

PRÉPARATION ET ÉTUDE SPECTRALE (RMN, IR, RAMAN) DE $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$

M. TRABELSI, A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, Rue Pierre et Marie Curie,
Paris 5^e (France)

(Reçu le 8 décembre 1972)

SUMMARY

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ was prepared from $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ and PH_3 under pressure. It was purified by fractional distillation *in vacuo* and identified by its ^1H NMR spectrum. IR and Raman studies confirm the C_{3v} symmetry proposed for the molecule.

RÉSUMÉ

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ a été préparé par action de PH_3 sous pression sur $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Il a été purifié par distillation fractionnée sous vide. Son identification a été faite au moyen de son spectre ^1H -RMN. La spectroscopie vibrationnelle a confirmé la symétrie C_{3v} proposée pour la molécule.

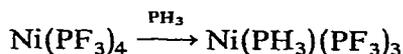
INTRODUCTION

En 1970, Timms¹ a, le premier, préparé $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ par action de vapeurs de nickel, de PF_3 et de PH_3 , et a donné les caractéristiques de son spectre ^1H -RMN et quelques fréquences de son spectre IR.

Nous proposons ici une nouvelle méthode de préparation de ce composé ainsi qu'une interprétation de ses spectres ^1H -RMN et vibrationnels.

PRÉPARATION

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ a été préparé par action de PH_3 sur $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.



La réaction est faite dans un autoclave en inox de 12 ml, sous pression de PH_3 , en l'absence rigoureuse d'air. PH_3 est un produit commercial, son degré de pureté est de 99.5%. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ est préparé avec un rendement de 100%², par action de PF_3 sur $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$.

PH_3 (4 ml; 8×10^{-2} mole) est mesuré à l'état liquide puis introduit dans l'autoclave par condensation sous vide à -190° , ainsi que $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (2 ml, 8×10^{-3}

mole). La température est amenée à 65°, de sorte que la pression de PH₃ est environ 200 atm. Au bout de 3 jours la réaction est presque complète. La phosphine en excès est éliminée par détente du gaz à la température ordinaire. On porte ensuite sous vide à 25° le liquide restant dans l'autoclave : la faible trace de Ni(PF₃)₄ qui n'a pas réagi distille avant Ni(PF₃)₃PH₃. Ce dernier est condensé dans un piège à -190°. Le volume de produit recueilli (environ 2 ml) indique que le rendement est quantitatif.

Ni(PF₃)₃PH₃ ainsi obtenu ne contient plus de Ni(PF₃)₄ ainsi que l'indique le spectre Raman (absence de la bande caractéristique 955 cm⁻¹ de Ni(PF₃)₄). C'est un liquide incolore peu stable à température ordinaire et qui se décompose rapidement à l'air. Il se conserve bien sous azote à -20°.

SPECTRE ¹H-RMN

Ainsi que Timms l'a déjà publié¹, le spectre de résonance protonique du produit liquide pur (Fig. 1) se présente sous forme de deux quadruplets symétriques (τ 6.49 ppm par rapport au TMS, $^1J(P-H)$ 326 Hz, $^3J(P-H)$ 19.5 Hz) de rapport d'intensité 1/3/3/1. Nous avons vérifié que ces caractéristiques ne varient pas entre +25° et -50°. La simplicité du spectre montre l'existence d'un seul produit protoné. Le déplacement vers les champs faibles du signal des protons de PH₃ coordiné (τ 6.49 ppm) par rapport à celui de PH₃ libre (τ 9.13 ppm, PH₃ en solution dans C₆D₆)³ est prévu en raison du déblindage des protons par coordination. De même l'augmentation de $^1J(P-H)$ de PH₃ libre ($^1J(P-H)$ 186.5 Hz, PH₃ en solution dans C₆D₆)³ à $^1J(P-H)$ du complexe ($^1J(P-H)$ 326 Hz) est prévue en raison de l'accroissement du caractère σ de la liaison P-H par coordination. Cependant cette augmentation n'implique pas nécessairement l'existence d'une liaison π entre M et P (PH₃), comme l'a signalé Fischer³ pour le complexe π -C₅H₅V(CO)₃PH₃, puisqu'une valeur élevée de $^1J(P-H)$ ($^1J(P-H)$ 372 Hz)⁴ est observée pour le complexe PH₃ → BF₃ dans lequel la liaison P → B est essentiellement σ .

Quant à la valeur de $^3J(P-H)$ 19.5 Hz de Ni(PF₃)₃PH₃, elle est du même ordre de grandeur que celle de HCo(PF₃)₃PH₃, produit préparé par Campbell et Stone⁵

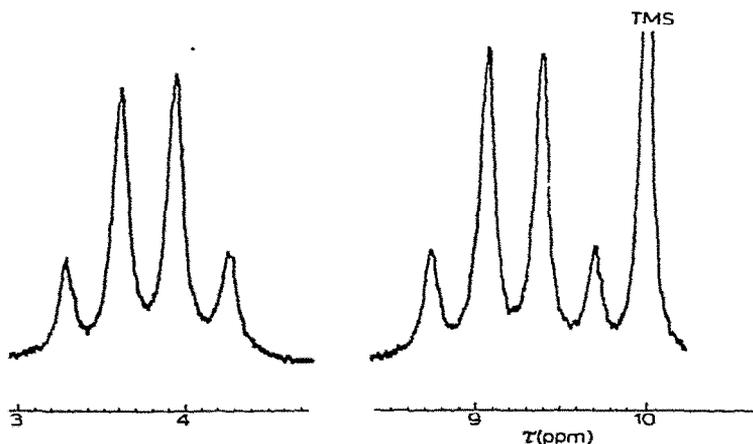


Fig. 1. Spectre RMN à 25° de Ni(PF₃)₃PH₃ liquide pur.

(τ 6.12; $^1J(\text{P-H})$ 352 Hz; $^3J(\text{P-H})$ 17.6 Hz). Ce couplage remarquablement élevé par rapport à ceux trouvés dans les complexes $\text{M}(\text{CO})_4\text{PH}_3\text{L}^6$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PH}_3$) ($^3J(\text{P-H})$ 7.2–13.9 Hz) est très probablement dû à l'existence d'une liaison π entre Ni et P (PF_3). Les trois protons de PH_3 sont équivalents puisqu'il y a même distance entre les pics consécutifs d'un quadruplet. Cette équivalence ne permet cependant pas de dire s'il y a libre rotation du groupement PH_3 autour de la liaison Ni-P, ou si la conformation moléculaire est bloquée (avec une différence très faible entre $^3J(\text{H-P}_1)$ et $^3J(\text{H-P}_2)$).

SPECTRES VIBRATIONNELS

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur le liquide pur à -10° au moyen d'un spectrographe à réseau Coderg, la source étant un faisceau laser à hélium-néon, de puissance 150 mW.

Les spectres IR ont été enregistrés sur le liquide pur et sur la solution dans le cétane à 30° au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer 225 (5000 à 200 cm^{-1}) et d'un interféromètre Beckman FS-720 ($400\text{--}40\text{ cm}^{-1}$).

La molécule $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ est supposée avoir la symétrie C_{3v} . Dans ce cas la structure vibrationnelle est :

$$\Gamma = 10 A_1 + 5 A_2 + 15 E$$

A_1 et E sont les seuls modes actifs en IR et en Raman.

L'attribution des bandes (Tableau 1 et Fig. 2) est basée sur la polarisation des bandes Raman et sur les spectres déjà connus de PH_3 ^{7,8}, PF_3 ^{9,9}, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ ^{2,10} et $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PH}_3$ ¹¹.

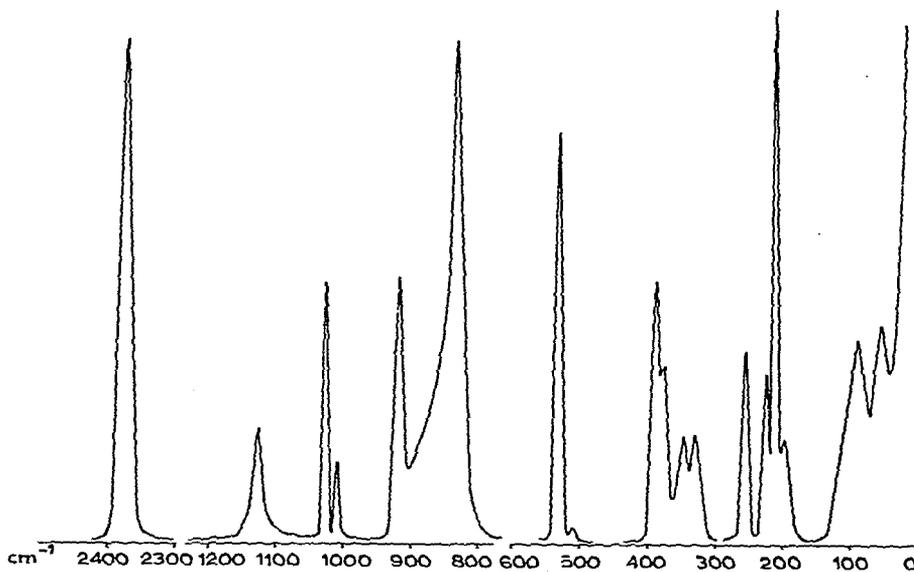


Fig. 2. Spectre Raman à -10° de $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ liquide pur. $0\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ fente 2.4 cm^{-1} ; $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ fente 4.1 cm^{-1} ; $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ fente 2.4 cm^{-1} ; $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ fente 4.1 cm^{-1} ; $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ fente 2.4 cm^{-1} .

TABLEAU 1

FRÉQUENCES (en cm^{-1}) IR ET RAMAN DE $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$

Attributions	IR (+30°)	Raman (-10°) liquide pur
P-H $A_1(E)$	^a 2360 F	2371 TF, P
(2 × 1120)	^a 2230 f	
H-P-H	^a 1120 f	1123 f, d
	^a 1021 F	1023 m, P
(2 × 505)	^a 1008 f	1008 f, d
	^b 910 F	916 m, P
P-F $\left\{ \begin{array}{l} A_1(A_1) \\ E(A_1) \\ E(E) \\ E(E) \\ A_1(E) \end{array} \right.$	^b 890 f	} massif f
	^b 870 F	
	^b 855 f	
	^b 838 F	
	^b 830 F, P	
F-P-F $\left\{ \begin{array}{l} A_1(A_1) \\ E(A_1) \\ E(E) \\ E(E) \end{array} \right.$	^b 525 m	530 TF, P
	^b 505 F	506 tf, d
	^b 380 F	385 m, d
Ni-P(PH_3) A_1	^b 340 f	344 f, P
F-P-F $A_1(E)$		329 f, d
Ni-P(PF_3) A_1	^a 251 m	251 m, P
Ni-P(PF_3)E ou Ni-P-F	^a 220 m	221 f, d
Ni-P-F A_1	^a 208 m	208 TF, P
Ni-P(PF_3)E ou Ni-P-F	^a 196 m	196 f, d
P-Ni-P	^a 90 m	87 f, d
P-Ni-P	^a 65 m	
P-Ni-P		54 f, d

^a Liquide pur. ^b Solution dans le cétane. ^c F, forte, f, faible, m, moyenne, TF, très forte, tf, très faible, P, polarisée, d, dépolarisée.

Extension P-H

Les deux bandes A_1 et E ont des fréquences très proches, comme dans PH_3 libre (en Raman bande commune à 2304 cm^{-1} pour le liquide). La coordination de PH_3 relève donc les fréquences des vibrations P-H (dans le cas de ce complexe 2371 cm^{-1}).

Déformations H-P-H

Les deux bandes A_1 et E ont à peu près les mêmes fréquences que celles qui sont observées dans PH_3 libre (spectre Raman sur PH_3 liquide: 978 et 1113 cm^{-1} respectivement).

Extension P-F

Cinq bandes Raman et IR sont attendues: $2 A_1 + 3 E$. Le spectre IR du produit en solution montre ces cinq bandes. Une bande A_1 et une bande E se rapportent à des vibrations P-F localement symétriques (A_1), les autres aux vibrations localement antisymétriques (E). Pour les deux premières, on prévoit, comme dans^{2,10} tous les complexes PF_3 , des fréquences au moins égales à 200 cm^{-1} . Les attributions des cinq bandes sont alors évidentes.

Déformations F-P-F

Les bandes correspondantes sont de même nombre et de même nature que celles des extensions P-F. En Raman, six bandes sont visibles de 329 à 530 cm^{-1} ; l'une d'elles est attribuée à la vibration Ni-P (PH_3). Pour la même raison que précédemment (bandes P-F), les deux bandes de fréquences supérieures sont attribuées aux déformations localement symétriques.

Déformations P-Ni-P

On sait^{2,10} qu'elles sont situées au-dessous de 100 cm^{-1} . Les trois bandes attendues ($A_1 + 2 E$) sont très nettement visibles sur les spectres Raman et IR.

Bandes (A_1) Ni-P

Deux bandes A_1 sont attendues: Ni-P (PH_3) et Ni-P (PF_3). Les bandes M-P (PH_3) ont toujours^{2,10,11,12} été trouvées à des fréquences supérieures à celles des bandes M-P (PF_3). Pour cette raison la bande polarisée 344 cm^{-1} est attribuée à Ni-P (PH_3) et la bande polarisée 251 cm^{-1} à Ni-P (PF_3), comme dans $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$.

Autres bandes

Autour de 200 cm^{-1} on observe en Raman et en IR trois bandes: 221 , 208 et 196 cm^{-1} . La bande très forte et polarisée à 208 cm^{-1} est attribuée, comme² dans $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$, à la vibration Ni-P-F symétrique. Des deux autres bandes, l'une peut être Ni-P-F (E), l'autre Ni-P (PF_3) (E).

CONCLUSION

En conclusion, le spectre de $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ présente de fortes analogies avec celui de $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$. Cette similitude n'est pas inattendue, puisque les effets du remplacement d'un ligand CO par un ligand plus donneur PH_3 sont répartis sur trois ligands PF_3 , donc atténués.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. L. Timms, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 2526.
- 2 A. Loutellier et M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3186.
- 3 E. O. Fischer, E. Louis and R. J. J. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 136.
- 4 R. W. Rudolph, R. W. Parry and G. F. Farran, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 723.
- 5 J. M. Campbell et F. G. A. Stone, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 140.
- 6 E. Moser, E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 377.
- 7 V. M. McCongahie et M. M. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1836.
- 8 M. Yost and T. F. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 624.
- 9 M. K. Wilson et S. R. Polo, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1716.
- 10 A. Loutellier et M. Bigorgne, *J. Chem. Phys.*, 67 (1970) 78, 99, 107.
- 11 M. Bigorgne, A. Loutellier et M. Pankowski, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 201.
- 12 M. Trabelsi, A. Loutellier et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C 46.