

PHOSPHONITES CYCLIQUES, OLIGOMERISATION, OBTENTION DE MACROCYCLES PHOSPHORES.
 ETUDE R.M.N. ET STEREOCHIMIQUE.

 J.P. DUTASTA, J. MARTIN et J.B. ROBERT*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale,
 Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 674, Centre d'Etudes Nucléaires de
 Grenoble, 85 X, 38041 GRENOBLE Cédex, France.

Résumé : Les phosphonites cycliques à cinq, six, sept et huit chaînons, peuvent évoluer en solution pour donner les formes dimères cycliques correspondantes. Cette réaction peut être étendue à d'autres hétérocycles du type dithia-1,3 ou oxaza-1,3. Quelques résultats sont présentés sur la stéréochimie des monomères cycliques à huit chaînons.

Les composés organophosphorés cycliques du type phosphite ($\begin{matrix} -O \\ | \\ -O-P-OR \end{matrix}$) ou phosphonite ($\begin{matrix} -O \\ | \\ -O-P \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} X \\ OR \end{matrix} \end{matrix}$; $X = O, S, Se$), ont été l'objet de nombreuses études qui concernent l'examen des mécanismes réactionnels au niveau du phosphore, la stéréochimie et la biochimie. Nombre de ces études ont été facilitées par les propriétés du noyau phosphore ^{31}P , présentées dans le tableau ci-dessous, et qui le rendent particulièrement adapté aux études par Résonance Magnétique Nucléaire (1).

TABLEAU I : Propriétés magnétiques du noyau Phosphore ^{31}P .	
Abondance naturelle N	100 %
Spin I	1/2
Rapport magnétogyrique γ	$10,8290 \cdot 10^{+7} \text{ rad. T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Fréquence de résonance ^a	40,481 MHz
Sensibilité relative ^b	0,0663

^a Cette fréquence de résonance correspond à un champ de 2,3487 Tesla faisant résonner le noyau 1H à 100 MHz.

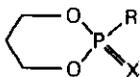
^b La sensibilité relative est définie à induction magnétique constante par rapport au proton et donnée par l'expression $\gamma^3 N I(I+1)$.

On notera en particulier que le spin 1/2 entraîne l'absence de moment quadrupolaire, d'où l'existence de raies fines dans l'enregistrement des spectres de R.M.N. De plus, le rapport magnétogyrique γ positif entraîne un effet nucléaire Overhauser positif (2) d'où une exaltation des signaux par découplage des protons. La gamme des déplacements chimiques du phosphore est très étendue : ainsi 465 ppm séparent le signal de résonance du phosphabenzène (3) de celui de la molécule PH_3 (4). Ce déplacement chimique est en outre très dépendant de la nature des substituants liés au phosphore (5) et de la valeur des angles de valence à son niveau (5,6). On peut dire que, pour une large part, le développement de la connaissance de la chimie et de la stéréochimie des composés phosphorés dans les dernières années a été dû à ses propriétés nucléaires.

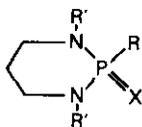
* Membre de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble

Dans le domaine de la stéréochimie, ce sont surtout les cycles à six chaînons du type dioxaphosphorinane-1,3,2 qui ont retenu l'attention. Ces études ont été menées par des techniques très diverses (Dipolométrie, Résonance Magnétique Nucléaire, Diffraction électronique, Diffraction des rayons X) (7). Ces composés adoptent une conformation de type chaise, sauf dans les quelques cas où la molécule possède des substituants encombrants et disposés de façon dissymétrique. Les substituants électro-négatifs ($R = F, Cl, OR'$) adoptent, tant dans les dérivés tri que tétracoordinés une orientation axiale, résultats qui s'expliquent par l'effet anomère généralisé ou effet gauche (8) et des calculs moléculaires (9). Dans le cas de restes alkyl ou aryl (CH_3, C_6H_5), la préférence axiale est nettement moins marquée.

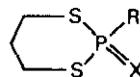
Les composés homologues cycliques du type dithiaphosphorinane-1,3,2 (7) (10) ; diazaphosphorinane-1,3,2 (7) ; et oxathiaphosphorinane-1,3,2 (11) n'ont fait par contre l'objet que d'un nombre limité d'études.



Dioxaphosphorinane-1,3,2



Diazaphosphorinane-1,3,2



Dithiaphosphorinane-1,3,2

X doublet libre ; O ; S ; Se.

Par contre, les dérivés du type oxazaphosphorinane-1,3,2 désignés plus communément sous le nom de cyclophosphamides, sont très largement étudiés (12) en raison de leur action dans le traitement des tumeurs reconnue depuis déjà quelques années (13).

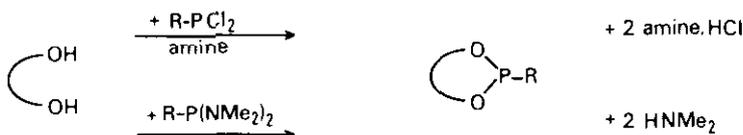
Des études stéréochimiques sur des composés organophosphorés simples du type dioxaphosphorinane-1,3,2 ou leurs homologues cycliques à cinq, sept, huit chaînons, demeurent encore nécessaires. Elles permettent en effet de déterminer les règles qui gouvernent la conformation des composés organophosphorés, domaine qui reste encore mal connu, comme de façon plus générale celui de la stéréochimie des molécules contenant des atomes autres que ceux des deux premières lignes de la classification périodique. L'ignorance dans le domaine de la stéréochimie du phosphore peut être illustrée par les controverses qui existent encore sur la conformation d'une molécule aussi simple et utilisée que $P(N(CH_3)_2)_3$ (14). De plus, il importe de remarquer que la connaissance de la conformation de quelques composés modèles est nécessaire à la paramétrisation utilisée dans certaines méthodes de calcul semi-empiriques, comme par exemple les calculs de type "champ de force" (15) qui se révèlent d'une grande fiabilité pour des molécules contenant des atomes des deux premières lignes, mais n'ont encore reçu que peu d'applications dans le domaine des composés organophosphorés.

L'examen du spectre de R.M.N. ^{31}P de dioxaphosphorinanes et dioxaphosphorinanes-1,3,2 nous a conduit, à côté des résultats intéressant leur stéréochimie, à mettre en évidence leur évolution qui conduit à des formes oligomères (16). L'obtention et la nature de ces formes oligomères qui peuvent présenter un intérêt en divers domaines vont être examinées dans cet exposé.

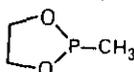
I. - OLIGOMERISATION DU METHYL-2-DIOXAPHOSPHOLANE-1,3,2.

1) Préparation du méthyl-2-dioxaphospholane-1,3,2.

Le principe de la préparation des phosphonites cycliques est simple et consiste en la réaction de cyclisation d'un diol par un phosphane fonctionnel.



Cette réaction nécessite certaines précautions expérimentales en raison de la sensibilité à l'oxydation et à l'hydrolyse du phosphonite formé. La réaction doit être entièrement conduite sous atmosphère sèche et inerte, du mélange des produits réactionnels jusqu'à l'isolement du phosphonite. Le déroulement et l'avancement de la réaction sont suivis par R.M.N. ³¹P. Nous examinerons ici le cas particulier du méthyl-2-dioxaphospholane-1,3,2.



Méthyl-2-dioxaphospholane-1,3,2

Après distillation du mélange réactionnel, on obtient un produit dont le spectre R.M.N. ³¹P découplé du proton montre un seul pic M (δ³¹P = 187 ppm). Cependant cette solution, conservée en tube scellé, laisse apparaître avec le temps des pics nouveaux comme le montre la Figure 1.

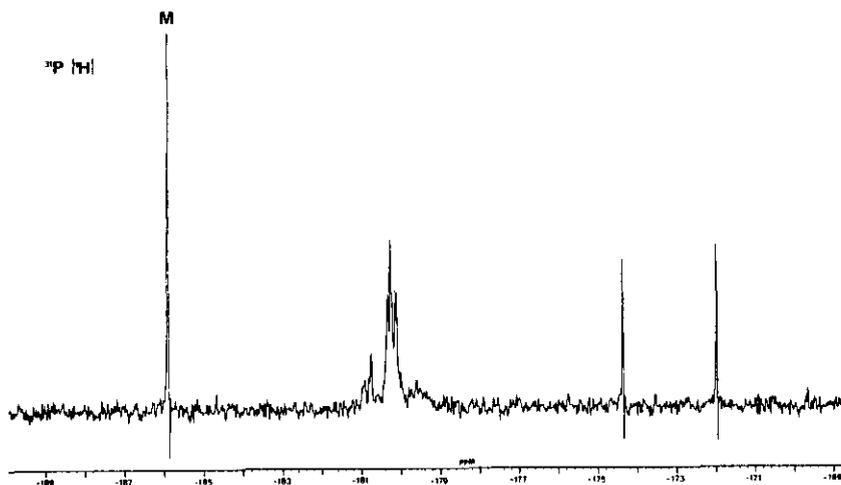
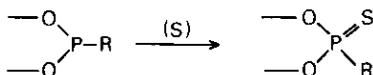


Figure 1. - Spectre R.M.N. ³¹P [1H] d'évolution d'une solution de méthyl-2 dioxaphospholane-1,3,2.

Ces signaux correspondent tous à des déplacements chimiques caractéristiques de phosphonites (5). Par chauffage ou par dilution, on retrouve un spectre R.M.N. ³¹P identique à celui observé initialement et qui évolue à nouveau. L'espèce caractérisée par le pic initial noté M sur la

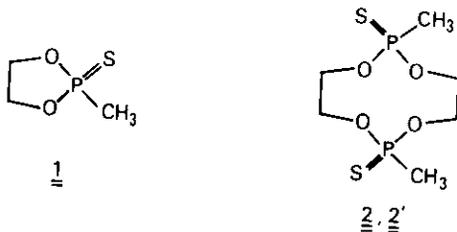
Figure 1 est donc en équilibre avec les espèces d'évolution qui apparaissent avec le temps. L'identification des composés présents dans la solution à l'équilibre est rendue difficile, en raison d'une part de l'interconvertibilité des espèces, d'autre part de la difficile manipulation des phosphonites qui sont facilement oxydables et hydrolysables. Une façon commode de s'affranchir de ces difficultés est de procéder à une sulfuration au niveau du phosphore (17). Cette réaction aisée à mettre en oeuvre conduit alors à des espèces stables qui peuvent être isolées du mélange réactionnel par chromatographie sur colonne.



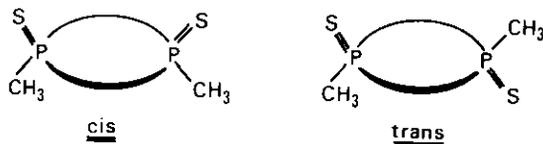
Passage du phosphonite au thioxo-phosphonate

2) Identification des produits de réaction.

Les produits obtenus après sulfuration sont identifiés par analyse élémentaire, spectrométrie de masse, mesure de masse moléculaire (osmométrie) et Résonance Magnétique Nucléaire (^1H , ^{13}C , ^{31}P). Les résultats révèlent que les espèces obtenues sont le monomère attendu thioxo-2-méthyl-2-dioxaphospholane-1,3,2 1, les deux dimères cycliques à dix chaînons correspondants 2 et 2', et des formes polymères dont la nature cyclique ou linéaire n'a pas été précisée.



Il importe de remarquer que les espèces dimères existent sous deux formes diastéréoisomères en raison des deux orientations relatives possibles des liaisons P-CH₃ par rapport au plan moyen du cycle.



L'examen des constantes de couplage $^3\text{J}(\text{HH})$ et $^3\text{J}(\text{POCH})$, obtenues dans l'analyse du spectre de R.M.N. ^1H (Figure 2), permettent sur la base de leur dépendance géométrique (18) de proposer pour le cycle une conformation de type enveloppe à pointe carbone. Une telle conformation a été trouvée à l'état solide pour divers dioxaphospholanes-1,3,2 (19).

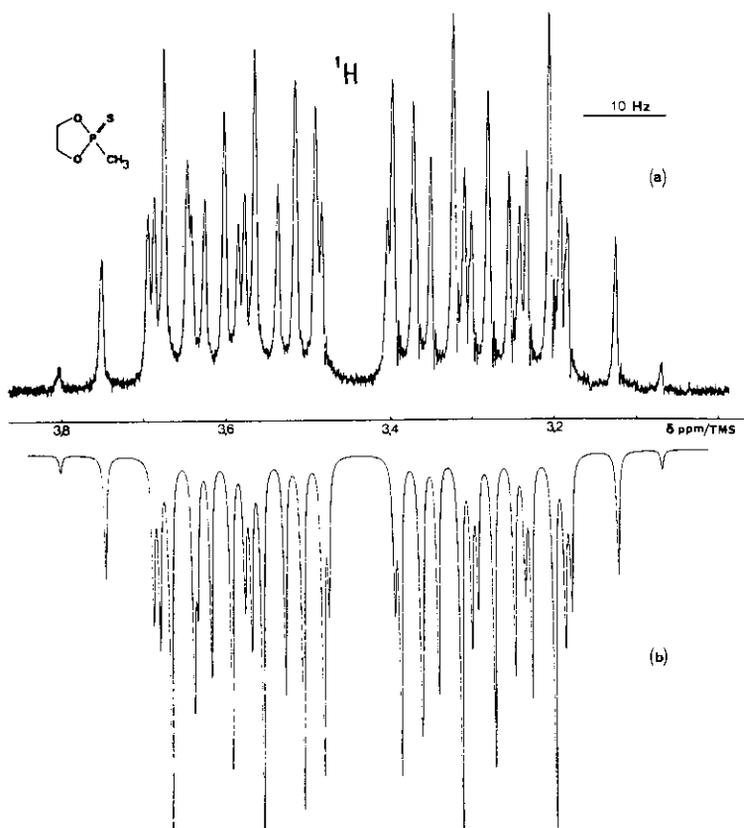
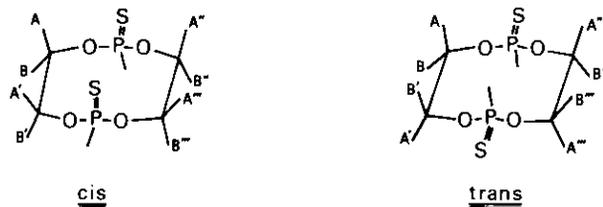


Figure 2. - Spectre ^1H expérimental (a) et calculé (b) des protons méthyléniques du méthyl-2-thioxo-2-dioxaphospholane-1,3,2.

Les deux dimères cycliques à dix chaînons ont été isolés et analysés par R.M.N. Le spectre proton non découplé du phosphore peut être interprété comme la partie AA'BB' d'un spectre AA'BB'XX' en raison de l'absence de couplages entre les protons portés par des carbones non adjacents. L'attribution des isomères (forme cis ou trans) ne peut être faite de façon absolue sur la base du seul examen du spectre de R.M.N. Une proposition d'attribution, basée sur le fait que dans les composés cis et trans les protons AA' ou BB' ont des dispositions relatives différentes, permet cependant de faire une proposition d'attribution (20).

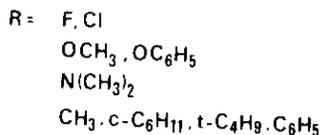
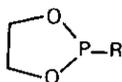


Cette étude nous montre donc que le méthyl-2-dioxaphospholane-1,3,2, qui peut être obtenu pur, évolue en solution pour donner un équilibre entre ses formes dimères cycliques à dix chaînons et des formes polymères. L'addition de soufre permet de passer aux dérivés thioxo qui ne sont pas en équilibre et peuvent être isolés. Il est alors apparu intéressant de voir si cette réaction d'oligomérisation réversible était généralisable à d'autres phosphonites cycliques correspondant à des restes alkyles différents, à des phosphonites de taille variable, et enfin à des composés où les atomes d'oxygène intracycliques sont remplacés par d'autres hétéroatomes.

II. - OLIGOMERISATION DE PHOSPHONITES CYCLIQUES.

1) Cas des dioxaphospholanes-1,3,2.

Un très grand nombre de dioxaphospholanes-1,3,2, portant au niveau du phosphore des restes R variés (21), peuvent être préparés et obtenus purs. On est cependant amené à distinguer deux cas de comportement du produit pur obtenu suivant la nature de la liaison extracyclique du phosphore.



Dioxaphospholanes-1,3,2

Dans le cas où il ne s'agit pas d'une liaison P-C, le produit obtenu peut être conservé en tube scellé sans montrer d'évolution, comme en témoigne le spectre R.M.N. ³¹P. Au contraire, lorsque l'on est en présence d'une liaison extracyclique P-C, on observe une évolution analogue à celle rapportée pour le méthyl-2-dioxaphospholane-1,3,2. Il y a dans le spectre R.M.N. ³¹P apparition de pics dus à des espèces nouvelles qui sont en équilibre avec la forme monomère initiale. Ce phénomène a été observé en considérant les restes R suivants : CH₃, C₂H₅, c-C₆H₁₁, C₆H₅, t-Butyle (20), (22). L'analyse des produits obtenus après sulfuration du mélange réactionnel permet dans tous les cas d'isoler la forme monomère thioxo-2-R-2-dioxaphospholane-1,3,2, les formes dimères cycliques à dix chaînons correspondants et des formes polymères de masse moléculaire moyenne Mn variant de 2000 à 15000. Nous noterons que la proportion relative des deux isomères obtenus à l'équilibre est différente de l'unité. En particulier, dans le cas du composé où R est le reste t-butyle, la proportion des deux dimères est très différente (20), et seul l'un des dérivés thioxo correspondant a pu être isolé (isomère trans).

Comme cela a déjà été souligné pour le dérivé méthylé, il n'y a pas de possibilité directe de distinction des isomères cis et trans par R.M.N. Les deux isomères qui possèdent, à l'échelle de temps de la R.M.N., l'un une symétrie C_{2v} (isomère cis), l'autre une symétrie C_{2h} (isomère trans) montrent tous deux un spectre $\left[\begin{matrix} AB \\ X \end{matrix} \right]_2$. On remarque cependant que ces composés se classent à l'examen des valeurs de couplage J(AA'), J(BB'), J(AB') et J(A'B) en deux familles distinctes notées c et t, comme le montrent les résultats du tableau 2. Il est donc raisonnable de penser que l'attribution cis ou trans faite pour l'un des composés permettra celle de l'ensemble. On pourrait évidemment baser cette attribution par mesure du moment dipolaire qui doit être nul dans le cas de l'isomère trans. Une telle méthode a été proposée dans le cas de diphosphanes oxydes cycliques à

TABLEAU II : Paramètres R.M.N. proton des isomères des dimères cycliques à dix chaînons des R-2-thioxo-2-dioxaphospholanes-1,3,2.

	R	Constantes de couplages J(Hz)		
		J(AA')	J(BB')	J(AB') = J(A'B)
Famille c (isomère cis)	C ₆ H ₅	2,1	2,1	6,3
	C ₆ H ₁₁	2,2	2,2	6,4
	CH ₃	2,3	2,3	6,4
	t-Bu*	-	-	-
Famille t (isomère trans)	C ₆ H ₅	8,6	4,0	1,7
	C ₆ H ₁₁	8,5	3,9	1,4
	CH ₃	8,6	4,0	1,6
	t-Bu	9,7	2,9	1,4

* composé non isolé.

dix chaînons (23) qui existent également sous deux formes diastéréoisomères. L'incertitude existant dans la contribution individuelle des liaisons au moment dipolaire total rend cette méthode peu fiable. L'étude structurale par diffraction aux rayons-X du dimère de la famille t, Thiono-2-phényl-2-dioxaphospholane-1,3,2 a été effectuée. Il s'agit de l'isomère trans (20) dont la conformation peut être décrite comme une forme TCCC (24).

Les familles notées c et t correspondant donc respectivement aux dimères cis et trans. On note que l'isomère trans a toujours un point de fusion plus élevé que l'isomère cis, et que sa solubilité dans le benzène est nettement plus faible que celle de l'isomère cis. Cette différence peut être mise à profit pour la séparation des isomères.

TABLEAU III : Température de fusion des dimères cis et trans des R-2-thioxo-2-dioxaphospholanes-1,3,2.

	R	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	t-Bu	C ₆ H ₅
T _f °C	cis	138	142	-	142
T _f °C	trans	198	234	310	215

2) Phosphonites cycliques à six, sept et huit chaînons.

Nous examinerons dans une seconde étape le comportement de phosphonites cycliques de tailles différentes.

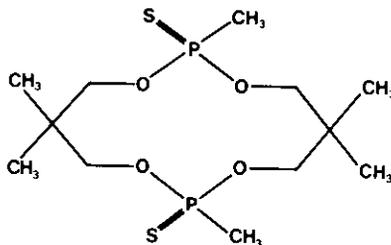
a) *Dioxaphosphorinane-1,3,2.*

Dans la préparation du triméthyl-2,5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2 (16), on observe une évolution tout à fait semblable à celle décrite précédemment dans le cas du méthyl-2 dioxaphosphorinane-1,3,2. Le monomère qui peut être obtenu par distillation montre, lorsqu'il est conservé en solution, l'apparition d'espèces supplémentaires mise en évidence par R.M.N. ^{31}P . Une évolution analogue est également observée lorsque l'on considère, non plus un reste méthyle lié au phosphore, mais les restes éthyle et iso-propyle (11b).

Dans le cas présent, les formes isomères cycliques à douze chaînons cis et trans peuvent être identifiées par leur spectre R.M.N. Ainsi, dans le cas du triméthyl-2,5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2, la molécule ne possède, à l'échelle de temps d'observation de la R.M.N., qu'une symétrie C_{2v} ; les groupements méthyles intracycliques donnent donc deux signaux distincts.

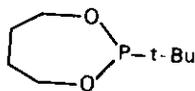
Dans le cas de l'isomère trans, qui possède une symétrie C_{2h} , les quatre groupements méthyles sont équivalents et donnent un signal unique.

Nous noterons qu'il a été isolé dans ce cas en faible quantité des formes oligomères qui, à l'examen de leur spectre de masse, de leur microanalyse et de leur spectre ^{13}C et ^{31}P , peuvent être attribuées aux trimères cycliques à dix-huit chaînons.

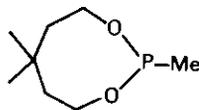


b) *Phosphonites cycliques à sept et huit chaînons.*

Pour les dioxaphosphorinanes, nos observations nous amènent à proposer l'ordre suivant en ce qui concerne l'aptitude d'ouverture du cycle pour la dimérisation : $t\text{-Bu} > i\text{-Pr} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 \gg \text{C}_6\text{H}_5$. Le *t*-butyl-2 dioxaphosphépane-1,3,2 se présentait donc comme un bon candidat à l'examen de la dimérisation des phosphonites cycliques à sept chaînons (25). La technique de sulfuration précédemment décrite permet de mettre en évidence, là encore, l'évolution vers une forme cyclique dimère. De la même manière, le triméthyl-2,6,6 dioxaphosphocane-1,3,2 conduit aux formes dimères correspondantes cycliques à seize chaînons.

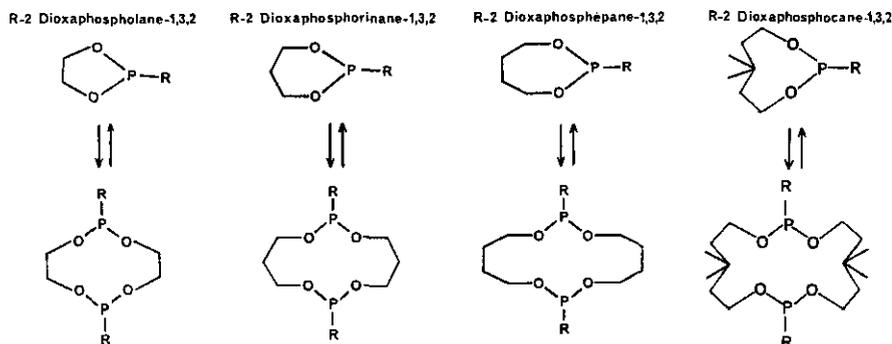


Dioxaphosphépane-1,3,2



Dioxaphosphocane-1,3,2

Il apparaît donc que le processus de dimérisation des phosphonites cycliques est très général, puisqu'il a été observé pour des cycles à cinq, six, sept et huit chaînons. Il s'agit d'une évolution réversible dans tous les cas étudiés, le retour à la forme monomère pouvant se faire par chauffage ou dilution. Dans cette réaction il apparaît, outre les dimères, des formes oligomères de masse supérieure.



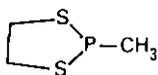
Dimérisation des phosphonites cycliques.

III - GENERALISATION A D'AUTRES HETEROCYCLES ORGANOPHOSPHORES.

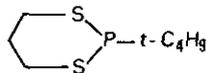
L'étude des composés macrocycliques hétéroatomiques connus et étudiés de longue date a reçu un regain d'intérêt à la suite des travaux de Pedersen, qui a mis en évidence la complexation sélective de polyéthers macrocycliques (26). De ce fait, ont été synthétisés et étudiés un grand nombre de composés contenant l'unité $X-CH_2-CH_2$ répétée, où X représente un hétéroatome (N, O, S) (27). En raison du petit nombre de composés de ce type contenant un atome de phosphore (28), il a paru intéressant d'examiner la généralisation de la réaction d'oligomérisation mise en évidence dans le cas des phosphonites.

1) Hétérocycles phosphorés soufrés.

De nombreux composés du phosphore tricoordiné et possédant l'enchaînement S-P-S, tels les dithiaphospholanes-1,3,2 (29) ou les dithiaphosphorinanes-1,3,2 (7) (10) ont été décrits et obtenus, sans que ne soit signalée une évolution particulière des produits. On notera en particulier que, contrairement à son homologue oxygéné, le méthyl-2 dithiaphospholane-1,3,2 ne montre aucune évolution



Méthyl-2 dithiaphospholane-1,3,2



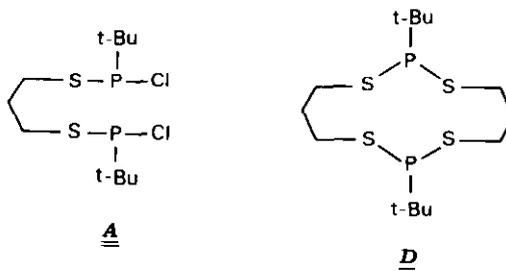
tert-Butyl-2 dithiaphosphorinane-1,3,2

L'étude des phosphonites montrant que le reste t-butyle facilite la réaction d'oligomérisation nous a incité à étudier le t-butyl-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 (30). La réaction d'addition du propanedithiol-1,3 sur le t-butyl dichlorophosphane, suivie par R.M.N. ^{31}P , permet, à un premier stade de mettre en évidence une espèce intermédiaire A difonctionnelle. Cette espèce A

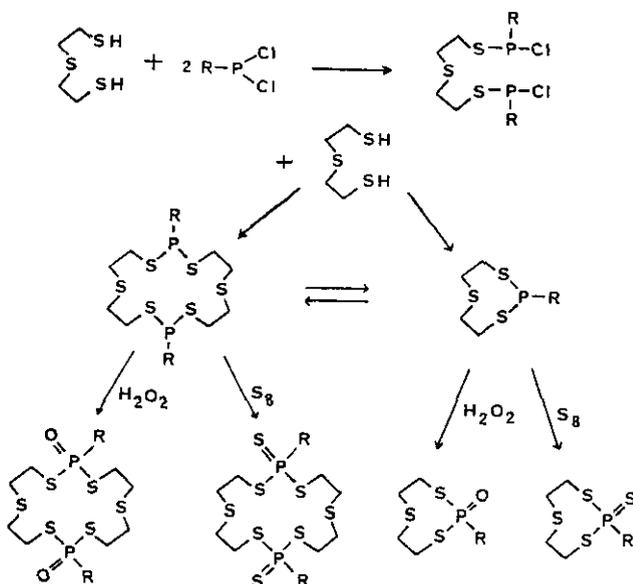
disparaît ensuite et l'on obtient en fin de réaction trois types de composés qui sont respectivement identifiés comme le monomère cyclique à six chaînons attendu (M), les deux dimères cycliques à douze chaînons (\underline{D}_1 , \underline{D}_2) et des formes polymères (\underline{P}).

Dans le cas présent, contrairement à ce qui se passait pour les composés du type dioxo-1,3, l'isolement des espèces dimères sous forme tricoordinée est possible par chromatographie sur colonne (30, 31). L'un

des dimères isolé évolue en solution pour donner l'autre dimère et la forme monomère. Dans ce cas encore on observe donc un équilibre entre forme monomère cyclique à six chaînons et les formes dimères correspondantes. La même expérience peut être répétée en remplaçant le groupement t-butyle par un groupement méthyle.



Il est également possible, par un processus analogue, d'accéder à des cycles à huit et seize chaînons (32) qui sont en équilibre, comme le montre le schéma ci-dessous :

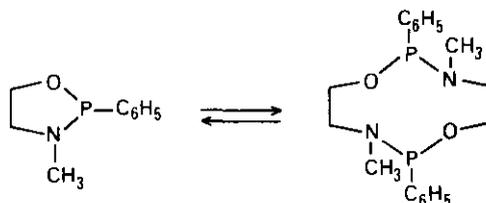


2) Hétérocycles phosphorés azotés.

Dans le cas des diazaphospholanes-1,3,2 et des diazaphosphorinanes-1,3,2, aucune évolution particulière n'a été rapportée. Par contre, il avait été noté que le phényl-2-méthyl-3-oxazaphospholane-1,3,2 évoluait en solution de façon réversible, pour donner un solide décrit comme un polymère (33). L'évolution de ce produit, reprise à la lumière de ce qui a été mis en évidence dans le cas des dioxaphospholanes-1,3,2, a permis de montrer qu'il s'agissait là encore d'une

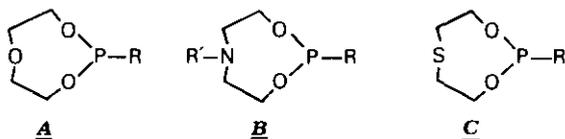
dimérisation réversible conduisant aux deux isomères d'un cycle à dix chaînons (34). On notera que dans ce cas le phosphore est un centre de chiralité.

Il apparaît donc que la réaction réversible de dimérisation mise en évidence dans le cas des phosphonites cycliques, se fait également avec de nombreux autres composés hétérocycliques phosphorés, où les atomes d'oxygène peuvent être remplacés par des atomes de soufre ou d'azote.



IV - OLIGOMERISATION DE R-2-TRIOXAPHOSPHOCANES-1,3,6,2 ET ANALOGUES.

La réaction d'oligomérisation précédente, étendue aux trioxaphosphocanes-1,3,6,2 ou à des composés possédant un hétéroatome autre que l'oxygène (N, S, P) en position 6, présenterait un intérêt par l'analogie structurale des formes dimères obtenues avec les éthers couronnes (16) (27). Nous présenterons tout d'abord quelques résultats relatifs à la stéréochimie des cycles monomères A, B, C.



Trioxaphosphocanes-1,3,6,2 et analogues.

1) Stéréochimie des cycles à huit chaînons.

L'analyse conformationnelle des cycles à huit chaînons est un problème complexe. Ainsi pour le cyclooctane et ses dérivés, on est amené à examiner dix conformations de référence (35) (Figure 3). De nombreuses études, menées surtout par R.M.N., concluent pour le cyclooctane en solution, à l'existence d'une forme bateau-chaise très prépondérante en équilibre avec une forme couronne (36).

La stéréochimie de composés du type A, B, C n'a été que très peu étudiée (37). Un aspect intéressant de leur étude est la possibilité d'interactions transannulaires entre l'atome de phosphore et l'hétéroatome en position 6, comme cela est observé avec des composés analogues contenant

CONFORMATION		GROUPE DE SYMETRIE
NOH		
BATEAU-CHAISE	(BC)	 C _s
BATEAU-CHAISE CROISE	(TBC)	 C ₂
CHAISE-CHAISE CROISEE	(TCC)	 D ₂
COURONNE		 D _{4d}
CHAISE-CHAISE	(CC)	 C _{2v}
BATEAU-BATEAU	(BB)	 D _{2d}
BATEAU CROISE	(TB)	 S ₄
BATEAU	(B)	 D _{2d}
CHAISE	(C)	 C _{2h}
CHAISE CROISEE	(TC)	 C _{2h}

Figure 3 : Conformations de références du cyclooctane.

des atomes des groupes IV et V (38). Les résultats conformationnels présentés sont basés sur la stéréospécificité des couplages R.M.N. $^3J(\text{HH})$, $^3J(\text{POCH})$ et $^1J(\text{PC})$ (18) (39).

Dans le cas de trioxaphosphocanes-1,3,6,2 (A) portant au niveau du phosphore tricoordiné des restes d'encombrement et d'électronégativité variés (Cl , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3 , C_6H_5), l'analyse des spectres de R.M.N. (^1H , ^{13}C , ^{31}P) (40) montre l'existence à température ordinaire d'une forme chaise-chaise très largement majoritaire (Figure 4). Il est intéressant de noter que les substituants $\text{R} = \text{OCH}_3$, CH_3 , C_6H_5 présentent une orientation équatoriale, au contraire de ce qui est observé dans les dioxaphosphorinanes-1,3,2. Changement qui peut s'expliquer par une interaction 1-5 transannulaire.

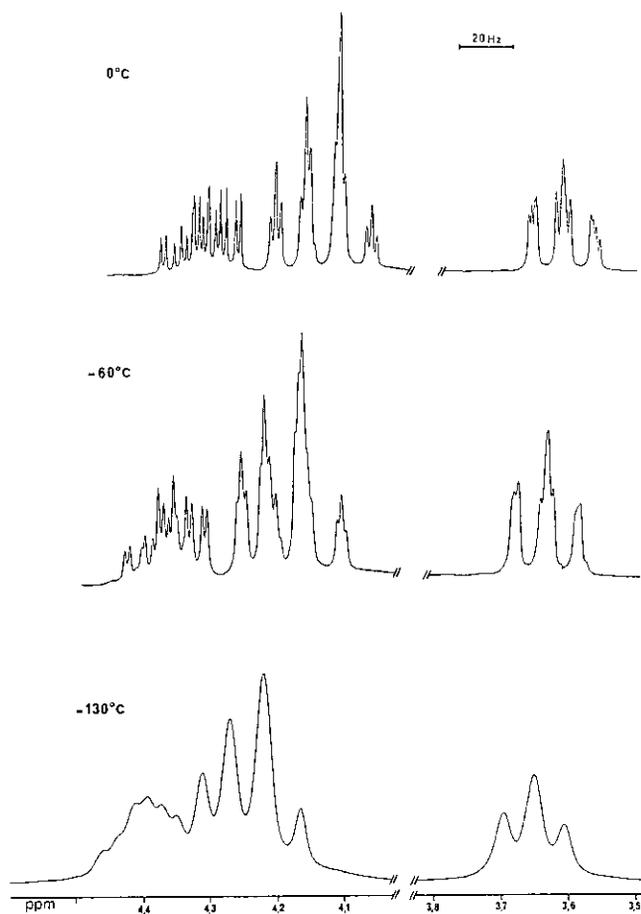


Figure 4. - Spectres de R.M.N. (250 MHz) des protons méthyléniques du phényl-2-trioxaphosphocane-1,3,6,2 enregistrés à différentes températures.

Pour les composés azotés du type B, où R et R' représentent des groupes alkyles (CH_3 , t-Bu) ou phényle (11b), on observe une forme prépondérante chaise-chaise ou couronne. Une étude

structurale en solide d'un phosphite cyclique à huit chaînons montre par contre une conformation bateau-chaise asymétrique (41).

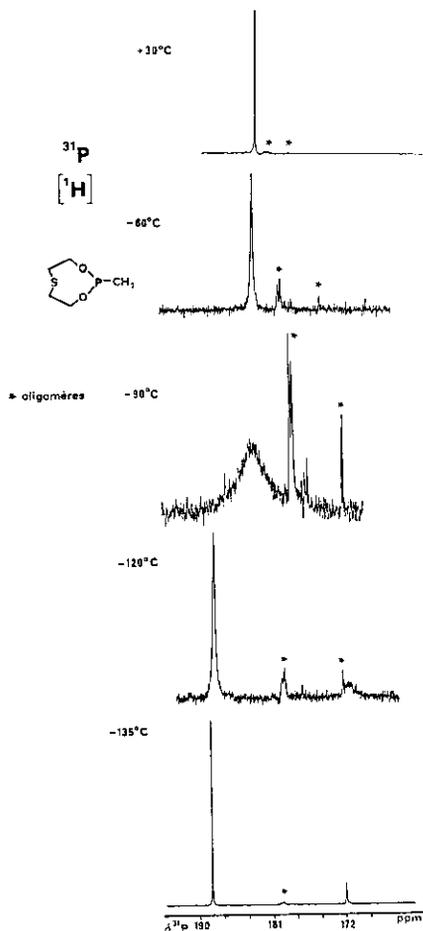
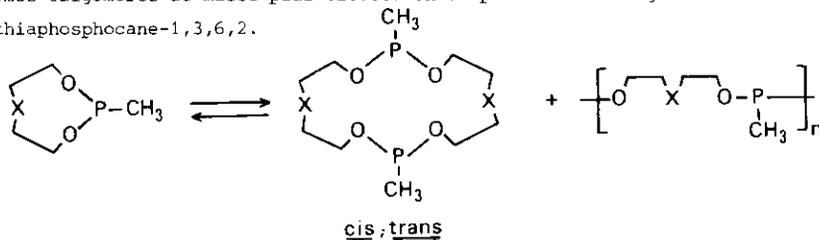


Figure 5. - Spectre R.M.N. ^{31}P ^1H du méthyl-2-dioxathiaphosphocane-1,3,6,2 à différentes températures.

avec le méthyl-2-dioxathiaphosphocane-1,3,6,2.



X = O, S, N-CH₃

Dans le cas du composé de type C où R est un reste méthyle, un équilibre conformationnel est mis en évidence par examen du spectre R.M.N. ^{31}P . Le pic unique ($\delta = 183,1$ ppm), observé à température ordinaire (Figure 5), s'élargit par abaissement de température pour donner deux signaux d'intensité inégale ($\delta_1 = 188,5$ ppm); $\delta_2 = 172,0$ ppm) à -140°C . La température de coalescence est de -95°C . Ce processus dynamique s'observe également sur les spectres ^{13}C et ^1H et permet de conclure à la présence de plus de deux conformations à température ordinaire : la forme couronne étant majoritaire (11b).

Ces premières études de la conformation d'hétérocycles organophosphorés à huit chaînons nous montrent l'existence d'équilibres en solution, avec une préférence pour les formes de type couronne. L'orientation équatoriale des substituants au niveau du phosphore suggère l'existence d'interactions 1-5 transannulaires.

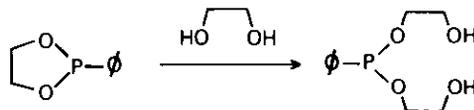
2) Hétérocycles phosphorés à seize et vingt quatre chaînons.

a/ Oligomérisation des trioxaphosphocanes 1,3,6,2.

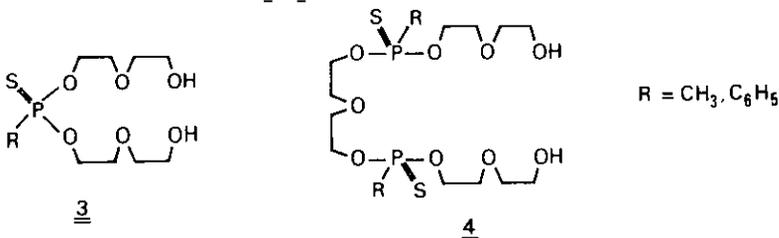
L'observation des spectres de R.M.N. des méthyl-2 et phényl-2-trioxaphosphocanes-1,3,6,2 permet de mettre en évidence l'évolution en solution de ces deux composés, évolution réversible par effet de température ou de variation de concentration. Dans le cas du méthyl-2-trioxaphosphocane-1,3,6,2, on peut isoler et caractériser sous forme de dérivé thioxo le monomère et les deux dimères cycliques à seize chaînons obtenus en faible quantité ($\sim 3\%$) et des formes oligomères de masse plus élevée. Un comportement analogue a été observé

b/ Synthèse de phosphonates macrocycliques à seize et vingt quatre chaînons.

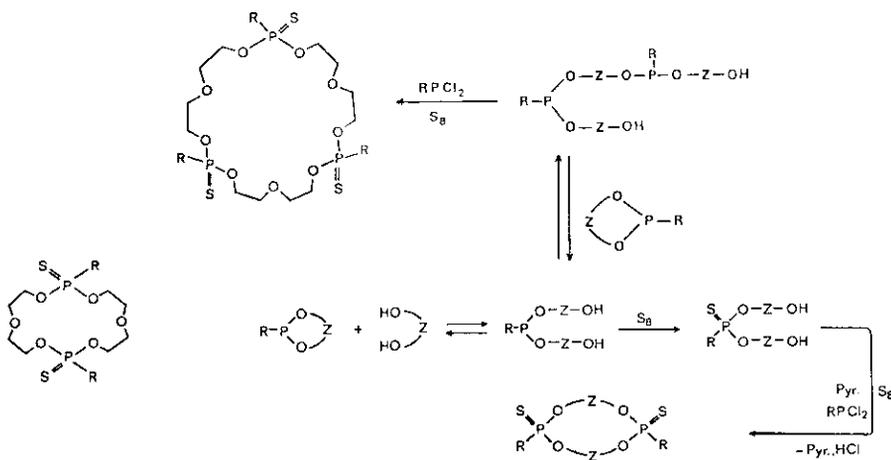
L'action de l'éthylène glycol sur le phényl-2-dioxaphospholane-1,3,2 permet d'obtenir par réaction d'ouverture de cycle un diol phosphoré (42). Une réaction similaire peut être appliquée au cas des trioxaphosphocanes 1,3,6,2 traités avec un large excès de diéthylène glycol. Cette



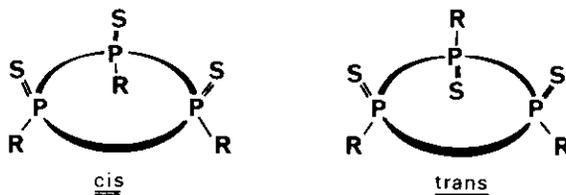
réaction est équilibrée. Après sulfuration au niveau du phosphore, deux diols ω et ω' phosphorés peuvent être isolés et caractérisés 3, 4. Par réaction sur un diphosphane fonctionnel, ces diols



permettent d'obtenir des cycles phosphorés à seize et vingt quatre chaînons. Le schéma réactionnel global est donné ci-dessous.



Conformément à la stéréochimie de ces molécules, deux isomères des cycles à seize chaînons ont été isolés et caractérisés. L'attribution n'a pas été possible par étude du spectre R.M.N. Dans le cas des cycles à vingt-quatre chaînons, l'attribution des deux isomères cis et trans isolés est possible par examen des spectres de R.M.N. ^{31}P , compte tenu des inéquivalences des atomes de phosphore dans l'isomère trans.



CONCLUSION.

L'ensemble des résultats précédents montre donc la possibilité d'obtention d'hétérocycles de tailles variées, de dix à vingt-quatre chaînons contenant plusieurs atomes de phosphore à l'état tri ou tétracoordiné. Dans les composés cycliques considérés qui sont du type dioxaphospha-1,3,2 ; dithiaphospha-1,3,2 et oxazaphospha-1,3,2, les formes monomères sont en équilibre avec des formes dimères et oligomères supérieures. Par passage aux dérivés tétracoordinés correspondants (oxo, thioxo, selenoxo), l'équilibre est bloqué. Les composés obtenus sont intéressants sous plusieurs aspects comme la stéréochimie, la Résonance Magnétique Nucléaire et la chimie de coordination.

Du point de vue stéréochimique on constate, par variation de la taille des cycles d'importantes modifications qui, dans le cas des composés dioxaphospha-1,3,2, intéressent essentiellement les angles intracycliques O-P-O et P-O-C. Ainsi l'angle P-O-C passe de 111° dans le méthyl-2-thioxo-2-dioxaphospholane-1,3,2 à $121,5^\circ$ dans le dimère cis du triméthyl-2,5,5-thioxo-2-dioxaphosphorinane 1-3,2 (43). L'angle O-P-O passe lui de $98,6^\circ$ à 106° . Les longueurs de liaisons ne montrent par contre aucune variation significative avec la taille des cycles. Ces composés représentent en outre de bons modèles pour une meilleure connaissance de la conformation des grands cycles.

Du point de vue de la R.M.N., ces composés fournissent des familles de molécules possédant au niveau du phosphore un même environnement chimique, mais dont les caractéristiques géométriques (angles de valence et angles de torsion) sont différentes. Il est alors possible d'examiner les variations des paramètres de R.M.N. ($\delta^{31}\text{P}$; $^1\text{J}(\text{PC})$; $^3\text{J}(\text{PXCH})$) en fonction des paramètres géométriques et ce, non seulement en phase liquide (44) mais également en phase solide. Ces études de R.M.N. en solide permettent d'accéder aux composantes des tenseurs de déplacement chimique et des constantes de couplage. Elles pourront apporter une meilleure compréhension des règles qui gouvernent leurs variations en fonction des facteurs géométriques en phase liquide où seule la trace de ces tenseurs est accessible.

En chimie de coordination, ces molécules qui possèdent plusieurs centres phosphorés tri ou tétracoordinés, sont susceptibles de conduire à l'obtention de nombreux complexes. De premiers résultats ont été obtenus à l'égard de sels d'Uranyle, d'Étain et de Rhodium (32) (11b). Ce sont évidemment les dérivés à phosphore tricoordinés et tétracoordinés du type oxo qui présentent le plus d'intérêt.

Le processus d'oligomérisation décrit mériterait en outre d'être étudié davantage, et ce d'autant plus que ce type de réaction n'existe pas seulement avec les dérivés phosphorés. Ainsi, dans le cas de dérivés cycliques 1,3 dioxo du Silicium (45a), du Bore (45b), du Germanium (45c), de l'Étain (45d) et des éthers cycliques (45e), des réactions de polymérisation réversibles conduisant entre autres à des dérivés cycliques ont été rapportées.

REFERENCES

- (1) - R.K. HARRIS, Chem. Soc. Rev. 5, 1 (1976) ; R.K. HARRIS et B.E. MANN, NMR and the Periodic Table, Academic Press, Londres (1978).
- (2) - J.H. NOGGLE et R.E. SCHIRMER, The Nuclear Overhauser Effect, Academic Press, Londres (1971).
- (3) - A.J. ASHE III, R.R. SHARP et J.W. TOLAN, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5451 (1975).
- (4) - N. ZUMBULYADIS et B.P. DAILEY, Mol. Phys. 27, 633 (1974).
- (5) - M.M. CRUTCHFIELD, C.H. DUNGAN, J.H. LETCHER, V. MARK et J.R. VAN WAZER, dans Topics in Phosphorus Chemistry, vol. 5, P³¹ Nuclear Magnetic Resonance.
- (6) - D. PURDELA, J. Magn. Res. 5, 23 (1971) ; G.M. BLACKBURN, J.S. COHEN et I. WEATHERALL, Tetrahedron, 27, 2903 (1971) ; D.G. GORENSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 97, 898 (1975) ; L.R. SMITH et J.L. MILLS, *ibid.*, 98, 3852 (1976) ; G.A. GRAY, S.E. CREMER et K.L. MARSI, *ibid.*, 98, 2109 (1976).
- (7) - B.E. MARYANOFF, R.O. HUTCHINS et C.A. MARYANOFF dans Topics in Stereochemistry, vol. 11, John Wiley (1979).
- (8) - W.F. BAILEY et E.L. ELIEL, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1798 (1974).
- (9) - D.G. GORENSTEIN et D. KAR, *Ibid.*, 99, 672 (1977) et références citées dans.
- (10) - R.O. HUTCHINS et B.E. MARYANOFF, *Ibid.*, 94, 3266 (1972) ; E.E. NIFANT'EV, A.A. BORISSENKO, A.I. ZAVALICHINA et S.F. SOROKINA, Doklad. Akad. Nauk SSSR, 219, 881 (1974) ; J. MARTIN, J.B. ROBERT et C. TAIEB, J. Phys. Chem. 80, 2417 (1976) ; R.O. HUTCHINS, B.E. MARYANOFF, M.J. CASTILLO, K.D. HARGRAVE et A.T. Mc PHAIL, J. Amer. Chem. Soc. 101, 1602 (1979), voir correction p. 3707 ; J. MARTIN et J.B. ROBERT, Organ. Magn. Res. 9, 637 (1977).
- (11) - a) K. BERGESEN, B.M. CARDEN et M.J. COOK, J. Chem. Soc. Perkin II, 345 (1976) ;
b) J.P. DUTASTA, Thèse Grenoble (1980).
- (12) P.J. COX, P.B. FARMER, M. JARMAN, M. JONES, W. STEC et R. KINAS, Biochem. Pharmacology, 25, 993 (1976) ; R. KINAS, K. PANKIEWICZ et W.J. STEC, Bull. Acad. Sc. Pol. XXIII, 981 (1975) ; K. PANKIEWICZ, R. KINAS, W.J. STEC, A.B. FOSTER, M. JARMAN et M.S. Van MAANEN, J. Amer. Chem. Soc. 101, 7712 (1979), A.E. WROBLEWSKI et J.G. VERKADE, *Ibid.*, 101, 7719 (1979) et références citées dans ces deux articles.
- (13) - H. ARNOLD, F. BOURSEAUX et N. BROCK, Naturwissenschaften, 45, 64 (1958) ; H. BURKET, H.C. VOIGT, Proceedings of the International Holoxan-Symposium, Düsseldorf, March 1977.
- (14) - L.V. VILKOV, L.S. KHAIKIN et V.V. EVDOKINOV, Zh. Struct. Khim., 10, 1101 (1969) ; J.H. HARGIS et S.D. WORLEY, Inorg. Chem. 16, 1686 (1977) ; A.H. COWLEY, D.W. GOODMAN, N.A. KUEBLER, M. SANCHEZ et J.G. VERKADE, *Ibid.*, 16, 854 (1977) ; A.H. COWLEY, R.E. DAVIS, M. LATTMAN, M. Mc KEE et K. RAMADNA, J. Amer. Chem. Soc. 101, 5090 (1979).
- (15) - N.L. ALLINGER, Advances in Physical Organic Chemistry, vol. 13, Academic Press, 1976.
- (16) - J.P. ALBRAND, J.P. DUTASTA et J.B. ROBERT, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4584 (1974).
- (17) - R.S. EDMUNDSON, Chem. and Ind., 1770 (1962).
- (18) - M. KARPLUS, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2870 (1963) ; H. BOOTH dans Progress in NMR Spectroscopy, vol. 5, p. 149, Pergamon Press (1969). ; M. KAINOSHO, A. NAKAMURA et M. TSUBOI, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 1713 (1969) ; D.W. WHITE et J.G. VERKADE, J. Magn. Res. 3, 111 (1970) ; W. KUNG, R.E. MARSH et M. KAINOSHO, J. Amer. Chem. Soc. 99, 5471 (1977).
- (19) - M. MIKOLAJCZYK, M. WITCZAK, M.W. WIECZOREK, N.G. BOKIJ et Y.T. STRUTCHOV, J. Chem. Soc. Perkin I, 371 (1976) ; M.W. WIECZOREK, J. KAROLAK-WOJCIECHOWSKA, M. MIKOLAJCZYK et M. WITCZAK, Acta Cryst. B-34, 3138 (1978) ; M.W. WIECZOREK, W.S. SHELDRICK, J. KAROLAK-WOJCIECHOWSKA, M. MIKOLAJCZYK et M. WITCZAK, *Ibid.*, B-35, 128 (1979).
- (20) - J.P. DUTASTA, A. GRAND, A.C. GUIMARAES et J.B. ROBERT, Tetrahedron, 35, 197 (1979).

- (21) - B.A. ARBUZOV et Z.H. ZOROASTROVA, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim.* **770** (1952) ; D.C. AYRES et H.N. RYDON, *J. Chem. Soc.*, 1109 (1957) ; D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT, J. VERRIER et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3719 (1966) ; W.G. BENTRUDE et H.W. TAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 1850 (1976) ; D.Z. DENNEY, G.Y. CHEN et D.B. DENNEY, *Ibid.*, **91**, 6838 (1969).
- (22) - A.C. GUIMARAES, Thèse Grenoble (1977).
- (23) - T.H. CHAN et B.S. ONG, *J. Org. Chem.* **39**, 1748 (1974).
- (24) - O. ERMER, *Struct. Bond.*, **27**, 161 (1971).
- (25) - J.P. DUTASTA, A.C. GUIMARAES et J.B. ROBERT, *Tetrahedron Letters*, 801 (1977).
- (26) - C.J. PEDERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2495 (1967) ; **89**, 7017 (1967).
- (27) - J.M. LEHN, *Structure and Bonding*, **16**, 1 (1973) ; J.M. LEHN, *Accounts of Chem. Res.*, **11**, 49 (1978) ; J.J. CHRISTENSEN, D.J. EATOUGH et R.M. IZATT, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974) ; G.W. GOKEL et H.D. DURST, *Synthesis*, 168 (1976) ; D.J. CRAM et J.M. CRAM, *Accounts of Chem. Res.* **11**, 8 (1978) ; V. PRELOG, *Pure and Appl. Chem.*, **50**, 893 (1978).
- (28) - J. RIKER-NAPPIER et D.W. MEEK, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 442 (1974) ; L. HORNER, H. KUNZ et P. WALACH, *Phosphorus*, **6**, 63 (1975) ; *ibid.*, *Phosphorus and sulfur*, **5**, 171 (1978) ; E.P. KYBA, C.W. HUDSON, M.J. MCPHAUL et M.A. JOHN, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 8053 (1977) ; R.E. DAVIS, C.W. HUDSON et E.P. KYBA, *Ibid.*, **100**, 3642 (1978) ; E.P. KYBA, A.M. JOHN, S.B. BROWN, C.W. HUDSON, M.J. MCPHAUL, A. HARDING, K. LARSEN, S. NIEDZWIECKZ et R.E. DAVIS, *Ibid.*, **102**, 139 (1980) ; T.A. DEL DONNO et W. ROSEN, *Ibid.*, **99**, 8051 (1977) ; *Inorg. Chem.* **17**, 3714 (1978) ; H. CHRISTOL, H.J. CRISTAU, F. FALLOUH et P. HULLOT, *Tetrahedron Lett.* **2591** (1979) ; G.V. BODRIN, Y.M. POLIKARPOV et T. Ya. KABATCHNIK, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **8**, 1930 (1978) ; K.B. YATSIMIRSKII, E.I. SINIAVSKAIA et A.S. SHTEPANEK, *Doklad. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **238**, 404 (1978) ; K.B. YATSIMIRSKII, E.I. SINIAVSKAIA et T.N. KOUDRIA, *ibid.*, **240**, 100 (1978) ; K.B. YATSIMIRSKII, L.I. BUDARIN, A.S. SHTEPANEK, A.E. TELYANIK et V.A. SMIRNOV, *Teor. i Eksp. Khim.*, **3**, 421 (1976) ; K.B. YATSIMIRSKII, V.A. BIDZILIA, L.N. GOLOVKOLA et A.S. SHTEPANEK, *Doklad. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **244**, 1142 (1979) ; A.V. KIRSANOV, T.N. KOUDRIA, L.V. BALINA et A.S. SHTEPANEK, *Ibid.*, **247**, 613 (1979) ; M. CIAMPOLINI, P. DAPPORTA, F. ZANOBINI, *J. Chem. Soc. Chem.* 177 (1980).
- (29) - M. WIEBER, J. OTTO et M. SCHMIDT, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **76**, 586 (1964) ; J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE, J. MARTIN et J.B. ROBERT, *Org. Magn. Res.* **5**, 33 (1973).
- (30) - J.P. DUTASTA, J. MARTIN et J.B. ROBERT, *J. Org. Chem.* **42**, 1662 (1977).
- (31) - J. MARTIN, Thèse Grenoble (1976).
- (32) J. MARTIN et J.B. ROBERT, *Nouveau Journal de Chimie*, sous presse.
- (33) - R. GREENHALGH, J.E. NEWBERY, R. WOODCOCK et R.F. HUDSON, *Chem. Comm.*, 22 (1969).
- (34) - J.B. ROBERT et H. WEICHMANN, *J. Org. Chem.* **43**, 3031 (1978).
- (35) - J.B. HENDRICKSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 7036 (1967) ; J.A.L. ANET et J. KRANE, *Tetrahedron Letters*, 5029 (1973) ; J.A.L. ANET, *Topics in Current Chemistry* **45**, 169 (1974).
- (36) - J.A.L. ANET et M. SAINT JACQUES, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2585 (1966) ; F.A.L. ANET et V.J. BASUS, *Ibid.*, 4424 (1973) ; S. MEIBOOM et R.C. EVITT et Z. LUZ, *J. Chem. Phys.* **66**, 4041 (1977).
- (37) - A.E. KALININ, V.G. ANDRIANOV et Y. STROUTCHKOV, *Zh. Strukt. Khim.* **16**, 1041 (1975) ; J.P. DUTASTA et J.B. ROBERT, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 1925 (1978) ; J. MARTIN et J.B. ROBERT, *Act. Cryst. B-35*, 1623 (1979) ; R.K. SHARMA, K. SAMPATH et R. VAIDYANATHASWAMY, *J. Chem. Res. (S)* **12** (1980).
- (38) - M. DRÄGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 79 (1975) ; M. DRÄGER, *Chem. Ber.* **108**, 1723 (1975).
- (39) - W.G. BENTRUDE, H.W. TAN et K.C. YEE, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 573 (1975) ; W.G. BENTRUDE, K.C. YEE, R.D. BERTRAND et D.M. GRANT, *Ibid.*, **93**, 797 (1971).
- (40) - J.P. DUTASTA, J.B. ROBERT et M. VINCENS, *Tetrahedron Letters*, 933 (1979).
- (41) J. DEVILLERS, D. HOULLA, J.J. BONNET et R. WOLF, *Nouv. J. Chim.* **4**, 179 (1980).

- (42) - C. MALAUDAUD, Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Tetrahedron Letters*, 497 (1975).
- (43) - A. GRAND, Thèse Grenoble (1979) ; J.P. DUTASTA, A. GRAND et J.B. ROBERT, *Acta Cryst.*, B-34, 3820 (1978).
- (44) - J. MARTIN et J.B. ROBERT, *Org. Magn. Reson.*, sous presse.
- (45) - a) R. CALAS et P. NICOU, *C.R. Acad. Sc.*, 249, 1011 (1959) ; R. CORRIU et F. LARCHER, *Ibid.*, C, 279, 1077 (1974) ; H. MEYER, J. KLEIN et A. WEISS, *J. Org. Metal. Chem.* 177, 323 (1979).
b) U.W. GERWARTH, *Z. Naturforsch.* 32b, 1408 (1977), *Ibid.* 34b, 1084 (1979). ;
c) J. SATGE et G. DOUSSE, *Helv. Chim. Acta*, 55, 2406 (1972).
d) G.A. RAZOUVEV, V.A. TSARJAPKIN, L.V. GORBONOVA, V.K. CHERKASOV, G.A. ABAKUMOV et E.S. KLIMOV, *J. Org. Metal. Chem.* 174, 47 (1979).
e) J. DALE, *Chem. Comm.* 484 (1974), B.A. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 718 (1980), P.H. PLESCH, *Pure & Applied Chem.*, 48, 287 (1976).