

ANALYSE CONFORMATIONNELLE THÉORIQUE
DES COMPLEXES ACIDE-BASE DE LEWIS
V.* UNE APPROCHE SEMI-EMPIRIQUE (MÉTHODE CNDO/2)
DES GÉOMÉTRIES ET DE L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE
DU PHOSPHINE-BORANE ET DE SES DÉRIVÉS PERFLUORÉS

M.-C. BACH, F. CRASNIER ET J.-F. LABARRE

Laboratoire de Chimie de Coordination associé au CNRS No. 160, Université Paul Sabatier,
38, rue des 36-Ponts, 31078-Toulouse-Cédex (France)

C. LEIBOVICI

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Traitement de l'Information, avenue Lucien Favre,
64000-Pau (France)

(Reçu le 14 avril 1973; accepté le 13 mai 1973)

RÉSUMÉ

L'étude, au moyen de la méthode CNDO/2, de la molécule $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ et de ses dérivés perfluorés permet de proposer pour chacun de ces édifices une géométrie moléculaire optimisée. Celle-ci s'avère, dans le cas de la molécule $\text{F}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$, en parfait accord avec les données de la spectroscopie micro-ondes, et cet accord se poursuit au niveau de tous les paramètres conformationnels et électroniques caractéristiques de cette molécule. Par contre, dans le cas de $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$, on montre que la géométrie théorique optimisée diffère notablement des modèles construits antérieurement sur des bases essentiellement intuitives.

Toutes les molécules étudiées se caractérisent par une conformation privilégiée *décalée*. L'amplitude des barrières à la rotation est discutée et leur origine interprétée. Les transferts de charge accompagnant l'édification du complexe sont calculés et s'avèrent en bon accord avec ceux provenant de travaux non empiriques récents. L'existence chimique des quatre molécules de la série est enfin discutée.

SUMMARY

The optimized geometries of $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ and its perfluoro derivatives have been determined within the framework of the CNDO/2 approximation. In every case, the preferred conformation is the staggered one. This result is in complete

* Part IV: ref. 17; Part III: ref. 7; Part II: ref. 18; Part I: ref. 10.

agreement with the experimental structure for $F_3P \cdot BH_3$ determined by microwave spectroscopy, but contrary to the intuitive geometrical models previously constructed to enable non-empirical calculations to be performed on $H_3P \cdot BH_3$.

The magnitude and the origin of the rotational barriers have been analysed and it is shown that the charge transfers are close to those calculated by *ab initio* techniques. Finally, the stability of the Lewis adducts is discussed.

INTRODUCTION

Nous avons récemment montré, à l'aide d'exemples simples empruntés aux domaines de la chimie organique¹, de la chimie minérale moléculaire² et de la chimie de coordination^{3,17,18}, que la méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 de Pople⁴ est un outil de choix qui doit être utilisé de concert avec les méthodes physico-chimiques usuelles pour aborder tout problème d'analyse conformationnelle dans les systèmes chimiques ne comportant que des liaisons hautement localisées.

La connaissance précise des données d'une telle analyse s'avère en effet très fondamentale dans l'état actuel d'avancement de la chimie moléculaire et l'on assiste, dans la littérature la plus récente, au progrès indiscutable d'une volonté délibérée de mise en commun de toutes les techniques, expérimentales ou théoriques, susceptibles d'aider à résoudre de tels problèmes. Il n'est, pour s'en convaincre, que de faire état des travaux de plus en plus nombreux qui utilisent d'une manière que l'on peut qualifier d'autocohérente les résultats fournis et par la diffraction électronique et par la spectroscopie micro-ondes^{5,6}.

L'utilisation d'une méthode quantique semi-empirique présente, dans cette mise en commun, un certain nombre d'avantages spécifiques importants: elle permet en particulier — une fois que les paramètres expérimentaux de l'analyse conformationnelle ont été convenablement reproduits — de proposer une interprétation cohérente de l'origine même et de l'importance numérique de ces paramètres; en outre, lorsqu'une molécule donnée n'a pas encore été étudiée, pour différentes raisons, par les voies expérimentales classiques, une telle méthode permet — nous l'avons déjà montré à plusieurs reprises — de prévoir d'une manière purement théorique les conformations privilégiées et les grandeurs qui leur sont liées avec une certitude assez remarquable.

Ce que nous venons de dire mérite, nous semble-t-il, d'être souligné avec une certaine insistance car, étant donné que l'on sait maintenant que tout calcul de structure électronique doit être précédé non seulement d'une connaissance précise des longueurs et angles de liaison mais surtout de celle de la conformation dans laquelle existe la molécule dans un état physique donné, une méthode telle que la CNDO/2 aura pour mérite essentiel de permettre à peu de frais de déterminer le jeu de vecteurs d'essai corrects nécessaire à toute approche non empirique.

L'expression « à peu de frais » que nous venons d'utiliser nous paraît vraiment importante car, dans le contexte actuel où la taille des ordinateurs et l'état d'avancement des formalismes mathématiques permettent d'étudier par des méthodes du type *ab initio* des problèmes nécessitant plusieurs centaines d'heures de calcul, il nous semble littéralement immoral d'utiliser de telles sommes d'argent sans s'être assuré au préalable que le modèle géométrique et conformationnel sur lequel on va travailler est aussi parfaitement valable que possible.

Nous avons d'ailleurs développé cette conviction dans l'introduction d'un article récent⁷ relatif au borazane, $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$, et à ses dérivés perfluorés, et dans ce cas nous avons pu justifier les modèles — construits à partir de données expérimentales très partielles — qui avaient été retenus pour les calculs non empiriques de structure électronique.

Nous allons voir qu'il n'en est pas tout à fait ainsi dans une série isologue de la précédente, celle du phosphine-borane $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ et de ses dérivés perfluorés.

Comme précédemment, tous les calculs ont été effectués dans le cadre de la paramétrisation originale proposée par Pople *et al.*⁴ à l'aide de l'ordinateur IBM 370-165 du Centre Inter-régional de Calcul Electronique (CIRCE) du CNRS.

ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR LE PLAN EXPÉRIMENTAL

Les molécules étudiées dans le présent travail sont donc les suivantes :

$\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ (I), $\text{F}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ (II), $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$ (III) et $\text{F}_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$ (IV).

Seules les deux premières ont été décrites, du point de vue qui nous intéresse, dans la littérature et encore de manières assez nettement différentes quant à la qualité des résultats proposés :

(a) En ce qui concerne le composé (I), il n'existe à notre connaissance qu'un travail déjà ancien effectué au moyen de la technique des rayons X en 1961 par McGandy⁸ et qui n'indique comme seul paramètre que la longueur de la liaison P•B, celle-ci étant trouvée égale à 1,93 Å dans l'hypothèse d'une hybridation tétraédrique pure pour les atomes de phosphore et de bore; en outre, bien que la technique utilisée n'ait pas été à même de positionner les atomes d'hydrogène du système, McGandy conclut — d'une manière d'ailleurs fort intuitive — à l'existence de la molécule (I) dans une conformation *éclipsée*.

(b) En ce qui concerne la molécule (II), nous disposons d'une étude à la fois plus récente et plus précise due à Kuczkowski et Lide⁹ qui, au moyen de la spectroscopie micro-ondes, ont conclu à l'existence de cette molécule dans une conformation *décalée*.

Les paramètres géométriques proposés par ces derniers ont d'ailleurs permis de progresser assez notablement dans la compréhension¹⁰, par la méthode CNDO/2, de l'existence de la seule conformation décalée.

Mais, étant donné que seule la molécule (II) a fait l'objet d'une étude vraiment détaillée dans la série que nous nous proposons d'étudier, nous avons dû effectuer préalablement — dans un esprit d'ailleurs très voisin de notre travail antérieur sur le borazane⁷ — une optimisation complète de la géométrie des quatre molécules de la série. Nous allons d'ailleurs donner à titre d'exemple les détails de cette optimisation dans le cas de la molécule (II), afin de confronter nos résultats aux données expérimentales de référence proposées par Kuczowski et Lide. Si en effet l'accord entre ces deux jeux de paramètres est bon, nous pourrions alors légitimement songer à apporter notre contribution à la connaissance des géométries des molécules (I), (III) et (IV).

OPTIMISATION DES GÉOMÉTRIES

Cas de $F_3P \cdot BH_3$

Nous avons, dans un premier temps, supposé que les atomes de phosphore et de bore étaient — au sein des groupes PF_3 et BH_3 — dans un état d'hybridation sp^3 (les longueurs des liaisons P-F et B-H étant prises égales à 1,54 Å et 1,19 Å), et nous avons tracé la courbe décrivant les variations de l'énergie totale du système quand on rapproche les deux groupes selon l'axe C_3 de la molécule. Les calculs ont été conduits dans ce cas pour la seule forme décalée*.

Dans ces conditions, la distance optimale obtenue pour $r(P \cdot B)$ vaut alors 1,85 Å.

Dans un second temps, $r(P \cdot B)$ étant maintenue égale à cette valeur, nous avons fait varier simultanément les angles \widehat{FPF} et \widehat{HBH} (toujours dans la seule conformation décalée) et la minimisation de l'énergie a été observée pour les valeurs $(\widehat{FPF})_{opt} = 103^\circ$ et $(\widehat{HBH})_{opt} = 117^\circ$. Disposant ainsi des données provenant d'optimisations partielles, nous avons enfin pu tracer l'hypersurface $E = f[r(P \cdot B), \widehat{FPF}, \widehat{HBH}]$ en calculant l'énergie pour les intervalles suivants: $1,84 \text{ \AA} \leq r(P \cdot B) \leq 1,86 \text{ \AA}$; $101^\circ \leq \widehat{FPF} \leq 105^\circ$; et $115^\circ \leq \widehat{HBH} \leq 119^\circ$, et nous avons déterminé la géométrie optimale par une interpolation parabolique portant sur les valeurs de l'énergie obtenues.

Le Tableau 1 rapporte la géométrie ainsi calculée et l'on voit que celle-ci est très proche de celle obtenue expérimentalement par Kuczowski et Lide, principalement en ce qui concerne $r(P \cdot B)$ et \widehat{HBH} .

* Il a en effet été montré récemment par nous-mêmes⁷ et par Gordon et England¹¹ qu'une optimisation de ce type conduit à la même géométrie, qu'elle soit effectuée sur la forme décalée ou sur la forme éclipsee.

TABLEAU 1
GÉOMÉTRIE DE $F_3P \cdot BH_3$ (II)

	Par Kuczowski et Lide ⁹	Calcul CNDO
$r(P \cdot B)$	1,836 Å	1,847 Å
$r(P-F)$	1,538 Å	1,54 Å (fixé)
$r(B-H)$	1,207 Å	1,19 Å (fixé)
$\angle FPF$	99,83°	102,3°
$\angle HBH$	115,07°	116,6°
μ_M	1,64 D	1,96 D

Si l'on remarque en outre que le moment dipolaire théorique, 1,96 D*, est en très bon accord avec la valeur expérimentale⁹ (mesurée par effet Stark) 1,64 \pm 0,02 D, nous pensons ainsi avoir atteint le but que nous poursuivions et il paraît que nous soyons alors fondés à étendre ce même procédé à la connaissance des géométries réelles des molécules (I), (III) et (IV). Nous allons d'ailleurs aborder dans un premier temps l'étude des deux dernières de celles-ci dont l'intérêt est de nature essentiellement prospective puisque, nous l'avons déjà dit, non seulement la géométrie de ces molécules n'est pas connue mais encore les spécialistes en sont actuellement à se demander si ces molécules elles-mêmes sont stables dans les conditions normales de température et de pression.

Cas des molécules $H_3P \cdot BF_3$ (III) et $F_3P \cdot BF_3$ (IV)

Le procédé d'optimisation retenu est en tous points identique à celui développé à propos de la molécule (II); la liaison B-F a été fixée à la valeur 1,38 Å, et la liaison P-H à 1,42 Å.

Le Tableau 2 rassemble les géométries ainsi obtenues ainsi que les valeurs du moment dipolaire théorique.

TABLEAU 2
GÉOMÉTRIES OPTIMALES DES MOLÉCULES (III) ET (IV)

Molécule $Y_3P \cdot BX_3$	$r(P \cdot B)$	$\angle XBX$	$\angle YPY$	μ_M
$H_3P \cdot BF_3$ (III)	1,981 Å	119,9°	94,1°	1,36 D
$F_3P \cdot BF_3$ (IV)	2,035 Å	118,9°	106,5°	2,28 D

* Cette valeur théorique est en outre très voisine de celles antérieurement proposées par nous-mêmes¹⁰, 1,62 D, et par Hillier et Saunders¹², 1,74 D.

L'examen du Tableau 2 montre en outre d'une manière claire que les angles des liaisons covalentes issues aussi bien du phosphore que du bore s'éloignent franchement de la valeur $109,5^\circ$: nous retrouvons donc ici l'observation que nous avons déjà pu faire⁷ à propos des complexes renfermant la molécule F_3N comme base de Lewis et il s'avère donc que l'hypothèse — assez communément faite — d'un état d'hybridation sp^3 pour les atomes donneurs et accepteurs au sein d'un complexe de Lewis quelconque paraît, d'une manière très générale, fallacieuse.

Ce point nous paraît d'ailleurs particulièrement important et nous allons être amenés à le discuter en détail à propos de la molécule (I).

Cas de la molécule $H_3P \cdot BH_3$ (I)

Cette molécule a fait récemment l'objet de deux calculs non empiriques^{12, 13} mais il nous paraît indispensable de faire quelques remarques au sujet des modèles géométriques retenus par ces deux groupes d'auteurs.

Pour ces deux calculs, la valeur $r(P \cdot B) = 1,93 \text{ \AA}$ proposée par McGandy⁸ a été retenue: ceci étant, si Demuynck et Veillard¹³ ont admis une hybridation tétraédrique des atomes de bore et de phosphore (ce qui est cohérent avec la valeur de $1,93 \text{ \AA}$ obtenue dans le cadre d'une telle hypothèse), par contre Hillier et Saunders¹² ont fixé arbitrairement les angles \widehat{HPH} et \widehat{HBH} aux valeurs qu'ils présentent respectivement dans la molécule de PH_3 libre et le composé d'addition $F_3P \cdot BH_3$.

A défaut donc d'une connaissance exacte de la géométrie de la molécule étudiée, il nous paraît que c'est précisément dans un tel cas que le processus d'optimisation que nous avons proposé doit être utilisé avant de songer à effectuer toute étude non empirique.

Le Tableau 3 rassemble la géométrie optimale que nous avons obtenue ainsi que les paramètres structuraux antérieurement adoptés^{12, 13}. On voit en particulier que la longueur optimisée de la liaison $P \cdot B$ vaut $1,83 \text{ \AA}$ pour des angles \widehat{HPH} et \widehat{HBH} sensiblement différents de $109,5^\circ$. Ainsi donc la géométrie théorique optimale diffère sensiblement de celle proposée par McGandy⁸ et retenue par Demuynck et Veillard¹³.

En ce qui concerne la comparaison des paramètres structuraux que nous proposons et de ceux d'Hillier et Saunders, on voit que l'accord est convenable au niveau des angles \widehat{HPH} et \widehat{HBH} mais que l'on retrouve la même difficulté que précédemment au niveau de $r(P \cdot B)$, ceci étant dû au fait que ces auteurs ont modifié considérablement — par rapport à l'état sp^3 — les angles \widehat{HPH} et \widehat{HBH} en conservant une longueur $r(P \cdot B)$ égale à ce qu'elle serait^{8, 13} dans une hypothèse tétraédrique pure. Nous mettons donc ainsi en évidence les dangers qu'il y a à

construire *a priori* un modèle géométrique basé sur des considérations insuffisamment assises.

TABLEAU 3

GÉOMÉTRIES DE LA MOLÉCULE $H_3P\cdot BH_3$ (I)

	Par Hillier et Saunders ¹²	Par Demuyneck et Veillard ¹³	Ce travail
$r(P\cdot B)$	1,930 Å	1,930 Å	1,826 Å
$r(P-H)$	1,418 Å	1,42 Å	1,42 Å (fixé)
$r(B-H)$	1,207 Å	1,19 Å	1,19 Å (fixé)
\widehat{HPH}	93,37°	109,5°	96,3°
\widehat{HBH}	115,06°	109,5°	116,4°

Ceci nous paraît d'autant plus vrai que, si l'on effectue une optimisation de $r(P\cdot B)$ en rapprochant, le long de l'axe C_3 de la molécule*, les groupements PH_3 et BH_3 aussi bien dans l'hypothèse d'une hybridation sp^3 pure qu'en retenant les

angles \widehat{HPH} et \widehat{HBH} proposés par Hillier et Saunders eux-mêmes, on obtient dans les deux cas la valeur optimale $r(P\cdot B)$ voisine de 1,82 Å. Or nous avons montré, dans un article récent¹⁰ relatif aux molécules $F_3P\cdot BH_3$ et $F_2HP\cdot BH_3$, qu'un tel procédé permet de reproduire à la troisième décimale près les longueurs expérimentales de la liaison $P\cdot B$ dans ces deux composés. Tout ce qui précède nous paraît donc de nature à jeter une ombre sur la validité des calculs non empiriques antérieurement effectués à propos de la molécule $H_3P\cdot BH_3$. Par ailleurs, il nous faut remarquer que la valeur théorique du moment dipolaire que nous obtenons (1,73 D) s'écarte franchement non seulement de celle obtenue par Demuyneck et Veillard au moyen d'un modèle tétraédrique (5,5 D) mais aussi de celle proposée par Hillier et Saunders (4,45 D) à partir d'un modèle au demeurant très proche du nôtre puisqu'il ne diffère en fait que par la valeur choisie pour $r(P\cdot B)$. Or, il est bien connu — et nous l'avons encore montré ci-dessus à propos de $F_3P\cdot BH_3$ — que l'on observe très généralement en chimie de coordination un accord très convenable entre la valeur expérimentale (lorsqu'elle est mesurée par effet Stark) du moment moléculaire et les valeurs théoriques obtenues par CNDO/2 ou *ab initio*.

En conclusion de cette partie, la méthode CNDO/2 nous permet donc de proposer pour la molécule $H_3P\cdot BH_3$ une géométrie optimisée qui diffère sensible-

* Que ce soit dans la conformation décalée ou dans la forme éclipsée.

ment des modèles géométriques antérieurement proposés sur des bases intuitives. Elle permet en outre de montrer — comme nous le verrons un peu plus loin — que cette molécule existe non pas, comme l'avait pensé McGandy, dans une forme éclipsée mais bien dans une conformation décalée. Ce résultat peut d'ailleurs être rapproché de celui que nous avons antérieurement obtenu à propos de la molécule $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ ⁷, molécule pour laquelle la méthode CNDO/2 conduit bien à une forme décalée alors qu'Armstrong¹⁴ avait pensé pouvoir conclure à l'existence d'une conformation privilégiée éclipsée sur la base d'un modèle tétraédrique intuitif, modèle dont la validité a été récemment contestée⁷. Il s'avère donc que d'une manière tout à fait générale les complexes acide-base de Lewis de l'azote et du phosphore avec les acides du bore existent dans une conformation décalée identique à celle de l'éthane et il est intéressant de noter à ce sujet que lorsqu'un modèle tétraédrique pur favoriserait une conformation éclipsée, la géométrie du composé d'addition se modifier alors pour que la forme décalée redevienne la plus stable⁷.

On peut remarquer à cet égard que les écarts à l'état sp^3 des atomes donneur et accepteur sont plus accentués dans le cas du phosphore que dans celui de l'azote, ce qui trouve peut-être son explication dans les remarques que nous ferons plus loin quant à l'origine même de la barrière à la rotation le long de la liaison de coordination: comme nous le verrons en effet, le terme d'interaction biélectronique essentiel qui régit la variation de l'énergie lors de la rotation autour de la liaison $\text{P}\cdot\text{B}$ est un terme liant d'interactions dans l'espace entre le phosphore et les trois substituants greffés sur le bore. Le caractère liant de ce terme aide alors à comprendre l'origine de l'ouverture de l'angle $\widehat{\text{XBX}}$ et, par contrecoup, celle de la fermeture de l'angle $\widehat{\text{YPY}}$.

Enfin, en ce qui concerne l'influence de la fluoruration sur la longueur de la liaison $\text{P}\cdot\text{B}$, on voit qu'elle se manifeste très nettement plus lorsque la greffe des fluors s'effectue sur l'atome de bore que lorsqu'elle concerne l'atome de phosphore.

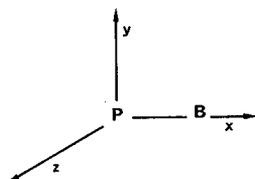
Ce résultat est donc identique à celui observé dans la série isologue du borazane et la contradiction que nous avons pensé pouvoir relever⁷ entre ces deux séries n'existe en fait que lorsque ce sont des groupements méthyles — et non des hydrogènes — qui sont substitués par des atomes de fluor.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET ANALYSE CONFORMATIONNELLE

Les Tableaux 4-7 rassemblent les populations d'orbitales et les charges électroniques portées par les différents atomes dans la conformation décalée. Dans chaque cas, nous avons fait également figurer les valeurs des mêmes grandeurs obtenues au sein de la base et de l'acide de Lewis avant qu'ils ne s'unissent, les géométries retenues pour ces motifs isolés étant alors identiques à ce qu'elles sont dans le complexe.

TABLEAU 4

CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRONIQUES DE LA MOLÉCULE (I) ET CHOIX DES AXES



	$H_3P \cdot BH_3$	PH_3	BH_3
P	3s	1,3354	1,7363
	3p _x	1,0825	1,1778
	3p _y , 3p _z	1,4658	1,4722
	3d _z ²	0,0711	0,0547
	3d _{xz}	0,2392	0,1008
	3d _{yz}	0,0789	0,0715
	3d _x ² -y ²	0,0556	0,0210
	3d _{xy}	0,2392	0,1008
Total	4,5677	4,7351	
H(P)	1s	1,0774	1,0883
B	2s	0,9048	0,9907
	2p _x	0,6280	0,0176
	2p _y , 2p _z	1,7216	1,7906
	Total	3,2544	2,7989
H(B)	1s	0,9819	1,0670

TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRONIQUES DE LA MOLÉCULE (II)

	$F_3P \cdot BH_3$	PF_3	BH_3
P	3s	1,2670	1,7597
	3p _x	0,7281	0,6885
	3p _y , 3p _z	0,8428	0,7546
	3d _z ²	0,2764	0,2670
	3d _{xz}	0,2713	0,1922
	3d _{yz}	0,2736	0,2733
	3d _x ² -y ²	0,2822	0,2542
	3d _{xy}	0,2713	0,1922
Total	4,2127	4,3817	
F	2s	1,8310	1,8371
	2p _x	1,8174	1,8012
	2p _y , 2p _z	3,5514	3,5679
	Total	7,1998	7,2062
B	2s	0,9183	0,9921
	2p _x	0,5738	0,0167
	2p _y , 2p _z	1,7536	1,7902
	Total	3,2457	2,7990
H	1s	0,9809	1,0670

TABLEAU 6
CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRONIQUES DE LA MOLÉCULE (III)

	H ₃ P•BF ₃	PH ₃	BF ₃
P	3s	1,5517	1,7435
	3p _x	1,1244	1,1635
	3p _y , 3p _z	1,5324	1,4720
	3d _z ²	0,0654	0,0514
	3d _{xz}	0,1538	0,1085
	3d _{yz}	0,0741	0,0679
	3d _x ² -y ²	0,0481	0,0183
	3d _{xy}	0,1538	0,1085
Total	4,7037	4,7336	
H	1s	1,0513	1,0888
B	2s	0,7142	0,7301
	2p _x	0,4959	0,3782
	2p _y , 2p _z	1,1948	1,1792
	Total	2,4049	2,2875
F	2s	1,7945	1,7957
	2p _x	1,8918	1,8672
	2p _y , 2p _z	3,5594	3,5747
	Total	7,2457	7,2376

TABLEAU 7
CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRONIQUES DE LA MOLÉCULE (IV)

	F ₃ P•BF ₃	PF ₃	BF ₃
P	3s	1,5598	1,7690
	3p _x	0,6562	0,6485
	3p _y , 3p _z	0,8136	0,7750
	3d _z ²	0,2852	0,2728
	3d _{xz}	0,2185	0,1924
	3d _{yz}	0,2869	0,2792
	3d _x ² -y ²	0,2817	0,2600
	3d _{xy}	0,2185	0,1924
Total	4,3204	4,3893	
F(P)	2s	1,8360	1,8386
	2p _x	1,8053	1,8051
	2p _y , 2p _z	3,5409	3,5599
	Total	7,1822	7,2036
B	2s	0,7226	0,7300
	2p _x	0,4813	0,3782
	2p _y , 2p _z	1,2048	1,1792
	Total	2,4087	2,2874
F(B)	2s	1,7946	1,7957
	2p _x	1,8882	1,8667
	2p _y , 2p _z	3,5587	3,5752
	Total	7,2415	7,2376

L'examen du Tableau 8 montre que le transfert de charge (T.C.) dû à l'édition de la liaison donneur-accepteur (P•B) décroît lors de la fluoration, l'influence de ce facteur étant plus marquée quand on perfluore l'atome de bore que quand on fait la même opération sur le phosphore. Il est intéressant de noter que, si l'évolution de T.C. est ici la même que dans la série du borazane¹⁵, l'influence de la fluoration sur les atomes P et B est inversée par rapport à ce qu'elle est dans le cas des atomes N et B.

TABLEAU 8

INDICES DE WIBERG ET TRANSFERTS DE CHARGE (T.C.)

	H ₃ P•BH ₃ (I)	F ₃ P•BH ₃ (II)	H ₃ P•BF ₃ (III)	F ₃ P•BF ₃ (IV)
<i>W</i> (P•B)	1,153	1,064	0,513	0,438
T.C.	0,20	0,19	0,14	0,13
<i>W</i> (P-H)	0,977 (0,992)*	—	0,984 (0,992)	—
<i>W</i> (B-H)	0,872 (0,993)	0,886 (0,993)	—	—
<i>W</i> (P-F)	—	1,263 (1,294)	—	1,308 (1,305)
<i>W</i> (B-F)	—	—	0,940 (1,067)	0,963 (1,067)

* Les valeurs ainsi indiquées entre parenthèses sont celles du paramètre *W* correspondant dans l'acide ou la base avant complexation.

La valeur de T.C. obtenue dans le cas de H₃P•BH₃ (0,20) est de l'ordre de celles proposées par Demuyne et Veillard (\approx 0,30) et par Hillier et Saunders (0,35). Ces derniers auteurs observent en outre dans le cas de F₃P•BH₃ un transfert de charge (0,24) sensiblement inférieur au précédent, l'évolution de T.C. lors de la fluoration se faisant donc dans le même sens pour eux que pour nous.

En ce qui concerne les transferts électroniques P→B lors de la formation de la coordination, on peut noter que c'est essentiellement au déplacement 3s(P)→3p_x(B) qu'est dû le transfert de charge calculé.

L'analyse des densités atomiques met également en évidence le fait que la complexation modifie, de façon plus ou moins importante, les charges de tous les atomes des fragments initiaux: c'est ainsi que, par exemple, les hydrogènes portés par le bore deviennent acides (alors qu'ils présentaient une charge nette négative dans BH₃) et ceux portés par le phosphore sont moins chargés négativement que dans PH₃. Par contre, le passage de BF₃ aux composés X₃P•BF₃ se traduit par une augmentation des charges portées par les fluors, alors que, de PF₃ à F₃P•BX₃, la charge des fluors liés au phosphore diminue.

L'état électronique des diverses liaisons étant décrit au moyen de l'indice de Wiberg¹⁶, on voit tout d'abord (Tableau 8) que $W(P \cdot B)$ demeure voisin de l'unité dans le cas des molécules (I) et (II) tandis qu'il tombe à des valeurs exceptionnellement faibles pour les molécules (III) et (IV). Comme la liaison P·B s'assortit en tous cas d'un faible transfert de charge, $W(P \cdot B)$ décrit bien, dans ces conditions, le contenu électronique de la liaison phosphore-bore. On peut donc conclure d'une part au caractère σ de cette liaison dans le cas des molécules (I) et (II) et d'autre part avancer une explication de l'instabilité — pour ne pas dire de la non-existence — des molécules (III) et (IV).

On peut faire par ailleurs un certain nombre de remarques quant aux indices de Wiberg des liaisons covalentes présentes dans les complexes étudiés et à l'évolution de ces indices lors de la complexation.

On peut noter tout d'abord que les liaisons P-F des complexes (II) et (IV) doivent être dotées d'une multiplicité notable puisque $W(P-F)$ est en tous cas de l'ordre de 1,3.

Les autres liaisons présentent par contre un caractère indiscutablement σ , avec peut-être une légère réserve pour les liaisons B-F dont la polarité élevée (*cf.* Tableaux 6 et 7) tend à masquer la multiplicité en conférant à $W(B-F)$ des valeurs de l'ordre de l'unité.

Enfin, on constate que les indices de Wiberg des liaisons B-H et B-F varient plus notablement lors de la complexation que ceux des liaisons P-H et P-F: ceci signifie en d'autres termes que la complexation affecte essentiellement les acides de Lewis impliqués.

Quant à l'analyse conformationnelle des molécules (I) à (IV), nous avons déjà montré qu'elles adoptaient toutes une conformation privilégiée décalée. Les barrières à la rotation ΔG^\ddagger autour de la liaison P·B sont respectivement égales à 3,45, 3,76, 2,05 et 2,14 kcal mol⁻¹. Ces valeurs* sont très sensiblement supérieures à celles antérieurement obtenues par la même méthode de calcul dans le cas des borazanes isologues⁷ et la perfluoruration joue ici un rôle très analogue à celui que nous avons décrit à propos des transferts de charge.

Il est intéressant de se demander, une fois de plus, quelle est l'origine de ces barrières à la rotation, et la réponse peut être fournie, au niveau d'une méthode telle que la CNDO/2, au moyen du découpage — désormais classique — de l'énergie totale de la molécule selon l'expression de Pople⁴:

$$E_{\text{tot}} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}$$

* Comme dans la série du borazane⁷, on constate que la fluoruration sur l'atome de bore se traduit par une dépréciation de près de 50 % de ΔG^\ddagger ; par contre, la fluoruration sur le phosphore s'accompagne ici — à la différence de ce qui se passait sur l'azote — d'une légère augmentation de ce paramètre.

que l'on peut écrire encore:

$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_{\text{nl}}$$

avec

$$E_1 = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad (\text{A et B chimiquement liés})$$

et

$$E_{\text{nl}} = \sum_{A < B} E_{AB} \quad (\text{A et B non chimiquement liés})$$

La Figure 1 rapporte, à titre d'exemple, les résultats de ce découpage dans le cas de la molécule $\text{F}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$, et montre à l'évidence que c'est essentiellement au terme $\Sigma E(\text{P}\dots\text{H})$ d'interaction dans l'espace entre l'atome de phosphore et les trois hydrogènes liés au bore que la courbe d'énergie potentielle doit sa forme.

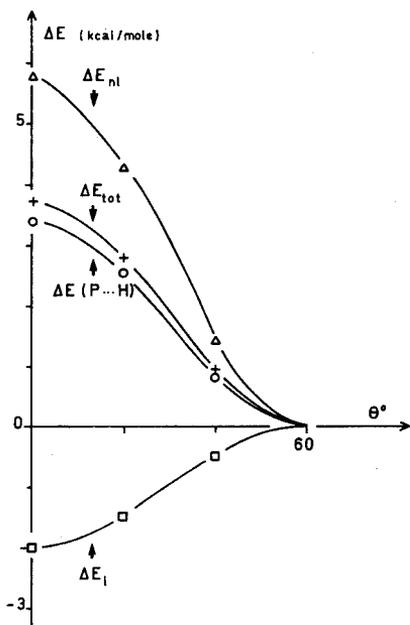


Fig. 1. Découpage de l'énergie totale [cas de (II)].

Ce résultat se généralise d'ailleurs lors de l'étude des molécules (I), (III) et (IV) et nous retrouvons là l'observation que nous avons pu faire à plusieurs reprises selon laquelle la barrière à la rotation au sein d'un édifice $\text{M}-\text{CH}_3$ ou $\text{M}\cdot\text{BX}_3$ doit son origine au terme d'interaction entre l'atome M et les protons du CH_3 ou les substituants portés par le bore, à la condition expresse que M soit un élément de la deuxième ligne longue de la classification périodique.

Nous pouvons rappeler à ce propos que le caractère stabilisant de ce terme « non liant » permet de comprendre les écarts observés du point de vue géométrique à un état d'hybridation tétraédrique au niveau des atomes de phosphore et de bore de la série étudiée.

REMERCIEMENTS

Ce travail a pu être effectué grâce au temps de calcul qui a été attribué par le CNRS à l'un d'entre nous (M.C.B.) dans le cadre de l'Action Thématique Programmée n° 2111.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. PELISSIER, A. SERAFINI, J. DEVANNEAUX, J.-F. LABARRE ET J.-F. TOCANNE, *Tetrahedron*, 27 (1971) 3271; M. PELISSIER, C. LEIBOVICI ET J.-F. LABARRE, *Tetrahedron Letters*, 40 (1971) 3759; *Tetrahedron*, 28 (1972) 4825; M. PELISSIER ET J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 1405.
- 2 J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 726; *ibid.* 69 (1972) 541; *Chem. Phys. Letters*, 14 (1972) 449; *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 1571; M.-C. BACH, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, 13 (1972) 171.
- 3 J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1618; *ibid.*, 69 (1972) 404; G. ROBINET, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *Theor. Chim. Acta*, 25 (1972) 259; G. ROBINET, C. LEIBOVICI ET J.-F. LABARRE, *Theor. Chim. Acta*, 26 (1972) 257; M. GRAFFEUIL, C. LEIBOVICI, J.-F. LABARRE ET E. TAILLANDIER, *J. Mol. Structure*, 15 (1973) 367.
- 4 J. A. POPLE ET G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3289.
- 5 R. L. HILDERBRANDT ET J. D. WIESER, *J. Mol. Structure*, 15 (1973) 27.
- 6 I. HARGITTAI ET M. HARGITTAI, *J. Mol. Structure*, 15 (1973) 399.
- 7 M.-C. BACH, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, 16 (1973) 89.
- 8 E. L. MCGANDY, *Diss. Abs.*, 22 (1961) 754.
- 9 R. L. KUCZKOWSKI ET D. R. LIDE, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 357.
- 10 J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *Internat. J. Quantum Chem.*, 6 (1972) 625.
- 11 M. S. GORDON ET W. ENGLAND, *Chem. Phys. Letters*, 15 (1972) 59.
- 12 I. H. HILLIER ET V. R. SAUNDERS, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 664.
- 13 J. DEMUYNCK ET A. VEILLARD, *Chem. Comm.*, (1970) 873.
- 14 D. R. ARMSTRONG, *Colloque International du CNRS N° 191*, Paris, (1969), Volume Commémoratif, p. 47.
- 15 M.-C. BACH, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 1775.
- 16 K. WIBERG, *Tetrahedron*, 24 (1968) 1083.
- 17 J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 687.
- 18 F. CRASNIER, J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, 14 (1972) 405.