

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>

BIS- (N-ACY L-2-THIO-193,2-DIAZAPHOSPHO LINES), NOUVEAUX COMPLEXANTS PHOSPHORÉS D'IONS ALCALINO-TERREUX

Y. Kandri Rodi^a; A. El Hallaoui^a; E. M. Essassi^b; C. Dargelas^c; L. Lopez^c; J. Bellan^c

^a Département de chimie, Faculté des Sciences et Techniques de Fès-Saïss, Fès, Maroc ^b Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc ^c

Laboratoire de Synthèse et Physicochimie de Molécules d'Intérêt Biologique, associé au CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse cedex 4, France

To cite this Article Rodi, Y. Kandri , Hallaoui, A. El , Essassi, E. M. , Dargelas, C. , Lopez, L. and Bellan, J.(2000) 'BIS- (N-ACY L-2-THIO-193,2-DIAZAPHOSPHO LINES), NOUVEAUX COMPLEXANTS PHOSPHORÉS D'IONS ALCALINO-TERREUX', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 159: 1, 215 — 227

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500008043663

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008043663>

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.

BIS-(N-ACYL-2-THIO-1,3,2-DIAZAPHOSPHO LINES), NOUVEAUX COMPLEXANTS PHOSPHORÉS D'IONS ALCALINO-TERREUX

Y. KANDRI RODI^a, A. EL HALLAOUI^a, E.M ESSASSI^b,
C. DARGELAS^c, L. LOPEZ^{c*} et J. BELLAN^c

^aDépartement de chimie, Faculté des Sciences et Techniques de Fès-Saïss, BP 2202, Fès (Maroc), ^bLaboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat (Maroc) and ^cLaboratoire de Synthèse et Physicochimie de Molécules d'Intérêt Biologique, associé au CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex 4 (France)

(soumis le 04 Mars 1999 ; accepté le 19 Mars 1999)

Nous décrivons la synthèse en quatre étapes de nouveaux 1,3-dihydrobenzodiazaphospholes **3** et **6a-c** dont la particularité est de posséder un (**3**) ou deux (**6a-c**) motifs N-acyl-diazaphospholines. Seuls les ligands **6a-c** présentent des propriétés complexantes vis-à-vis des ions alcalino-terreux, observables par spectrométrie IR et UV.

We describe a four step synthesis of new 1,3-dihydrobenzodiazaphospholes **3** and **6a-c**, which posses one (**3**) or two (**6a-c**) N-acyl diazaphospholine moieties. Only the formation of alkaline-earth cation complexes, with **6a-c** has been observed by IR and UV spectroscopies.

Mots-clés: 4,5-benzo-1,3,2-diazaphospholes; N-acyl-2-thio-1,3,2-diazaphospholines; alkaline-earth cation complexation; stability constants

INTRODUCTION

Depuis la découverte des éther-couronnes¹, de nombreux ligands ont été synthétisés pour la complexation d'ions métalliques ou organiques et de molécules organiques^{2,3}. Les éther-couronnes présentent une bonne affinité pour les alcalins⁴, alors que les ions alcalino-terreux sont mieux complexés par les groupements amide⁵ ou phosphoryle⁶. Récemment, nous

* Correspondant.

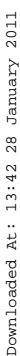
Downloaded At: 13:42 28 January 2011

Downloaded At: 13:42 28 January 2011

Downloaded At: 13:42 28 January 2011

Downloaded At: 13:42 28 January 2011

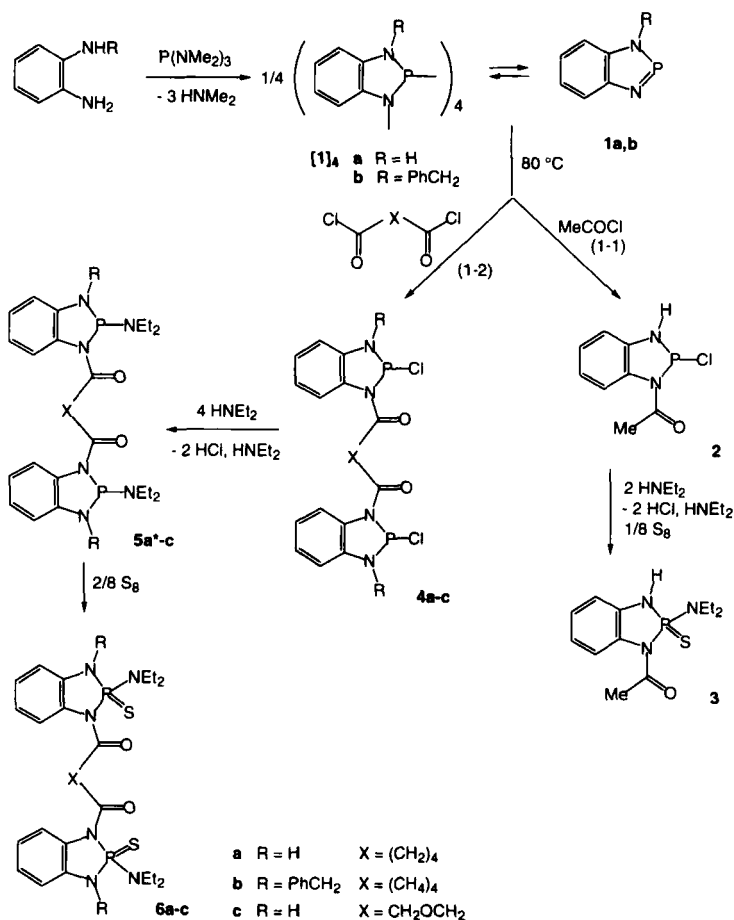
Downloaded At: 13:42 28 January 2011



Downloaded At: 13:42 28 January 2011

Downloaded At: 13:42 28 January 2011

zaphospholes **1**. A la température ambiante, la spectrométrie de masse par désorption de champ indique que ces oligomères sont des tétramères $[1]_4^{10}$. Il existe un équilibre tétramère $P^{(III)} \rightleftharpoons$ monomère $P^{(II)}$, observable en RMN ^{31}P (quand $R = \text{alkyl}$), lorsqu'on chauffe vers 100°C ; le signal du monomère apparaît. Revenu à la température ordinaire, le retour à la forme $[1]_4$ n'est pas instantané; on peut observer pendant plusieurs dizaines de minutes le signal du monomère 1^{10} . (Schéma 2)



* observés seulement en RMN ^{31}P

SCHÉMA 2 Synthèse des ligands 3 et 6a-c

L'étape clé de la synthèse des ligands **3** et **6a-c** est donc l'addition du chlorure d'acétyl ou du chlorure de diacide sur la double liaison P=N des composés du phosphore dicoordonné **1**, provenant de la désoligomérisation de **[1]₄**. Une réaction analogue a déjà été étudiée¹¹ sur des 1,2,4,3-triazaphospholes, qui sont les premiers composés cycliques connus du phosphore dicoordonné à double liaison P=N¹². L'addition de deux équivalents de diéthylamine sur le composé **2**, en suspension dans le toluène à 0°C, suivie de l'addition d'un équivalent de soufre conduit au composé **3**. Les composés **6a-c** sont obtenus d'une façon analogue: addition à 0°C de quatre équivalents de diéthylamine sur les composés **4a-c**, en suspension dans le toluène. La réaction, suivie en RMN de ³¹P, conduit aux composés **5a-c** qui, par addition de deux équivalents de soufre donnent les ligands recherchés **6a-c**.

Sur le spectre RMN ¹H de **6b**, R = PhCH₂, x = (CH₂)₄, on observe pour les groupements PhCH₂: six signaux d'intensité 1:3:2:2:3:1, provenant de deux systèmes AB dégénérés, impliquant que les protons CH₂ sont magnétiquement inéquivalents et que les deux groupements PhCH₂ occupent des positions différentes dans l'espace.

Complexation

Sites de complexation

La comparaison des spectres IR des ligands seuls et complexés avec des cations métalliques, constitue une bonne méthode pour déterminer les sites de complexation. Nous avons donc enregistré les spectres IR des composés **3** et **6a-c** en solution dans l'acétonitrile, puis en présence de quantités croissantes de perchlorate de calcium. Nous nous sommes intéressés aux vibrations de valence νC=O et νP=S, susceptibles d'être modifiées lors des réactions de complexation (Tableau I).

Pour le composé **3**, on n'observe aucune modification des νC=O et νP=S des groupements carboxamide et thiophosphoryle. Dans les composés **6a-c**, on observe un déplacement vers les faibles nombres d'onde des vibrations des groupes C=O (31–37 cm⁻¹) lors de l'addition du perchlorate de calcium. Ceci peut s'expliquer par une diminution du caractère double de la liaison C=O, indiquant que les atomes d'oxygène de la fonction amide sont impliqués dans la complexation. Ces déplacements sont en accord avec ceux observés pour les complexes d'alcalino-terreux avec des

groupements carboxamides ^{7,8,13,14}. Par contre, on n'observe aucune modification des vibreurs de valence $\nu\text{P}=\text{S}$ des groupements thiophosphoryles des composés **3** et **6a-c**. Le groupement thiophosphoryle (en raison du caractère mou de l'atome de soufre) est moins donneur que le groupement phosphoryle, cependant des propriétés complexantes de thiophosphonates macrocycliques, vis-à-vis d'ions alcalins et alcalino-terreux ont été observées¹⁵. De cette étude, des spectres IR des ligands seuls et complexés avec le perchlorate de calcium, on peut faire deux remarques:

- le composé **3** ne donne pas de réaction de complexation,
- les composés **6a-c** ne se complexent que par les groupements carboxamides

TABLEAU I Spectres IR (solution cm^{-1}) des ligands libres et de leurs complexes avec le perchlorate de calcium

Composé	Vibration	Ligand	Complexe	$\Delta\nu^a$
3^b	$\nu\text{C}=\text{O}$	1696	1696	0
	$\nu\text{P}=\text{S}$	745	745	0
6a^c	$\nu\text{C}=\text{O}$	1655	1618	-37
	$\nu\text{P}=\text{S}$	721	721	0
6b^c	$\nu\text{C}=\text{O}$	1652	1621	-31
	$\nu\text{P}=\text{S}$	737	737	0
6c^c	$\nu\text{C}=\text{O}$	1651	1617	-34
	$\nu\text{P}=\text{S}$	744	744	0

a. $\nu(\text{complexe}) - \nu(\text{ligand})$.

b. THF;

c. MeCN;

Détermination des constantes de complexation

La spectrométrie UV constitue une bonne méthode pour déterminer les constantes de stabilité des complexes formés par des ligands et des cations. Elle permet de couvrir une large gamme de valeurs de constante ($10^2 < K < 10^5$)¹⁶ et consomme peu de produit. Nous avons donc choisi cette méthode pour l'étude des propriétés complexantes des composés **6a-c**. Cependant, il faut observer des modifications significatives des spectres d'absorption résultant du phénomène de complexation pour que cette méthode soit exploitable. Or, des essais préliminaires de complexation du

podand **6a** avec les perchlorates de calcium dans l'acétonitrile ou le THF n'ont montré que de faibles variations de densité optique ou de longueur d'onde. En effet, ce ligand possède un chromophore (noyau aromatique), mais celui-ci est peu sensible à la complexation. Nous avons donc choisi une méthode utilisant les picrates métalliques comme indicateurs UV. Les propriétés d'absorption de l'anion picrate dans l'ultraviolet en milieu peu polaire (THF) sont sensibles à la distance interionique qui sépare l'anion du cation. Sous l'effet de la complexation, le picrate métallique passe d'une paire d'ions "en contact" à une paire d'ions séparés^{17,18}. Ceci se traduit par un effet bathochrome sur la bande d'absorption caractéristique du picrate attribuable à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Cette complexation des composés **6a-c** est limitée aux picrates alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} : $11 \text{ nm} \leq \Delta\lambda \leq 25 \text{ nm}$); aucune variation significative du spectre d'absorption de picrate d'alcalin n'a été observé (Na^+ , K^+).

Le traitement informatique des modifications des spectres électroniques des picrates métalliques, en solution dans le THF, en présence de quantités croissantes de ligands **6a-c** est en accord avec la formation de deux complexes (ML et ML_3) pour **6a** et de trois complexes (ML , ML_2 et ML_3) pour **6a** et **6c** (Tableau II).

Les valeurs des constantes de formation montrent que les ligands **6a-c** complexent les ions alcalino-terreux. Cependant, on n'observe pas une sélectivité particulière entre ces ligands et les ions étudiés, mis à part le composé **6c** où la taille de l'espaceur ($\text{X} = \text{CH}_2\text{-O-CH}_2$) favorise un petit cation: Mg^{2+} plutôt que Ca^{2+} , d'après les valeurs des constantes de stabilité des complexes de type ML . On peut remarquer que les ligands **6a-c** ne donnent pas un type de complexe majoritaire ML , comme on l'a observé avec les N-acyldioxazaphosphocanes⁸. Ainsi, pour le ligand **6b**, où les constantes de formation $\log \beta_i$ ont été déterminées, on constate que les constantes de stabilité des complexes de type ML , ML_2 et ML_3 sont assez proches (K_{ML_2} est calculé en supposant que ML_2 est obtenu à partir de ML , et K_{ML_3} en supposant que ML_3 est obtenu à partir de ML_2):

$$\begin{aligned} & -\text{Mg}^{2+}, \log K_{\text{ML}} = 4,4; \log K_{\text{ML}_2} = 5,2; \log K_{\text{ML}_3} = 4,4 \\ \mathbf{6a} - & \text{Ca}^{2+}, \log K_{\text{ML}} = 4,5; \log K_{\text{ML}_2} = 4,7; \log K_{\text{ML}_3} = 4,3 \\ & -\text{Ba}^{2+}, \log K_{\text{ML}} = 4,6; \log K_{\text{ML}_2} = 4,3; \log K_{\text{ML}_3} = 4,3 \end{aligned}$$

L'existence de ces divers types de complexes proviendrait peut-être, du fait que dans les ligands **6a-c**, seuls les groupements carboxamides participent à la complexation.

TABLEAU II Constantes de formation des complexes

Espaceur	Composé	Mg^{2+}			Ca^{2+}			Ba^{2+}		
		ML	ML_2	ML_3	ML	ML_2	ML_3	ML	ML_2	ML_3
		$\log \beta_1^a$	$\log \beta_2^a$	$\log \beta_3^a$	$\log \beta_1^a$	$\log \beta_2^a$	$\log \beta_3^a$	$\log \beta_1^a$	$\log \beta_2^a$	$\log \beta_3^a$
$(CH_2)_4$	6a R = H	4,7	-	12,2	4,8	-	12	4,9	-	13,1
$(CH_2)_4$	6b R = PhCH ₂	4,4	9,6	14	4,5	9,2	13,5	4,6	8,9	13,2
CH ₂ OCH ₂	6c R = H	4,9	10,7	14,8	3,75	-	-	ND ^b	ND ^b	ND ^b

a. Les incertitudes sur ces valeurs sont de l'ordre de 5%.

b. ND = Non déterminé.

CONCLUSION

L'action des chlorures d'acide sur les cyclotétraphosphazanes **[1]₄** constitue l'étape clé de la synthèse des composés **3** et **6a-c**. Seuls les N-acyl-2-thio-1,3,2-diazaphospholines **6a-c**, liés par un espaceur, présentent des propriétés complexantes vis-à-vis des ions alcalino-terreux.

L'étude des spectres IR des ligands **6a-c**, en présence de perchlorate de calcium, met en évidence l'intervention des groupements carboxamides lors de la complexation. Les vibrations de valence $\nu_{\text{P=S}}$ n'étant pas modifiées, les groupements thiophoryles ne participent pas à la complexation.

Les constantes de formation de complexes de type ML, ML₂ et ML₃ ont été déterminées par spectrophotométrie UV (méthode des picrates). Nos prochains objectifs concernant ces composés seront:

- de modifier la nature des espaceurs pour augmenter la sélectivité des ligands,
- de remplacer le groupement thiophosphoryle par un groupement phosphoryle, pour améliorer le pouvoir complexant de ces produits.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés avec un appareil Büchi-Tottoli. Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 1600; les spectres RMN ont été enregistrés dans le cas du ³¹P (32,44 MHz) avec un spectromètre AC80 pour ¹H (250 MHz) et ¹³C (62,89 MHz) avec un spectromètre Bruker AC250. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport à H₃PO₄ 85% (réf. interne) pour ³¹P et par rapport à Me₄Si pour ¹H et ¹³C. Les spectres UV ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 17 couplé avec un ordinateur Epson PC-AX. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Commun de Microanalyse de l'École de Chimie de Toulouse. Les produits commerciaux ont été utilisés sans purification supplémentaire: o-phénylènediamine; tris(diméthylamino)-phosphine; chlorure d'acétyle; chlorure d'adipyle; chlorure de diglycolyle. La N-benzyl(o)phénylènediamine a été préparée d'après la méthode de Davoll et Laney¹⁹. Des méthodes de synthèse mises au point au laboratoire ont été utilisées pour préparer les composés **[1a]₄** et **[1b]₄**¹⁰.

2: 1-acétyl-4,5-benzo-2-chloro-1,3,2-diazaphospholine

A 1 g de [**1a**]₄ ($7,35 \times 10^{-3}$ mol) dissous dans 15 mL de toluène, on ajoute 0,58 g ($7,35 \times 10^{-3}$ mol) de chlorure d'acétyle. On agite 1 heure sans chauffer, puis 1 heure à 80–90 °C. On évapore le solvant et on lave au pentane le solide formé. Rdt: 64%; PF 128–130 °C.

C₈H₈N₂POCl, Calc.: C 44,75, H 3,73, N 13,05; Tr.: C 44,74, H 3,99, N 12,71.

³¹P (CDCl₃) δ (ppm): 133,5 (d, ²J_{P-N-H} = 30,26).

¹H (CDCl₃) δ (ppm): 2,64 (d, ⁴J_{H-P} = 4,86; CH₃-C(O)); 6,29 (d, ²J_{HNP} = 30,26; NH); 6,96–8,28 (m, C₆H₄).

¹³C (CDCl₃) δ (ppm): 26 (s, CH₃-C(O)); 112,9–124,9 (C₆H₄); 173,6 (s; C(O)).

IR (CH₂Cl₂) ν cm⁻¹: 3421 (N-H); 2941 (C-H); 1641 (C=O).

3: 1-acétyl-4,5-benzo-2-diéthylamino-2-thio-1,3,2-diazaphospholine

On ajoute en 15 minutes $2 \cdot 10^{-2}$ mole de diéthylamine dans 10 mL de toluène, à une suspension de $1 \cdot 10^{-2}$ mole de **2** dans 40 mL de toluène, refroidie à 0 °C. On agite 2 heures à température ordinaire. On ajoute $1 \cdot 10^{-2}$ mole de soufre. On laisse agiter 12 heures. La solution est filtrée, concentrée sous vide. Le résidu est repris avec 50 mL d'eau; on extrait trois fois avec 40 mL de CH₂Cl₂. La solution est séchée sur CaCl₂, puis concentrée. Le solide isolé est lavé au cyclohexane. Rdt 55%; PF 80 °C.

C₁₂H₁₈N₃OPS, Calc.: C 50,88, H 6,36, N 14,84; Tr.: C 50,52, H 6,48, N 14,32.

³¹P (CDCl₃) δ (ppm): 67,2.

¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1,1 (t, ³J_{H-P} = 7; CH₃-CH₂N); 2,57 (s, CH₃-C(O)); 3,25 (m, CH₃CH₂N); 5,59 (d, ²J_{HP} = 21; NH); 6,67–7,24 (m, C₆H₄).

¹³C (CDCl₃) δ (ppm): 14,2 (d, ³J_{C-P} = 2,4; CH₃-CH₂-N); 25,6 (s, CH₃-C(O)); 40,45 (d, ²J_{C-P} = 5,2, CH₃-CH₂-N); 110,4–132,3 (m, C₆H₄); 170,6 (s, C=O).

IR (KBr) ν cm⁻¹: 3195 (N-H); 1662 (C=O).

Synthèse des composés 4a-c

On ajoute $5 \cdot 10^{-3}$ mole de chlorure [d'adipyle (a) et (b); de diglycolyle (c)] dans 10 mL de toluène à une solution de $1 \cdot 10^{-2}$ mole de [**1a**]₄ (pour **4a** et

4c) ou de **[1b]₄** (pour **4b**) dans 40 mL de toluène, refroidie à 0 °C. On agite 1 heure à température ordinaire, puis on chauffe 2 heures entre 80–90 °C. Il se forme un solide que l'on filtre et lave au pentane. Les composés **4a** et **4c** sont très insolubles dans CDCl₃ et se dégradent dans DMSO-d₆ et C₅D₅N. Nous donnons seulement le $\delta^{31}\text{P}$ du mélange réactionnel.

4a: Rdt. 73%; PF = 172 °C

C₁₈H₁₈Cl₂N₄O₂P₂, Calc.: C 47,47, H 3,95, N 12,31, P 13,63, Cl 15,60; Tr.: C 47,32, H 4,21, N 12,01, P 14,06, Cl 15,58

^{31}P (toluène) δ (ppm): 142.

IR (KBr) ν cm⁻¹: 3176 (N-H); 1659 (C=O).

4b: Rdt. 84%; PF 170 °C

C₃₂H₃₀Cl₂N₄O₂P₂, Calc.: C 60,47, H 4,72, N 8,82, P 9,79, Cl 11,18; Tr.: C 60,01, H 4,44, N 8,76, P 9,03, Cl 11,02

^{31}P (CDCl₃) δ (ppm): 134,3.

^1H (CDCl₃) δ (ppm): 1,94 (m, CH₂-CH₂-C(O)); 2,95 (m, CH₂-CH₂-C(O)); 4,78 (d, $^2J_{\text{H-P}}$ = 13,3; Ph CH₂); 6,86–8,38 (m, C₆H₄, C₆H₅).

^{13}C (CDCl₃) δ (ppm): 24,1 (s, CH₂-CH₂-C(O)); 37,9 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ = 18,68, CH₂-CH₂-C(O)); 47,9 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 19,12, Ph CH₂); 111,5–137,7 (m, C₆H₄ et C₆H₅); 171,8 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ = 19,37, C=O).

IR (KBr) ν cm⁻¹: 2958 (C-H); 1659 (C=O)

4c: Rdt. 70%; PF 68 °C

^{31}P (toluène) δ (ppm): 135.

IR (KBr) ν cm⁻¹: 3180 (N-H); 1661 (C=O).

Synthèse des composés 6a-c

On ajoute en 30 minutes 4.10⁻² mole de diéthylamine dans 10 mL de toluène, à une suspension de 1.10⁻² mole de **4a-c** dans 40 mL de toluène refroidie à 0 °C. On agite deux heures à température ordinaire, on observe la formation des composés **5a-c** [$\delta^{31}\text{P}$ (ppm): **5a** = 92,3; **5b** = 102,9; **5c** = 93,4]. On filtre le chlorhydrate de diéthylamine formé, et on ajoute 2.10⁻² mole de soufre. On observe un échauffement de la solution; on chauffe 30 minutes à 60 °C. La solution est concentrée sous vide, le résidu

est repris avec 50 mL de CH_2Cl_2 . La solution est séchée sur CaCl_2 , puis concentrée. Le solide isolé est purifié par chromatographie sur colonne de silice (Eluant: acétate d'éthyle).

6a: Rdt. 85%; PF 116–118 °C

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{P}_2\text{O}_2\text{S}_2$, Calc.: C 52,70, H 6,42, N 15,19, P 10,47, S 10,81; Tr.: C 52,08, H 6,38, N 15,20, P 9,75, S 11,13

^{31}P ($\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$) δ (ppm): 66.2.

^1H ($\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$) δ (ppm): 1,1 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 2,41 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$); 3,09–3,45 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{N}$); 6,7–6,97 (m, C_6H_4) 8,19 (d, $^2J_{\text{H-N-P}} = 12,92$, NH).

^{13}C ($\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$) δ (ppm): 14,0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2,32$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 26,7 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$); 37,3 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$); 41,0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5,4$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 110,3–131,6 (m, C_6H_4); 172,7 (S, C=O)

IR (entre lames) ν cm^{-1} : 3416,7 (N-H); 1697 (C=O).

6b: Rdt. 83%; PF 88–90 °C

$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$, Calc.: C 62,18, H 6,48, N 10,88, P 8,03, S 8,29; Tr.: C 61,98, H 6,32, N 10,92, P 7,79, S 8,35

^{31}P (CDCl_3) δ (ppm): 70,5.

^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,04 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6,84$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 1,95 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$); 2,98 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$); 3,40 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{N}$); 4,65 (Syst AB, $^2J_{\text{HA-HB}} = 14,43$, Ph CH_2); 6,52–8,34 (m, C_6H_4 , C_6H_5).

^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 13,8 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 24,5 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$); 37,6 (d, $^2J_{\text{C-N-P}} = 3,77$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 40,8 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)}$); 44,9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 7,55$, Ph CH_2); 108,3–136,2 (m, C_6H_4 et C_6H_5); 173,3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 10,13$, C=O).

IR (KBr) ν cm^{-1} : 2975 (C-H); 1690 (C=O).

6c: Rdt. 70%; PF 105–107 °C

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2$, Calc.: C 49,66, H 5,86, N 14,48; Tr.: C 48,95, H 5,60, N 14,12 ^{31}P (CDCl_3) δ (ppm):

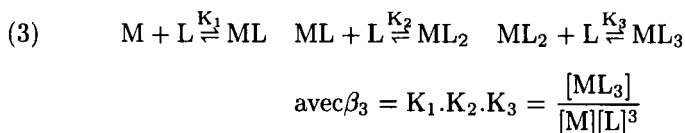
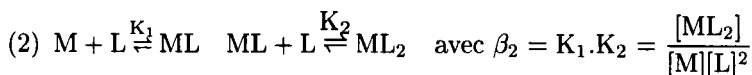
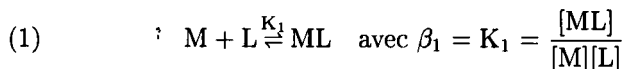
^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,1 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{N}$); 2,9–3,4 (m, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{N}$); 5,8 (s large, NH); 6,75–7,2 (m, C_6H_4).

^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 14,1 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 35,75 (s, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$); 41,08 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3,77$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$); 109,7–132,9 (m, C_6H_4); 170,1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9,6$, C=O).

Détermination des constantes de formation

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui d'une publication récente⁸. Les constantes de formation des complexes ion-ligand ont été déterminées, en solution dans le THF, par spectrophotométrie UV, selon la méthode de Smid¹⁷, et en utilisant les programmes de calcul STAR/FA et STAR développés par Beltran²⁰. Dans le THF, les maxima des bandes d'absorption des picrates alcalino-terreux sont trouvés à $\lambda_{\max} = 322,5 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 24\,700 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) pour MgPic_2 , $333,1 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 29\,700 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) pour CaPic_2 et $341,4 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 34\,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) pour BaPic_2 .

Les équilibres de complexation peuvent s'écrire selon l'équation suivante: $n\text{M} + m\text{L} \xrightleftharpoons{K_i} \text{M}_n\text{L}_m$ (β_i) avec M = Métal et L = Ligand. A chaque complexe M_nL_m est associée une constante de formation notée β_i . Cette constante ne dépend pas du mécanisme de formation du complexe. Par contre, à chaque équilibre, correspond une constante de stabilité notée K_i qui dépend du mécanisme de formation. Dans le cas de la formation d'un complexe unique ML ($n = m = 1$), la constante de stabilité est égale à la constante de formation du complexe ($K_i = \beta_i$). Dans tous les autres cas, les constantes de stabilité pourront être déduites des constantes de formation à partir de la formulation d'hypothèses sur le processus de formation du complexe. Les équilibres (1), (2) et (3) sont ceux que nous pensons être les plus probables avec nos composés:



Ce sont ces constantes de formation (β_i) que nous déterminons par spectrophotométrie UV (Tableau II).

Références

- [1] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- [2] R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw et R.L. Bruening, *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).

- [3] R.M. Izatt, K. Pawlak et J.S. Bradshaw, *Chem. Rev.*, **95**, 2529 (1995).
- [4] G.W. Gokel, D.M. Coli, C. Mingauti et L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6786 (1983).
- [5] Y. Nakatsuji, H. Kobayashi, M. Okahana et K. Matsushima, *Chem. Lett.*, 1571 (1982).
- [6] L.J. Kaplan, G.R. Weisman et D.J. Cram., *J. Org. Chem.*, **44**, 2226 (1979).
- [7] Lamandé L. Grévy J.M., Houalla D., Cazaux L., Bellan J., *Tetrahedron Lett.*, **45**, 8201 (1995).
- [8] Pujo-Bouteillé A., Lamandé A., Lopez L., Cazaux L. et Bellan J., *Tetrahedron*, **54**, 3817 (1998).
- [9] Malavaud C., Boisdon M.T., Charbonnel Y. et Barrans J., *Tetrahedron Lett.*, **20**, 447 (1979).
- [10] Malavaud C., N'Gando M., Pondo T., Lopez L., Barrans J. et Legros J.P., *Can. J. Chem.*, **62**, 43 (1984).
- [11] a) Diallo O., *Thèse de doctorat d'État, n° 1409*, Toulouse (1990).
b) Diallo O., Lopez L. et Barrans J., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **314**, 765 (1987).
- [12] a) Charbonnel Y. et Barrans J., *C.R. Acad. Sci. Série C*, **278**, 355 (1974).
b) Charbonnel Y. et Barrans J., *Tetrahedron*, **32**, 2039 (1976).
- [13] Kirsch N.N.L., Funck R.J.J., Simon W., *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2019 (1978).
- [14] Pigot T., Duriez M.C., Cazaux L., Picard C. et Tisnès P., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 221 (1993).
- [15] A.A. Chaikovskaya, T.N. Kudrya, L.M. Tochilkina et A.M. Pinchuk, *J. Gen. Chem. USSR*, **58**, 1127 (1988).
- [16] H.J. Schneider, R. Kramer, S. Simova et U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6442 (1988).
- [17] a) K.H. Wong, M. Bourgoin et J. Smid, *J. Chem. Commun.*, 715 (1974).
b) M. Bourgoin, K.H. Wong, J.Y. Hui et J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3462 (1975).
- [18] F. Wada, Y. Wada, T. Goto, K. Kikukawa et T. Matsuda, *Chem. Lett.*, 1189 (1980).
- [19] J. Davoll et D.H. Laney, *J. Chem. Soc.*, 317 (1960).
- [20] Beltran J.L., Codony R., Prat M.D., *Anal. Chim. Acta*, **276**, 441 (1993).