

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

STRUCTURES CRISTALLINES, ETUDES VIBRATIONNELLES ET PROPRIETES COMPLEXANTES DE DITHIOXODI- λ^5 -PHOSPHANES (DISULFURES DE DIPHOSPHINES) DIALCOYLAMINES ET PHENYLES

Danielle Troy Et^a; Jean-Pierre Legros^a

^a Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, Toulouse

To cite this Article Et, Danielle Troy and Legros, Jean-Pierre(1983) 'STRUCTURES CRISTALLINES, ETUDES VIBRATIONNELLES ET PROPRIETES COMPLEXANTES DE DITHIOXODI- λ^5 -PHOSPHANES (DISULFURES DE DIPHOSPHINES) DIALCOYLAMINES ET PHENYLES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 3, 377 – 380

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073270

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073270>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

STRUCTURES CRISTALLINES, ETUDES VIBRATIONNELLES ET PROPRIETES COMPLEXANTES DE DITHIOXODI- λ^5 - PHOSPHANES (DISULFURES DE DIPHOSPHINES) DIALCOYLAMINES ET PHENYLES

DANIELLE TROY et JEAN-PIERRE LEGROS

*Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS,
205, route de Narbonne, 31400 Toulouse.*

(Received September 24, 1982)

The alkylamino or phenyl-substituted dithioxodi- λ^5 -phosphanes occur in the centrosymmetric *trans* conformation in the solid state as well as in solution. Complexes were obtained with Cu(I), Pd(II) and Pt(II). The coordination takes place through the sulfur atoms and five-membered chelate rings are formed.

INTRODUCTION

L'intérêt des dithioxodi- λ^5 -phosphanes (plus couramment appelés disulfures de diphosphines) $RR'P(S)-P(S)R'R$ réside dans le caractère donneur de leurs atomes de soufre et dans la possibilité de rotation autour de la liaison P—P qui leur confère la faculté d'adapter leur géométrie aux exigences de la coordination. La quasi-totalité des travaux consacrés jusqu'ici à cette famille concerne les termes alcoylés et allylé $R_2P(S)-P(S)R_2$. Si leur structure moléculaire paraît bien établie par diffraction des rayons X* et analyse vibrationnelle,^{1,2} il n'en va pas de même de celle des complexes qu'ils forment avec différents métaux.²⁻⁵

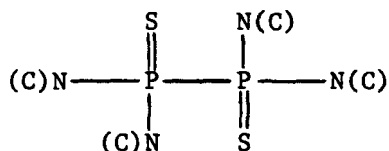
L'introduction de substituants aminés ou phénylés doit permettre d'influer sur la réactivité de ces molécules. Cette communication résume l'étude structurale par diffraction des rayons X et spectrographies IR et Raman des ligands $RR'P(S)-P(S)R'R$ L_I : $R = R' = NEt_2$, L_{II} : $R = NEt_2$, $R' = C_6H_{11}$, L_{III} : $R = NEt_2$, $R' = C_6H_5$, L_{IV} : $R = R' = C_6H_5$ et de leurs complexes: $(L)_2CuClO_4$ ($L = L_I, L_{II}$), $(L)PdCl_2$ ($L = L_I, L_{II}, L_{III}, L_{IV}$) et $(L)PtCl_2$ ($L = L_I, L_{II}, L_{III}$).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les dithioxodi- λ^5 -phosphanes L_I , L_{II} , L_{III} et L_{IV}

Ils sont obtenus par sulfuration directe des diphosphanes correspondants $RR'P-PR'R$.⁶ Comme leurs homologues alcoylés ils adoptent la conformation *trans*

*Pour une revue bibliographie détaillée voir réf. 7.



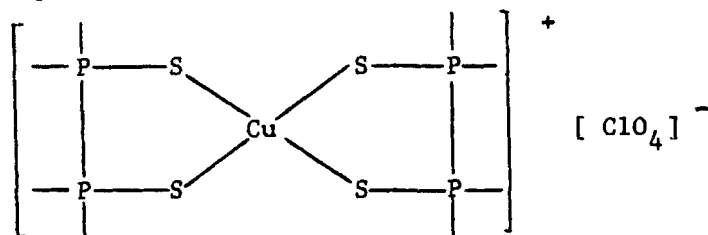
à l'état solide.⁷⁻¹⁰ Les fréquences des vibrations caractéristiques $\nu(\text{P}-\text{P})$, $\nu_s(\text{P}-\text{S})$ (actives en Raman) et $\nu_{as}(\text{P}-\text{S})$ (actives en IR) sont données ci-dessous:

	L_I	L_{II}	L_{III}	L_{IV}
$\nu_s(\text{P}-\text{S})$		640	660	649
$\nu_{as}(\text{P}-\text{S})$	590	600	618	639
$\nu(\text{P}-\text{P})$		547	535	538

La fréquence de la vibration $\nu(\text{P}-\text{P})$ est élevée en dépit de la longueur inhabituellement grande de la liaison $\text{P}-\text{P}$: 2,256 Å, contre 2,21 Å en moyenne pour les autres molécules diphosphorées.^{7,11} La liaison $\text{P}=\text{S}$ (1,953 Å en moyenne) est remarquablement constante d'un composé à l'autre. Les liaisons $\text{P}-\text{N}$ de L_I et L_{II}^* (1,659 Å en moyenne) sont partiellement doubles et l'environnement des atomes d'azote est plan, il en résulte qu'ils ne seront pas donneurs et que les ligands diéthylaminés se coordonneront par leurs atomes de soufre.

Les complexes cuivreux $(L)_2\text{CuClO}_4$ ($L = L_I, L_{II}$)

Ces composés ont été obtenus par addition du ligand au perchlorate cuivrique en milieu alcoolique.³ Ce sont des électrolytes 1/1 et l'ion libre ClO_4^- est mis en évidence par une bande d'absorption IR à 1090 cm^{-1} . La complexation entraîne un abaissement des fréquences des vibrations $\nu(\text{P}-\text{S})$; elle s'accompagne d'un changement de conformation du ligand qui se traduit par la présence simultanée dans les spectres IR et Raman des bandes $\nu(\text{P}-\text{P})$, $\nu_s(\text{P}-\text{S})$ et $\nu_{as}(\text{P}-\text{S})$. En l'absence d'une étude radiocristallographique, les données précédentes permettent de schématiser ainsi ces complexes:



en accord avec la structure proposée par Corfield¹² pour $[\text{S}_2\text{P}_2(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuClO}_4$.

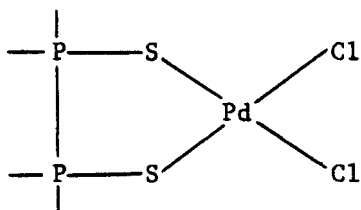
Les complexes $(L)\text{PdCl}_2$ ($L = L_I, L_{II}, L_{III}, L_{IV}$) et $(L)\text{PtCl}_2$ ($L = L_I, L_{II}, L_{III}$)

Il s'agit là des premiers complexes obtenus entre des dithioxodi- λ^5 -phosphanes et des sels de palladium ou de platine. Par action directe du ligand sur PdCl_2 ou PtCl_2 en

*Le ligand L_{III} n'a pas fait l'objet d'une étude radiocristallographique.

suspension dans le dichlorométhane on obtient une solution orange d'où le complexe est précipité par addition d'éther.

La structure cristalline du complexe $(L_{II})PdCl_2^{13}$ est constituée d'entités monomères que l'on peut représenter par le schéma suivant:



L'atome de palladium se trouve dans un environnement plan carré légèrement distordu; en accord avec cette géométrie, quatre bandes d'absorption IR sont observées entre 280 et 315 cm^{-1} et attribuées à deux vibrations $\nu(Pd-Cl)$ et deux vibrations $\nu(Pd-S)$. Le ligand L_{II} complexé adopte une conformation *gauche* caractérisée par un angle de torsion SPPS de 47° . La liaison P—P garde dans le complexe la même longueur ($2,252\text{ \AA}$) que dans le ligand libre ($2,254\text{ \AA}$). La coordination par les atomes de soufre se traduit par un allongement assez conséquent de la liaison P—S qui passe de $1,954$ à $2,008\text{ \AA}$. La conformation *gauche* du ligand L_{II} complexé implique l'activité IR des vibrations $\nu(P-P)$, $\nu_s(P-S)$ et $\nu_{as}(P-S)$. Les vibrations symétriques produisent des bandes d'absorption intenses: $\nu(P-P)$ à 542 cm^{-1} et $\nu_s(P-S)$ à 602 cm^{-1} , cette dernière a subi un abaissement de fréquence de 38 cm^{-1} . Une seule bande d'absorption de faible intensité, à 565 cm^{-1} , peut être attribuée à la vibration antisymétrique $\nu_{as}(P-S)$ qui se trouve alors déplacée de 35 cm^{-1} par rapport au ligand libre. Les autres bandes caractéristiques du ligand sont peu modifiées après complexation.

Les spectres IR des autres complexes $(L)PdCl_2$ ($L = L_I, L_{II}, L_{III}, L_{IV}$) et $(L)PtCl_2$ ($L = L_I, L_{II}, L_{III}$) sont tout à fait comparables à celui de $(L_{II})PdCl_2^{14}$, ce qui permet d'envisager pour tous ces complexes une structure analogue.

CONCLUSION

Les ligands étudiés présentent une affinité particulière pour les métaux "mous" au sens de Pearson, tels le palladium(II) et le platine(II), et à moindre titre le cuivre(I), alors que leurs homologues alcoylés montrent au contraire une affinité plus marquée pour des métaux plus "durs" tels le cobalt(II), le nickel(II) et le cadmium(II). Il apparaît donc la possibilité de moduler la basicité du soufre des dithioxodi- λ^5 -phosphanes par un choix judicieux des substituants sur les atomes de phosphore.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement le Dr. G. P. McQuillan (Université d'Aberdeen, G.B.) pour son aide dans le domaine de la spectrographie Raman et pour les fructueuses discussions résultant de cette collaboration.

REFERENCES

1. A. H. Cowley et W. D. White, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1431 (1966).
2. A. J. Blake, G. P. McQuillan et I. A. Oxton, *Spectrochim. Acta*, **36A**, 501 (1980) et références incluses.
3. D. W. Meek et P. Nicpon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4952 (1965).
4. F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter et Z. C. Mester, *Inorg. Chim. Acta*, **11**, 111 (1974) et **11**, 119 (1974).
5. G. P. McQuillan et I. A. Oxton, *J. Mol. Struct.*, **64**, 173 (1980) et références incluses.
6. W. Seidel et K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **325**, 113 (1963).
7. D. Troy, J. Galy et J. P. Legros, *Acta Cryst.*, **B36**, 398 (1980) et références incluses.
8. A. J. Blake, R. A. Howie et G. P. McQuillan, *Acta Cryst.*, **B37**, 966 (1981).
9. D. Troy, J. P. Legros et G. P. McQuillan, *Inorg. Chim. Acta*, **58**, 217 (1982).
10. A. J. Blake, G. P. McQuillan, I. A. Oxton et D. Troy, *J. Mol. Struct.*, **78**, 265 (1982).
11. D. Troy, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse (1981).
12. P. W. Corfield, communication personnelle reportée dans la référence: J. A. Tiethof, A. T. Hetey et D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **13**, 2505 (1974).
13. J. P. Legros et D. Troy, *Acta Cryst.*, soumis pour publication.
14. D. Troy, J. P. Legros et G. P. McQuillan, *Inorg. Chim. Acta*, soumis pour publication.