

dieser Lösung zu 60 mg Osmiumtetroxid in 20 ml Dioxan/Pyridin 1:8<sup>6)</sup> wurde das Reaktionsgemisch 15 Min., und nach Zugabe einer Suspension von 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 90 ml H<sub>2</sub>O und 300 ml CH<sub>3</sub>OH eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschliessend abgenutscht und der Rückstand mit CH<sub>3</sub>OH gewaschen. Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer wurde der Trockenrückstand mit 30 ml Äther behandelt, MgSO<sub>4</sub> zugeetzt und filtriert. Die Überführung der extrahierten Diöle in die entsprechenden Phenylboronate erfolgte ohne Isolierung durch Zugabe von 60 mg Phenylborsäure (*Fluka*) zur ätherischen Lösung. Die letztere wurde bereits nach 15 Min. als solche für die GC./MS.-Analyse verwendet.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Bieman, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962, p. 83.  
 [2] J. A. McCloskey & M. J. McClelland, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5090 (1965).  
 [3] G. W. Kenner & E. Stenhagen, *Acta chem. scand.* **18**, 1551 (1964).  
 [4] H. Audier, S. Bory, M. Fetizon, P. Longevialle & R. Toubiana, *Bull. Soc. chim. France*, 3034 (1964).  
 [5] B. M. Johnson & J. W. Taylor, *Analyt. Chemistry* **44**, 1438 (1972).  
 [6] P. Capella & C. M. Zorzut, *Analyt. Chemistry* **40**, 1458 (1968).  
 [7] C. J. Argoudelis & E. G. Perkins, *Lipids* **3**, 379 (1968).  
 [8] W. Blum & W. J. Richter, *Tetrahedron Letters* **11**, 835 (1973).  
 [9] W. G. Niehaus, Jr., & R. Ryhage, *Analyt. Chemistry* **40**, 1840 (1968).  
 [10] R. E. Wolff, G. Wolff & J. A. McCloskey, *Tetrahedron* **22**, 3093 (1966).  
 [11] M. S. B. Munson & F. H. Field, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2621 (1966).  
 [12] F. H. Field, *Accounts chem. Res.* **1**, 42 (1968).  
 [13] Burnaby Munson, *Analyt. Chemistry* **43**, 28 A (1971).  
 [14] W. Blum & W. J. Richter, *Finnigan Spectra* **4**, 1 (1974).  
 [15] G. Schomburg & D. Henneberg, *Seventh Internatl. Symposium on Gas Chromatography and its Exploitation*, Kopenhagen, 25.–28. Juni 1968, p. 45.  
 [16] C. J. W. Brooks & J. Watson, *Chem. Commun.* 952 (1967).  
 [17] I. R. McKinley & H. Weigel, *Chem. Commun.* 1051 (1972).  
 [18] F. W. McLafferty, *Analyt. Chemistry* **29**, 1782 (1957).  
 [19] C. J. W. Brooks & J. MacLean, *J. Chromatogr. Sci.* **9**, 18 (1971).

<sup>6)</sup> Es wurde frisch über eine Alox-Säule filtriertes Dioxan verwendet, da andernfalls grössere Mengen von Äthylenglykol-phenylboronat auftraten.

## 188. Etude par résonance paramagnétique électronique du radical $(\Phi\text{NH})_2\text{P}\cdot$ piégé dans un monocristal de diphenylamino-phosphineoxyde irradié aux rayons X

par Lucien Ginot et Michel Geoffroy

Département de Chimie Physique, Ecole de Chimie Université de Genève,  
30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4, Suisse

(1. VII. 74)

*Summary.* The radical  $(\Phi\text{NH})_2\text{P}\cdot$  is trapped by annealing at 100°C an X-irradiated single crystal of N–N diphenyl phosphondiamide and has been studied by electron spin resonance. The isotropic and anisotropic <sup>31</sup>P coupling constants are discussed. The principal values and direction cosines of the g tensor are also given.

**Introduction.** – Le mécanisme de formation des radicaux piégés par irradiation aux rayons ionisants de substances organophosphorées est en général simple et consiste

le plus souvent en une scission homolytique d'une liaison P-C ou P-H [1]. Dans le cas de molécules comportant des systèmes aromatiques il a été montré [2] [3] que le radical provenant de l'addition d'un hydrogène sur un cycle benzénique pouvait également être piégé en quantité abondante.

Dans ce mémoire nous confirmons une observation récente [4] qui implique un troisième processus et la formation, assez surprenante, d'un radical du type  $R_2P\cdot$  lors de l'irradiation aux rayons X de composés pentavalents du phosphore.

**Partie expérimentale.** - La diphénylaminophosphine oxyde a été synthétisée d'après la méthode de *Goldschmidt & Obermeier* [5]. Des monocristaux de taille convenable ont été obtenus en maintenant plusieurs jours à  $-25^\circ\text{C}$  une solution de  $(C_6H_5NH)_2P(O)H$  dans l'éthanol. Les expositions aux rayons X, d'une durée d'environ 12 h, ont été réalisées à l'aide d'un tube *Philips* à anticathode de tungstène. Les monocristaux irradiés ont ensuite été étudiés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE.) à l'aide d'un spectromètre *J.E.O.L. ME-IX* utilisant une modulation de 100 KHz. Un dispositif permet de chauffer directement dans la cavité l'échantillon jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ . L'orientation du cristal par rapport au champ magnétique est effectuée à l'aide d'un goniomètre permettant des lectures à 1 degré près. Un échantillon polycristallin de DPPH ( $g = 2,0036$ ) a été utilisé pour la détermination du tenseur  $\vec{g}$ .

Nous avons représenté sur la figure 1 un monocristal de diphénylaminophosphine-oxyde en mentionnant le système d'axes utilisé lors de la détermination des tenseurs hyperfin et spectroscopique. Des clichés de diffraction des rayons X ont permis de montrer que le cristal est orthorhombique et appartient au groupe spatial  $Pna2_1$  ( $a = 7,71 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,55 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,75 \text{ \AA}$ ). Il y a 4 molécules par maille. Les axes de la maille coïncident avec le repère utilisé lors de l'étude par RPE.

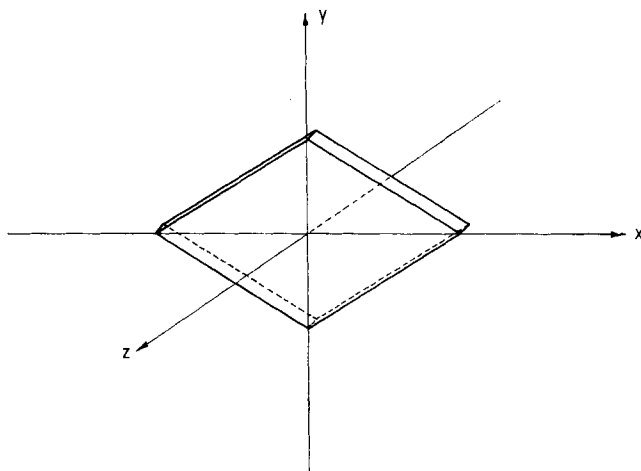


Fig. 1. Monocristal de diphénylaminophosphine-oxyde étudié par RPE.

**Résultats.** - 1. *Spectres obtenus.* Le spectre RPE, obtenu avec un monocristal de diphénylaminophosphine-oxyde fraîchement irradié à température ordinaire est assez complexe (fig. 2a). On distingue néanmoins deux sortes de motifs marqués A et B sur le spectre. Le chevauchement des différents signaux ne permet évidemment pas d'étudier, avec une précision suffisante, l'évolution du spectre en fonction de l'orientation du champ magnétique.

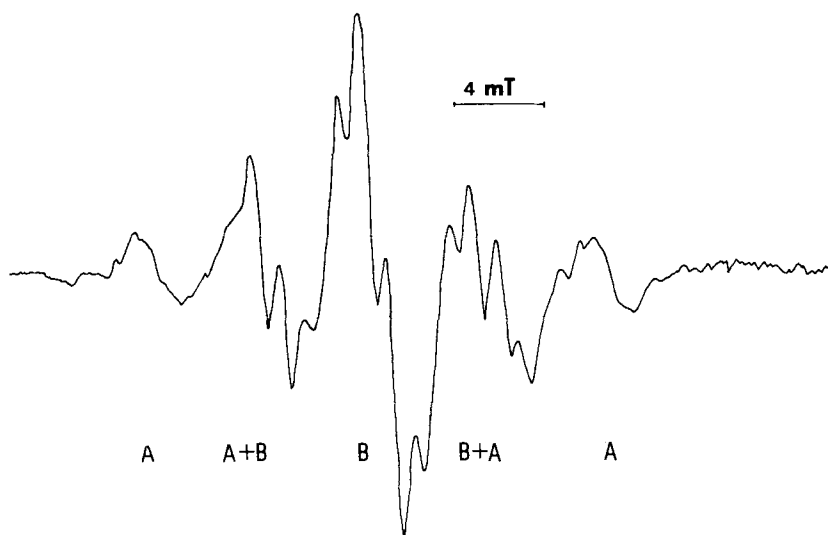


Fig. 2a. Spectre RPE. obtenu avec un monocristal de diphenylaminophosphine-oxyde fraîchement irradié aux rayons X ( $H_0$  dans le plan XOY)

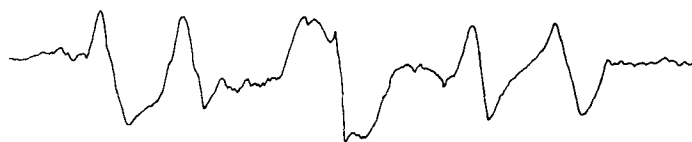


Fig. 2b. Spectre RPE. obtenu après chauffage à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, d'un monocristal de diphenylaminophosphine-oxyde irradié (même orientation que pour la fig. 2a)

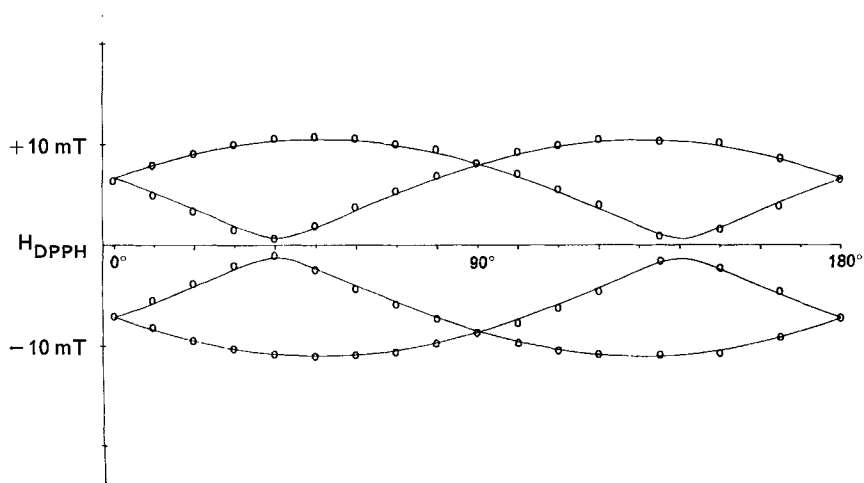


Fig. 3. Variation de la position des signaux A en fonction de l'orientation du champ magnétique dans le plan XOY

Le chauffage du monocristal à 100°C pendant deux heures provoque une simplification très sensible du spectre (fig. 2b). Il apparaît nettement que le radical responsable du signal A n'est pratiquement pas affecté par un tel traitement et que les signaux B ont soit totalement disparu, soit fortement diminué d'intensité. Nous donnons sur la figure 3 la variation de la position des signaux A en fonction de l'orientation de  $H_0$  lors de la rotation autour de l'axe OZ.

2. *Détermination des tenseurs de couplage hyperfin et spectroscopique.* Le radical responsable du motif B ne fait pas l'objet de ce travail. Néanmoins, on peut noter que ce signal se comporte comme un triplet isotrope ( $a = 10$  mT) de quartets et est compatible avec le radical  $(C_6H_5)NHP(O)(H)NH(C_6H_5) \cdot$  résultant de l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'un des deux cycles benzéniques.

Les signaux A peuvent être analysés en supposant le piégeage de deux radicaux présentant une interaction hyperfine avec un noyau de spin 1/2. Nous avons reporté dans le tableau 1a les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin ainsi que les cosinus directeurs associés. Dans le tableau 1b nous donnons les valeurs relatives au tenseur  $\bar{g}$ . Ces deux tableaux montrent clairement que les signaux A sont dûs à

Tableau 1a. *Valeurs et directions principales de couplage hyperfin avec  $^{31}P$  (Radical  $(C_6H_5NH)_2P \cdot$ )*

T (MHz)	cosinus directeurs		
574	(±) 0,64	(±) 0,76	0,0
50	(±) 0,76	(∓) 0,64	0,0
39	0,0	0,0	(±) 1,0

Tableau 1b. *Valeurs et directions principales du tenseur  $\bar{g}$  (Radical  $(C_6H_5NH)_2P \cdot$ )*

$\bar{g}$	cosinus directeurs		
2,002	(±) 0,65	(±) 0,75	0,0
2,001	(±) 0,76	(∓) 0,65	0,0
2,007	0,0	0,0	(±) 1,0

deux radicaux de même nature piégés dans deux sites reliés par une opération de symétrie. La structure cristalline de la diphenylaminophosphine-oxyde n'est malheureusement pas connue, ce résultat est cependant en accord avec la symétrie cristalline observée.

La précision sur  $\bar{T}$  et  $\bar{g}$  a été testée en rediagonalisant, de degré en degré, l'hamiltonien écrit avec les valeurs des tableaux 1a et 1b et en confrontant les courbes ainsi tracées avec l'évolution des points expérimentaux (fig. 3).

**Discussion.** – Les tenseurs hyperfins du tableau 1a sont caractérisés par une symétrie cylindrique très prononcée et par des composantes perpendiculaires très faibles. Ceci est en accord avec un radical possédant l'électron non apparié fortement localisé dans une orbitale p et suggère pour le radical A la formule  $(C_6H_5NH)_2P \cdot$ .

L'intensité des signaux enregistrés est trop faible pour qu'on puisse observer les transitions «interdites» et obtenir ainsi les signes relatifs des valeurs principales du tenseur hyperfin. Nous avons donc calculé les constantes de couplage isotropes  $a_{iso}$  et anisotropes  $\tau$  pour les deux combinaisons de signes impliquant les valeurs maximales et minimales des constantes  $a_{iso}$  et  $\tau$ . Les constantes isotropes et anisotropes respectivement associées à un électron 3s et 3p de l'atome de phosphore ont été

évaluées par *Watson & Freeman* à l'aide d'un calcul du type *Hartree Fock* [6]. Ces valeurs sont  $a_0 = 10192$  MHz,  $\tau_{//} = 577$  MHz,  $\tau_{\perp} = -288$  MHz. Ceci nous permet de déterminer les caractères s et p de l'orbitale contenant l'électron non apparié au niveau du phosphore et d'en déduire la densité de spin totale d sur cet atome. Les valeurs relatives aux deux combinaisons de signes sont données dans le tableau 2. Nous y mentionnons également les valeurs relatives au radical  $(C_6H_5)_2P\cdot$  piégé lors de l'irradiation d'un monocristal de triphénylphosphine-oxyde.

Tableau 2. Radicaux  $R_2P\cdot$ : Constantes de couplage isotropes et anisotropes avec  $^{31}P$ . (en MHz)

Radical		$ a_{iso} $	$ \tau_1 $	$ \tau_2 $	$ \tau_3 $	$a_{iso}/a_0$	$c_p^2$	d
$(C_6H_5NH)_2P\cdot$	combinaison I	221	353	171	182	0,02	0,61	0,61
	combinaison II	162	412	212	201	0,01	0,71	0,71
$\Phi_2P\cdot$	référence [4]	252	504	252	252	0,02	0,87	0,87

On constate que le choix de la combinaison n'affecte pas la très faible valeur du rapport  $a_{iso}/a_0$  et il est vraisemblable que l'interaction hyperfine isotrope ne soit provoquée que par la polarisation de spin indirecte. Les valeurs de  $c_p^2$  et de d sont un peu plus sensibles à la combinaison choisie, mais elles restent toujours inférieures à celles déterminées dans le cas de  $(C_6H_5)_2P\cdot$ ; ce qui implique une plus grande délocalisation de l'électron non apparié sur l'ensemble de la molécule.

On n'observe pas de structure hyperfine bien résolue avec les noyaux d'azote, on peut cependant essayer d'évaluer ce couplage en tenant compte des résultats concernant  $R_2\dot{C}-NR_2'$  obtenus par *Symons* [7]. Si, comme cet auteur, on admet une valeur nulle pour  $T_{\perp}(N)$  ainsi qu'une compensation de la polarisation de spin de la liaison P-N par le couplage dipolaire indirect provenant du spin au niveau de l'atome de phosphore, alors les valeurs  $d_I$  et  $d_{II}$  conduisent respectivement à  $T_{//}(N) \simeq 0,6$  mT et  $T_{\perp}(N) \simeq 0,5$  mT. Ceci est cohérent avec la largeur de raie des signaux A. En effet celle-ci varie de 1 mT à 2 mT (mesure pic à pic) et indique une interaction hyperfine supplémentaire non résolue provenant d'un couplage probable avec les deux noyaux d'azote.

Le tenseur  $\bar{g}$  est caractérisé par une symétrie axiale:  $g_{\perp}$  est proche de la valeur correspondant à celle de l'électron libre alors que  $g_{//}$  est nettement supérieur à  $g_0 = 2,0023$ . On constate que  $g_{//}$  et  $T_{//}$  sont orientés perpendiculairement et respectivement alignés avec  $T_{\perp}$  et  $g_{\perp}$ . Ceci est en parfait accord avec l'analyse d'un radical du type  $AB_2$  [8] et rejoint nos observations concernant le radical  $(C_6H_5)_2P\cdot$ .

Nous remercions M. *Bernardinelli* pour la détermination de la maille cristalline.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. Geoffroy*, *Helv.* 56, 1552 (1973).
- [2] *M. Geoffroy & E. A. C. Lucken*, *Mol. Physics* 24, 335 (1972).
- [3] *S. P. Mishra & M. C. R. Symons*, *Tetrahedron Letters* 41, 4061 (1973).
- [4] *M. Geoffroy, E. A. C. Lucken & C. Mazeline*, *Mol. Physics* – sous presse.
- [5] *S. Goldschmidt & F. Obermeier*, *Liebigs Ann. Chem.* 588, 24 (1954).
- [6] *R. E. Watson & A. J. Freeman*, *Phys. Rev.* 124, 117 (1961).
- [7] *A. R. Lyons & M. C. R. Symons*, *J. chem. Soc. II, Faraday* 68, 502 (1972).
- [8] *P. W. Atkins & M. C. R. Symons*, *The Structure of inorganic radicals*, Elsevier Publishing Company (1967).