

Preliminary communication

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE AUX PROPRIETES MOLECULAIRES

XVII*. ETUDE STRUCTURALE DE DIPHOSPHENES PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE

D. GONBEAU, G. PFISTER-GUILLOUZO

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire ERA 895, Avenue Louis Sallenave, 64000 Pau (France)

J. ESCUDIE, C. COURET et J. SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA 829, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 18 janvier 1983)

Summary

The electronic characteristics of the stable phosphorus compounds having a P=P bond (bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)diphosphene and bis(tris(trimethylsilyl)methyl)diphosphene) have been determined by photoelectron spectroscopy.

Deux composés stables à liaison double entre atomes de phosphore viennent d'être récemment isolés: le bis(tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl)diphosphène (I) [1,2,3] et le bis[tris(triméthylsilyl)méthyl]diphosphène (II) [4,5]. Dans cette note, nous rapportons les caractéristiques électroniques de cette double liaison phosphore—phosphore déterminées par spectroscopie photoélectronique.

Les spectres photoélectroniques de ces deux diphosphènes sont présentés sur les Fig. 1 et 2. Dans les conditions opératoires utilisées 150°C et 200°C, 10⁻² mbar ces composés sont stables: nous avons en effet vérifié dans le cas du composé I que le spectre observé était différent de celui de la (tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl)-phosphine, composé dont la formation pouvait être envisagée lors d'une scission de la liaison P=P et réaction d'abstraction d'hydrogène à partir de la forme phosphorylidène (III) (P.I. observés: 7.90, 8.35, 9.45 et 10.10 eV).

Le composé II présente dans la région des basses énergies deux bandes caracté-

(suite sur la p. C20)

*Pour partie XVI voir réf. 12.

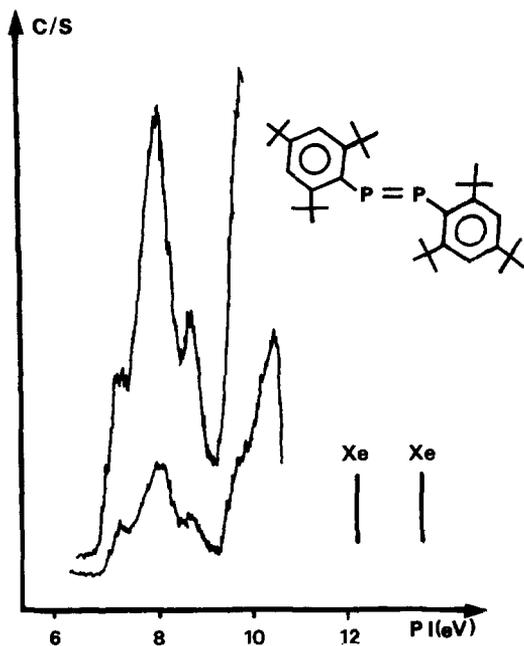


Fig. 1. Spectre photoélectronique du bis(tri-*t*-butyl-2,4,6 phényl)diphosphène.

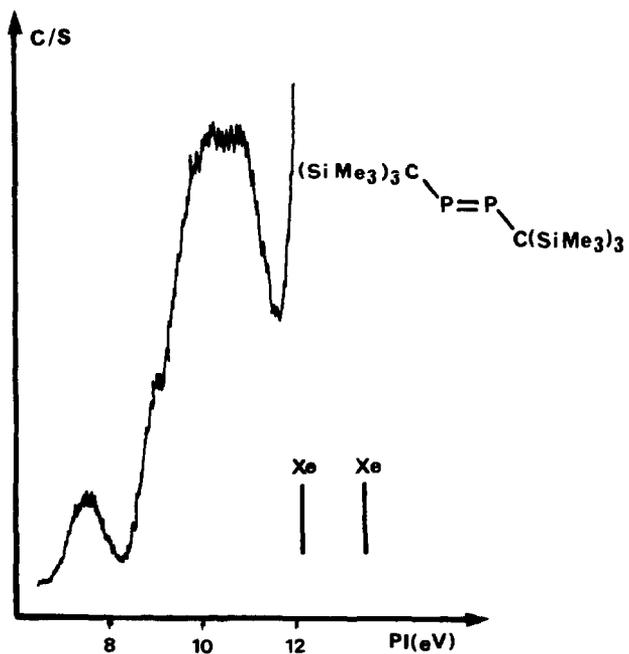


Fig. 2. Spectre photoélectronique du bis[tris(triméthylsilyl)méthyl]diphosphène.

TABLEAU 1

POTENTIELS D'IONISATION EXPERIMENTAUX ET CALCULES POUR LES DEUX DIPHOSPHENES

Composé I				Composé II		
P.I. expérimentaux	P.I. calculés		Nature	P.I. expérimentaux	P.I. calculés	Nature
	a	b				
7.27	9.10 ^d	9.29 ^d	n_{P}^+, b_2^-	7.55	9.57 ^d	$n_{\text{P}}^+, \sigma(\text{P}-\text{C})$
8.10	$\left\{ \begin{array}{l} 9.69 \\ 9.69^e \\ 9.87 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9.67 \\ 9.67 \\ 9.74 \end{array} \right.$	a_2^+	9	9.62	$\pi(\text{P}-\text{P})$
			a_2^-	10.15	11.28	$\sigma(\text{P}-\text{C}), \sigma(\text{Si}-\text{C}), \sigma(\text{Si}-\text{H})$
			b_2^+		11.44	" $\pi(\text{SiH}_3)$ "
8.75	10.63 ^d	10.55 ^d	n_{P}^+, b_2^-		11.47 ^d	$n_{\text{P}}^-, \sigma(\text{P}-\text{C}), \sigma(\text{Si}-\text{C}), \sigma(\text{Si}-\text{H})$
9.6	10.29	9.79	$\pi(\text{P}-\text{P})$		11.49	$\sigma(\text{P}-\text{C}), \sigma(\text{Si}-\text{H})$
~11	12.35	12.04	$\sigma(\text{P}-\text{C}), \sigma(\text{C}-\text{C})$	10.80	11.64	" $\pi(\text{SiH}_3)$ "
~12	12.36	12.08	$\sigma(\text{P}-\text{C}), \sigma(\text{C}-\text{C})$		11.95	$\sigma(\text{Si}-\text{H})$
	12.75	12.70	$\sigma(\text{C}-\text{H})$		11.97	$\sigma(\text{Si}-\text{H})$
	12.8	12.72	$\sigma(\text{C}-\text{H})$			

^a Paramètres géométriques optimisés pour le bis(phényl)diphosphène: $d(\text{P}-\text{P})$ 1.853 Å, $d(\text{P}-\text{C})$ 1.708 Å, angle CPP 106.4°.

^b Paramètres géométriques déterminés par rayons X [1]. ^c Paramètres géométriques optimisés pour le bis(trisilyl)méthyldiphosphène: $d(\text{P}-\text{P})$ 1.852 Å, $d(\text{P}-\text{C})$ 1.714 Å, angle CPP 110°. Les variations des paramètres géométriques optimisés entre II et I sont en accord avec celles observées expérimentalement [1,12]. ^d Effet de polarisation marqué pour ces ionisations (~2 eV). ^e Ces valeurs correspondent aux ionisations du benzène non substitué (9.24 eV).

ristiques du motif P=P respectivement à 7.55 et 9 eV. La première bande large structurée et de faible intensité correspond à l'éjection d'un électron localisé sur la combinaison n_p^+ des paires libres du phosphore alors que la seconde bande plus intense est associée à celle d'un électron π de la double liaison. Elle apparaît avant un massif large et intense recouvrant les ionisations mettant en jeu les électrons des liaisons Si-C, P-C, C-H et de la combinaison antisymétrique des paires libres du phosphore.

Le spectre du composé I présente une allure différente provenant des différents potentiels d'ionisation du motif tri-*t*-butylphényl. Compte tenu de l'encombrement stérique, l'orientation des noyaux phényle correspondant à la minimisation des contacts de Van der Waals est estimée aux environs de 90°. La bande intense à 8.10 eV provient ainsi des états ioniques générés par l'éjection d'un électron des deux orbitales de symétrie a_2 (combinaisons symétrique et antisymétrique) et de l'orbitale combinaison symétrique des orbitales de type b_2 . La destabilisation observée à 8.10 eV par rapport au tri-*t*-butylbenzène à 8.46 eV correspond bien au caractère électropositif du groupement phosphinidène. Les ionisations mettent en jeu les électrons des orbitales moléculaires provenant de l'interaction de la combinaison antisymétrique b_2 avec n_p^+ sont à l'origine des deux bandes de même intensité observées à 7.27 eV et 8.75 eV.

Le potentiel d'ionisation caractéristique de la liaison π est associé à la bande à 9.6 eV apparaissant avant le massif large et intense recouvrant les ionisations faisant intervenir les électrons des liaisons C-C et P-C.

L'ensemble de ces attributions est confirmé par des calculs MNDO [6] compte tenu de l'effet de polarisation que l'on sait important pour l'ionisation des paires libres et de la surestimation des énergies des orbitales moléculaires localisées sur le phosphore provenant de la non prise en considération des interactions entre les orbitales atomiques du phosphore 3s 3p avec les orbitales de coeur (1s, 2s, 2p) (Tableau 1).

Ces potentiels d'ionisation caractéristiques de la liaison P=P peuvent être comparés à ceux observés pour les dérivés azoïques [7-11]. La différence la plus marquante est la valeur énergétique plus faible du potentiel d'ionisation relatif à l'éjection d'un électron de la liaison π -P=P par rapport à celle observée pour la liaison N=N qui traduit bien la différence de stabilité entre ces deux dérivés.

Bibliographie

- 1 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu et T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4587.
- 2 B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.J. Thorne et H. Goldwhite, *Chem. Comm.*, (1982) 691.
- 3 G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Majid et J.P. Majoral, *Tetrahedron Lett.*, **23** (1982) 3567.
- 4 C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, *Tetrahedron Lett.*, **23** (1982) 4941.
- 5 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman et M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5820.
- 6 M.J.S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4899; **99** (1977) 4907.
- 7 E. Haselbach et E. Hellbronner, *Helv. Chim. Acta*, **53** (1970) 684.
- 8 K.N. Houk, Yan Min Chang et P. Engel, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1824.
- 9 H. Bock, K. Wittel, M. Veith et N. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 109.
- 10 R.J. Boyd, J.G. Bunzli et J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2398.
- 11 J. Kroner, W. Schneid, N. Wiberg, B. Wrackmeyer et G. Ziegler, *J. Chem. Soc.*, (1978) 1909.
- 12 J. Jaud, C. Couret et J. Escudié, *J. Organomet. Chem.*, à paraître.