

INFLUENCE D'UN OU DE PLUSIEURS GROUPEMENTS TERTIO-BUTYLE SUR LE COMPORTEMENT MAGNÉTOOPTIQUE DU DOUBLET LIBRE D'UN ATOME DE PHOSPHORE TRICOORDONNÉ

MARIE-CLAIRE LABARRE ET MARCEL HAUSARD

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP4142-31030 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 20 juin 1974)

ABSTRACT

A magneto-optical study of some halogenotertiobutylphosphines is performed in order to improve the so-called regular relationship which seemed to exist between the magnetic rotation, ρdP , of the lone pair and the bond angles in PX_3 compounds. It is clearly shown that, in any case, ρdP is largely lower than the extreme value which was observed in PX_3 molecules for which $XPX = 100^\circ$. Thus, the existence of the previously invoked relationship vanishes and the question remains as to why there exists a maximum of ρdP for XPX of 100° .

RÉSUMÉ

Une étude magnétooptique de quelques halogénotertiobutylphosphines est menée dans le but d'étendre à des composés PX_3 caractérisés par des angles XPX pouvant atteindre 109° la relation monotone qui semblait avoir été mise en évidence entre la contribution de la paire libre, ρdP , et la valeur de cet angle XPX lorsque cette dernière est au plus égale à 100° . On montre ainsi que cette prétendue relation monotone n'existe pas et la question se pose alors de savoir pourquoi ρdP semblerait passer par un maximum pour $XPX = 100^\circ$.

L'étude systématique que nous avons entreprise, au moyen de l'effet Faraday, depuis plusieurs années déjà, des composés organophosphorés covalents des types $PXYZ$ et $OPXYZ$ ($X, Y, Z = R, SR, Cl, NR_2, OR, F$) [1, 3-7] nous a permis de constater que la contribution magnétooptique de la paire libre d'un atome P^{III} ne peut en aucune façon être considérée comme constante lorsque varie la nature des ligands X, Y ou Z [8].

En effet, l'application des principes de la systématique additive de rotation de liaisons [2] à celles des molécules *symétriques* PX_3 pour lesquelles il est certain que la liaison (P-X) est de nature essentiellement σ , nous a en son temps permis d'écrire

$$\rho_M|PX_3| = 3\rho(P/5-X/1) + \rho dP$$

relation dans laquelle ρdP est la contribution propre de la paire électronique libre de l'atome P^{III} . Comme celle-ci ne peut être déterminée directement, nous avons dû déduire des équations ci-dessus les égalités suivantes.

$$\rho(P/5-O/2) = (110 - 1/3(\rho dP)) \mu r \quad [1]$$

$$\rho(P/5-C/4) = (159 - 1/3(\rho dP)) \mu r \quad [1]$$

$$\rho(P/5-Cl/1) = (262 - 1/3(\rho dP)) \mu r \quad [1]$$

$$\rho(P/5-F/1) = (71 - 1/3(\rho dP)) \mu r \quad [3]$$

qui, compte tenu du comportement indiscutablement diamagnétique d'une liaison σ , impliquent en tout état de cause l'inégalité $213 < \rho dP < 786 \mu r$.

Ceci étant, la prise en compte de toutes les molécules *non symétriques* $PXYZ$ nous a permis de montrer que la rotation magnétique $\rho(P/5-X/1)$, que nous écrirons dans la suite par souci de simplification $\rho(P-X)$, n'est pas en réalité une constante puisqu'elle varie linéairement en fonction du caractère ionique $I(P-X)$ de la liaison (P-X) correspondante; toutefois, l'influence de la variation de ce caractère ionique $I(P-X)$ sur la contribution de liaison est d'autant plus faible que la différence d'électronégativité entre P et le ligand X est plus grande, comme l'indiquent les relations auxquelles nous avons été conduits [4]

$$\rho(P-O) = (110 - \varepsilon I - 1/3(\rho dP)) \mu r$$

$$\rho(P-Cl) = (294.0 - 3.3I - 1/3(\rho dP)) \mu r$$

$$\rho(P-C) = (182.9 - 9.2I - 1/3(\rho dP)) \mu r$$

L'influence du caractère ionique partiel étant déjà pratiquement négligeable dans le cas de la liaison phosphore-oxygène, il nous a paru raisonnable de considérer a fortiori que la rotation magnétique d'une liaison (P-F) est indépendante de ce facteur. Nous avons donc admis la relation

$$\rho(P-F) = (71 - 1/3(\rho dP)) \mu r$$

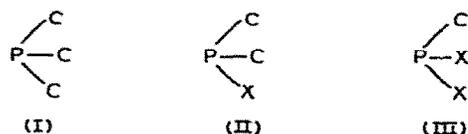
Dans le cas des molécules tétracoordonnées, l'utilisation de ces différentes données nous a permis d'explicitier pour chaque famille $OP(XYZ)$ la contribution de la liaison de coordination (P.O) [6, 7]

$$\rho(2P/5-O/1) \equiv \rho(P.O) = (A - \rho dP) \mu r$$

dans laquelle ρdP est encore la contribution magnétooptique de la paire électronique libre de la molécule tricoordonnée $P(XYZ)$ correspondante qui disparaît en tant que telle lors de l'édification de la liaison de coordination.

A cette époque, la structure électronique des molécules $OP(XYZ)$ ayant été déterminée à l'aide d'un formalisme quanto-chimique auto-cohérent [6] voisin de celui de Wagner [9], nous avons alors constaté qu'il existe une relation monotone [7] entre $\rho(2P/5-O/1)$ et la multiplicité ($p\pi$) de la liaison (P.O) à la condition expresse que la contribution de la paire électronique, ρdP – que l'on peut considérer comme pratiquement constante et égale à $318 \mu r$ [8] tant que X, Y ou Z = R, Cl, OR – diminue notablement dans les molécules fluorées $PX_{(3-n)}F_n$ au fur et à mesure que n augmente. ρdP est en particulier trouvé égal à $210 \mu r$ dans PF_3 [8, 10].

Prenant acte du fait que l'angle XPX reste sensiblement constant et voisin de 100° lorsque X = R, Cl, OR [11] alors que l'on s'accorde aujourd'hui sur la valeur de $97^\circ 8$ [12] pour l'angle FPF dans PF_3^* , il nous a paru intéressant d'examiner le comportement magnétooptique de molécules du phosphore tricoordonnée pour lesquelles l'angle XPX serait nettement supérieur à 100° : si l'on se réfère à une étude RMN récente de Stelzer et Schmutzler [13], c'est très vraisemblablement le cas des dérivés $PX_{(3-n)}(t-Bu)_n$. Aussi avons nous préparé la tritertiobutylphosphine et les termes mono et dihalogénés $PX(t-Bu)_2$ et $PX_2(t-Bu)$ (pour X = Cl et F) afin de déterminer à partir de leur constante magnétooptique moléculaire la contribution des motifs



dans le but d'atteindre dans chaque cas la contribution de la paire libre de ces atomes de phosphore bien particuliers.

Dans le Tableau 1 (colonne 2) figurent donc les valeurs de la rotation magnétique moléculaire (ρ_M) déterminée dans les conditions habituelles du laboratoire [14]. Dans la colonne 3, nous avons rapporté la somme Σ des contributions, bien connues, de toutes les liaisons (C-C) et (C-H) présentes dans le

TABLEAU 1

Composé	ρ_M exp (μr)	Σ (μr)	ρ (μr)	ρ' (μr)	Δ (μr)	ρdP (μr)
P(t-Bu) ₃	1375	950	425	483	-58	260
P(t-Bu) ₂ Cl	1159	634	525	582	-57	261
P(t-Bu)Cl ₂	950	317	633	686	-53	265
P(t-Bu) ₂ F	943	634	309			
P(t-Bu)F ₂	564	317	247			

* La valeur de 104° relevée dans les tables [11] doit en effet être définitivement rejetée.

molécule [2] et de celle, δ , de l'effet d'exaltation du pouvoir rotatoire qu'entraîne la présence dans une molécule d'un groupement tertio-butyle*.

On peut alors atteindre la rotation, ρ , des motifs (I), (II) et (III) telle qu'elle figure dans la colonne 4

$$\rho = \rho_M |PX_{(3-n)}(t-Bu)_n| - \Sigma$$

Connaissant ainsi les valeurs de ρ relatives à des motifs *tertio-butylés*, il est clair que des informations intéressantes vont pouvoir être recueillies à travers une comparaison de ces valeurs à celles, correspondantes, obtenues dans le cas des composés *n-butylés* qui se caractérisent par un angle CPC égal à 100°: c'est-à-dire dans le cas de la famille $PCl_{(3-n)}(n-Bu)_n$. Le cas des composés fluorés, en effet, ne peut malheureusement pas être traité dans cet esprit puisque les molécules $PR_{(3-n)}F_n$ ne peuvent être isolées lorsque R est un groupement *n-butyle* [16]. Nous verrons dans la suite comment il est toutefois possible de tourner cette difficulté.

En ce qui concerne donc la famille $PCl_{(3-n)}(t-Bu)_n$, nous avons rapporté dans la colonne 5 du Tableau 1 la contribution ρ' des motifs (I), (II) et (III) lorsque R = *n-Bu*. Comme on le voit, ρ est toujours inférieur à ρ' et il est remarquable de noter que l'ordre de grandeur de

$$\Delta = (\rho - \rho') \quad \mu r$$

se conserve sensiblement, que le motif renferme un, deux ou trois groupements alkyles.

L'existence et l'amplitude de Δ – cette dernière étant très significative compte tenu de la précision des mesures [15] – peuvent donc traduire une modification de la contribution de la paire libre par suite de l'ouverture de l'angle XPX comme ils peuvent également traduire – et pour la même raison – une modification de la contribution de la liaison (P-C). Toutefois, étant donné que l'ordre de grandeur de l'effet observé se conserve, qu'il y ait un, deux ou trois groupements tertio-butyle présents dans la molécule, il nous paraît que Δ doit surtout traduire la modification de contribution de la paire libre, d'autant que le module magnéto-optique de cette dernière est d'un ordre de grandeur *très supérieur* à celui de la paire électronique d'une quelconque liaison σ [2]. Les valeurs de ρdP obtenues dans cette hypothèse figurent dans la dernière colonne du Tableau 1.

Venons en maintenant aux composés de la famille $PF_{(3-n)}(t-Bu)_n$. Pour tourner la difficulté évoquée précédemment, nous pouvons décomposer en contributions de liaison les rotations des trois motifs fluorés ramifiés

$$(III) \quad 247 \mu r = \rho(P-C) + 2\rho(P-F) + \rho dP$$

$$(II) \quad 309 \mu r = 2\rho(P-C) + \rho(P-F) + \rho dP$$

$$(I) \quad 425 \mu r = 3\rho(P-C) + \rho dP$$

* L'introduction d'un groupement (t-Bu) dans une molécule covalente quelconque ROH, RH, P(OR)₃, PR(NR₂), etc. . . . s'accompagnant d'une exaltation de pouvoir rotatoire variant de 16–20 μr [2], nous avons retenu pour ce travail la borne inférieure, soit 16 μr .

L'étude de nombreux dérivés fluorés du phosphore tri- [5, 17], tétra- [5, 18] et même pentacoordonné [19] ayant montré que la contribution magnétooptique d'une liaison (P-F) peut être considérée comme nulle, nous sommes en droit de poser $\rho(\text{P-F}) = 0$ dans les équations précédentes.

En ce qui concerne la contribution de la liaison (P-C), nous pouvons évaluer son ordre de grandeur – dans l'hypothèse faite plus haut où l'on peut négliger l'éventuelle variation de $\rho(\text{P-C})$ en passant de $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ à $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ – en appliquant la relation

$$\rho(\text{P-C}) = 182.9 - 9.2 I - 1/3(\rho dP)$$

dans laquelle ρdP est pris égal à $318 \mu\text{r}$ comme dans toute molécule PX_3 caractérisée par un angle XPX égal à 100° .

Les caractères ioniques $I(\text{P-C})$ étant évalués d'une manière classique au moyen de la méthode d'itération tournante de Gallais et al. [20] en retenant pour l'électronégativité du groupement tertio-butyle la valeur 2.5_2 [13], on obtient les valeurs de $\rho(\text{P-C})$ du Tableau 2 qui, injectées dans les égalités relatives aux motifs fluorés (I)–(III), conduisent aux contributions ρdP qui figurent dans la dernière colonne de ce même tableau.

TABLEAU 2

Composé	$I(\text{P-C})$ (%)	$\rho(\text{P-C})$ (μr)	ρdP (μr)
PF_3			210
$\text{P}(\text{t-Bu})\text{F}_2$	0.5	72	175
$\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{F}$	1.5	63	185
$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	2.6	53	266

Ceci étant, il apparaît clairement à l'examen des Tableaux 1 et 2 que la greffe sur un atome de phosphore d'un ou de plusieurs groupements tertio-butyles se traduit *en tout cas*, qu'il s'agisse de dérivés chlorés ou fluorés, par une diminution importante de ρdP par rapport à la valeur $318 \mu\text{r}$ que présente cette grandeur dans les composés PX_3 caractérisés par un angle $\text{XPX} = 100^\circ$.

Si, dans le cas des composés fluorés, cette diminution ne peut être entièrement imputée au seul groupement tertio-butyle – puisque, nous l'avons vu, les atomes de fluor ont le même effet – le cas des composés chlorés constitue un exemple non ambigu de l'effet magnétooptique de la présence de groupements tertio-butyles sur la contribution de la paire libre.

Comme par ailleurs une étude quantique récente de la géométrie et de la conformation de la molécule $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ [21] est venue confirmer la valeur de 109°

proposée par Stelzer et Schmutzler [13] pour l'angle de valence CPC*, nous nous trouvons donc en présence du résultat suivant: la rotation magnétique de la paire de l'atome P^{III} d'un composé PX₃ ne varie pas d'une manière monotone quand l'angle XPX croît de 97°8 à 109° mais passe en réalité par un maximum qui, dans le cadre des molécules jusqu'alors étudiées correspond à XPX \approx 100°.

L'origine de cet état de faits est pour l'instant inconnue et seule peut-être une étude des phosphines PR_(3-n)H_n effectuée dans le même esprit – permettant donc d'atteindre les valeurs de ρ dP dans des familles dont les angles issus du phosphore sont souvent notablement inférieurs à la valeur 100° – dira si ce sont les composés fluorés (facteur électronégativité) au tertiobutylés (effet stérique) qui doivent être considérés comme exceptionnels dans la physicochimie des dérivés covalents du phosphore tricoordonné.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La tris tertiobutylphosphine a été obtenue avec un rendement voisin de 60 % par action de t-BuLi sur PtBu₂Cl en solution dans le pentane [24]. Les deux dérivés chlorés ont été préparés avec un rendement de 30 à 50 % par l'un d'entre nous lors d'un stage dans le laboratoire de R. Schmutzler, par l'action de PCl₃ (en proportions stoechiométriques) sur t-BuMgCl en milieu étheré.

Les fluorophosphines, quant à elles, ont été préparées par action de NaF, en suspension dans le "sulfolane", sur les chlorophosphines correspondantes (rendement \approx 80 %).

Disposant d'échantillons convenablement purifiés, nous avons procédé à un certain nombre de déterminations physiques et physicochimiques afin de contribuer à une description plus complète de ces composés (cf. Tableau 3): le

TABLEAU 3

Composé	Eb (° C/mmHg)	Densité (d ₄ ²⁰)	Indice optique (n _D ²⁰)	μ_M (D)	$\delta P/P_4O_6$ (ppm)
P(t-Bu) ₃	115–116/13	0.887 ₄	1.470 ₈	1.87 ₀	+ 52.4
P(t-Bu) ₂ Cl	72–73/13	0.964 ₈	1.483 ₁		– 34
P(t-Bu)Cl ₂ *	140/760	1.082 ₄	1.457 ₉		– 92
P(t-Bu) ₂ F	71/50	0.902 ₇	1.434 ₀	2.79 ₈	– 98
P(t-Bu)F ₂	54/760	0.976 ₁	1.368 ₀	2.25 ₃	– 118.7

* Mesures effectuées à 60 °C sur un échantillon liquide de P(t-Bu)Cl₂.

* Il est à noter que cette même étude quantitative a montré que les angles de liaison issus du phosphore dans les molécules mixtes P(t-Bu)F₂ et P(t-Bu)₂F sont également tous très nettement supérieurs à 100° [22] rejoignant en cela la tendance évoquée dans leur article par Stelzer et Schmutzler [13], tendance qui s'est trouvée largement confirmée par les études RMN effectuées par Stelzer depuis 1971 [23].

moment dipolaire permanent a été déterminé à partir de plusieurs mesures de la constante diélectrique de solutions de chaque composé dans un dioxane chromatographiquement pur et anhydre selon une technique décrite dans [25]. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin Elmer du type R 10.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.-C. Labarre, D. Voigt et F. Gallais, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3328.
- 2 F. Gallais, *Rev. Chim. Miner.*, 6 (1969) 1971 (ref. incluses).
- 3 D. Voigt et P. Swysen, *Rev. Chim. Miner.*, 6 (1969) 921.
- 4 J.-F. Labarre et M.-C. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 64 (1967) 1670.
- 5 D. Voigt, P. Swysen et M.-C. Labarre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3383.
- 6 P. Castan, M.-C. Labarre et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 66 (1969) 1652.
- 7 P. Cassoux, P. Castan, P. Swysen, M.-C. Labarre et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 66 (1969) 1770.
- 8 M.-C. Labarre, résultats non publiés.
- 9 E. L. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 161.
- 10 D. Voigt et P. Swysen, *Rev. Chim. Miner.*, 6 (1969) 921.
- 11 *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London, 1958.
- 12 Y. Morino, K. Kutchitsu et T. Moritani, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 867.
- 13 O. Stelzer et R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.*, (1971) 2867.
- 14 D. Voigt, M.-C. Labarre et R. Turpin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3622.
- 15 F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 70.
- 16 R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4551; F. Seel et K. H. Rudolph, *Z. Anorg. Chem.*, 359 (1968) 233; P. Swysen, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Toulouse, 1970.
- 17 M.-C. Labarre, D. Voigt, S. Senges, M. Zentil et R. Wolf, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1216.
- 18 M.-C. Labarre et Y. Coustures, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 534.
- 19 M. Hausard, M.-C. Labarre et D. Voigt, *J. Fluor. Chem.*, 3 (1973) 375.
- 20 F. Gallais, D. Voigt et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 62 (1965) 761.
- 21 M. Corosine, F. Crasnier, J.-F. Labarre, M.-C. Labarre et C. Leibovici, *J. Mol. Struct.*, 22 (1974) 257.
- 22 M. Corosine et F. Crasnier, *J. Mol. Struct.*, sous presse.
- 23 O. Stelzer, communication personnelle.
- 24 H. Hoffmann et P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 692.
- 25 J. Barbe, J.-P. Galy et J. Hurwic, *C.R. Acad. Sci.*, 272C (1971) 2102.