

Received: December 12, 1986; accepted: December 16, 1987

ROTATION GÉNÉE DANS LES YLURES DE PHOSPHORE SUBSTITUÉS PAR UN GROUPEMENT
F-ALKYL-2 ÉTHYL : MISE EN ÉVIDENCE PAR R.M.N. ET CRISTALLOGRAPHIE AUX
RAYONS X

H. TRABELSI, E. ROUVIER, A. CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice,
Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

S. JAULMES

Laboratoire de Physique - Faculté de Pharmacie, 4 Avenue de l'Observa-
toire, 75006 Paris (France)

SUMMARY

(F-alkyl-2 ethyl)triphenylcarboethoxymethylenephosphorane ylides show two different sets of ethyl protons in their ^1H NMR spectra. We have formulated a hypothesis, and proved it by X ray diffraction, that this phenomena in solution was related to hindered rotation. Two rotational isomers were present in equilibrium at low temperature. Each of them could exist as a mesomeric structure. Further, the complete structure of this type of compound was established at the main results are discussed.

RESUME

L'ylure de triphenylcarboéthoxyméthylène phosphorane substitué par un groupement F-alkyl-2 éthyl montre en RMN du ^1H une non équivalence des protons du groupement éthyle. Nous avons émis l'hypothèse, et vérifié par une étude structurale aux rayons X, que ce phénomène était dû à une rotation gênée dans deux isomères de rotation en équilibre à basse température, chacun d'eux pouvant exister sous forme d'un hybride de résonance. Par ailleurs, la géométrie complète de ce type de composé a pu être établie et les résultats essentiels sont discutés.

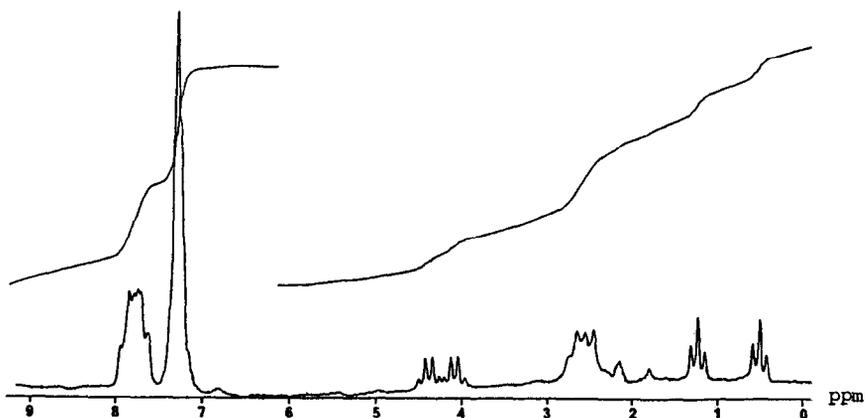


Fig. 1. Spectre RMN¹H du Ph₃P = $\begin{matrix} \text{C-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5 \end{matrix}$

Solvant toluène d₈; δ en ppm par rapport au TMS pris en référence externe.

On observe nettement :

- à 4,36ppm et 4,10ppm deux quadruplets (J=7Hz) attribuables aux protons méthyléniques du groupement O- CH_2 -CH₃.

- à 1,19ppm et 0,48ppm, deux triplets (J=7Hz), attribuables aux protons méthyliques du groupement O-CH₂-CH₃.

Ce dédoublement nous a fait penser à un phénomène de rotation gênée autour de la liaison P-C. Afin de progresser dans la connaissance de la structure de ces ylures, nous avons réalisé une étude en RMN¹H par variation de température entre 0°C et 100°C (Cf. Figure II). Nous avons observé un dédoublement des signaux de CH₂ et CH₃ à 0°C. A 25°C (température ambiante), le dédoublement est toujours visible, mais on obtient la coalescence de ces signaux à partir de 45°C : le dédoublement se fond en un signal élargi. En nous basant sur les résultats de la littérature rapportés en série hydrocarbonée [13], nous avons émis l'hypothèse suivante :

Quelle que soit la géométrie de la molécule, le dédoublement de ces signaux serait dû à l'existence de deux isomères de rotation de configuration s-cis et s-trans qui seraient en équilibre à basse température ou à température ambiante.

Température °C

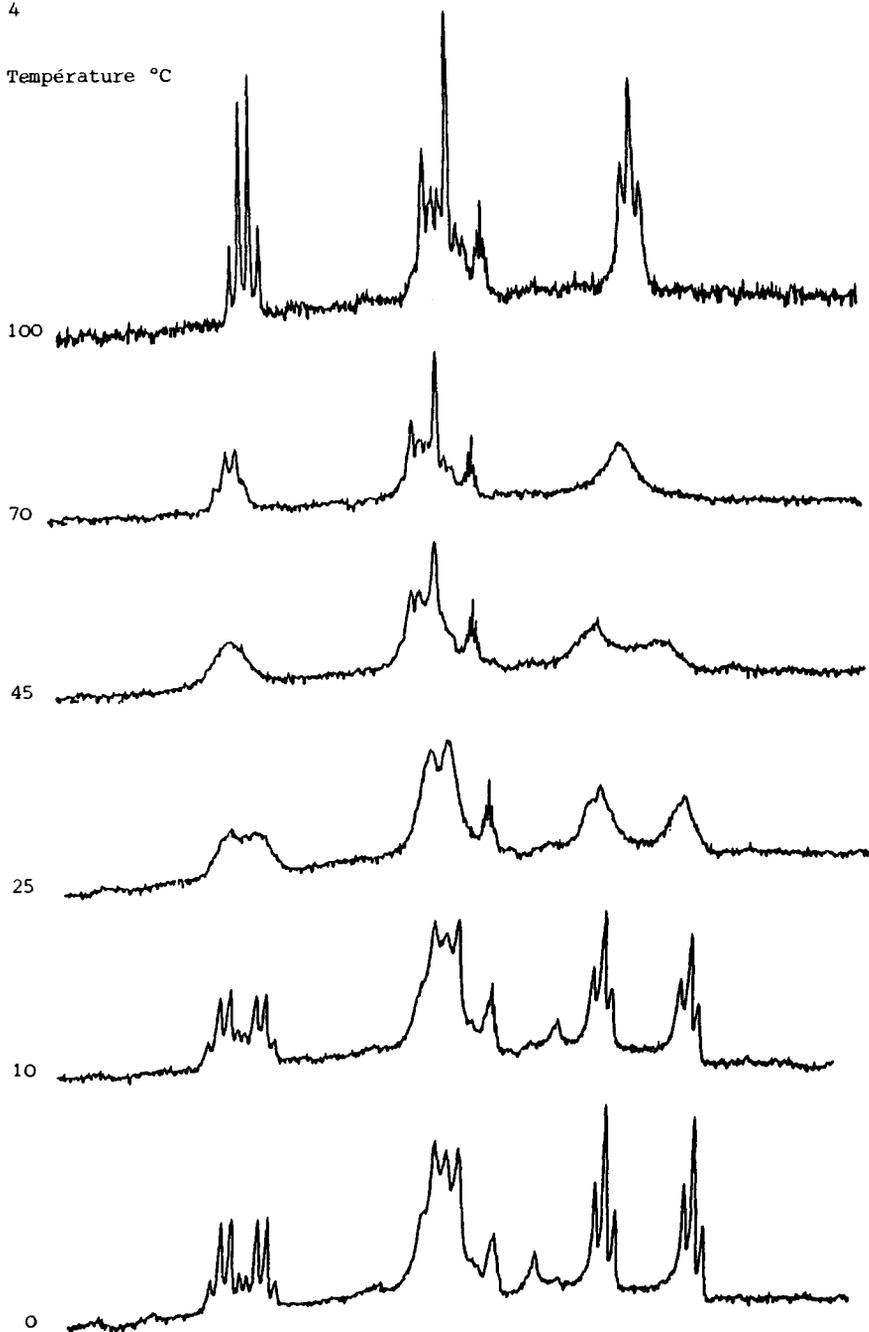
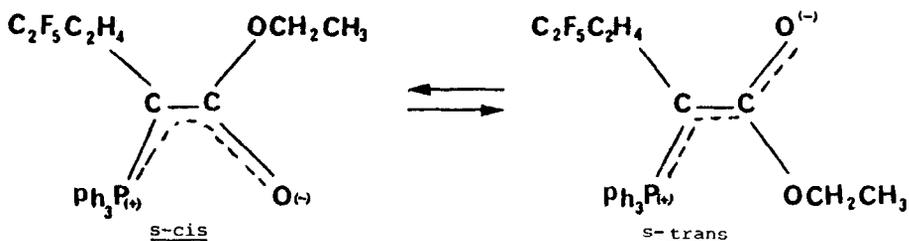
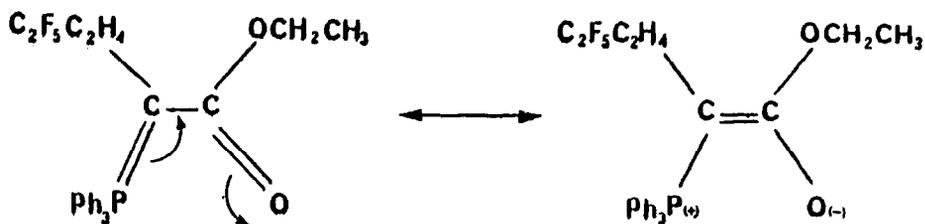


Fig. 2 Etude d'une partie du spectre entre 0-5ppm par variation de température.



Chacun de ces isomères aurait sa géométrie bloquée dans le plan défini par P=C et C=O, la structure réelle de l'ylure étant celle d'un hybride de résonance du type :



Cette hypothèse implique que les liaisons PC(1), C(1)C(6) (Cf. Tableau I), soient intermédiaires entre des simples et des doubles liaisons, et que le carbone C(1) soit hybridé sp^2 .

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'étude cristallographique aux Rayons X de la structure de cet ylure. Par ailleurs, la détermination de la structure de tels composés présentait un intérêt en soi, car bien peu d'études aux Rayons X les concernant ont été réalisées [14].

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons numéroté les principaux atomes de la molécule selon :

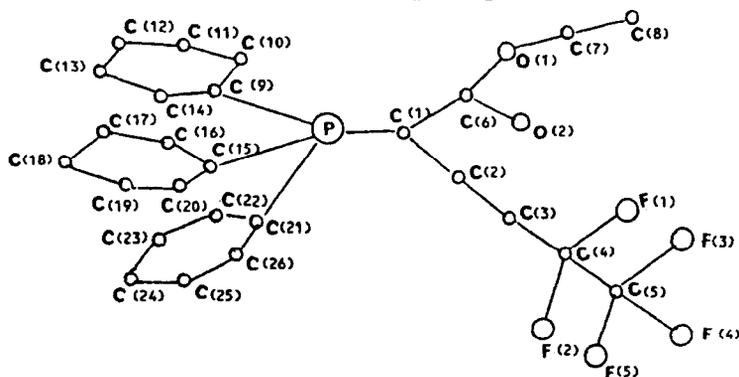


Fig. 3. Repérage des atomes lourds de la molécule du (pentafluoroéthyl-2 éthyl)-éthoxy carbonyl méthylène triphényl phosphorane.

Les résultats sont rapportés dans les Tableaux I à IV.

Sur le Tableau I sont rapportées leurs longueurs de liaison. La liaison P-C(1) à une longueur de 1,70 Å, ce qui est très inférieur à une simple liaison P-C (1,87 Å), est du même ordre de grandeur qu'une liaison P=C conjuguée [15] [16] [17] [18]. La liaison P-C(1) doit donc être conjuguée avec la liaison C(6)-O(2) et avec les noyaux aromatiques.

TABLEAU I

Distances interatomiques (Å) et entre parenthèses leurs écarts type.

P-C(1)	1,702(8)	C(21)-C(22)	1,38(1)
P-C(9)	1,807(8)	C(22)-C(23)	1,37(1)
P-C(15)	1,811(7)	C(23)-C(24)	1,38(1)
P-C(21)	1,80(1)	C(24)-C(25)	1,37(1)
C(1)-C(2)	1,50(1)	C(25)-C(26)	1,38(1)
C(2)-C(3)	1,52(2)	C(26)-C(21)	1,37(1)
C(3)-C(4)	1,49(1)	C(2)-H(1)	0,9(1)
C(4)-C(5)	1,47(2)	C(2)-H(2)	1,0(1)
C(4)-F(1)	1,36(1)	C(3)-H(3)	0,9(1)
C(4)-F(2)	1,34(1)	C(3)-H(4)	1,1(1)
C(5)-F(3)	1,36(2)	C(7)-H(5)	1,0(1)
C(5)-F(4)	1,30(1)	C(7)-H(6)	1,0(1)
C(5)-F(5)	1,29(1)	C(8)-H(7)	1,0(1)
C(1)-C(6)	1,41(1)	C(8)-H(8)	0,9(1)
C(6)-O(1)	1,37(1)	C(8)-H(9)	1,0(1)
C(6)-O(2)	1,219(9)	C(10)-H(10)	1,0(1)
O(1)-C(7)	1,442(9)	C(11)-H(11)	0,9(1)
C(7)-C(8)	1,49(1)	C(12)-H(12)	1,0(1)
C(9)-C(10)	1,37(1)	C(13)-H(13)	0,9(1)
C(10)-C(11)	1,35(1)	C(14)-H(14)	0,9(1)
C(11)-C(12)	1,36(1)	C(16)-H(15)	1,0(1)
C(12)-C(13)	1,36(1)	C(17)-H(16)	1,0(1)
C(13)-C(14)	1,39(1)	C(18)-H(17)	1,0(1)
C(14)-C(19)	1,39(1)	C(19)-H(18)	1,1(1)
C(15)-C(16)	1,38(1)	C(20)-H(19)	1,0(1)
C(16)-C(17)	1,38(1)	C(22)-H(20)	1,0(1)
C(17)-C(18)	1,37(1)	C(23)-H(21)	1,0(1)
C(18)-C(19)	1,37(1)	C(24)-H(22)	1,0(1)
C(19)-C(20)	1,37(1)	C(25)-H(23)	0,9(1)
C(20)-C(15)	1,37(1)	C(26)-H(24)	1,1(1)

Ceci est confirmé par la longueur de la liaison $C(6)-O(2)$ ($1,22 \text{ \AA}$), (valeur très proche de la longueur de la double liaison $C=O$ des α - β diphenyl acrylates de méthyle ($1,20 \text{ \AA}$), déterminés par diffraction des Rayons X [19] et par la longueur de la liaison $C(1)C(6)$ ($1,41 \text{ \AA}$) qui est intermédiaire entre une liaison $\pi_{C=C}$ ($1,34 \text{ \AA}$) et une liaison σ_{C-C} ($1,54 \text{ \AA}$) [20].

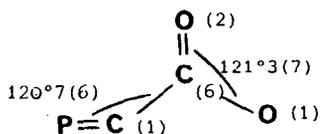
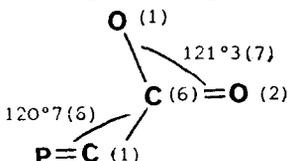
La valeur des angles de valence rapportées dans le Tableau II va tout a fait dans le même sens $\widehat{O(1)C(6)O(2)} = 121^\circ 3$ et $\widehat{PC(1)C(6)} = 120^\circ 7$; la somme des angles autour de $C(1)$ et $C(6)$ étant égale à 360° .

TABLEAU II

Angles de valence ($^\circ$) et entre parenthèses leurs écarts type.

C(4) C(5) P(3)	107(1)	C(3) C(4) C(5)	115(1)
F(5) C(5) C(4)	114(1)	C(9) C(10) C(11)	121,0(8)
F(4) C(5) C(4)	112(1)	C(10) C(11) C(12)	120,9(9)
F(1) C(4) C(5)	104(1)	C(11) C(12) C(13)	119,3(9)
F(1) C(4) C(3)	112,2(8)	C(12) C(13) C(14)	120,8(9)
F(2) C(4) C(5)	107(1)	C(13) C(14) C(9)	118,9(9)
F(2) C(4) C(3)	111,5(9)	C(14) C(9) C(10)	119,0(7)
F(1) C(4) F(2)	106,0(9)	C(15) C(16) C(17)	120,0(8)
F(3) C(5) F(4)	108(1)	C(16) C(17) C(18)	119,8(8)
F(4) C(5) F(5)	109(1)	C(17) C(18) C(19)	120,7(8)
F(3) C(5) F(5)	107(1)	C(18) C(19) C(20)	119,3(8)
O(1) C(6) C(1)	112,5(7)	C(19) C(20) C(15)	120,8(8)
O(1) C(7) C(8)	110,8(6)	C(20) C(15) C(16)	119,5(7)
C(6) O(1) C(7)	116,5(6)	C(21) C(22) C(23)	119,8(8)
O(2) C(6) O(1)	121,3(7)	C(22) C(23) C(24)	119,9(9)
C(6) C(1) P	120,7(6)	C(23) C(24) C(25)	120,3(9)
C(2) C(1) P	123,3(5)	C(24) C(25) C(26)	119,8(8)
C(6) C(1) C(2)	115,8(7)	C(25) C(26) C(21)	120,0(8)
C(1) C(2) C(3)	113,2(7)	C(26) C(21) C(22)	120,4(8)
C(2) C(3) C(4)	112,1(8)	O(2) C(6) C(1)	126,2(8)

La très bonne transmission des effets de conjugaison au niveau de l'ensemble permet de penser que les liaisons :



$P=C(1)$ et $C(6)O(2)$ sont transoïdes par rapport à $C(1)C(6)$ (ceci est également en rapport avec la rotation fortement gênée en solution observable par RMN).

Ceci confirme notre hypothèse de départ.

Mais certains autres résultats sont intéressants au niveau de la structure du composé et méritent d'être brièvement commentés.

a) Les atomes $O(1)$, $O(2)$ et $C(2)$ ne se trouvent pas rigoureusement dans le plan $PC(1)C(6)$ (hachuré sur la Figure IV) : $C(2)$ et $O(2)$ se trouvent au dessus du plan (respectivement à $0,08 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et $0,14 \pm 0,01 \text{ \AA}$) et l'atome $O(1)$ se trouve au dessous de ce plan ($0,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$). Ce fait est également en faveur de la forme transoïde des liaisons $\pi C(6)-O(2)$ par rapport à la liaison $C(1)C(6)$, favorisant la conjugaison ainsi que nous l'avons dit précédemment. Cette disposition pourrait justifier également la déformation observée au niveau de l'angle $C(1)C(6)O(2)$ ($126^\circ 2'$) (Cf. Figure IV).

b) l'environnement du phosphore est tétraédrique, mais on observe de fortes variations par rapport à l'angle tétraédrique normal : De $104,0^\circ$ pour $C(9)PC(21)$ à $117,2^\circ$ pour l'angle $C(1)PC(21)$ (Cf. Tableau III).

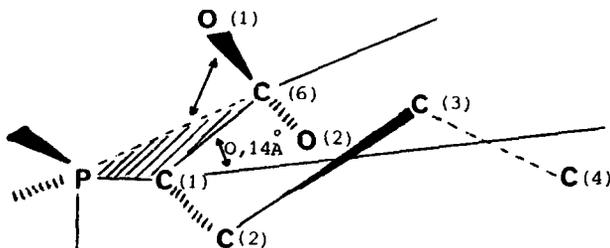


Fig. 4. Géométrie de la molécule par rapport au plan C_6PC_1 .

TABLEAU III

Angles ($^\circ$) mesurés autour de l'atome de phosphore.

C(1)	P	C(21)	117,2(4)	C(15)	P	C(21)	107,0(4)
C(1)	P	C(9)	107,7(4)	C(15)	P	C(1)	112,1(4)
C(9)	P	C(15)	108,2(3)	C(9)	P	C(21)	104,0(4)

Ce phénomène est dû, d'une part au caractère π de la liaison P-C(1), d'autre part aux interactions de non liaison entre les trois noyaux aromatiques. Les 3 cycles benzéniques ne se trouvent pas dans le même plan que la liaison PC(1). Nous avons pu calculer les angles diédres entre les plans des cycles aromatiques (cf. Figure V).

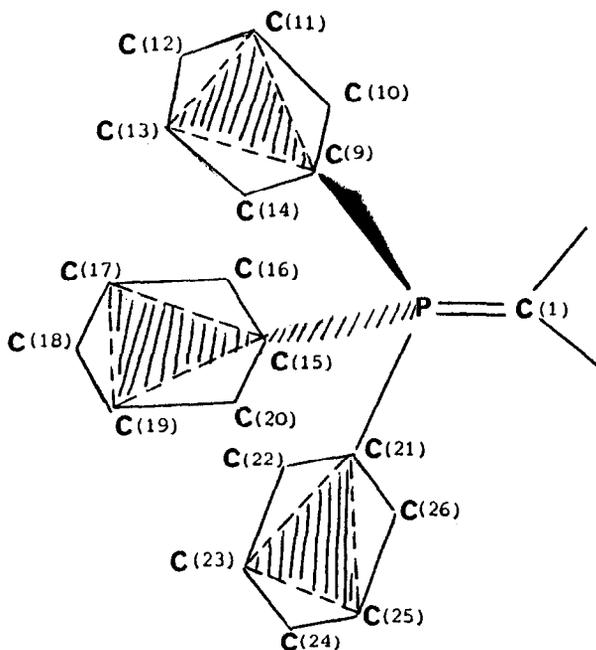


Fig. 5. Positions relatives des 3 cycles aromatiques liés au phosphore.

Nous avons obtenu :

- angle entre C(9) C(11) C(13) et C(15) C(17) C(19) : 149,6 (4)°
- angle entre C(9) C(11) C(13) et C(21) C(23) C(25) : 96,7 (5)°
- angle entre C(15) C(17) C(19) et C(21) C(23) C(25) : 63,2 (4)°

Bien qu'une conjugaison persiste entre la liaison π PC(1) et les cycles aromatiques, elle n'est pas parfaite (PC(9) = 1,807 Å, PC(15) = 1,811 Å, PC(21) = 1,80 Å, il y a une torsion au niveau des trois liaisons PC(9), PC(15) et PC(21).

Le fait que les liaisons C-C des noyaux aromatiques (Cf. Tableau I), n'aient pas des longueurs rigoureusement égales, n'a aucune signification particulière, les valeurs obtenues tombant dans les limites des erreurs expérimentales.

c) Les longueurs des liaisons C-F (Cf. Tableau I), ainsi que les angles $\widehat{F-C-F}$ (Cf. Tableau II) du CF_3 en bout de chaîne, semblent être dispersés. Les longueurs varient de 1,29 à 1,36 Å (valeurs habituelles de la longueur de liaison C-F dans les composés saturés : de 1,34 Å à 1,36 Å [17]) et les angles de 104° à 114° (valeurs habituelles des angles de valence $\widehat{F-C-F}$ et $\widehat{C-C-F}$ dans les composés saturés de 108° à 109° [17]). Nous pensons que ces fluctuations apparentes autour de la valeur moyenne habituelle sont dues à la grande agitation thermique des atomes de fluor (β_{eq} varie de 7 à 14 Å³) et des atomes de carbone qui les portent (Cf. Tableau I) et spécialement ceux de l'extrémité de la chaîne.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse du (pentafluoroéthyl-2 éthyl)éthoxycarbonyl méthylène triphényl phosphorane

A 6,9g (0,02 mole) de triphénylcarboéthoxy méthylène phosphorane dissous dans 30ml d'acétate d'éthyle absolu, on ajoute 2,74g (0,01 mole) de $C_2F_5C_2H_4I$. Sous agitation magnétique, le mélange est porté au reflux de l'acétate d'éthyle. Après 24 heures de réaction, on filtre le mélange. Le solide obtenu est lavé à l'acétate d'éthyle. On obtient 4,3g d'iodure de phosphonium, R^t . = 90% (en iodure de F-éthyl-2 éthyle), $F^oC=165-167$. Les fractions d'acétate d'éthyle sont réunies au filtrat. Après évaporation de l'acétate d'éthyle, on traite le résidu à l'hexane. Le solide obtenu est purifié par chromatographie en phase liquide (colonne de gel de silice, calibre 0,063-0,200mm, éluant éther-méthanol 9:1 en volume). Puis, il est recristallisé deux fois dans l'hexane-acétone. On obtient 2g de (pentafluoro éthyl-2 éthyl)éthoxycarbonyl méthylène triphényl phosphorane), R^t . = 40% (en iodure de F-éthyl-2 éthyle), $F^oC=138-139$, RMN^1H (Fig. I); IR dans KBr : ($\nu_{C=O}=1620cm^{-1}$, $\nu_{C-F}=1100-1250cm^{-1}$), spectrométrie de masse ($M^+=594$, $m/z549$ ($M-OC_2H_5$)⁺, $m/z521$ ($M-CO_2Et$)⁺, pic de base $m/z 183$; $RMN^{19}F$ (dans le $CDCl_3$), référence interne utilisée $CFCl_3$, δCF_3 : -85,9, δCF_2 : -118,9.

Analyse élémentaire :

	C%	H%	F%	P%
Calculé :	63,15	4,85	19,23	6,27
Trouvé :	63,4	4,8	19,1	6,3

Résolution et affinement de la structure par diffraction de rayons X

Formule brute $\text{PC}_{26}\text{O}_2\text{F}_5\text{H}_{24}$, masse moléculaire $M=494,47$. Système cristallin: monoclinique. Groupe d'espace : P_2^1/b

Extinction sur $hk0$: $k = 2n+1$

$00l$: $l = 2n+1$

Maille : $a = 16,33 (1)\text{Å}$

$b = 15,436(6)\text{Å}$

$c = 9,77 (5)\text{Å}$

$\gamma = 103,14 (6)\text{Å}$

Volume : $v = 2400(20)\text{Å}^3$

Nombre de molécules par maille $Z = 4$

Densité calculée $D_{\text{calc.}} = 1,37$

Mesures faites avec $\text{MoK}\alpha$ $\lambda=0,71069 \text{ Å}$

Coefficient d'absorption linéaire $\mu = 1,83\text{cm}^{-1}$

pas de correction d'absorption

Facteur de structure à l'origine $F(000)=256$

Température des mesures $T=293 \text{ K}$

25 réflexions ont été utilisées pour affiner les paramètres de la maille $11,4 < 2\theta < 42,5^\circ$.

Les intensités de 4225 réflexions indépendantes ont été enregistrées à 293 K, à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD-4 jusqu'à une valeur de $\text{Sin}\theta/\lambda$ de 0,6 ($-19 \leq h \leq 19$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 11$).

Balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$ du molybdène. Mesure en "bisecting mode".

3 réflexions de contrôle 400, 040 et 004 vérifiées toutes les 100 mesures.

Valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité $\sigma_I=0,026$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B=2,94\text{Å}^2$) et du facteur d'échelle déterminé par la méthode de WILSON [21]. 350 valeurs de E supérieures à 1,685 ont été retenues pour la méthode de l'addition symbolique suivant le programme LSAM de GERMAIN, MAIN et WOOLFSON [22].

Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations Σ_2 de plus haut poids, ont été choisies comme ensemble de départ :

TABLEAU IV
 Paramètres atomiques en $(\times 10^4)$ et entre parenthèses leurs écarts type et
 facteurs d'agitation thermique (A^2).

Atome	X	Y	Z	β_{eq}
P	0,6940 (1)	0,3280 (1)	0,2459 (2)	2,82 (7)
C (1)	0,7079 (4)	0,7357 (5)	0,1707 (8)	3,14 (3)
C (2)	0,7696 (5)	0,7386 (5)	0,0559 (8)	3,65 (3)
C (3)	0,8444 (5)	0,7002 (6)	0,0948 (9)	4,70 (3)
C (4)	0,0950 (6)	0,2954 (7)	0,021 (1)	5,65 (4)
C (5)	0,0235 (8)	0,336 (1)	-0,007 (2)	8,37 (4)
C (6)	0,6575 (5)	0,6508 (5)	0,2023 (8)	3,27 (3)
C (7)	0,5448 (5)	0,0723 (5)	0,1568 (9)	4,31 (3)
C (8)	0,4622 (5)	0,0799 (6)	0,214 (1)	5,28 (4)
C (9)	0,7519 (5)	0,9240 (5)	0,1619 (8)	3,02 (3)
C (10)	0,7154 (5)	0,9637 (5)	0,0601 (9)	3,86 (3)
C (11)	0,7615 (6)	0,0311 (6)	-0,015 (1)	5,04 (4)
C (12)	0,8448 (8)	0,0626 (6)	0,010 (1)	6,18 (4)
C (13)	0,8825 (6)	0,0250 (7)	0,111 (1)	6,64 (4)
C (14)	0,8366 (6)	0,9558 (6)	0,190 (1)	5,18 (3)
C (15)	0,5845 (4)	0,3337 (4)	0,2405 (9)	3,06 (3)
C (16)	0,5354 (5)	0,8016 (5)	0,1472 (8)	3,35 (3)
C (17)	0,4512 (5)	0,8020 (6)	0,147 (1)	4,37 (3)
C (18)	0,4162 (5)	0,3334 (5)	0,242 (1)	4,69 (3)
C (19)	0,4645 (5)	0,3659 (6)	0,130 (1)	4,24 (3)
C (20)	0,5487 (5)	0,3663 (5)	0,1308 (8)	3,25 (3)
C (21)	0,7337 (4)	0,3449 (5)	0,0739 (8)	3,09 (3)
C (22)	0,2618 (5)	0,5755 (5)	-0,0072 (9)	3,86 (3)
C (23)	0,2322 (6)	0,5649 (6)	0,124 (1)	5,18 (4)
C (24)	0,2068 (6)	0,6340 (8)	0,189 (1)	5,41 (4)
C (25)	0,2118 (5)	0,7133 (6)	0,123 (1)	4,44 (3)
C (26)	0,7589 (5)	0,2764 (5)	0,0093 (9)	3,46 (3)
O (1)	0,6085 (3)	0,1520 (3)	0,1838 (6)	3,90 (2)
O (2)	0,6558 (3)	0,5820 (3)	0,1400 (6)	4,24 (2)
F (1)	0,1319 (4)	0,3389 (4)	0,1340 (6)	7,29 (2)

F (2)	0,0632 (4)	0,2112 (4)	0,0598 (7)	8,96 (2)
F (3)	0,0180 (4)	0,7056 (8)	0,117 (1)	13,93 (3)
F (4)	0,9517 (5)	0,5799 (7)	0,037 (1)	11,66 (3)
F (5)	0,9698 (4)	0,3275 (6)	0,0925 (8)	11,56 (3)
H (1)	0,786 (6)	0,794 (7)	0,02 (1)	4
H (2)	0,742 (6)	0,707 (6)	-0,03 (1)	4
H (3)	0,825 (7)	0,644 (7)	0,12 (1)	5
H (4)	0,876 (6)	0,740 (7)	0,18 (1)	5
H (5)	0,563 (6)	0,018 (7)	0,20 (1)	5
H (6)	0,540 (6)	0,071 (7)	0,06 (1)	5
H (7)	0,447 (7)	0,132 (8)	0,18 (1)	6
H (8)	0,466 (7)	0,082 (8)	0,31 (1)	6
H (9)	0,416 (7)	0,025 (8)	0,20 (1)	6
H (10)	0,652 (6)	0,942 (6)	0,04 (1)	4
H (11)	0,736 (6)	0,062 (7)	-0,08 (1)	5
H (12)	0,880 (7)	0,106 (8)	-0,05 (1)	6
H (13)	0,941 (8)	0,042 (8)	0,13 (1)	7
H (14)	0,864 (7)	0,933 (7)	0,26 (1)	5
H (15)	0,559 (6)	0,777 (6)	0,07 (1)	4
H (16)	0,417 (6)	0,777 (7)	0,07 (1)	5
H (17)	0,359 (6)	0,339 (6)	0,25 (1)	5
H (18)	0,436 (6)	0,396 (7)	0,05 (1)	5
H (19)	0,585 (6)	0,388 (6)	0,05 (1)	4
H (20)	0,282 (6)	0,521 (7)	-0,05 (1)	4
H (21)	0,230 (7)	0,511 (7)	0,17 (1)	6
H (22)	0,186 (7)	0,628 (8)	0,29 (1)	6
H (23)	0,196 (6)	0,760 (7)	0,17 (1)	5
H (24)	0,755 (6)	0,213 (6)	0,05 (1)	4

h	k	l	E		
0	3	1	3,86	+	} origine
1	0	2	3,18	+	
0	5	2	3,49	+	
6	$\bar{1}$	3	3,84	A	
3	1	1	2,83	B	
1	$\bar{5}$	7	3,40	C	
10	$\bar{2}$	5	2,84	D	

C'est à partir de ces quatre réflexions que les phases ont été calculées. Parmi les 16 solutions possibles, c'est la quinzième dont les figures de mérite sont les plus élevées qui a servi de point de départ. Sur la série de Fourier, on peut identifier un pic plus lourd : le phosphore et 29 pics de poids moitié que l'on a appelé pour commencer carbone. La densité électronique calculée avec les phases déterminées par ces atomes, révèle la position de nouveaux atomes et finalement donne la position de tous les atomes non-hydrogène.

Le calcul des distances interatomiques et des angles de liaison permet de déterminer la nature de chaque atome. Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme ORXFLS de BUSING [23]. Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par International Tables for X-ray Crystallography [24].

Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes non-hydrogène.

Les atomes d'hydrogène ont été recherchés à l'aide du programme FINDH [25]. On a donné à tous les atomes d'hydrogène un facteur d'agitation isotrope égal à celui de l'atome de carbone auquel il est lié. Nous avons affiné alternativement soit les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermique anisotropique sauf ceux des atomes d'hydrogène, soit les coordonnées des atomes d'hydrogène; les fluctuations de la densité électronique, sur la dernière carte de Fourier des différences varient entre +0,18 et -0,18 e⁻³ Å⁻³.

Le facteur résiduel R atteint la valeur de 0,69 pour les 1835 réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$, $\sigma(I)$ étant l'écart-type sur la mesure de l'intensité.

Il se calcule par la formule :

$$\sigma^2(I) = \sigma_C^2 + I^2 \sigma_I^2$$

où σ_C est l'écart-type sur le comptage et σ_I l'écart-type d'instabilité.

Le facteur résiduel pondéré R_w a la valeur 0,071 pour les 1835 réflexions

avec un schéma de pondération : $w_F = \frac{1}{\sigma(I)}$

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur R.CHEVÁLIER de l'Université de Clermont-Ferrand qui a effectué nos mesures dans son Laboratoire et Monsieur B.SEPTE, Responsable du GUMPAC, Service RMN, de Nice, pour la réalisation des spectres en RMN¹H à différentes températures.

REFERENCES

- 1 A.CHAUVIN, J.GREINER, R.PASTOR et A.CAMBON, *Tetrahedron* 42(1986)663.
- 2 H.M.WALBORSKY et M.SCHWARZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 75(1953)3241.
- 3 H.MOLINES et C.WAKSELMAN, *J. Fluorine Chem.*, 16(1980)97.
- 4 B.CAEDE et T.M.BALTHAZOR, *J. Org. Chem.*, 48(1983)276.
- 5 J.FAYN, Thèse, Nice, 25 Avril 1986.
- 6 J.GREINER, Doctorat ès-Sciences Physiques, Nice, 25 Mars 1983.
- 7 F.CAMPS, J.COLL, A.MESSEGUER et A.ROCA, *Tetrahedron Lett.*, (1976)791.
- 8 H.DISLICH, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18(1959)49.
- 9 M.C.CESARETTI, Doctorat de 3ème Cycle, Nice, 16 Juin 1976.
- 10 M.S.TAFAZZOLI, Doctorat de 3ème Cycle, Nice, 21 Juin 1979.
- 11 H.TRABELSI, B.BERTAINA et A.CAMBON, *J. Can. Chim.*, 63(1985)426.
- 12 H.J.BESTMAN et H.SCHULZ, *Chem. Ber.*, 95(1962)2922.
- 13 J.J.BESTMAN, J.P.SYNDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 89(1967)3936.
- 14 Xia, Zong-Xiang; Zhang, Zhi-Ming, Shen, Yan-Chang, *Acta Chim. Sinica (Engl. Edn.)* (1984)123.
- 15 T.C.KLEBACH, R.LAURENS, F.BICKELHAUPT, C.H.STAM et A.VAN ERK, *J. Organometall. Chem.*, 210(1981)211.
- 16 A.VAN DER KNAAP, F.BICKELHAUPT, H.VAN DER POEL, G.VAN KOTEN et C.H. STAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)1756.
- 17 J.C.TR. BURCKETT, St. LAURENT, P.B. HITCHCOCK, H.W.KROTO, M.F.MEIDINE et J.F.NIXON, *J. Organometall. Chem.*, 238(1982)C82.

- 18 H.W.KROTO,J.F.NIXON,M.J.TAYLOR,A.A.FREW et K.W.MUIR, Polyhedron 1(1982) 81.
- 19 G.LEROY et J.WEILER,Bull.Soc.Chim.,Belg.,10(1983)92.
- 20 Tables of Interatomic Distances and Configuration in molecules and ions .
Special Pub N°11,The Chemical Society,London (1958).
- 21 A.J.C.WILSON,Nature(London)150(1942)151.
- 22 G.GERMAIN,P.MAIN et M.M.WOLFSON,Acta Cryst.,A27(1971)368
- 23 W.R.BUSING,Acta Cryst., A27(1971)683.
- 24 International Tables of X-ray Cristallography(1974),Tome IV,p.71 à 98,
Kynoch Press, Birmingham.
- 25 K.N.RAYMOND,P.W.R.CORFIELD et J.A.IBERS,Inorg.Chem.,7(1968)1362-1373.