

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>

MODELISATION DE MACROCYCLES BICY CLOPHOSPHORANIQUES

Douraid Houalla^a; Loeticia Moureau^a; Christiane Vidal^b

^a Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie Organique ESA 5068, Université Paul Sabatier Toulouse III., Toulouse Cedex 4, France ^b Service Informatique Chimie du Groupe Régional de Mesures Physiques Midi-Pyrénées. Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse Cedex 4, France

To cite this Article Houalla, Douraid , Moureau, Loeticia and Vidal, Christiane(1997) 'MODELISATION DE MACROCYCLES BICY CLOPHOSPHORANIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 123: 1, 359 – 375

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509708044222

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708044222>

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.

MODELISATION DE MACROCYCLES BICYCLOPHOSPHORANIQUES*

DOURAID HOUALLA^a, LOETICIA MOUREAU^a
and CHRISTIANE VIDAL^b

^a *Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie Organique ESA 5068,
Université Paul Sabatier Toulouse III. 31062 Toulouse Cedex 4 France;* ^b *Service
Informatique Chimie du Groupe Régional de Mesures Physiques Midi-Pyrénées.
Université Paul Sabatier Toulouse III. 31062 Toulouse Cedex 4 France*

(Received 26 March 1997; Revised 5 June 1997; In final form 5 June 1997)

La modélisation de 14 macrocycles bicyclophosphoraniques des types **I**, **II** et **III** a été réussie à l'aide du programme Biosym. V95 basé sur le champ de forces ESFF et utilisant les deux modules Insight II et Discover 3.

Molecular modeling of 14 bicyclophosphoranic macrocycles **I**, **II** and **III** has been carried out using Biosym V95 program based on the ESFF forcefield and including the modules Insight II and Discover 3.

Keywords: Modélisation; Macrocycles; Bicyclophosphoranes

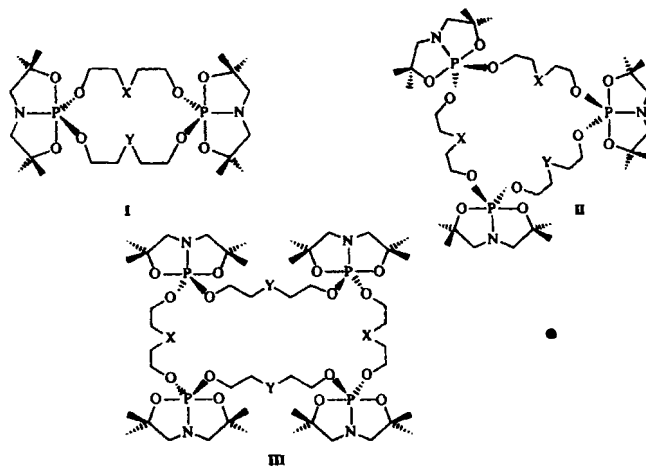
INTRODUCTION

La modélisation moléculaire fournit une description de la molécule à partir d'une minimisation de son énergie calculée comme la somme de plusieurs termes représentant des énergies partielles. Dans la mesure où les paramètres structuraux fournis par le calcul sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement, notamment par diffraction des rayons X, la démarche peut être considérée comme fiable. Elle peut alors être étendue à d'autres molécules et permet ainsi de "connaître" leurs caractéristiques structurales par simple calcul. La concordance fréquente entre données expérimentales et modélisation moléculaire a incité de nombreux chercheurs à utiliser cette dernière comme une technique d'analyse structurale d'appoint qui complète les données spectroscopiques habituelles. Bien plus, en raison du fait que cette approche s'adresse à la molécule isolée, cer-

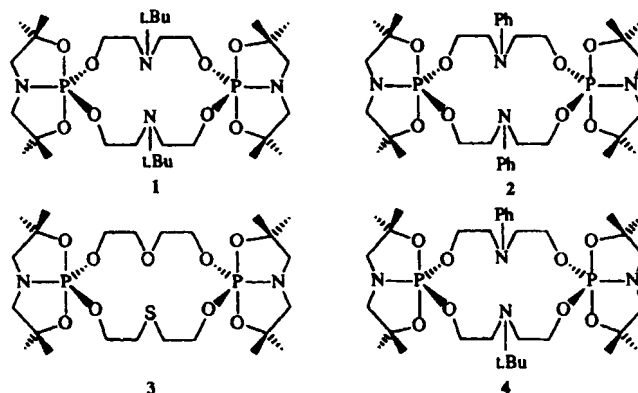
* Dédié à Robert Wolf à l'occasion de son soixante treizième anniversaire.

tains auteurs s'en sont servis pour mettre en évidence des interactions spécifiques détectées dans le solide¹.

Au cours des recherches entreprises au laboratoire depuis 1993 nous avons préparé un certain nombre de macrocycles bicyclopophosphoraniques des types **I**, **II** et **III** symétriques ($X = Y$)²⁻⁵ ou mixtes ($X \neq Y$)⁶ ($X, Y = O, S, N-R, O[(CH_2)_2O]_n$ $n = 1, 2$) dont quelques uns ont été étudiés comme nouveaux complexants des cations alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ .



Cette étude a révélé des comportements différents selon la taille des enchaînements macrocycliques et la nature de X et Y. Des complexes des types **ML**, **ML₂** et **M₂L** (**M** = cation alcalin, **L** = ligand macrocyclique) ont été détectés; ils se retrouvent seuls ou associés par 2 dans la même solution. De même les constantes de stabilité de ces complexes ont des valeurs extrêmement différentes allant de 1 à ~ 4000 ⁷. Connaître les structures des ligands macrocycliques et de leurs complexes nous aurait aidés à comprendre les raisons de ces comportements différents. En ce qui concerne les ligands, seuls les macrocycles **1**⁴, **2**⁴, **3**⁸



et **4**⁸ ont pu être étudiés par diffraction des rayons X, mais aucun des complexes alcalins n'a donné, malgré de nombreux efforts, des cristaux permettant de l'étudier par cette technique. Aussi avons-nous cherché à pallier cette lacune en ayant recours à la modélisation de ces macrocycles et de leurs complexes alcalins. Le but de cet article est de présenter les résultats obtenus avec les macrocycles eux-mêmes.

RESULTATS et DISCUSSION

Les macrocycles modélisés au cours de ce travail sont au nombre de 14 : 8 du type **I** [**1**, **2**, **5** ($X=Y=O$), **6** ($X=Y=S$), **7** ($X=Y=NMe$), **8** ($X=O, Y=NMe$), **9** ($X=Y=O(CH_2)_2O$), et **10** ($X=Y=O[(CH_2)_2O]_2$], 3 du type **II** [**11** ($X=Y=O$), **12** ($X=O, Y=S$) et **13** ($X=S, Y=Nt.Bu$)] et 3 du type **III** [**14** ($X=Y=O$), **15** ($X=S, Y=Nt.Bu$) et **16** ($X=NPh, Y=Nt.Bu$)].

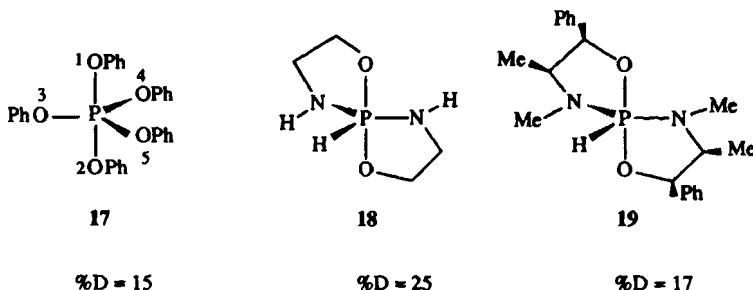
I. Géométrie du phosphore pentacoordonné

La modélisation des composés du phosphore pentacoordonné nécessite, au préalable, la connaissance de la géométrie effective, bipyramide trigonale T.B.P. ou pyramide à base rectangulaire R.P., adoptée par l'atome de phosphore du composé étudié. D'où la nécessité d'avoir, dans une famille de dérivés, au moins un exemplaire dont la structure a été établie par diffraction des rayons X. Cette structure servira de modèle pour tous les autres composés de la famille.

En fait aucune des géométries idéales, T.B.P. ou R.P. n'a été rencontrée dans les phosphoranes dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X : il existe toujours un écart plus ou moins important par rapport à l'une ou à l'autre. Cet écart est dénommé pourcentage de distorsion, %D. Il peut être rattaché au mouvement de pseudo-rotation présenté par ces édifices qui peut s'effectuer soit selon le processus dit de Berry, soit selon le processus dit "turnstile". Le %D peut être calculé, selon Holmes et Deiters⁹, à partir des valeurs expérimentales des 10 angles autour du phosphore et des 5 liaisons formées par ce dernier. Un programme de calcul mis au point par Montgomery¹⁰ permet de calculer très rapidement %D selon les deux processus. La géométrie attribuée à l'atome de phosphore concerné est la géométrie idéale par rapport à laquelle le pourcentage de distorsion est le plus faible.

Concernant les macrocycles étudiés, le calcul du pourcentage de distorsion, selon le processus de Berry, par rapport à la bipyramide trigonale T.B.P. des composés **1**⁴, **2**⁴, **3**⁸ et **4**⁸, dont les structures ont été établies par diffraction des ray-

ons X, fournit respectivement 21%, pour **1**, **2** et **3** et 23%* pour **4**. A titre de comparaison le même paramètre dans le phosphorane acyclique **17**¹¹ et les spirophosphoranes **18**¹² et **19**¹³ est respectivement égal à 15¹⁴, 25 et 17%¹⁵.

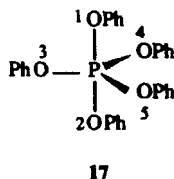


Au vu de ces données, il apparaît clairement que, pour la modélisation des macrocycles **I**, nous devons adopter, pour l'atome de phosphore, une géométrie bipyramidale trigonale. Nous rejoignons en cela la démarche de Deiters et coll.¹⁷ qui ont adopté la même géométrie pour la modélisation des phosphoranes **17**, **18** et **19**.

II -1 Modélisation des macrocycles bis(bicyclophosphoraniques) **I**

La première modélisation de phosphoranes, en l'occurrence les dérivés **17**, **18** et **19**, a été réussie par Deiters et coll.¹⁷ en 1977. Ces auteurs ont utilisé le programme MM1 d'Allinger et coll.¹⁸ après l'avoir adapté pour (i) traiter des atomes pentacoordonnés et (ii) tenir compte des répulsions entre les paires électroniques des atomes liés au phosphore.

Nous avons, de notre côté, fait appel au programme Macromodel basé sur les champs de forces MM2* et MM3*¹⁹. Un premier test de fiabilité effectué avec le pentaphénoxyphosphorane **17** a été encourageant : les valeurs calculées des angles autour du phosphore et des liaisons formées par ce dernier sont en accord acceptable avec les valeurs expérimentales (Tableau I).



* Les pourcentages de distorsion par rapport à la pyramide à base rectangulaire sont respectivement égaux à 87, 88, 90 et 78%.

TABLEAU I Paramètres structuraux calculés et expérimentaux du pentaphénoxyphosphorane **17**

	<i>Litt.</i> ^{17, a}	<i>MM2*</i>	<i>R.X.</i> ¹¹		<i>Litt.</i> ¹⁷	<i>MM2*</i>	<i>R.X.</i> ¹¹
P-O1		1,645 Å°	1,663 Å°	O1-P-O5	90,0°	92,5°	92,1°
P-O2		1,637 "	1,662 "	O2-P-O3	89,4°	92,5°	92,1°
P-O3		1,559 "	1,602 "	O2-P-O4	90,8°	87,2°	91,6°
P-O4		1,56 "	1,596 "	O2-P-O5	90,0°	88,8°	88,2°
P-O5		1,551 "	1,600 "	O3-P-O4	118,3°	117,3°	118,3°
O1-P-O2	179,2°	176,9°	176,6°	O3-P-O5	123,1°	121,7°	125,5°
O1-P-O3	90,4°	90,6°	87,9°	O4-P-O5	118,6°	121,0°	116,2°
O1-P-O4	89,5°	91,5°	88,9°				

(a) Les longueurs des liaisons formées par le phosphore ne sont pas données dans cet article.

Appliqué au macrocycle **1** ce programme s'est avéré inopérant. Dans ces conditions nous avons fait appel au programme Biosym Version V 95²⁰ basé sur le champ de forces ESFF avec les deux modules Insight II et Discover 3. Compte tenu de la géométrie bipyramidale trigonale du phosphore dans les composés étudiés nous avons été amenés à modifier les valeurs de référence des longueurs des liaisons formées par le phosphore. Nous avons contrôlé la fiabilité de ce programme en modélisant les macrocycles **1** et **2**. Le résultat de ce contrôle se présente sous deux aspects différents:

i) Le premier concerne les valeurs expérimentales et calculées de quelques paramètres structuraux. Dans le Tableau II nous avons rassemblé les données concernant les angles autour du phosphore et les liaisons formées par ce dernier auxquelles nous avons ajouté la distance P-P qui sépare les deux groupements bicyclopophosphoraniques et dans le Tableau III nous avons collecté les valeurs des angles dièdres associés aux enchaînements macrocycliques.

L'examen du Tableau II montre un accord tout à fait acceptable à une exception près, à savoir l'angle O3-P-O4 inclus dans l'enchaînement macrocyclique à 16 chaînons : sa valeur calculée, ~122°, très proche de la valeur attendue, 120°, est sensiblement différente de la valeur expérimentale ~110°. Ce pincement, qui est compensé par une augmentation corrélative des deux autres angles équatoriaux, se retrouve également dans les deux macrocycles **3** et **4**⁸ ainsi que dans le composé **20**²¹ qui comporte les mêmes groupements bicyclopophosphoraniques liés à un enchaînement macrocyclique à 12 chaînons au lieu de 16 pour les quatre autres.

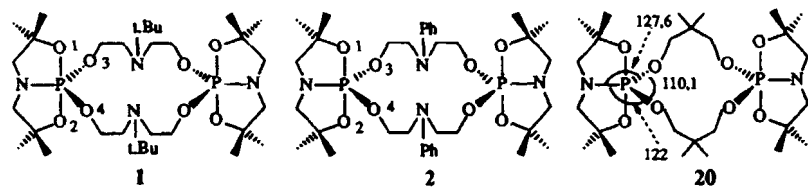


TABLEAU II Paramètres structuraux expérimentaux et calculés des macrocycles 1 et 2

	1		2	
	<i>R.X.</i> ⁴	<i>Biosym</i>	<i>R.X.</i> ⁴	<i>Biosym</i>
P-O1	1,678 Å°	1,67Å°	1,672 Å°	1,67Å°
P-O2	1,682 "	1,66"	1,677 "	1,66"
P-O3	1,602 "	1,58 "	1,598 "	1,59 "
P-O4	1,599 "	1,59 "	1,593 "	1,59 "
P-N	1,65 "	1,63 "	1,663 "	1,64 "
P-P	7,89 "	7,43 "	6,48 "	5,91 "
O1-P-O2	175,7°	175,96°	176,4°	175,73°
O1-P-O3	87,3°	89,76°	88,7°	90,18°
O1-P-O4	90,0°	92,83°	93,0°	92,79°
O1-P-N	87,7°	91,92°	88,1°	91,78°
O2-P-O3	94,1°	87,00°	93,3°	86,49°
O2-P-O4	93,3°	86,86°	89,1°	86,67°
O2-P-N	88,1°	91,69°	88,3°	92,13°
O3-P-O4	110,1°	122,06°	110,2°	121,18°
O3-P-N	125,2°	116,92°	124,5°	117,67°
O4-P-N	124,4°	120,82°	125,3°	120,92°

L'examen du Tableau III montre qu'il n'y a pratiquement aucun accord entre les valeurs expérimentales et calculées des angles dièdres. Ce résultat ne nous surprend pas car le calcul s'effectue pour une molécule isolée placée à la température du zéro absolu, alors que la diffraction des rayons X a été réalisée à 300°K et il est impossible de concevoir qu'à cette température la conformation moyenne du cycle à 16 chaînons soit très proche et encore moins identique à celle qu'il peut avoir à 0°K

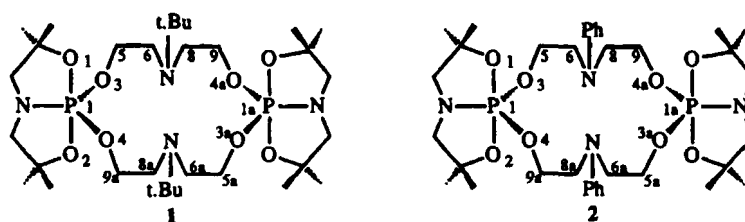


TABLEAU III Valeurs expérimentales et calculées des angles dièdres associés aux cycles à 16 chaînons des macrocycles **1** et **2**

	1		2			1		2	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
P1-O3-C5-C6	174,4	-176,6	79,4	-95,5	P1a-O3a-C5a-C6a	-174,4	176,6	-79,4	95,5
O3-C5-C6-N2	173,8	-163,3	-168,1	179,3	O3a-C5a-C6a-N2a	-173,8	163,3	168,1	178,9
C5-C6-N2-C8	-117,1	-111,7	93,7	-97,7	C5a-C6a-N2a-C8a	117,1	111,7	-93,7	88,1
C6-N2-C8-C9	69,5	87,8	98,4	64,8	C6a-N2a-C8a-C9a	-69,5	-87,8	-98,4	-54,3
N2-C8-C9-O4a	68,2	73,8	-57,9	64,3	N2a-C8a-C9a-O4	-68,2	-73,8	57,9	-66,5
C8-C9-O4a-P1a	166,9	-172,8	-174,9	-177,5	C8a-C9a-O4-P1	-166,9	172,8	174,8	-176,7
C9-O4a-P1a-O3a	100,1	68,5	102,8	11,7	C9a-O4-P1-O3	-100,1	-68,5	-102,8	-16,7
O4a-P1a-O3a-C5a	-63,8	-16,3	82,8	69,9	O4-P1-O3-C5	63,8	16,3	-82,8	-63,8

ii) Le deuxième concerne la superposition des structures expérimentales et calculées des macrocycles **1** (Figure 1) et **2** (Figure 2). Il est clair que la concordance entre les deux structures est tout à fait acceptable, notamment en ce qui concerne l'allure de l'enchaînement macrocyclique à 16 chaînons qui présente pourtant un changement important en passant de **1** à **2**⁴. Il faut toutefois signaler que le calcul effectué avec les données originales du programme utilisé n'a pas reproduit la planéité de l'atome d'azote N-Ph de **2** : la somme des angles autour de cet atome a été de l'ordre de 351° contre 360° dans la structure expérimentale. Il a été possible de rectifier cette anomalie en multipliant par 7 la valeur de la constante de la force de déformation hors du plan. C'est cette dernière structure qui a servi à la superposition de la figure 2. Signalons à ce propos que la modélisation des macrocycles **3** et **4**, à l'aide du même programme, a conduit à des résultats tout à fait comparables à ceux que nous venons d'exposer, notamment en ce qui concerne la superposition des structures expérimentales et calculées⁸.

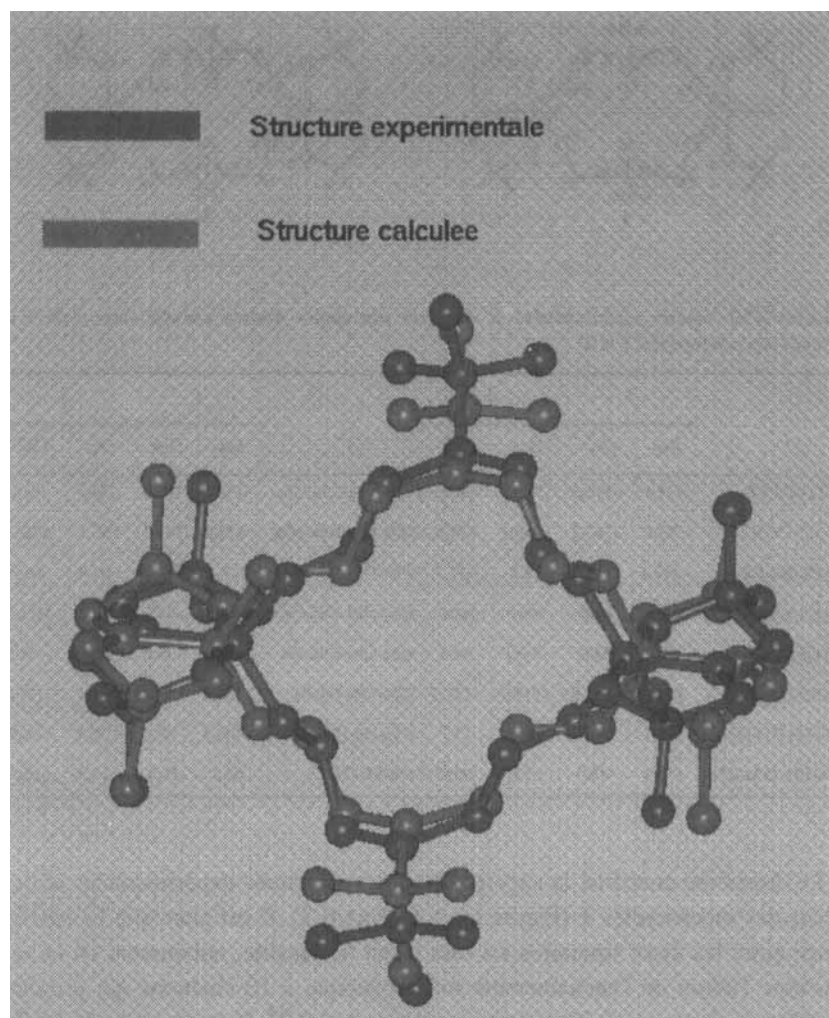
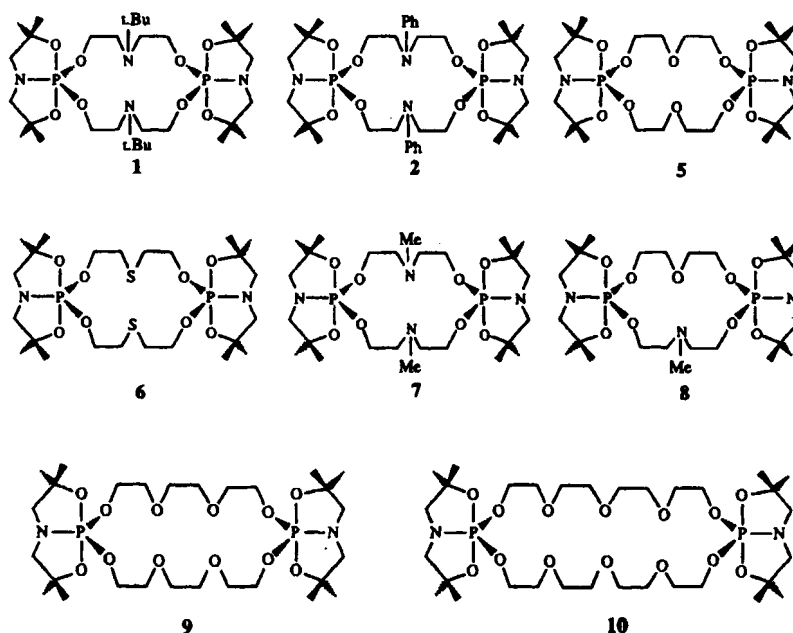


FIGURE 1 Superposition des structures calculée et expérimentale du macrocycle 1

En définitive ces contrôles préliminaires montrent que la modélisation des macrocycles du type **I** à l'aide du programme Biosym Version 95 fournit une image assez fidèle de ces composés. Les molécules calculées sont représentées dans les figures 3 et 4. Dans la première, le plan équatorial de la bipyramide trigonale qui contient l'enchaînement macrocyclique est placé perpendiculairement au plan de la feuille. La seconde résulte d'une rotation de 90° qui place le même plan équatorial dans celui de la feuille. Elle permet de mieux visualiser l'allure et la taille de l'enchaînement macrocyclique.



L'examen de la figure 4 fait ressortir le caractère singulier du macrocycle **2**. Alors que les enchaînements macrocycliques à 16 chaînons des composés **1**, **5**, **6**, **7** et **8** se présentent comme une plage unique d'un seul tenant, celui du composé **2** comporte trois zones différentes: une grande et deux petites. Par ailleurs la distance P-P qui est de l'ordre de 7,9 Å° dans **1**, **5**, **6**, **7** et **8** est ramenée à 6 Å° dans **2**. Ces résultats confirment la proposition que nous avons faite précédemment en comparant les structures expérimentales des macrocycles **1** et **2**⁴, à savoir que l'hybridation sp^2 de l'atome d'azote N-Ph conduit à une sorte de contraction de l'enchaînement macrocyclique suite à la délocalisation du doublet libre de cet atome dans le cycle aromatique entraînant l'éclipse des liaisons N-C cycliques par la liaison N-C_{ar} extracyclique. Notons, pour terminer, que les enchaînements macrocycliques des composés **9** et **10**, qui ne comportent pas d'atome d'azote, se présentent également comme une plage unique d'un seul tenant.

II-2 Modélisation des macrocycles II et III

Pour effectuer cette modélisation, nous ne disposons pas de structure expérimentale qui permette de contrôler la fiabilité des calculs. Aussi avons-nous procédé de la façon suivante : un premier calcul fournit une structure de départ, désignée par la lettre **d**, dont nous simulons le comportement à $500^\circ\text{K} \pm 10^\circ\text{K}$

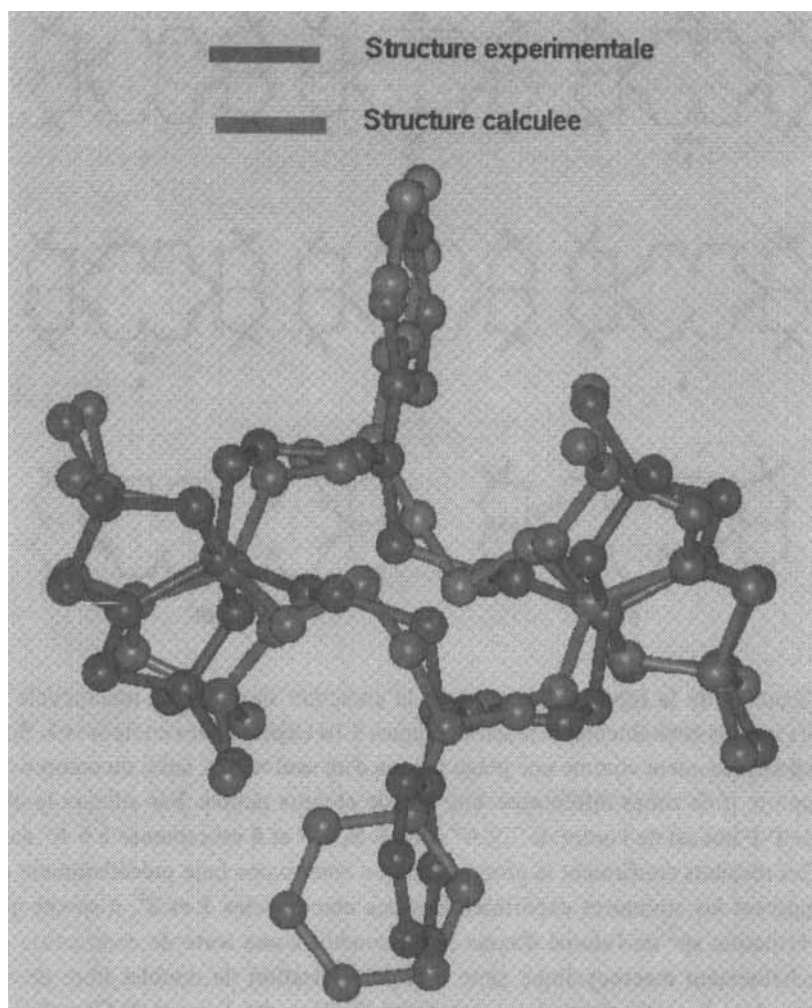
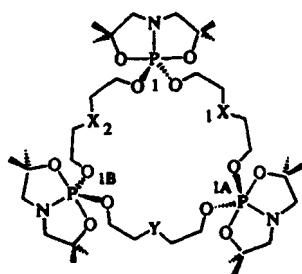
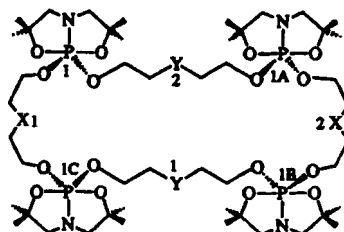


FIGURE 2 Superposition des structures calculée et expérimentale du macrocycle 2

pendant 5000 femtosecondes avec un pas d'une femtoseconde. L'analyse, toutes les 50 femtosecondes, du profil énergétique se traduit par un graphique présentant un certain nombre de minimums correspondant aux structures de plus basse énergie. Chacune de ces dernières est alors minimisée et la structure ayant l'énergie la plus faible est de nouveau soumise au même traitement dynamique que le précédent. Ce processus est répété jusqu'à la stabilisation de l'énergie. La structure finale retenue, désignée par la lettre **f**, est celle qui présente l'énergie potentielle la plus faible.

11 $X = Y = O$ 12 $X = O, Y = S$ 13 $X = S, Y = N-t.Bu$ 14 $X = Y = O$ 15 $X = S, Y = N-t.Bu$ 16 $X = N-Ph, Y = N-t.Bu$

Pour les composés du type **II**, cette procédure a parfaitement fonctionné avec les macrocycles **11** et **12**. Pour le premier, l'énergie de la structure de départ **11d** est identique à celle de la structure finale **11f**, ce qui se traduit par une superposition totale des deux structures : le R.M.S. sur 12 atomes est nul. Pour le second, l'écart entre l'énergie de **12d** et celle de **12f** n'est que de 0,38% conduisant là aussi à une superposition qu'on peut considérer comme excellente puisque le R.M.S., sur 12 atomes, n'est que de 0,032. En revanche cette procédure s'est trouvée en défaut dans le cas du macrocycle **13**, en ce sens que lors de la simulation du chauffage de la structure de départ **13d**, le calcul a divergé. Le même phénomène s'est produit avec les deux macrocycles du type **III**, **15** et **16**, alors qu'avec le macrocycle **14**, le calcul s'est poursuivi jusqu'à son terme. Là également, l'écart entre les énergies de **14d** et de **14f** n'est que de 0,27%. On ne peut s'empêcher de remarquer que ces difficultés de calcul ne sont intervenues qu'avec les composés qui ont un ou plusieurs atomes d'azote dans l'enchaînement macrocyclique. Pour le moment nous ne pouvons avancer aucune explication de cette observation. Il n'empêche que les faibles écarts enregistrés entre les énergies des structures de départ et des structures finales nous autorisent à penser que les allures des macrocycles des types **II** et **III** présentées dans les figures 5 et 6, offrent une image de ces molécules qui n'est pas très éloignée de la réalité. Nous avons rassemblé dans le Tableau IV quelques distances caractéristiques des enchaînements macrocycliques des composés **11–13**, et dans le Tableau V celles des composés **14–16**. L'examen des Figures 5 et 6 ainsi que des Tableaux IV et V permet de faire les observations suivantes :

a - Dans les macrocycles du type **II**, le passage de **11** ($X = Y = O$) à **12** ($X = O, Y = S$) se traduit globalement par la conservation de l'allure de l'enchaînement macrocyclique. Les distances qui séparent les atomes de phosphore sont sensiblement les mêmes dans les deux composés alors que les distances qui séparent ces atomes de phosphore de l'hétéroatome qui leur fait face subissent un léger

changement : raccourcissement de P1-----S dans **12** par rapport à son homologue P1-----O dans **11** (7,25 Å° contre 8,61 Å°) et léger allongement des distances P1A-----O et P1B-----O qui passent de 7,32 Å° et 8,29 Å° dans **11** à 8,27 Å° et 8,72 Å° dans **12**. En revanche le passage à **13** se traduit par une transformation profonde de l'allure de l'enchaînement macrocyclique. En effet si P1A et P1B restent sensiblement à la même distance de P1 que dans **11** et **12**, la distance qui les sépare augmente, quant à elle, d'une façon significative : 9,16 Å° au lieu de 7,8 Å°. Cela conduit à un rapprochement de l'atome d'azote de P1 (P1-----N = 5,53 Å°) et à un éloignement des atomes de soufre de P1A et de P1B. Il en résulte que l'enchaînement macrocyclique dans **11** et **12**, se présente

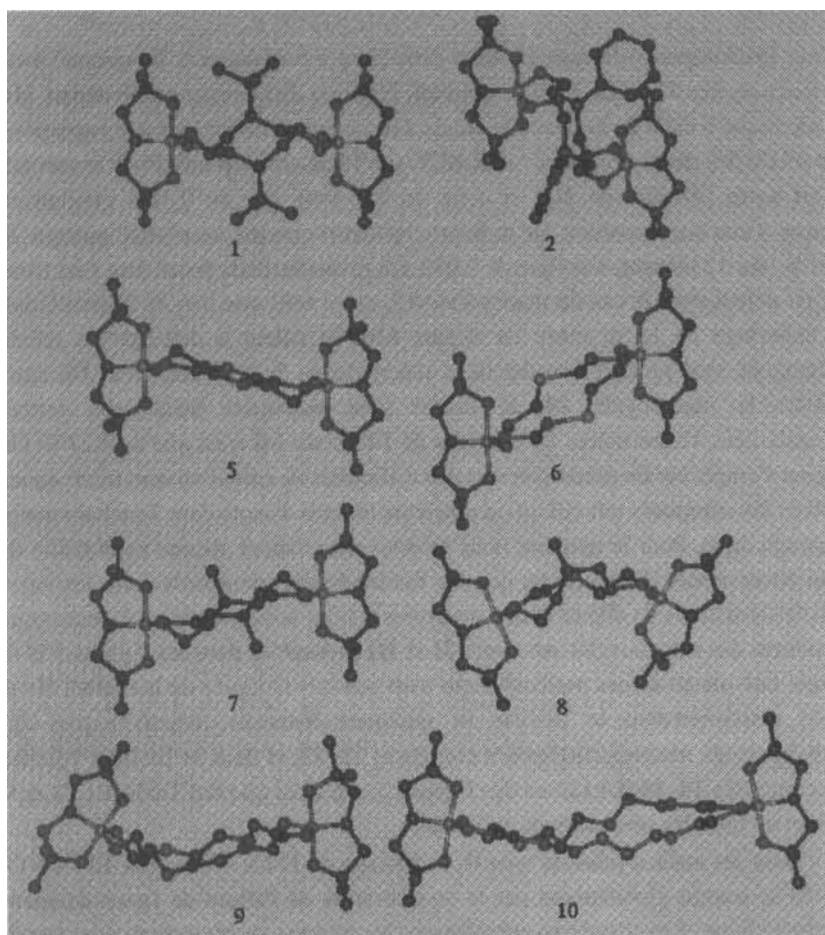


FIGURE 3 Vue des macrocycles du type I avec le plan équatorial de la bipyramide trigonale perpendiculaire au plan de la feuille. Rose = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Jaune = S

comme une plage triangulaire qui admettrait un axe de symétrie d'ordre 3 alors que dans **13** c'est une plage étirée qui admettrait plutôt un plan de symétrie passant par P1 et N.

TABLEAU IV Distances, en Å°, caractéristiques des enchaînements macrocycliques

	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>
P1 - P1A	6,74	6,78	6,30
P1 - P1B	7,02	7,12	6,89
P1A - P1B	7,77	7,80	9,16
P1 - Y	8,61	7,25	5,53
P1A - X2	7,32	8,27	9,77
P1B - X1	8,29	8,72	9,49

TABLEAU V Distances, en Å°, caractéristiques des enchaînements macrocycliques

	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>
P1 - P1A	6,43	6,33	9,40
P1 - P1B	8,11	9,06	6,32
P1 - P1C	8,49	9,56	5,49
P1A - P1B	7,93	9,56	5,49
P1A - P1C	12,49	12,49	13,25
P1B - P1C	6,77	6,33	9,40
P1 - X2	4,21	7,98	9,46
P1 - Y1	10,22	9,99	5,13
P1A - Y1	11,92	9,99	9,08
P1A - X1	8,68	9,00	11,15
P1B - X1	5,50	7,98	9,46
P1B - Y2	10,30	9,99	5,13
P1C - Y2	12,47	9,99	9,08
P1C - X2	8,33	9,00	11,15
X1 - X2	5,24	8,08	10,36
Y1 - Y2	12,51	8,69	6,50

b - Si l'on projette sur un plan les quatre atomes de phosphore des macrocycles du type **III**, on trouve deux parallélogrammes réguliers pour **15** et **16** : $P1 - P1A = P1B - P1C$; $P1A - P1B = P1 - P1C$ et un parallélogramme irrégulier pour **14**. Le passage de **15** à **16** qui résulte du remplacement d'un atome de soufre par un groupe N-Ph a pour effet d'étirer le parallélogramme : l'écart entre les longueurs des côtés augmente passant de 3,23 Å à 3,91 Å et, corrélativement les longueurs des diagonales $P1 - P1B$ et $P1A - P1C$ sont plus contrastées : 9,06 et 12,49 Å pour **15**, 6,32 et 13,25 Å pour **16**. Il en est de même des distances $X1 - X2$ et $Y1 - Y2$ qui sont très proches dans **15** : 8,08 et 8,69 Å et sensible-

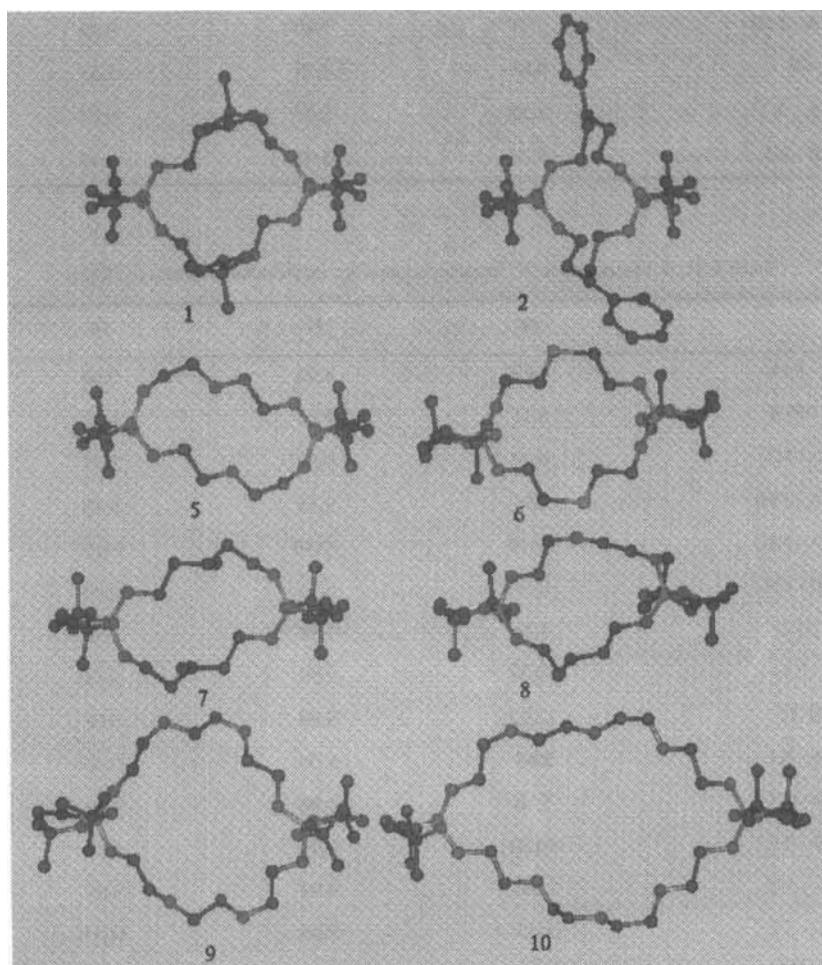


FIGURE 4 : Vue des macrocycles du type **I** avec le plan équatorial de la bipyramide trigonale confondu avec celui de la feuille. Rose = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Jaune = S

ment différentes dans **16** : 10,36 et 6,50 Å°. Nous retrouvons, une fois de plus, le phénomène de contraction du cycle dû à la présence du groupe N-Ph, déjà rencontré avec le macrocycle **2**. La régularité des enchaînements macrocycliques de **15** et **16** se traduit, entre autres, par la présence d'un plan de symétrie pour chacun des deux. Mais, comme on peut le voir au bas de la figure 6, ce plan de symétrie ne passe pas par les mêmes sites dans les deux macrocycles. Quant au macrocycle **14f**, il se distingue des deux autres par les faibles valeurs des distances P1 - X2 et P1B - X1 respectivement égales à 4,21 et 5,50 Å° comparées à 7,98 dans **15** et 9,46 Å° dans **16**. Cela traduit le fait que l'enchaînement macrocy-

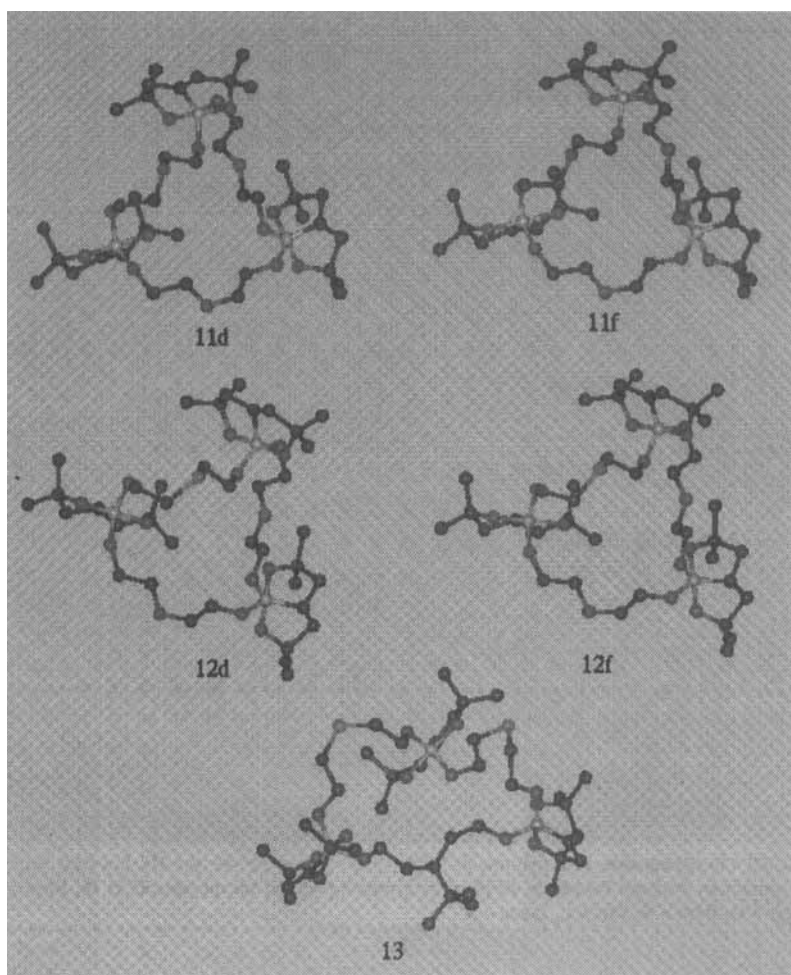


FIGURE 5 Representation sous la forme de "ball and sticks" des macrocycles du type II. Rose = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Jaune = S

clique à 32 chaînons de **14** est composé de 3 plages formant une sorte de U^* disposition qui rapproche P1 et P1B respectivement de X2 et X1 qui sont au sommet des deux plages latérales. Cela explique également le grand contraste entre les valeurs des distances X1 - X2 et Y1 - Y2 de **14**, respectivement égales à 5,24 et 12,51 Å°, alors qu'elles sont pratiquement égales dans **15** (8,08 et 8,69 Å°) et un peu moins contrastées, mais dans l'autre sens, dans **16** (10,36 et 6,50 Å°).

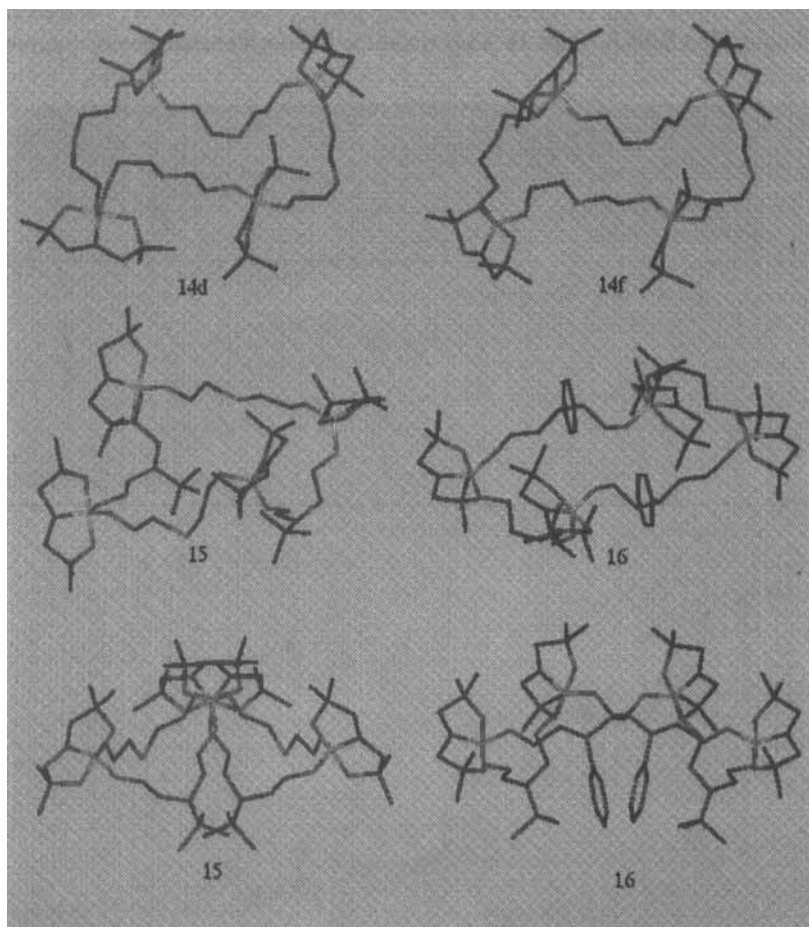


FIGURE 6 Représentation, sous la forme de "sticks", des macrocycles du type III. Les deux vues du bas mettent en évidence l'existence de plans de symétrie pour les macrocycles **15** et **16**. Rose = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Jaune = S

* Cette disposition n'est, évidemment, pas visible sur la figure 6 qui est en deux dimensions mais parfaitement claire en vision stéréoscopique.

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons utilisé le programme Biosym. V95 basé sur le champ de forces ESFF et comprenant les deux modules Insight II et Discover 3, pour la modélisation des macrocycles bis, tris et tétrakis(bicyclopophosphoriques) des types **I**, **II** et **III** que nous avons précédemment décrits.

Pour les premiers, la fiabilité du calcul a été établie en comparant les structures calculées des macrocycles **1** et **2** à celles obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X, comparaison qui conduit à une superposition quasi-parfaite. Pour les deux autres, nous avons pris suffisamment de précautions pour nous assurer que la structure calculée correspond à l'énergie la plus faible. Aussi nous pensons que les molécules représentées dans les figures 3, 4, 5 et 6 fournissent des images assez fidèles de la réalité²².

References

- [1] M. Ciechanowicz-Rutkowska, K. Kiec-Konowics, S.T. Howard, H. Lieberman, A.B. Hursthouse, *Acta. Cryst.* **B50**, 86 (1994).
- [2] D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, M. Sanchez, R. Wolf, *P, S and Si*, **75**, 71 (1993).
- [3] M.R. Mazières, D. Houalla, M.C. Monje, M. Sanchez, *P, S and Si*, **83**, 157 (1993).
- [4] D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, R. Wolf, J. Jaud, *Heteroatom. Chem.* **5**(2), 175 (1994).
- [5] D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta, M.R. Mazières, *P, S and Si*, **103**, 199 (1995).
- [6] D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta, R. Wolf, *P, S and Si*, **88**, 83 (1994).
- [7] D. Houalla, L. Moureau, *P, S and Si*, **114**, 51 (1996).
- [8] A. Chandrasekaran, R.O. Day, R.R. Holmes, *P, S and Si*, (1997) (sous presse).
- [9] R.R. Holmes, J.A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3318 (1977).
- [10] C.D. Montgomery, *J. Chem. Educ.*, **71**(10), 885 (1994).
- [11] R. Sarma, F. Ramirez, B. McKeever, J.F. Marecek, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(2), 581 (1976).
- [12] (a) P.F. Meunier, J.A. Deiters, R.R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **15**(10), 2572 (1976). (b) P.F. Meunier, R.O. Day, J.R. Devillers, R.R. Holmes, *ibid.* **17**(11), 3270 (1978).
- [13] M.G. Newton, J.E. Collier, R. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6888 (1974).
- [14] R.R. Holmes, J.A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3318 (1977).
- [15] L'atome d'hydrogène lié à P n'ayant pas été localisé dans ce composé, le calcul a été effectué en prenant pour la longueur de la liaison P-H et pour les angles équatoriaux et apicaux comprenant cet hydrogène, les valeurs trouvées dans des composés comparables où l'atome d'hydrogène H-P a été correctement localisé^{16,12a}.
- [16] A. Murillo, L.M. Chiquete, P.J. Nathan, R. Contreras, *P, S and Si*, **53**(1-4), 87 (1990).
- [17] J.A. Deiters, J.C. Gallucci, T.E. Clark, R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5461 (1977).
- [18] (a) N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller, D.H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8005 (1973). (b) D.H. Wertz, N.L. Allinger, *Tetrahedron*, **30**, 1579 (1974).
- [19] Macromodel Version 3.5 a F. Mohamadi, N.G.J. Richards, W.C. Guida, R. Liskamp, C. Caulfield, G. Chang, T. Hendrickson, W.C. Still, *J. Comput. Chem.* **11**, 440 (1990).
- [20] Biosym/MSI 9685 Scranton Road San Diego, CA 92121-3752 U.S.A.
- [21] Y. Huang, A.E. Sopchik, A.M. Arif, W.G. Bentrude, *Heteroatom Chem.*, **4** (2/3), 271 (1993).
- [22] Les données des calculs de modélisation des composés présentés dans ce travail sont disponibles, sous la forme de fichiers pdb, au Service Informatique Chimie du Groupe Régional de Mesures Physiques de Midi-Pyrénées - Université Paul Sabatier. 31062 Toulouse Cedex 4 FRANCE