

**ETUDE VIBRATIONNELLE DE Ni[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> ET DE Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.  
 DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE FORCE DE LA LIAISON  
 NICKEL—PHOSPHORE DANS Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**

A. LOUTELLIER \*, M. TRABELSI et M. BIGORGNE

*Laboratoire de chimie de coordination, Ecole Nationale supérieure de chimie 11, rue  
 Pierre et Marie Curie, 75005 Paris (France)*

(Reçu le 17 décembre 1976)

**Summary**

The IR and Raman bands of Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Me = CH<sub>3</sub> considered as a point mass) and of Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> are assigned. For the Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> complex, the Ni—P stretching vibration of *F*<sub>2</sub> symmetry could not be clearly assigned. This compound exhibits a complex <sup>1</sup>H NMR spectrum indicative of coupling between phosphorus atoms.

The frequencies of *A*<sub>1</sub> and *F*<sub>2</sub> vibrations of Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> are determined without ambiguity and the force constants calculated. The calculated value of the principal force constant for Ni—P is dependent on the interaction term *F**r**γ* (*r* = Ni—P stretching mode, *γ* = H—P—H symmetrical bending mode). For the same value of *F**r**γ*, the principal force constant of Ni—P shows a slight increase from Ni(CO)<sub>3</sub>PH<sub>3</sub> to Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

**Résumé**

Les attributions des bandes IR et Raman de Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Me = CH<sub>3</sub> considéré ponctuel) et de Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sont faites. Dans le complexe Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, la vibration d'extension Ni—P de symétrie *F*<sub>2</sub> n'est pas repérée de façon distincte. La complexité du spectre RMN du proton indique un couplage entre les atomes de phosphore.

La détermination des vibrations de symétrie *A*<sub>1</sub> et *F*<sub>2</sub> de Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est faite sans équivoque et les constantes de force sont calculées. La valeur calculée de la constante de force principale Ni—P est fonction du terme d'interaction *F**r**γ* (*r* = extension Ni—P, *γ* = déformation symétrique H—P—H). Pour une même valeur *F**r**γ* la constante de force principale Ni—P a légèrement augmenté de Ni(CO)<sub>3</sub>PH<sub>3</sub> à Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

---

\* Correspondance à adresser à l'adresse actuelle: Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Bat F, 8, rue Cuvier, 75005 Paris (France).

## Introduction

Le nombre des complexes  $NiL_4$ , dans lequel L désigne un ligand du type  $PA_3$ , est très élevé [1]; parmi les molécules les plus étudiées nous citerons  $PA_3 = PF_3$  [2-6],  $PCl_3$  [2,7],  $P(OMe)_3$  [8-5],  $PMe_3$  [1]. Ces complexes sont intéressants au point de vue vibrationnel, parce que le squelette  $NiP_4$  est tétraédrique et par suite les interactions entre ligands sont identiques. Dans le cas où  $PA_3$  possède la symétrie  $C_{3v}$ , la molécule  $NiL_4$  appartient au groupe ponctuel de symétrie  $T_d$ . Ces molécules semblent donc bien indiquées pour permettre un calcul de constantes de force et étudier spécialement la constante de force de la liaison Ni-P lorsque A varie. Une telle détermination devrait apporter quelque renseignement sur la structure électronique de cette liaison. De plus, si elles étaient connues, les constantes de force Ni-P des différents complexes  $NiL_4$  (L =  $PA_3$ ), pourraient être comparées aux constantes de force Ni-P des complexes  $Ni(CO)_3L$ , déterminées précédemment [5]; ceci permettrait de préciser les propriétés spécifiques des ligands L et CO. La détermination des constantes de force des complexes  $NiL_4$  (L =  $PA_3$ ) n'est pas encore résolue par suite de la difficulté rencontrée dans l'attribution certaine des bandes spectrales aux divers vibrateurs attendus. La structure vibrationnelle de ces complexes, de symétrie tétraédrique dans lesquels on considère A comme une masse ponctuelle est:  $\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E + 4F_1 + 7F_2$ . Seules les vibrations de symétrie  $A_1$  et  $F_2$  interviennent dans le calcul de la constante de force Ni-P.

Les trois bandes  $A_1$  sont généralement observées et repérées sans difficulté en raison de leur très fort degré de polarisation en Raman. Les constantes de force de symétrie  $A_1$  ont été calculées pour  $PA_3 = PF_3$  [4-6],  $PCl_3$  [7].

Les sept vibrations  $F_2$  sont les seules actives en IR. Elles comprennent deux vibrations P-A, deux déformations A-P-A, une déformation Ni-P-A, une extension Ni-P et une déformation P-Ni-P. Les fréquences des deux extensions P-A et des deux déformations A-P-A sont connues sans trop de difficulté car elles sont généralement voisines des fréquences observées dans le ligand libre. La fréquence de la déformation P-Ni-P est également facile à repérer, elle est toujours située entre 40 et 100  $cm^{-1}$ . Par contre les fréquences des vibrations Ni-P et Ni-P-A ne sont déterminées avec certitude dans aucun complexe  $Ni(PA_3)_4$ .

C'est dans le but de rencontrer des cas plus favorables pour la détermination des fréquences des vibrations de symétrie  $F_2$  que nous avons entrepris l'étude vibrationnelle de  $Ni(PMe_3)_4$  et de  $Ni(PH_3)_4$ . Comme la suite le montrera,  $Ni(PH_3)_4$  est le complexe le plus adéquat pour une telle étude; les attributions sont faites sans ambiguïté et les constantes de force peuvent être calculées.

## Partie expérimentale

$Ni[P(CH_3)_3]_4$  a été préparé par le procédé décrit par Tolman [1] à partir de nickel di-1,5-cyclooctadiène ( $Ni(Cod)_2$ ) et de triméthylphosphine. Ce produit est très facilement oxydable et l'absence d'oxyde de phosphine est contrôlée par RMN.

$Ni(PH_3)_4$  a été préparé [9] par action, à  $-40^\circ C$ , de  $PH_3$  liquide sur  $Ni(Cod)_2$ . C'est un solide jaune, soluble dans  $PH_3$  et instable au dessus de  $-30^\circ C$ .

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

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 225 permettant un balayage de  $5000$  à  $200\text{ cm}^{-1}$  et d'un interféromètre à transformée de Fourier, Beckman FS 720, de  $350$  à  $40\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de résonance protonique de  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  a été enregistré à  $25^\circ\text{C}$  sur un appareil Varian à  $60\text{ MHz}$ .

## I. $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$

### A. Spectres vibrationnels

L'étude spectroscopique de cette molécule a, jusqu'à maintenant, été limitée à l'observation par Klein [10] d'une bande en Raman située à  $196\text{ cm}^{-1}$  et attribuée à une vibration d'extension Ni-P. En considérant  $\text{CH}_3 = \text{Me}$  comme une masse ponctuelle, la molécule  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  est supposée appartenir au groupe de symétrie  $T_d$ . L'attribution des bandes observées (Tableau 1, Fig. 1, 2) a été faite d'après leurs activités prévues ( $A_1$ ,  $E$ ,  $F_2$  actives en Raman;  $F_2$  actives en IR), leur polarisation en Raman (bandes  $A_1$  polarisées) et les domaines attendus de fréquences [5,11]:  $650$  à  $750\text{ cm}^{-1}$  pour les extensions P-C,  $150$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  pour les extensions Ni-P, les déformations C-P-C et Ni-P-C,  $50$  à  $100\text{ cm}^{-1}$  pour les déformations P-Ni-P.

Les fréquences [11] de vibration de la triméthylphosphine nécessaires pour

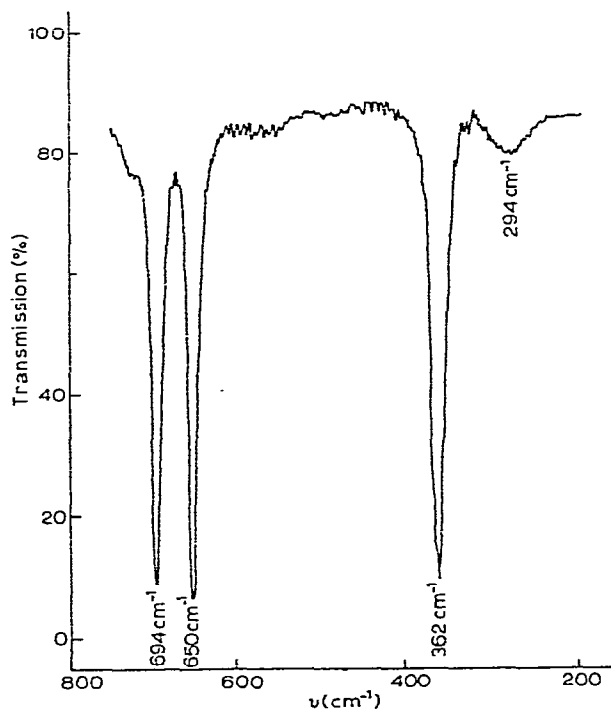


Fig. 1. Spectre IR, de  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  en solution dans le cyclohexane.

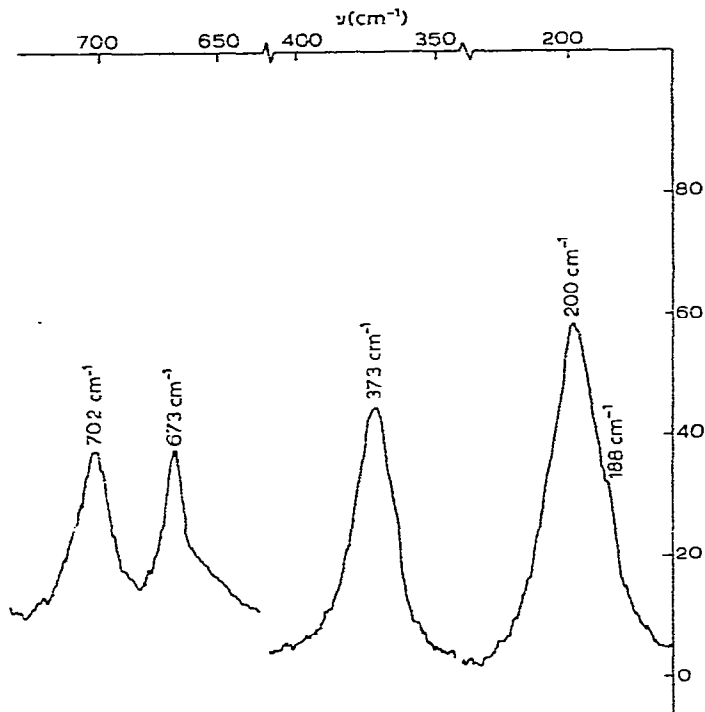


Fig. 2. Spectre Raman de  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  en solution dans THF.

les attributions sont les suivantes: pour les extensions P—C ( $\nu A_1$   $653 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu E$   $708 \text{ cm}^{-1}$ ) et pour les déformations C—P—C ( $\nu A_1$   $305 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu E$   $263 \text{ cm}^{-1}$ ).

*Extensions P—C.* Quatre bandes ( $A_1 + E + 2F_2$ ) sont attendues en Raman ainsi

TABLEAU 1

FREQUENCES IR ET RAMAN EN  $\text{cm}^{-1}$  DE  $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$  DANS LE DOMAINE DES BASSES ET DES MOYENNES FREQUENCES

Attributions		IR	Raman
P—C	$F_2(E)$	694 F <sup>b</sup>	700m, D <sup>c</sup>
	$E(E)$		
	$A_1(A_1)$	650 F <sup>b</sup>	673m, P <sup>c</sup> 656f, D <sup>c</sup>
$F_2(A_1)$			
C—P—C	$A_1(A_1)$	362 F <sup>b</sup>	373f, P <sup>c</sup>
	$F_2(A_1)$		
C—P—C	$F_2(E)$	294 f <sup>d</sup>	
	$E(E)$		
Ni—P	$A_1$		200F, P <sup>c</sup>
Ni—P—C	$F_2(E)$ ou $E(E)$		188m, D <sup>c</sup>
P—Ni—P	$F_2$ ou $E$		70f, D

<sup>a</sup> P—C  $F_2(E)$  désigne une vibration d'extension P—C de symétrie locale  $E$  et de symétrie moléculaire  $F_2$ .

<sup>b</sup> En solution dans le cyclohexane. <sup>c</sup> En solution dans le THF. <sup>d</sup> En solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ , F, forte; m, moyen ne; f, faible; P, polarisée; D, dépolarisée.

que deux bandes ( $2F_2$ ) en IR, ces deux dernières coïncidant avec deux bandes Raman. L'attribution des deux bandes observées en IR et des trois bandes Raman ne pose pas de problème. D'après les attributions déjà faites pour les complexes de la triméthylphosphine [5], on attend les vibrations d'extension P—C de symétrie locale  $E$  à des fréquences supérieures à celles des vibrations de la symétrie locale  $A_1$ . La bande 694/700  $\text{cm}^{-1}$  est donc d'espèce  $F_2(E)$  et la bande 650/656  $\text{cm}^{-1}$  d'espèce  $F_2(A_1)$  (pour la notation voir la légende du Tableau 1). La bande Raman située à 673  $\text{cm}^{-1}$  et fortement polarisée est attribuée à la vibration  $A_1(A_1)$ .

*Déformations C—P—C.* Comme pour les extensions P—C, on attend quatre bandes Raman ( $A_1 + E + 2F_2$ ) et deux bandes IR ( $2F_2$ ). La bande ( $A_1(A_1)$ ) est facilement détectée par sa polarisation, elle est située à 373  $\text{cm}^{-1}$ . Des deux bandes IR ( $F_2$ ), celle de plus haute fréquence, 362  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée [5] à la vibration  $F_2(A_1)$ , l'autre 294  $\text{cm}^{-1}$ , à la vibration  $F_2(E)$ .

*Extension Ni—P et déformation Ni—P—C.* Dans ce domaine quatre bandes ( $2F_2 + A_1 + E$ ) sont attendues. En Raman la bande polarisée située à 200  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'extension Ni—P ( $A_1$ ). En IR aucune bande voisine de celle-ci n'est observée, ni sur le spectre enregistré sur le produit en solution ni sur le produit en suspension dans le nujol. La bande Raman située à 188  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à une vibration de déformation Ni—P—C par analogie avec la bande homologue de  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$  située à 168  $\text{cm}^{-1}$ . La bande correspondant à la vibration d'extension Ni—P de symétrie  $F_2$  est soit d'intensité nulle, soit confondue avec la bande de vibration C—P—C  $F_2(E)$  située à 294  $\text{cm}^{-1}$ .

*Déformation P—Ni—P.* On observe en Raman une bande faible, dépolarisée située à 70  $\text{cm}^{-1}$ ; cette bande est attribuée à l'une des vibrations de déformation P—Ni—P ( $E$  ou  $F_2$ ).

En conclusion, il a été possible d'observer les trois bandes  $A_1$  attendues et quatre des sept bandes  $F_2$  actives en IR: les deux extensions P—C et les deux déformations C—P—C. Les bandes des vibrations Ni—P—C et P—Ni—P ont été observées en Raman; les fréquences obtenues sont égales aux fréquences de symétrie  $F_2$  ou voisines. La bande d'extension Ni—P ( $F_2$ ) n'a pas été observée de façon distincte, elle est supposée confondue avec la bande C—P—C ( $E$ ). Cette indétermination empêche d'entreprendre le calcul des constantes de force de cette molécule.

### B. Spectre $^1\text{H}$ RMN

Klein [10] a enregistré le spectre RMN de  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ ; cependant il n'a mentionné qu'un signal ( $\tau$  8.9 ppm), pour le spectre protonique de ce composé dissous dans l'hexaméthylidisiloxane, dont la largeur de 4 Hz ne varie pas de  $-50$  à  $+50^\circ\text{C}$ .

Le spectre du complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  dissous dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  se présente sous forme d'un signal mal résolu, situé à  $\tau$  8.82 ppm par rapport au TMS. Lorsque le spectre est enregistré sur une échelle plus étalée, sa complexité apparaît et peut être ramenée sensiblement à celle d'un triplet symétrique (Fig. 3). Le déplacement vers les champs faibles du signal des protons du complexe par rapport au signal des protons du ligand libre  $\text{PMe}_3$  ( $\tau$ , 9.18 ppm dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) s'explique par le déblindage des protons par suite de la coordination. Le déplacement vers les champs faibles du signal du  $^{31}\text{P}$  du complexe  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  par rapport à celui de la

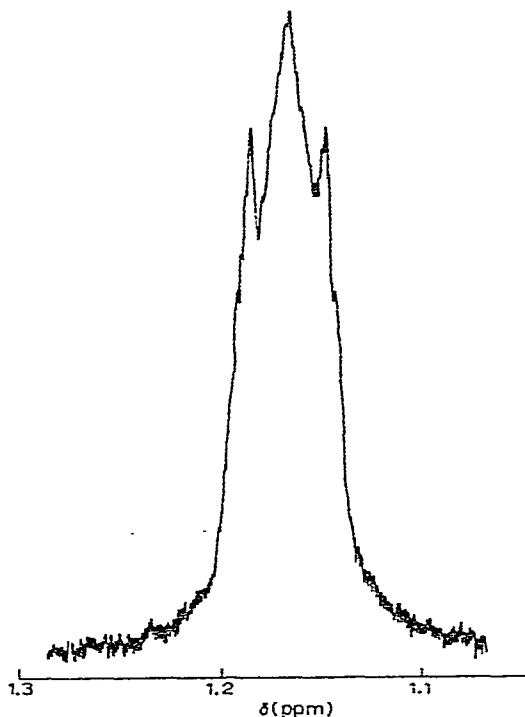


Fig. 3. Spectre RMN de  $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$  en solution dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

triméthylphosphine libre a été également observé [10]. S'il n'y avait pas de couplage entre les atomes de phosphore, le spectre  $^1\text{H}$  RMN serait constitué d'un seul doublet. Le fait que le spectre soit plus complexe indique l'existence d'un couplage entre les atomes de phosphore. Celui-ci pourrait être dû à l'existence d'un certain caractère  $\pi$  de la liaison Ni—P.

## II. $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$

### A. Etude spectroscopique

Le spectre Raman de  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  en solution dans  $\text{PH}_3$  à  $-80^\circ\text{C}$  montre [9], en plus des bandes du solvant, trois bandes polarisées; ceci confirme la structure tétraédrique de cette molécule.

Le spectre IR du produit en suspension dans le nujol a été enregistré à  $-180^\circ\text{C}$  dans la région de  $500$  à  $200\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4). Les fréquences observées, d'une part en diffusion Raman sur le solide et sur la solution dans  $\text{PH}_3$  et d'autre part en absorption infrarouge sur le solide en dispersion dans le nujol, sont données dans le Tableau 2, de même que celles [12,13] de  $\text{PH}_3$  libre. Les attributions sont facilitées par le fait que les vibrations du ligand  $\text{PH}_3$  sont situées vers  $2300\text{ cm}^{-1}$  pour les extensions P—H et vers  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  pour les déformations H—P—H, donc nettement supérieures aux vibrations d'extension Ni—P et de déformation Ni—P—H. Les trois bandes Raman polarisées observées sur la solution de  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  dans  $\text{PH}_3$  et situées à  $2299$ ,  $1057$  et  $296\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de symétrie  $A_1$  et respectivement à l'extension P—H, à la déformation H—P—H et à l'extension Ni—P. Dans la région  $2300\text{ cm}^{-1}$ , nous observons une très faible

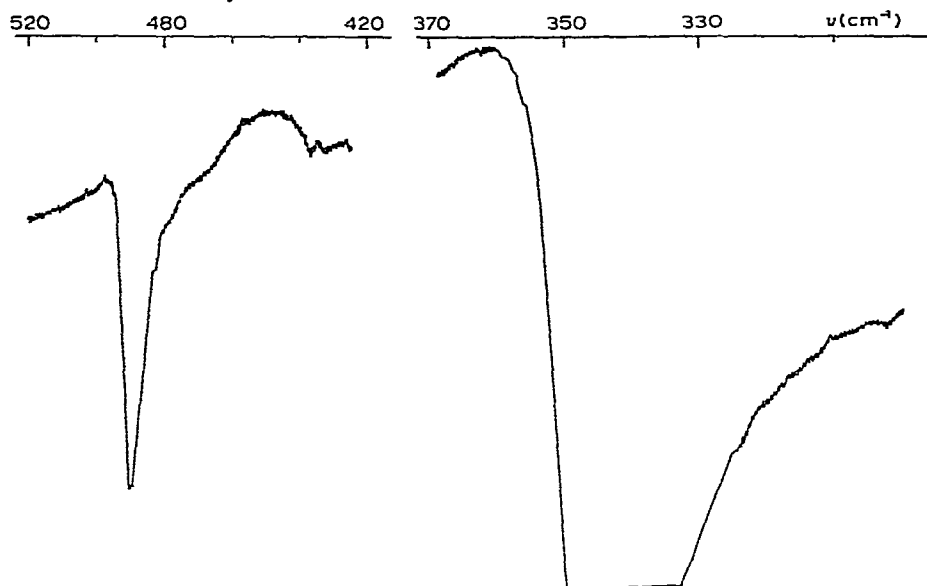


Fig. 4. Spectre IR dans la région des moyennes fréquences, de  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  solide à  $-180^\circ\text{C}$  en suspension dans le nujol.

diminution des fréquences de vibration d'extension P-H du ligand  $\text{PH}_3$  au complexe  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$ ; les fréquences sont très proches et il n'est pas possible de différencier les diverses vibrations. Dans la région  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ , les fréquences observées confirment les résultats déjà obtenus avec d'autres ligands

TABLEAU 2

FREQUENCES DE VIBRATION EN  $\text{cm}^{-1}$  DE  $\text{PH}_3$  ET DE  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$

	Attributions	Raman liquide à $-80^\circ\text{C}$	IR gazeux
$\text{PH}_3$	P-H $A_1$	2304	2323
$\text{PH}_3$	P-H $E$	2304	2328
$\text{PH}_3$	H-P-H $A_1$	978	992
$\text{PH}_3$	H-P-H $E$	1103	1112

	Attributions	Raman produit solide à $-180^\circ\text{C}$	Raman produit en solution dans $\text{PH}_3$ à $-45^\circ\text{C}$	IR suspension dans le nujol à $-180^\circ\text{C}$
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	P-H $A_1(A_1)$	2288TF	2299TF, P	
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	P-H $F_2(E), E(E)$	2276F	2282f, D	
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	H-P-H $F_2(E), E(E)$	1115m		
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	H-P-H $A_1(A_1)$	1055m	1057F, P	
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	H-P-H $F_2(A_1)$	1012F	1010F	
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	H-P-H	991m		
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	Ni-P-H $F_2$			490f
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	Ni-P $E_2$			343F
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	Ni-P $A_1$	300TF	296TF, P	
$\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$	P-Ni-P $F_2, E$		95f, D	

[5]: augmentation des fréquences des vibrations de symétrie locale  $A_1$  et peu de changement pour les vibrations de symétrie locale  $E$ . Dans la région des moyennes fréquences les vibrations d'extension Ni—P sont attribuées sans ambiguïté. La bande intense en infrarouge située à  $343\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'extension Ni—P de symétrie  $F_2$  et la bande de faible intensité située à  $490\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de balancement Ni—P—H de symétrie  $F_2$ . La bande Raman située à  $95\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux déformations P—Ni—P de symétrie  $F_2$  et  $E$ .

Cette molécule  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  est, à notre connaissance, le premier complexe de symétrie tétraédrique de type  $\text{M}(\text{PA}_3)_4$  pour lequel la fréquence de la vibration M—P de symétrie  $F_2$  est déterminée sans équivoque. Ceci a permis d'entreprendre, pour les symétries  $A_1$  et  $F_2$ , un calcul de constantes de force.

### B. Calcul des constantes de force

Les constantes de force de  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  sont calculées suivant la méthode de Wilson [14], en utilisant un champ de force de valence et en tenant compte de tous les vibrateurs. Le calcul porte sur les symétries  $A_1$  et  $F_2$  et a pour but essentiel la détermination de la constante de force de la liaison Ni—P.

La résolution de l'équation matricielle  $GFL = L\Lambda$ , en utilisant les fréquences expérimentales, permet de déterminer pour chaque symétrie la matrice diagonale des constantes de force. La méthode de calcul développée par Hüttner [15] permet d'étudier rapidement l'influence des différents termes  $F_{ij}$  sur les termes diagonaux  $F_{ii}$ . Dans le calcul, une matrice  $F_0$  est introduite et elle vérifie l'équation  $GF_0L_0 = L_0\Lambda_0$  avec  $\Delta\Lambda = \Lambda - \Lambda_0$ .  $L_0$  désignant la matrice des vecteurs propres de  $GF_0$  et  $L'_0$  la matrice transposée de  $L_0$ , on montre facilement que  $F = F_0 + \Delta F$  est solution de  $GFL = L\Lambda$  avec  $\Delta F = (L'_0G^{-1})'\Delta\Lambda(L'_0G^{-1})$ .

*Unités et paramètres géométriques.* Les calculs sont faits en utilisant pour les liaisons [16–18] les longueurs suivantes: P—H 1.42 Å (longueur de la liaison P—H dans  $\text{PH}_3$ ) et Ni—P 2.25 Å. L'angle H—P—H est pris égal à sa valeur dans la phosphine libre H—P—H  $93.5^\circ$ . Il a été vérifié dans ce travail que la constante de force de la liaison Ni—P ne varie pas lorsque l'angle H—P—H varie jusqu'à  $100^\circ$ . Les constantes de force des liaisons sont exprimées en  $\text{mdyn}/\text{Å}$ , les

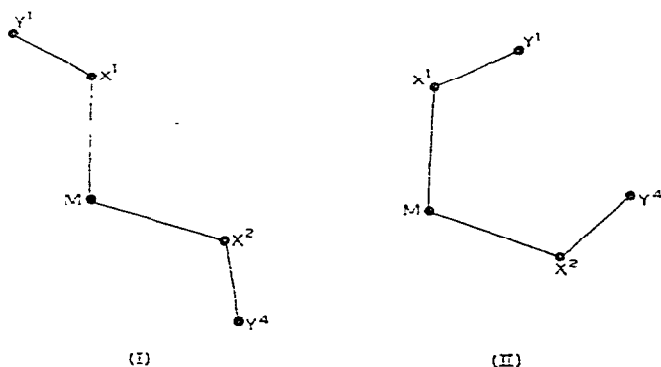


Fig. 5. Schéma permettant de distinguer les deux structures.



TABLEAU 3

CONSTANTES DE FORCE DE SYMETRIE  $A_1$  DE  $Ni(PH_3)_4$ .  
 $[F_{ij} (i \neq j) = 0]$  (Unités pour les constantes de force: voir texte)

Vibrateur	Fréquence ( $cm^{-1}$ )	Coordonnée interne	Constante de force diagonale	Localisation de l'énergie potentielle <sup>a</sup>
P—H	2299	$\nu$	3.05	0.996
H—P—H	1057	$\gamma$	0.433	0.998
Ni—P	296	$r$	1.76	0.995

<sup>a</sup> Eléments  $L_{tk}^2 F_{tt'} / \lambda_k$  (voir texte).

constantes de force de déformation des angles en  $mdyn \text{ \AA} / rad^2$  et les constantes de force d'interaction entre un angle et une liaison en  $mdyn / rad$ .

Les éléments  $G_{tt'}$  de la molécule  $M(XY_3)_4$  sont ceux publiés précédemment [5] \*. Pour cette molécule il existe deux structures I et II (voir Fig. 5) appartenant au groupe de symétrie  $T_d$  et se déduisant l'une de l'autre par une rotation de  $\pi/3$  des groupes  $XY_3$  autour des axes M—X. Certains éléments  $G_{tt'}$  changent de signe avec les deux possibilités de structure, entraînant un changement de signe des éléments  $F_{tt'}$  correspondants. Nous prenons les éléments  $G_{tt'}$  correspondant à la structure 1. Enfin les fréquences utilisées sont celles indiquées dans chaque symétrie. L'indétermination signalée sur les fréquences d'extension P—H ne modifie pas la constante de force Ni—P.

#### Symétrie $A_1$

(a) *Matrice F diagonale.* Les fréquences utilisées, la matrice diagonale des constantes de force et la localisation \*\* de l'énergie potentielle [19] sont données dans le Tableau 3.

(b) *Variation de  $F_{rr}^{A_1}$  en fonction des termes  $F_{ij} (i \neq j)$ .* L'introduction des trois constantes d'interaction  $F_{\nu\gamma}$ ,  $F_{\nu r}$  et  $F_{r\gamma}$  a été testée séparément par la modification que chacune de ces constantes apporte sur la constante de force de la liaison Ni—P soit  $F_{rr}$ .

(1) Les constantes d'interaction  $F_{\nu\gamma}$  et  $F_{\nu r}$  ont une influence négligeable sur la constante de force de la liaison Ni—P.

(2) La variation de  $F_{rr}$  en fonction de  $F_{r\gamma}$  est représentée sur la Fig. 6. La valeur 1.76  $mdyn/\text{\AA}$  correspond à la valeur minimale de  $F_{rr}^{A_1}$ . La localisation de l'énergie potentielle ne varie pas beaucoup de la matrice  $F$  diagonale à une matrice  $F$  renfermant un terme  $F_{r\gamma}$  non nul. Dans la symétrie  $A_1$  les trois vibrations sont à peu près pures.

#### Symétrie $F_2$

(a) *Matrice F diagonale.* Les termes diagonaux de la matrice  $F$  et la localisation de l'énergie potentielle sont donnés dans le Tableau 4. La constante de force de la liaison Ni—P est égale à 1.33  $mdyn/\text{\AA}$ .

$$* G_{r\gamma}^{F_2} = \sqrt{3} \omega \mu_p \sin \theta \sqrt{\frac{1 + 15 \cos^2 \theta}{1 + 3 \cos^2 \theta}}$$

\*\* Pour une vibration  $k$ , les éléments de la matrice  $\frac{L_{tk}^2 F_{tt'}}{\lambda_k}$  donnent la répartition de l'énergie potentielle entre les différentes coordonnées symétriques  $t$ ; dans les Tableaux 3 et 4 sont donnés les éléments diagonaux de cette matrice.

TABLEAU 4

CONSTANTES DE FORCE DE SYMETRIE  $F_2$  DE  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$   
 $[F_{ij} (i \neq j) = 0]$  (Unités pour les constantes de force: voir texte)

Vibrateur	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordonnée interne	Constante de force diagonale	Localisation de l'énergie potentielle <sup>a</sup>
P—H	2288	$\nu_{A_1}$	3.00	0.999
P—H	2276	$\nu_E$	2.95	0.999
H—P—H	1115	$\alpha$	0.641	0.926
H—P—H	1012	$\gamma$	0.396	0.995
Ni—P—H	490	$\beta$	0.350	0.900
Ni—P	343	$r$	1.33	0.946
P—Ni—P	95	$d$	0.26	0.964

<sup>a</sup> Eléments  $\frac{L_{ik}^2 F_{ll'}}{\lambda_k}$  (voir texte).

(b) Variation de  $F_{rr}^{F_2}$  en fonction des termes  $F_{ij}$  ( $i \neq j$ ).

(1) Pour la symétrie  $F_2$ , l'équation séculaire est du 7ème degré et l'étude de l'influence des termes  $F_{ij}$  sur  $F_{rr}^{F_2}$  est plus délicate que dans le cas de la symétrie  $A_1$ . C'est encore le terme  $F_{r\gamma}$  qui a une influence prédominante. La variation de  $F_{rr}^{F_2}$  en fonction de  $F_{r\gamma}^2$  est tracée sur la Fig. 6. Comme dans la symétrie  $A_1$ , l'introduction de  $F_{r\gamma}$  augmente la valeur de  $F_{rr}^{F_2}$ .

(2) Il faut signaler l'influence non négligeable du terme  $F_{rd}^{F_2}$  sur  $F_{rr}^{F_2}$ . Une valeur négative de  $F_{rd}$  diminue la constante de force  $F_{rr}^{F_2}$  ( $F_{rd} = -0.14$ ;  $F_{rr} = 1.22$ ) et une valeur positive augmente  $F_{rr}^{F_2}$  ( $F_{rd} = 0.09$ ;  $F_{rr} = 1.47$ ). Les autres termes  $F_{ij}$  ( $i \neq j$ ) sont pratiquement sans influence sur  $F_{rr}^{F_2}$ .

### C. Constante de force principale et d'interaction de la liaison Ni—P de $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$

La constante de force principale  $F^1$  de la liaison Ni—P et la constante d'interaction  $F^2$  entre deux liaisons Ni—P sont obtenues à partir des constantes de

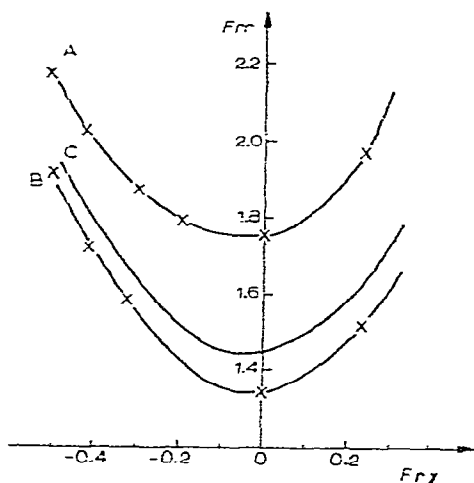


Fig. 6. Variation des constantes de force Ni—P en fonction de  $F_{r\gamma}$ . A, constante de force de symétrie  $A_1$ , B, constante de force de symétrie  $F_2$ , C, constante de force principale.

force de symétrie  $A_1$  et  $F_2$  d'après les relations:  $F^{A_1} = F^1 + 3F^2$  et  $F^{F_2} = F^1 - F^2$ . En utilisant les matrices diagonales des constantes de force nous obtenons les valeurs suivantes:  $F^1 = 1.44$  mdyn/Å et  $F^2 = 0.107$  mdyn/Å.

L'introduction du terme  $F_{r\gamma}$ , entre l'extension ( $r$ ) Ni—P et la déformation symétrique ( $\gamma$ ) du groupe  $\text{PH}_3$ , dans la matrice des constantes de force entraîne une augmentation des constantes de force  $A_1$  et  $F_2$  de la liaison Ni—P. Nous supposons en première approximation que le terme  $F_{r\gamma}$  a la même valeur pour les deux symétries  $A_1$  et  $F_2$ , ceci revient à tenir compte essentiellement de l'interaction entre l'extension d'une liaison Ni—P et la déformation symétrique du groupe  $\text{PH}_3$  correspondant, donc à négliger l'interaction entre une liaison Ni—P et un autre groupe  $\text{PH}_3$ . Dans cette hypothèse vraisemblable, la constante de force principale  $F^1$  augmente et la constante de force d'interaction  $F^2$  diminue légèrement avec  $F_{r\gamma}$ , la variation de  $F^1$  est représentée sur la Fig. 6. Dans l'intervalle des valeurs  $-0.30$  à  $+0.25$  pour  $F_{r\gamma}$ ,  $F^1_r = 1.55 \pm 0.10$  mdyn/Å.

La constante d'interaction entre deux liaisons Ni—P est  $F^2 = 0.09 \pm 0.02$  mdyn/Å; cette valeur est proche de celle obtenue [21,22] pour la constante d'interaction entre deux liaisons Ni—C dans  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Les constantes de force des dérivés  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$  ( $\text{L} = \text{PF}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PMe}_3, \text{PH}_3$ ) ont été déterminées précédemment [5,20]. Il est généralement nécessaire d'introduire un terme négatif  $F_{r\gamma}$  dans la matrice des constantes de force de symétrie  $A_1$ . Ce terme a été pris égal à  $-0.15$  mdyn/rad pour  $\text{L} = \text{PF}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PMe}_3$  et les valeurs  $F^1(\text{Ni—P})$  sont alors respectivement 1.92—1.67 et 1.24 mdyn/Å. La constante de force Ni—P de  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PH}_3$  correspondant à  $F_{r\gamma} = -0.15$  mdyn/rad est égale [20] à 1.32 mdyn/Å. Dans le cas de ce complexe il existe une matrice diagonale des constantes de force avec  $F^1(\text{Ni—P}) = 1.24$  mdyn/Å.

La variation de la constante de force principale Ni—P en fonction de  $F_{r\gamma}$  est semblable à celle observée pour  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$ . Quelle que soit la valeur de  $F_{r\gamma}$ , la différence de constante de force principale Ni—P entre  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  et  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PH}_3$  est constante et égale à 0.20 mdyn/Å. Dans le même intervalle que pour  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  ( $F_{r\gamma}$  variant de  $-0.30$  à 0.25 mdyn/rad) la constante de force principale de la liaison Ni—P dans  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PH}_3$  est  $F^1 = 1.35 \pm 0.10$  mdyn/Å. L'augmentation de 0.20 mdyn/Å de la constante de force de la liaison Ni—P de  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PH}_3$  à  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$  indique un renforcement certain, quoique faible, de la liaison nickel—phosphore.

## Bibliographie

- 1 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2956.
- 2 G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 5502.
- 3 J.A. Woodward et J.R. Hall, Spectrochim. Acta, 16 (1960) 654.
- 4 A. Loutellier et M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France, (1965) 3186.
- 5 A. Loutellier et M. Bigorgne, J. Chim. Phys., 67 (1970) 78, 99, 107.
- 6 H.G.M. Edwards et L.A. Woodward, Spectrochim. Acta A, 26 (1970) 897.
- 7 H.G.M. Edwards et L.A. Woodward, Spectrochim. Acta A, 26 (1970) 1077.
- 8 M. Bigorgne, C.R. Acad. Sci. Paris, 250 (1960) 3484.
- 9 M. Trabelsi, A. Loutellier et M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 40 (1972) C45.
- 10 H.F. Klein et H. Schmidbaur, Angew. Chem. Internat. Ed., 9 (1970) 903.
- 11 G. Bouquet et M. Bigorgne, Spectrochim. Acta A, 23 (1967) 1231.
- 12 M. Yost et Th.F. Andersen, J. Chem. Phys., 2 (1934) 624.
- 13 V.M. McConaghie et M.H. Nielsen, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1836.
- 14 E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius et P.C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw Hill, Inc., New York, 1955.