

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>

APPROCHE DES CONFORMATIONS DE DIPHOSPHANES DIALCOYLAMINES ET PHENYLES

D. Troy^a; J. P. Legros^a; G. Robinet^b

^a Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS associé à l'Université Paul, Toulouse, France ^b

Laboratoire des Interactions Moléculaires et des Réactivités Chimiques et Photochimiques, ERA 264,
Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Troy, D. , Legros, J. P. and Robinet, G.(1983) 'APPROCHE DES CONFORMATIONS DE DIPHOSPHANES DIALCOYLAMINES ET PHENYLES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 15: 3, 269 – 279

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073306

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073306>

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.

APPROCHE DES CONFORMATIONS DE DIPHOSPHANES DIALCOYLAMINES ET PHENYLES

D. TROY* et J.-P. LEGROS

*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS associé à l'Université Paul
Sabatier, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse (France)*

et

G. ROBINET

*Laboratoire des Interactions Moléculaires et des Réactivités Chimiques et
Photochimiques, ERA 264, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31077 Toulouse Cedex (France)*

(Received December 13, 1982)

Interpretation of the IR spectra of R_2P-PR_2 diphosphanes indicates a *trans* conformation for solid $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ and a *gauche* conformation for liquid $[(C_2H_5)_2N]_2P-P[N(C_2H_5)_2]_2$, while the coexistence of a *trans* conformer in the later case is not ruled out. The $RR'P-PR'R$ diphosphanes exist as *meso* and *dl* isomers. Conformational analysis of $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$ by CNDO/2 calculations shows the total energy to be minimum for the *meso-trans* and the *dl-trans* isomers. The IR spectra of the $RR'P-PR'R$ diphosphanes ($R = N(C_2H_5)_2$; $R' = C_2H_5, C_6H_{11}, C_6H_5$) are thus interpreted on the basis of a mixture of *meso-trans* and *dl-trans* isomers whose proportions are substituent dependent.

L'interprétation des spectres IR de diphosphanes R_2P-PR_2 met en évidence une conformation *trans* pour $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ solide et une conformation *gauche* pour $[(C_2H_5)_2N]_2P-P[N(C_2H_5)_2]_2$ liquide, mais la coexistence du conformère *trans* ne peut être exclue pour ce dernier composé. Les diphosphanes $RR'P-PR'R$ présentent une stéréoisomérisie optique. Une analyse conformationnelle de $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$ par un calcul CNDO/2 conduit à envisager un mélange d'isomères *meso-trans* et *dl-trans*. Les spectres IR des diphosphanes $RR'P-PR'R$ ($R = N(C_2H_5)_2$; $R' = C_2H_5, C_6H_{11}, C_6H_5$) peuvent alors s'interpréter sur la base d'un mélange d'isomères *meso-trans* et *dl-trans* dans des proportions variables en fonction de la nature des substituants.

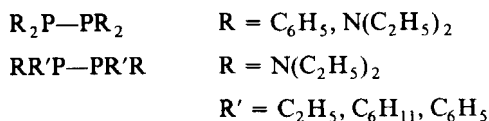
INTRODUCTION

Les diphosphanes tétrasubstitués de formule générale R_2P-PR_2 (où R représente un radical organique) sont caractérisés par une liaison directe entre les deux atomes de phosphore au degré d'oxydation III. Chacun de ces atomes se trouve au sein d'une pyramide trigonale dont l'apex est occupé par sa paire électronique libre. La possibilité de rotation autour de la liaison P—P confère à ces molécules la faculté d'adopter différentes conformations schématisées sur la Figure 1.

La répulsion entre paires électroniques non liées des atomes de phosphore, maximum pour la conformation *cis*, rend celle-ci improbable. De fait, toutes les études conformationnelles réalisées par des méthodes spectroscopiques¹⁻⁴ ou de diffraction⁵⁻⁸ ont révélé les seules conformations *gauche* et *trans*, dans des propor-

tions variables en fonction de l'état physique du diphosphane et de la nature des substituants R. Les résultats précédents concernent essentiellement des diphosphanes à substituants organiques saturés ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, CF_3, C_6H_{11}$).

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'influence de substituants phénylés et diéthylaminés sur la nature de la liaison P—P des diphosphanes suivants:



Une étude précédente a conduit à envisager une délocalisation électronique de type $p_\pi-d_\pi$ au sein de la liaison P—P des dérivés phénylés^{9,10}. Pour poursuivre cette étude, il nous a paru utile de rechercher des informations sur la conformation de ces diphosphanes au moyen de la spectrographie IR et de suivre l'évolution de la vibration d'extension $\nu(P-P)$ en fonction des substituants.

Dans les diphosphanes $RR'P-PR'R$, les atomes de phosphore, porteurs de substituants de nature différente, sont asymétriques, impliquant l'existence de stéréoisomères *méso* et *dl*. Ces composés étant liquides, il n'a pas été possible de séparer les différents isomères, ce qui accroît la complexité des spectres IR et rend leur interprétation difficile. Aussi des renseignements complémentaires sur les configurations et conformations privilégiées de ces diphosphanes ont été recherchés en appliquant la méthode de calcul semi-empirique CNDO/2 à une molécule modèle de formule $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$.

RESULTATS ET DISCUSSION

Etude Vibratoire

Etant donné la complexité des molécules étudiées, de nombreux modes normaux de vibration, avec de possibles recouvrements, sont attendus. Cependant, dans le

domaine des fréquences d'extension du squelette

$$\begin{array}{c} (N)C \quad C(N) \\ \diagdown \quad \diagup \\ P-P \\ \diagup \quad \diagdown \\ (N)C \quad C(N) \end{array}, \text{ entre } 450$$

et 750 cm^{-1} , les spectres IR sont relativement simples. La comparaison avec les spectres IR et Raman d'une série de phosphanes¹⁰⁻¹³ et de dithioxodi- λ^5 -phosphanes $R_2P(S)-P(S)R_2$ ¹⁴⁻¹⁷ ayant pour substituants des groupes $C_6H_5, C_2H_5, C_6H_{11}$ ou $N(C_2H_5)_2$, permet d'attribuer sans ambiguïté les bandes d'absorption dues aux vibreurs $\nu(P-C)$, $\nu(P-N)$ et $\nu(P-P)$, auxquels se limitera la discussion (Tableau I).

Les Diphosphanes R_2P-PR_2 ($R = C_6H_5, N(C_2H_5)_2$)

Au squelette du diphosphane

$$\begin{array}{c} (N)C \quad C(N) \\ \diagdown \quad \diagup \\ P-P \\ \diagup \quad \diagdown \\ (N)C \quad C(N) \end{array} \text{ correspondent 12 modes vibrationnels. Dans le cas d'une conformation } trans \text{ centrosymétrique (de symétrie } C_{2h}) \text{ seuls les 6 modes antisymétriques sont actifs en IR, alors que pour une}$$

TABLEAU I

Fréquences IR (cm^{-1}) des vibrations d'extension du squelette des diphosphanes
 $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ et $\text{RR}'\text{P}-\text{PR}'\text{R}$

Attributions	$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$
$\nu(\text{P}-\text{C})$	$\left\{ \begin{array}{l} 735 \text{ TF} \\ 715 \text{ mF} \end{array} \right.$		750 F 735 mF, ép	750 m 740 f, ép	
X-sens(r)					740 F
$\nu(\text{P}-\text{N})$		710 m 700 m 690 m 660 TF	695 ép 680 TF	705 f	705 f
$\nu(\text{P}-\text{P})$		530 m, l	540 m	665 m 553 m	663 m 540 f

Intensités: TF—très forte, F—forte, m—moyenne, f—faible, tf—très faible, ép—épaulement, l—large.

conformation *gauche* (de symétrie C_2) les 12 modes deviennent actifs en IR. En particulier, la vibration d'extension $\nu(\text{P}-\text{P})$ doit être observée dans le spectre IR si la conformation est *gauche*.

Les données vibrationnelles du tétraphényldiphosphane s'interprètent par une conformation *trans* centrosymétrique à l'état solide. La vibration $\nu(\text{P}-\text{P})$ a été localisée à 530 cm^{-1} dans le spectre Raman,⁴ très proche de la fréquence observée pour cette vibration, soit 538 cm^{-1} , dans le spectre Raman du composé d'addition soufré $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.¹⁶ En accord avec la symétrie C_{2h} , le spectre IR ne présente pas de bande d'absorption attribuable à $\nu(\text{P}-\text{P})$. D'après les travaux de Whiffen¹⁸ et de Deacon et Green,¹¹ il n'apparaît pas dans les spectres des composés phénylphosphorés de vibrations d'extension $\text{P}-\text{C}$ pures, mais des modes de vibration "X-sensibles q , r et t " (selon la notation de Whiffen) auxquels $\nu(\text{P}-\text{C})$ contribue. Il correspond au mode "X-sensible r " deux bandes d'absorption à 735 et 715 cm^{-1} ; les modes "X-sensibles q et t " sont attendus respectivement vers 1100 et 430 cm^{-1} , domaines dans lesquels les attributions sont plus aléatoires par suite de possibles recouvrements avec des bandes d'absorption dues aux cycles C_6H_5 .

Le spectre IR du tétrakis(diéthylamino)diphosphane présente une bande d'absorption à 530 cm^{-1} attribuable à $\nu(\text{P}-\text{P})$ et quatre bandes d'absorption entre 660 et

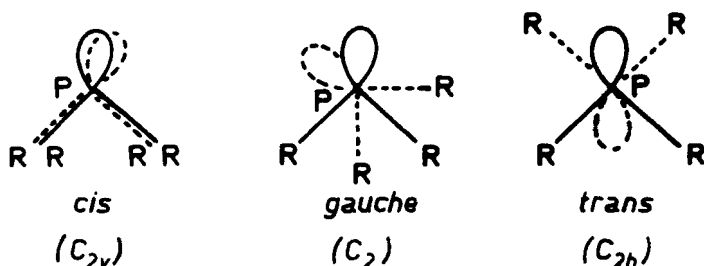


FIGURE 1 Conformations et symétries des diphosphanes $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$.

710 cm^{-1} dues à des vibrations $\nu(\text{P}-\text{N})$, en accord avec une symétrie C_2 de cette molécule. Si ces données s'interprètent bien par la présence d'une conformation *gauche* de $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}-\text{P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ à l'état liquide, elles ne permettent cependant pas d'exclure la possibilité de coexistence du conformère *trans*.

Les Diphosphanes $\text{RR}'\text{P}-\text{PR}'\text{R}$ ($\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_{11} , C_6H_5)

Les conformations *gauche* et *trans* sont envisageables pour chacun des stéréoisomères *méso* et *dl* (Figure 2).

Dans le cas de la forme *méso-trans*, la molécule centrosymétrique a la symétrie C_i à laquelle correspondent pour le squelette $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} - \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{C} \end{array}$ 6 modes actifs en IR, dont les deux vibrations antisymétriques $\nu(\text{P}-\text{C})$ et $\nu(\text{P}-\text{N})$, la vibration $\nu(\text{P}-\text{P})$ étant alors inactive. Pour une conformation *gauche* (C_1) de l'isomère *méso*, 12 modes doivent être actifs en IR dont en particulier $\nu(\text{P}-\text{P})$, deux vibrations $\nu(\text{P}-\text{N})$ et deux vibrations $\nu(\text{P}-\text{C})$. Quelle que soit la conformation des isomères *dl*, le groupe de symétrie est C_2 , impliquant également l'activité en spectrographie IR de $\nu(\text{P}-\text{P})$, deux vibrations $\nu(\text{P}-\text{N})$ et deux vibrations $\nu(\text{P}-\text{C})$.

Les spectres IR des trois diphosphanes considérés présentent une bande d'absorption attribuable à $\nu(\text{P}-\text{P})$ et deux bandes d'absorption dues à des vibrations $\nu(\text{P}-\text{N})$. De plus, deux vibrations $\nu(\text{P}-\text{C})$ sont identifiées lorsque R' est un groupe C_2H_5 ou C_6H_{11} , tandis qu'un seul mode "X-sensible r " apparaît dans le cas où R' est un groupe C_6H_5 . Ces données IR, compatibles avec une symétrie C_i ou C_2 , peuvent traduire l'existence de l'isomère *méso* dans une conformation *gauche* ou des isomères *dl* sans que leur conformation puisse être précisée, ou encore d'un mélange d'isomères *méso* et *dl*. De plus, la présence simultanée du conformère *méso-trans* est envisageable dans tous les cas.

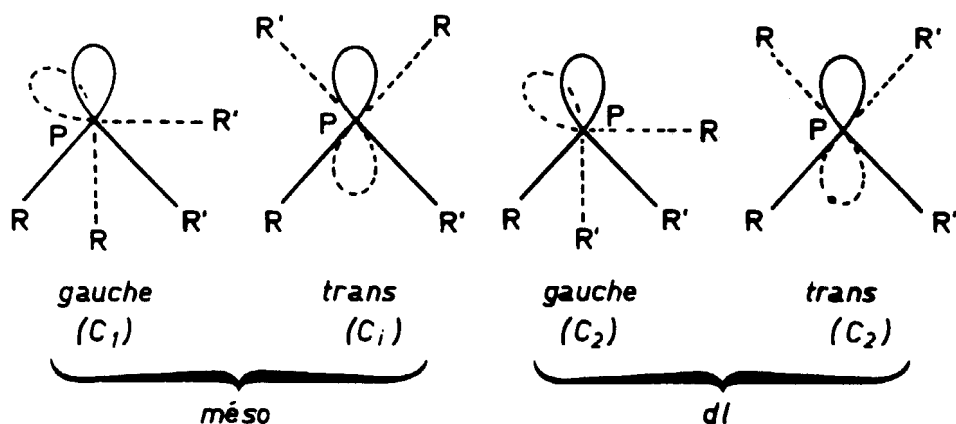


FIGURE 2 Conformations *gauches* et *trans* et symétries des isomères *méso* et *dl* des diphosphanes $\text{RR}'\text{P}-\text{PR}'\text{R}$.

TABLEAU II

Vibrations $\nu(\text{P—P})$ (cm^{-1}) et longueurs de liaison $d(\text{P—P})$ de quelques diphosphanes et des dithioxodi- λ^5 -phosphanes correspondants

R ou R,R'	$\text{R}_2\text{P—PR}_2$ ou $\text{RR}'\text{P—PR}'\text{R}$			$\text{R}_2\text{P(S)—P(S)R}_2$ ou $\text{RR}'\text{P(S)—P(S)R}'\text{R}$		
	$\nu(\text{P—P})$	Réf.	$d(\text{P—P})$	Réf.	$\nu(\text{P—P})$	Réf.
C_6H_5	530	4			538	16
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	530	ce travail				2,263
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	540	"				2,244
C_2H_5						
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	553	"			547	17
C_6H_{11}						2,254
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	540	"			535	17
C_6H_5						
CH_3	455 ^a	2	2,192	5	431	15
	429 ^b					2,245
C_2H_5	424	19			521	15
C_4H_9	419	19			501	15
CF_3	486 ^a	3	2,182	6		2,220
	404 ^b					

^atrans, ^bgauche*Vibrations $\nu(\text{P—P})$*

Les fréquences des vibrations d'extension $\nu(\text{P—P})$ des diphosphanes étudiés sont comparées dans le Tableau II à celles de quelques diphosphanes organiques. Sont juxtaposées à ces données vibrationnelles celles relatives aux dithioxodi- λ^5 -phosphanes correspondants, ainsi que les longueurs de liaison P—P pour les molécules dont la structure a été déterminée.

Pour tous les diphosphanes diéthylaminés et phénylés ainsi que pour leurs composés d'addition soufrés, les vibrations $\nu(\text{P—P})$ se situent à la limite supérieure du domaine de fréquence généralement observé pour cette vibration (400 à 540 cm^{-1}).¹⁶ Les données du Tableau II montrent clairement qu'il est impossible de corrélérer ces valeurs élevées de $\nu(\text{P—P})$ à une multiplicité particulière de la liaison P—P , celle-ci étant relativement longue dans les dithioxodi- λ^5 -phosphanes diéthylaminés et phénylés. La comparaison des spectres IR de tous ces composés diphosphorés fait apparaître des différences dans le domaine des fréquences $\nu(\text{P—P})$: tous les spectres des molécules pour lesquelles $\nu(\text{P—P})$ a une valeur élevée présentent des bandes d'absorption entre 450 et 510 cm^{-1} qui correspondent soit à des vibrations de déformation P—C—C ou P—N—C , soit à des modes "X-sensibles y et t" associés aux groupements $\text{P—C}_6\text{H}_5$. Il est probable que ces vibrations se couplent avec la vibration $\nu(\text{P—P})$ et en conséquence produisent une augmentation de sa fréquence.¹⁶

Analyse Conformationnelle du 1,2-bis(diméthylamino)1,2-diéthylidiphosphane
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{C}_2\text{H}_5)\text{P—P}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

Les seules données de spectrographie IR ne permettant pas de déterminer sans ambiguïté la conformation des diphosphanes étudiés, et en l'absence de données

Raman, un complément d'information peut être recherché en faisant appel à une méthode théorique. Un calcul semi-empirique CNDO/2 dans la paramétrisation originale (spd) de Pople *et al.*²⁴ est appliqué à la détermination des conformations privilégiées des isomères *méso* et *dl* de la molécule modèle $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$. Le choix des substituants $N(CH_3)_2$ et C_2H_5 a pour but de limiter le nombre d'orbitales intervenant dans le calcul.

Caractéristiques du Modèle Structural Initial

Les valeurs des longueurs et angles de liaisons adoptées pour ce modèle (Tableau III) sont déduites des données structurales relatives à des phosphines, diphosphanes ou dithioxodi- λ^5 -phosphanes^{5,6,10,17,21-23}. Les longueurs des liaisons P—N, P—C et N—C variant peu dans l'ensemble de ces composés (dispersions respectives: $\pm 0,02$ Å, $\pm 0,01$ Å, $\pm 0,01$ Å) les valeurs moyennes sont retenues. Il paraît raisonnable de donner à la liaison P—P une longueur de 2,21 Å égale à la moyenne de celles observées pour les autres diphosphanes.¹⁰ Cependant pour les dithioxodi- λ^5 -phosphanes à substituants diéthylaminés la distance P—P moyenne est égale à 2,25 Å (Tableau II). Bien qu'il ne s'agisse pas du même type de composés une vérification est souhaitable: deux calculs effectués pour une même conformation avec des distances P—P de 2,21 et 2,25 Å conduisent à une énergie minimale pour 2,21 Å, c'est donc cette valeur qui est retenue pour l'analyse conformationnelle.

Le modèle structural choisi correspond à une conformation non encombrée qui permet d'effectuer des rotations de 360° autour des liaisons P—P, P—N et P—C. Les groupements $P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$ ont la même conformation initiale pour les isomères *méso* et *dl*:

—dans le groupement $P-CH_2-CH_3$, la liaison C—C et la direction de la paire libre de l'atome de phosphore sont en position *cis* par rapport à la liaison P—C, les atomes d'hydrogène sont en position décalée;

—dans le groupement $P-N(CH_3)_2$, le plan CNC est perpendiculaire au plan NPPN, les groupes CH_3 sont en engrenage (un atome H du méthyle proche de $P-C_2H_5$ est dans le plan CNC et pointe vers l'intérieur de l'angle CNC, un atome H de l'autre méthyle est dans le plan CNC et pointe vers l'extérieur de l'angle CNC).

La conformation initiale de chaque isomère est *trans*. Pour l'isomère *méso-trans*, les groupements $P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$ sont reliés par un centre de symétrie situé au milieu de la liaison P—P (symétrie C_i). Pour la forme *dl* dans la conformation *trans*

TABLEAU III

Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaisons choisis pour l'analyse conformationnelle de $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$

P—P	2,21	P—C	1,83
P—N	1,66	C—C	1,52
N—C	1,46	C—H	1,09
P—P—N	105,0	P—P—C	103,0
N—P—C	103,0	P—C—C	114,0
P—N—C	122,5	P—C—H	109,5
C—N—C	115,0	C—C—H	109,5
N—C—H	109,5	H—C—H	109,5

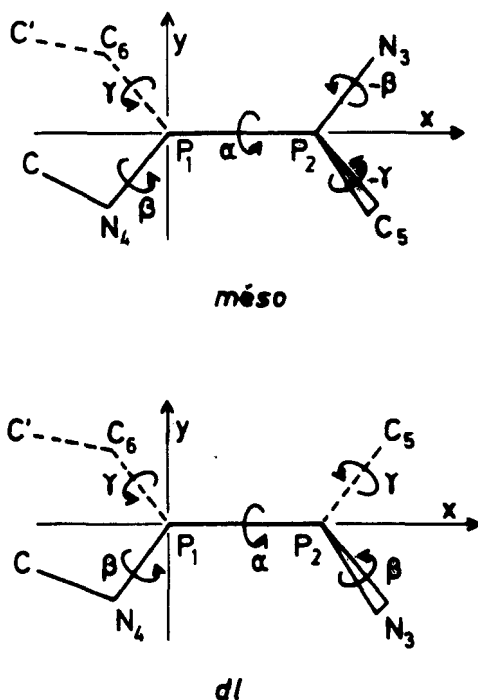


FIGURE 3 Numérotation des atomes et rotations autour des liaisons pour les isomères *meso* et *dl* de $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$.

par rapport aux paires libres, les groupements $P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$ sont reliés par un axe C_2 (symétrie C_2).

La numérotation des atomes formant les liaisons P—P, P—N et P—C autour desquelles s'effectuent respectivement les rotations α , β et γ , est indiquée sur la Figure 3.

La conformation initiale de chaque isomère correspond donc à $\alpha = 0$, $\beta = 0$ et $\gamma = 0^\circ$.

Analyse Conformationnelle Théorique de la Forme *Més*

A partir de la conformation centrosymétrique initiale on fait varier α de 0 à 180° avec un pas de 30° ($\beta = 0$, $\gamma = 0^\circ$). Cette rotation autour de la liaison P—P conduit à un minimum d'énergie ($-70017,5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) lorsque la molécule est *trans* ($\alpha = 0$, dièdre NPPN = 180°).^{*} Comme on pouvait le prévoir, l'énergie associée à la conformation *cis* ($\alpha = 180^\circ$, dièdre NPPN = 0°) est comparativement très élevée ($-69989,3 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) par suite de la répulsion entre paires électroniques libres et de l'encombrement stérique des substituants. Un minimum secondaire ($-70014,5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) est obtenu pour une conformation *gauche* ($\alpha = 240^\circ$, dièdre NPPN = 60°) mais l'écart énergétique de $3 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ entre conformations *gauche* et

^{*}La forme *trans* est aussi la plus stable pour une autre conformation non encombrée ($\beta = 0$, $\gamma = 60^\circ$).

TABLEAU IV

Analyse conformationnelle de l'isomère *méso-trans* du diphosphane
 $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$ (E_{tot} en kcal · mole⁻¹)

β° γ°	0		60		120	
	E_{tot}	W_{P-P}	E_{tot}	W_{P-P}	E_{tot}	W_{P-P}
0	-70017,5	1,201	-70011,9	1,185	-70023,6	1,181
60	-70023,7	1,206	-70002,7	1,191	-70028,7	1,184
120	-69920,9	1,204	-69958,4	1,186	-70022,9	1,184
180	-69992,2	1,196	-70008,5	1,180	-70028,8	1,174
240	-69995,5	1,183	-69996,8	1,166	-70033,2	1,163
300	-70009,6	1,204	-69834,7	1,188	-70027,9	1,181
β° γ°	180		240		300	
	E_{tot}	W_{P-P}	E_{tot}	W_{P-P}	E_{tot}	W_{P-P}
0	-70009,6	1,203	-70015,0	1,187	-70023,2	1,190
60	-70018,7	1,207	-69990,6	1,192	-70028,2	1,193
120	-69627,4	1,207	-69958,7	1,189	-70021,0	1,193
180	-69751,0	1,198	-70020,8	1,182	-70023,7	1,183
240	-69944,5	1,186	-69950,6	1,169	-70032,8	1,172
300	-69895,7	1,207	-69796,9	1,191	-70026,2	1,190

trans est trop important pour que la coexistence des deux formes soit envisageable. Aussi la variation de l'énergie totale en fonction des rotations autour des liaisons P—N (β) et P—C (γ) n'est-elle examinée que pour la forme *trans*.

Pour chaque valeur du dièdre β on effectue la série de calculs correspondant à la rotation autour de la liaison P—C (dièdre γ). β et γ varient de 0 à 360° avec un pas de 60° et sont comptés positivement si la rotation qui amène le plan $P_2P_1N_4$ (ou $P_2P_1C_6$) sur le plan P_1N_4C (ou P_1C_6C') se fait dans le sens trigonométrique, en regardant de P vers N ou de P vers C. Au cours de ces rotations les groupements $P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$ restent reliés par le centre de symétrie. Le Tableau IV rassemble les valeurs ainsi obtenues pour l'énergie totale et l'indice de Wiberg W_{P-P}^{25} de la liaison P—P.

Les fortes répulsions intervenant pour certaines conformations se traduisent par des remontées brutales de l'énergie totale qui interdisent l'interpolation du minimum

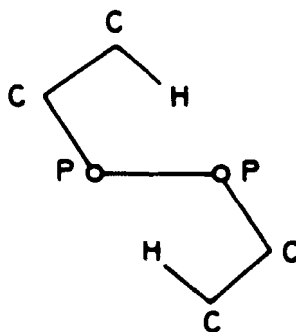


FIGURE 4 Conformation des groupements $P(C_2H_5)$ dans les isomères *méso-trans* et *dl-trans* de $[(CH_3)_2N](C_2H_5)P-P(C_2H_5)[N(CH_3)_2]$.

dont la valeur a donc été approchée par le calcul. La forme ($\alpha = 0$, $\beta = 120$, $\gamma = 210^\circ$) s'avère être la conformation calculée la plus stable, d'énergie totale $-70034,4 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Dans cette conformation les groupements $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ont tourné de 120° par rapport à leur position initiale; les groupements C_2H_5 sont orientés vers le centre de la molécule empêchant la rotation autour de la liaison $\text{P}-\text{P}$ comme l'indique la Figure 4.

La conformation la plus stable de la forme *méso* donne à l'indice de Wiberg de la liaison $\text{P}-\text{P}$ une valeur minimum, $W_{\text{P}-\text{P}} = 1,160$, indiquant que cette liaison présente un caractère essentiellement σ .

Analyse Conformationnelle Théorique de la Forme *dl*

A partir de la conformation initiale de la forme *dl*, *trans* par rapport aux paires libres, on fait varier α de 0 à 360° avec un pas de 30° . Cette rotation autour de la liaison $\text{P}-\text{P}$ conduit à un minimum de l'énergie totale ($-70019,9 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) pour les deux paires libres des atomes de phosphore en position *trans*, et à des minima secondaires ($-70012,4$ et $-70015,7 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) correspondant respectivement aux liaisons $\text{P}-\text{N}$ et $\text{P}-\text{C}$ en position *trans*. C'est donc pour la forme *trans* par rapport aux paires libres, les substituants étant alors synclinaux ($\alpha = 0^\circ$, dièdre $\text{NPPN} = 72,5^\circ$), qu'est calculée la variation de l'énergie totale en fonction des rotations β et γ . Au cours de ces rotations les groupements $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ restent reliés par l'axe de symétrie C_2 .

Les valeurs de l'énergie totale et de l'indice de Wiberg de la liaison $\text{P}-\text{P}$ en fonction des conformations sont rassemblées dans le Tableau V (certains calculs n'ont pas été effectués en raison de distances entre atomes d'hydrogène non liés trop courtes). Le minimum d'énergie est obtenu pour la conformation ($\beta = 120^\circ$, $\gamma = 240^\circ$). Sa position exacte est approchée par le calcul: la conformation calculée la

TABLEAU V
Analyse conformationnelle de l'isomère *dl-trans* du diphosphane
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ (E_{tot} en $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$)

β° γ°	0		60		120	
	E_{tot}	$W_{\text{P}-\text{P}}$	E_{tot}	$W_{\text{P}-\text{P}}$	E_{tot}	$W_{\text{P}-\text{P}}$
0	-70019,9	1,213	-69951,2	1,202	-70024,4	1,190
60	-69884,9	1,212			-70028,8	1,191
120	-70027,1	1,189			-70023,7	1,194
180	-69994,0	1,205			-70028,8	1,181
240	-69923,3	1,216			-70031,8	1,167
300	-70024,9	1,214			-69886,7	1,189
β° γ°	180		240		300	
	E_{tot}	$W_{\text{P}-\text{P}}$	E_{tot}	$W_{\text{P}-\text{P}}$	E_{tot}	$W_{\text{P}-\text{P}}$
0	-70010,6	1,212	-69986,1	1,201	-70024,3	1,200
60	-70018,7	1,213	-69961,2	1,202	-70028,6	1,201
120	-69628,5	1,215	-69928,2	1,202	-70022,0	1,203
180			-69991,2	1,192	-70024,1	1,191
240	-70019,6	1,189	-69992,4	1,176	-70031,5	1,177
300			-69848,0	1,200	-69886,5	1,199

plus stable ($-70035,2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) correspond à $\beta = 120^\circ$ et $\gamma = 210^\circ$. Elle est telle que les atomes de carbone terminaux des groupes $\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5$ reviennent vers le centre de la molécule (Figure 4) avec un angle dièdre CPPC de $72,5^\circ$. Cette conformation correspond également à une valeur minimum de l'indice de Wiberg de la liaison $\text{P}-\text{P}$ (1,168).

Comparaison des résultats

L'écart entre les énergies totales des conformations les plus stables calculées pour les formes *méso* et *dl* est de $0,8 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Ce faible écart énergétique traduit l'existence du 1,2-bis(diméthylamino)1,2-diéthylidiphosphane sous forme d'un mélange d'isomères *méso-trans* et *dl-trans*. Les deux formes isomères sont caractérisées par la position *trans* des paires libres des atomes de phosphore et, de plus, par une conformation identique des groupements $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. L'indice de Wiberg $W_{\text{P}-\text{P}}$ est minimum et sa valeur (1,164 en moyenne) indique que la liaison $\text{P}-\text{P}$ est pratiquement simple.

Conclusion

Si les données de spectrographie IR obtenues pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ solide sont compatibles avec une conformation centrosymétrique *trans*, celles relatives à $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}-\text{P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ liquide s'interprètent bien par la présence d'un conformère *gauche* sans qu'on puisse écarter l'éventuelle coexistence du conformère *trans*. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de la littérature relatifs à des études vibrationnelles: les diphosphanes organiques $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ existent dans la conformation *trans* à l'état solide ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$)^{1,3,19} et dans les deux conformations *trans* et *gauche* à l'état liquide ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$)^{2,3}, dans des proportions variables en fonction de la nature des substituants. Cependant, les déterminations par diffraction des rayons X des structures de deux diphosphanes à substituants organiques ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}, (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$)^{7,8} ont mis en évidence une conformation *gauche* de ces composés à l'état solide.

Les résultats de l'analyse conformationnelle de $[(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, transposés au cas des autres diphosphanes $\text{RR}'\text{P}-\text{PR}'\text{R}$ ($\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$) permettent d'interpréter leurs spectres IR sur la base d'un mélange d'isomères *méso-trans* et *dl-trans*. La coexistence de tels isomères a été mise en évidence en RMN pour d'autres diphosphanes $\text{RR}'\text{P}-\text{PR}'\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)²⁶. Dans tous les cas, les proportions de ces isomères sont variables suivant la nature et l'encombrement stérique des substituants R et R' . Si on se limite au critère d'intensité de la bande d'absorption $\nu(\text{P}-\text{P})$, il semble que la proportion d'isomère *méso-trans* soit la plus importante lorsque R' est un groupement C_6H_5 .

PARTIE EXPERIMENTALE

Les synthèses des diphosphanes considérés ont été décrites antérieurement.²⁷ Les spectres IR ont été enregistrés sur des spectromètres Perkin Elmer modèles 335 et 225, à l'état solide, pour le tétraphényldiphosphane, et à l'état liquide pur pour les autres composés. Par suite de problèmes liés à la grande viscosité de ces derniers, à leur instabilité et à des phénomènes de fluorescence, les spectres Raman n'ont pu être obtenus.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement le Dr. J. Devillers pour son aide et ses conseils.

REFERENCES

1. J. R. Durig et J. S. Di Yorio, *Inorg. Chem.*, **8**, 2796 (1969).
2. J. R. Durig et R. W. Macnamee, *J. Mol. Struct.*, **17**, 426 (1973).
3. J. D. Witt, J. W. Thompson et J. R. Durig, *Inorg. Chem.*, **12**, 811 (1973).
4. K. Hassler et F. Höfler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **443**, 125 (1978).
5. A. McAdam, B. Beagley et T. G. Hewitt, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2732 (1970).
6. H. L. Hodges, L. S. Su et L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **14**, 599 (1975).
7. R. Richter, J. Kaiser, J. Sieler, H. Hartung et C. Peter, *Acta Cryst.*, **B33**, 1887 (1977).
8. S. G. Baxter, A. H. Cowley, R. E. Davis et P. E. Riley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 1699 (1981).
9. D. Troy, R. Turpin et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim.*, **7**, 241 (1979).
10. D. Troy, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse (1981).
11. G. B. Deacon et J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta*, **A24**, 845 (1968).
12. L. C. Thomas et R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1905 (1965).
13. C. Lafitte, Doctorat d'Etat, Montpellier (1965).
14. A. H. Cowley et W. D. White, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1431 (1966).
15. G. P. McQuillan et I. A. Oxton, *Spectrochim. Acta*, **A34**, 33 (1978).
16. A. J. Blake, G. P. McQuillan, I. A. Oxton et D. Troy, *J. Mol. Struct.*, **78**, 265 (1982).
17. D. Troy, J.-P. Legros et G. P. McQuillan, *Inorg. Chim. Acta*, **58**, 223 (1982).
18. D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1350 (1956).
19. E. Steger et K. Stopperka, *Chem. Ber.*, **94**, 3029 (1961).
20. A. J. Blake, R. A. Howie et G. P. McQuillan, *Acta Cryst.*, **B37**, 966 (1981).
21. D. Troy, J. Galy et J.-P. Legros, *Acta Cryst.*, **B36**, 398 (1980).
22. J. D. Lee et G. W. Goodacre, *Acta Cryst.*, **B27**, 302 (1971).
23. S. N. Dutta et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **14**, 178 (1961).
24. J. A. Pople et D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill, New York (1970).
25. K. Wiberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968).
26. J. B. Lambert et D. C. Mueller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3669 (1966).
27. D. Troy et R. Turpin, *Rev. Chim. Min.*, **13**, 589 (1976).