

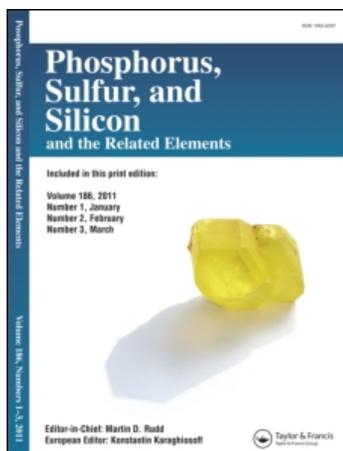
This article was downloaded by:

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 COMPLEXES ALCALINS DE MACROCYCLES ET PODANTS BICYCLOPHOSPHORANIQUES

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

^a Laboratoire de Synthèse et Physicochimie 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(2000) 'MODELISATION DE COMPLEXES ALCALINS DE MACROCYCLES ET PODANTS BICYCLOPHOSPHORANIQUES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 156: 1, 81 – 106

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500008044995

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008044995>

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 COMPLEXES ALCALINS DE MACROCYCLES ET PODANTS BICYCLOPHOSPHORANIQUES

DOURAI D HOUALLA^{a*}, LOETICIA MOUREAU^a et
CHRISTIANE VIDAL^b

^aLaboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique ESA 5068, Université Paul Sabatier Toulouse III, 31062 Toulouse Cedex 4 France and ^bService Informatique Chimie du Groupe Régional de Mesures Physiques Midi-Pyrénées, Université Paul Sabatier Toulouse III, 31062 Toulouse Cedex 4 France

(Received March 02, 1999; In final form April 06, 1999)

The molecular modeling of 40 complexes issued from the complexation of Li⁺, Na⁺ and K⁺ by the phosphoranic macrocycles **1-7** and podants **8-10** has been performed using the Insight II V97 program based on the ESFF force field including the modules Builder, Discover 3 and Analysis

Mots-clés: Modélisation; Complexes; Macrocyclus; Podants; Bicyclophosphoranes

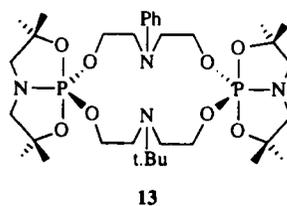
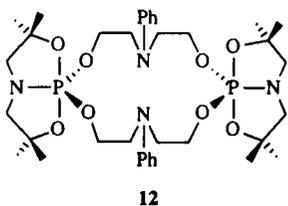
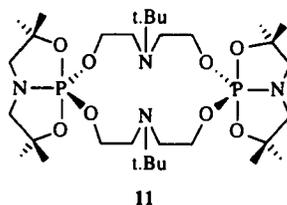
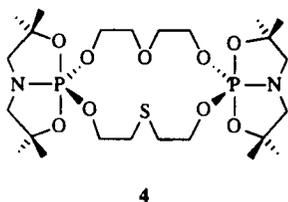
INTRODUCTION

En 1993, nous avons décrit les premiers macrocycles stables du phosphore pentacoordonné¹. Ils ont été obtenus par la réaction (A) ci-dessous, qui représente une extension de la réaction d'Atherton-Todd² aux bis(hydrido-bicyclophosphoranes) **I**³. Cette réaction conduit à un mélange complexe de phosphoranes parmi lesquels nous avons isolé et identifié les macrocycles **II**⁴⁻⁸, qui sont les produits majoritaires.

Comme attendu, nous avons cherché à connaître les propriétés complexantes de ces nouveaux macrocycles. Nous avons commencé par l'étude de

* Correspondence Author

Celle-ci a montré une grande diversité de comportements : des complexes des types ML , ML_2 et M_2L (M = cation métallique, L = ligand) ont été trouvés seuls ou associés par deux dans la même solution, avec des constantes de stabilité extrêmement différentes allant de 1 à 4000⁸. Nous avons cherché à connaître la structure, par diffraction des rayons X, d'au moins un des ces complexes. Malheureusement, malgré de nombreux efforts, nous n'avons réussi à cristalliser aucun de ces complexes, ce qui nous a interdit l'utilisation de cette technique alors que nous avons pu l'appliquer à la détermination de la structure des macrocycles **4**⁹, **11**⁵, **12**⁵ et **13**⁹.



La modélisation de ces derniers ayant révélé un accord quasi parfait entre structures expérimentales et structures calculées, nous nous sommes servis de cette dernière technique pour représenter les structures moléculaires d'un certain nombre de macrocycles du type **II** comprenant notamment les macrocycles **1-7**^{9,10}. Il nous a donc paru logique d'utiliser cette approche pour appréhender de la même manière les structures des complexes alcalins des macrocycles **1-7** et des podants **8-10**. Le but de cet article est de présenter les résultats obtenus dans ce domaine.

RESULTATS ET DISCUSSION

La modélisation des composés étudiés a été réalisée à l'aide du programme Insight II Version V97¹¹ basé sur le champ de forces ESFF avec les modules Builder, Discover 3 et Analysis. Pour chaque structure nous avons procédé de la manière suivante : construction du ligand ou du complexe suivie d'une première minimisation de l'énergie suivie à son tour d'une ou de plusieurs dynamiques de 10000 femtosecondes chacune avec minimisation des structures les plus stables jusqu'à l'obtention de la plus petite valeur de l'énergie calculée. La température a été fixée généralement à 300°K mais il nous est arrivé d'être obligés de choisir une température plus basse car, à 300°K, le calcul n'a pu être conduit à son terme. Pour les complexes ML_2 la construction première de la molécule avant modélisation revêt une importance capitale : à plusieurs reprises le calcul a divergé ou, au contraire, fourni des structures inacceptables. Nous avons pu, à chaque fois, résoudre ces difficultés en re-positionnant différemment ligand et cation. Dans tous les cas nous avons vérifié que l'énergie obtenue est bien la plus basse en effectuant une ou plusieurs dynamiques à des températures plus élevées (500 ou même 1000°K). Ceci a pu être réalisé même dans les cas où nous avons utilisé, au départ, une température inférieure à 300°K car, pour ces structures stables, la dynamique à plus haute température s'est déroulée normalement. Pour terminer nous avons été amenés à modifier les valeurs de référence des longueurs des liaisons formées par le phosphore afin de tenir compte de la géométrie bipyramidale trigonale de ce dernier. Nous exposerons les résultats obtenus en commençant par la modélisation des podants **8–10** qui n'avait pas été réalisée auparavant, puis nous présenterons celle des complexes alcalins ML , ML_2 et M_2L obtenus à partir des macrocycles **1–7** et des podants **8–10**.

I. Modélisation des podants **8–10**

La modélisation des podants **8–10** n'a donné lieu à aucune difficulté particulière. Nous avons rassemblé dans le Tableau I les valeurs des liaisons et des angles autour des atomes de phosphore. La figure 1 fournit une représentation de ces podants.

L'examen de ces données permet de faire les remarques suivantes :

1- Les paramètres caractéristiques des groupes bicyclophosphoraniques *i.e.* liaisons et angles autour des atomes de phosphore ne sont guère différents de ceux des macrocycles précédemment étudiés¹⁰.

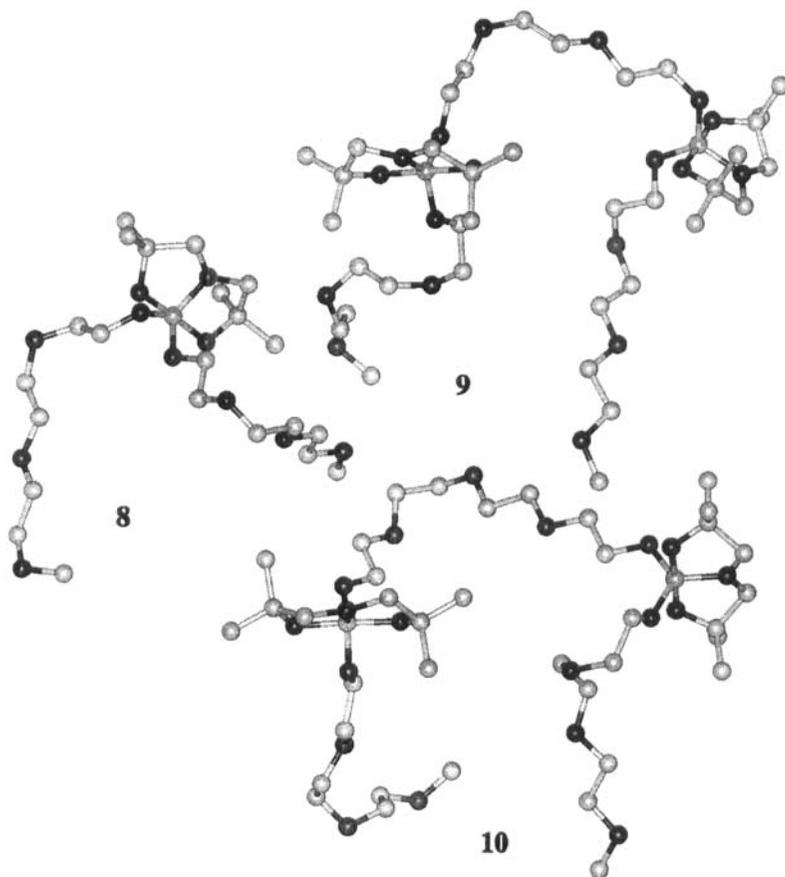


FIGURE 1 Représentation sous la forme de "ball and stick" des structures calculées des podants **8**, **9** et **10**. Pour des raisons de clarté les atomes d'hydrogène ont été omis. Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C

2- Dans le podant **8**, les deux chaînes linéaires ne se déploient pas de la même manière dans l'espace : l'une se trouve en totalité dans un plan moyen pratiquement confondu avec le plan équatorial de la bipyramide trigonale tandis que la seconde, dont le premier enchaînement O-C-C-O se trouve globalement dans le même plan équatorial, subit une rupture d'orientation au niveau de la seconde liaison C-C qui se traduit par le fait que cette chaîne se déploie dans deux plans moyens pratiquement perpendiculaires l'un à l'autre.

TABLEAU I Liaisons (Å), et angles (degré), autour du phosphore

	8	9	10		9	10
P – O1	1,66	1,66	1,66	P' – O1'	1,66	1,67
P – O2	1,66	1,67	1,66	P' – O2'	1,66	1,66
P – O3	1,59	1,59	1,58	P' – O3'	1,58	1,58
P – O4	1,59	1,58	1,60	P' – O4'	1,59	1,59
P – N	1,64	1,63	1,63	P' – N'	1,64	1,63
P – P'		9,34	10,39	P' – P	9,34	10,39
O1 – P – O2	177,23	176,01	176,02	O1' – P' – O2'	176,66	176,88
O1 – P – O3	89,42	88,01	87,71	O1' – P' – O3'	89,74	88,84
O1 – P – O4	88,74	89,13	86,75	O1' – P' – O4'	87,81	93,62
O1 – P – N	91,42	92,33	92,20	O1' – P' – N'	91,42	91,44
O2 – P – O3	88,60	89,72	89,21	O2' – P' – O3'	90,63	88,98
O2 – P – O4	90,62	88,67	92,70	O2' – P' – O4'	89,10	85,56
O2 – P – N	91,25	91,66	91,49	O2' – P' – N'	91,30	91,57
O3 – P – O4	120,93	115,30	121,05	O3' – P' – O4'	118,30	120,38
O3 – P – N	120,75	121,16	118,68	O3' – P' – N'	119,28	119,03
O4 – P – N	118,32	123,54	120,16	O4' – P' – N'	122,36	120,43

3- Dans les podants **9** et **10**, les plans apicaux moyens (O1-P-O2-N) des deux groupes bicyclophosphoraniques ne sont pas parallèles : ils forment un angle qui est plus petit dans **9** que dans **10** où il avoisine 90°. Cette conformation chirale n'a jamais été détectée lors de l'étude structurale par RMN qui a montré, au contraire, que ces molécules possèdent un plan de symétrie passant par le milieu de la chaîne reliant les deux atomes de phosphore⁸. Pour le moment nous n'avons pas d'explication de cette observation. On peut penser que dans les conditions normales d'analyse (produit en solution à la température ambiante) c'est la conformation achi-rale qui prédomine. Quant au déploiement des chaînes linéaires, on constate que la rupture d'orientation observée sur une chaîne dans le podant **8**, se retrouve dans les deux chaînes des podants **9** et **10**.

4- La distance P-P' est égale à 9,34 Å dans **9** et 10,39 Å dans **10** contre 9,43 Å dans **6** et 13,83 Å dans **7**¹⁰. L'examen en stéréovision de ces quatre

molécules montre que dans les macrocycles **6** et **7**, les enchaînements triéthylèneglycol et tétraéthylèneglycol reliant les deux atomes de phosphore se déroulent sans changement brutal d'orientation¹⁰. Il en est de même pour le podant **9**, ce qui justifie la quasi-égalité des distances P-P' dans **6** et **9**, alors que dans le podant **10**, il existe un changement d'orientation au niveau de la liaison C-C liée à l'atome d'oxygène O-P qui donne à l'enchaînement tétraéthylèneglycol la forme d'une anse allongée qui rapproche les deux atomes de phosphore d'où le raccourcissement de cette distance par rapport à sa valeur dans le macrocycle **7**.

II. Modelisation des complexes alcalins

Les 49 complexes précédemment caractérisés sont rassemblés dans le Tableau II. Nous nous sommes limités à modéliser ceux dont la constante de stabilité est supérieure ou égale à 5 ce qui donne 23 complexes du type ML, 13 du type ML₂ et 4 du type M₂L.

II.1. Complexes du type ML

Pour des raisons de clarté nous répartirons les 23 complexes de ce type en 3 catégories. La première comportera les 11 complexes issus des macrocycles à 16 chaînons **1**, **2**, **3**, **4** et **5**, la deuxième les 5 complexes dérivant des macrocycles à 22 et 28 chaînons **6** et **7** et la troisième les 7 complexes issus des podants **8**, **9** et **10**.

II.1.1. Complexes des macrocycles 1-5

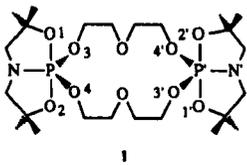
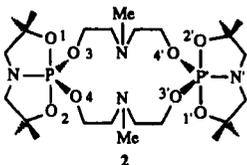
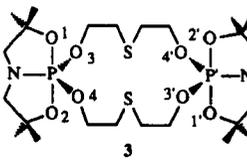
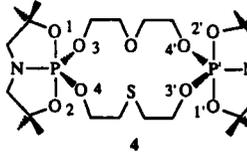
L'analyse des structures calculées permet de faire les observations suivantes:

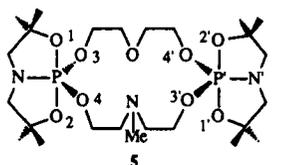
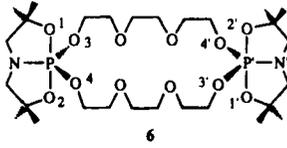
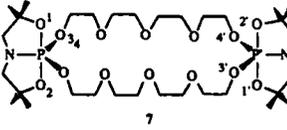
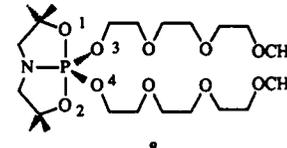
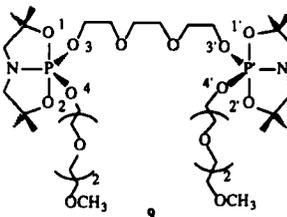
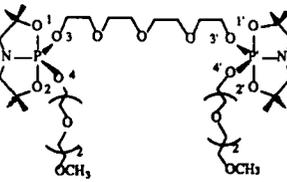
1- Le cation alcalin se place non loin du centre de symétrie de la molécule. Il se lie* aux deux groupements bicyclophosphoraniques par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène apical (O1 ou O2) et à l'enchaînement macrocyclique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène équatorial (O3 ou O4) au moins. Ce nombre minimum de liaisons (4) est observé dans les 4 complexes **Li.1**, **Na.1**, **Li.4** et **Na.5**. Dans les complexes **Na.2** et **K.2** il passe à 5 en raison de l'établissement d'une liaison entre le cation et un autre atome d'oxygène équatorial O3 ou O4 alors que dans les com-

* Nous considérons qu'il y a liaison entre le cation et le site basique quand la distance qui les sépare est inférieure ou égale à 2,2 Å pour le lithium, 2,5 Å pour le sodium et 2,8 Å pour le potassium¹².

plexes **Na.4**, **K.4**, **Li.5** et **K.5** la cinquième liaison est fournie par l'atome d'oxygène éther de l'enchaînement macrocyclique. Seul le complexe **Na.3** présente un cation Na^+ hexacoordonné lié à un atome d'oxygène apical de chaque groupe bicyclophosphoranique et aux quatre atomes d'oxygène équatoriaux. Dans tous ces complexes la liaison entre le cation alcalin et l'atome d'oxygène apical est sensiblement plus courte que toutes les autres. Cette donnée conforte les observations expérimentales effectuées lors de l'étude de cette complexation par RMN¹³C où nous avons noté que les signaux des noyaux de carbone liés aux atomes d'oxygène apicaux présentent les déplacements induits les plus importants⁸.

TABLEAU II Complexes alcalins des ligands **1-10**⁸ et constantes de stabilité

	Li^+	Na^+	K^+
 <p style="text-align: center;">1</p>	$K_1(\text{ML})$ 410 $K_2(\text{ML}_2)$ 9	$K_1(\text{ML})$ 1205 $K_2(\text{ML}_2)$ 70	- $K_2(\text{ML}_2)$ 1487
 <p style="text-align: center;">2</p>	- $K_2(\text{ML}_2)$ 1700	$K_1(\text{ML})$ 493 $K_2(\text{ML}_2)$ 1	$K_1(\text{ML})$ 800 $K_2(\text{ML}_2)$ 55
 <p style="text-align: center;">3</p>	$K_1(\text{ML})$ 4 -	$K_1(\text{ML})$ 5 -	- -
 <p style="text-align: center;">4</p>	$K_1(\text{ML})$ 56 $K_2(\text{ML}_2)$ 14	$K_1(\text{ML})$ 470 $K_2(\text{ML}_2)$ 50	$K_1(\text{ML})$ 16 $K_2(\text{ML}_2)$ 1

	Li^+	Na^+	K^+
 <p>5</p>	$K_1(ML)$ 70 $K_2(ML_2)$ 20	$K_1(ML)$ 250 $K_2(ML_2)$ 65	$K_1(ML)$ 100 $K_2(ML_2)$ 1
 <p>6</p>	$K_1(ML)$ 5 -	$K_1(ML)$ 910 $K_2(ML_2)$ 18	$K_1(ML)$ 3810 $K_2(ML_2)$ 1
 <p>7</p>	$K_1(ML)$ 4 $K_2(M_2L)$ 987	$K_1(ML)$ 112 $K_2(M_2L)$ 140	$K_1(ML)$ 2163 $K_2(ML_2)$ 3
 <p>8</p>	$K_1(ML)$ 9 $K_2(ML_2)$ 4	$K_1(ML)$ 5 $K_2(ML_2)$ 1	$K_1(ML)$ 176 $K_2(ML_2)$ 110
 <p>9</p>	-	$K_1(ML)$ 200 $K_2(M_2L)$ 45	$K_1(ML)$ 2092 $K_2(ML_2)$ 10
 <p>10</p>	-	$K_1(ML)$ 67 $K_2(M_2L)$ 11	$K_1(ML)$ 176 $K_2(ML_2)$ 9

2- L'orientation des groupes bicyclophosphoriques et la forme de l'enchaînement macrocyclique sont profondément modifiées. Dans les macrocycles 1-4, les plans apicaux O1-P-O2-N des groupes bicyclophosphoriques sont situés dans un même plan, les droites O1-O2 et O1'-O2' étant parallèles¹⁰. Dans le macrocycle 5 les deux plans apicaux sont bien dans le même plan mais les directions des droites O1-O2 et O1'-O2' ne sont plus parallèles comme dans les précédents¹⁰. Cet agencement est, en général, complètement bouleversé dans les complexes ML. La liaison qui s'établit entre le cation et les atomes d'oxygène apicaux et équatoriaux conduit à une déformation de l'enchaînement macrocyclique qui se traduit par un basculement des plans apicaux des groupes bicyclophosphoriques et un rapprochement des deux atomes de phosphore qui est inversement proportionnel à la taille du cation. A titre d'exemple, la distance P-P' qui est de 7,43 Å dans S^{13} passe à 5,42 Å dans Li.5, 5,61 Å dans Na.5 et 6,45 Å dans K.5. Pour illustrer ces propos nous avons reproduit dans la figure 2 les structures calculées du macrocycle 3 et de son complexe Na.3.

3- La géométrie bipyramidale trigonale des atomes de phosphore est conservée. Par comparaison avec le macrocycle de départ on constate que les déformations qui résultent de la complexation sont essentiellement angulaires et sont observées au voisinage des sites basiques liés au cation métallique. C'est ainsi que les angles O1-P-O3 et O1-P-O4 (ou O2 - P - O3 et O2 - P - O4) entre liaison apicale et liaison équatoriale se resserrent d'une dizaine de degrés quand l'atome d'oxygène apical est lié au cation et s'élargissent d'autant dans le cas contraire alors que les angles O-P-N gardent une valeur comparable à celle qu'on trouve dans le macrocycle. De même l'angle O3-P-O4 entre les deux liaisons équatoriales subit une diminution comparable puisque sa valeur calculée passe de 120° à une valeur voisine de 112° quand un seul des atomes d'oxygène équatoriaux est lié au cation et peut atteindre une valeur encore plus petite quand les deux atomes d'oxygène équatoriaux sont impliqués dans la complexation.

4- Les déformations subies par les enchaînements macrocycliques sont telles qu'il n'est plus possible de trouver un plan moyen qui les caractérise et par rapport auquel on repère le cation métallique M. La position de ce dernier peut, toutefois, être déterminée par les paramètres du triangle PMP' et notamment la hauteur h de M. L'angle au sommet du triangle PMP' se situe entre 143° et 169°, les côtés P-M et M-P' entre 2,61 et 3,35 Å et la hauteur h entre 0,23 et 0,95 Å. Le complexe Na.3 se distingue des autres par le fait que le triangle PNaP' est isocèle et que tous les para-

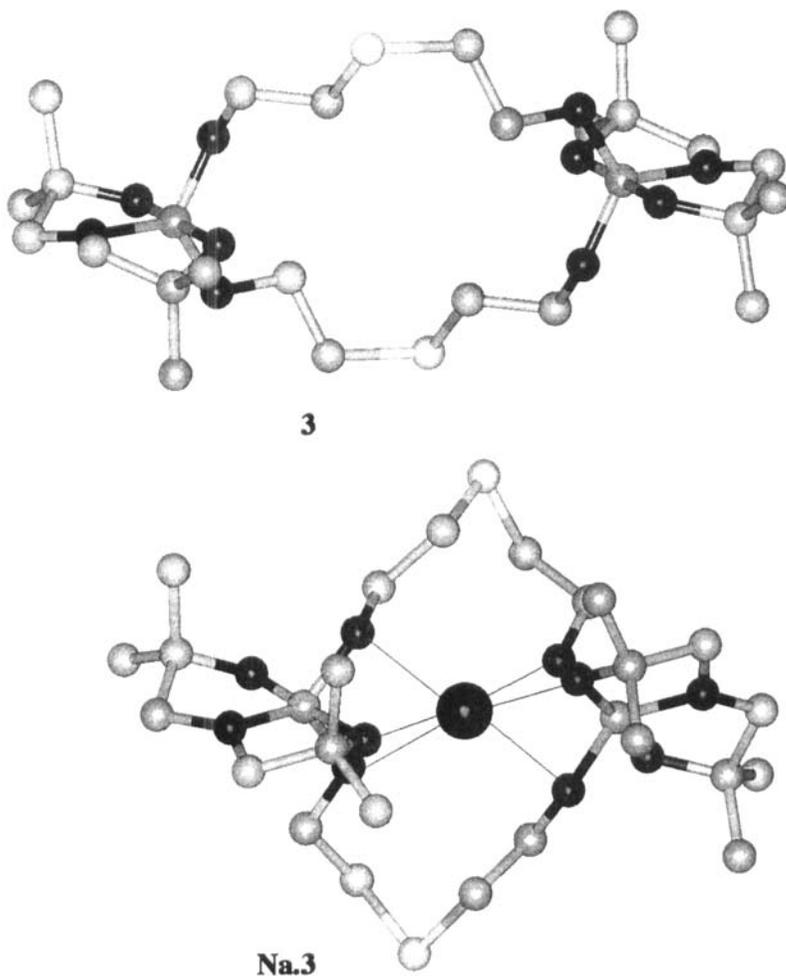


FIGURE 2 Structure calculée du macrocycle **3** et de son complexe avec Na^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C

mètres angulaires et de liaisons autour des deux atomes de phosphore sont strictement identiques. Dans tous les autres complexes les distances P-M et M-P' ainsi que les autres paramètres relatifs aux deux atomes de phosphore sont légèrement différents. Le Tableau 3 résume une partie des observations que nous venons de décrire.

TABLEAU III Quelques paramètres caractéristiques des complexes **Li.1- K.5** (distances en Å angles en degré)

	Liaisons M – O	P – P'	P – P' ligand	P – M	P' – M	Angle P – M – P'	h
Li.1	4	5,50	8,25	2,75	2,78	167	0,28
Na.1	4	5,62	8,25	2,99	2,93	144	0,93
Na.2	5	5,77	8,03	2,79	3,12	155	0,64
K.2	5	6,30	8,03	3,15	3,35	152	0,80
Na.3	6	5,51	7,85	2,80	2,80	159	0,50
Li.4	4	5,12	7,54	2,63	2,61	155	0,56
Na.4	5	5,82	7,54	3,09	2,86	155	0,62
K.4	5	6,06	7,54	3,19	3,16	145	0,95
Li.5	5	5,42	7,43	2,68	2,76	169	0,23
Na.5	4	5,61	7,43	2,92	2,88	151	0,74
K.5	5	6,45	7,43	3,30	3,19	168	0,36

II.1.2. Complexes des macrocycles **6** et **7**

Nous avons reproduit dans la figure 3 les structures calculées des complexes **Li.6**, **Na.6** et **K.6**. Il apparaît clairement qu'il existe des différences notables entre ces complexes. Dans le premier, le cation Li^+ se trouve localisé près d'un groupe bicyclophosphoranique en formant quatre liaisons: une avec un atome d'oxygène apical, une avec un atome d'oxygène éther de l'enchaînement macrocyclique et deux avec les atomes d'oxygène équatoriaux O3 et O4. L'établissement de ces 2 dernières liaisons se traduit par une diminution sensible de l'angle O3-P-O4 qui atteint 96° , qui est la plus petite valeur enregistrée avec ces composés. Dans le second, le cation Na^+ est lui aussi tétracoordonné mais il se trouve sensiblement à mi-distance des deux groupes bicyclophosphoraniques auxquels il est lié par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène apical et d'un atome d'oxygène équatorial. Dans le troisième, **K. 6**, le cation K^+ est lui aussi à mi-distance des deux groupes bicyclophosphoraniques mais il est hexacoordonné : outre les liaisons qu'il forme avec les atomes d'oxygène apical et équatorial de chaque groupe, il est lié aux deux atomes d'oxygène éther d'une même branche de l'enchaînement macrocyclique. Nous pensons que cette évolution, et dans le positionnement du cation et dans le nombre de liai-

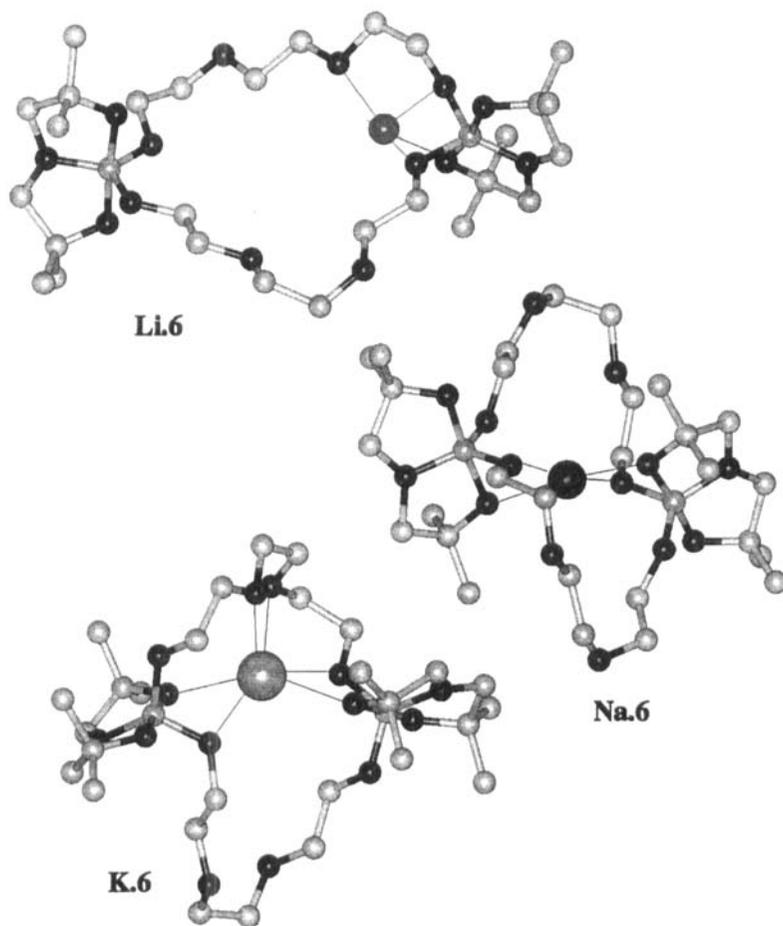


FIGURE 3 Structures calculées des complexes formés par le macrocyclophosphorane **6** avec les cations Li^+ , Na^+ et K^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Turquoise = Li, Violet = Na, Lilas = K

sons faites par ce dernier, est à corrélérer avec l'évolution des constantes de stabilité de ces complexes qui sont respectivement égales à 5, 910 et 3810^{10} . Par rapport au macrocyclophosphorane de départ, **6**, le cycle à 22 chaînons est peu déformé dans **Li.6**, puisque la distance P-P' y est égale à 9,28 Å contre 9,44 Å dans **6**, alors que la participation des deux groupes bicyclicophosphoraniques à la complexation de Na^+ et de K^+ se traduit par une déforma-

tion sensible de l'enchaînement macrocyclique qui induit un rapprochement important des deux atomes de phosphore : la distance P-P' passe à 5,67 Å dans **Na.6** et 6,44 Å dans **K.6**. Pour terminer la description de ces complexes signalons que les distances des cations à la droite P-P' sont respectivement égales à 0,88 Å pour **Li.6**, 0,25 Å pour **Na.6** et 0,96 Å pour **K.6**.

Dans les complexes **Na.7** et **K.7**, les cations sont exclusivement situés au voisinage d'un groupe bicyclophosphoranique. Ils sont tous les deux liés à un atome d'oxygène apical et un atome d'oxygène équatorial ainsi qu'à deux atomes d'oxygène ether de l'enchaînement macrocyclique. Le cation Na⁺ présente une liaison supplémentaire avec le deuxième atome d'oxygène équatorial. Contrairement à ce qui a été observé dans **Li.6** où le cation Li⁺ est également lié à un seul groupement bicyclophosphoranique, la déformation de l'enchaînement macrocyclique dans **Na.7** et **K.7** est importante puisque la distance P-P' passe de 13,83 Å dans **7** à 10,26 Å dans **Na.7** et 10,04 Å dans **K.7**. Corrélativement les distances du cation à la droite P-P' sont respectivement égales à 2,49 et 2,89 Å (Voir Tableau IV).

TABLEAU IV Quelques paramètres caractéristiques des complexes **Li.6** – **K.10** (distances en Å, angles en degré)

	Liaisons M – O	P – P'	P – P' ligand	P – M	P' – M	Angle P – M – P'	h
Li.6	4	9,28	9,44	7,03	2,47	152	0,88
Na.6	4	5,67	9,44	2,79	2,91	174	0,25
K.6	6	6,44	9,44	3,31	3,41	146	0,96
Na.7	5	10,26	13,83	9,43	2,75	100	2,49
K.7	4	10,04	13,83	9,31	3,13	94	2,89
Na.9	5	5,76	9,34	2,73	3,09	163	0,42
K.9	6	6,69	9,34	3,52	3,56	142	1,16
Na.10	5	6,11	10,39	3,17	6,00	77	3,03
K.10	5	6,66	10,39	3,67	3,81	126	1,70

II.1.3. Complexes des podants 8–10

L'examen des structures définitives des 3 complexes issus du podant **8** montre une différence notoire entre les deux premiers et le troisième. Alors que dans **Li.8** et **Na.8** chacun des cations forme 3 liaisons seulement (deux

avec les atomes d'oxygène apical et équatorial du groupe bicyclophosphoranique et une troisième avec le premier atome d'oxygène éther de la chaîne linéaire), le cation K^+ de **K.8** forme 5 liaisons qui comprennent, outre ces trois dernières, deux liaisons avec les deux autres atomes d'oxygène éther de la chaîne linéaire conduisant ainsi à une sorte de boucle qui entoure le cation (voir figure 4). Le nombre de liaisons formées par le cation K^+ et la forme du complexe obtenu montrent à l'évidence que ce complexe doit être plus stable que les deux autres, ce qui semble confirmé par les valeurs des constantes de stabilité qui sont respectivement égales à 9, 5 et 176.

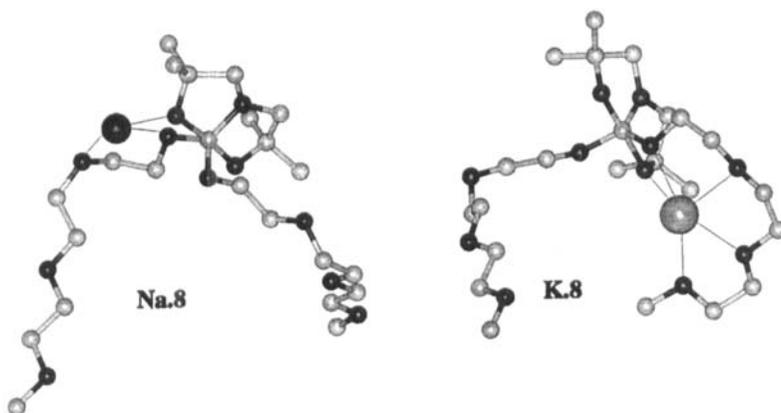


FIGURE 4 Structures calculées des complexes formés par le ligand **8** avec les cations Na^+ et K^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Violet = Na, Lilas = K

Dans les complexes **Na.9** et **K.9**, chaque cation est lié aux deux groupes bicyclophosphoraniques par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène apical et de l'atome d'oxygène équatorial de la chaîne triéthylèneglycol. Dans le premier une cinquième liaison lie le cation sodium au second atome d'oxygène équatorial qui appartient obligatoirement à la chaîne linéaire, alors que dans le second, le cation K^+ est lié aux deux autres atomes d'oxygène éther de la chaîne triéthylèneglycol ce qui porte à six le nombre des liaisons formées par le cation potassium (voir figure 5). Il en résulte que la configuration de ce dernier complexe est comparable à celle du complexe **K.6** décrit ci-dessus et qui s'est révélé être le complexe le plus stable de tous ceux que nous avons étudiés. Nous sommes également tentés de rapprocher la différence dans le mode et le degré de coordination, entre **Na.9** et **K.9** du fait que la constante

de stabilité du second ($K = 2092$) est très largement supérieure à celle du premier ($K = 200$). On peut y ajouter une justification de l'idée couramment répandue, à savoir que les composés macrocycliques sont de meilleurs complexants que les composés acycliques puisque dans les complexes **K.6** ($K = 3810$) et **K.9** ($K = 2092$) le cation potassium est lié aux mêmes sites basiques et que la seule différence entre les deux réside dans le fait que le premier est issu d'un ligand macrocyclique et le second d'un ligand acyclique. Pour terminer la description de ces complexes notons que le rapprochement des deux atomes de phosphore est du même ordre de grandeur que ce qui a été observé avec les complexes macrocycliques **Na.6** et **K.6** : la distance P-P' passe de 9,34 Å dans **9** à 5,76 Å dans **Na.9** et 6,69 Å dans **K.9**.

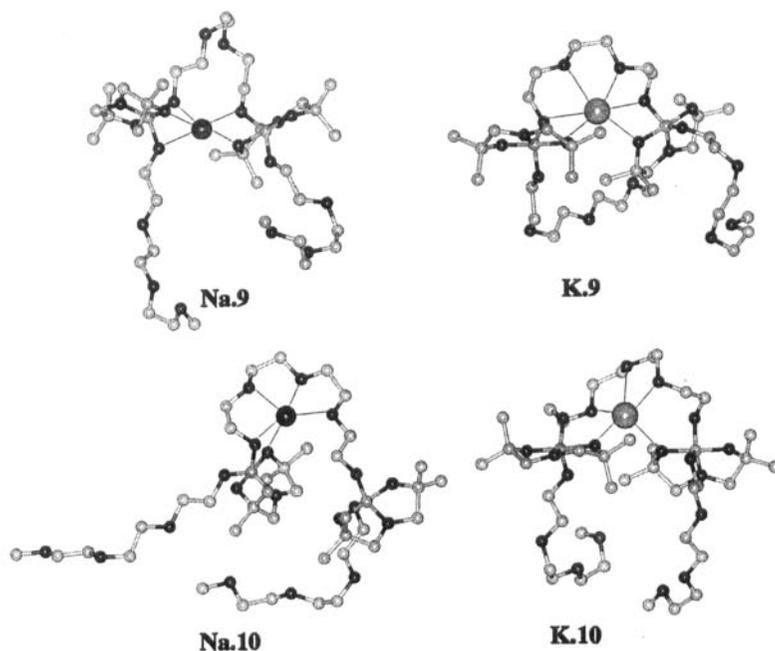


FIGURE 5 Structures calculées des complexes formés par les ligands **9** et **10** avec les cations Na^+ et K^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Violet = Na, Lilas = K

Le passage au ligand **10** correspond à un allongement de la chaîne reliant les deux atomes de phosphore. Cela se traduit par le fait que dans le complexe **Na.10**, le cation sodium n'est plus lié qu'à un seul groupe bicyclophosphoranique alors que dans le complexe **K.10** le cation potassium

continue à être lié aux deux groupes bicyclophosphoraniques (voir figure 5). Les deux cations forment chacun cinq liaisons : celles de Na^+ mettent en jeu l'atome d'oxygène apical, l'atome d'oxygène équatorial et les trois atomes d'oxygène éther de l'enchaînement tétraéthylèneglycol alors que celles de K^+ sont réalisées avec les mêmes trois atomes d'oxygène éther auxquels s'ajoutent les deux atomes d'oxygène apicaux des deux groupes bicyclophosphoraniques. Il en résulte un rapprochement des deux atomes de phosphore de **K.10** comparable à ce qui a été observé dans **K.6** : la distance P-P' y est égale à 6,66 Å contre 10,39 Å dans **10**. Mais il est étonnant de constater que le rapprochement des deux atomes de phosphore dans **Na.10** est du même ordre de grandeur (P-P' = 6,11 Å) alors que le cation Na^+ n'est lié qu'à un seul groupe bicyclophosphoranique. Pour terminer, la distance h du cation à la droite P-P' est très différente dans les deux complexes: 3,03 Å dans **Na.10** et 1,70 Å dans **K.10**. Nous avons rassemblé dans le Tableau IV quelques paramètres caractéristiques des complexes issus des macrocycles **6** et **7** ainsi que des podants **9** et **10**.

II.2. Complexes du type ML_2

Les 13 complexes de ce type se répartissent en 10 complexes issus des macrocycles **1-6** et 3 complexes issus des podants **8-10**.

II.2.1 Complexes issus des macrocycles **1-6**

L'examen des structures calculées montre, comme attendu, que les deux ligands se placent de part et d'autre du cation alcalin. Un des ligands est toujours lié à ce dernier par l'intermédiaire des atomes d'oxygène apical et équatorial d'un groupement bicyclophosphoranique. Dans **Na(6)₂** le cation Na^+ est également lié à un atome d'oxygène éther de l'enchaînement macrocyclique alors que dans **Na(1)₂** il présente trois liaisons supplémentaires avec le même ligand : deux avec les atomes d'oxygène éther et une autre avec le second atome d'oxygène équatorial. Le second ligand est également lié au cation par l'intermédiaire des atomes d'oxygène apical et équatorial à l'exception de **Na(1)₂** et **Na(6)₂** où le lien est assuré uniquement par un atome d'oxygène éther et de **Na(4)₂** où il est assuré uniquement par un atome d'oxygène apical alors que dans **K(1)₂** un atome d'oxygène éther s'ajoute aux atomes d'oxygène apical et équatorial du groupe bicyclophosphoranique.

Nous avons reproduit dans la figure 6 la structure calculée de **Li(2)₂** qui est le complexe ayant la plus grande constante de stabilité dans cette

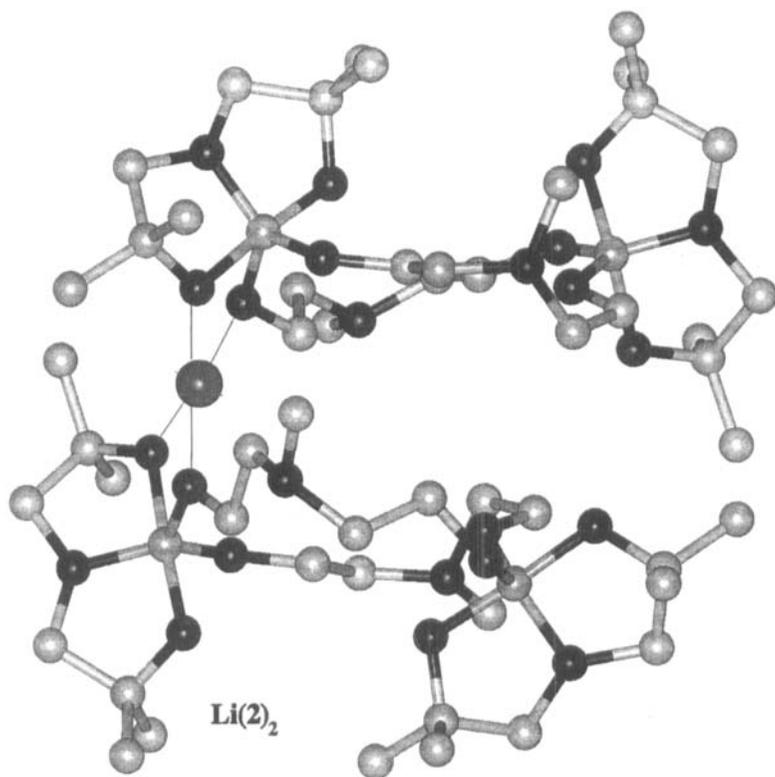


FIGURE 6 Structure calculée du complexe formé par deux molécules du macrocyle **2** avec un cation Li^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Turquoise = Li

catégorie et nous avons rassemblé dans le Tableau V quelques paramètres caractéristiques de ces complexes. L'examen de ces données permet de faire les observations suivantes :

1- Dans le complexe $\text{Li}(\mathbf{2})_2$, le cation Li^+ est localisé symétriquement par rapport aux deux groupes bicyclophosphoraniques auxquels il est lié : les distances $\text{Li}-\text{P}_1$ (2,74 Å) et $\text{Li}-\text{P}_2$ (2,77 Å) sont quasiment identiques alors que les deux liaisons $\text{Li}-\text{O}_{\text{apical}}$ (1,80 Å), d'une part, et les deux liaisons $\text{Li}-\text{O}_{\text{équatorial}}$ (1,85 Å), d'autre part, sont strictement identiques. La localisation de Li^+ est parachevée par sa distance H (0,37 Å) à la droite $\text{P}_1 - \text{P}_2$. Dans les autres complexes, à l'exception de $\text{Na}(\mathbf{1})_2$ et $\text{Na}(\mathbf{6})_2$, la localisation du cation par rapport aux deux groupes bicyclophosphoraniques est

sensiblement comparable à celle de Li(2)_2 . Pour Na(1)_2 et Na(6)_2 le cation Na^+ est éloigné de P_2 car il n'est plus lié au groupe bicyclophosphoranique mais à l'atome d'oxygène éther de l'enchaînement macrocyclique, ce qui explique que les deux distances $\text{P}_2\text{-M}$, respectivement égales à 5,67 et 6,27 Å, soient sensiblement plus grandes que celles des autres complexes.

2- Bien que le cation ne soit jamais lié aux deux groupes bicyclophosphoraniques d'un même ligand nous observons une certaine déformation de l'enchaînement macrocyclique qui se traduit par un raccourcissement de la distance $\text{P-P}'$ des deux ligands comparable à ce qui a été observé dans les complexes ML (voir Tableau V).

3- Les directions des deux droites $\text{P}_1\text{-P}'_1$ et $\text{P}_2\text{-P}'_2$ sont dans deux plans qui se coupent selon un angle qui représente le décalage des deux ligands l'un par rapport à l'autre. Nous avons apprécié ce décalage en faisant appel aux grandeurs suivantes : l'angle $\text{P}'_1 - \text{M} - \text{P}_2'$, d'une part, et les distances $\text{P}_1 - \text{P}_2$ et $\text{P}'_1 - \text{P}'_2$, d'autre part (voir Tableau V). Il est à remarquer que lorsque la valeur de l'angle est voisine de 90° , ce qui est le cas dans les complexes Li(1)_2 , Li(4)_2 et Na(6)_2 , la distance $\text{P}'_1\text{-P}'_2$, qui mesure l'écartement des deux groupes bicyclophosphoraniques non liés au cation alcalin, est bien plus grande que la distance homologue $\text{P}_1 - \text{P}_2$. Dans les autres complexes, l'angle $\text{P}'_1 - \text{M} - \text{P}_2'$ se situe au voisinage de 60° et l'écart entre les distances $\text{P}'_1\text{-P}'_2$ et $\text{P}_1\text{-P}_2$ est nettement moins marqué.

TABLEAU V Quelques paramètres caractéristiques des complexes ML_2 (distances en Å, angles en degré)

	$\text{P}_1 - \text{P}'_1$	$\text{P}_2 - \text{P}'_2$	$\frac{\text{P} - \text{P}'}{\text{ligand}}$	$\text{P}_1 - \text{M}$	$\text{P}_2 - \text{M}$	H	$\text{P}_1 - \text{P}_2$	$\text{P}'_1 - \text{P}'_2$	Angle $\text{P}'_1 - \text{M} - \text{P}_2'$
Li(1)_2	5,88	7,05	8,25	2,77	2,79	0,44	5,49	9,23	90
Na(1)_2	7,32	7,13	8,25	2,78	5,67	2,2	6,93	6,64	73
K(1)_2	6,59	5,86	8,25	3,24	3,26	1,12	6,10	6,81	60
Li(2)_2	6,09	6,28	8,03	2,74	2,77	0,37	5,46	6,61	56
K(2)_2	6,06	6,26	8,03	3,12	3,36	0,69	6,33	6,55	59
Li(4)_2	7,41	6,05	7,54	2,78	2,77	0,33	5,51	10,29	89
Na(4)_2	6,97	6,58	7,54	3,02	3,09	0,85	5,87	7,08	60
Li(5)_2	6,17	6,32	7,43	2,74	2,76	0,29	5,47	6,56	58
Na(5)_2	6,03	6,98	7,43	2,82	2,98	0,42	5,74	6,72	57

	$P_1 - P'_1$	$P_2 - P'_2$	$\frac{P - P'}{\text{ligand}}$	$P_1 - M$	$P_2 - M$	H	$P_1 - P_2$	$P'_1 - P'_2$	Angle $P'_1 - M - P'_2$
Na(6)₂	7,25	9,26	9,44	2,92	6,27	0,2	9,18	11,85	98
K(8)₂	-	-	-	3,05	3,45	0,5	-	-	-
K(9)₂	9,40	9,21	9,34	3,16	3,73	1,61	6,08	6,19	43
K(10)₂	10,19	9,58	10,39	3,26	3,38	0,83	6,44	6,14	37

11.2.2 Complexes issus des podants 8–10

Avec ces podants seuls les complexes du potassium ont des constantes de stabilité qui permettent de les prendre en considération. La figure 7 représente la structure calculée du complexe **K(8)₂** issu du podant monophosphoré **8**. On remarque que le cation K^+ est lié différemment aux deux ligands : avec l'un il forme quatre liaisons impliquant les deux atomes d'oxygène équatoriaux et l'atome d'oxygène apical du groupe bicyclophosphoranique ainsi que l'atome d'oxygène éther de l'une des deux chaînes linéaires, alors qu'avec le second il ne forme que deux liaisons par l'intermédiaire des atomes d'oxygène apical et équatorial. La liaison avec l'un des atomes d'oxygène équatoriaux du premier ligand se distingue nettement des cinq autres puisqu'elle a une longueur de 2,70 Å alors que toutes les autres sont comprises entre 2,39 et 2,50 Å.

La figure 8 représente la structure calculée du complexe **K(9)₂**. Avec un des ligands le cation K^+ forme trois liaisons impliquant les deux atomes d'oxygène équatoriaux et l'atome d'oxygène apical du groupe bicyclophosphoranique et avec le second ligand il en forme deux par l'intermédiaire des atomes d'oxygène équatorial et apical. Le complexe **K(10)₂** a une structure tout à fait comparable à cette dernière à la seule différence que la troisième liaison avec le ligand est assurée par un atome d'oxygène éther de la chaîne linéaire au lieu de l'atome d'oxygène équatorial. La comparaison de ces deux structures à celles des complexes **K(1)₂** et **K(2)₂** dans lesquelles le cation K^+ est lié de la même façon aux deux ligands phosphorés macrocycliques fait ressortir une différence importante entre ces deux types de complexes. Dans les complexes issus des macrocycles **1** et **2** les deux groupes bicyclophosphoraniques sont rapprochés lors de la complexation puisque la distance P-P' qui les sépare est raccourcie de presque 2 Å par rapport à sa valeur dans le macrocycle de départ alors que dans ceux issus des podants **9** et **10**, on n'observe pratiquement aucun raccour-

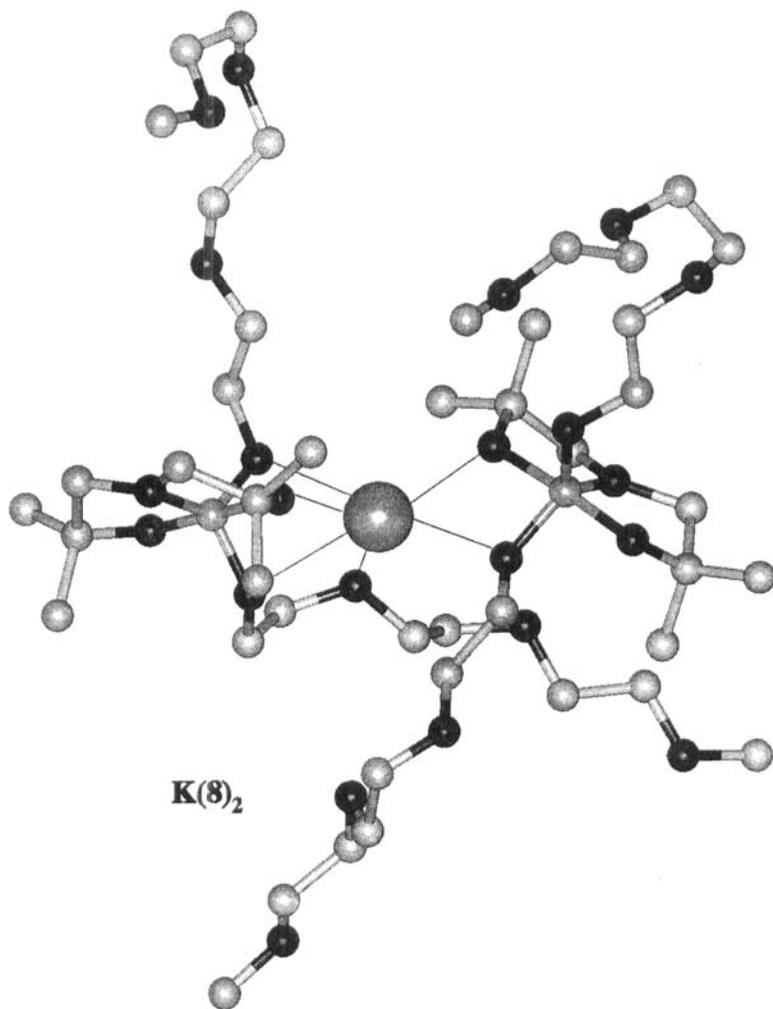


FIGURE 7 Structure calculée du complexe formé par deux molécules du podant **8** avec un cation K^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Lilas = K

cissement (voir Tableau V). Pour terminer cette description remarquons que l'angle $P_1'-K-P_2'$ dans les deux complexes a une valeur sensiblement plus petite que celle observée dans les complexes issus des macrocycles, ce qui à notre sens peut également être relié à la plus grande liberté de mouvement des composés non cycliques.

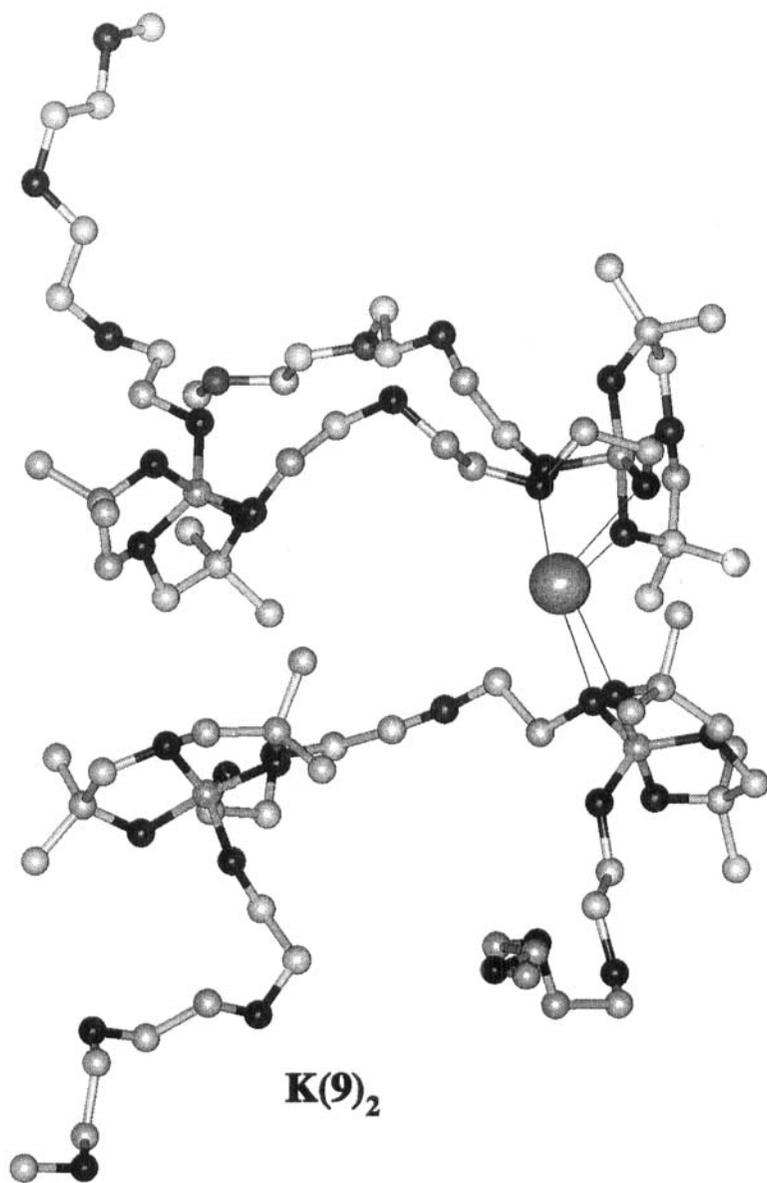


FIGURE 8 Structure calculée du complexe formé par deux molécules du podant **9** avec un cation K^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Lilas = K

II.3. Complexes du type M_2L

Il est significatif de remarquer que ces complexes n'ont été détectés qu'avec des ligands qu'on peut qualifier de grande taille comme le macrocycle **7** ou les podants **9** et **10**. Nous avons représenté dans la figure 9 la structure calculée du complexe $Li_2.7$ qui a la plus grande constante de stabilité et rassemblé dans le Tableau VI quelques paramètres caractéristiques de ces complexes. L'examen de la structure de $Li_2.7$, permet de faire les remarques suivantes qui s'appliquent point par point au complexe $Na_2.7$.

1- Les deux cations Li^+ se localisent, comme attendu, au voisinage des groupes bicyclopophosphoraniques. Ils sont tous les deux tétracoordonnés. Pour l'un, les quatre liaisons mettent en jeu un atome d'oxygène apical, un atome d'oxygène équatorial ainsi que deux atomes d'oxygène ether successifs d'une même branche de l'enchaînement macrocyclique, tandis que l'autre forme des liaisons avec l'atome d'oxygène apical, deux atomes d'oxygène équatoriaux et un atome d'oxygène ether de l'autre branche de l'enchaînement macrocyclique.

2- La coordination avec les atomes d'oxygène ether de l'enchaînement macrocyclique a pour conséquence une déformation de ce dernier qui se traduit par un raccourcissement sensible de la distance P-P' qui passe de 13,83 Å dans le ligand seul à 9,63 Å dans le complexe.

3- La complexation de deux cations se traduit par un pincement appréciable des angles O3-P-O4 formés par les deux liaisons P-O équatoriales. Dans le ligand seul, cet angle est de l'ordre de 125° ¹³; sa valeur passe à 108° dans le groupe bicyclopophosphoranique dont un seul des atomes d'oxygène équatoriaux est lié à Li^+ , et à 101° dans le second dont les deux atomes d'oxygène équatoriaux sont liés à Li^+ . Cette dernière observation, à savoir plus grand pincement de l'angle O3-P-O4 quand le cation est lié à deux atomes d'oxygène équatoriaux, a un caractère général puisqu'elle se retrouve dans tous les complexes étudiés.

Cette allure et ces caractéristiques se retrouvent dans le complexe $Na_2.9$ à deux exceptions près:

- ♦ Les deux cations Na^+ sont liés de la même manière aux deux groupes bicyclopophosphoraniques en ce sens que chacun forme quatre liaisons impliquant un atome d'oxygène apical, les deux atomes d'oxygène équatoriaux et un atome d'oxygène ether de la chaîne triéthylèneglycol reliant les deux atomes de phosphore.

♦ Il n'y a pas raccourcissement de la distance P-P' alors que chacun des cations Na⁺ est lié à un atome d'oxygène éther de la chaîne reliant les deux atomes de phosphore. Nous pensons que cette différence de comportement est directement liée au caractère cyclique ou acyclique des complexes concernés. Dans **Li₂.7** et **Na₂.7**, la liaison entre cation métallique et atomes d'oxygène éther de l'enchaînement macrocyclique doit entraîner obligatoirement une déformation de ce dernier qui se traduit par un raccourcissement de la droite P-P' alors que la liberté de mouvement du composé acyclique **9** permet à la distance P-P' du complexe de garder, à 0,02 Å près, la valeur qu'elle a dans le ligand libre.

TABLEAU VI Quelques paramètres caractéristiques des complexes **M₂L** (distances en Å, angles en degré)

	P-P'	P-P' ligand	P-M ₁	P'-M ₁	P-M ₂	P'-M ₂	Angle P-M ₁ -P'	H ₁	Angle P-M ₂ -P'	H ₂
Li₂.7	9,63	13,83	2,63	9,33	9,69	2,42	89	2,55	81	2,41
Na₂.7	9,38	13,83	2,72	9,44	9,31	3,08	81	2,70	82	3,03
Na₂.9	9,32	9,34	2,74	8,46	7,77	2,72	99	2,45	116	2,02
Na₂.10	9,33	10,39	2,79	10,11	9,43	2,74	66	2,76	80	2,72

Le complexe **Na₂.10**, représenté dans la figure 10, a un comportement singulier. Les deux cations Na⁺ sont différemment liés aux groupes bicyclophosphoraniques. Le premier présente six liaisons impliquant l'atome d'oxygène apical, les deux atomes d'oxygène équatoriaux et les trois atomes d'oxygène éther de la chaîne libre. C'est la première fois que nous assistons à la participation de tous les atomes d'oxygène éther de cette chaîne à la coordination du cation, ce qui se traduit par la formation d'une sorte de boucle enserrant Na⁺. Le second est seulement tétracoordonné avec, outre les atomes d'oxygène apical et équatoriaux, un seul atome d'oxygène éther de la seconde chaîne libre. Il est intéressant de noter que dans ce complexe, contrairement à ce qui a été observé dans **Na₂.9**, aucun atome d'oxygène éther de la chaîne reliant les deux atomes de phosphore n'intervient dans la complexation de Na⁺ et que la distance P-P' est raccourcie de plus d'1Å. Pour terminer cette description sommaire de ce complexe, signalons que les plans O1-P-O2-N des groupes bicyclophosphoraniques, qui étaient quasiment en quadrature dans le ligand, se retrouvent pratiquement dans deux plans parallèles.

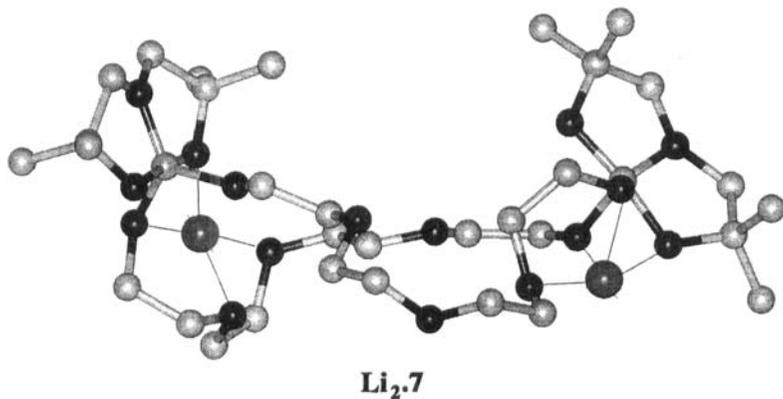


FIGURE 9 Structure calculée du complexe formé par une molécule du macrocycle **7** avec deux cations Li^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Turquoise = Li

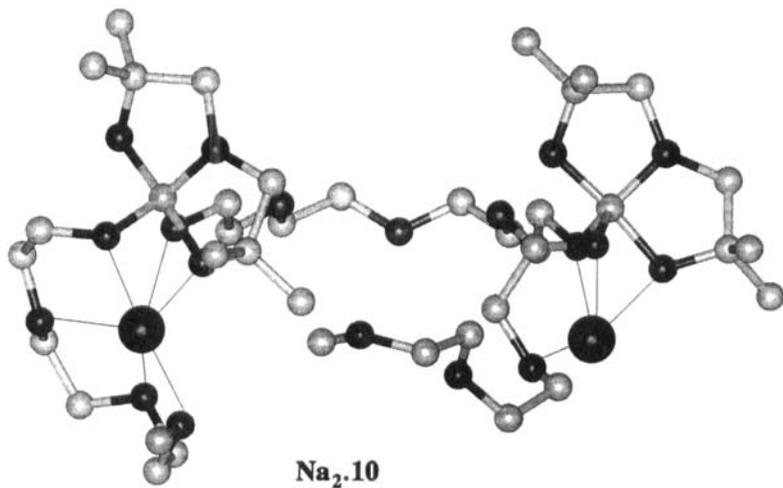


FIGURE 10 Structure calculée du complexe formé par une molécule du podant **10** avec deux cations Na^+ . Orange = P, Rouge = O, Bleu = N, Vert = C, Violet = Na

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons effectué la modélisation de 40 complexes formés par les macrocycles et podants phosphoraniques **1-10** avec

les cations alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ . Ces calculs ont été conduits avec le programme Insight II V97 basé sur le champ de forces ESFF et comprenant les modules Builder, Discover 3 et Analysis. Aucun des complexes décrits n'a été isolé, ce qui nous a empêchés d'avoir une base expérimentale pour valider ces calculs. Toutefois la fiabilité des structures calculées¹⁴ nous paraît suffisante car elle s'appuie, d'une part, sur le fait que la modélisation des ligands 1-7 a été validée par la concordance entre structures expérimentales et structures calculées de quatre macrocycles de ce type¹⁰, et, d'autre part, sur le fait que ces structures permettent de confirmer certaines observations expérimentales relevées lors de l'étude de ces complexes par RMN¹³C⁸.

Références

- 1 D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, M. Sanchez, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **75**, 71 (1993).
- 2 F.R. Atherton, H.T. Openshaw, A.R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 660 (1945).
- 3 D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, L. Riesel, D. Lindemann, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2817 (1992).
- 4 M.R. Mazières, D. Houalla, M.C. Monje, M. Sanchez, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **83**, 157 (1993).
- 5 D. Houalla, Z. Bounja, S. Skouta, R. Wolf, J. Jaud, *Heteroatom. Chem.*, **5**(2), 175 (1994).
- 6 D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **88**, 83 (1994).
- 7 D. Houalla, L. Moureau, S. Skouta, M.R. Mazières, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **103**, 199 (1994).
- 8 D. Houalla, L. Moureau, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **114**, 51 (1996).
- 9 A. Chandrasekaran, R.O. Day, R.R. Holmes, D. Houalla, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **123**, 219 (1997).
- 10 D. Houalla, L. Moureau, Ch. Vidal, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **123**, 359 (1997).
- 11 MSI 9685 Scranton Road Sans Diego, CA 92121-3752 U.S.A.
- 12 J. Emsley "The Elements" traduction française Poyltechnica Paris 1992.
- 13 D. Houalla, L. Moureau, Ch. Vidal, résultats non publiés.
- 14 Les données des calculs de modélisation de ces structures sont disponibles, sous forme de fichiers pdb, auprès du Service Informatique Chimie du Groupe Régional de Mesures Physiques Midi-Pyrénées- Université Paul Sabatier 31062 Toulouse Cedex 4.