

This article was downloaded by:

On: 30 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>

ETUDES CONFORMATIONELLES DE COMPOSES CYCLIQUES DU PHOSPHORE. XV. Sur des Differences de Rotation Interne Autour de la Liaison P-O dans les Composes de Phosphore Tri- et Tetracoordines

Rausa P. Arshinova^a

^a Institut de Recherches Chimiques A. M. Butlerov, Université Oulianov-Lénine, Kazan, URSS

To cite this Article Arshinova, Rausa P.(1978) 'ETUDES CONFORMATIONELLES DE COMPOSES CYCLIQUES DU PHOSPHORE. XV. Sur des Differences de Rotation Interne Autour de la Liaison P-O dans les Composes de Phosphore Tri- et Tetracoordines', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 5: 2, 131 — 139

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069878

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069878>

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.

ETUDES CONFORMATIONNELLES DE COMPOSES CYCLIQUES DU PHOSPHORE. XV. Sur des Differences de Rotation Interne Autour de la Liaison P—O dans les Composes de Phosphore Tri- et Tetracoordines

RAUSA P. ARSHINOVA

*Institut de Recherches Chimiques A. M. Butlerov, Université Oulianov-Lénine, rue de Lénine, 18,
Kazan, URSS 420 008*

Received February 27, 1978

The data on conformational analysis of phosphorus containing compounds having the P—O bond observed by various physical methods were generalized in present paper. The calculation of the conformational energies of 2-methoxy- and 2-methoxy-2-thiano-1,3,2-dioxaphosphorinanes (X and XLI) has been carried out by means of CNDO/2 method. The difference of conformational behaviour of systems having the P—O bond were determined to take place in phosphorus containing compounds with P^{III} and P^{IV} atoms.

Les données de l'étude conformationnelle des composés de phosphore à liaison P—O effectuée par différentes méthodes physico-chimique sont généralisées dans cet article. Le calcul de l'énergie conformationnelle de méthoxy-2-dioxaphosphorinanes-1,3,2 et de méthoxy-2-thio-2-dioxaphosphorinanes-1,3,2 (X et XLI) est réalisé par la méthode CNDO/2. On a révélé les différences de la rotation interne autour de la liaison P—O dans les composés de phosphore tri- et tétra-coordinés.

INTRODUCTION

La mise en évidence du caractère de la rotation interne autour de la liaison P—O (Alkoyle ou Aryle) constitue un des problèmes-clés de l'analyse conformationnelle des composés organophosphorés. L'orientation des substituants par rapport à cette liaison influence considérablement les propriétés des acides nucléiques—source de l'information génétique. L'étude conformationnelle des nucléotides se heurte pourtant à des difficultés dues à l'absence d'information satisfaisante concernant le potentiel de rotation des liaisons phosphore-ester.¹

RÉSULTAT ET DISCUSSION

Les résultats des études expérimentales et théoriques de la structure des différents esters neutres sont rassemblés dans le tableau 1.²⁻⁷² Les mono-anions des di-esters phosphates, dont l'analyse a été effectuée dans le travail,⁷³ constituent un groupe important de composés étudiés. Comme il résulte à la lecture des résultats indiqués au tableau 1, malgré de nombreuses recherches effectuées, les données de la littérature sont souvent contradictoires, cf. XIV,

XV, XXIII, XXIV, XLI et ne peuvent donc pas toujours servir de base pour élucider le comportement conformationnel de composés à liaison P—O. Pour cela il faut avant tout préciser les facteurs qui influencent la stabilisation de telle ou telle autre forme préférée.

D'après les calculs théoriques⁷³⁻⁷⁶ l'énergie conformationnelle des phosphates est en relation étroite avec la grandeur des angles de valence autour de l'atome de phosphore. En effet, comme il apparaît dans le tableau 1, le groupe alcoxy dans les alcoxy-2-oxo-2-dioxaphosphorinanes-1,3,2(DOPh-1,3,2), les dioxaphospholanes-1,3,2 et les dioxaphospholènes-1,3,2 correspondants est orienté d'une manière variée: il occupe une position gauche (G) dans les cycles à six chaînons et une position cis (C) ou trans (T)-dans les cycles à cinq chaînons (Figure 1). Etant donnés ces observations examinons les composés où l'atome de phosphore se caractérise par les angles de valence "normaux", propre à la plupart des phosphites et phosphates à chaîne ouverte, privés d'empêchements stériques. On peut citer aussi des systèmes cycliques à six chaînons sans contrainte angulaire.

Il faudrait également distinguer les mono-, des di- et triesters. Dans les composés à deux ou trois axes

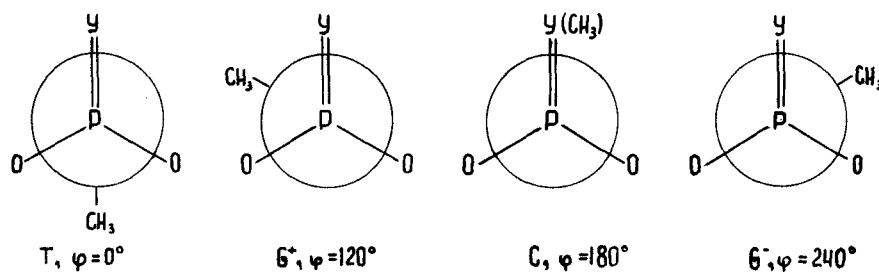


FIGURE 1 La rotation interne autour de la liaison P—O(Me).

géminaux de rotation interne on se heurte à des problèmes supplémentaires associés à l'influence réciproque et l'interdépendance des rotations internes. Pour commencer il faut donc examiner des systèmes où la rotation a lieu seulement autour d'une

unique liaison phosphore-ester (I, II, XIV, XXI). Dans les composés cycliques X—XIII et XLVI—LX les liaisons intracycliques P—O sont fixées par le cycle, c'est pourquoi en cas d'une faible interaction entre les groupes de rotation les régularités trouvées

TABLEAU I
Conformations privilégiées des composés à liaison P—O (alkoyl ou aryle)

N	Composé	Conformation ^a	Méthode d'étude ^b	Bibliographie
I	2	3	4	5
I	F ₂ P—OMe	C	SM	2
		G	CNDO/2	3
II	Cl ₂ P—OMe	Cs	IR, SR	4
		C	IR, MD	5
		G	DE	6
		"cisoidale"	CNDO/2, HE	7
III	PhP(OSiMe ₃) ₂	GG	MD, IR	8
IV	P(OMe) ₃	2 conformère	IR	9
		2 conformère	DE, MD	10
V	P(OEt) ₃	C ₃ ou eq	DE	11
VI	P(OCH=CH ₂) ₃	eq	DE	11
VII	P(OAlk) ₃	^a	MD, CK	12
		—	IR	13, 14
VIII	(Me ₃ SiO)P(OEt) ₂	GGG	MD, IR	8
IX	P(OSiMe ₃) ₃	GGG	MD, IR	8
X	alcoxy-2-DOPh-1,3,2	a, G	MD	15
		2 conformère	IR	16
		1 conformère	IR, SR	17
XI	phénoxy-2-DOPh-1,3,2	a, C	MD	15
		C	MD, CK, IR	18
XII	diphényl-4,5-méthoxy-2-dioxaphospholane-1,3,2	a, G	x-ray	19
XIII	pyrocatecholphénylphosphites	a, G	MD, CK	20
XIV	Cl ₂ (O)P—OMe	eq	IR	21
		T = G	IR, MD	22
		94,3° = 159,2°	DE	23
		G = T	IR, MD	24
		G = T	DE	25
		C = T	IR, SR	21
		G ⁺ = G ⁻	IR	26
XVI	Cl ₂ (O)P—OPh	T = G	IR	27
XVII	MeF(O)P—OMe	~T(15°)	DE	28
XVIII	Me ₂ (O)P—OMe	C = G	IR, MD	29
		1 conformère	IR	30
XIX	Et ₂ (Se)P—OMe	G = T	IR, SR	31
XX	Ph(Me)(O)P—OMe	G	IR, MD	32

N	Composé	Conformation ^a	Méthode d'étude ^b	Bibliographie
1	2	3	4	5
XXI	Ph ₂ (S,Se)P-OMe	<i>G</i> <i>G</i>	x-ray IR, SR	33 31
XXII	Cl(O)P(OMe) ₂	$CG^+ = G^+G^+$	IR, MD	34
XXIII	Cl(S)P(OMe) ₂	49° = 118° ^c	DE	35
XXIV	Me(O)P(OMe) ₂	$CG = G^+G^-$	IR, MD	34
XXV	Me(Se)P(OMe) ₂	$GG = GT$	IR, SR	31
XXVI	Ar(O)P(OMe) ₂	$G^+G^+ = G^+G^-$	IR, MD	36
XXVII	Me(O)P(OPh) ₂	<i>GG</i>	IR, MD, RMN	37
XXVIII	Ph(O, S, Se)P(OSiMe ₃) ₂	<i>GG</i>	IR, Md	8
XXIX	H(O)P(OR) ₂	"cisoidale"	IR, MD	38, 39
XXX	H(O)P(OPh) ₂	<i>C</i> ₂	x-ray	40
XXXI	H(O)P(OC ₆ H ₄ Cl-p) ₂	<i>C</i> ₂	x-ray	41
XXXII	(R ₂ C=CR ₂)(O)P(OMe) ₂	<i>CT</i>	RMN, CNDO/2	42
XXXIII	H ₃ PO ₄	<i>GGC</i>	SCF LCAO MO	43, 44
XXXIV	OP(OMe) ₃	<i>CCG</i> <i>TTG</i> 27,3° = 118,8° ^c 2 conformère	MD, IR MD, IR DE IR	45 46 47 48, 49
XXXV	OP(Ot-Bu) ₃	<i>GGG</i> $CCC = CCT$	MD, IR MD	50 51
XXXVI	OP(O-C ₅ H ₁₁) ₃	—	RMN	52
XXXVII	OP(OC ₂ H ₄ Cl) ₃	—	RMN	52
XXXVIII	OP(OR) ₃	^d	MD, CK	12
XXXIX	(Me ₃ SiO)(OS)P(OEt) ₂	<i>GGC</i>	IR, MD	8
XL	(O, S, Se)P(OSiMe ₃) ₃	<i>CCC</i>	IR, MD	8
XLI	OP(OSiMe ₃) ₃	$CTG^+ = TG^-G^-$	IR, MD	50, 53
XLII	OP(OSiEt ₃) ₃	$CTC = CTG$	IR, MD	50, 53
XLIII	(PhO) ₂ (O)P-OR	$T = G$	RMN	54
XLIV	OP(OPh) ₃	<i>GGC</i>	x-ray	55
XLV	OP(OC ₆ H ₄ NO ₂ -p) ₃	<i>GGT</i>	x-ray	56
XLVI	méthoxy-3-oxo(thio)-3-thiaphosphetane-1,3	<i>a, G</i>	MD, CK	57
XLVII	phénoxy-3-oxo(thio)-3-thiaphosphetane-1,3	<i>a, G</i>	MD	58
XLVIII	alkoxy-1-oxo-1-phospholène-3	$T = G$	MD	59
XLIX	ethoxy-1-oxo-1-phospholène-3	<i>C</i>	IR, MD	60
L	méthoxy-2-oxo-2-diméthyl-4,5-dioxaphosphol-1,3,2-ene	<i>T</i>	x-ray	61
LI	méthylpinacolphosphate	<i>C</i>	x-ray	62
LII	méthylethylenephosphate	<i>T</i>	x-ray	63
LIII	pyrocatecholphosphate		x-ray	64
LIV	méthoxy-2-oxo-2-diphényl-4,5-dioxaphospholane-1,3,2	$a, T = G$	x-ray	19
LV	Cis-dioxo-2,4-diméthoxy-2,5-acetyl-5-dihydro-2,2-dioxaphospholane-1,3,2	<i>C</i>	x-ray	65
LXI	méthoxy-2-oxo(thio 2-méthyl-4-DOPh-1,3,2 cis(a) trans(b))	<i>a, G</i> $e, G = T$	MD, CK, SR IR	66
LXII	méthoxy-2-séno-2-DOPh-1,3,2	<i>a, G</i>	x-ray	67
LXIII	phénoxy-2-oxo(thio)-2-DOPh-1,3,2	<i>a, G</i>	MD, CK	68-70
LIX	alkoxy(phénoxy)-2-oxo(thio)-2-alkyl-(phényl)-3-oxaphosphorinane-1,2	$aG = e$	MD, CK	71
LX	alkoxy(phénoxy)-2-oxo(thio)-2-alkyl-(phényl)-3-oxaazaphosphorinane-1,3,2	<i>a, G</i>	MD	72

^a Conformation: *C*—cis, *T*—trans, *G*—gauche (l'origine $\varphi = 0^\circ$ correspondant à la forme *T* avec la disposition trans d'alkyl (ou d'aryl) par rapport P=Y (figure 1), *C*₃, *C*_s—symétrie *C*₃, *C*_s, = ou eq—équilibre conformationnel, *a*—axiale, *e*—équatoriale.

^b Méthodes d'étude: spectroscopie micro-ondes-SM, spectroscopie Raman-SR, moment dipolaire—MD, constante de Kerr—CK, diffraction électronique—DE, diffraction des rayons X—x-ray.

^c Les valeurs de l'angle dièdre φ dans chaque conformation.

^d Les mesures des constantes de Kerr ont été effectuées dans le benzène qui donne des complexes, en conséquence les résultats¹² ne sont pas correctes.

pour les potentiels de rotation des liaisons exocycliques seront valables pour les systèmes acycliques à axe unique de rotation.

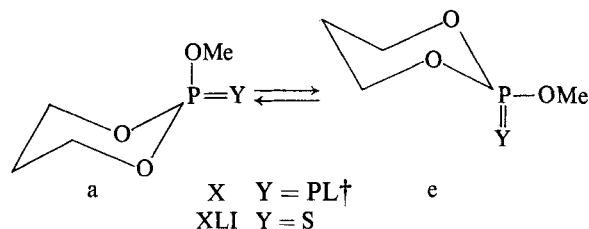
En examinant de ce point de vue les données du tableau 1 on peut voir la différence essentielle entre les propriétés conformationnelles des systèmes à liaison P—O en fonction de l'état d'hybridation de l'atome de phosphore. Les dérivés trivalents (I—XIII) se caractérisent par la stabilisation d'une structure stérique à disposition des liaisons dites "cisoidales" où l'angle dièdre varie entre 120 et 240° (Figure 1).

Un cas plus délicat est constitué par les dérivés du phosphore tétracoordiné (P^{IV}), car il existe une tendance nette à l'équilibre des rotamères ce qui complique sensiblement le problème d'étude conformationnelle et explique donc les contradictions des données obtenues pour plusieurs types de composés (XV, ^{21, 25, 26} XVIII, ^{29, 30} XXXIV, ^{12, 45–52} XLI^{8, 50, 53}). Il faut noter également que l'équilibre des formes G et C, mise en évidence dans les articles^{29, 34, 45} est contesté par d'autres auteurs^{30, 46, 49} et apparemment est peu probable, parce qu'un tel équilibre se réaliserait seulement en présence d'une barrière à la rotation dans des limites de variation de l'angle φ très restreintes: 120–180°. Si l'on ne tient pas compte des cas ambigus, en règle générale dans les composés de P^{IV} ce sont les formes G et T qui se voient stabilisées sauf pour quelques composés XXII, XXXI, XL, XLIV. Les composés cycliques thia-phosphorinanes-1,3 (XLVI, XLVII), DOPh-1,3,2 (LVI–LVIII), oxaphosphorinanes-1,2 (LIX) et oxazaphosphorinanes-1,3,2 (LX) à groupe P—OR exocyclique peuvent également être considérés comme dérivés des mono-esters, la préférence de la conformation G s'y manifestant clairement. La forme T à position axiale du groupe OR est impossible à cause des empêchements stériques (fortes interactions 1–3 diaxiales). Par contre la conformation équatoriale où la répulsion stérique avec les atomes du cycle est réduite contient l'isomère T dont la présence a été établie par les auteurs.^{66, 71}

Etant donné cette différence trouvée il était intéressant d'analyser théoriquement le caractère de la rotation autour de la liaison P—O. Le calcul non-empirique de l'anion HPO_4^{2-} faite par la méthode du champ self-consistent LCAO-MO permet de conclure que la rotation d'un groupe unique OH est pratiquement libre. Toutefois, le résultat obtenu n'est pas conforme aux données expérimentales concernant les mono-esters ce qui suggère la nécessité d'un choix plus adéquat des composés modèles. Lors du choix des composés modèles nous avons admis

comme critère de départ que leur structure devait être sûrement établie par un ensemble de méthodes physiques et que leurs conformations trouvées traduiraient sans équivoque l'état conformationnel des systèmes à liaison phosphore-ester. Les composés méthoxy-2-DOPh-1,3,2 (R = Me, X) et méthoxy-2-thiono-2-DOPh-1,3,2 (LXI) qui ont été étudiés par les méthodes chimiques et physiques (spectroscopie Raman, IR, RMN, moments dipolaires, effet Kerr),⁶⁶ peuvent être sans doute inscrits sur la liste de ces modèles.

L'analyse des dérivés à chaîne ouverte^{3, 7, 73} et du DOPh-1,3,2^{77–79} a été antérieurement effectuée par la méthode LCAO-MO en approximation de CNDO/2. Les données théoriques décèlent avec une bonne cohérence les formes stables et traduisent les tendances de variation de l'énergie de rotation. Nous avons fait le calcul avec la paramétrisation originale de Pople-Segal⁸⁰ à l'aide d'ordinateur IBM C II 10070 dans la base spd pour les valeurs fixées des angles de valence et des distances des liaisons, ces valeurs étant celles déterminées pour le cloro-2-DOPh-1,3,2⁸¹ et pour le phénoxy-2-oxo-2-DOPh-1,3,2.⁶⁸ Les conformations à position axiale (a) et équatoriale (e) du groupe méthoxy ont été soumises à l'examen.



Les résultats du calcul sont présentés sur les figures 2 et 3 pour les conformations axiale et équatoriale de X et sur les figures 4 et 5 pour les mêmes conformations de LXI. Il est aisé de voir que la stabilisation de la forme G à position axiale de la liaison P—OMe caractérise tous les systèmes étudiés. La stabilité relative des conformères privilégiés est pourtant différente. $E_G - E_C = -11,28$ kcal/mole pour LXI, alors que pour X la même différence en énergie vaut vers -1 kcal/mole. Cette différence persiste pour la position équatoriale du groupement méthoxylique: $\Delta E = -11$ kcal/mole et $-1,35$ kcal/mole, respectivement.

Une faible différence en énergie entre les conformations dont l'angle φ varie dans les limites de 120–180° dans X aboutit à l'apparition d'un minimum

† PL—paire électronique libre.

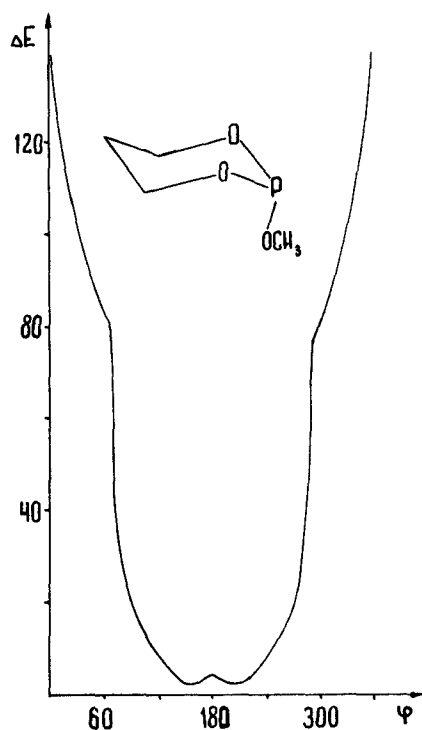


FIGURE 2 La courbe d'énergie potentielle de rotation interne autour de la liaison P-O(Me) axiale dans le composé X.

large sur la courbe d'énergie potentielle de rotation (Figure 3). Il est évident qu'en fonction de valeurs des paramètres énergétiques cet effet puisse assurer la stabilisation soit de la forme *G* (comme pour MeOPF₂ I²), soit de la forme *C* (phenoxy-2-DOPh-

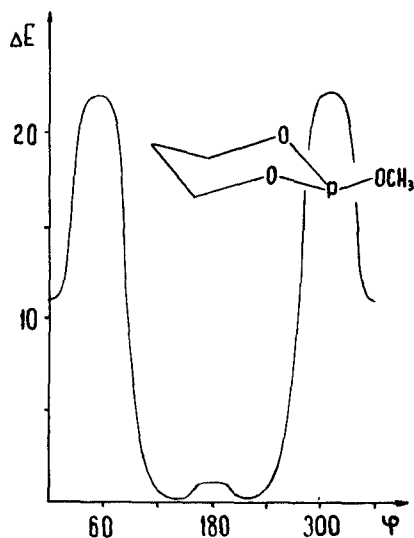


FIGURE 3 La courbe d'énergie potentielle de rotation interne autour de la liaison P-O(Me) équatoriale dans le composé X.

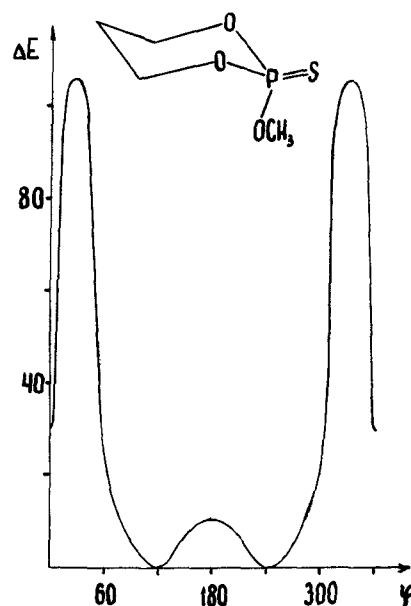


FIGURE 4 La courbe d'énergie potentielle de rotation interne autour de la liaison P-O(Me) axiale dans le composé XLI.

1,3,2 XI, dans lequel un noyau benzenique volumineux subit les interactions Van-d-Waals considérables en conformation *G*¹⁵). Il est possible que l'énergie conformationnelle pour les valeurs de ϕ indiquées cidessus ne dépende presque pas de l'angle de rotation, la molécule existant sous forme d'une série de conformations pour lesquelles ϕ est compris entre 120–240° (les formes "cisoidales"). C'est ainsi que les mesures physiques mettent en évidence une sorte de "forme efficace". Cette situation a été mise en évidence pour MeOPCl₂, II.^{6,7}

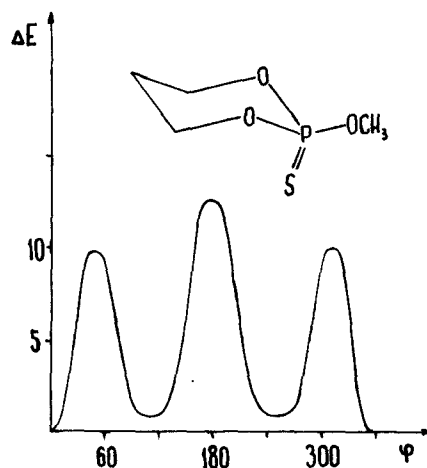


FIGURE 5 La courbe d'énergie potentielle de rotation interne autour la liaison P-O(Me) équatoriale dans le composé XLI.

La position du groupement MeO étant équatoriale dans XLI (Figure 5) l'analyse montre que l'équilibre conformationnel entre les formes *T* et *G* est favorisé: $\Delta E(G - T) = 0,84$ kcal/mole. Cette conclusion confirme les résultats expérimentaux: les mesures portant sur les moments dipolaires, l'effet Kerr des isomères méthyles en 4 de XLI indiquent que les isomères *cis* se caractérisent par un mélange des conformères *T* et *G*.⁶⁶

La forme *G* pour *X* ne correspond à pas l'effet gauche⁸³ d'après lequel l'orientation *T* serait la plus favorable. La grandeur de l'effet gauche évaluée dans notre cas par l'énergie de la liaison⁸⁴ P—O équatoriale exocyclique au cours de rotation du groupe méthyle au tableau 2. Selon ces chiffres parmi les trois conformations (*T*, *G* et *C*) la forme *T* est la plus favorable. Les indices de liaison d'après Wiberg $W_{P-O(Me)}$ qui correspondent aux idées classiques concernant l'ordre de liaison⁸² sont plus grands dans cette conformation.

Dans le composé XLI l'effet gauche favorise la stabilisation des conformations *T* et *G*. Effectivement l'énergie de la liaison P—O(Me) est minimale pour $\varphi = 0^\circ$, tandis que l'ordre de liaison P=S est maximum (Tableau 2).

Le calcul met donc en évidence une différence essentielle entre les formes de la courbe d'énergie potentielle de rotation autour de la liaison P—O dans les dérivés du phosphore tri- et tetracoordinés: les premières sont caractérisées par un minimum large correspondant aux conformations "cis-oïdales", la forme *G* étant faiblement préférentielle (Figure 3), tandis que la courbe de rotation de P^{IV}—O possède trois minimums pour les conformations *G*⁺, *G*[−] et *T*, ainsi qu'une barrière considérable correspondant à l'orientation *C* (Figure 5). Le calcul confirme l'hypothèse précitée concernant l'absence de la barrière à

la rotation entre les formes *G* et *C*. Il s'en suit l'impossibilité de la participation simultanée de ces deux formes dans l'équilibre conformationnel.

Compte tenu de tout ce qui précède on peut conclure que pour les monoesters le profil d'énergie potentielle à la rotation autour de la liaison P—O dépend de l'état d'hybridation de l'atome de phosphore.

Il n'y a aucune information concernant les dérivés de P^{III} dans les di-esters. Un groupe important de composés est constitué cependant par des dérivés cycliques tels que: X-2-DOPh-1,3,2 pour lesquels l'orientation axiale des substituants X: Cl, Ph, Alk, SR, OR est préférable à l'exception du groupe dialkylamine.⁸⁵

L'orientation *TT* se réalise dans la conformation (a), *G*⁺*G*[−] dans la conformation (e). L'étude des structures des mono-esters aboutit à une conclusion que la forme *G*⁺*G*[−] doit être stabilisée. Il est possible que le caractère spécifique de l'organisation structurale du cycle influence l'état conformationnel du DOPh-1,3,2. Suivant l'analyse théorique⁷⁸ les interactions des atomes qui ne sont pas chimiquement liés jouent le rôle prédominant dans la détermination de l'orientation du substituant X exocyclique ce qui explique donc les conformations différentes des systèmes cycliques et à chaîne ouverte.

La conformation (a)—X(X = Cl, H, OR, SR) à l'exception de X = NR₂, R, Ph⁸⁵ prédomine dans le DOPh-1,3,2 avec P^{IV}, c'est à dire—la structure *TT* est plus stable que *G*⁺*G*[−]. Cette corrélation des caractéristiques d'énergie conformationnelle n'est pas universelle (à comparer avec XXII, XXIX) mais elle est en bon accord avec la structure des XXIV—XXVII. On connaît bien les travaux théoriques portant sur l'analyse conformationnelle des diesters phosphoriques H₂PO₄^{−44} et (MeO)₂PO₂^{73,86,87}

TABLEAU II

L'énergie des liaisons P—O (ΔE) et les indices de Wiberg (W_{AB}) des composés et XLI en fonction de l'angle φ

Composé	Paramètre	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
X, e	W_{O-P}	1,268	1,282	1,290	1,293	1,295	1,292	1,288
	$W_{P-O(CH_3)}$	1,287	1,298	1,301	1,277	1,264	1,263	1,264
	ΔE_{P-O}	5,28	2,86	1,0	0	0,18	1,66	3,40
	$\Delta E_{P-O(CH_3)}$	4,17	1,05	0	6,66	11,33	11,96	11,42
	W_{O-P}	1,258	1,242	1,236	1,249	1,263	1,272	1,279
	$W_{P-O(CH_3)}$	1,274	1,275	1,269	1,251	1,253	1,268	1,274
	$W_{P=S}$	2,234	2,230	2,224	2,208	2,176	2,161	2,178
XLI, e	ΔE_{P-O}	5,61	11,37	15,42	9,77	3,87	−1,56	0
	$\Delta E_{P-O(CH_3)}$	0	0,78	4,65	5,10	0,68	0,35	1,78

dont la surface d'énergie dépend de deux angles de rotation (φ_1 et φ_2). La forme *TT* (on examine l'orientation réciproque de deux liaisons C—O; 5 et 7 kcal/mole, respectivement) correspond au maximum d'énergie d'après les données des.^{44,73,83} Les structures non équivalentes G^+G^- et G^+G^+ sont les plus favorables: la différence d'énergie entre les structures est de 0,2 kcal/mole⁴⁴ pour $H_2PO_4^-$, de 3 kcal/mole,^{86,87} de 2 kcal/mole⁷³ pour $(MeO)_2PO_2^-$, le minimum d'énergie correspondant à la conformation G^+G^+ avec $\varphi_1 = \varphi_2 = 75^\circ$ ⁸⁶ et 64° .⁷³ Les calculs indiquent la nécessité de la rotation concertée de deux groupes methoxy (dit "effet pentane").⁸⁸

L'étude de rotation dans les tri-esters necessitent l'usage de trois axes géminaux de rotation interne et présente les plus sérieuses difficultés. C'est là justement la cause de l'absence de conclusions définitives concernant les structures de IV–VII. Notons, en se basant sur les données d'analyse des conformations du DOPh-1,3,2 (X, XI), que la conformation *GTT* dans les cycles (substituant axial OR, OPh) est plus stable que $G^+G^+G^-$ ou $G^-G^+G^+$ (substituant e). Pour les composés de P^{IV} (LVI–LVIII) nous obtenons la série suivante: *GTT* est plus stable que $G^+G^+G^-$ et $G^-G^+G^-$ qui sont à leur tour plus stables que *TG* G^- . Toutefois, l'application de cette corrélation d'énergie aux dérivés à chaîne ouverte, comme nous l'avons montré ci-dessus, n'est pas toujours possible. L'analyse de l'énergie des liaisons cycliques P—O en fonction de la conformation du groupe méthoxy exocyclique (Tableau 2, ΔE_{P-O}) montre que cette rotation s'avère sensible, aux liaisons P—O voisines: dans X c'est l'orientation avec $\varphi = 90-120^\circ$ qui est la plus favorable pour ces liaisons, et dans XLI c'est l'orientation avec $\varphi = 150-180^\circ$. L'interaction des groupes en rotation dans le dérivé de P^{IV} est particulièrement forte, ΔE_{P-O} varie de 17 kcal/mole environ et favorise la stabilisation de l'orientation "cisoïdale" de la liaison exocyclique. L'analyse théorique des tri-esters a également été effectuée dans le cas de H_3PO_4 ^{43,44} et pour le triméthylphosphate $(MeO)_3PO$.⁷³ La conformation la plus stable de l'acide phosphorique d'après⁴³ est $G^+G^+G^+$ (les conformations $G^+G^+G^-$ et *TTT*, modèles des systèmes mono- et bicycliques, sont moins stables: de 6,1 et 21,9 kcal/mole respectivement). L'interdépendance des angles de valence OPO et de torsion se manifeste d'une façon nette dans le calcul des énergies des conformations du triméthylphosphate par la méthode CNDO/2.

Ainsi, l'état conformationnel des systèmes aux liaisons phosphore-esters est très compliqué et

dépend d'un grand nombre de paramètres. L'importance de l'effet gauche pour le pronostic des conformations n'est pas la prévision décisive et ne se justifie que dans le cas de quelques dérivés de P^{IV} . Une interdépendance se traduisant par le caractère non-adéquat du potentiel consinusoidal à symétrie de rotation triple caractéristique propre aux mono-esters a lieu dans les molécules à deux et trois axes géminaux de rotation interne.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur l'Académicien B. A. Arbuzov pour les fructueuses discussions que nous pu avoir avec lui sur ce travail. Nous remercions Monsieur J. F. Labarre de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (France), de nous avoir donné la possibilité de faire le calcul par la méthode CNDO/2.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. E. Kister and V. G. Dashevskii in *Itogi nauki i tekhniki. Ser. organicheskaya khimiya* **1**, 143 (1975).
2. E. G. Coddling, C. E. Jones and R. H. Schwendeman, *Inorg. Chem.* **13**, 178 (1974).
3. G. Robinet, J. F. Labarre and C. Leibovici, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 449 (1974).
4. J. R. Durig and J. S. Di Yorio, *J. Chem. Phys.* **48**, 4154 (1968).
5. O. A. Raevskii and F. G. Khalitov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **843** (1971).
6. V. A. Naumov, V. I. Zaripov and V. G. Dashevskii, *J. Struktural. Khim.* **12**, 158 (1971).
7. R. Arshinova, J. Faucher, M. Graffeuill and J. F. Labarre, *Acta Chim. Sci. Hungary (Budapest)* **90**, 207 (1976).
8. O. A. Varnavskaya-Samarina, E. A. Ishmaeva, G. V. Romanov, R. Ya. Nazmutdinov, A. B. Remizov and A. N. Pudovik, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* Sous press.
9. A. B. Remizov, C. A. Kaciuba, O. B. Sobanova, I. S. Pominov and V. Khalepp, *J. Obshch. Khim.* **47**, 226 (1977).
10. V. I. Zaripov, V. A. Naumov and L. A. Tuzova, *Dokl. Acad. Nauk. SSSR* **218**, 1132 (1974).
11. L. V. Vilkov, P. A. Akishin and G. E. Salova, *J. Struktural. Khim.* **6**, 355 (1965).
12. M. J. Aroney, L. H. L. Chia, R. J. W. Le Fevre and J. D. Saxby, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2948.
13. R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* **22**, 1315 (1966).
14. N. Fritzowsky, A. Lents and J. Goubeau, *Z. Anorg. und Allgem. Chem.* **B386**, 203 (1971).
15. B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova, S. G. Vul'fson and E. T. Mukmenev, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **2426** (1973).
16. A. B. Remizov and D. F. Fazliev, *J. Obshch. Khim.* **44**, 1209 (1974).
17. D. F. Fazliev, R. R. Shagidullin, N. A. Chadaeva, N. A. Makarova and E. T. Mukmenev, *J. Obshch. Khim.* **46**, 1832 (1976).
18. B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova, T. D. Sorokina, A. B. Remisov and G. E. Koroleva, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **2006** (1977).

19. M. G. Newton and B. S. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7790 (1974).
20. R. P. Arshinova, S. G. Vul'fson, E. T. Mukmenev, S. D. Ibragimova and B. A. Arbuzov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1241 (1976).
21. R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1499 (1967).
22. O. A. Raevskii, R. R. Shagidullin and L. E. Petrova, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1426 (1971).
23. H. Oberhammer, *J. Mol. Structure* **29**, 370 (1975).
24. R. R. Shagidullin, I. I. Vandukova and O. A. Raevskii, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1527 (1975).
25. Y. M. Bezzulov and V. A. Naumov, *J. Struct. Khimii* **17**, 98 (1976).
26. A. F. Vasil'ev, *J. Prikladnoi Spectroscopii* **5**, 524 (1966).
27. O. A. Raevskii and F. G. Khalitov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 2177 (1971).
28. W. Zeil, H. Kratz, J. Haase and H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.* **28**, 1717 (1973).
29. O. A. Raevskii, R. R. Shagidullin, I. D. Morozova, L. E. Petrova and F. G. Khalitov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1725 (1970).
30. A. B. Remizov, I. Ya. Kuramshin, A. V. Agapov and G. G. Butenko, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **208**, 1118 (1973).
31. I. I. Vandukova, R. R. Shagidullin and I. A. Nuretdinov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1390 (1976).
32. O. A. Raevskii, F. G. Khalitov and M. A. Pudovik, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 2595 (1971).
33. G. Lepicard, L. G. de Saint, A. Laurent and C. Perat, *Acta Crystallogr.* **B25**, 617 (1969).
34. O. A. Raevskii, F. G. Khalitov and T. A. Zyablikova, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 348 (1972).
35. H. Oberhammer, *J. Mol. Structure* **29**, 375 (1975).
36. O. A. Varnavskaya, E. A. Ishmaeva, F. M. Kharrasova, A. B. Remizov and A. N. Pudovik, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* Sous press.
37. L. A. Ashkinazi, P. M. Zavlin, V. M. Shek and B. I. Ionin, *J. Obshch. Khim.* 1876 (1970).
38. O. A. Raevskii, Yu. A. Donskaya, F. G. Khalitov, E. L. Vorkunova and Ya. A. Levin, *Phosphorus* **5**, 241 (1975).
39. O. A. Raevskii, Ya. A. Levin, E. I. Vorkunova, F. G. Khalitov and A. G. Abul'khanov, *Voprosi Stereokhimii* **5**, 60 (1976).
40. M. Callevi and Y. C. Speakman, *Acta Crystallogr.* **17**, 1097 (1964).
41. I. D. Dunitz and J. S. Kolett, *Acta Crystallogr.* **9**, 327 (1956).
42. E. M. Gaydou, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.* **70**, 1199 (1973).
43. J. M. Lehn and G. Wipff, *J. Chem. Soc.* 800 (1975).
44. D. M. Hayes, P. A. Kolleman and S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2150 (1977).
45. O. A. Raevskii, A. N. Vereshchagin and F. G. Khalitov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 353 (1973).
46. Yu. P. Egorov, V. I. Katolichenko, Yu. Ya. Borovikov, N. G. Feshchenko and V. Ya. Semenii, *Teor. i. exp. khim.* **8**, 76 (1972).
47. H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.* **28A**, 1140 (1973).
48. F. S. Mortimer, *Spectrochim. Acta* **9**, 270 (1957).
49. F. Herail, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.* **68**, 274 (1971).
50. O. A. Raevskii, A. N. Vereshchagin, Yu. A. Donskaya, A. G. Abul'hanov and Ya. A. Levin, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 2013 (1976).
51. Yu. V. Kolodyajinii, V. G. Tkachenko, A. P. Sadimenko, I. A. Kardanov and O. A. Osipov, *J. Obshch. Khim.* **45**, 749 (1975).
52. A. A. Bother-By and W. P. Trautwein, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2189 (1971).
53. Yu. V. Kolodyajinii, V. G. Derendyaeva, N. N. Capkova, I. A. Kardanov, I. A. Lapin and O. A. Osipov, *J. Obshch. Khim.* **47**, 1742 (1977).
54. B. Donaldson and L. D. Hall, *Canad. J. Chem.* **50**, 2111 (1972).
55. G. W. Svetich and C. N. Caughlan, *Acta Crystallogr.* **19**, 645 (1965).
56. M. Haque and C. N. Caughlan, *Acta Crystallogr.* **26**, 1528 (1970).
57. B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova, A. N. Vereshchagin and S. G. Vul'fson, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1964 (1973).
58. R. P. Arshinova, A. N. Vereshchagin and S. G. Vul'fson, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 2240 (1973).
59. B. A. Arbuzov, A. P. Anastas'eva, A. N. Vereshchagin, A. O. Vizel and A. P. Rakov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1729 (1968).
60. O. A. Raevskii, L. E. Petrova and F. G. Khalitov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1876 (1970).
61. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez, O. P. Madan and C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6503 (1957).
62. M. G. Newton, J. R. Cox, Jr. and J. A. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1503 (1966).
63. T. A. Steitz and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2488 (1965).
64. F. P. Boer, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1201 (1972).
65. G. Smith, C. N. Caughlan, F. Ramirez, S. L. Glaser and P. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2698 (1974).
66. B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova, Yu. M. Mareev, I. Kh. Shakirov and V. S. Vinogradova, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 665 (1974).
67. A. Grand, J. Martin and J. B. Robert, *Acta Crystallogr.* **B31**, 2523 (1975).
68. H. Geise, *Rec. trav. chim.* **86**, 362 (1967).
69. R. Wagner, W. Jensen and W. Wadsworth, *Cryst. Str. Commun.* **2**, 507 (1973).
70. A. Grand and J. B. Robert, *Acta Crystallogr.* **B31**, 2502 (1975).
71. R. P. Arshinova, T. D. Sorokina and B. A. Arbuzov, *Izv. Acad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* Sous press.
72. R. Arshinova, R. Kraemer and J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 281 (1977).
73. D. G. Gorenstein, D. Kar, B. A. Luxon and R. K. Momii, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1668 (1976).
74. D. Perakia, B. Pullman and A. Saran, *Compt. Rendu. Acad. Sci.* **D277**, 2257 (1973).
75. D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 898 (1975).
76. D. G. Gorenstein and D. Kar, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 672 (1977).
77. K. Faegri, T. Gramstad and K. Tjessen, *J. Mol. Structure* **32**, 37 (1976).
78. R. P. Arshinova, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, Sous press.
79. L. J. V. Griend, T. G. Verkade, J. F. M. Pennings and H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2459 (1977).
80. J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966).
81. V. A. Naumov and V. M. Zaripov, *J. Structurn. Khim.* **13**, 768 (1962).

82. N. P. Borisova and S. G. Semenov, *Vestnik Leningrad. Universiteta* 119 (1973).
83. S. Wolfe, Accounts. *Chem. Res.* **5**, 102 (1972).
84. R. M. Minyaev and V. I. Minkin, *Voprosi Stereokhimii* **4**, 3 (1974).
85. R. P. Arshinova in *Struktura i reakcionnaya sposobnost organicheskix soedinenii (Structure et reactivité des composés organique)*. Moskva, Nauka, 1978.
86. M. G. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 256 (1973).
87. D. Perakia, B. Pullman and A. Saran, *Biochim. Biophys. Acta* **340**, 299 (1974).
88. P. Flory *Statisticheskaya mekhanika cepnikh molekul, (Mecanique statistique des molecules en chaine)* Moskva, Mir, 1971.