difficile et de réactivité incontrôlable.

Ce n'est que progressivement et de façon quasiment clandestine que s'imposa l'idée qu'il fallait plutôt chercher du côté du phosphore.

L'ANALOGIE PHOSPHORE-CARBONE

Le chimiste allemand Becker, Professeur à l'université de Stuttgart, est un homme discret, voyageant peu à l'étranger. Il est pourtant à l'origine d'une révolution dans

* Science et Vie **780**, 26 (1982).

l'histoire de la chimie du phosphore. En 1976, il décrivait le premier phosphaalcène stable et en 1981, le premier phosphaalcyne stable.

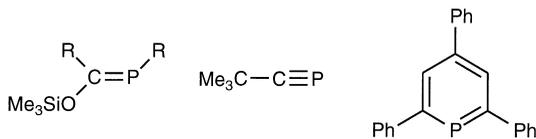


Figure 1

Comme en 1966, un autre allemand, Märkl, avait décrit la première phosphinine, analogue phosphoré des pyridines, le phosphore se retrouvait dorénavant doté, comme le carbone et l'azote, d'un ensemble complet de systèmes π réactifs.

C		N		P
alcènes (éthylène)	<----->	imines	<----->	phosphaalcènes
alcyne (acétylène)	<----->	nitriles	<----->	phosphaalcyne
arènes (benzène)	<----->	pyridines	<----->	phosphinines

Figure 2

En passant, il est amusant de constater que la domination allemande sur la chimie du phosphore remonte aux origines, puisque c'est l'alchimiste allemand Brandt qui découvrit l'élément sous forme de phosphore blanc en 1669. Il pensait à l'époque avoir découvert la pierre philosophale et garda secrète sa découverte pendant plusieurs années. Pour en revenir à notre sujet, on pensa initialement que les systèmes π phosphorés devaient s'apparenter aux systèmes π azotés. Très rapidement, on se rendit compte qu'il n'en était rien. La comparaison entre imines et phosphaalcènes est, de ce point de vue, très explicite. Le graphique de la figure 3 résume les données énergétiques obtenues par spectroscopie photoélectronique UV (Lacombe *et. al.* 1988).

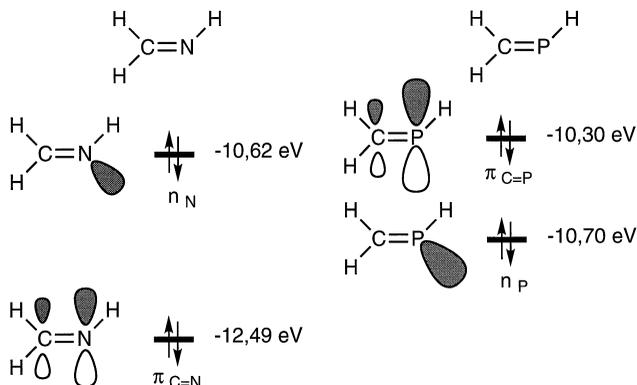


Figure 3

L'orbitale π de l'imine est très basse en énergie. La plus haute orbitale occupée correspond à la paire libre de l'azote. En pratique, cela veut dire que l'imine réagira avec les électrophiles par sa paire libre, au moins initialement, et que la double liaison sera relativement peu réactive, surtout dans les réactions concertées. Au contraire, le système π du phosphaalcène sera extrêmement réactif. On peut couramment réaliser des cycloadditions de Diels-Alder à -80°C ! En outre, sauf si la thermodynamique veut le contraire, la paire libre du phosphaalcène sera relativement paresseuse. Un autre point important concerne la polarité de ces doubles liaisons qui joue un rôle important dans le sens des additions de réactifs polaires. La situation est la suivante (voir figure 4).

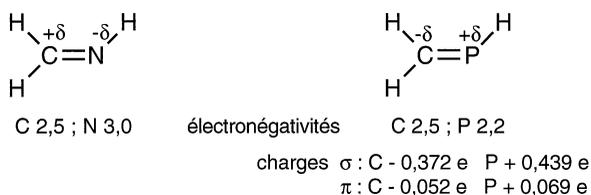


Figure 4

La polarité est inversée quand on passe de N à P ! L'addition d'eau donnera des résultats très différents (voir figure 5).

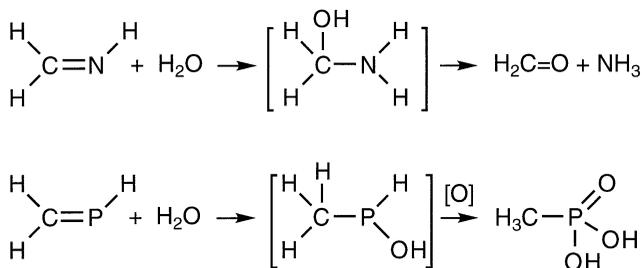


Figure 5

L'autre point important est que le système π du phosphaalcène est très peu polaire. On pourra donc contrôler le sens de l'addition par les substituants comme dans le cas des alcènes. C'est la transposition au phosphore des fameuses règles de Markovnikoff (voir figure 6).

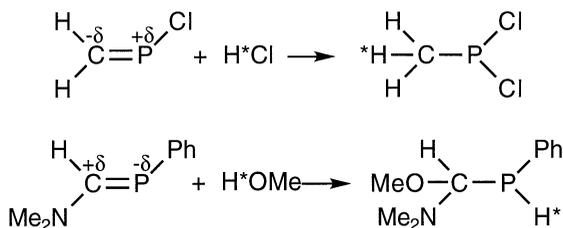


Figure 6

On voit donc pointer l'analogie phosphore-carbone ! La situation est tout aussi nette dans le cas des phosphaalcyne. La paire libre sp dans l'axe de la triple liaison est «enterrée» à $-11,44$ eV sous le système π à $-9,61$ eV. De ce fait, les phosphaalcyne ne réagissent pratiquement que par leur liaison triple comme les acétyléniques.

Nous pouvons poursuivre maintenant avec les systèmes aromatiques. Alors que les pyridines sont basiques, le pK_a de l'ion pyridinium est de l'ordre de $+5$, les sels de phosphinium sont acides, $\text{pK}_a \sim -10$! Le nuage électronique π de la pyridine est drainé vers l'azote très électro-négatif alors que le nuage π de la phosphinine est polarisé vers les carbones du cycle. Là encore, l'analogie verticale selon Mendeleïeff n'a aucun sens !

Nous n'entrerons pas plus avant dans ce parallèle entre chimie du carbone et du phosphore. C'est une affaire de spécialistes. Il ne faudrait surtout pas pousser l'analogie trop loin. En paraphrasant le titre de l'article de *Science et Vie*, si nous posions la question : «Les extra-terrestres sont-ils en phosphore ?», la réponse serait évidemment non. La stabilité des liaisons P-P et P-C qui serviraient de base aux architectures phosphorées est, en effet, plus faible que celle des liaisons C-C. Ce court survol a cependant le mérite de nuancer la vision simpliste de la chimie que sous-tend le Tableau Périodique. La remise en cause partielle de ce concept de base a, en outre, une signification philosophique plus générale.

QUELLES CONCLUSIONS POSSIBLES POUR L'ENSEIGNEMENT DES SCIENCES EXPÉRIMENTALES ?

La France de Descartes a tendance à modéliser et à rationaliser la réalité. Ce faisant, elle tend à gommer les «aspérités» du réel qui remettraient en cause les dogmes scientifiques. Ayant un peu enseigné moi-même, j'ai ressenti le plaisir de présenter un modèle explicatif clair et d'y faire entrer une réalité «bien ronde». Si cela facilite énormément le travail de l'enseignant et de l'élève, cette démarche, quand elle est

poussée à l'excès, finit cependant par devenir stérilisante. Si la réalité est si bien comprise, alors pourquoi et comment faire de la recherche ? Apprendre à remettre en cause les dogmes, apprendre à douter est une nécessité absolue aussi bien sur les plans politiques, philosophiques que scientifiques et techniques. Même s'il ne faut pas pousser ce sport à l'extrême, la créativité en est le corollaire. Or qui pourrait prétendre que la France en tant que nation et culture peut survivre sans création ? Il me semble donc nécessaire d'instiller dans l'enseignement un ferment de remise en cause en présentant aussi aux élèves les questions non résolues et les imperfections des modèles dominants. C'est un garant de bonne santé pour notre société.

Pour ceux qui veulent en savoir plus : F. MATHEY, *L'Actualité Chimique*, n° 7, 19, 1996.