

STABILITÉ ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPLEXES
DU TYPE: $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_{3-x}\text{F}_x]_4$ (x VARIANT DE 0 À 3).
DU RÔLE DÉTERMINANT JOUÉ PAR LES ATOMES DE FLUOR

JEAN-MICHEL SAVARIAULT, MARIE-HÉLÈNE MICOUD ET PATRICK CASSOUX

Laboratoire de Chimie de Coordination associé au CNRS n° 160, Université Paul Sabatier, 38,
rue des 36-Ponts, 31078 Toulouse-Cédex (France)

(Reçu le 5 juillet 1973)

RÉSUMÉ

L'étude chimique et physicochimique (effet Faraday, aimantation, RMN, IR) des complexes du type $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_{3-x}\text{F}_x]_4$ (x variant de 0 à 3) permet de mettre en évidence de profondes différences entre les propriétés de ces molécules lorsque x varie. On discute de l'influence des trois facteurs essentiels suivants:

(a) Electronégativité des substituants sur le phosphore et en particulier celle du fluor.

(b) Compétition entre les deux phénomènes de rétro-coordination $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{P}$ et $\text{P} \leftarrow \text{N}$.

(c) Encombrement stérique des coordinats.

La stabilité et les propriétés de $\text{Ni}[\text{PF}_3]_4$ et des complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)\text{F}_2]_4$ sont essentiellement déterminées par le premier facteur. Le rôle stabilisant du fluor n'est par contre pas suffisant dans le cas des complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}]_4$ pour compenser l'influence déstabilisante croissante des facteurs (b) et (c) qui explique les propriétés particulières de ces molécules et la non-existence de $\text{Ni}[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_4$.

SUMMARY

Chemical and physicochemical studies (Faraday effect, NMR, IR) of complexes of the type $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_{3-x}\text{F}_x]_4$ (where x varies between 0 and 3) have enabled the considerable differences between the properties of these complexes as x varies to be investigated. It has been shown that these differences may be attributed to three main factors:

(a) The electronegativity of the substituent linked to the phosphorus atom.

(b) competition between the two types of back-coordination which may occur *viz.*, $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{P}$ and $\text{P} \leftarrow \text{N}$.

(c) Steric hindrance between the ligands.

INTRODUCTION

Lors d'études précédentes sur les complexes $T_d \text{NiL}_4$ du nickel(0) avec toute une série de phosphines [$\text{L} = \text{P}(\text{XYZ})$, ($\text{X}, \text{Y}, \text{Z} = \text{F}, \text{OR}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{R}$)¹], il a été montré que le comportement magnéto-optique et magnétique de ces complexes pouvait être relié à des facteurs électroniques comme l'électronégativité des coordinats et à des facteurs géométriques comme l'encombrement stérique de ces derniers. Les liaisons des coordinats étudiés jusqu'à ce jour ne présentant pas de multiplicité notable, ce facteur, c'est-à-dire l'influence d'une modification lors de la complexation de cette éventuelle multiplicité, avait été négligé.

Par contre, la liaison phosphore-azote des molécules du type $\text{P}(\text{NR}_2)_{3-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{R}, \text{Cl}, \text{OR}, \text{F}$) présente parfois une assez forte multiplicité, en particulier dans le cas des alkylaminofluorophosphines comme en témoigne le raccourcissement de la liaison $\text{P}-\text{N}^{2-4}$ et comme cela a été montré tant au moyen de diverses méthodes physicochimiques (IR⁵, RMN⁶, effet Faraday⁷) qu'au moyen de calculs semi-empiriques (CNDO⁸).

Dans ces conditions, l'effet Faraday devait se révéler une excellente méthode pour étudier dans quelle mesure ce caractère original de la liaison $\text{P}-\text{N}$ des alkylaminofluorophosphines pouvait influencer sur le contenu électronique de la liaison $\text{Ni}-\text{P}$ des complexes NiL_4 puisque l'on sait que la contribution magnéto-optique de cette liaison de coordination est extrêmement sensible à la nature des coordinats.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Généralités sur la synthèse et la stabilité des complexes étudiés

Les molécules du type $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}]_4$ peuvent être préparées par action du coordinaat sur le nickelocène^{9a}, ou directement à partir du métal et de $\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}_2$ ^{9b} ou par action de l'amine R_2NH sur $\text{Ni}[\text{PF}_3]_4$ ¹⁰. Pour notre part, comme Schmutzler¹¹, nous avons adopté la méthode classique de substitution complète des CO du nickel carbonyle (*cf.* partie expérimentale). La synthèse de ces composés ne présente pas de difficulté et nous avons noté leur relative stabilité aussi bien sur le plan thermique que vis-à-vis des agents atmosphériques.

La synthèse des molécules $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}]_4$ n'a pas encore été à notre connaissance décrite dans la littérature. L'action de $\text{P}(\text{NEt}_2)_2\text{F}$ sur $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ne permet d'obtenir au mieux, comme cela avait été déjà observé¹², que le dérivé trisubstitué $\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$ [identifié par IR ($\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ cm}^{-1}$) et par RMN (*cf.* Tableau 3)]. Signalons que, de même, l'action de $\text{P}(\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$ sur $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ne conduit qu'au

dérivé trisubstitué¹³, tandis que celle de $P(NMe_2)_3$ ne conduit qu'au dérivé disubstitué⁵. Par contre l'action prolongée de $P(NMe_2)_2F$ sur le nickel carbonyle à haute température et sous pression permet d'obtenir un mélange des dérivés trisubstitué et tétrasubstitué (identifiés par IR et RMN). Nous n'avons cependant pas pu les séparer et les isoler, le second se révélant d'ailleurs très instable. L'autre méthode qui nous a conduit à un succès partiel consiste à faire agir les coordinats $P(NR_2)_2F$ ($R = Me, Et$) sur le nickelocène en solution dans le cyclohexane: on observe une modification de couleur (du vert au rouge brun) et l'existence des complexes $Ni[P(NR_2)_2F]_4$ a pu être décelée par RMN. Toutefois ces complexes sont également très instables et n'ont pu être isolés.

Enfin si l'on fait réagir dans les mêmes conditions $P(NMe_2)_3$ sur le nickelocène, on observe une réaction de décomposition rapide avec précipitation de nickel métallique, et nous n'avons pas décelé par RMN l'existence, même fugace, du complexe $Ni[P(NMe_2)_3]_4$ dans le mélange réactionnel.

Étude physicochimique

Les résultats de l'étude magnéto-optique et magnétique sont consignés dans les Tableaux 1 et 2: les complexes qui ont pu être isolés ont été examinés en solution dans plusieurs solvants (coordinat lui-même, n-hexane, benzène). Les valeurs des rotations magnétiques et des aimantations moléculaires des coordinats sont identiques à celles antérieurement proposées pour la plupart de ceux-ci¹⁴. Signalons à ce propos que les mesures relatives aux $P(NR_2)_2F$ nécessitent certaines précautions, ces dérivés se décomposant assez rapidement pour redonner $P(NR_2)_3$ et $P(NR_2)F_2$; cette observation a pu être confirmée d'ailleurs au moyen de la RMN.

Les constantes obtenues par analyse des spectres de RMN (³¹P et ¹⁹F) sont rassemblées dans le Tableau 3. La multiplicité des pics enregistrés est en accord avec la théorie et nous avons observé l'aspect classique^{15, 16} de « symétrie de miroir » des spectres de résonance du ¹⁹F des complexes fluorés du nickel; une analyse au premier ordre¹⁷ permet de déterminer la constante de couplage direct ¹J(P-F) et à longue distance ³J(P-F).

En appliquant la méthode d'étude par RMN des réactions d'échange de coordinats mise au point par Tolman¹⁸ nous avons pu établir le classement par « stabilité » décroissante suivant $P(OR)F_2 \sim P(NR_2)F_2 > P(OR)_3$.

Enfin dans le Tableau 4 sont indiquées les fréquences de la vibration d'extension C-O [$\nu(CO)$] des complexes $Ni(CO)[P(NMe_2)F_2]_3$ et $Ni(CO)[P(NMe_2)_2F]_3$ que nous avons comparées à celles correspondant à d'autres complexes $Ni(CO)L_3$ que l'on peut trouver dans la littérature.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les résultats que nous venons d'exposer mettent en évidence de profondes différences dans les comportements chimiques et physiques des deux familles de complexes étudiés.

TABLEAU I
EFFET FARADAY

Composé	$[\rho]_M(L)/\mu r$	Solvant	Concentration des solutions/g ml ⁻¹	$[\rho]_M(NiL_3)/\mu r$	$\rho(Ni-P)^a$
Ni[P(NMe ₂)F ₂] ₄	437	P(NMe ₂)F ₂	0,10	3640	688
		Benzène	0,15	3578	
		Benzène	0,17	3698	
				Moyenne: 3640 ± 60	
Ni[P(NEt ₂)F ₂] ₄	597 (litt. ¹⁴ ; 594)	P(NEt ₂)F ₂	0,28	4362	708
		Hexane	0,13	4355	
		Hexane	0,18	4356	
		Hexane	0,20	4373	
				Moyenne: 4360 ± 15	
Ni[P(NPr ₂)F ₂] ₄	739 (litt. ¹⁴ ; 742)	P(NPr ₂)F ₂	0,33	5002	725
		Hexane	0,22	4981	
		Hexane	0,42	5004	
				Moyenne: 4995 ± 15	
P(NMe ₂) ₂ F	756	—	—	—	—
Ni(CO)[P(NEt ₂)F] ₃	1069 (litt. ¹⁴ ; 1065)	Hexane	0,13	5580 ± 50 ^b	

^a Pour le calcul de $\rho(Ni-P)$ nous avons adopté la valeur $2\rho(e)_P = \pm 215$ pour la contribution de la paire électronique libre du coordinaat P(NR₂)F₂.¹⁹

^b $[\rho]_M(Ni(CO)L_3)$.

TABLEAU 2
AMANTATION MOLÉCULAIRE

Composé	$\chi_M(\text{L})/10^{-6}$ uem CGS	Solvant	Concentration des solutions/g ml ⁻¹	$\chi_M(\text{NiL}_4)/10^{-6}$ uem CGS	$\chi(\text{Ni-P})$
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2]_4$	-57,2	$\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2$	0,10	-250	-8,5
		Benzène	0,15	-210	
		Benzène	0,17	-240	
				Moyenne: -235 ± 15	
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NEt}_2)\text{F}_2]_4$	-77,4	$\text{P}(\text{NEt}_2)\text{F}_2$	0,28	-334	-12,5
		Hexane	0,13	-327	
		Hexane	0,18	-332	
		Hexane	0,20	-338	
				Moyenne: -333 ± 6	
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NPr}_2)\text{F}_2]_4$	-102,0 (litt. ¹⁴ : -101,0)	$\text{P}(\text{NPr}_2)\text{F}_2$	0,33	-417	-10,5
		Hexane	0,22	-426	
		Hexane	0,42	-410	
				Moyenne: -418 ± 8	
$\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{F}$	-83,3	---	---	---	---

TABLEAU 3
SPECTRES DE RMN

Composé	δ /ppm		φ /ppm		$^1J(\text{P-F})/\text{Hz}$		$^3J(\text{P-F})/\text{Hz}$	
	Ce travail	Litt.	Ce travail	Litt.	Ce travail	Litt.	Ce travail	Litt.
$\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2$	-31	-30 ¹⁵	-12,3	-14,6 ¹⁵	1234 ^a	1197 ¹⁵	—	—
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2]_4$	-57	—	-40,0	-41,0 ¹⁵	1166	1125 ¹⁷	34	31 ¹⁷
$\text{P}(\text{NEt}_2)\text{F}_2$	-33	-31 ¹⁵	-13,5	-15,1 ¹⁵	1219	1194 ¹⁵	—	—
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NEt}_2)\text{F}_2]_4$	-56	-55 ¹⁵	-40,0	-41,3 ¹⁵	1155	1115 ¹⁵	34	—
$\text{P}(\text{NPr}_2)\text{F}_2$	-32	—	-14,4	—	1225	—	—	—
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NPr}_2)\text{F}_2]_4$	-56	—	-41,2	—	1162	—	33	—
$\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{F}$	-40	-38 ¹⁵	+22,5	+20,7 ¹⁵	1086	1046 ¹⁵	—	—
$\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{F}]_3$	-71	—	-14,5	-15,9 ¹⁷	1060	1025 ¹⁷	28	26,6 ¹⁷
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{F}]_4$	-63	—	-18,5	—	~1035	—	—	—
$\text{P}(\text{NEt}_2)_2\text{F}$	-39	—	+19,9	+18,2 ²⁰	1055	1037 ²⁰	—	—
$\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{NEt}_2)_2\text{F}]_3$	-71	—	-17,0	—	1050	—	26	—
$\text{Ni}[\text{P}(\text{NEt}_2)_2\text{F}]_4$	-66	—	-19,3	—	~1030	—	—	—

^a $^1J(\text{P-H}) = 7,4 \text{ Hz}$.

TABLEAU 4

FRÉQUENCE DE LA VIBRATION D'EXTENSION C-O [$\nu(\text{CO})$] DES DÉRIVÉS $\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$

Substituant L	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$
PMe_3	1917 ²¹
$\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}$	1950
$\text{P}(\text{OMe})_3$	1963 ²¹
$\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2$	2005
PF_3	2076 ²²

Ainsi, les molécules du type $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)\text{F}_2]_4$ peuvent être préparées, isolées et sont relativement stables, cette stabilité pouvant être expliquée, comme dans le cas de $\text{Ni}[\text{PF}_3]_4$ ²³, par la très forte électronégativité des deux atomes de fluor qui a pour effet de favoriser les coordinations en retour $d\pi-d\pi$ du nickel vers le phosphore. Cette simple observation expérimentale est d'ailleurs justifiée par la position relative qu'occupent ces complexes dans l'échelle de stabilité établie au moyen de la RMN et l'on peut remarquer que cette échelle s'accorde avec celle d'électronégativité des substituants fixés sur le phosphore ($X_{\text{F}} = 3,95$ ²⁴, $X_{\text{OR}} = 3,41$ et $X_{\text{NR}_2} = 2,96$ ²⁵).

Le rôle important de ce premier facteur évoqué, *électronégativité*, se retrouve en effet Faraday et avait été précédemment illustré¹ par l'évolution monotone de la rotation magnétique de la liaison Ni-P, $\rho(\text{Ni-P})$, en fonction de l'électronégativité des substituants (Fig. 1). Une analyse magnéto-optique analogue des rotations magnétiques moléculaires des complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)\text{F}_2]_4$ permet de calculer le module correspondant $\rho(\text{Ni-P}) = 705 \pm 20 \mu\text{r}$ (Tableau 1) et l'on voit que le point représentatif de ces complexes se place exactement sur la courbe de la Figure 1. Connaissant la très grande sensibilité de l'effet Faraday aux modifications de nature de la liaison Ni-P [$\rho(\text{Ni-P})$ peut varier de 518 à 2134 μr], et si l'on écarte l'hypothèse d'une compensation «synergique», ce résultat apparaît comme très significatif.

Par contre les incertitudes expérimentales liées à la faible précision de l'aimantation moléculaire et les approximations nécessaires au calcul du module magnétique $\chi(\text{Ni-P})$ ²⁶ rendent les valeurs obtenues dans le cas des complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)\text{F}_2]_4$ [$\chi(\text{Ni-P}) = -10,5 \pm 2 \times 10^{-6}$ uem CGS] moins significatives. Elles se rapprochent toutefois de celles obtenues pour d'autres complexes NiL_4 fluorés (de l'ordre de -15×10^{-6} pour les complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_{3-x}\text{F}_x]_4$ ²⁶).

Le rôle non négligeable du facteur électronégativité se retrouve aussi dans le domaine de la RMN du ³¹P: la courbe de la Figure 2¹ rend compte de l'évolution monotone du «déplacement chimique dû à la coordination», $\Delta_{\text{P}} = \delta(\text{NiL}_4) - \delta(\text{L})$, en fonction de l'électronégativité des substituants. En ce qui concerne les complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)\text{F}_2]_4$ (Tableau 5), leur point représentatif, sans se placer exactement sur la courbe comme en effet Faraday, n'en est pas très éloigné. En RMN du ¹⁹F,

la quantité $\Delta_F = \varphi(\text{NiL}_4) - \varphi(\text{L})$ relative aux complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)\text{F}_2]_4$ est tout à fait cohérente avec celles déterminées pour les molécules du type $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_{3-x}\text{F}_x]_4$ ²⁷ (Tableau 5). Notons enfin que la fréquence $\nu(\text{CO})$ de $\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2]_3$ est intermédiaire de celle de $\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ et de celle de $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$.

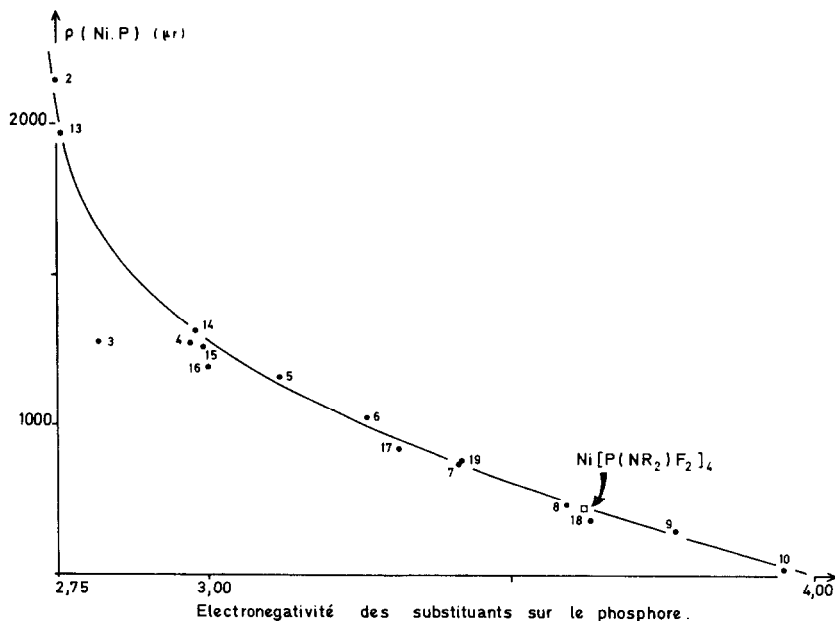


Fig. 1. La rotation magnétique de la liaison Ni-P en fonction de l'électronégativité des substituants. 1: $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$; 2: $\text{Ni}(\text{PBr}_3)_4$; 3: $\text{Ni}(\text{PMeCl}_2)_4$; 4: $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$; 5: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})\text{Cl}_2]_4$; 6: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_2\text{Cl}]_4$; 7: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$; 8: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_2\text{F}]_4$; 9: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})\text{F}_2]_4$; 10: $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$; 11: $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$; 12: $\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Cl})_4$; 13: $\text{Ni}(\text{PPhCl}_2)_4$; 14: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}_2]_4$; 15: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_2\text{Cl}]_4$; 16: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$; 17: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_2\text{F}]_4$; 18: $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})\text{F}_2]_4$; 19: $\text{Ni}(\text{PPhF}_2)_4$.

En résumé, nous pouvons dire que les divers comportements, chimiques et physiques, des complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)\text{F}_2]_4$ ne se distinguent en rien de ceux de la plupart des complexes NiL_4 précédemment étudiés et sont déterminés par les mêmes facteurs, c'est-à-dire dans ce cas *essentiellement par la forte électronégativité des atomes de fluor*. L'éventuel phénomène de compétition entre les coordinations en retour $3d\pi-3d\pi$ ($\text{Ni}\rightleftharpoons\text{P}$) et celles $2p\pi-3d\pi$ ($\text{P}\leftarrow\text{N}$) ne semble donc avoir aucun retentissement — au moins au niveau des observables considérés dans ce travail — sur le contenu électronique des liaisons Ni-P. Cette conclusion rejoint celle d'une étude parallèle des molécules $\text{OP}(\text{NR}_2)_{3-x}\text{X}_x$ qui avait permis de montrer que « par suite d'un substituant très électronégatif ($\text{X} = \text{F}$) la rétro-coordination sur la liaison P-O l'emporte sur celle existant le long de la liaison P-N³³ ».

Par contre, la même hypothèse de non compétition entre les deux phénomènes de rétro-coordination $\text{Ni}\rightleftharpoons\text{P}$ et $\text{P}\leftarrow\text{N}$ est plus discutable dans le cas des

autres complexes dès que le nombre d'atomes de fluor diminue. Déjà des études IR avaient conduit King, Noth et Vetter⁵ à interpréter le très faible caractère π -accepteur de $P(NMe_2)_3$ par l'occupation des orbitales d du phosphore par des électrons des atomes d'azote. Ce coordinaat d'ailleurs ne substitue au maximum que deux groupes CO du nickel carbonyle.

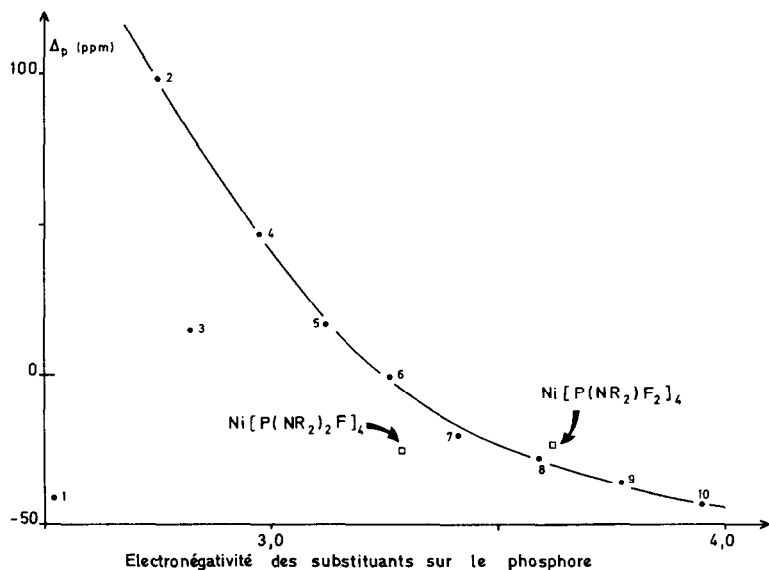


Fig. 2. La quantité $\Delta p = \delta(NiL_4) - \delta(L)$ en fonction de l'électronégativité des substituants.

1: $Ni(PMe_3)_4$; 2: $Ni(PBr_3)_4$; 3: $Ni(PMeCl_2)_4$; 4: $Ni(PCl_3)_4$; 5: $Ni[P(OR)Cl_2]_4$; 6: $Ni[P(OR)_2Cl]_4$; 7: $Ni[P(OR)_3]_4$; 8: $Ni[P(OR)_2F]_4$; 9: $Ni[P(OR)F_2]_4$; 10: $Ni(PF_3)_4$; 11: $Ni(PPh_3)_4$; 12: $Ni(PPh_2Cl)_4$; 13: $Ni(PPhCl_2)_4$; 14: $Ni[P(OPh)Cl_2]_4$; 15: $Ni[P(OPh)_2Cl]_4$; 16: $Ni[P(OPh)_3]_4$; 17: $Ni[P(OPh)_2F]_4$; 18: $Ni[P(OPh)F_2]_4$; 19: $Ni(PPhF_2)_4$.

TABLEAU 5

Composé	$\Delta p = \delta(\text{complexe}) - \delta(\text{coordinat})$	$\Delta F = \varphi(\text{complexe}) - \varphi(\text{coordinat})$
$Ni[PF_3]_4$	-42,8	-14,6
$Ni[P(NR_2)F_2]_4$	-24,3	-27,0
$Ni[P(NR_2)_2F]_4$	-25,0	-40,0
$Ni(CO)[PF_3]_3$	-40,2 ²⁸	~ -14,7 ¹⁶
$Ni(CO)[P(NR_2)F_2]_3$	—	-24,0 ¹⁷
$Ni(CO)[P(NR_2)_2F]_4$	-31,5	-37,0
$Ni(CO)_2[PF_3]_2$	-39,8 ²⁸	-14,8 ²⁹
$Ni(CO)_2[P(NR_2)F_2]_2$	-25,2 ¹⁵	-22,3 ¹⁷
$Ni(CO)_2[P(NR_2)_2F]_2$	-30,0 ¹⁵	-31,9 ¹⁷
$Ni(CO)_2[P(NR_2)_3]_2$	-24,8 ²⁸	—
OPF_3	+132,5 ³⁰	-59,2 ³⁰
$OP(NR_2)F_2$	+150,4 ³¹	-4,4 ³¹
$OP(NR_2)_2F$	+137,0 ¹³	-17,8 ³¹
$OP(NR_2)_3$	+98,6 ³²	—

Nous avons déjà souligné les difficultés dans la synthèse des complexes $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}]_4$ et leur extrême instabilité. Par ailleurs la grandeur Δ_P relative à ces complexes présente une surprenante faible valeur comme en témoignent le Tableau 5 et la Figure 2, laquelle souligne à l'évidence que le facteur électronégativité n'est plus dans ce cas le seul facteur déterminant. Remarquons d'ailleurs qu'il en est de même pour les familles de composés $\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$, $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ et $\text{OP}(\text{NR}_2)_{3-x}\text{F}_x$ (Tableau 5) pour lesquelles les évolutions de Δ_P ne sont pas cohérentes avec l'ordre des électronégativités des substituants sur le phosphore. Par contre, en RMN du ^{19}F , le déblindage régulièrement croissant lorsque diminue le nombre d'atomes de fluor (Tableau 5) et en IR la valeur de $\nu(\text{CO})$ relative à $\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}]_3$ (Tableau 4) ne semblent pas soumis à l'influence de cette éventuelle compétition.

En définitive, l'ensemble des observations que nous venons de faire permet donc d'envisager une influence croissante de ce phénomène de compétition entre rétro-coordinations sur le phosphore dès que le nombre d'atomes de fluor diminue, *c'est-à-dire dès que leur influence stabilisante diminue*. Ce phénomène pourrait donc être responsable, au moins partiellement, des comportements des complexes que forment $\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}$ et $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ et de l'impossibilité à préparer $\text{Ni}[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_4$.

Il est toutefois un autre facteur, l'encombrement stérique des coordinats, dont l'influence doit être également déterminante dans ce cas. Tolman¹⁸ avait d'ailleurs attribué un rôle prépondérant à ce facteur géométrique lors de son étude par RMN de la stabilité relative des complexes NiL_4 . Nous avons retrouvé cette influence lors d'une étude systématique des complexes du type $\text{Ni}[\text{PPh}_{3-x}\text{Cl}_x]_4$ ³⁵.

Récemment, Mathieu³⁴ a souligné l'influence des facteurs stériques sur le degré maximum de substitution des dérivés des métaux hexacarbonyles $\text{M}(\text{CO})_{6-n}(\text{PA}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) et sur le déplacement chimique $\delta(^{31}\text{P})$ de ces complexes.

L'examen de la structure géométrique de $\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2$ ⁴ et les résultats d'une analyse conformationnelle théorique par la méthode CNDO/2⁸ montrent que ce coordiat, isolé, présente déjà un encombrement stérique notable. Pourtant, et le fait expérimental le prouve, ce facteur géométrique ne semble pas avoir d'influence notable sur la formation du complexe $\text{Ni}[\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2]_4$ et sur son comportement physicochimique. Par contre, si l'on compare les données structurales relatives à $\text{P}(\text{NMe}_2)\text{F}_2$ à la géométrie proposée par Vilkov *et al.*³ pour $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, et même si des modifications de géométrie lors de la coordination ne sont pas à exclure³⁶ on conçoit que l'encombrement stérique croissant des coordinats puisse être un des facteurs qui explique la stabilité décroissante des complexes NiL_4 correspondants et le comportement physicochimique déjà particulier de ceux du type $\text{Ni}[\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{F}]_4$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les mesures des rotations magnétiques moléculaires $[\rho]_M$ [exprimées en $\mu\text{rad G}^{-1} \text{cm}^2 (\mu\text{r})$] et des aimantations moléculaires χ_M (exprimées en uem CGS) ont été faites à l'aide des installations dont dispose le laboratoire^{37, 38}.

Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer R-10 opérant à 24,29 MHz (^{31}P) et 56,59 MHz (^{19}F). Les déplacements chimiques $\delta(^{31}\text{P})$ et $\varphi(^{19}\text{F})$ sont exprimés en ppm par rapport à, respectivement, P_4O_6 et CF_3COOH externes. Les spectres IR ont été enregistrés entre lamelles de KBr au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225.

Les préparations des coordinats $P(NR_2)_{3-x}F_x$ ont été conduites selon les modes opératoires décrits dans la littérature^{11, 14}.

Synthèse des complexes NiL_4 

L'action du coordinat en excès sur le nickel carbonyle permet d'obtenir, après chauffage à reflux (60 °C) un mélange des dérivés tri- et tétra-substitués. Pour parfaire la substitution des CO, on transfère le mélange réactionnel dans un autoclave que l'on porte à 100 °C sous pression autogène. On isole $Ni[P(NMe_2)F_2]_4$ par recristallisation dans l'hexane sous la forme de cristaux incolores de point de fusion 104 °C (litt.^{10, 11}: 106 °C et 111 °C). Ce complexe peut être également préparé par action du coordinat sur le nickelocène.

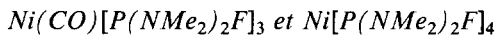


La substitution des CO du nickel carbonyle par $P(NEt_2)F_2$ est totale après simple chauffage à reflux à 100 °C. Le complexe est recristallisé à froid dans l'éther du pétrole: ce sont des aiguilles blanches de point de fusion 50 °C (litt.¹¹: 46 °C).



Ce complexe, non décrit dans la littérature à notre connaissance, a été préparé et isolé comme le précédent; il se présente sous la forme de cristaux incolores ou blancs, de point de fusion 49–50 °C.

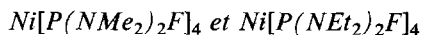
Les résultats de l'analyse élémentaire de ces trois complexes sont rassemblés dans le Tableau 6.



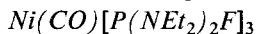
Les premiers degrés de substitution de $Ni(CO)_4$ par $P(NMe_2)_2F$ se font à la pression atmosphérique puis l'on transfère le mélange réactionnel dans un autoclave que l'on chauffe progressivement à 200 °C. En cours de manipulation on refroidit l'autoclave dans l'azote liquide, on évacue l'oxyde de carbone dégagé et l'on ajoute à nouveau du coordinat. Après avoir répété l'opération plusieurs fois, on obtient un mélange des dérivés trisubstitué et tétrasubstitué que nous avons identifiés par IR (Tableau 4) et RMN (Tableau 3) mais que nous n'avons pu séparer ni isoler.

TABLEAU 6
ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Composé	Théorique/%						Expérimentale/%					
	Ni	P	N	C	H	F	Ni	P	N	C	H	F
Ni[P(NMe ₂)F ₂] ₄	11,49	24,25	10,97	18,81	4,74	29,74	11,56	22,98	10,77	18,84	4,79	29,66
Ni[P(NEt ₂)F ₂] ₄	9,42	19,88	8,99	30,84	6,47	24,39	9,42	19,38	9,01	30,68	6,48	24,39
Ni[P(NPr ₂)F ₂] ₄	7,98	16,84	7,62	39,20	7,68	20,67	8,18	16,34	7,48	39,17	7,68	20,45



Ces complexes ont été préparés par action des coordinats respectifs sur le nickelocène en solution dans le cyclohexane à température ambiante et identifiés par RMN. Leur très grande instabilité ne permet pas de les isoler.



L'action de $P(NEt_2)_2F$ sur le nickel carbonyle conduite sous pression variable (de 760 à 300 mmHg) et à une température de fin de réaction de 160 °C conduit au dérivé trisubstitué que nous avons purifié par recristallisation dans le pentane sous forme de cristaux prismatiques transparents. Le complexe est peu stable et fond (en se décomposant) à partir de 50 °C.

REMERCIEMENTS

Nos vifs remerciements vont à Monsieur J.-F. Labarre, Maître de Recherches au CNRS, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail et à Monsieur le Professeur R. Schmutzler pour l'envoi d'un échantillon de $Ni[P(NEt_2)_2F]_4$ et pour ses précieux conseils.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Cf. par exemple: P. CASSOUX, *Thèse*, Toulouse, 1971; M.-H. MICOUD, J.-M. SAVARIAULT ET P. CASSOUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3774.
- 2 L. V. VILKOV ET L. C. KHAIKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 168 (1966) 810.
- 3 L. V. VILKOV, L. C. KHAIKIN ET V. V. EVDOKIMOV, *Zh. Strukt. Khim.*, 10 (1969) 1101.
- 4 E. D. MORRIS, JR. ET C. E. NORDMAN, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1673; G. C. HOLYWELL, D. W. H. RANKIN, B. BEAGLEY ET J. M. FREEMAN, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 785.
- 5 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936; H. NÖTH ET H. J. VETTER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1479.
- 6 M. P. SIMMONIN, J. J. BASSELIER ET C. CHARRIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3544; A. H. COWLEY, M. J. S. DEWAR, W. R. JACKSON ET W. B. JENNINGS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1085.
- 7 M.-C. LABARRE, D. VOIGT, S. SENEGES, M. ZENTIL ET R. WOLF, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1216.
- 8 M.-C. BACH, C. BRIAN, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE, C. LEIBOVICI ET A. DARGELOS, *J. Mol. Struct.*, sous presse.
- 9 (a) J. F. NIXON, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1136.
(b) J. F. NIXON ET M. D. SEXTON, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 275; *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1089.
- 10 TH. KRUCK, M. HÖFLER, H. JUNG ET H. BLUME, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 522.
- 11 R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 415.
- 12 J. F. NIXON, M. MURRAY ET R. SCHMUTZLER, *Z. Naturforsch.*, 25b (1970) 110.
- 13 P. CASSOUX ET J.-M. SAVARIAULT, résultats non publiés.
- 14 S. SENEGES, M. ZENTIL ET M.-C. LABARRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 351.
- 15 G. S. REDDY ET R. SCHMUTZLER, *Z. Naturforsch.*, 20b (1965) 104; *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 823.
- 16 R. J. CLARK ET E. O. BRIMM, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 651.
- 17 R. M. LYNDEN-BELL, *Mol. Phys.*, 15 (1968) 523; R. M. LYNDEN-BELL, J. F. NIXON ET R. SCHMUTZLER, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 565.
- 18 C. A. TOLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 19 P. CASSOUX, P. CASTAN, P. SWYSEN, M.-C. LABARRE ET J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 66 (1969) 1770.
- 20 H. W. ROESKY, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 891.
- 21 M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1986.

- 22 A. LOUTELLIER ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3186.
- 23 G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5501.
- 24 H. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 305.
- 25 F. GALLAIS, D. VOIGT ET J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 62 (1965) 761.
- 26 J.-M. SAVARIAULT, P. CASSOUX, J.-F. LABARRE ET M.-F. BRUNIQUEL, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 229.
- 27 P. CASSOUX, J.-M. SAVARIAULT, P. LAURENT ET G. COMMENGES, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 258.
- 28 R. MATHIEU, M. LENZI ET R. POILBLANC, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 266C (1968) 806; *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.
- 29 F. OGILVIE, R. J. CLARK ET J. G. VERKADE, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1904.
- 30 K. MOEDRITZER, L. MAIER ET L. C. D. GROENWEGHE, *J. Chem. Eng. Data*, 7 (1962) 307.
- 31 G. S. REDDY ET R. SCHMUTZLER, *Z. Naturforsch.*, 25b (1970) 1209.
- 32 J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SCHOOLERY ET R. C. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5715.
- 33 M.-C. LABARRE ET Y. COUSTURES, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 534.
- 34 R. MATHIEU, *Thèse*, Toulouse, 1973.
- 35 J.-M. SAVARIAULT, M.-H. MICOUD, P. CASSOUX ET J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2413.
- 36 M. D. LA PRADE ET C. E. NORDMAN, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1669.
- 37 J.-F. LABARRE ET F. GALLAIS, *Russ. Chem. Rev.*, 40 (1971) 346.
- 38 J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6 (1961) 677.