

PREVISION DES EQUILIBRES DE REDISTRIBUTION SUR LE PHOSPHORE A L'AIDE D'UN SCHEMA DE DECOMPOSITION DES ENERGIES DE LIAISON

J.-C. ELKAIM et J. G. RIESS*

Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France

(Received in France 18 September 1980)

Résumé—La décomposition des énergies libres de redistribution en termes additifs associés à chacune des paires de substituants liés à l'atome de phosphore permet d'établir des relations linéaires entre ces énergies libres. La position de nombreux équilibres de redistribution peut ainsi être calculée à partir d'un nombre limité de mesures expérimentales. Cette méthode est appliquée aux échanges des substituants F, Cl, Br, NCS, OPh, NEt₂ et Me, sur

des centres "phosphore" ($\text{:P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$), phosphoryle ($\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$) et phosphonyles ($\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$).

Abstract—The application of a bond-energy decomposition scheme to redistribution free energies permits the establishment of linear relationships between these free energies. The position of numerous equilibria can in this way be predicted from a limited number of experimental measurements. Applications are given to the exchange of F, Cl, Br, NCS, OPh, NEt₂ and Me on phosphorus, phosphoryl and phosphonyl centres.

Les réactions de redistribution jouent un rôle fondamental dans la chimie du phosphore, et de nombreux exemples d'équilibres concernant l'échange de substituants très divers sur des atomes de phosphore tri-, tétra- ou pentacoordinés ont été étudiés quantitativement.¹ Ces résultats n'avaient cependant pas été reliés entre eux jusqu'ici, et l'on ne savait pas davantage prévoir la position de nouveaux équilibres.

Dans le cas des éléments du IV^{ème} groupe, la décomposition des enthalpies libres de redistribution en termes additifs empiriques associés aux interactions entre chaque paire de substituants liés à l'atome central nous avait permis de coordonner l'ensemble des résultats, et de proposer une méthode permettant la prévision quantitative de la position de nombreux équilibres à partir d'un nombre réduit de mesures expérimentales.²

En ce qui concerne les dérivés du bore, les données thermochimiques disponibles étaient suffisantes pour nous permettre d'attribuer en outre une valeur numérique aux paramètres d'interaction et de prédire les enthalpies de formation de nombreuses molécules basées sur un atome de bore di- ou tricoordiné.³

Nous présentons ici une méthode de prévision des constantes d'équilibre pour les redistributions sur le phosphore, basée sur le même principe. Elle sera appliquée à quelques exemples d'échanges de substituants communs (F, Cl, Br, NCS, OPh, N(Et)₂ et Me) sur les centres "phosphore" ($\text{:P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$) et phosphoryle ($\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$). On pouvait craindre que dans le cas du phosphore la présence du doublet libre ou de l'oxygène en position terminale, dont la sensibilité aux autres substituants du phosphore est connue, ne nuise à la fiabilité des prévisions; la bonne concordance des données expérimentales disponibles avec les valeurs calculées semble indiquer qu'il n'en est rien.

Relations lineaires entre enthalpies libres de redistribution
Analysons l'enthalpie des réactions de redistribution de deux substituants X et Y sur un atome de phosphore

(telles que 1 par exemple)



en termes d'énergies de liaison. Selon le postulat adopté par Fajans⁴ puis Pauling⁵ pour l'élaboration des premières tables d'énergies de liaison et pour leur utilisation, l'énergie d'une molécule peut, en très bonne approximation, être prise égale à une somme de termes constants correspondant à chacune des liaisons présentes. Ces termes seront caractéristiques de chaque type de liaison, indépendamment de leur environnement, et donc transférables d'une structure moléculaire à l'autre. Ce postulat permet effectivement d'évaluer les chaleurs de formation de nombreuses molécules à quelques kcal mol⁻¹ près, mais il devient insuffisant pour appréhender l'énergie d'une réaction de redistribution telle que (1). Une telle réaction devrait en effet être thermiquement neutre dans l'approximation de Fajans-Pauling, puisqu'elle n'entraîne pas de changement du nombre ni du caractère formel des liaisons. Les distributions moléculaires à l'équilibre devraient dans ce cas correspondre à une répartition des substituants au hasard. Or, l'expérience montre qu'elles s'écartent le plus souvent d'une telle distribution au hasard. Ces écarts reflètent donc directement la non-additivité des termes énergies de liaison de Fajans-Pauling.^{2,3,6}

La décomposition des énergies moléculaires a été améliorée par Zahn⁷ par l'introduction de paramètres supplémentaires destinés à prendre en compte des interactions entre paires de liaisons d'un atome donné, puis par de nombreux autres auteurs,⁸ conduisant à l'élaboration de schémas qui se sont révélés satisfaisants pour la prévision des chaleurs de réaction des composés organiques, mais qui n'ont guère été appliqués aux dérivés des autres éléments que le carbone en raison du nombre plus important de types de liaisons et donc de paramètres à prendre en compte et du nombre restreint de données thermochimiques disponibles.

L'application^{2,3} d'un tel schéma de décomposition des

énergies de liaison à un composé phosphoré typique PXYZ conduit à écrire son énergie d'atomisation sous la forme:

$$\Delta H_a^{\circ}(\text{PXYZ})_g = E(\text{P}-\text{X}) + E(\text{P}-\text{Y}) + E(\text{P}-\text{Z}) + p_{\text{XY}} + p_{\text{XZ}} + p_{\text{YZ}} \quad (2)$$

où les termes E sont des termes énergies de liaison analogues à ceux de Fajans ou Pauling, et les termes supplémentaires p (ou de second ordre) représentent des énergies d'interaction entre paires de substituants portés par le phosphore. Le bien fondé de l'emploi, comme mesure des énergies de liaison, d'enthalpies d'atomisation à 298 K, qui comprennent des contributions supplémentaires telles que l'énergie thermique de translation, rotation et vibration des molécules ainsi que leur énergie résiduelle au zéro absolu, au lieu d'enthalpies d'atomisation à 0 K, a été largement discuté, en particulier par Cottrell.⁸ Ses conclusions sont que l'emploi de ΔH_a à 298 K au lieu de 0 K n'a que peu de conséquences dans les applications courantes. Le postulat fondamental restant que tous ces termes sont additifs et transférables d'une structure moléculaire à l'autre.

L'enthalpie des réactions de redistribution qui, si elle n'est pas nulle, traduit la non-additivité des termes E , s'exprimera en fonction de termes p seulement. Pour (1) par exemple on aura:

$$\Delta H_{\text{redistr}}^{\circ} = p_{\text{XX}} + p_{\text{YY}} - 2p_{\text{XY}} \quad (3)$$

La mesure des constantes d'équilibres donne accès aux différences d'enthalpies libres entre les distributions observées et celles qui découlent d'une modèle stochastique.¹

$$\Delta G_{\text{dev}}^{\circ} = \Delta G_{\text{réel}}^{\circ} - \Delta G_{\text{stoch}}^{\circ} = \text{Rt} \log K_{\text{stoch}}/K_{\text{réel}} = \Delta H_{\text{redistr}}^{\circ} - \text{T}(\Delta S_{\text{réel}}^{\circ} - \Delta S_{\text{stoch}}^{\circ}) \quad (4)$$

Comme il est habituellement admis⁹ que $\Delta S_{\text{réel}}^{\circ} \approx \Delta S_{\text{stoch}}^{\circ}$, dans la mesure où les redistributions n'entraînent pas de modifications du nombre de moléc-

ules ni de leurs types structuraux, et que les ΔH diffèrent peu des ΔH° ,⁹ bien que les conditions d'études ne soient généralement pas les conditions standard, on pourra également exprimer les $\Delta G_{\text{dev}}^{\circ}$ en termes des paramètres p seulement:

$$\Delta G_{\text{dev}}^{\circ} \approx \Delta H_{\text{redistr}} = f(p_{\text{XX}}, p_{\text{XY}}, \dots) \quad (5)$$

L'ensemble des échanges de 3 substituants X, Y et Z sur un centre trifonctionnel $\text{MP} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ (où M est un doublet libre ou un atome d'oxygène) peut être décrit au moyen du diagramme de la Fig. 1. Sur ce diagramme, la transformation $\text{MPXZ}_2 \xrightarrow{(d)} \text{MPXYZ}$ par exemple correspond à l'équilibre:



obtenu en ajoutant formellement à la transformation d la transformation parallèle et de sens opposé située en bas et à gauche du diagramme (triangle de référence en traits forts). Les équilibres relatifs aux échanges X/Y, Y/Z et X/Z sont indexés respectivement de (1) à (5), de (a) à (e) et de (p) à (t). Le sens des flèches indique le signe des $\Delta G_{\text{dev}}^{\circ}$. Les 3 équilibres représentés par les côtés d'un même triangle élémentaire ne sont pas indépendants et la somme de leurs $\Delta G_{\text{dev}}^{\circ}$ est nulle. Par commodité, le $\Delta G_{\text{dev}}^{\circ}$ de l'équilibre 1 sera noté g_1 , celui de l'équilibre a par g_a , etc.

En appliquant les équations 2, 3 et 5 à l'ensemble des $\Delta G_{\text{dev}}^{\circ}$ du Fig. 1 on obtiendra des relations linéaires entre ces $\Delta G_{\text{dev}}^{\circ}$.^{2,3} On pourra en particulier les exprimer tous en fonction de trois d'entre eux seulement pour lesquels des données expérimentales fiables seraient disponibles. La littérature montre que de telles données sont le plus facilement accessibles dans la pratique pour les équilibres (1), (p) et (h) = (a) - (b). L'équilibre (h) correspond à $2\text{PY}_2\text{Z} \rightleftharpoons \text{PY}_3 + \text{PYZ}_2$, pour lequel on dispose souvent de données expérimentales, et qui peut s'exprimer comme une combinaison des équilibres (a) et (b) de la Fig. 1. L'expression de l'ensemble des autres $\Delta G_{\text{dev}}^{\circ}$ en fonc-

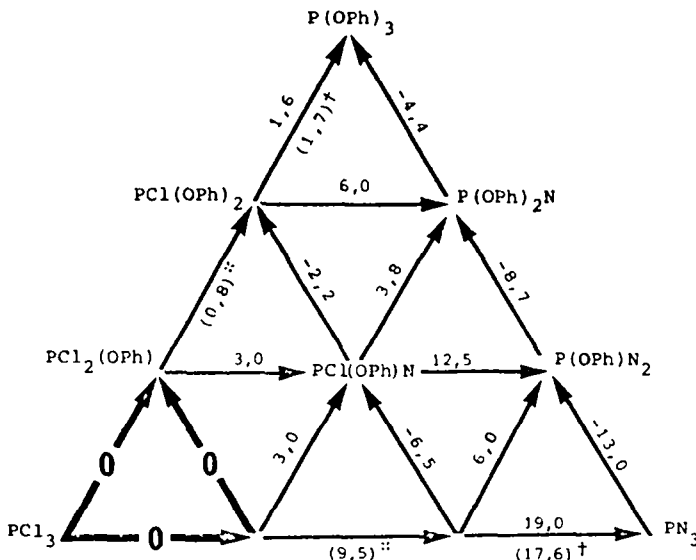


Fig. 1. Représentation des équilibres relatifs aux échanges de trois substituants X, Y et Z sur un atome de phosphore tricoordonné (M = doublet libre) ou tétracoordonné (M = oxygène, soufre, etc.).

tion de g_1 , g_p et g_h sera alors:

Echanges X/Y	Echanges Y/Z
$g_2 = 2g_1$	$g_a = g_1 - g_p + g_h$
$g_3 = 1/2(3g_1 + g_p - g_h)$	$g_b = g_1 - g_p$
$g_4 = 1/2(g_1 + g_p - g_h)$	$g_c = g_1 - g_p - g_h$
$g_5 = g_1 + g_p - g_h$	$g_d = 1/2(g_1 - g_p - g_h)$
	$g_e = 1/2(g_1 - g_p + g_h)$

Echanges X/Z

$$\begin{aligned} g_q &= 2g_p \\ g_r &= 1/2(g_1 + 3g_p - g_h) \\ g_s &= 1/2(g_1 + g_p - g_h) \\ g_t &= g_1 + g_p - g_h \end{aligned} \quad (7)$$

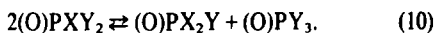
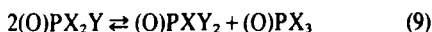
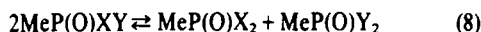
Il suffit donc de connaître les ΔG_{dev} de 3 équilibres indépendants pour pouvoir évaluer, dans l'approximation du schéma de décomposition 2, l'ensemble des ΔG_{dev} des réactions représentées sur la Fig. 1. Une seule donnée supplémentaire sera suffisante pour relier à cet ensemble les 14 équilibres nouveaux qui résultent de l'échange d'un nouveau substituant W avec X, Y ou Z.

Exemples d'application

Redistributions sur le phosphore tricoordiné: systèmes {Cl/Br/OPh-P} et {Cl/OPh/NET₂-P} (Fig. 2a) et (Fig. 2b). Les Figs. 2(a) et 2(b) rassemblent les prévisions faites à partir des trois mesures expérimentales¹ de g_1 , g_p et g_h et à l'aide des relations linéaires (7) pour (X, Y, Z) = (Cl, OPh, Br) et (Cl, OPh, NET₂) respectivement, et les comparent aux résultats expérimentaux. On ne possède dans chacun des cas que cinq données expérimentales (g_1 , g_2 , g_p , g_q et $g_h = g_a - g_b$) dont trois (g_1 , g_p , g_h) sont utilisées pour établir des prévisions; l'accord entre ΔG_{dev} calculés et expérimentaux pour les deux autres est satisfaisant.

Redistributions sur le phosphore tétracoordiné: systèmes {F/Cl/Br-(O)P} et {F/Cl/NCS-(O)P} (Fig. 2c) et (Fig. 2d). On disposait de données expérimentales parallèles sur les échanges F/Cl, Cl/Br et Cl/NCS, sur le centre (O)P, mais d'aucune donnée sur les échanges F/Br et F/NCS, ni en ce qui concerne les échanges de trois de ces substituants simultanément.

Considérons les trois équilibres suivants décrivant les échanges de deux substituants X et Y sur les centres MeP(O) et (O)P:



L'une des implications notables du schéma de décomposition utilisé est que les ΔG_{dev} de ces trois équilibres devaient avoir la même valeur puisqu'ils ont en effet la même expression en fonction des paramètres p:

$$\Delta G_{dev}(8) = \Delta G_{dev}(9) = \Delta G_{dev}(10) = 2p_{XY} - p_{XX} - p_{YY} \quad (11)$$

L'examen des données expérimentales disponibles montre que cette prévision est effectivement réalisée puisque leurs valeurs sont égales dans la limite des erreurs de mesure. Ainsi pour l'échange (Cl/F) on a:

$$\Delta G_{dev}(8) = -0.7 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^{11}$$

$$\Delta G_{dev}(9) \approx \Delta G_{dev}(10) = -0.6 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^{10}$$

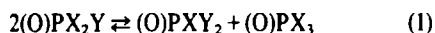
et pour (Cl/Br): $\Delta G_{dev}(8) = -0.10 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^{12}$

$$\Delta G_{dev}(9) \approx \Delta G_{dev}(10) = -0.10 \pm 0.08 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^1$$

Pour les échanges (F/Br) et (F/NCS), on ne dispose de valeurs expérimentales que pour les équilibres du type (8) ($\Delta G_{dev}(8) = -2.8 \pm 0.2$) et $-0.6 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivement.¹¹ On pourra donc, dans l'approximation du modèle proposé, admettre que dans ces deux cas également, les $\Delta G_{dev}(9)$ et $\Delta G_{dev}(10)$ sont égaux en première approximation à $\Delta G_{dev}(8)$, ce qui donne indirectement accès aux termes g_a et g_b , et permet d'établir les diagrammes complets 2(c) et 2(d). L'accord observé avec les valeurs expérimentales connues pour les équilibres (2) et (q) atteste de l'intérêt de la démarche suivie. Il reste cependant souhaitable, comme dans le cas précédent, de pouvoir confronter ces prévisions avec un plus grand nombre de données expérimentales.

Echanges méthyle/halogènes sur le phosphore tétracoordiné: systèmes {F/Cl/Me-(O)P} et {Cl/Br/Me-(O)P}

On ne dispose dans ces cas de données expérimentales que sur les deux équilibres indépendants (1) et (s), soit:



Pour (F/Cl) $g_1 = -0.8 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^{10}$
 $g_s = +0.10 \pm 0.05 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^{10}$

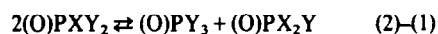
Pour (Cl/Br) $g_1 = -0.20 \pm 0.07 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^1$
 $g_s = +0.50 \pm 0.08 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ }^{10}$

Les liaisons P-C sont en effet très peu labiles et les échanges F/Me ou Cl/Me (dont l'étude nous aurait permis de faire des prévisions sur tous les échanges possibles de F/Cl/Me et Cl/Br/Me sur le centre (O)P) n'ont lieu qu'au dessus de 230°. Or, à cette température, la décomposition des molécules mises en jeu commence à interférer avec les mesures.

Il reste cependant possible d'exprimer les ΔG_{dev} d'une partie des équilibres de la Fig. 1 en fonction uniquement de g_1 et g_s :

$$\begin{aligned} g_2 &= 2g_1 & g_a &= 2(g_1)g_s & g_2 - g_1 &= g_1 \\ g_3 &= g_1 + g_s & g_e &= g_1 - g_s & g_3 - g_4 &= g_1 \\ g_4 &= g_s & g_t &= 2g_s & g_b - g_d &= g_1 - g_s \\ g_5 &= 2g_s & & & & \end{aligned}$$

Il est intéressant d'examiner également les équilibres $g_2 - g_1$, $g_3 - g_4$ et $g_b - g_d$, car ils ont plus souvent fait l'objet de mesures expérimentales, et permettent de tester la validité des prévisions:



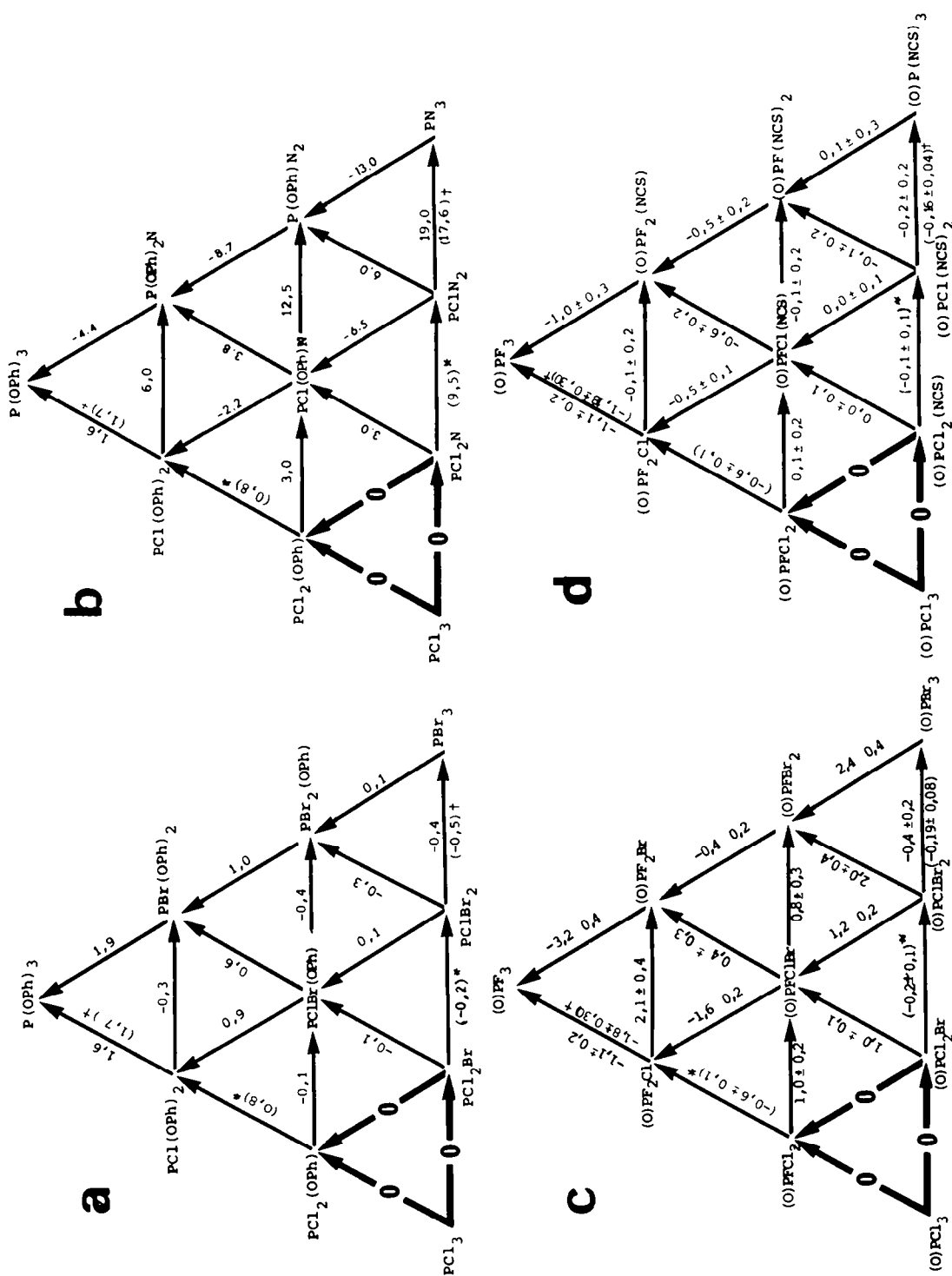
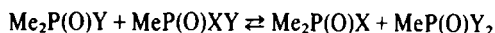
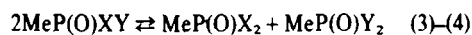


Fig. 2. Prédiction des ΔG_{sk} (kcal mol⁻¹) relatifs aux systèmes $\{Cl/OPh/Br-P-\}$ (Fig. 2a), $\{Cl/OPh/NEt_2-P-\}$ (Fig. 2b), $\{Cl/Br/OPh-P-\}$ (Fig. 2c) et $\{Cl/F/NCS-OP-\}$ (Fig. 2d). N représente le substituant NEt_2 . Les valeurs expérimentales connues sont entre parenthèses*; indique celles utilisées pour faire les prévisions. Les erreurs sur les prévisions n'ont pas été calculées aux lacunes les données expérimentales nulles en étaient accomodées.

Tableau 1. (a) Echanges des substituants Cl, Br, Me sur le centre (O)P\leftarrow. Les ΔG_{dev} , en kcal mol⁻¹, sont calculés à partir de $g_1 = -0.20 \pm 0.07^1$ et $g_2 = 0.50 \pm 0.08^{10}$ kcal mol⁻¹. (b) Echanges des substituants Cl, F, Me sur le centre (O)P\leftarrow. Les ΔG_{dev} , en kcal mol⁻¹, sont calculés à partir de $g_1 = -0.8 \pm 0.01^{10}$ et $g_2 = 0.10 \pm 0.05^{10}$ kcal mol⁻¹

Equilibre	$\Delta G_{dev}(calc)$	$\Delta G_{dev}(exp)$	Réf.	$\Delta G_{dev}(calc)$	$\Delta G_{dev}(exp)$	Réf.
(2)	$-0,4 \pm 0,2$	$-0,29 \pm 0,08$	1	$-1,6 \pm 0,2$	$-1,43 \pm 0,34$	10
(3)	$+0,3 \pm 0,2$			$-0,7 \pm 0,2$		
(4)	$+0,5 \pm 0,1$			$+0,1 \pm 0,1$		
(5)	$+1,0 \pm 0,2$			$+0,2 \pm 0,1$		
(a)	$-1,4 \pm 0,3$	$-1,27 \pm 0,25$	10	$-1,8 \pm 0,3$	$-1,24 \pm 0,30$	10
(e)	$-0,7 \pm 0,2$	$-0,65 \pm 0,11$	10	$-0,9 \pm 0,2$	$-0,92 \pm 0,21$	10
(t)	$+1,0 \pm 0,2$	$+0,94 \pm 0,17$	10	$+0,2 \pm 0,1$	$-0,39 \pm 0,09$	10
(3) - (4)	$-0,2 \pm 0,1$	$-0,22 \pm 0,07$	12	$-0,8 \pm 0,1$	$-1,39 \pm 0,31$	11
(b) - (d)	$-0,7 \pm 0,2$	$-0,20 \pm 0,07$	10	$-0,9 \pm 0,2$	$+0,65 \pm 0,12$	10
(2) - (1)	$-0,2 \pm 0,1$	$-0,09 \pm 0,04$	1	$-0,8 \pm 0,1$	$-0,60 \pm 0,10$	10



(b)-(d).

Les résultats de ces 20 prévisions sont rassemblés dans le Tableau 1(a) pour les substituants F/Cl/Me et le Tableau 1(b) pour les substituants Cl/Br/Me. Leur confrontation avec 14 résultats expérimentaux disponibles dans la littérature fait apparaître un excellent accord dans 80% des cas entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. Cet accord illustre la cohérence de la démarche utilisée et son intérêt pour la prévision quantitative des ΔG_{dev} relatifs à des équilibres de redistribution non encore étudiés ou difficiles à étudier quantitativement.

Il a été montré qu'en l'absence de contraintes particulières, d'ordre stérique par exemple, le passage du groupe méthyle à d'autres substituants représentatifs de groupes alkyles ou aryles (éthyle, benzyle et phényle) ne modifie pas les distributions moléculaires de manière significative. C'est le cas en particulier pour l'équilibre (s), qui sert de base aux prévisions précédentes.¹⁰ Il a été montré également que dans le cas des dérivés du phosphore tétracoordiné, les distributions moléculaires à l'équilibre dépendent peu de la nature de l'atome M.¹³ Aussi les résultats ci-dessus pourront-ils être étendus aux

échanges de substituants sur les centres thiophosphoryles, thiophosphonyles et à leurs analogues sélénisés.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. G. Riess, Redistribution reactions in chemistry. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **159**, 174 (1969).
- ²J.-C. Elkaïm, S. C. Pace et J. G. Riess, *J. Organometal. Chem.* **185**, 335 (1980).
- ³J.-C. Elkaïm, S. C. Pace et J. G. Riess, *J. Phys. Chem.* **84**, 354 (1980).
- ⁴K. Fajans, *Ber.* **53B**, 643 (1920).
- ⁵L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press (1939).
- ⁶H. A. Skinner, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **73**, 991 (1954).
- ⁷C. T. Zahn, *J. Chem. Phys.* **2**, 671 (1934).
- ⁸J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Academic Press, London (1970).
- ⁹Voir par exemple J. R. Van Wazer, Redistribution reactions in chemistry. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **159**, 2 (1969); K. Moedritzer, *Organometall. Chem. Rev.* **1**, 179 (1966); J. C. Lockhart, *Chem. Rev.* **65**, 131 (1965); A. G. Lee, *Organometall. Chem. Rev.* **A6**, 139 (1970).
- ¹⁰J. G. Riess, J.-C. Elkaïm et S. C. Pace, *Inorg. Chem.* **12**, 2874 (1973).
- ¹¹J. G. Riess et R. Bender, *Bull. Soc. Chim.* 3700 (1972).
- ¹²J. G. Riess, R. Bender et J.-C. Elkaïm, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **391**, 60 (1972).
- ¹³J. G. Riess, J.-C. Elkaïm et A. Thoumas, *Phosphorus* **3**, 103 (1973).