

ETUDE DE PHOSPHONATES CYCLANIQUES

2. Structure moléculaire et cristalline de l'hydroxy-1
cyclononanyl phosphonate diméthylque.

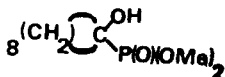
par G. SAMUEL et R. WEISS

Laboratoire de cristallographie et de chimie structurale x
Institut de Chimie 1, rue Blaise Pascal - STRASBOURG (67) FRANCE.

(Received in France 4 July 1969; received in UK for publication 1 August 1969)

Hendrickson 1 et Bixon et Lifson 2 ont montré par analyse éner-
gétique que les conformations les plus stables du cyclononane libre étaient au
nombre de trois : celle d'énergie minimum appartient au groupe de symétrie D_3 ,
les deux autres sont de symétrie C_2 .

La structure moléculaire et cristalline d'un seul dérivé du cyclo-
nonane a été établie jusqu'à ce jour. Il s'agit du bromure de cyclononanyl
ammonium étudié par R.F. Bryan et J.D. Dunitz 3. Le cycle à neuf chaînons
présent dans ce composé n'a pas la conformation la plus stable du cyclononane
libre mais une des deux conformations de symétrie C_2 . La présence, dans le
bromure de cyclononanyl ammonium d'une conformation énergétiquement moins
stable que celle de symétrie D_3 , nous a conduit à établir la structure molécu-
laire et cristalline d'un autre dérivé du cyclononane : l'hydroxy-1 cyclono-
nanylphosphonate diméthylque.



Données cristallographiques.

$C_{11}H_{23}O_4P$; Système triclinique

$a = 11,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 8,662 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $c = 8,419 \pm 0,006 \text{ \AA}$

$\alpha = 110,19 \pm 0,10^\circ$ $\beta = 101,91 \pm 0,10^\circ$ $\gamma = 111,67 \pm 0,10^\circ$

$Z = 2$

$D_c = 1,22$

Groupe spatial $P\bar{1}$

Les intensités de 1471 réflexions indépendantes non nulles ont
été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED en utilisant la
radiation $K\alpha$ du cuivre. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de
polarisation. Le cristal utilisé pour mesurer ces intensités avait pour dimen-
sions 0,30 x 0,30 x 0,70 mm. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

x Equipe de Recherche associée au CNRS.

Le problème de la phase a été résolu par la méthode de l'addition symbolique de J. KARLE 5. 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 SFLS5 de Prewitt 6. Les valeurs actuelles des facteurs de reliabilité R_1 et R_2 sont respectivement de 0,113 et 0,141 avec :

$$R_1 = \sqrt{(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|} \text{ et } R_2 = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2)^{1/2} / (\Sigma \omega |F_o|^2)^{1/2}$$

Les écarts types ont été calculés à partir de l'affinement par moindre carrés : ceux sur les liaisons P-O, P=O, P-C, C-O, C-C valent respectivement 0,006 Å ; 0,006 Å ; 0,012 Å ; 0,015 Å et 0,025 Å.

Les écarts types moyens sur les angles sont de 0,6° pour ceux du type CPO ou OPO et de 1,3° pour les autres, et enfin de 3° sur les angles dièdres de type C-C-C-C.

Résultats. La figure 1 représente la structure moléculaire du composé étudié 7. Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons et des angles de valence observés sont rassemblés dans le tableau 1. Cependant, les distances C-4 C-5, C-7 C-8, C-8 C-9, valant respectivement 1,378, 1,677 et 1,650 Å s'écartent significativement de la valeur moyenne observée (1,535 Å). Les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes C-5 C-6 C-7 et C-8 sont d'autre part, anormalement élevés. La structure cristalline est donc probablement désordonnée au niveau de ces atomes.

TABLEAU 1

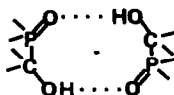
Liaisons (Å)			
P-C	1,818	C P O	
P=O	1,473	O P O	109,3
P-O	1,571	P O C	121,3
C-O	1,453	C C C	114,3
C-C	1,535		

Le tableau 2 rend compte des valeurs des angles dièdres du cycle à neuf chaînons présent dans ce composé et dans la conformation de symétrie D3 calculée par Hendrickson selon la convention de signe proposée par cet auteur 8.

TABLEAU 2

				Hendrickson	Hydroxy-1 cyclononanyl phosphonate diméthylque
C-1	C-2	C-3	C-4	-124,8	-124
C-2	C-3	C-4	C-5	56	49
C-3	C-4	C-5	C-6	56	65
C-4	C-5	C-6	C-7	-124,8	-136
C-5	C-6	C-7	C-8	56	68
C-6	C-7	C-8	C-9	56	40
C-7	C-8	C-9	C-1	-124,8	-114
C-8	C-9	C-1	C-2	56	55
C-9	C-1	C-2	C-3	56	57

L'écart moyen entre les valeurs expérimentales et celles calculées par Hendrickson est de $7,5^\circ$: cette valeur est compatible avec les écarts types calculés sur les angles dièdres (3°). Aux erreurs expérimentales près, la conformation du cycle à neuf chaînons présent dans la molécule est de symétrie D_3 . La molécule est reliée à son homologue centrosymétrique par deux ponts formés par deux liaisons hydrogène (2,73 Å) pour former un cycle de type



identique à celui trouvé dans l'hydroxy-1 cyclododécyl phosphonate diméthylque et l'hydroxy-1 cyclotridécyl phosphonate diméthylque 9.

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons de van der Waals (3,60 ; 3,90 Å) de type classique.

Nous remercions très vivement Monsieur Christian Berger qui a préparé l'hydroxy-1 cyclononanyl phosphonate diméthylque nécessaire à cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 7036
2. M. Bixon et S. Lifson, Tetrahedron, 1967, 23, 769
3. R.F. Bryan et J.D. Dunitz, Helv. Chim. Acta. 1960, 43, 3
4. V.S. Abramov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1950, 73, 487 ; Chem. Abstr. 1951, 45, 2855 h.
5. J. Karle, Acta Cryst. 1966, 21, 849
6. C.T. Prewitt, Fortran Crystallographic Least Squares Programme ; Oak Ridge Tenn. 1962 - Report n° ORNL - TM 305

7. Adaptation locale du programme de C.K. Johnson, ORTEP, ORNL. 3794 (1965)
traceur Benson 1341
8. J.B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 4337
9. G. Samuel et R. Weiss, à paraître dans *Tétrahedron Letters*.

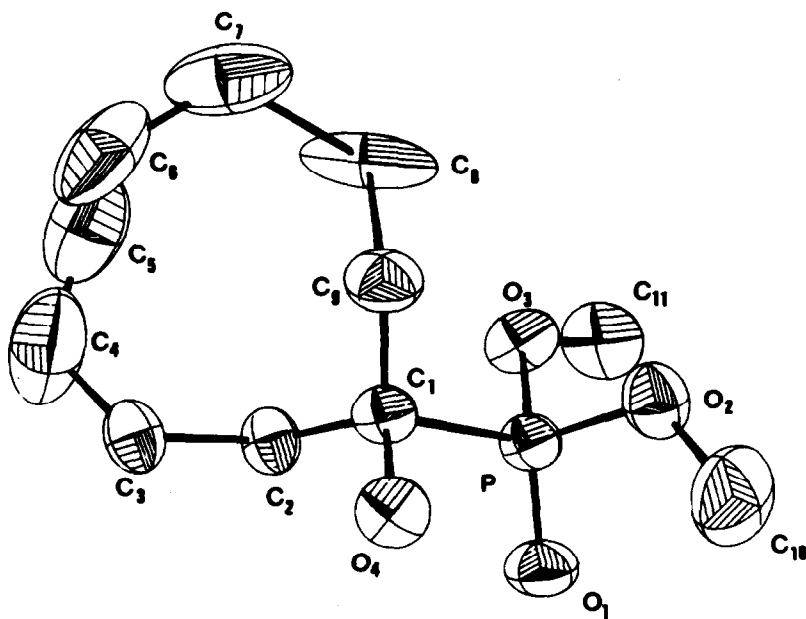


FIGURE 1