

Etude de phosphonates cyclaniques.

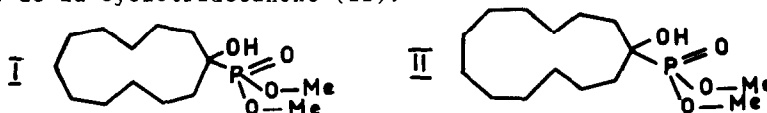
1. Structures moléculaires et cristallines de l'hydroxy-1 cyclododécyl et de l'hydroxy-1 cyclotridécyl phosphonates diméthyliques.

par G. SAMUEL et R. WEISS

Laboratoire de Cristallochimie associé au C.N.R.S. (ERA n°8)
Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal B.P. 296/R8 (67)STRASBOURG-FRANCE

(Received in France 23 April 1969; received in UK for publication 9 June 1969)

Les conformations des alcanes cycliques et macrocycliques ont fait l'objet de nombreux travaux. Certaines ont été établies par analyse radiocristallographique 1 d'autres ont été prévues par analyse conformationnelle 2. Dans le cadre d'une étude générale des interactions stériques d'un groupement volumineux et d'un cycloalcanes, nous avons établi les structures cristallines et moléculaires des hydroxy-phosphonates diméthyliques, dérivés de la cyclododécane (I) et de la cyclotridécane (II).



Ces composés ont été préparés pour la première fois par BENEZRA 3 selon une méthode décrite par ABRAMOV 4

Données cristallographiques.

I : $C_{14}H_{28}O_4P$ système triclinique
 $a = 6,079 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $b = 15,87 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 12,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $\alpha = 132,70 \pm 0,15^\circ$ $\beta = 94,78 \pm 0,15^\circ$ $\gamma = 100,58 \pm 0,15^\circ$
 $Z = 2$ $D_o = 1,21 \pm 0,02$ $D_c = 1,21$ Groupe spatial $P \bar{1}$

II : $C_{15}H_{31}O_4P$ système monoclinique
 $a = 13,15 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 23,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 17,44 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $\beta = 140,70 \pm 0,15^\circ$ $D_o = 1,19 \pm 0,02$ $Z = 8$
 $D_c = 1,17$ Groupe spatial $P2_1/c$.

Les intensités de 885 (I) et de 1827 (II) réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les cristaux utilisés dans cette étude avaient les dimensions suivantes :

I : $0,3 \times 0,3 \times 1 \text{ mm}$ II : $0,20 \times 0,50 \times 0,90 \text{ mm}$

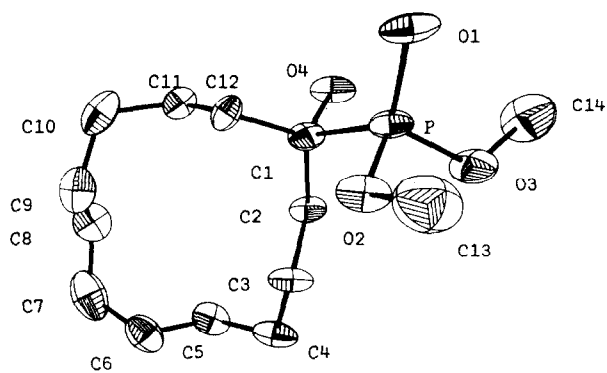
Aucune correction d'absorption n'a cependant été effectuée. Le problème de la phase a été résolu par la méthode directe de l'addition symbolique de KARLE 5 pour les deux composés. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été réalisé par une méthode de moindres carrés, à l'aide d'une adaptation du programme S F L S 5 de Prewitt 6. Les valeurs finales des facteurs de reliabilité R_1 et R_2 sont :

(I) $R_1 = 0,077$; $R_2 = 0,081$ et (II) $R_1 = 0,087$; $R_2 = 0,105$

avec $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ et $R_2 = \frac{(\sum \omega ||F_o| - |F_c||^2)^{1/2}}{(\sum \omega |F_o|^2)^{1/2}}$

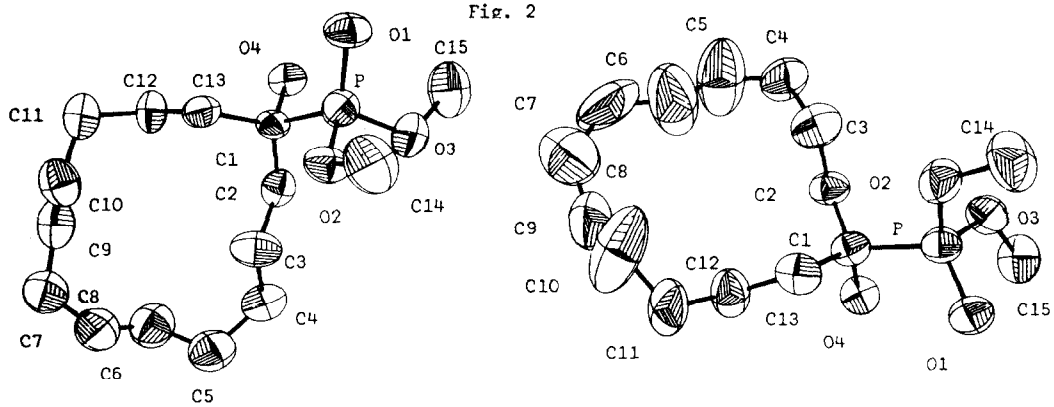
Une partie des atomes d'hydrogène a été localisée par la série différence : 28 sur 29 pour le composé I et 31 sur 62 pour le composé II. L'introduction de ces atomes dans le calcul des facteurs de structure a provoqué dans les deux

Fig. 1



C O M P O S E I

Fig. 2



MOLECULE 1

MOLECULE 2

C O M P O S E II

cas une baisse significative du coefficient R_2 .

Les écarts types ont été calculés à partir de l'affinement par moindres carrés : ceux sur les liaisons P-O ; P = O ; P-C et C-C valent respectivement pour le composé I (0,006 Å ; 0,006 Å ; 0,015 Å ; 0,020 Å) et pour le composé II (0,005 Å ; 0,005 Å ; 0,030 Å ; 0,030 Å). Les écarts types sur les angles sont voisins dans les deux composés : 0,5 ° pour ceux de type OPO et CPO ; 1° pour les autres.

Résultats.

Le tableau 1 donne les valeurs moyennes trouvées pour les différents types de liaisons interatomiques et angles de valence.

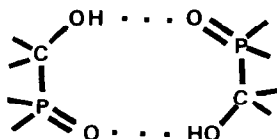
| Liaisons (Å) | I | II |
|--------------|-------|-------|
| P - C | 1,848 | 1,826 |
| P = O | 1,476 | 1,485 |
| P - O | 1,573 | 1,573 |
| C - O | 1,453 | 1,456 |
| C - C | 1,537 | 1,543 |
| Angles (°) | I | II |
| C-P-O | | |
| O-P-O | 109,3 | 109,3 |
| P-O-C | 121,2 | 119,9 |
| C-C-C | 113,6 | 114,4 |

Ces valeurs ne sont pas significativement différentes dans les deux composés.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les structures moléculaires des composés I et II.

Le cycle à 12 chaînons de I présente une conformation comparable à celle décrite par DUNITZ et SHEARER 7. Le groupe de symétrie approché est 422.

La molécule est reliée à son homologue centrosymétrique par deux ponts formés par deux liaisons hydrogène fortes (2,69 Å) pour former un cycle de type :



Dans le cristal les motifs dimères sont alignés dans la direction [110]. La cohésion de l'édifice est assurée par des liaisons de van der Waals assez faibles (3,80 ; 3,90 Å).

Le composé II cristallise avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Aux erreurs expérimentales près le cycle à 13 chaînons présente une symétrie C2 dans les deux molécules ; la conformation est cependant différente pour chacune d'elles ; dans la molécule 1, l'axe 2 passe par l'atome C₁₁ et le milieu de la liaison C₄ C₅ et dans la molécule 2, par l'atome C₆ et le milieu de la liaison C₁₂ C₁₃. Le tableau 2 résume les valeurs des angles dièdres symétriques par rapport à l'axe 2 dans les deux molécules.

Tableau N° 2

1ère molécule

| | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|--------|---------|
| C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | + | 78,0° | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | + | 70,0° | |
| C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | - | 165,7° | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁ | - | 170,2° | |
| C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | + | 61,7° | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁ | C ₂ | + | 73,5° | |
| C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | + | 51,8° | C ₁₃ | C ₁ | C ₂ | C ₃ | + | 57,8° | |
| C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | - | 161,0° | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | - | 179,8° | |
| C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | + | 124,2° | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | + | 146,8° | |
| | | | | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | | | | | - 69,4° |

2ème molécule

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|---|--------|--------|
| C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | - | 165,3° | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | - | 162,5° | |
| C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | + | 18,0° | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | + | 6,5° | |
| C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | - | 94,1° | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | - | 92,7° | |
| C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | - | 154,6° | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | - | 168,5° | |
| C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | - | 55,3° | C ₁₃ | C ₁ | C ₂ | C ₃ | - | 59,2° | |
| C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | - | 102,3° | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁ | C ₂ | - | 61,9° | |
| | | | | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁ | | | | | + 170° |

Les angles dièdres ont été calculés selon la convention de signe de J.B. Hendrickson 8.

La molécule 2 présente un caractère désordonné au niveau des six atomes les plus éloignés du groupement phosphonate. Ce désordre se traduit par des distances anormalement courtes et des facteurs d'agitation thermique isotrope élevés. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence d'environnement des deux molécules : la première a des contacts de van der Waals compris entre 3,30 et 3,90 Å, alors que pour la seconde molécule ces contacts sont tous supérieurs à 4 Å. Chacune des deux molécules forme une association de même nature que dans le composé I avec son homologue centrosymétrique.

Il est à remarquer que ce dérivé cyclique en C₁₃ a été très difficile à cristalliser. Ce phénomène de désordre partiel annonce une multitude de conformations pour les homologues supérieurs et il devrait en résulter de grandes difficultés de cristallisation. En effet, les dérivés de la cyclopentadécane et de la cycloheptadécane n'ont pas cristallisé.

Nous remercions très vivement Monsieur Claude BENEZRA qui a préparé des produits utilisés dans cette étude.

Bibliographie

1. J.D. Dunitz, H. Eser, M. Bixon et S. Lifson
Helv. Chim. Acta 1967, 50, 1572 et références antérieures citées dans ce travail.
2. J.B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 4854 ; 1967, 89, 7036
M. Bixon et S. Lifson, Tetrahedron, 1967, 23, 769
K.B. Wiberg, J. Amer. Chem. Soc. 1965, 87, 1070
3. Cl. Benezra, Thèse, Strasbourg 1966
4. V.S. Abramov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 1950, 73, 487 ; Chem. Abstr. 1951; 45 2855h
5. J. Karle, Acta Cryst. 1966, 21, 849
6. C.T. Prewitt, Fortran Crystallographic Least Squares Program ; Oak Ridge, Tenn. 1962 Report n° ORNL - TM 305
7. J.D. Dunitz et H.M.M. Shearer, Helv. Chim. Acta, 1960, 43, 18
8. J.B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 4537