

Structure du Tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]triphosphiranne

PAR ANDRÉ BALDY ET JACQUES ESTIENNE

Laboratoire de Cristallochimie, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
13397 Marseille CEDEX 13, France

(Reçu le 2 septembre 1987, accepté le 23 novembre 1987)

Abstract. $C_{21}H_{57}P_3Si_6$, $M_r = 571.1$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 19.021$ (13), $b = 13.069$ (10), $c = 28.877$ (15) Å, $V = 7178$ (15) Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.1$, $D_x = 1.057$ g cm⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 3.7$ cm⁻¹, $F(000) = 2496$, room temperature, $R = 0.047$ for 1636 observed diffractometer data. The distortions observed in this substituted cyclophosphane are mainly due to steric hindrance between the two bisyl groups, $[(CH_3)_3Si]_2CH-$, in *cis* positions. The structure of the title compound is compared with that of its analogue, tri-*tert*-butylcyclophosphane.

Introduction. La présence de groupements volumineux, attachés à l'atome de phosphore, a pour effet, dans les phosphines substituées, de diminuer le potentiel d'oxydation électrochimique de ces espèces (Culcasi, 1986; Culcasi, Gronchi & Tordo, 1987). Ce résultat est à corrélé avec le passage pour l'atome de phosphore, d'une structure pyramidale vers une structure plane, et donc en conséquence, avec l'augmentation du caractère $3p$ de l'orbitale associée au doublet d'électrons porté par ce dernier.

Dans le cadre d'une étude générale sur divers cyclopoliphosphanes, comportant le radical bisyle, $[(CH_3)_3Si]_2CH-$, ayant pour but de préciser l'importance des contraintes stériques liées à ce groupement, nous reportons ici la structure d'un premier hétérocycle, à trois atomes de phosphore, $[(bisyl)P]_3$.

Partie expérimentale. Densité mesurée par flottaison. Cristal incolore de forme prismatique $0,4 \times 0,4 \times 0,5$ mm. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. Technique de scan $\omega/2\theta$. Paramètres de la maille cristalline déterminés à partir d'un affinement par moindres carrés des angles 2θ compris entre 6 et 14° de 25 réflexions de forte intensité. Pas de correction d'absorption. $[(\sin\theta)/\lambda]_{\max} = 0,53$ Å⁻¹; $h = 0, 19$; $k = 0, 13$; $l = 0, 30$. Réflexions standards: $\bar{1}91$, $0,2,16$ et $\bar{4}01$; variation d'intensité comprise entre 3–5%. Nombre de réflexions mesurées: 3264 dont 1636 répondant au critère $I > 3\sigma(I)$.

Structure résolue par méthode directe, à l'aide du programme *MULTAN80* (Main *et al.*, 1980). Fonction $\sum w\Delta F^2$ minimisée dans les affinements par moindres carrés selon une pondération unitaire. Affinement en

matrice totale avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de carbone, de phosphore et de silicium, isotrope, fixé à $B = 5$ Å², pour les atomes d'hydrogène, aux positions calculées (C tétraédrique, C–H: 0,950 Å), non affinées. $R = 0,047$; $wR = 0,052$; $S = 4,1$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,23$. Maximum de 0,24 e Å⁻³ dans la dernière synthèse de Fourier différence. Les facteurs de diffusion sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965), corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965). Programmes du système *SDP* (Frenz, 1978).

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.* Les distances et angles interatomiques sont regroupés dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre une vue de la molécule sur laquelle se trouve indiquée l'indexation des atomes.

Les groupements bisyles, relatifs aux atomes de phosphore P(1) et P(2), se trouvent en situation *cis*, au regard du plan des trois atomes de phosphore. En conséquence, ils occupent une position *trans*, relativement au substituant porté par le troisième atome de phosphore P(3).

L'étude structurale du composé tri-*tert*-butylcyclophosphane, (*tert*-BuP)₃ (Hahn, Baudler, Krüger & Tsay, 1982), a montré que la dissymétrie de situation relative des groupements *tert*-butyles, a une incidence, tant au niveau des liaisons P–P, que des angles P–P–C. Ainsi la liaison unissant les deux atomes de phosphore porteurs de groupements en situation *cis*, est de valeur 2,215 (3) Å, alors que celles liant les atomes de phosphore, avec des substituants en *trans*, présentent une valeur moyenne de 2,186 (1) Å. En ce qui concerne l'angle P–P–C, à une valeur moyenne de 123,3° pour les groupes en position *cis* au regard de l'hétérocycle, correspond une valeur moyenne de 106,4°, pour les groupes en *trans*. Dans le cas de $[(bisyl)P]_3$, l'écart entre les liaisons P–P est beaucoup moins significatif,

* Les listes des facteurs de structure et d'agitation thermique, ainsi que les coordonnées des atomes d'hydrogène, ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44616: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires et B_{eq} (Å²)

$$B_{eq} = \frac{1}{3}[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + abc\cos\gamma B(1,2) + accos\beta B(1,3) + bccos\alpha B(2,3)].$$

	x	y	z	B_{eq}
P(1)	0,4975 (1)	0,0968 (2)	0,66988 (9)	3,11 (5)
P(2)	0,5801 (1)	0,2058 (2)	0,6471 (1)	3,32 (6)
P(3)	0,4869 (1)	0,1765 (2)	0,60310 (9)	3,17 (6)
Si(1)	0,4976 (2)	-0,1010 (2)	0,6037 (1)	4,74 (7)
Si(2)	0,4971 (2)	-0,1114 (3)	0,7140 (1)	4,91 (7)
Si(3)	0,7213 (2)	0,1278 (3)	0,6758 (1)	4,82 (8)
Si(4)	0,6974 (2)	0,1819 (3)	0,5691 (1)	4,94 (8)
Si(5)	0,4481 (2)	0,3980 (2)	0,5815 (1)	4,68 (8)
Si(6)	0,3343 (2)	0,2492 (3)	0,6277 (1)	5,47 (8)
C(1)	0,5242 (4)	-0,0388 (7)	0,6594 (3)	3,2 (2)
C(2)	0,5540 (6)	-0,0588 (8)	0,5557 (4)	5,4 (3)
C(3)	0,5105 (8)	-0,2412 (9)	0,6060 (4)	7,6 (4)
C(4)	0,4052 (6)	-0,078 (1)	0,5886 (5)	7,2 (4)
C(5)	0,5586 (6)	-0,2175 (9)	0,7239 (4)	6,7 (3)
C(6)	0,5005 (8)	-0,032 (1)	0,7666 (4)	8,0 (4)
C(7)	0,4065 (6)	-0,156 (1)	0,7109 (5)	9,0 (4)
C(8)	0,6577 (5)	0,1346 (7)	0,6253 (3)	3,2 (2)
C(9)	0,7399 (6)	0,255 (1)	0,6974 (4)	6,8 (3)
C(10)	0,6831 (6)	0,053 (1)	0,7226 (4)	6,8 (3)
C(11)	0,8040 (6)	0,064 (1)	0,6587 (6)	8,3 (4)
C(12)	0,6325 (7)	0,228 (1)	0,5267 (4)	7,8 (4)
C(13)	0,7449 (7)	0,0754 (9)	0,5405 (4)	7,9 (4)
C(14)	0,7586 (8)	0,289 (1)	0,5787 (5)	8,1 (4)
C(15)	0,4291 (5)	0,2849 (7)	0,6208 (3)	3,5 (2)
C(16)	0,5353 (6)	0,4545 (9)	0,5960 (4)	5,9 (3)
C(17)	0,3843 (7)	0,504 (1)	0,5876 (6)	10,0 (5)
C(18)	0,4459 (6)	0,147 (1)	0,0206 (4)	7,0 (4)
C(19)	0,2932 (7)	0,223 (1)	0,5740 (5)	11,2 (5)
C(20)	0,2873 (7)	0,354 (1)	0,6567 (6)	11,6 (5)
C(21)	0,3184 (6)	0,1405 (9)	0,6651 (4)	5,9 (3)

toutefois la liaison, correspondant à la situation *cis*, demeure la plus longue.

Pour ce qui est relatif à l'angle P-P-C, à une valeur moyenne de 110,8° pour les substituants en position *cis*, correspond une valeur moyenne de 105,2° pour ceux en situation *trans*. L'écart angulaire de 16,9° dans (*tert*-BuP)₃ se réduit donc à 5,6° dans [(*bisyl*)P]₃.

Il est évident que l'interaction entre les deux atomes d'hydrogène H(1) et H(8), portés respectivement par les atomes de carbone C(1) et C(8), séparés de 2,175 Å, est sans commune mesure, avec celle existant dans le composé (*tert*-BuP)₃, entre les deux groupements méthyles. La limitation de cette interaction stérique locale, implique une homogénéité entre les liaisons P-P, ainsi qu'une tendance générale pour les trois atomes de phosphore à présenter une configuration tétraédrique, pour les angles exocycliques.

Une analyse plus fine, des angles P-P-C, conduit en fait à distinguer pour la situation *trans*, deux cas de figures, suivant que l'atome central se trouve être l'atome de phosphore P(3) ou l'un des deux autres atomes de phosphore P(1) et P(2). En effet, les angles P(1)-P(3)-C(15) et P(2)-P(3)-C(15), de valeur moyenne 100,3°, se démarquent nettement des angles P(3)-P(1)-C(1) et P(3)-P(2)-C(8), d'une valeur moyenne de 110,1°. La présente approche montre comment s'accroît l'équivalence de situation structurale, entre les deux atomes de phosphore P(1) et P(2),

au regard de l'atome de phosphore P(3), ces deux atomes se rapprochant, quant à leurs angles exocycliques, d'une configuration tétraédrique idéale.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec leurs écarts types

P(1)	P(2)	2,220 (4)	Si(2)	C(1)	1,909 (10)		
P(1)	P(3)	2,201 (4)	Si(2)	C(5)	1,837 (12)		
P(1)	C(1)	1,869 (9)	Si(2)	C(6)	1,840 (12)		
P(2)	P(3)	2,215 (4)	Si(2)	C(7)	1,822 (13)		
P(2)	C(8)	1,856 (9)	Si(3)	C(8)	1,896 (10)		
P(3)	C(15)	1,863 (9)	Si(4)	C(13)	1,853 (13)		
Si(1)	C(1)	1,875 (10)	Si(4)	C(14)	1,840 (14)		
Si(1)	C(2)	1,837 (12)	Si(5)	C(15)	1,897 (10)		
Si(1)	C(3)	1,849 (12)	Si(5)	C(16)	1,864 (12)		
Si(1)	C(4)	1,836 (13)	Si(5)	C(17)	1,847 (14)		
Si(3)	C(9)	1,813 (13)	Si(5)	C(18)	1,852 (13)		
Si(3)	C(10)	1,822 (13)	Si(6)	C(15)	1,874 (9)		
Si(3)	C(11)	1,847 (13)	Si(6)	C(19)	1,769 (15)		
Si(4)	C(8)	1,893 (10)	Si(6)	C(20)	1,84 (2)		
Si(4)	C(12)	1,840 (13)	Si(6)	C(21)	1,809 (12)		
P(2)	P(1)	P(3)	60,1 (1)	C(8)	Si(4)	C(12)	114,2 (5)
P(2)	P(1)	C(1)	111,6 (3)	C(8)	Si(4)	C(13)	109,3 (5)
P(3)	P(1)	C(1)	109,4 (3)	C(8)	Si(4)	C(14)	111,8 (5)
P(1)	P(2)	P(3)	59,5 (1)	C(12)	Si(4)	C(13)	106,2 (6)
P(1)	P(2)	C(8)	110,0 (3)	C(12)	Si(4)	C(14)	106,0 (6)
P(3)	P(2)	C(8)	110,8 (3)	C(13)	Si(4)	C(14)	109,2 (6)
P(1)	P(3)	P(2)	60,4 (1)	C(15)	Si(5)	C(16)	110,1 (5)
P(1)	P(3)	C(15)	100,0 (3)	C(15)	Si(5)	C(17)	113,7 (6)
P(2)	P(3)	C(15)	100,6 (3)	C(15)	Si(5)	C(18)	108,6 (5)
C(1)	Si(1)	C(2)	111,1 (5)	C(16)	Si(5)	C(17)	105,5 (6)
C(1)	Si(1)	C(3)	111,3 (5)	C(16)	Si(5)	C(18)	111,0 (6)
C(1)	Si(1)	C(4)	113,0 (5)	C(17)	Si(5)	C(18)	108,1 (7)
C(2)	Si(1)	C(3)	104,3 (6)	C(15)	Si(6)	C(19)	112,2 (6)
C(2)	Si(1)	C(4)	109,4 (6)	C(15)	Si(6)	C(20)	109,3 (5)
C(3)	Si(1)	C(4)	107,4 (6)	C(15)	Si(6)	C(21)	114,9 (5)
C(1)	Si(2)	C(5)	109,4 (5)	C(19)	Si(6)	C(20)	109,0 (7)
C(1)	Si(2)	C(6)	113,1 (5)	C(19)	Si(6)	C(21)	107,4 (7)
C(1)	Si(2)	C(7)	112,0 (5)	C(20)	Si(6)	C(21)	103,6 (7)
C(5)	Si(2)	C(6)	105,8 (6)	P(1)	C(1)	Si(1)	118,5 (5)
C(5)	Si(2)	C(7)	111,5 (6)	P(1)	C(1)	Si(2)	105,4 (5)
C(6)	Si(2)	C(7)	104,8 (7)	Si(1)	C(1)	Si(2)	114,8 (5)
C(8)	Si(3)	C(9)	110,3 (5)	P(2)	C(8)	Si(3)	105,6 (5)
C(8)	Si(3)	C(10)	110,0 (5)	P(2)	C(8)	Si(4)	116,4 (5)
C(8)	Si(3)	C(11)	111,0 (6)	Si(3)	C(8)	Si(4)	114,9 (5)
C(9)	Si(3)	C(10)	108,5 (6)	P(3)	C(15)	Si(5)	108,5 (5)
C(9)	Si(3)	C(11)	109,8 (6)	P(3)	C(15)	Si(6)	114,0 (5)
C(10)	Si(3)	C(11)	107,2 (6)	Si(5)	C(15)	Si(6)	116,2 (5)

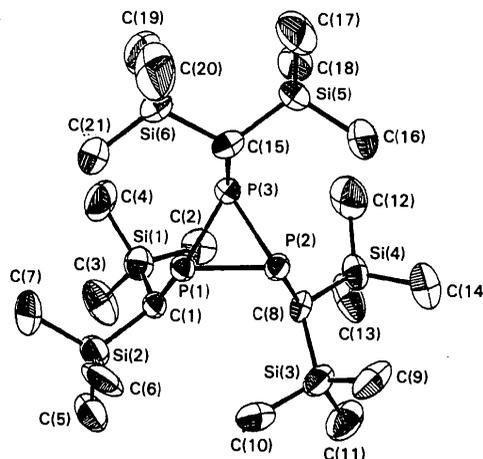


Fig. 1. Géométrie moléculaire du composé [(*bisyl*)P]₃ obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

Dans $(tert\text{-BuP})_3$, les angles intracycliques, avec pour sommet les atomes de phosphore P(1) et P(2), présentent la même valeur de $59,6^\circ$, ce qui implique pour le troisième angle de sommet P(3) une valeur de $60,8^\circ$. Dans $[(\text{bisyl})\text{P}]_3$, les angles de même nature, présentent entre eux des écarts réduits. Nous retrouvons là encore, un resserrement des valeurs relatives aux trois atomes de phosphore, lié au fait que la dissymétrie structurale de base, a moins d'impact dans $[(\text{bisyl})\text{P}]_3$ que dans $(tert\text{-BuP})_3$. L'équivalence structurale au second degré, des atomes de phosphore P(1) et P(2), au regard de l'atome de phosphore P(3), se reflète au niveau des atomes de carbone auxquels ils sont liés, non par les longueurs des liaisons P-C, très proches des valeurs observées dans le diphosphène $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}=\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ (Jaud, Couret & Escudié, 1983), aux écarts non significatifs, mais par leurs positions, au regard de l'hétérocycle. Alors que les atomes de carbone C(1) et C(8), se situent en dessous respectivement à 1,708 (9) et 1,700 (9) Å, l'atome de carbone C(15) est au dessus, plus éloigné du plan à 1,823 (9) Å.

Les longueurs de liaison C-Si, comprises entre 1,769 (15) et 1,909 (10) Å, laissent nettement apparaître l'existence de deux groupes distincts, avec une valeur moyenne de 1,834 Å pour le groupement silyle et de 1,891 Å pour le groupe $\text{Si}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{P} \\ \swarrow \end{smallmatrix}$.

Un calcul de plan moyen, défini par les atomes C(1), P(1), P(2) et C(8), montre que ces quatre atomes peuvent être considérés comme coplanaires. Les distances à ce plan, de 1,868 Å pour P(3) et de 1,870 Å pour C(15), indique que la liaison P(3)-C(15) lui est parallèle. L'angle dièdre entre le plan des trois atomes de phosphore et le précédent est de $101,8^\circ$, alors que

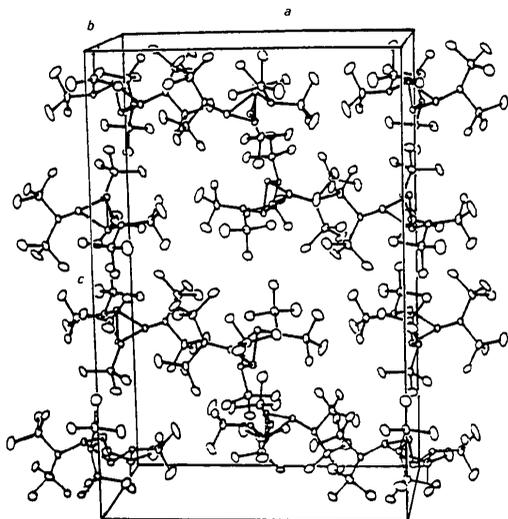


Fig. 2. Vue de l'empilement moléculaire dans la maille cristalline.

son homologue, dans $(tert\text{-BuP})_3$, prend la valeur de $91,3^\circ$. L'ouverture de 10° est à associer au plus grand volume des bisyls au regard des méthyls.

La Fig. 2 illustre l'empilement cristallin, pour lequel aucune interaction intermoléculaire notable ne se dégage.

De manière générale, l'oxydation électrochimique des phosphines substituées, se trouve facilitée tant par des effets électroniques induits par les ligands qui tendent à accroître la densité électronique autour de l'atome de phosphore, que par des effets stériques provoquant la déstabilisation de l'orbitale moléculaire décrivant le doublet libre porté par cet atome.

La comparaison structurale du présent composé à son analogue $(tert\text{-BuP})_3$, correspondant à une substitution des groupements *tert*-butyles par des groupes bisyles, montre que, bien que ces derniers soient plus volumineux, la contrainte stérique au niveau des atomes de phosphore a diminué, ce qui laisse présager un plus haut potentiel d'oxydation anodique pour $[(\text{bisyl})\text{P}]_3$, que devra confirmer l'étude électrochimique en cours.

Nous remercions les Drs J. Escudié et C. Couret (Université Paul Sabatier, Toulouse) pour l'envoi d'un échantillon cristallin.

Nous remercions aussi le Professeur Paul Tordo, Directeur du Laboratoire d'Etude de la Structure et de la Réactivité des Espèces Paramagnétiques, SREP, Université de Provence, pour l'intérêt porté et les fructueuses discussions, relatifs à ce travail.

Références

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 CULCASI, M. (1986). *Oxydation Electrochimique des Composés Organophosphorés Trivalents. Etude par Résonance de Spin Electronique de Radicaux Cations Phosphinium L_3P^+ et Diphosphinium $(L_2P-PL_2)^+$* . Thèse de Doctorat, Univ. d'Aix-Marseille III, France.
 CULCASI, M., GRONCHI, G. & TORDO, P. (1987). *Phosphorus Sulfur*, **30**, 511-514.
 FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP - A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. En *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64-71. Delft Univ. Press.
 HAHN, J., BAUDLER, M., KRÜGER, C. & TSAY, Y. H. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 797-805.
 JAUD, J., COURET, C. & ESCUDIÉ, J. (1983). *J. Organomet. Chem.* **249**, C25.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.