

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>

MACROCYCLES et PODANTS PHOSPHORANIQUES: UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPLEXANTS DE CATIONS ALCALINS

Douraid Houalla^a; Loeticia Moureau^a

^a Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, U.R.A. 471, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Houalla, Douraid and Moureau, Loeticia(1996) 'MACROCYCLES et PODANTS PHOSPHORANIQUES: UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPLEXANTS DE CATIONS ALCALINS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 114: 1, 51 – 66

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608046410

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046410>

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.

MACROCYCLES et PODANTS PHOSPHORANIQUES: UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPLEXANTS DE CATIONS ALCALINS

DOURAID HOUALLA* et LOETICIA MOUREAU

*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, U.R.A. 471, Université Paul
 Sabatier, 31062 Toulouse Cedex, France*

(Received January 25, 1996; in final form February 27, 1996)

L'aptitude de sept macrocycles 1–7 et de trois podants 8–10 phosphoraniques à complexer les cations alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ est étudiée par RMN ^{13}C .

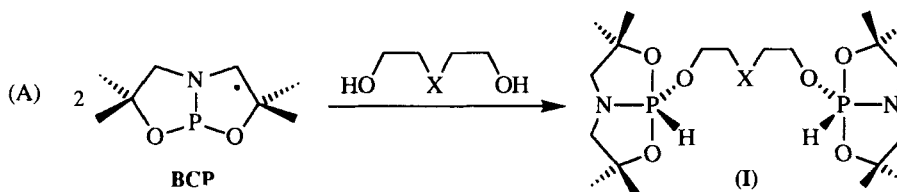
The complexing ability towards Li^+ , Na^+ and K^+ of seven macrocycles 1–7 and three podants 8–10 containing bicyclopophosphorane moieties is investigated by means of ^{13}C NMR.

Key words: Phosphoranes, macrocycles, complexation.

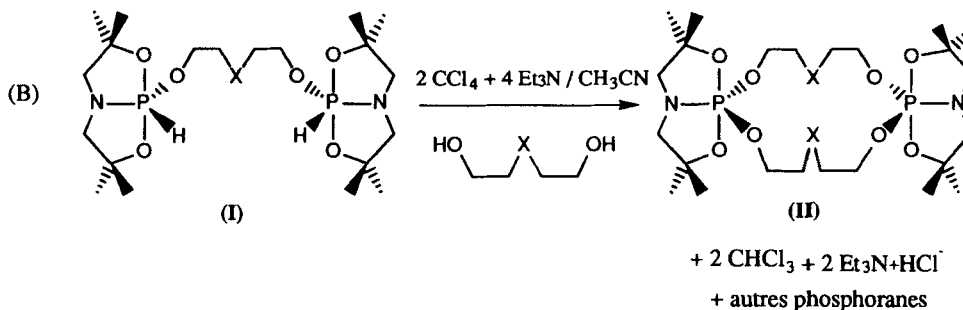
INTRODUCTION

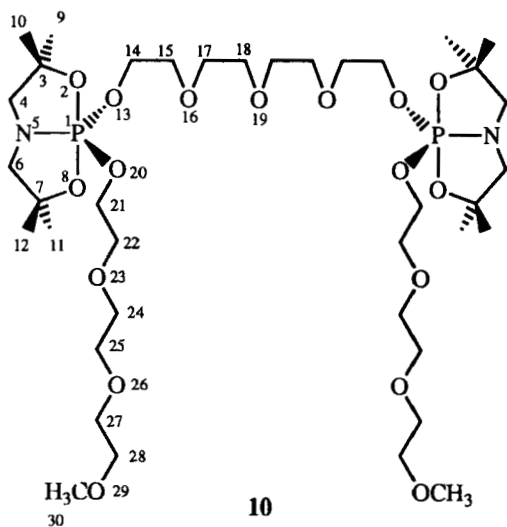
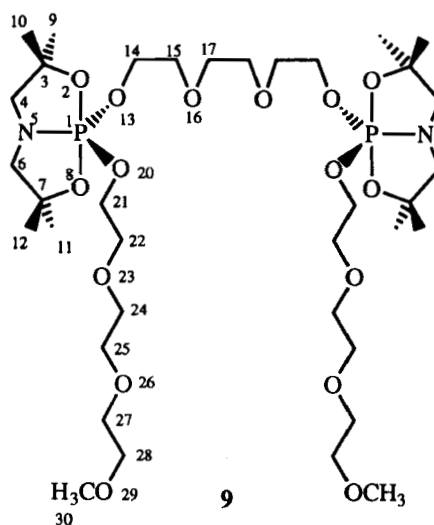
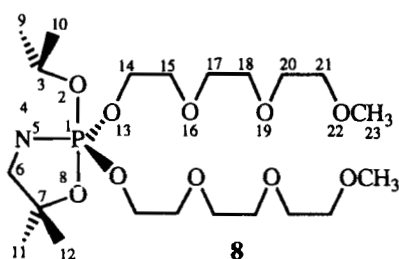
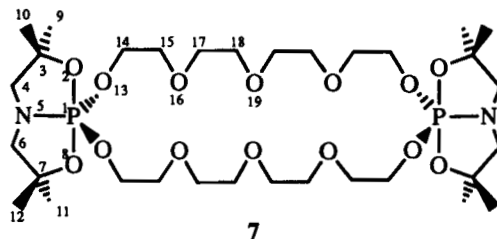
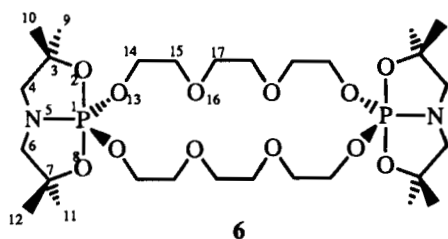
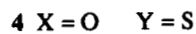
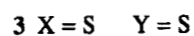
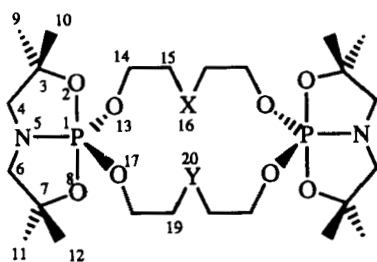
Nous avons décrit, en 1993, la synthèse des premiers macrocycles contenant des groupements bicyclopophosphoraniques du type (II).¹ Ceux-ci ont été obtenus par un schéma de synthèse comportant 2 étapes:

(i) préparation du précurseur bis(hydridobicyclopophosphorane) (I) par une réaction d'addition oxydante² d'un pentane-1,5-diol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ sur le "bicyclopophosphane"³ BCP (réaction (A)):



(ii) macrocyclisation par une réaction du type Atherton-Todd⁴ entre le même pentane-1,5-diol et le précurseur (I) (condensation symétrique) (réaction (B)):





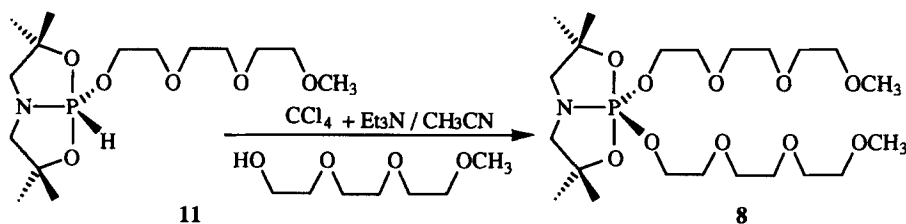
Durant les 2 années qui ont suivi cette publication nous avons développé l'étude de cette nouvelle réaction de macrocyclisation en prenant comme produits de départ le glycol,⁵ des pentane-1,5-diols différemment substitués en 3 ($X = O, S, N-R$)⁵⁻⁷ et des polyéthylèneglycols⁸ avec lesquels nous avons effectué des condensations symétriques et des condensations mixtes (le diol utilisé dans la réaction (B) est différent de celui utilisé dans la réaction (A)). L'identification des divers produits obtenus dans chacune de ces synthèses nous a permis de proposer un chemin réactionnel qui rend compte d'une façon cohérente du déroulement de cette réaction de macrocyclisation.

Nos recherches dans ce domaine se sont poursuivies par l'examen des propriétés complexantes de cette nouvelle classe de macrocycles phosphorés. Nous présentons dans cet article l'étude de la complexation des perchlorates de Li^+ , Na^+ et K^+ par les 7 macrocycles bis(bicyclophosphoraniques) **1-7** et les 3 podants bicyclophosphoraniques **8-10**. Ces derniers ont été spécialement préparés afin de comparer les propriétés complexantes de structures phosphoraniques cycliques et non cycliques ayant approximativement le même nombre de sites basiques.

1. Synthèse

Les macrocycles **1-7** ont déjà été décrits.^{7,8}

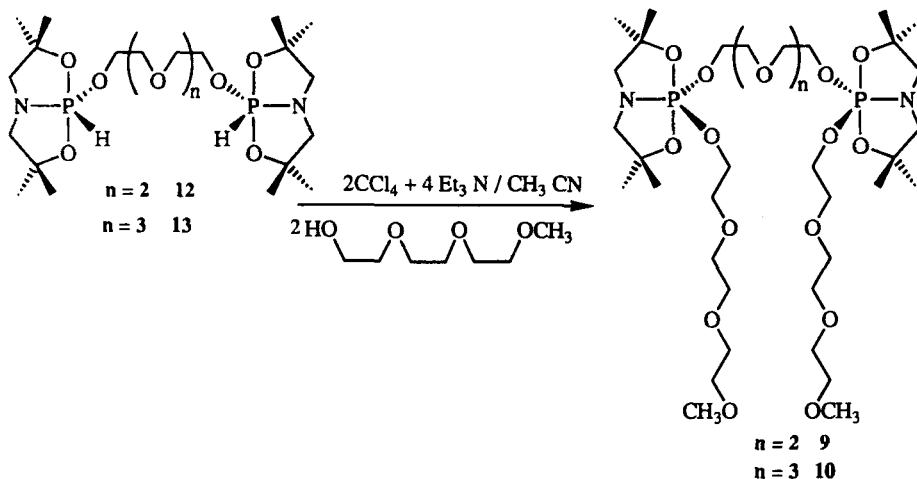
Le podant monobicyclophosphoranique **8** a été obtenu par une réaction du type Atherton-Todd entre l'éther méthylique du triéthylèneglycol $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_2-CH_2OCH_3$ et le précurseur hydridobicyclophosphorane **11** préalablement obtenu par addition oxydante sur le "bicyclophosphane" BCP:



Le spectre de RMN³¹P du mélange réactionnel final ne comporte qu'un seul signal dans le domaine de résonance des phosphoranes: $\delta^{31}\text{P} = -45,1$. Celui-ci est largement majoritaire par rapport aux signaux à $\delta = -11$ et $\delta = 20$ qu'on trouve habituellement dans les spectres des mélanges réactionnels obtenus au cours de ces réactions.^{4b} La purification chromatographique fournit une huile incolore dont l'analyse par RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire montre qu'il s'agit du produit recherché.

Les podants **9** et **10** ont été obtenus d'une façon similaire avec comme précurseurs les bis(hydridobicyclophosphoranes) **12** et **13** issus respectivement du triéthylèneglycol $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_2-CH_2OH$ et du tétraéthylèneglycol $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_3-CH_2OH$ précédemment obtenus au laboratoire.⁸ Comme pour le podant **8**, le spectre de RMN³¹P de chaque mélange réactionnel final comporte, dans le domaine de résonance des phosphoranes, un seul signal qui se trouve également à $\delta^{31}\text{P} = -45,1$ dans les deux cas. La purification de **9** et **10** se fait par

“filtration” sur alumine. Elle conduit à des huiles incolores qui ont été caractérisées par RMN et analyse élémentaire.



II. Complexation des Perchlorates de Li^+ , Na^+ et K^+

L'étude de la complexation des perchlorates de Li^+ , Na^+ et K^+ par les ligands 1–10 est la première étape de l'étude générale des propriétés complexantes de ces nouveaux macrocycles. Elle a été effectuée à l'aide de la RMN ^{13}C .

La méthode utilisée pour la détermination des constantes de stabilité des complexes formés est celle de Shapiro et Johnston.⁹ L'addition de quantités croissantes de sel **M** à une solution de concentration connue du ligand **L** induit des variations du déplacement chimique d'une partie ou de la totalité des sites magnétiques du ligand. A titre d'exemple, nous avons reproduit dans le Tableau I, les valeurs de $\Delta\delta = \delta_{\text{observé}} - \delta\text{L}_{\text{libre}}$ des différents noyaux de carbone du macrocycle **6** en fonction du rapport d'équivalence molaire ρ (ρ = nombre de moles de **M**/nombre de moles de **L**) lors de la complexation du perchlorate de potassium.

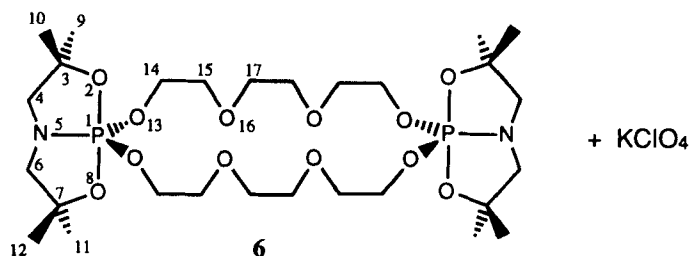
II-1. Résultats et Discussion. Le traitement mathématique de toutes les courbes $\Delta\delta = f(\rho)$ obtenues au cours de ces expériences a été réalisé à l'aide du programme RMN-STAB mis au point au laboratoire à partir de celui de Shapiro et Johnston.⁹ Nous avons ainsi déterminé, pour chaque réaction de complexation, le nombre, la nature et les constantes de stabilité des complexes formés. Toutes ces données sont rassemblées dans le Tableau II.

Les résultats de cette étude se présentent comme suit:

a) Les complexations de LiClO_4 et de NaClO_4 par le macrocycle à 16 chaînons **3** ainsi que celle de LiClO_4 par le macrocycle à 22 chaînons **6** conduisent au seul complexe du type **ML**. Compte tenu des très faibles valeurs de K_1 (Tableau II), le ligand **L** n'est jamais totalement consommé comme on peut le voir sur la Figure 1 qui représente les pourcentages de **L** et **ML** en fonction de ρ lors de la complexation de NaClO_4 par le macrocycle **3**. On y observe, en effet, que même pour $\rho = 4,5$ le taux de **ML** plafonne à 85%.

b) Dans les quatre complexations suivantes: macrocycle à 16 chaînons **2** +

TABLEAU I

Valeurs des $\Delta\delta$ des noyaux ^{13}C en fonction de ρ (Complexation de KClO_4 par 6)

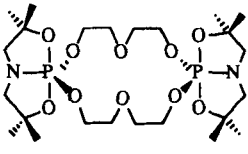
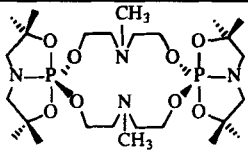
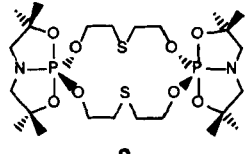
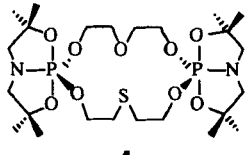
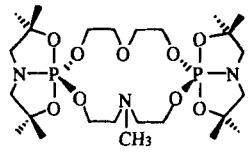
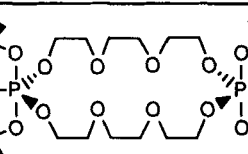
Dd	r	0,1845	0,4151	0,6457	0,8417	1,0261	1,3720	1,6949	2,2137	3,3667
C9,10		0,0318	0,0612	0,0891	0,0918	0,0958	0,0914	0,0912	0,0953	0,0986
11,12		-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4,6		0,0916	0,1857	0,2755	0,3357	0,2895	0,2943	0,2964	0,2943	0,2946
C14		0,0218	0,0411	0,0572	0,0674	0,0646	0,0651	0,0652	0,0644	0,0619
C15		0,1631	0,3300	0,4178	0,5144	0,5177	0,5219	0,5226	0,5187	0,5202
C17		0,3439	0,6878	1,0128	1,0712	1,0746	1,0784	1,0795	1,0789	1,0787
C3,7		0,3260	0,6466	0,8469	1,0065	1,0112	1,0114	1,0119	1,0140	1,0148

NaClO_4 , macrocycle à 22 chaînons **6** + KClO_4 , macrocycle à 28 chaînons **7** + KClO_4 , et podant bis(bicyclopophosphoranique) **9** + KClO_4 , le meilleur accord entre courbe théorique et courbe expérimentale est obtenu en introduisant, à côté de la constante K_1 correspondant à la formation du complexe du type **ML**, une autre constante K_2 , relative à la formation d'un complexe du type **ML2**. Toutefois comme le rapport K_2/K_1 est très faible (inférieur à 10^{-2}) (Tableau II), l'existence de ce deuxième type de complexe peut être négligée. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 2 qui représente les pourcentages des différentes espèces présentes lors de la complexation de KClO_4 par le macrocycle à 28 chaînons **7**, le complexe **ML2** n'est visible qu'en début de réaction où son taux ne dépasse pas 10% et finit par disparaître pour $\rho = 1$ valeur pour laquelle le taux de **ML** dépasse 95%.

c) La formation du complexe du type **ML2** seul n'est observée que dans 2 cas: macrocycle à 16 chaînons **1** + KClO_4 ; macrocycle à 16 chaînons **2** + LiClO_4 . Comme on le voit sur la Figure 3 qui traduit la complexation de KClO_4 par le macrocycle à 16 chaînons **1**, la diminution quasi-asymptotique de **L** est accompagnée par une augmentation comparable du taux de **ML2**. Celui-ci est majoritaire pour $\rho \geq 0,25$ et atteint 90% pour $\rho = 1$.

d) Le résultat le plus fréquemment rencontré dans cette étude est la formation concomitante des 2 complexes **ML** et **ML2** (Tableau II). La constante de stabilité K_2 de ce dernier n'est plus négligeable par rapport à K_1 . A titre d'exemple nous avons représenté dans la Figure 4 les pourcentages des différentes espèces présentes lors de la complexation de NaClO_4 par le macrocycle à 16 chaînons **1**. Nous observons que la diminution du taux de **L** est accompagnée d'une augmentation continue de celui de **ML** et d'une variation en forme de cloche du taux de **ML2**. Ce dernier est majoritaire jusqu'à des valeurs de ρ voisines de 0,5. Par la suite son taux diminue au profit de **ML** qui devient majoritaire à partir de $\rho = 1$.

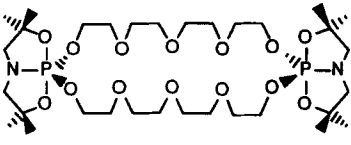
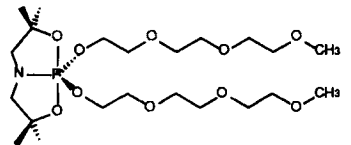
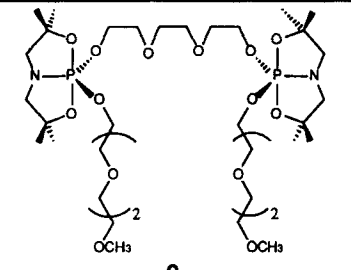
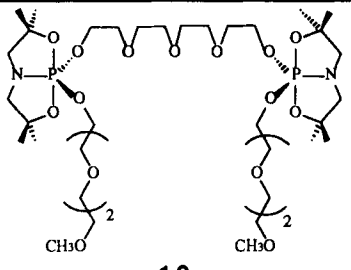
TABLEAU II
Constantes de stabilité des complexes ML, ML2 et M2L

	LiClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄
 1	K ₁ (ML) 410 K ₂ (ML2) 9	K ₁ (ML) 1205 K ₂ (ML2) 70	K ₂ (ML2) 1487
 2	K ₂ (ML2) 1700	K ₁ (ML) 493 K ₂ (ML2) 1	K ₁ (ML) 800 K ₂ (ML2) 55
 3	K ₁ (ML) 4	K ₁ (ML) 5	K ₁ (ML) 0
 4	K ₁ (ML) 56 K ₂ (ML2) 14	K ₁ (ML) 470 K ₂ (ML2) 50	K ₁ (ML) 16 K ₂ (ML2) 1
 5	K ₁ (ML) 70 K ₂ (ML2) 20	K ₁ (ML) 250 K ₂ (ML2) 65	K ₁ (ML) 100 K ₂ (ML2) 1
 6	K ₁ (ML) 5	K ₁ (ML) 910 K ₂ (ML2) 18	K ₁ (ML) 3810 K ₂ (ML2) 1

Onze complexations ont donné lieu à un comportement comparable. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau III où on trouve les pourcentages de ML et ML2 pour $\rho = 0,5$, $\rho = 1$ et en fin d'expérience ($\rho = 3,5$).

e) Le macrocycle à 28 chaînons 7 ainsi que les podants 9 et 10, qui possèdent un plus grand nombre de sites basiques que les autres ligands, ont un comportement particulier. En effet, lors de la complexation des perchlorates de lithium et de sodium par le premier et du perchlorate de sodium par les deux autres, nous avons mis en évidence la formation, à côté du complexe ML, d'un autre complexe, du type M2L

TABLEAU II (Suite)

 <p style="text-align: center;">7</p>	$K_1(\text{ML})$ 4 $K_2(\text{M2L})$ 987	$K(\text{ML})$ 112 $K_2(\text{M2L})$ 140	$K_1(\text{ML})$ 2163 $K_2(\text{ML2})$ 3
 <p style="text-align: center;">8</p>	$K_1(\text{ML})$ 9 $K_2(\text{ML2})$ 4	$K_1(\text{ML})$ 5 $K_2(\text{ML2})$ 1	$K_1(\text{ML})$ 176 $K_2(\text{ML2})$ 110
 <p style="text-align: center;">9</p>		$K_1(\text{ML})$ 200 $K_2(\text{M2L})$ 45	$K_1(\text{ML})$ 2092 $K_2(\text{ML2})$ 10
 <p style="text-align: center;">10</p>		$K_1(\text{ML})$ 67 $K_2(\text{M2L})$ 11	$K_1(\text{ML})$ 176 $K_2(\text{ML2})$ 9

cette fois. Des complexes binucléaires de ce type ont été décrits à plusieurs reprises dans la littérature^{10,11} mais il sont relativement plus rares que les précédents. L'examen des variations des taux de ces 2 complexes en fonction de ρ (Figures 5–8) montre que pour $\rho \geq 2,5$ le complexe **M2L** est soit présent seul (complexation de LiClO_4 par le macrocycle **7**) soit très largement majoritaire. Pour $\rho = 1$ les pourcentages relatifs dépendent des valeurs de K_2 (**M2L**) et K_1 (**ML**). Lors de la complexation de NaClO_4 par les podants **10** et **9**, qui conduisent à des valeurs de K_2 (respectivement 11 et 45) sensiblement inférieures à celles de K_1 (respectivement 67 et 200) le pourcentage de **ML** est supérieur à celui de **M2L** (Figures 6 et 7). Lors de la complexation de NaClO_4 par le macrocycle **7**, K_2 est légèrement supérieure à K_1 (140 contre 112) et l'on voit **M2L** devenir plus abondant que **ML** (Figure 8) alors que dans la complexation de LiClO_4 par le même macrocycle où K_2 est très largement supérieure à K_1 , (987 contre 4) on peut dire que **ML** est pratiquement inexistant même pour $\rho = 1$ (Figure 5). Le Tableau IV résume bien toutes ces données.

L'examen d'ensemble de ces résultats conduit aux remarques suivantes:

Les capacités de complexation des macrocycles étudiés sont très inégales. Certains,

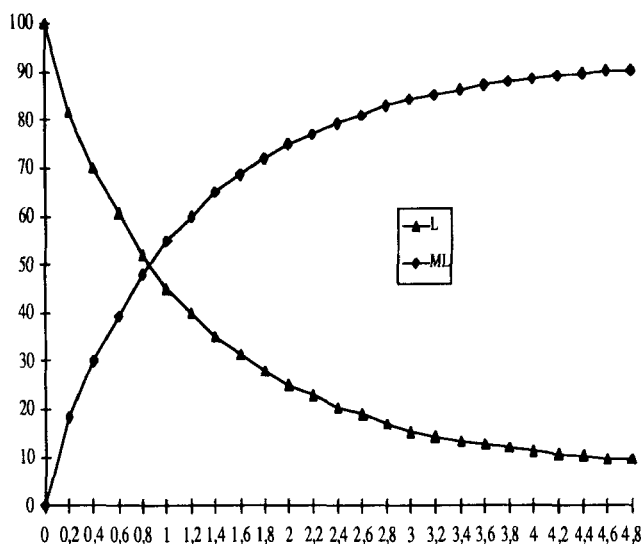


FIGURE 1 Pourcentages, en fonction de ρ , de L et ML lors de la complexation de NaClO_4 par le macrocycle 3.

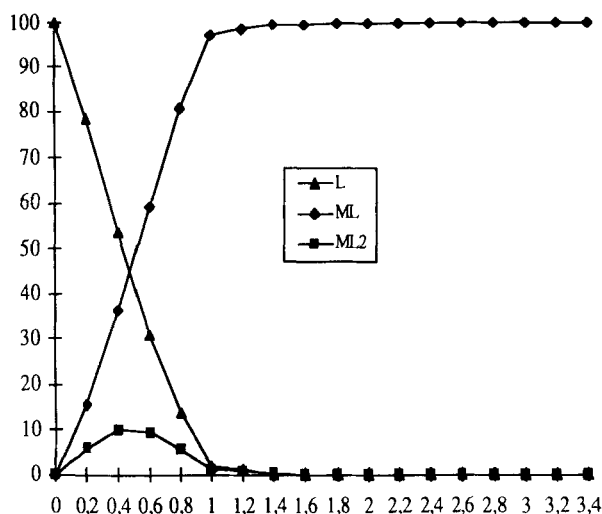


FIGURE 2 Pourcentages, en fonction de ρ , des espèces présentes lors de la complexation de KClO_4 par le macrocycle 7.

comme les macrocycles 4 et surtout 3 sont de mauvais complexants. Cela est probablement dû à la présence d'atomes de soufre dans l'enchaînement macrocyclique. Nous retrouvons avec ces composés un phénomène plusieurs fois observé, à savoir la diminution importante du pouvoir complexant des éthers-couronnes vis à vis des cations alcalins lors du remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre.¹² En revanche, il est toujours possible de trouver parmi les sept macrocycles examinés un complexant spécifique de l'un ou l'autre des cations Li^+ , Na^+ et K^+ . C'est ainsi que le macrocycle à 16 chaînons 2 est le mieux adapté à la complexation

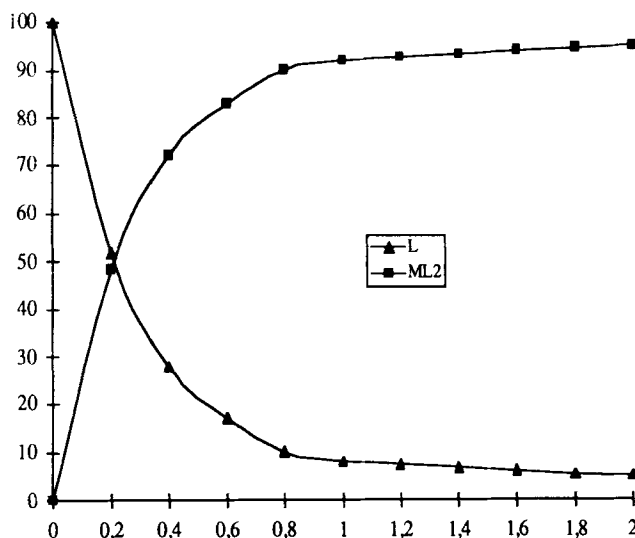


FIGURE 3 Pourcentages, en fonction de ρ , de L et ML2, lors de la complexation de KClO_4 par le macrocycle 1.

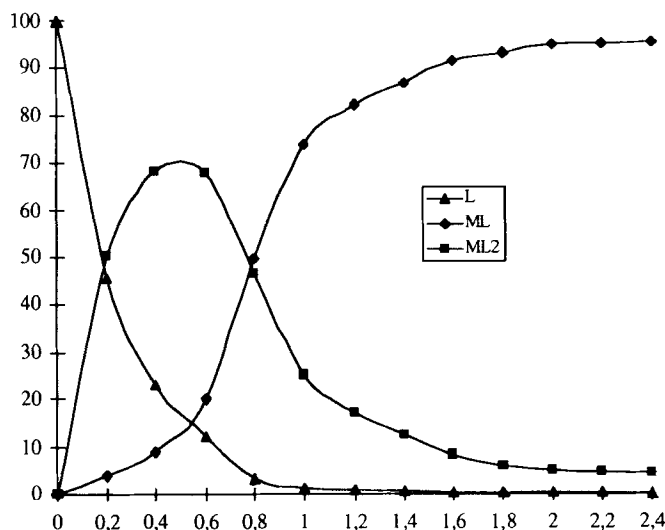
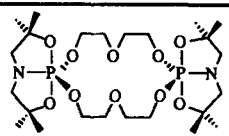
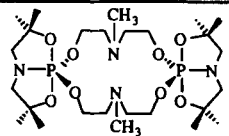
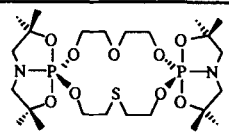
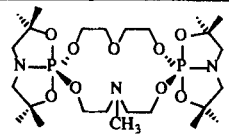
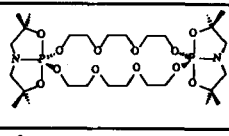
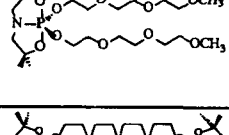
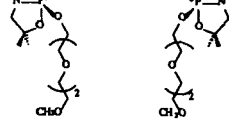


FIGURE 4 Pourcentages, en fonction de ρ , des espèces présentes lors de la complexation de NaClO_4 par le macrocycle 1.

de Li^+ , que le meilleur complexant de Na^+ est le macrocycle à 16 chaînons 1 alors que pour K^+ nous disposons de trois macrocycles, 1, 6 et 7 et d'un podant 9, qui peuvent être considérés comme de bons complexants de ce cation, le meilleur étant le macrocycle à 22 chaînons 6.

Traduites en termes de sélectivité, ces observations peuvent être représentées par les Figures 9 et 10. La première qui regroupe tous les macrocycles à 16 chaînons montre que les macrocycles 4 et 5, qui peuvent être considérés comme de faibles

TABLEAU III
Pourcentages de ML2 et ML en $f(\rho)$

		$\rho = 0,5$		$\rho = 1$		$\rho = 3,5$	
		% ML2	% ML	% ML2	% ML	% ML2	% ML
	LiClO ₄	45	28	19	76	2	98
	NaClO ₄	67	20	25	74	2	98
	KClO ₄	70	15	30	68	8	92
	LiClO ₄	42	33	24	64	8	92
	NaClO ₄	66	10	29	70	7	93
	LiClO ₄	47	21	28	67	8	91
	NaClO ₄	70	18	50	47	22	78
	NaClO ₄	51	30	21	76	2	98
	LiClO ₄	52	19	48	40	24	73
	KClO ₄	83	15	60	39	26	74
	KClO ₄	55	23	27	70	6	94

complexants, présentent une certaine sélectivité vis à vis de Na⁺. En revanche aucun pic de sélectivité n'est observé ni pour les autres macrocycles à 16 chaînons (Figure 9) ni pour les macrocycles polyéthérés à 22 et 28 chaînons **6** et **7** (Figure 10). Une appréciation définitive de la sélectivité de ces macrocycles ne peut, toutefois, être formulée que lorsque cette étude aura été étendue aux autres cations alcalins.

En l'absence de données cristallographiques, nous ne pouvons rien dire quant à la position du cation crypté par rapport à l'enchaînement macrocyclique. Aussi pren-

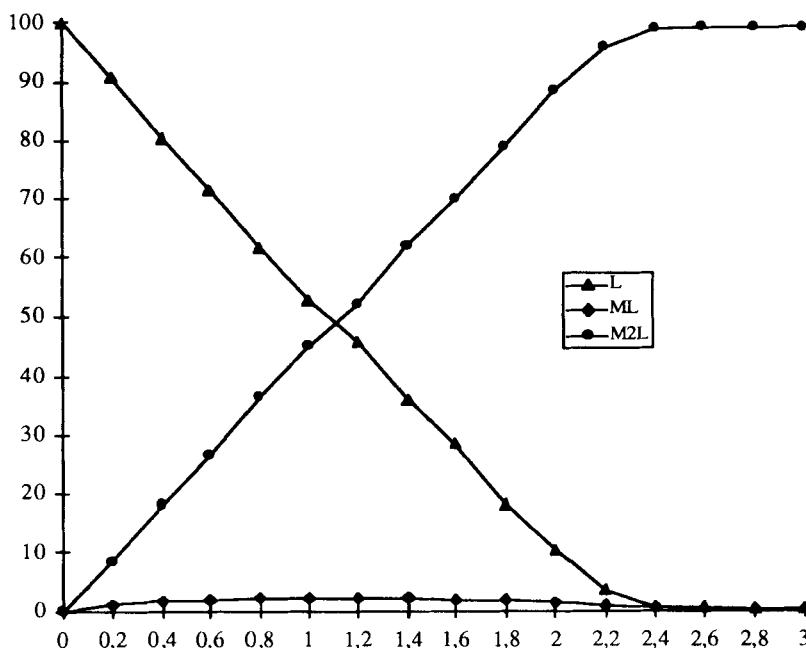


FIGURE 5 Pourcentages, en fonction de ρ , de L or M2L lors de la complexation de LiClO_4 par le macrocycle 7.

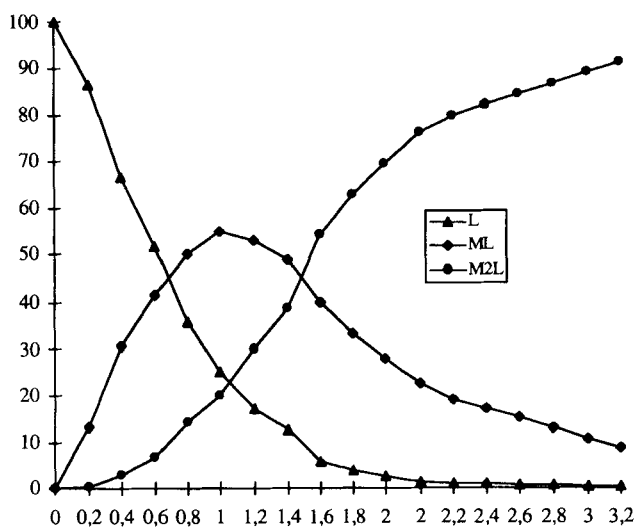


FIGURE 6 Pourcentages, en fonction de ρ , de L et M2L lors de la complexation de NaClO_4 par lepodant 10.

drons-nous en compte, pour la suite de notre discussion, tous les sites basiques présents dans ces molécules y compris les atomes d'oxygène C—O—P que nous assimilerons à des oxygènes ethers. C'est ainsi que le macrocycle à 22 chaînons **6** peut être crédité de 12 sites basiques et le podant monophosphoranique **8** de 10. Ils

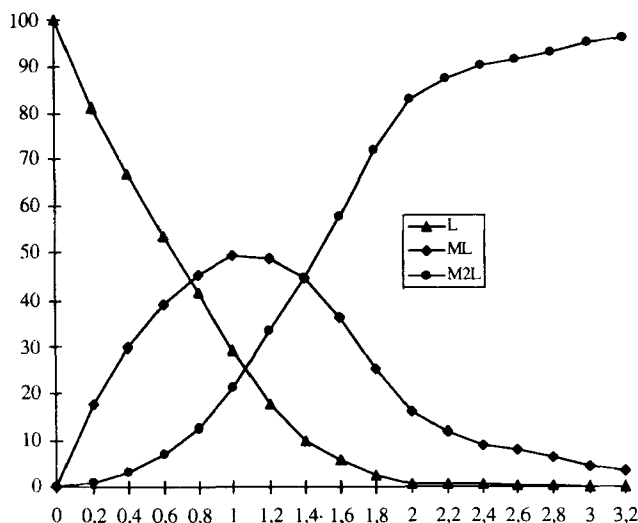


FIGURE 7 Pourcentages, en fonction de ρ , de L, ML et M2L lors de la complexation de NaClO_4 par le podant 9.

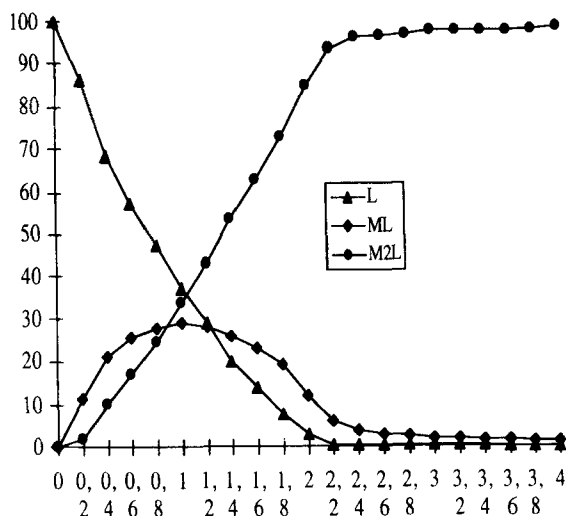
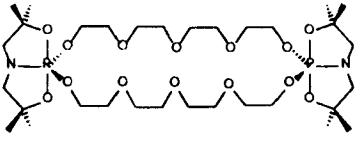
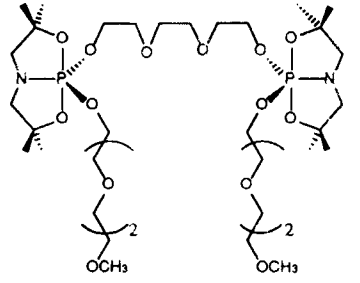
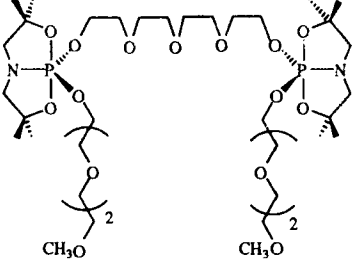


FIGURE 8 Pourcentages, en fonction de ρ , de L, ML et M2L lors de la complexation de NaClO_4 par le macrocycle 7.

sont tous les deux de mauvais complexants de Li^+ , mais le macrocycle 6 est nettement meilleur complexant de Na^+ et K^+ que le podant 8 (Tableau II). La comparaison du macrocycle à 28 chaînons 7 (14 oxygènes éther) au podant 9 (16 oxygènes éther) montre que ces deux ligands ont sensiblement les mêmes aptitudes à complexer Na^+ et K^+ mais qu'à la différence du premier, le second ne forme aucun complexe avec Li^+ . Toutefois quand on passe au podant 10 qui a un site basique de plus que 9, le pouvoir complexant vis à vis de Na^+ et K^+ diminue d'une façon importante. Ainsi il apparaît que d'une façon générale, les macrocycles bicyclopophosphoriques sont

TABLEAU IV
Pourcentages de **ML** et **M2L** en fonction de ρ

		$\rho = 1$		$\rho = 3$	
		% ML	% M2L	% ML	% M2L
	LiClO_4	2	52	0	100
	NaClO_4	30	40	1	99
	NaClO_4	50	30	3	97
	NaClO_4	53	25	8	92

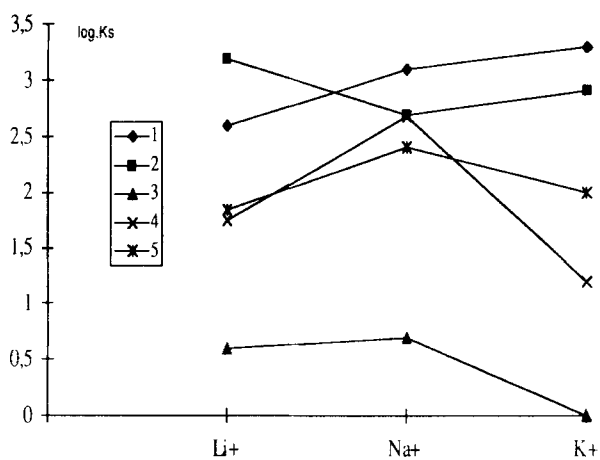


FIGURE 9 Sélectivité des macrocycles 1, 2, 3, 4 et 5 vis à vis des cations alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ .

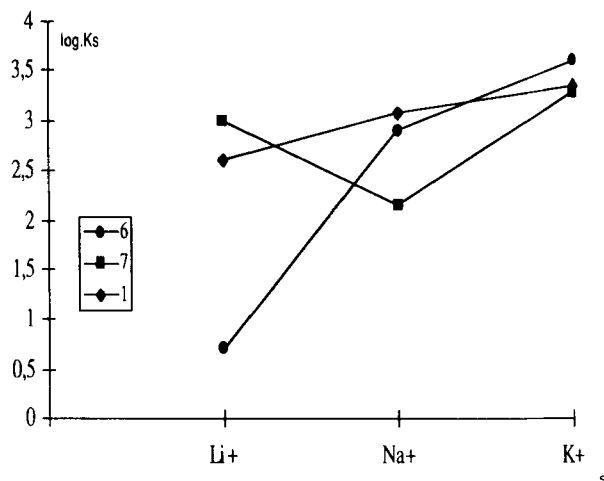


FIGURE 10 Sélectivité des macrocycles polyéthérés 1, 6 et 7 vis à vis des cations alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ .

de meilleurs complexants que les podants correspondants rejoignant en cela les observations effectuées sur les polyethers cycliques et acycliques. Toutefois le comportement des podants 9 et 10 montre que le caractère cyclique ou non cyclique du composé étudié n'est pas le seul facteur qui entre en jeu. D'autres paramètres interviennent. Une étude plus poussée permettrait de les identifier et de préciser leurs effets.

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons étudié l'aptitude à complexer les cations alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ de sept macrocycles et de trois podants phosphoraniques. Nous avons montré que dans la panoplie, pourtant relativement restreinte, des macrocycles étudiés, il est toujours possible de trouver un bon complexant de chacun de ces cations. Ces résultats méritent d'être prolongés, d'une part, par une diversification de la taille et de la nature de l'enchaînement macrocyclique, et d'autre part, par une extension de ce type d'étude à d'autres cations métalliques. Par ailleurs la comparaison des données enregistrées avec les macrocycles et les podants étudiés montre que le nombre de sites basiques et le caractère cyclique ou non cyclique du composé ne sont pas les seuls facteurs qui déterminent les propriétés complexantes de ces ligands.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage

Les spectres de RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C ont été enregistrés avec différents spectromètres Bruker: AC 80, AC 200, AC 250, WM 250 et AC 400. Les déplacements chimiques, exprimés en parties par million du champ inducteur, sont mesurés avec une précision de $\pm 0,03$ pour ^{31}P et ^{13}C et de $\pm 0,005$ pour ^1H (références: tétraméthylsilane, TMS, pour ^1H et ^{13}C , H_3PO_4 à 85% pour ^{31}P). Les constantes de couplage, exprimées en Hz, sont mesurées

avec une précision de $\pm 0,2$ Hz pour ^1H et de $\pm 0,5$ Hz pour ^{13}C et ^{31}P . La résolution complète des spectres a été parachevée par des expériences de découplage hétéronucléaire carbone-phosphore.

Les spectres de masse ont été obtenus avec un spectromètre Nermag R10 utilisant le bombardement atomique rapide (FAB).

Synthèse

Le précurseur hydridobicyclopophosphorane 11. Une solution de 0,933 g (5,7 mmole) d'éther méthylique du triéthylèneglycol $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ dans 2,5 mL de CH_3CN est ajoutée à la température ambiante à une solution de 1,073 g (5,7 mmole) du "bicyclopophosphane" BCP dans 2,5 mL du même solvant. La réaction, suivie par RMN ^{31}P , est exothermique, instantanée et quantitative. Après enlèvement du solvant, le précurseur 11 se présente comme une huile incolore indistillable qui a été caractérisée par RMN et analyse élémentaire. RMN ^{31}P (32,4 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): $-36,6$ (d, $^1J_{\text{P-H}} = 800,1$). RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 1,18 (s, 6H, $\text{CH}_3(9+11)$ ou $(10+12)$); 1,25 (s, 6H, $\text{CH}_3(10+12)$ ou $(9+11)$); 2,47 et 2,53 (partie AB d'un système ABX ($\text{X}=\text{P}$), 4H, $\text{CH}_2(4+6)$, $^2J_{\text{HH}} = -8$, $^3J_{\text{HP}} = 14,6$, $^3J_{\text{HP}} = 12,6$); 3,11 (s, 3H, OCH_3); 3,3–3,34 (m, 2H, $\text{CH}_2(21)$); 3,42–3,48 (m, 8H, $\text{CH}_2(15+17+18+20)$); 3,96–4,05 (m, 2H, $\text{CH}_2(14)$); 7,07 (d, 1H, $\text{H}-\text{P}$, $^1J_{\text{HP}} = 799,4$). RMN ^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 29,0 (s, C(9,11) ou C(10,12)); 29,6 (d, C(10,12) ou C(9,11) $^3J_{\text{CP}} = 4,4$); 55,3 (d, C(4,6), $1/2(^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 19,1$); 58,7 (s, C(23)); 65,6 (d, C(14), $^2J_{\text{CP}} = 6,9$); 70,3 (d, C(3,7), $1/2(^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-N-P}}) = 5,5$); 70,8 (s, C(20)); 71,1 (s, C(17,18)); 71,3 (d, C(15), $^3J_{\text{CP}} = 8,5$); 72,3 (s, C(21)). Analyse élémentaire $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}_6\text{P}$. Calc. %: C 50,98 H 9,13 N 3,96. Trouvé %: C 50,9 H 9,3 N 4,0.

Le podant monobicyclopophosphoranique 8. Une solution comprenant 1,61 g (4,56 mmole) du précurseur 11, 0,749 g (4,56 mmole) de l'éther méthylique du triéthylèneglycol, 0,922 g (9,12 mmole) de triéthylamine Et_3N et 0,702 g (4,56 mmole) de CCl_4 dans 27 mL de CH_3CN sec est chauffée à 30°C pendant 36 heures environ au bout desquelles le précurseur 11 a été totalement consommé (RMN ^{31}P). L'enlèvement du solvant et du chlorhydrate de triéthylammonium formé conduit à une huile jaunâtre dont le spectre de RMN ^{31}P comporte 3 signaux à $\delta = -20,2$ (7%), $\delta = -11,3$ (7%) et $\delta = -45,1$ (86%). La purification par "filtration" sur une colonne contenant 10 g d'alumine (50–160 μ) avec comme éluant un mélange 1/1 de toluène et d'acétate d'éthyle fournit une huile incolore (1,66 g, rdt 71%) dont le spectre de RMN ^{31}P ne contient qu'un seul signal à $\delta = -45,5$ et qui a été caractérisée par RMN (^1H et ^{13}C), spectrométrie de masse et analyse élémentaire. RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 1,17 (s, 12H, $\text{CH}_3(9+10+11+12)$); 2,48 (d, 4H, $\text{CH}_2(4+6)$, $^3J_{\text{HP}} = 12,7$); 3,1 (s, 6H, $\text{CH}_3(23)$); 3,29–3,32 (m, 4H, $\text{CH}_2(21)$); 3,41–3,51 (m, 12H, $\text{CH}_2(17+18+20)$); 3,5 (td, 4H, $\text{CH}_2(15)$, $^3J_{\text{HH}} = 5,4$, $^4J_{\text{HP}} = 1,6$); 4,09 (td, 4H, $\text{CH}_2(14)$, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$, $^4J_{\text{HP}} = 7,9$). RMN ^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 28,8 (d, C(9+10+11+12), $^3J_{\text{CP}} = 3,8$); 55,1 (d, C(4+6), $1/2(^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 20,5$); 58,7 (s, C(23)); 67,0 (d, C(14), $^2J_{\text{CP}} = 9,7$); 69,4 (s, C(3+7)); 70,8 (s, C(20)); 70,9 (s, C(17+18)); 71,5 (d, C(15) $^3J_{\text{CP}} = 9,5$); 72,3 (s, C(21)). Spectrométrie de masse FAB/mNBA (DMSO): m/z^+ : 576 (M_0+1)⁺ 100%. Analyse élémentaire $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{NO}_{10}\text{P}$. Calc.: C 51,25 H 8,99 N 2,72 Trouvé %: C 52,2 H 9,1 N 2,8.

Le podant bis(bicyclopophosphoranique) 9 a été préparé dans les conditions décrites ci-dessus en utilisant les quantités de réactifs suivantes: bis(hydridobicyclopophosphorane) (précurseur 12): 1,75 g (3,33 mole); ether méthylique du triéthylèneglycol: 1,09 g (6,66 mmole); CCl_4 : 1,024 g (6,66 mmole); Et_3N : 1,345 g (13,33 mmole). Solvant: CH_3CN : 25 mL. En fin de préparation on obtient une huile incolore (2,336 g rdt 82%) dont le spectre de RMN ^{31}P contient un seul signal à $\delta = -45,6$ et qu'on a achevé de caractériser par RMN et analyse élémentaire. RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 1,22 (s, 24 H, $\text{CH}_3(9+10+11+12)$); 2,49 (d, 8H, $\text{CH}_2(4+6)$, $^3J_{\text{HP}} = 12,7$); 3,12 (s, 6H, OCH_3); 3,31–3,36 (m, 4H, $\text{CH}_2(28)$); 3,38–3,49 (m, 12H, $\text{CH}_2(24+25+27)$); 3,5 (s, 4H, $\text{CH}_2(17)$); 3,55 (td, 8H, $\text{CH}_2(15+22)$, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$, $^4J_{\text{HP}} = 1,6$); 4,17 (td, 8H, $\text{CH}_2(14+21)$, $^3J_{\text{HH}} = 5,3$, $^4J_{\text{HP}} = 7,7$). RMN ^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 28,9 (d, C(9+10+11+12), $^3J_{\text{CP}} = 4,0$); 55,1 (d, C(4+6), $1/2(^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 20,5$); 58,7 (s, C(30)); 67,0 (d, C(14 ou 21), $^2J_{\text{CP}} = 10,3$); 67,1 (d, C(21 ou 14), $^2J_{\text{CP}} = 9,5$); 69,6 (s, C(3+7)); 70,8 (s, C(17) ou C(24+25) ou C(27)); 70,9 (s, C(24+25) ou C(27) ou C(17)); 71,0 (s, C(27) ou C(17) ou C(24+25)); 71,5 (d, C(15+22), $^3J_{\text{CP}} = 9,7$); 72,3 (s, C(28)). Analyse élémentaire $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{P}_2$. Calc. %: C 50,70 H 8,75 N 3,29. Trouvé %: C 50,8 H 8,9 N 3,4.

Le podant bis(bicyclopophosphoranique) 10 a été obtenu dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus. Quantités de réactifs utilisées: bis(hydridobicyclopophosphorane) (précurseur 13): 0,774 g (1,35 mmole); ether méthylique du triéthylèneglycol: 0,443 g (2,7 mmole); CCl_4 : 0,415 g (2,7 mmole); Et_3N : 0,545 g (5,4 mmole). Solvant CH_3CN : 25 mL. Produit pur isolé: huile incolore $\delta^{31}\text{P} = -45,5$ (0,986 g, rdt: 82%). RMN ^1H (250,13 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 1,20 (s, 24H, $\text{CH}_3(9+10+11+12)$); 2,48 (d, 8H, $\text{CH}_2(4+6)$, $^3J_{\text{HP}} = 12,7$); 3,11 (s, 6H, OCH_3); 3,31–3,34 (m, 4H, $\text{CH}_2(28)$); 3,42–3,48 (m, 20H, $\text{CH}_2(17+18+24+25+27)$); 3,52 (td, 8H,

† Pour la numérotation des atomes d'hydrogène et de carbone se reporter aux dessins en début d'article.

$\text{CH}_2(15+22)$, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$, $^4J_{\text{HP}} = 0,9$); 4,14 (td, 8H, $\text{CH}_2(14+21)$, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$, $^3J_{\text{HP}} = 7,7$). RMN^{13}C (62,89 MHz, C_6D_6 , δ , J en Hz): 28,9 (d, C(9+10+11+12), $^3J_{\text{CP}} = 4,2$); 55,1 (d, C(4+6), $1/2(^2J_{\text{C-N-P}} + ^3J_{\text{C-C-O-P}}) = 20,4$); 58,7 (s, C(30)); 67,1 (d, C(14+21), $^2J_{\text{CP}} = 9,7$); 69,5 (s, C(3+7)); 70,7, 70,8, 70,9 et 71,0: 4 singulets correspondants à C(17), C(18), C(24+25) et C(27)); 71,5 (d, C(15+22), $^3J_{\text{CP}} = 10,2$); 72,3 (s, C(28)). Analyse élémentaire $\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_{19}\text{P}_2$. Calc. %: C 51,21 H 8,80 N 2,84. Trouvé %: C 50,8 H 8,9 N 3,4.

Etude de la Complexation par RMN^{13}C

Les ligands étudiés ont été dissous dans CD_3CN conservé sur tamis moléculaire (3 Å) sous atmosphère d'argon. Les perchlorates métalliques utilisés sont des produits commerciaux purs qui ont été séchés avant usage. Des quantités pesées de sel sont ajoutées à la solution du ligand. Un contrôle préalable montre qu'il n'y a pas de dégradation et que l'équilibre est atteint en moins de 10 minutes. Aussi les spectres de RMN^{13}C (AC 400) de chaque solution sont enregistrés au moins 10 minutes après l'addition de sel. Une analyse soignée des spectres ainsi obtenus permet de déterminer la variation du déplacement chimique des noyaux de ^{13}C du ligand étudié. Ces données sont alors traitées par le programme RMN-STAB mis au point au laboratoire.

REMERCIEMENTS

Les différentes analyses spectroscopiques ainsi que les analyses élémentaires ont été effectuées dans les services spécialisés du Groupe Régional de Mesures Physiques Midi-Pyrénées. Les responsables et le personnel de ces services: Mme Richelme et M. Leroy (spectrométrie de masse), MM. Commenges, Lacassin, Tran Le Trang et Vedrenne (RMN), M. Mila et Mme Bourdil (analyses élémentaires) sont chaleureusement remerciés.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, M. Sanchez et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **75**, 71 (1993).
2. (a) D. Houalla, F. H. Osman, M. Sanchez et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3041 (1977); (b) D. Houalla, A. Munoz, H. Ramdane et R. Wolf, *ibid.*, **26**, 2003 (1985); (c) B. Duthu, D. Houalla et R. Wolf, *Canad. J. Chem.*, **66**, 2965 (1988).
3. Nomenclature correcte: 3,3,7,7 tétraméthyl-2,8-dioxa-5-aza-1 λ^3 -phosphabicyclo(3,3,0) octane.
4. (a) F. R. Atherton, H. T. Openshaw et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 660 (1945); (b) D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, L. Reisel et D. Lindemann, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2817 (1992).
5. M. R. Mazières, D. Houalla, M. C. Monje et M. Sanchez, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **83**, 157 (1993).
6. D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta et R. Wolf, *Heteroatom Chem.*, **5**, 175 (1994).
7. D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta et R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **88**, 83 (1994).
8. D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta et M. R. Mazières, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **103**, 199 (1995).
9. B. L. Shapiro et M. D. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8185 (1972).
10. R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw et R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).
11. B. Cathala, L. Cazaux, C. Picard et P. Tisnes, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1863 (1994).
12. (a) H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971); (b) J. D. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain et J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 475 (1980).