

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>

Structure Cristalline D'un Hydroxyspirophosphorane Modele D'intermediaire de Reactions Impliquant Des Esters Cycliques de L'acide Phosphorique

Aurelio Munoz^a; Heinz Gornitzka^a

^a Université Paul Sabatier, Toulouse, France

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Munoz, Aurelio and Gornitzka, Heinz(2003) 'Structure Cristalline D'un Hydroxyspirophosphorane Modele D'intermediaire de Reactions Impliquant Des Esters Cycliques de L'acide Phosphorique', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 1, 55 – 60

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500307775

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500307775>

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.

STRUCTURE CRISTALLINE D'UN HYDROXYSPIROPHOSPHORANE MODELE D'INTERMEDIAIRE DE REACTIONS IMPLIQUANT DES ESTERS CYCLIQUES DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Aurelio Munoz and Heinz Gornitzka
Université Paul Sabatier, Toulouse, France

(Received May 21, 2002; accepted June 20, 2002)

La structure cristalline de l'hydroxyspirophosphorane préparé par oxydation du spirophosphorane formé de deux restes acide α -hydroxyisobutyrique, a été déterminée par diffraction des rayons X. La structure consiste en une molécule de géométrie bipyramide trigonale presque parfaite d'hélicité P. La maille contient deux molécules de même hélicité reliées par liaison hydrogène entre les groupes P–OH et carbonyle.

The crystal structure of the hydroxyspirophosphorane prepared by oxydation of the spirophosphorane containing two α -hydroxyisobutyric acid moieties, has been determined by x-ray diffraction. The structure consists of one molecule displaying an almost perfect trigonal bipyramid of P helicity. The unit cell contains two molecules of the same helicity connected by hydrogen bonds between P–OH and carbonyl groups.

Keywords: Hydroxyphosphoranes; structure cristalline

INTRODUCTION

Les hydroxyphosphoranes ont été postulés comme intermédiaires dans de nombreuses réactions impliquant des esters de l'acide phosphorique d'intérêt biologique.¹ L'équilibre ester phosphorique, hydroxyphosphorane qui interviendrait dans ces processus a été largement étudié sur des modèles élaborés à partir d' α -diols, du pyrocatechol et d' α -hydroxyacides.² Des sels de triéthylammonium d'hydroxyspirophosphoranes ont été isolés et la structure cristalline

Address correspondence to Aurelio Munoz, Université Paul Sabatier, Lab des IMRCP, 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse, Cedex, France.

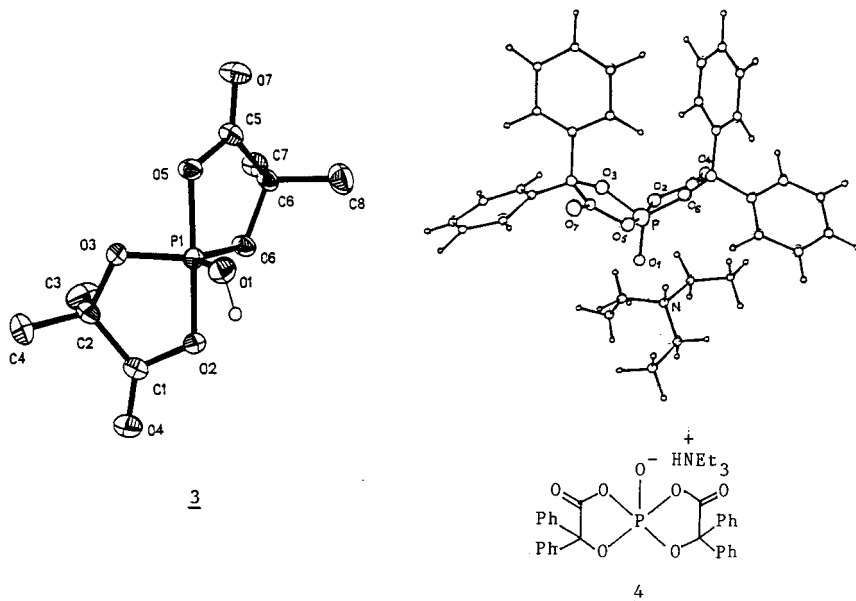
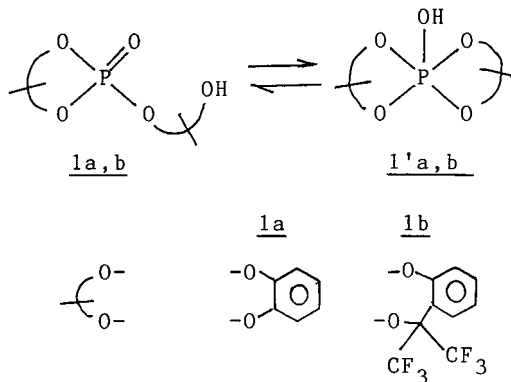


FIGURE 1 Structures comparées des composés **3** et **4**.

de l'un d'eux déterminée par diffraction des rayons X (composé **4**, Figure 1).³ Cependant, un résultat comparable n'a pas été atteint avec un hydroxyphosphorane libre. Les esters phosphoriques **1a** et **1b**, qui présentent l'équilibre 1, en solution, existent à l'état cristallin sous la forme ester phosphorique (Schéma 1).⁴ La détermination de la structure cristalline d'un hydroxyphosphorane reste donc un sujet d'actualité. Pour aller dans ce sens, un complexe métastable à atome de phosphore



SCHEMA 1

pentacoordonné a été mis en évidence par diffraction des rayons X, lors de réactions d'inhibition de l' α -thrombine humaine par des phosphonates de tripeptides.⁵ Dans ce travail, nous décrivons la structure cristalline de l'hydroxyspirophosphorane **3**, obtenu par oxydation du spirophosphorane **2** (Schéma 2).

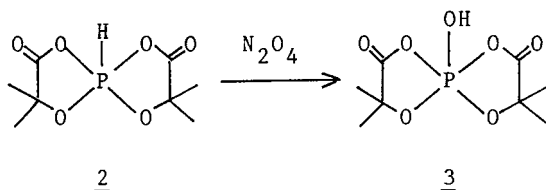


SCHÉMA 2

PARTIE EXPERIMENTALE

Le composé **2** a été oxydé par N_2O_4 suivant un protocole précédemment décrit.⁶ Le produit brut (0.002 mmol) a été dissous dans 3 ml d'éther éthylique, puis repris par 1 ml d'heptane. Les cristaux se sont développés progressivement, après plusieurs jours, dans un dessiccateur, à la température ambiante. Pour la détermination de la structure, la mesure des intensités des réflexions a été réalisée sur un diffractomètre BRUKER-AXSCCD 1000. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau I. La structure a été résolue par la méthode directe à l'aide du programme SHELXS.⁷ 153 paramètres ont été affinés par la méthode de la matrice complète des moindres carrés⁸ sur F^2 . Indice R finals ($I > 2 \sigma(I)$) = 0.0422) et wR^2 (toutes les données) = 0.1117. Tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les atomes d'hydrogène ont été placés à la position géométriquement idéale, à l'exception de l'atome lié à l'atome d'oxygène O1, qui a été localisé par différences de Fourier et affiné libre. La structure absolue a été confirmée par les facteurs de Flack (0.06 (12)).⁹ L'ensemble de ces données, ainsi que les paramètres de déplacements anisotropes, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les paramètres de déplacements isotropes et les coordonnées atomiques a été déposé; au Centre des Données Cristallographiques de Cambridge sous le numéro d'ordre CCDC 183830.

DISCUSSION

Le Tableau II rassemble les valeurs des longueurs et des angles de liaison du composé **3** ainsi que les valeurs correspondantes du sel **4** (Figure 1).³ La Figure 1, qui est un tracé SHELXTL-PLUS,^{7,8} en ce qui

TABLEAU I Données Cristallographiques et Raffinement de la Structure du Composé **3**

| | | |
|---|---|-----------------|
| Formule empirique | C ₈ H ₁₃ O ₇ P | |
| Masse molaire | 252.15 | |
| Température | 173 (2) K | |
| Longueur d'onde (raie MoK) | 0.71073 Å | |
| Système cristallin | Monoclinique | |
| Groupe spatial | P2(1) | |
| Paramètres | a = 8.0832 (13) Å | α = 90° |
| | b = 8.7198 (14) Å | β = 94.390 (2)° |
| | c = 8.1000 (13) Å | γ = 90° |
| Volume | 569.24 (16) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Densité (calculée) | 1.471 Mg/m ³ | |
| Coefficient d'absorption | 0.259 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 264 | |
| Dimensions du cristal | 0.4 × 0.5 × 0.7 mm ³ | |
| Intervalle de Θ pour les valeurs collectées | 2.52 à 29.30° | |
| Réflexions collectées | 4100 | |
| Réflexions indépendantes | 2157 (R (int) = 0.0378) 92.3% | |
| Correction d'absorption | Semiempirique | |
| Maximum et minimum de transmission | 1.000000 et 0.527846 | |

TABLEAU II Longueurs et Angles de Liaison des Composés **3** et **4**

| Liaisons (Å) | 3 | 4 | Angles (°) | 3 | 4 |
|--------------|-------------|----------|------------|-------------|----------|
| P-01 | 1.5548 (5) | 1.47 | 01-P-03 | 120.08 (10) | 123.7 |
| P-03 | 1.5832 (18) | 1.61 | 01-P-06 | 119.47 (10) | 122.9 |
| P-06 | 1.5833 (17) | 1.61 | 03-P-06 | 120.33 (9) | 113.4 |
| P-02 | 1.715 (2) | 1.78 | 01-P-02 | 93.38 (11) | 95.1 |
| P-05 | 1.7373 (19) | 1.77 | 03-P-02 | 91.72 (9) | 85.0 |
| 02-C1 | 1.341 (3) | | 06-P-02 | 88.35 (10) | 89.1 |
| 03-C2 | 1.453 (3) | | 01-P-05 | 88.68 (9) | 95.0 |
| C1-04 | 1.193 (4) | | 03-P-05 | 86.81 (9) | 89.3 |
| C1-C2 | 1.511 (5) | | 06-P-05 | 91.08 (9) | 85.4 |
| C2-C4 | 1.504 (5) | | 02-P-05 | 177.88 (8) | 169.9 |
| C2-C3 | 1.523 (4) | | C1-02-P | 114.72 (18) | |
| 05-C5 | 1.313 (3) | | C2-03-P | 116.9 (2) | |
| 06-C6 | 1.453 (3) | | 04-C1-P | 123.1 (3) | |
| C5-07 | 1.211 (3) | | 04-C1-C2 | 126.8 (2) | |
| C5-06 | 1.508 (4) | | 02-C1-C2 | 110.1 (2) | |
| C6-C7 | 1.518 (3) | | 03-C2-C4 | 108.4 (3) | |
| C6-C8 | 1.521 (4) | | | | |

concerne le composé **3**, montre que nous avons affaire à une bipyramide trigonale presque parfaite d'hélicité P. L'atome d'hydrogène du groupement P—OH forme une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène d'un groupement carbonyle appartenant à une molécule voisine (angle P—O—H: $161,5^\circ$, distance $\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$: $1,822 \text{ \AA}$). Les molécules de même hélicité sont reliées entre elles par cette interaction, à raison de deux par maille (Figure 2). Remarquons que la structure du spiroposphorane **2** consiste en deux molécules légèrement différentes d'hélicité M, présentes dans la maille.¹⁰ La structure d'un spiroposphorane élaboré à partir de deux ligands acide glycolique et porteur d'une liaison P—C exocyclique, d'hélicité P, a été également décrite.¹¹ Dans tous les autres exemples que nous connaissons d'acyloxy-spiroposphoranes,

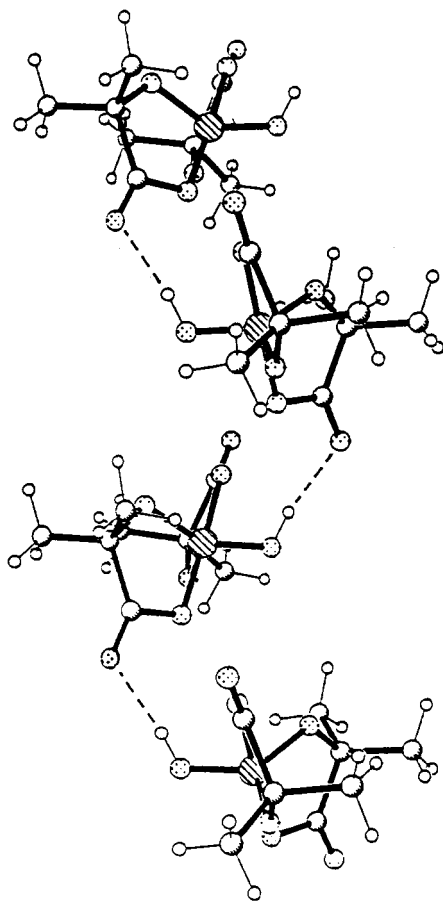


FIGURE 2 Organisation des molécules du composé 3.

les monocristaux isolés sont constitués d'un mélange racémique,^{3,11–13} L'examen du Tableau 2 met en évidence un raccourcissement important de la liaison P-01 quand on passe du composé **3** au sel **4**. Dans le premier cas, la longueur est normale pour une liaison σ , alors que dans le second, elle est proche de la valeur d'une double liaison. La charge portée par l'atome O1 a pour effet de repousser les autres atomes d'oxygène, ce qui se traduit par une diminution des angles O6-P-03 et O2-P-05. La géométrie de la structure du composé **3** autorise à postuler un processus d'isomérisation intramoléculaire de type Berry.¹⁴ En revanche, les distorsions observées dans le cas du sel **4** vont dans le sens d'une isomérisation par rupture de liaison P–O, via l'ester phosphorique isomère.

CONCLUSION

Le composé **3** est le premier hydroxyphosphorane stable dont la structure cristalline confirme la pentacoordination de l'atome de phosphore, démontrée en solution. Ce résultat, ajouté aux progrès précédents, conforte les théories de Westheimer.¹⁵

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. M. Perreault et E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **36**, 433 (1997).
- [2] E. E. Valters et W. Flitsch, *Ring-Chain Tautomerism*, edited by A. R. Katritzky (Plenum Press, New York and London, 1985), vol. 4, p. 224.
- [3] a) A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J. P. Declercq, B. Garrigues, D. Boyer, A. Munoz, A. Klaébé, et M. Comtat, *J. Chem. Res. (S)*, 180 (1982); (*M*), 1901 (1982).
- [4] a) R. Sarma, F. Ramirez, B. Mc. Keever, M. Nowakowski, et J. Marecek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5391 (1978); b) R. E. Hanes Jr., V. M. Lynch, E. V. Anslyn, et K. N. Dally, *Org. Let.*, **4**, 201 (2002).
- [5] E. Skordalakes, G. G. Dodson, D. Saint Clair Green, C. A. Goodwin, M. F. Scully, H. R. Hudson, V. V. Kakkar, et J. Deadman, *J. Mol. Biol.*, **311**, 549 (2001).
- [6] A. Munoz, B. Garrigues, et M. Koenig, *Tetrahedron*, **36**, 2467 (1980).
- [7] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen (1990).
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A*, **46**, 467 (1990).
- [9] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sec. A*, **39**, 876 (1983).
- [10] G. Montgomery, S. J. Rettig, et B. Shurmer, *Can. J. Chem.*, **76**, 1060 (1998).
- [11] M. Well, W. Albers, A. Fischer, P. G. Jones, et R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **125**, 800 (1992).
- [12] A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J. P. Declercq, A. Munoz, A. Klaébé, B. Garrigues, et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 121 (1982).
- [13] A. Munoz, H. Gornitzka, et A. Rochal, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **177**, 1255 (2002).
- [14] R. R. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4143 (1974).
- [15] F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 70 (1968).