

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>

PHOSPHORADAMANTANES ET ANALOGUES TRICYCLIQUES PHOSPHORES

Jacques Navech^a; Jean-Pierre Majoral^a

^a E.R.A. du C.N.R.S. no. 926, Synthèse, Structure et Réactivité de molécules phosphorées, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Navech, Jacques and Majoral, Jean-Pierre(1983) 'PHOSPHORADAMANTANES ET ANALOGUES TRICYCLIQUES PHOSPHORES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 15: 1, 51 — 91

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073281

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073281>

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.

PHOSPHORADAMANTANES ET ANALOGUES TRICYCLIQUES PHOSPHORES

JACQUES NAVUCH et JEAN-PIERRE MAJORAL

*E.R.A. du C.N.R.S. no. 926, Synthèse, Structure et Réactivité de
molécules phosphorées, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31 062 Toulouse Cédex, France*

(Received October 4, 1982)

INTRODUCTION

Les composés du type adamantane ont suscité un très grand intérêt depuis de nombreuses années tant d'un point de vue synthèse et réactivité que d'une point de vue structure.

L'introduction du phosphore—de préférence tricoordonné—dans une structure adamantane devait permettre de diversifier les réactions connues sur les adamantanes et en particulier de réaliser la plupart des réactions sur un atome de phosphore en tête de pont. D'un autre côté, la structure adamantane était susceptible de conférer à l'atome de phosphore une réactivité toute différente de celles des composés acycliques correspondants.

Le nombre relativement important de publications portant sur des phosphoradamantanes nous a conduit à réaliser la présente mise au point. Nous y décrivons la synthèse, la réactivité et la structure des phosphoradamantanes possédant soit un ou quatre atomes de phosphore en tête de pont, soit un atome de phosphore non en tête de pont. Le cas de quelques composés tricycliques phosphorés dont la structure s'apparente à celle de l'adamantane sera évoqué.

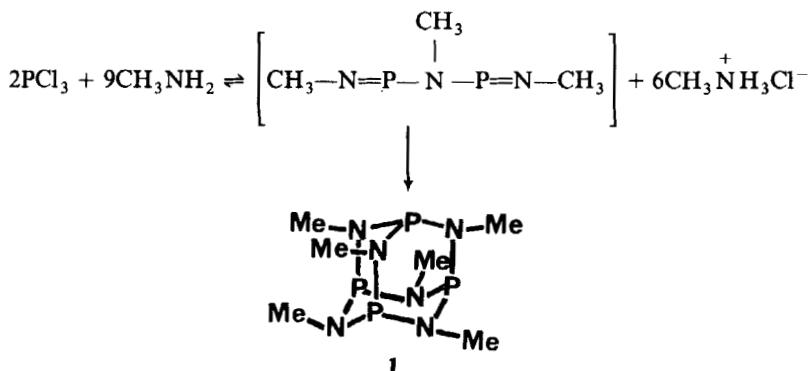
METHODES DE PREPARATION

Nous ne parlerons ici que des synthèses au cours desquelles la structure phosphoradamantane ou une structure tricyclique voisine est effectivement créée. Ceci exclut le cas où des phosphoradamantanes sont obtenus par des réactions qui font uniquement intervenir un changement de coordinence de l'atome de phosphore sur des composés dans laquelle cette structure existe déjà: ces réactions seront envisagées dans le cadre de la réactivité des phosphoradamantanes.

Nous ne décrirons pas non plus la synthèse de la plupart des oxydes ou sulfures de tétraphosphore qui relèvent de méthodes très différentes de celles qui seront évoquées ci-après et dont la description allongerait beaucoup cette mise au point. On se reporterà plutôt aux revues mentionnées en bibliographie.¹⁻⁵

I. Substitution nucléophile

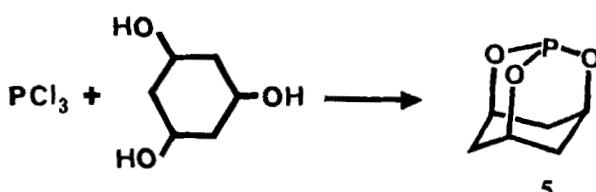
1. *Sur le phosphore.* (a) Les amines primaires réagissent sur le trichlorure de phosphore pour donner des dérivés instables qui se polymérisent.⁶ Dans le cas de la monométhylamine, le composé obtenu est un dérivé tricyclique à structure adamantané **1**.⁷



Une réaction identique peut être réalisée avec l'oxyde ou le thiochlorure de phosphore: elle donne le tétraoxyde **2** ou le tétrasulfure **3**.⁸ C'est à un phosphoradamantane à phosphores pentacoordonnés **4** que conduit l'action du pentachlorure de phosphore sur la monométhylamine.⁹

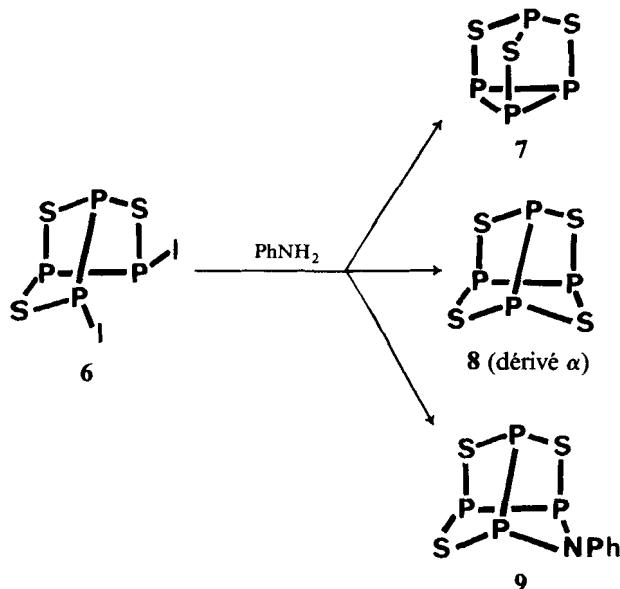


(b) De la même façon, le trichlorure de phosphore réagit avec le cyclohexanetriol-1,3,5 *cis* pour donner le trioxa-2,8,9 phospha-1 adamantane **5**¹⁰ suivant la réaction:



Le même composé **5** est obtenu, avec un bien meilleur rendement, si l'on remplace le trichlorure de phosphore par le triéthylphosphite.¹¹

(c) Le chauffage du composé **6** avec l'aniline en solution benzénique, à 25°C pendant 2 h, conduit à un certain nombre de produits parmi lesquels les composés tricycliques **7**, **8** et **9**.¹²

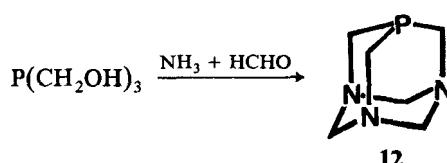


De même, le composé **10**, isomère de **6** réagit rapidement avec l'aniline pour donner un deuxième tétrasulfure de tétraphosphore **11**, isomère de **8**.¹²



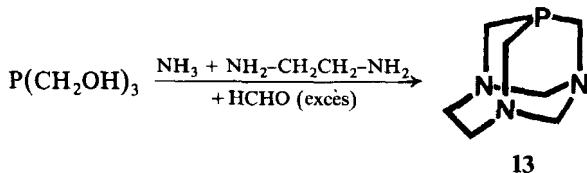
Les deux tétrasulfures de tétraphosphore **8** et **11** peuvent être également obtenus en utilisant $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$.¹³

2. *Sur un carbone en α de l'atome de phosphore.* L'action de la tris(hydroxyméthyl)phosphine sur l'ammoniaque en présence de formaldéhyde conduit au triaza-1,3,5 phospha-7 adamantane **12**.¹⁴

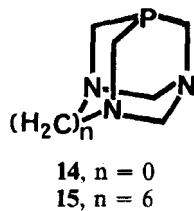


Ce même phosphoradamantane **12** peut être obtenu en remplaçant l'ammoniaque soit par l'hexaméthylènetétramine,¹⁴ soit par l'acétate d'ammonium.¹⁵

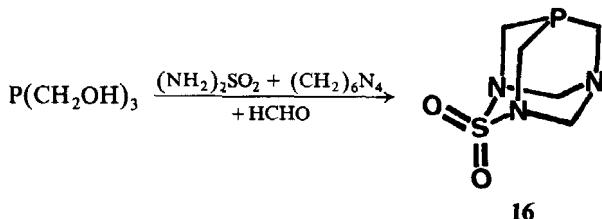
L'utilisation d'un mélange d'éthylènediamine et d'ammoniaque permet d'obtenir dans les mêmes conditions le phosphorhomoadamantane **13**.¹⁶



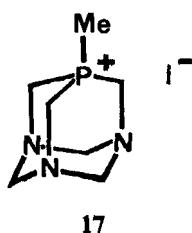
De même, par action d'un mélange soit d'ammoniaque et d'hydrazine, soit d'ammoniaque et d'hexaméthylènediamine-1,6, il se forme un composé tricyclique, respectivement **14** et **15**.¹¹



Une réaction analogue conduit au phosphoradamantane **16**.¹⁷

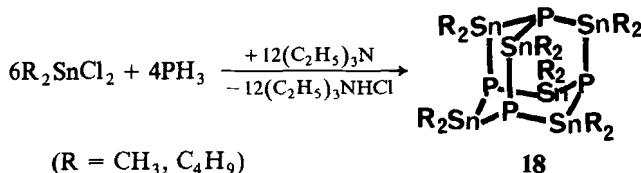


Enfin le sel de phosphonium **17** peut être obtenu par action de l'acétate d'ammonium en présence de paraformaldéhyde sur l'iodure de méthyl-tris-(hydroxyméthyl)phosphonium.¹⁸

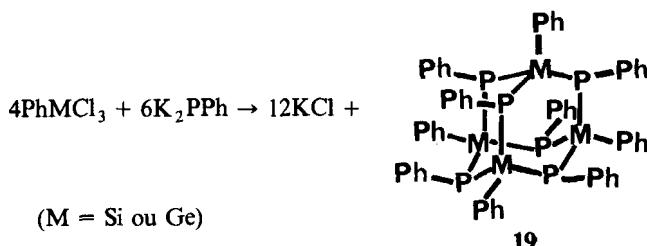


II. Attaque nucléophile

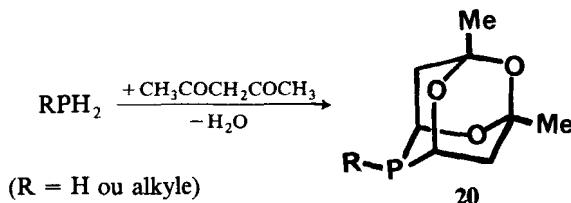
1. *D'un atome de phosphore.* (a) L'action de dérivés dihalogénés de l'étain sur une phosphine permet d'obtenir le composé **18**.¹⁹



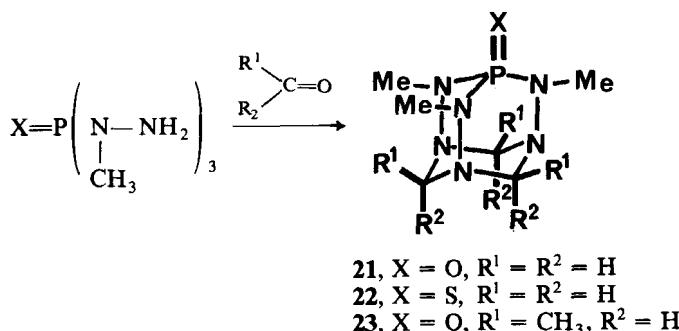
(b) L'action d'un organométallique trichloré sur le phénylphosphure de dipotas-sium donne naissance à un adamantane **19** dans lesquels les quatre atomes de phosphore n'occupent pas une tête de pont.²⁰



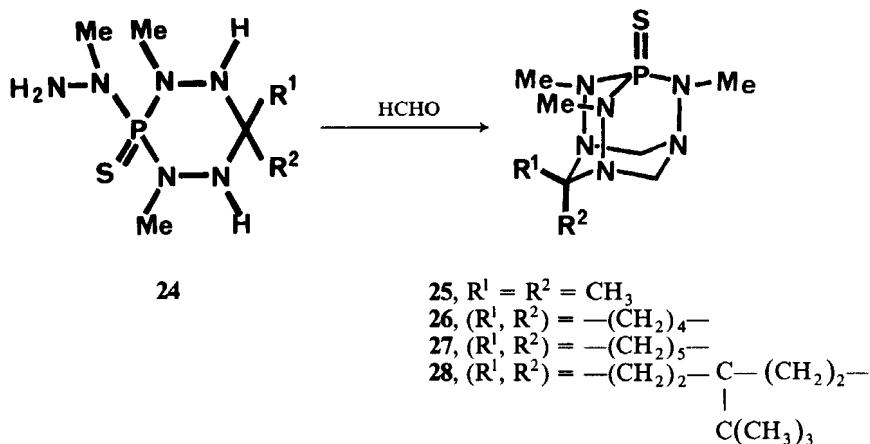
(c) C'est également une attaque nucléophile de l'atome de phosphore d'une phosphine sur la pentanedione-2,4 qui peut expliquer, selon un mécanisme assez complexe, la formation de l'adamantane **20** dans lequel le phosphore n'occupe pas non plus une tête de pont²¹



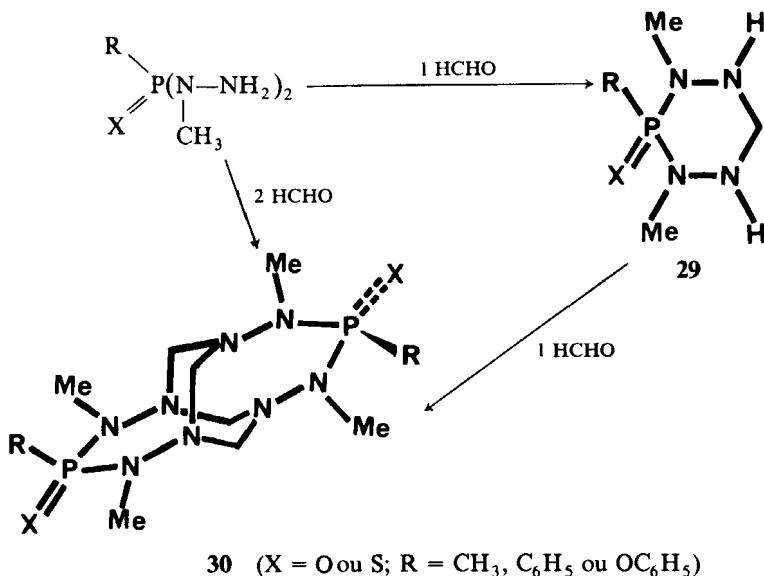
2. *D'un atome d'azote en β du phosphore.* L'action des phosphorotrihydrazides sur les aldéhydes conduit aux composés **21**, **22** et **23**.²²



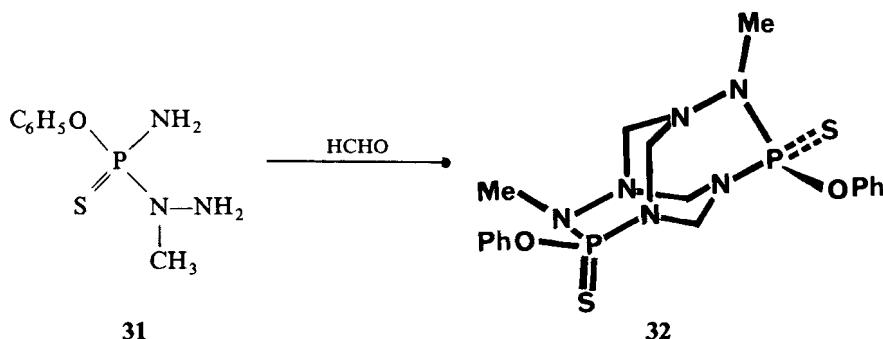
Une variante de cette méthode consiste à faire réagir une perhydro tétrazaphosphorine-1,2,4,5,3 **21** sur deux moles de formaldéhyde. On obtient ainsi les nouveaux phosphoradamantanes **25** à **28**.²²



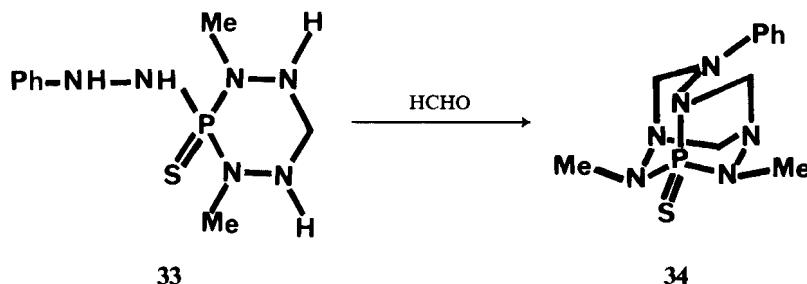
Des composés tricycliques **30** ayant une certaine analogie avec les adamantanes peuvent être également obtenus à partir soit des phosphordihydrazides, soit des perhydro tétrazaphosphorines-1,2,4,5,3 **29**.²³



C'est aussi un composé tricyclique **32** dont le squelette s'apparente à celui de l'adamantane qui est isolé quand on fait réagir l'amidophosphorhydrazide **31** sur le formaldéhyde.²⁴

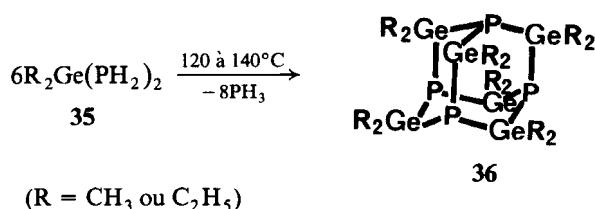


3. *D'un atome d'azote en α du phosphore.* L'action du phosphordihydrazide 33 sur le formaldéhyde s'explique par une attaque nucléophile d'un azote directement lié au phosphore, réaction assez rare dans la chimie du phosphore. Ici aussi, le produit obtenu est un produit tricyclique qui possède une structure chirale 34.²⁵

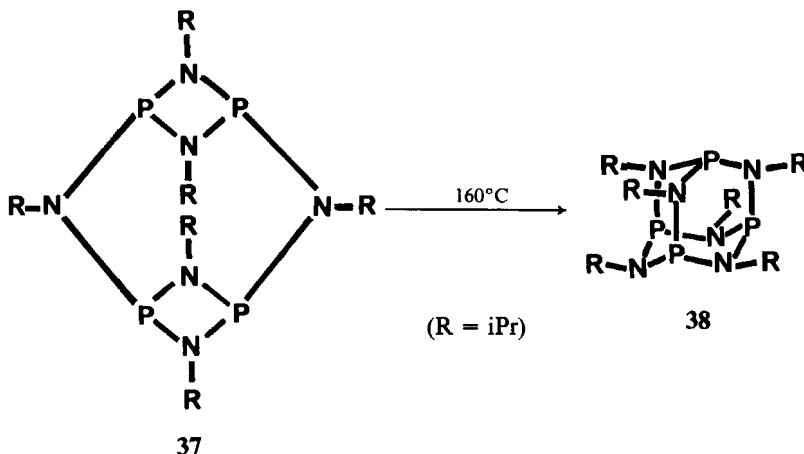


III. Condensation thermique

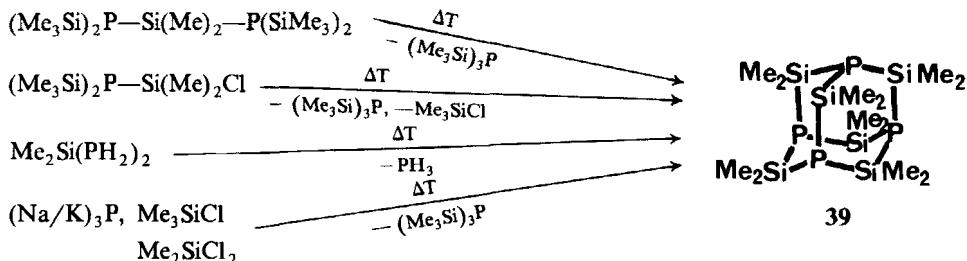
La pyrolyse des diphosphinogermanes **35** conduit aux tétraphosphoradamantanes **36**.^{26,27}



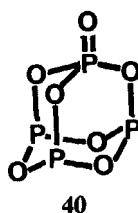
Le chauffage du composé tricyclique **37** conduit également à un tétraphosphoradamantane **38** par réarrangement intramoléculaire.²⁸



La décomposition thermique de différents phosphinosilanes conduit à l'analogue silicié de **36**, c'est-à-dire **39**.²⁹

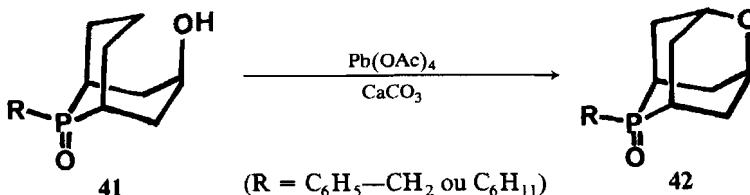


Enfin, la détection par microondes (26,5–39,5 GHz) des produits de la pyrolyse du méthyldichlorophosphite MeOPCl_2 a permis de mettre en évidence, à côté de dérivés du phosphore mono et dicoordonné, de l'heptaoxyde de phosphore **40**.³⁰



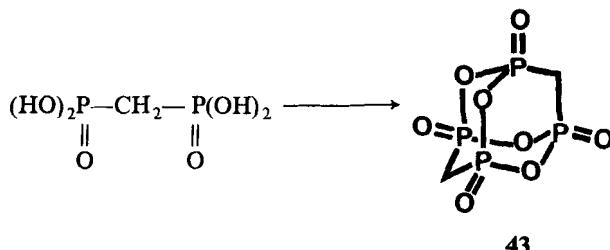
IV. *Oxydation*

L'oxydation des dérivés bicycliques **41** par le tétraacétate de plomb conduit au composé **42**.³¹



V. Deshydratation intramoléculaire

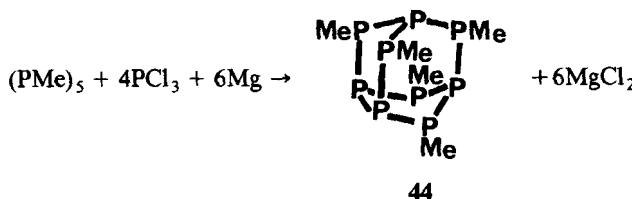
L'acide méthylénediphosphonique en présence de dicyclohexylcarbodiimide conduit à un anhydride à structure adamantane **43** qui est un analogue du pentoxyde de phosphore.³²



VI. Divers

L'action du n.butyllithium sur le diphosphane conduit à l'heptaphosphure de trolithium Li_3P_7 .³³

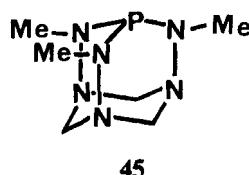
Le trichlorure de phosphore réagit sur le pentaméthylcyclopentaphosphane en présence de magnésium pour donner le composé tricyclique **44**.³⁴



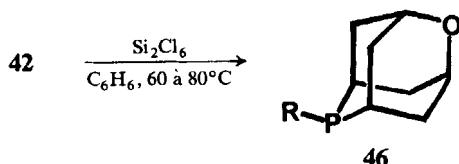
REACTIVITE

I. Réactions mettant en jeu un changement de coordinence du phosphore.

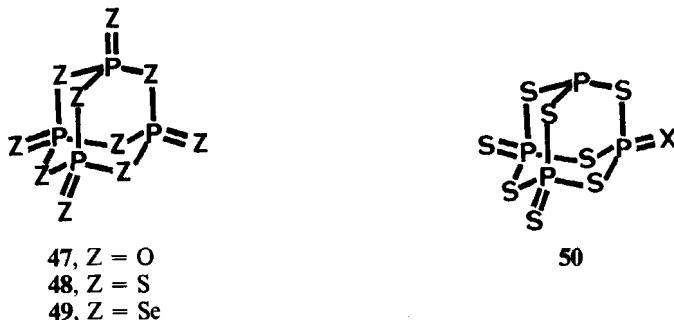
1. Passage de la coordinence (IV) à la coordinence (III). Ce type de réaction a été très peu étudié. Il est pourtant particulièrement intéressant car il peut permettre de synthétiser des phosphoradamantanes non accessibles par une autre voie. C'est ainsi qu'a pu être obtenu l'hexazaphosphoradamantane **45** par désulfuration du composé **22** au moyen de la tris(n-butyl)phosphine.¹¹



La réduction de l'oxyde de phosphine **42** au moyen du trichlorosilane permet également d'obtenir l'atome de phosphore non tête de pont dans sa coordinence (III).³¹



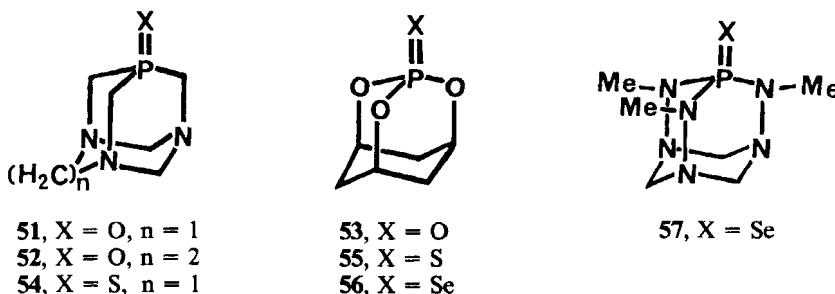
L'un des atomes de phosphore du décasulfure de tétraphosphore **48** peut passer de la coordinence (IV) à la coordinence (III) par chauffage: il y a départ d'un atome de soufre et formation du nonasulfure **50** ($X = S$).³⁵ L'octasulfure de tétraphosphore **50** ($X = \text{doublet libre}$) a été mis en évidence par r.m.n. dans les produits résultant de la désulfuration du composé précédent **50** ($X = S$) au moyen de la triphénylphosphine.^{35a}



2. *Passage de la coordinence (III) à la coordinence (IV).* L'atome de phosphore présentant une paire électronique libre, les réactions sont en général du type donneur-accepteur.

(a) Cas des phosphoradamantanes possédant un seul atome de phosphore en tête de pont.

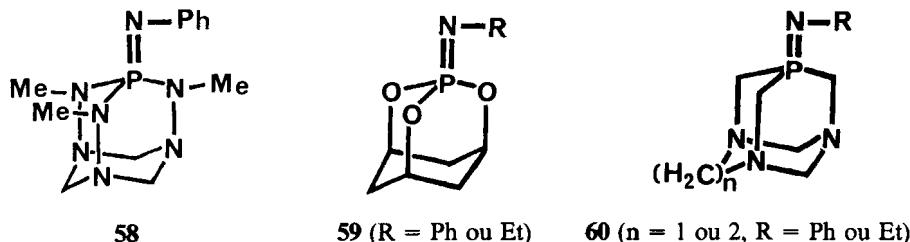
L'oxydation par l'eau oxygénée,¹⁵ par l'hydroperoxyde de tertio-butyle^{14, 16, 17} ou par le téraoxyde de diazote¹¹ conduit aux dérivés tétracoordonnés correspondants, par exemple **51**, **52**, **53** et **21**.



De même, il est facile d'obtenir le sulfure **54** par action du sulfure de carbone en proportion stoechiométrique sur le phosphoradamantane **12**.¹⁵

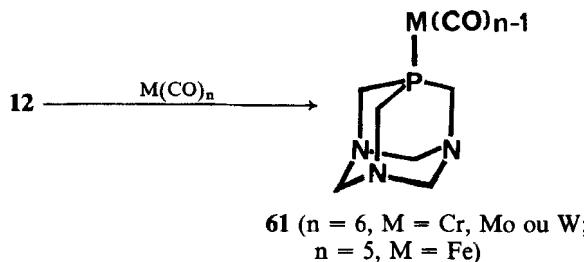
L'addition de sélénium sur les composés **5** et **45** conduit au sélénure correspondant, respectivement **56** et **57**.¹¹ En revanche, il n'y a aucune réaction avec les dérivés **12** et **13**.

La réaction de Staudinger donne, comme dans le cas des phosphines tertiaires, un phosphazène comme **58**, **59** ou **60**.¹¹

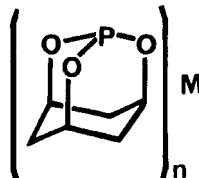


Les réactions de complexation font également intervenir un changement de coordinence. Ce sont en général des réactions entre des phosphoradamantanes tricoordonnés et des acides de Lewis ou des complexes de métaux de transition; la structure adamantine n'est pas altérée.

Ainsi, le triazaphosphoradamanthane **12** par action de métaux carbonyles ($n = 5, 6$) conduit aux dérivés **61**³⁶



De la même façon, le phosphoradamantane **5** permet l'obtention soit de complexes **62** du type 1-1, soit de complexes **63**, **64**, **65** dans lesquels plusieurs molécules du phosphite sont coordonnées au métal.³⁷⁻³⁹



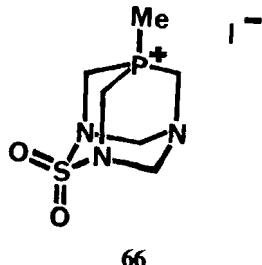
62, $n = 1$, $M = BH_3$, BF_3 , BMe_3 , B_3H_7 , $Ni(CO)_3$, $Fe(CO)_4$, $Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$, $W(CO)_5$, $Cr(CO)_3$ (dipyridyl), $Mo(CO)_3$ (dipyridyl), $W(CO)_3$ (dipyridyl)

63, $n = 2$, $M = Ni(CO)_2$, $Fe(CO)_3$, $Cr(CO)_4$, $Mo(CO)_4$, $W(CO)_4$

64, $n = 3$, $M = Ni(CO)$, $Mo(CO)_3$, $W(CO)_3$

65, $n = 4$, $M = Ni$

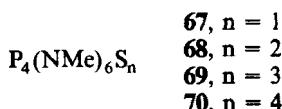
Un sel de phosphonium **66** peut être obtenu par action de l'iodure de méthyle sur le composé **16**:¹⁷ cette réaction peut être considérée comme une exception car, ainsi que nous le verrons plus loin, l'action d'un iodure d'alkyle n'a en général pas lieu au niveau du phosphore



En revanche, des sels de phosphonium stables peuvent être obtenus à partir du phosphoradamantane **5** et d'anions non nucléophiles comme le perchlorate (ou tétrafluoroborate) de triphénylméthane ou le tétrafluoroborate de triéthyloxonium.⁴⁰

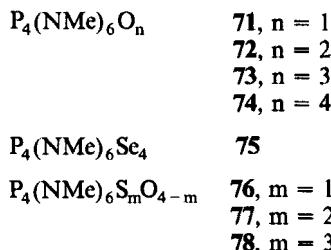
(b) Cas des phosphoradamantanes possédant quatre atomes de phosphore en tête de pont.

L'addition du soufre élémentaire sur le composé **1** conduit, suivant la quantité utilisée, à l'un des composés **67** à **70**.^{41,42}



L'oxyde de triméthylamine ne permet pas d'oxyder partiellement ce même composé **1**: quelle que soit la quantité d'oxyde utilisée, les oxydes **71**, **72** et **73** ne sont pas observés; le seul phosphoradamantane isolé est le dérivé tétraoxyde **74**.⁴²

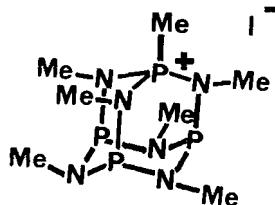
De la même façon, le sélénium conduit au tétrasélénure **75**.⁴¹ L'oxydation des sulfures **67**, **68** et **69** par l'oxyde de triméthylamine donne également les oxysulfures mixtes **76**, **77** et **78**.⁴²



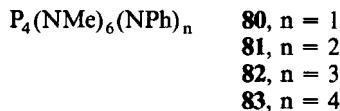
L'action de l'oxygène sur le phosphoradamantane **1** ne conduit qu'à des polymères.⁴³

Une molécule d'iodure de méthyle peut réagir sur **1** pour donner un sel de phosphonium **79**.⁴⁴ La réaction de Staudinger du phénylazide sur ce même phos-

phoradamantane **1** conduit aux phosphazènes **80** à **83**, parmi lesquels seuls **80** et **83** ont pu être isolés.⁴⁵



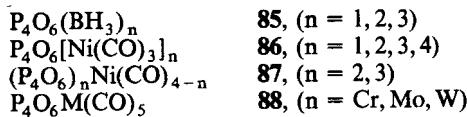
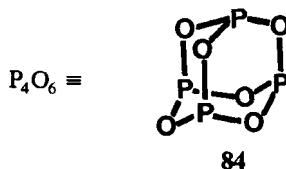
79



Les phosphoradamantanes à 4 atomes de phosphore en tête de pont peuvent être utilisés comme ligand susceptible de se complexer avec des acides de Lewis ou des métaux de transition.

Le composé **1** réagit rapidement avec le diborane à température ambiante, avec addition successive de un à quatre groupes borane sur les atomes de phosphore.^{46,47} Il réagit également avec le nickel tetracarbonyle à température ordinaire et fixe jusqu'à quatre groupes $\text{Ni}(\text{CO})_3$.⁴⁸ Il possède donc le caractère d'un ligand tétradenté vis-à-vis des métaux de transition. En revanche, l'encombrement dû aux groupes méthyle empêche la complexation sur l'atome de nickel de plusieurs molécules de phosphoradamantane et donc la formation de polymères.⁴⁶

Le trioxyde de phosphore **84** donne des complexes **85** avec le diborane.^{49,50} Il réagit également avec un excès de nickel carbonyle pour donner une série de complexes **86**.⁵¹⁻⁵³ Si, au contraire, il est en excès dans la solution, trois des quatre groupes carbonyles du nickel carbonyle peuvent être substitués pour donner les composés du type **87**.⁵² Des complexes ont été également observé avec le fer carbonyle.⁵⁴ Avec les complexes carbonylés des métaux du groupe VI, on obtient les dérivés **88**.⁵⁵

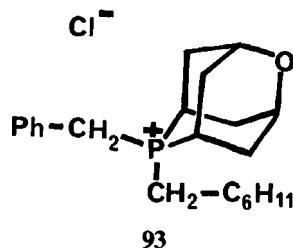


Le trisulfure de tétraphosphore **7** se comporte d'une manière particulière: seul l'atome de phosphore entouré par trois atomes de soufre est susceptible de réagir avec des complexes carbonylés pour donner des dérivés du type **89**, **90**, **91** ou **92**.^{56,57}

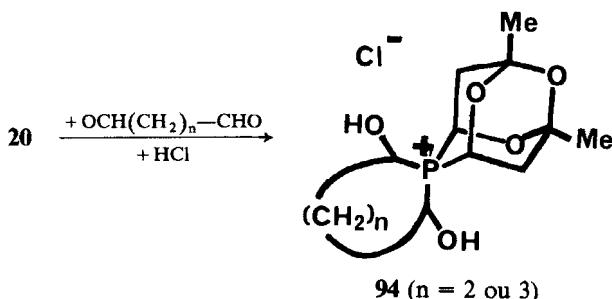
$P_4S_3M(CO)_5$	89 , (M = Mo)
$(P_4S_3)_2M(CO)_4$	90 , (M = Cr, Mo, W)
$(P_4S_3)_3M(CO)_3$	91 , (M = Cr, Mo)
$(P_4S_3)_4Ni$	92

(c) Cas des phosphoradamantanes possédant un atome de phosphore non tête de pont.

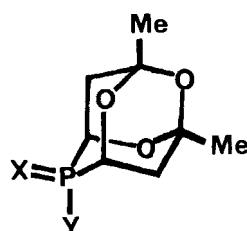
L'action du chlorure de benzyle avec le composé **46** conduit au sel de phosphonium **93**.³¹



L'action d'un dialdéhyde sur le phosphoradamantane **20** (R = H) permet d'obtenir un sel de phosphonium spirannique **94**.⁵⁸



Ce même phosphoradamantane **20** (R = H) a les propriétés d'une phosphine secondaire. L'oxydation par l'eau oxygénée le transforme en acide phosphinique **95** et le traitement par le soufre et l'ammoniaque conduit au sel d'ammonium de l'acide dithiophosphinique **96**.²¹



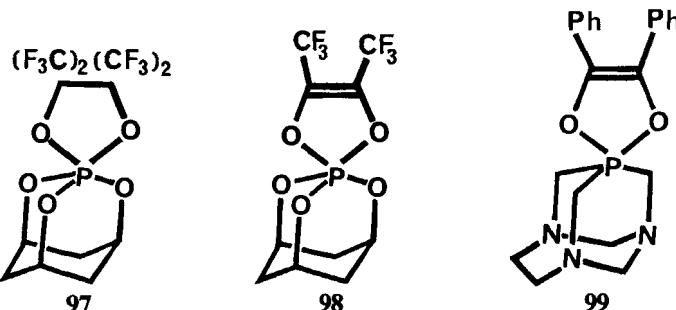
95, X = O, Y = OH

96, X = S, Y = S⁻ NH₄⁺

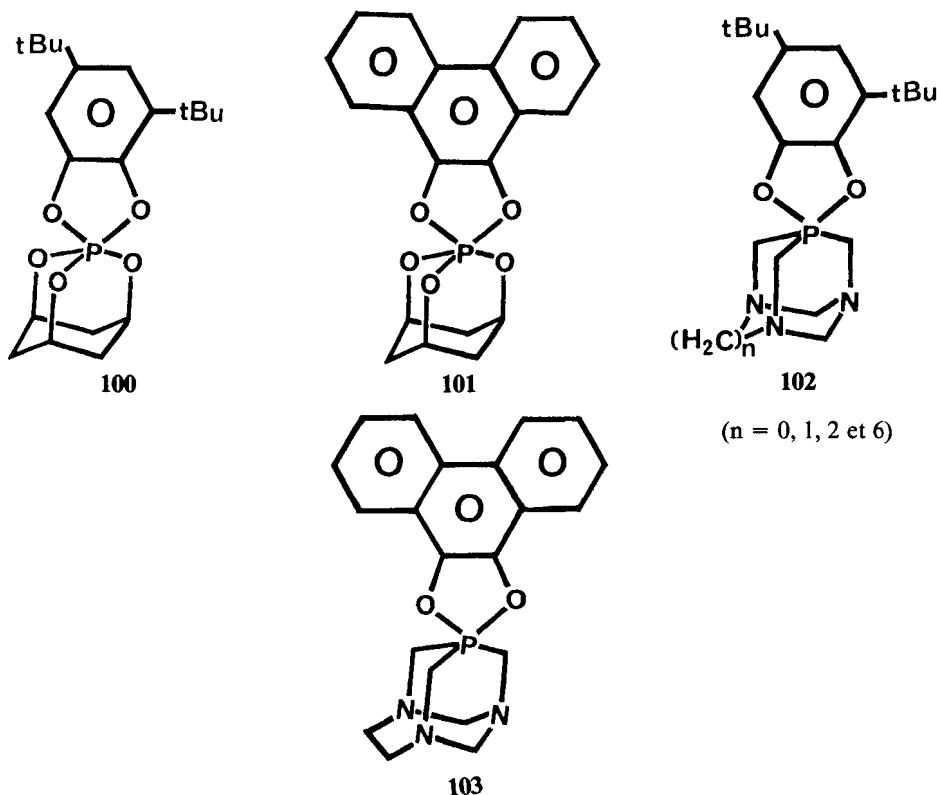
3. Passage de la coordinence (III) à la coordinence (V). De nombreuses réactions permettent de passer des dérivés du phosphore tricoordonné à ceux du phosphore pentacoordonné. La plupart d'entre elles ont été mises à profit dans le cas des phosphor(III)adamantanes.

(a) Action des cétones et des α -dicétones

L'action de deux moles d'hexafluoroacétone sur le composé **5** conduit à un pentaoxyphosphorane **97**.⁵⁹ De même, l'hexafluorobiacétyle se condense avec ce phosphoradamantane **5** pour donner un spirophosphorane **98**.⁶⁰ Le benzile réagit sur le triazaphosphorhomoadamantane **13** avec formation du composé **99**.¹¹

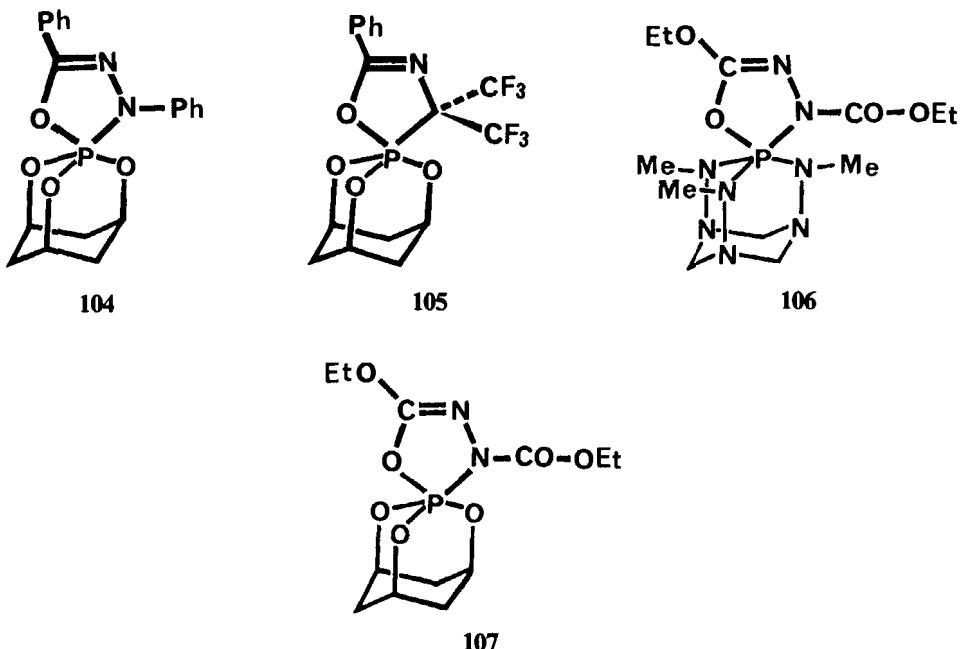


(b) Action des orthoquinones. Des dérivés du phosphore pentacoordonné **100** à **103** sont obtenus par action de la di(tertbutyl)-3,5 orthobenzoquinone ou de la phénanthrènequinone sur les phosphoradamantanes **5**, **12** à **15**.¹¹



(c) Action de composés carbonylés α,β -insaturés.

Des réactions ont été réalisées avec le benzoylazobenzène,⁶¹ la N-(hexafluoro-1,1,1,3,3,3 isopropylidène)-benzoylimine⁶² et l'azodi(carboxylate d'éthyle).¹¹ Ainsi ont pu être mis en évidence les spirophosphoranes **104** à **107**.



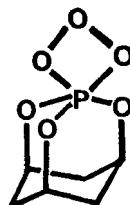
(d) Action de diols-1,2 ou 1,3 sur les mélanges phosphoradamantane + phénylazide et phosphoradamantane + azo(dicarboxylate d'éthyle). Ce type de réaction a été étudiée dans le cas des composés **5**, **12**, **13** et **45**: elle conduit, à basse température, à des spirophosphoranes, comme **108** et **109**.¹¹



Lorsqu'elle est réalisée à la température ordinaire, il y a formation uniquement des oxydes correspondants (c'est-à-dire, **53**, **51**, **52** et **54** et d'un petit cycle résultant de la déshydratation intramoléculaire du diol).¹¹

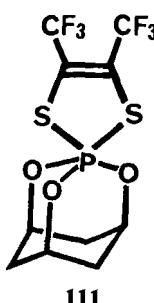
(e) Action de l'ozone.

Le phosphoradamantane **5** réagit avec l'ozone à basse température pour donner un ozonide **110**, stable à -70°C qui se décompose à une température supérieure à $+11^{\circ}\text{C}$ pour donner le produit d'oxydation **53** et de l'oxygène singulet.⁶³

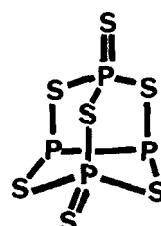
**110**

(f) Action du bis(trifluorométhyl)-3,4 thiétène.

Ce réactif donne, avec le phosphoradamantane **5**, le dérivé pentacoordonné **111**.⁶⁴

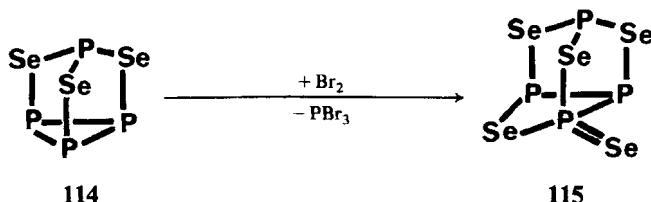
**111***II. Réactions de réarrangement et de redistribution*

L'action du soufre en solution dans le sulfure de carbone, le xylène ou la décaline sur le trisulfure de tétraphosphore **7** conduit au pentasulfure de tétraphosphore **112** ainsi qu'à l'heptasulfure de tétraphosphore **113**.⁶⁵ Elle peut également permettre d'obtenir le nonasulfure **50** ($\text{X} = \text{S}$).⁶⁶

**112** (dérivé α)**113**

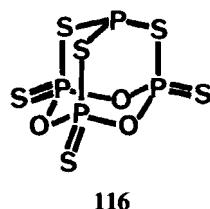
La bromation du trisulfure de tétraphosphore **7** peut donner un mélange parmi lesquels figurent les composés **48** et **113**.^{67,68} Dans certaines conditions, il se fait

uniquement le pentasulfure de tétraphosphore **112**.⁶⁹ Une réaction identique réalisée sur le trisélénure de tétraphosphore **114** conduit au pentasélénure de tétraphosphore **115**.⁶⁹



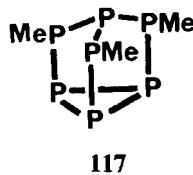
Des réactions de redistribution entre composés closo sont observées quand on oxyde les dérivés **84** ou **40** par le sulfure **48** ou le séléniure **49**:⁷⁰ l'oxydation de **84** conduit aux séries de composés $P_4O_6Y_n$ (où $n = 1$ à 4 quand Y est le soufre et $n = 1$ à 3 quand Y est le sélénium); de même pour **40**, on obtient des composés $P_4O_7Y_n$ ($n = 1$ à 3 pour le soufre et $n = 1$ pour le sélénium).

Une autre réaction de redistribution a été obtenue quand on mélange l'oxyde **47** et le sulfure **48** avec formation de l'oxysulfure mixte **116**.⁷¹



III. Réactions au niveau du phosphore sans changement de coordinence.

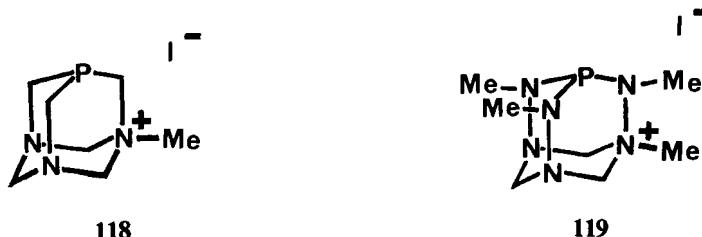
L'heptaphosphure de trolithium Li_3P_7 réagit avec le bromure de méthyle et donne le composé tricyclique **117**.⁷²



IV. Réactions au niveau d'un atome autre que le phosphore.

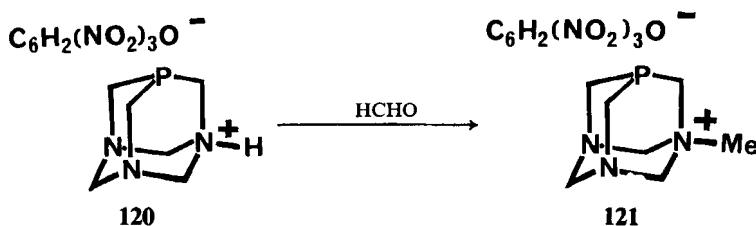
Contrairement à ce qui a été observé dans le cas du composé 16 (voir plus haut), la réaction de l'iодure de méthyle avec les phosphoradamantanes ne conduit en général

pas à un sel de phosphonium. Dans le cas des composés **12**^{14,15} et **45**,¹¹ il y a formation d'un sel d'ammonium, respectivement **118** (et non pas **17**) et **119**.



Par contre, il n'y a pas de réaction avec les phosphoradamantanes **5**¹¹ et **13**.¹⁶ L'action de l'iodure de méthyle sur l'oxyde **48** conduit également à un sel d'ammonium.¹⁴

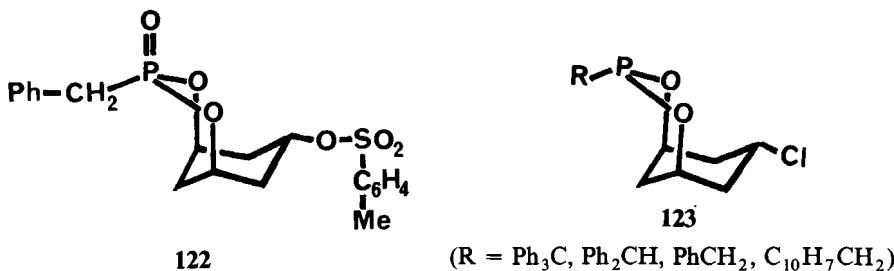
Une réaction analogue du chlorure de benzyle a été observée dans le cas du phosphoradamantane **12**.⁷³ C'est également à un picrate d'ammonium **120** que conduit l'action de l'acide picrique sur le même dérivé **12**;⁷⁴ ce sel peut à son tour réagir sur le formaldéhyde pour donner le picrate **121**.



V. Réactions entraînant la dégradation de la structure adamantane.

L'addition d'iodé au trisulfure de tétraphosphore **7** en solution dans le sulfure de carbone conduit au composé diiodé **10**.⁷⁵

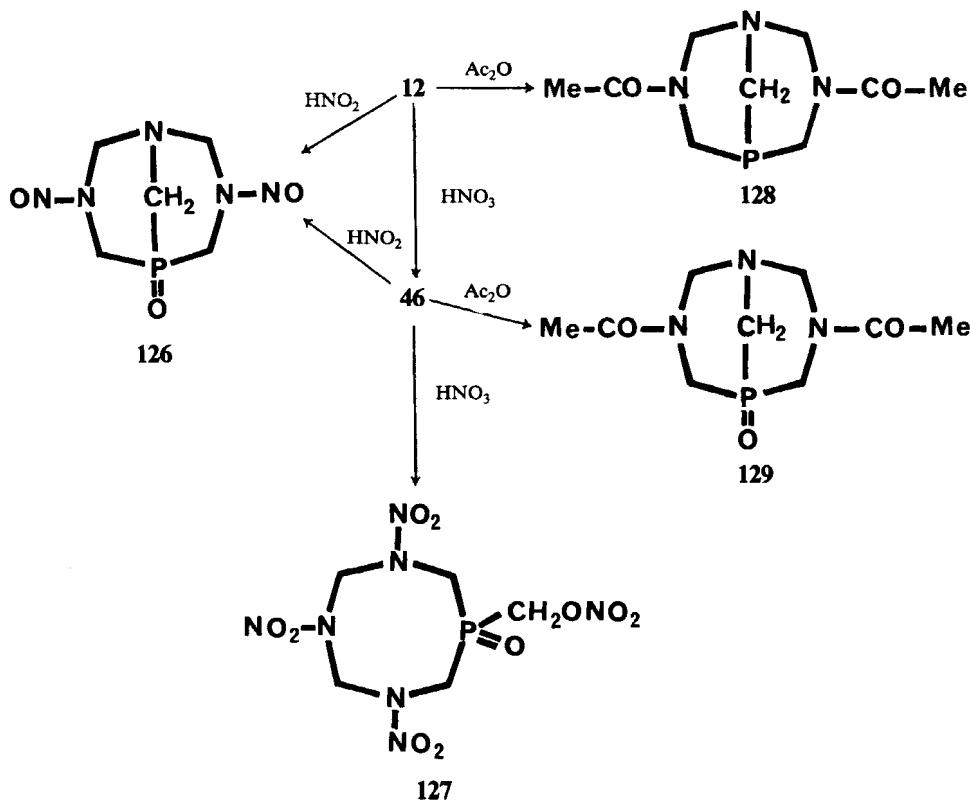
Il y a ouverture de la structure adamantane et insertion quand on fait réagir le composé 5 sur le p.toluène sulfonate de benzyle, ce qui donne le bicycle 122.⁷⁴ Ce même phosphoradamantane 5 subit une réaction du type Michaelis-Arbuzov sous l'action d'un chlorure d'alkyle qui conduit au bicycle 123.^{39, 76, 77}



L'hydrolyse du phosphoradamantane **5** donne les deux isomères cis et trans **124** et **125**.⁷⁸

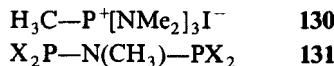


Le triazaphosphoradamantane **12** et son oxyde **48** réagissent avec l'acide nitrique, l'acide nitreux et l'anhydride acétique avec formation des hétérocycles phosphorés **126** à **129**.⁷⁹

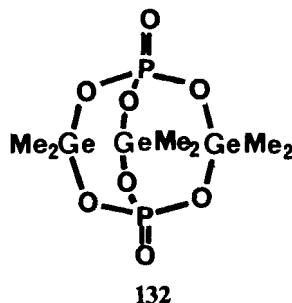


Alors que l'action d'une seule molécule d'iodure de méthyle sur le phosphoradamantane **1** conduit au composé **79** (voir plus haut), l'emploi d'un excès d'iodure de méthyle provoque la disparition de la structure adamantane avec formation du sel de phosphonium **130**.⁴⁴ De même, l'action de PX_3 ($\text{X} = \text{F}$ ou Cl) ou de l'acide

chlorhydrique sur ce même composé closo donne respectivement le dérivé **131** ou le trichlorure de phosphore.⁸⁰

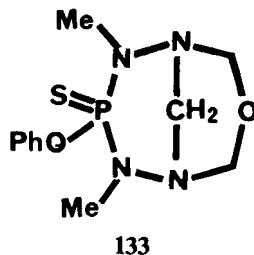


L'hydrolyse du téraphosphahexagermaadamantane **36**^{26,27} conduit par rupture des liaisons germanium-phosphore à la phosphine PH_3 et à des germoxanes du type $(\text{R}_2\text{GeO})_n$ (avec $n = 3$ ou 4); **36** réagit quantitativement avec l'acide chlorhydrique pour donner la phosphine et Me_2GeCl_2 ; par oxydation, il y a surtout ouverture et réarrangement de la structure adamantane avec formation du composé bicyclique **132**.



L'hydrolyse du décaoxyde de téraphosphore **47**, du décasulfure de téraphosphore **48** et de l'oxysulfure mixte $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$ donne, suivant les conditions expérimentales, différents dérivés des acides phosphoriques et thiophosphoriques.⁸¹ C'est aussi à différents composés ioniques que conduit la réaction du décasulfure de téraphosphore **48** sur les sels de métaux alcalins des ions fluorure, azoture, cyanure et thiocyanate.⁸² Enfin ce même sulfure **48** réagit sur le thiocyanate de potassium (ou le cyanate) pour donner un composé cage de formule brute $\text{K}_6(\text{P}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_{14})$.⁸³

L'action d'un excès de formaldéhyde sur le composé tricyclique **30** conduit au cycle **133**.²³

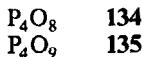


STRUCTURE

Les phosphoradamantanes et leurs analogues tricycliques phosphorés ont suscité un assez grand nombre d'études structurales. Il était intéressant de réunir l'ensemble des résultats pour dégager les éléments caractéristiques de cette structure rigide.

I. Structure moléculaire

Dans les Tableaux I à V sont consignés les résultats de l'étude cristallographique par diffraction des Rayons X de quelques phosphoradamantanes cités dans les deux premières parties de cette mise au point, à l'exception des composés 134 à 137. Les valeurs données pour l'oxyde P_4O_6 84 (voir Tableau I) ont été obtenues par rayons X⁸⁵ et par diffraction électronique.⁸⁶



L'examen des dimensions de l'ensemble de ces composés montre que ces molécules possèdent une cavité trop petite pour qu'elles puissent être utilisées pour la formation de clathrate. Le terme de *composés closo* proposé par Riess et coll.¹⁰² paraît donc plus justifié que celui de *composés cage*.

Si l'on considère les composés possédant réellement la structure adamantane et un seul atome de phosphore en tête de pont, on voit que les angles de valence autour du phosphore sont toujours inférieurs à 100°. Ceci signifie que l'hybridation du phosphore a un fort caractère p_3 et que le doublet libre, qui occupe donc essentiellement l'orbitale $3s$, doit être assez diffus. Par conséquent, la nucléophilie de cet atome de phosphore est assez faible, ce que l'étude de la réactivité de quelques phosphoradamantanes a pu mettre en évidence.¹¹

Cette différence observée entre ces phosphoradamantanes et les dérivés acycliques du phosphore tricoordonné correspondants ne peut provenir que de la structure elle-même.

Dans le cas des composés à quatre atomes de phosphore en tête de pont et sauf dans le cas de P_4O_6 84, la valeur de ces angles est un peu plus grande, ce qui s'explique par les contraintes stériques apportées justement par la présence de ces quatre atomes de phosphore (voir Tableaux I, II et V).

Dans les phosphor(III)adamantanes possédant le motif PN_3 (avec un ou quatre atomes de phosphore en tête de pont) (voir Tableau II), la somme des angles de valence autour des azotes en α du phosphore est proche de 360°: ces atomes ont donc l'hybridation sp_2 comme c'est le cas de nombreux composés dans lesquels se trouve l'enchaînement $P—N—C$.^{103,104} En revanche, les azotes en β du phosphore du composé 43 possèdent bien l'hybridation sp_3 .

Ce sont aussi des azotes pyramidaux qui sont inclus dans les phosphoradamantanes 12 et 16 (voir Tableau III), ce qui est normal, compte tenu de leur position en β du phosphore.

TABLEAU I

Dimensions de quelques phosphoradamantanes à motif (PO₃)

Nbre	Coordinence de P	Coordinence du ou des P	Composé	Réf.	Longueur des liaisons (Å)			Angles (°)		
					P—O	P==S	O—C	O—P—O	P—O—C	P—O—P
1	IV	55	84	P—O	1,60 1,59 1,56	P—S 1,90	O—C 1,47 1,48 1,52	O—P—O 105 106 103	S=P—O 113 114 114	P—O—C 114 112 114
V	104	61	P—O(ad.)	1,601 (5) 1,627 (5) 1,590 (4) 1,754 (4) P—N (cycle en 5)	O(ad.)—C 1,471 (8) 1,448 (8) 1,488 (9)	O(ad.)—P—O(ad.) 97,1 (3) 98,4 (2) 106,3 (2)	O(ad.)—P—N 129,5 (3) 86,4 (2) 123,3 (3)	O(ad.)—P—N 83,8 (2)	O(ad.)—P—C 121,7	O(ad.)—P—C 85,2
105	62	P—O(ad.)	1,602 1,549 1,573 1,749 P—C (cycle en 5)	O(ad.)—C 1,46 1,48 1,49	O(ad.)—P—C 100,2 98,3 106,6	O(ad.)—P—C 100,2 98,3 106,6	O(ad.)—P—C 83,3	O(ad.)—P—C 85,9	O(ad.)—P—C 130,1	
4	III	84	85	P—O	1,658 1,659 1,646 1,638	O—P—O 99,5 99,8	O—P—O 99,5	P—O—P 127,0	P—O—P 126,4	P—O—P 127,0
III et IV	40	86	P(III)—O	1,637 1,67 P(IV)—O	1,59 P(IV)=O	1,424	O—P(III)—O 100 O—P(IV)—O 105 O—P(IV)=O 117	P(III)—O—P(III) 98,5	P(III)—O—P(IV) 128	P(III)—O—P(IV) 125
134	86	P(III)—O	1,633 1,664 1,672	P(IV)—O 1,596 1,596	P(IV)=O 1,414	O—P(III)—O 98,5 O—P(IV)—O 105,0 O—P(IV)=O 102,7	P(III)—O—P(III) 97,4	P(III)—O—P(IV) 124,4	P(IV)—O—P(IV) 121,2 O—P(IV)=O 115,6	P(III)—O—P(IV) 130,1
135	87	P(III)—O	1,661	P(IV)—O	1,605 1,588 1,592	P(IV)=O 1,418	O—P(III)—O 96,7 O—P(IV)—O 102,8 O—P(IV)=O 100,9	P(III)—O—P(IV) 126,8 O—P(IV)=O 118,8	P(III)—O—P(IV) 122,8 O—P(IV)=O 114,6	P—O—P 123,5
IV	47	87	P—O	1,604	P==O	1,429	O—P—O 101,6 O—P==O 116,5	P—O—P 123,5	P—O—P 123,5	P—O—P 123,5

TABLEAU II
Dimension de quelques phosphoradamtanes à motif (PN₃)

Nbre	Coordinace de P	Composé	Réf.	Longueur des liaisons (Å)			Angles (°)						
				III	IV	P—N	1,69	N—P—N	101,1	ΣN(α)	356 ^b	P—N—P	124,3
1				1,700 (2)		N—N	1,451 (3)	N—P—N	99,3 (1)		115,6 (2)		
				1,707 (2)			1,449 (3)		98,3 (1)		118,3 (2)		
				1,716 (2)			1,445 (3)		99,2 (1)		115,1 (1)		
								ΣP	297,3 ^a	ΣN(α)	344,5 ^b		
										ΣN(β)	326,8 ^c		
4	III	1	89	P—N	1,69			N—P—N	101,1	ΣN(α)	356 ^b	P—N—P	124,3
	III et IV	67 ^d	90	P(III)—N	1,718 (11)	P(IV)—N	1,675 (11)	N—P(III)—N	100,8 (5)	N—P(IV)—N	104,8 (5)	P(III)—N—P(IV)	121,5 (6)
				1,697 (10)			1,638 (10)		101,5 (5)		104,4 (5)		
				1,674 (10)			1,621 (10)		101,3 (6)		103,9 (5)		
				1,757 (10)				P(III)—N—P	124,1 (6)	N—P(IV)—S	114,6 (4)		
				1,708 (10)				P(III) (III)	125,6 (6)		113,4 (4)		
				1,692 (10)		P(IV)—S	1,919 (5)		103,9 (5)		123,6 (6)		
				1,735 (11)				ΣN(αP(III))	123,6 (6)		114,7 (4)		
				1,703 (10)				97,7 (5)					
				1,703 (10)				100,1 (5)					
				1,703 (10)				102,8 (5)					
79	44	P(III)—N	1,75 (2)	P(IV)—N	1,64 (2)	N—P(III)—N	101 (1)	P(III)—N—P(IV)	124 (1)				
			1,71 (2)		1,66 (2)				125 (1)				
			1,74 (2)		1,65 (2)								
			1,68 (2)			N—P(IV)—N	99 (1)						
			1,69 (2)				107 (1)	P(III)—N—P(IV)	118 (1)				
			1,72 (2)				109 (1)		121 (1)				
			1,73 (2)				104 (1)		119 (1)				
IV	74	91	P—N	1,67 (2)	P=O	1,45 (1)	N—P—N	104 (2)	N—P=O	114 (1)			
						P—N—P	119 (1)	ΣN(α)	351 ^b				
70	91	P—N	1,652 (13)	P=S	1,937 (15)	N—P—N	103 (2)	N—P=S	116 (5)				
						P—N—P	121,7 (4)	ΣN(α)	358,6 ^b				

^a Somme des angles autour du P. ^b Somme des angles autour des N en α et du P. ^c Somme des angles autour des N en β du P. ^d Forme monoclinique; il existe également une forme orthorhombique. ^e Somme des angles autour des N en α du P(III) et d'un P(IV).

TABLEAU III
Dimensions de quelques phosphoradamantanes à motif (PC₃)

Coordinence du P	Composé	Réf.	Longueur des liaisons (Å)	Angles (°)		
III	12	73	P—C (P—)C—N 1,857 (3) 1,461 (4)	C—P—C P—C—N ΣN	96,1 (1) 114,1 (1) 330,3 ^a	C—N—C 110,9 (2) 111,1 (2) 108,3 (2)
16	92	P—C	1,874 1,826 1,827	(P—)C—N 1,474 1,492 1,491	98,0 96,4 95,8	P—C—N 116,3 114,5 114,5
				ΣN	329,9 334,6 ^a	
IV	51	93	P—C P==O 1,476 (2)	(P—)C—N 1,473 (2) 1,473 (2)	C—P—C C—P==O 118,2 (1)	P—C—N 110,6 (1) 110,1 (1)
54	94	P—C P==S 1,9572 (4)	1,838 (2) 1,831 (1)	(P—)C—N 1,478 (2) 1,481 (1)	C—P—C C—P==X 117,4 (1)	P—C—N 100,3 (1) 100,5 (1)
136	94	P—C P—C(Me)	1,804 (2) 1,813 (2) 1,811 (2) 1,772 (2)	(P—)C—N 1,471 (3) 1,471 (3) 1,470 (3)	C—P—C C—P—C(Me) 101,7 (1) 101,6 (1) 103,2 (1)	P—C—N 117,5 (1) 117,5 (1) 109,0 (1) 108,3 (1)
61 (M = Mo) (n = 6)	95	P—C P—Mo	1,821 1,862 1,848 2,479	(P—)C—N 1,481 1,509 1,462 1,462	C—P—C C—P—Mo 114,9 (1) 117,3 (1)	P—N—C 99,7 96,7 96,3 116,0 120,0 121,4

^a Somme des angles autour des azotes.

TABLEAU IV

Dimensions de quelques sulfures de tétraphosphore

Coordinence du ou des P	Composé	Réf.	Longueur des liaisons (Å)	Angle (°)
III	7	96	P—P	2,240 2,246 2,246
			P—S	2,089 2,097 2,096
			P—P—P	60,1 60,1 59,8
8	12	P—P	2,3530 (8) P—S	95,25 (3) 95,11 (3) 98,71 (4) 99,02 (5) 98,91 (4)
137	97	P—P	2,284 (2) P—S	107,4 (1) 97,6 (2) 104,6 (4) 105,5 (1) 105,5 (2) 105,3 (1)
III et IV	112	98 ^a	P(III)—P(III) P(III)—P(IV) P(IV)=S	2,20 2,21 1,94
			P(III)—S	2,09 2,08 2,13
			S—P(III)—S	100 105 99
IV	100	P(III)—P(III) P(III)—S	2,37 2,04 2,08	2,14 2,19 S—P(IV)—S S—P(IV)=S
			P(IV)—S	2,13 2,08 2,09
			S—P(III)—S	102 105 100
IV	48	100	P—S	2,12 2,07 2,08 2,02 2,13 2,06 2,04
			P=S	1,97 1,91 1,98 1,96
			S—P—S	109 108 110 113 107 112 111
IV				110 109 111 107 110 108 111
				103,3 103,0 98,8 99,6
				103,0 100,61 (3) 100,40 (3) 100,30 (3)

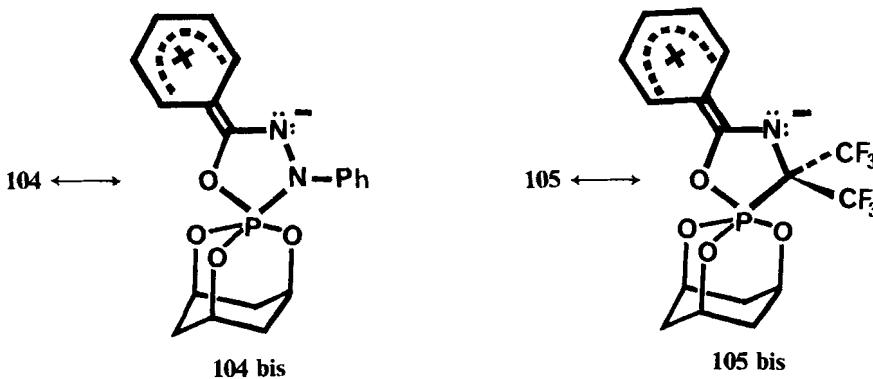
^aVoir aussi réf. 99.

La longueur des liaisons P—O ou P—N dans les composés **55**, **84**, **45** et **1** (voir Tableaux I et II) est le signe d'une rétrocoordination évidente qui est en bon accord avec l'hybridation de l'azote dont nous avons parlé plus haut. La longueur des liaisons P—C des composés tricycliques précédents est au contraire normale.

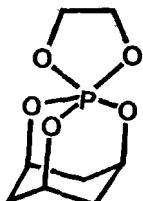
Les diverses molécules évoquées ci-dessus correspondent plus ou moins grossièrement au groupe de symétrie auquel on pouvait s'attendre (C_{3v} pour les phosphoradamantanes à un seul atome de phosphore, T_d pour ceux à quatre atomes de phosphore), même si les éléments de symétrie ne se retrouvent pas dans la maille cristalline.⁸⁸

Un comportement analogue vis-à-vis de la symétrie peut être relevé pour les phosphor(IV)adamantanes. Les angles de valence au niveau du phosphore sont sensiblement plus grands. Il faut ici noter le composé **67** (Tableau II) dans lequel les azotes compris entre un phosphore tricoordonné et un phosphore tétracoordonné sont très nettement pyramidaux.

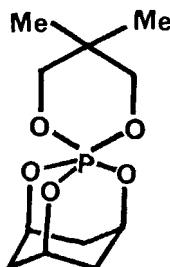
Le cas des phosphor(V)adamantanes **104** et **105** est très intéressant. Dans les deux cas, l'atome de phosphore est situé au centre d'une bipyramide trigonale tordue avec le cycle à cinq chainons en position apico-équatoriale et l'oxygène de ce cycle en position apicale. La valeur des angles autour du phosphore correspondant à la structure adamantane (voir Tableau I) montre non seulement une déformation de la bipyramide trigonale mais également une déformation de la structure adamantane. En revanche, le cycle hexanique compris dans cette dernière structure conserve une forme chaise parfaite.^{61, 62} Le substituant phényle porté par le carbone est presque coplanaire avec le plan moyen du cycle à cinq chainons dans le cas du spirophosphorane **105** (l'angle entre le plan moyen du cycle à cinq chainons et le phényle est de $8,5^\circ$), ce qui n'est pas le cas de l'autre spirophosphorane **104** (angle de $19,8^\circ$).^{62, 105} Cette différence est explicable si la contribution à la forme mésomère **105 bis** est plus importante que celle de **104 bis**, par suite d'une plus grande stabilisation de la charge négative sur l'azote par les groupes CF_3 attracteurs d'électrons.



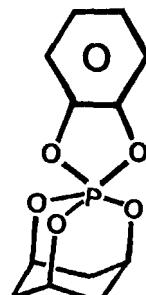
La déformation d'une bipyramide trigonale peut être considérée comme une participation à la structure de la pyramide à base carrée, ce qui fournit un moyen de déterminer un pourcentage de déformation.¹⁰⁶ Le pourcentage de déformation du spirophosphorane **105** est de 34, ce qui montre que la structure adamantane a un effet relativement modeste sur la déformation.



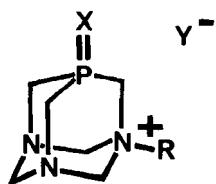
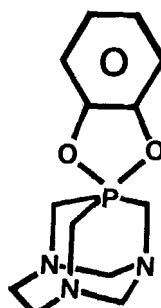
152



153



154

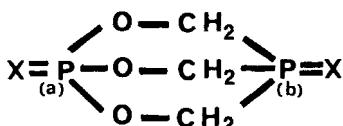
164, X = O, R = CH₃, Y = I165, X = S, R = CH₃, Y = I166, X = doublet, R = CH₂—Ph, Y = Cl

167

le phosphoradamantane **12** et ses dérivés **15** et **54** qui sont beaucoup plus blindés que les composés acycliques correspondants ($\Delta\delta$ ³¹P entre 40 à 80 ppm). On note également que le dérivé thio **54** est plus blindé que le dérivé oxo **15**, alors que l'on observe l'inverse avec les analogues acycliques.

Les phosphoradamantanes **45**, **21** et **22** dans lesquel le phosphore est entouré de trois atomes d'azote sont aussi plus blindés que les composés acycliques correspondants mais l'écart est ici moindre ($\Delta\delta$ ³¹P entre 11 et 20 ppm).

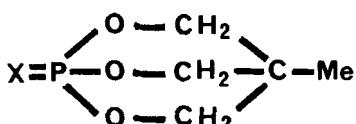
Dans le cas où le phosphore tricoordonné est entouré par trois atomes d'oxygène, l'écart est faible (**53** et phosphore a de **169**; **69** et $\text{SP}(\text{OEt})_3$ ou phosphore a de **170**) ou même négligeable (**5** et $\text{P}(\text{OEt})_3$).



168, X = doublet libre

169, X = O

170, X = S



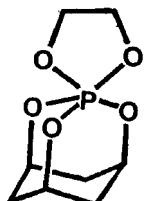
171, X = O

172, X = S

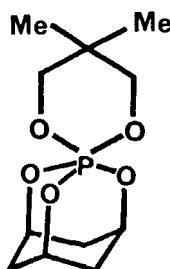
TABLEAU VI

Déplacements chimiques de ^{31}P de phosphoradamantanes dérivés de P_4O_6 84

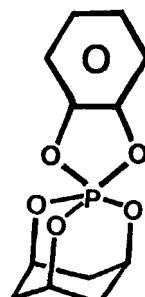
Composé	No.	Réf.	Coordinance du P	δ ^{31}P	Solvant
P_4O_6	84	107	III	113	C_6H_6
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{O}$	40	70	III IV	133 -60	C_6H_6
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{S}$	138		III IV	125,5 11,3	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{Se}$	139		III IV	124 12,8	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{O}_2$	134		III IV	124,3 -41,7	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{OS}$	140		III IV	124 -47	
				24,9	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{OSe}$	141		III IV	123,5 -50,9	
				29	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{S}_2$	142		III IV	122,2 20,7	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{SSe}$	143		III IV	120,8 15,3	
				20,8	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{Se}_2$	144		III IV	120 19,5	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{O}_2\text{S}$	145		III IV	74,1 -39,1	
				26	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{OS}_2$	146		III IV	80,1 -42,5	
				23,9	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{S}_3$	147		III IV	85,5 21,2	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{Se}_3$	148		III IV	88,9 20	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{O}_2\text{S}_2$	149		IV	-4,6	
			IV	7,9	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{OS}_3$	150		IV	-46,5	
			IV	9,8	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{S}_4$	151		IV	9,6	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{BH}_3$	85 ($n = 1$)	50	III IV	118,2 90,4	n-Hexane
$(\text{P}_4\text{O}_6)(\text{BH}_3)_2$	85 ($n = 2$)		III IV	119,2 98,7	
$(\text{P}_4\text{O}_6)(\text{BH}_3)_3$	85 ($n = 3$)		III IV	114,6 103,6	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{Ni}(\text{CO})_3$	86 ($n = 1$)	52	III IV	117,6 126,3	CHCl_3
$(\text{P}_4\text{O}_6)[\text{Ni}(\text{CO})_3]_2$	86 ($n = 2$)		III IV	120 130,3	
$(\text{P}_4\text{O}_6)[\text{Ni}(\text{CO})_3]_3$	86 ($n = 3$)		III IV	120,2 132,6	
$(\text{P}_4\text{O}_6)\text{Ni}(\text{CO})_2$	87 ($n = 2$)		III	117,7	
$(\text{P}_4\text{O}_6)_3\text{Ni}(\text{CO})$	87 ($n = 3$)		III	117,9	



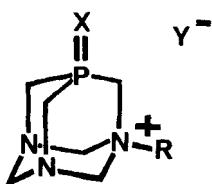
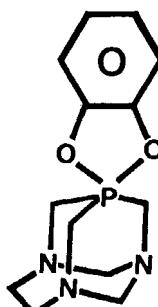
152



153



154

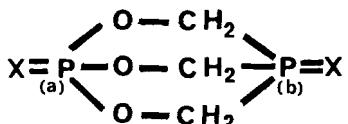
164, X = O, R = CH₃, Y = I165, X = S, R = CH₃, Y = I166, X = doublet, R = CH₂—Ph, Y = Cl

167

le phosphoradamantane **12** et ses dérivés **15** et **54** qui sont beaucoup plus blindés que les composés acycliques correspondants ($\Delta\delta^{31}\text{P}$ entre 40 à 80 ppm). On note également que le dérivé thio **54** est plus blindé que le dérivé oxo **15**, alors que l'on observe l'inverse avec les analogues acycliques.

Les phosphoradamantanes **45**, **21** et **22** dans lesquel le phosphore est entouré de trois atomes d'azote sont aussi plus blindés que les composés acycliques correspondants mais l'écart est ici moindre ($\Delta\delta^{31}\text{P}$ entre 11 et 20 ppm).

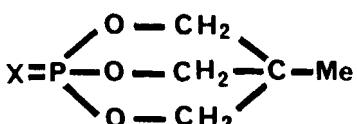
Dans le cas où le phosphore tricoordonné est entouré par trois atomes d'oxygène, l'écart est faible (**53** et phosphore a de **169**; **69** et $\text{SP}(\text{OEt})_3$ ou phosphore a de **170**) ou même négligeable (**5** et $\text{P}(\text{OEt})_3$).



168, X = doublet libre

169, X = O

170, X = S



171, X = O

172, X = S

TABLEAU VII

Déplacements chimiques de ^{31}P de phosphoradamantanes dérivés de $\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9$ 5

Composé	No.	Réf.	Coordiné du P	δ ^{31}P	Solvant
$\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9$	5		III	136	
$\text{O}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	53	108	IV	-10,4	
$\text{S}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	55		IV	64	
$\text{Se}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	56		IV	88,7	
$\text{PhN}=(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	59	11	IV	-12,8	C_6H_6
$\text{EtN}=(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	60		IV	-15	CHCl_3
$\text{H}_3\text{B}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	62	109	IV	117	
	M = BH_3				
$\text{Me}_3\text{B}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	62		IV	128	
	M = BMe_3				
$\text{F}_3\text{B}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	62		IV	138	
	M = BF_3				
$(\text{F}_3\text{C})_4\text{C}_2\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	97	59	V	-42,4	CHCl_3
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}_2\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	98	60	V	-41,7	CHCl_3
$(\text{t.Bu})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	100	11	V	-43,3	CHCl_3
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	101		V	-41,3	
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	104	61	V	-56,8	CH_2Cl_2
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	105	62	V	-17,9	CH_2Cl_2
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	107	11	V	-50,7	CHCl_3
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	152		V	-27,8	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	109		V	-70	
$(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}_2\text{S}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	111	64	V	-7,8	
$\text{Me}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	153	11	V	-66	CHCl_3
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_9)$	154		V	-43,2	

Pour les spirophosphoranes 97, 98, 104 et 105, les différences de blindage avec les composés correspondants 173 à 176 sont peu marquées sauf dans le cas du dernier phosphoradamantane ($\Delta\delta$ ^{31}P = 17 ppm).

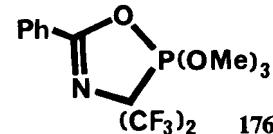
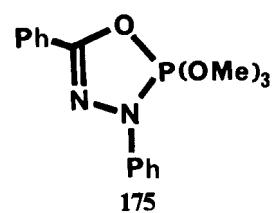
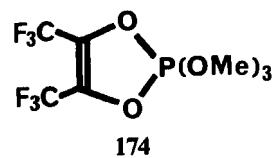
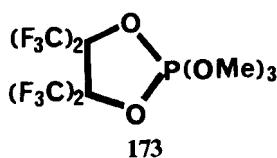


TABLEAU VIII

Déplacements chimiques de ^{31}P des composés tricycliques possédant le motif $\text{P}(\text{N}—\text{N})_3$



Composé	No.	Réf.	Coordinance du P	$\delta^{31}\text{P}$	Solvant
$\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_3$	454	11	III	102	CHCl_3
$[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_3]^+ \text{MeI}^-$	119	11	III	105	DMSO
$\text{O}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_3]$	21	22	IV	7,5	
$\text{S}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_3]$	22		IV	69	alcool
$\text{Se}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_3]$	57	11	IV	88,7	C_6H_6
$\text{O}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCHMe})_3]$	23	22	IV	7	C_6H_6
$\text{S}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_2\text{NCMe}_2]$	25		IV	62	
$\text{S}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_2\text{NC}(\text{CH}_2)_4]$	26		IV	65	alcool
$\text{S}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_2\text{NC}(\text{CH}_2)_5]$	27		IV	65	
$\text{S}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_2\text{NC}_{10}\text{H}_{18}]$	28		IV	65	
$\text{PhN}=[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_3]$	58	11	IV	-7,2	CHCl_3
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}[\text{P}(\text{NMe})_3(\text{NCH}_2)_3]$	106		V	-47	
Tricycles	30	23	IV	3	CHCl_3
	$\text{X} = \text{O}$				
	$\text{R} = \text{PhO}$				
	30		IV	67	
	$\text{X} = \text{S}$				
	$\text{R} = \text{PhO}$				
	30		IV	25	
	$\text{X} = \text{O}$				
	$\text{R} = \text{Ph}$				
	30		IV	80	
	$\text{X} = \text{S}$				
	$\text{R} = \text{Ph}$				
Tricycle	32	24	IV	81	CHCl_3
Tricycle	34	25	IV	87	CHCl_3

Il faut reconnaître que l'interprétation des déplacements chimiques de ^{31}P en terme de structure est extrêmement hasardeuse. Cependant une tentative a été faite d'expliquer la différence de comportement des quatre spirophosphoranes **97**, **98**, **104** et **105**.⁶² La présence de la structure adamantane provoquerait dans chaque cas une légère diminution de la rétrocoordination $\text{p}\Pi$ — $\text{d}\Pi$ des trois ligands oxygènes et donc une diminution de la densité électronique autour du phosphore. Cet effet serait néanmoins en partie ou totalement compensé par la rétrocoordination des autres ligands, c'est-à-dire les deux oxygènes du cycle à cinq chainons de **97** et **98**, l'oxygène et l'azote du même cycle de **104**. Bien évidemment, le carbone du cycle à cinq chainons du phosphoradamantane **105** est incapable d'agir sur le blindage du phosphore, d'où un déplacement chimique du $\delta^{31}\text{P}$ vers les champs faibles.

TABLEAU IX

Déplacements chimiques de ^{31}P de phosphoradamantanes dérivés de $\text{P}_4(\text{NR})_6$ 1

Composé	No.	Réf.	Coordinence du P	$\delta^{31}\text{P}$	Solvant
$\text{P}_4(\text{NMe})_6$	1	7	III	78,4	C_6H_6
		45		81,9	
		46		82,7	
$\text{P}_4(\text{NiPr})_6$	38 (R = iPr)	28	III	84	C_6H_6
$\text{O}_4[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	2	42	IV	2,7	CHCl_3
$\text{O}_3\text{S}[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	155		IV PO	5,3	
			IV PS	53,6	
$\text{O}_2\text{S}_2[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	156		IV PO	7	CHCl_3
			IV PS	63,5	
$\text{OS}_3[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	157		IV PO	7,5	
			IV PS	66,1	
$\text{S}[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	67	41	III	118	CHCl_3
			IV	52	
$\text{S}_2[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	68		III	134,5	CHCl_3
			IV	67,5	
$\text{S}_3[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	69		III	102	CHCl_3
			IV	73,2	
$\text{S}_4[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	70		IV	67,0	CHCl_3
$\text{Se}_4[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	75		IV	64	
$\text{Cl}_8[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	4	9	V	-74,3	CHCl_3
$(\text{PhN}==)[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	80	45	III	123,1	
			IV	8,7	C_6H_6
$(\text{PhN}==)_2[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	81		III	140,1	CHCl_3
			IV	-3,2	
$(\text{PhN}==)_3[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	82		III	81,2	CHCl_3
			IV	-2,1	
$(\text{PhN}==)_4[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	83		IV	-13,4	
$\text{H}_3\text{B}[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	158	46	III	103,2	CHCl_3
			IV	80,5	
$(\text{H}_3\text{B})_2[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	159		III	118,1	CHCl_3
			IV	96,7	
$(\text{H}_3\text{B})_3[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	160		III	112,6	CHCl_3
			IV	110	
$\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	161		III	93,9	CHCl_3
			IV	119,3	
$[\text{Ni}(\text{CO})_3]_2[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	162		III	103,1	CHCl_3
			IV	128,5	
$[\text{Ni}(\text{CO})_3]_3[\text{P}_4(\text{NMe})_6]$	163		III	108,9	CHCl_3
			IV	135,7	

TABLEAU X

Déplacements chimiques de ^{31}P de composés tricycliques possédant le motif $\text{P}(\text{CH}_2-\text{N})_3$

Composé	No.	Réf.	Coordinance du P	$\delta^{31}\text{P}$	Solvant
$\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3$	12	15	III	-101,6	eau
$\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4$	13	11	III	-88	CHCl_3
$\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_2$	14		III	-89,3	
$\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_8$	15		III	-67	
$\text{O}[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]$	51	15	IV	-4,2	eau
$\text{S}[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]$	54		IV	-18,1	acide acétique
$\text{O}[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	52	11	IV	-1	CHCl_3
$[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]^+\text{MeI}^-$	118	15	III	-88,4	eau
$\text{O}[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]^+\text{MeI}^-$	164		IV	-2,1	
$\text{S}[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]^+\text{MeI}^-$	165		IV	-9,2	
$[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]^+\text{CH}_2\text{PhCl}^-$	166	73	III	-86	
$\text{Me}[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]^+\text{I}^-$	17	18	IV	-39	
$\text{PhN}=[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]$	60 n = 1 R = Ph	11	IV	-48	CHCl_3
$\text{PhN}=[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	60 n = 2 R = Ph		IV	-35	
$\text{EtN}=[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]$	60 n = 1 R = Et		IV	-43	
$\text{EtN}=[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	60 n = 2 R = Et		IV	-29	
$(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]$	61 n = 6 M = Mo	95	IV	-44 -42	C_6H_6 DMSO
$(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_2]$	102 n = 0	11	V	-52,3	CHCl_3
$(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_3]$	102 n = 1		V	-69,7	
$(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	102 n = 2		V	-54	
$(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_8]$	102 n = 6		V	-39	
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	103		V	-48	
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	99		V	-59	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	108		V	-68	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2[\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{CH}_2)_4]$	167		V	-52	

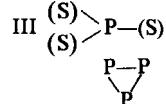
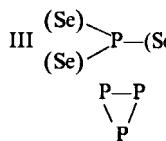
Ce raisonnement paraît en contradiction avec le blindage observé dans le cas où le phosphore est entouré de trois atomes d'azote et ne fournit aucun élément explicatif dans le cas où les trois atomes voisins du phosphore sont des carbones.

Les déplacements chimiques de ^{31}P de ces spirophosphoranes 97, 98, 104 et 105 sont très peu sensibles à la nature du solvant (voir Tableau XIII). Il n'y a donc ni ionisation des liaisons P—O, ni ouverture du cycle à cinq chainons, avec participation d'une forme phosphonium.

L'étude r.m.n. ^1H de ces phosphoradamantanes montrent que les trois protons méthiniques sont équivalents et fortement couplés avec le phosphore (voir Tableau

TABLEAU XI

Déplacements chimiques de ^{31}P de divers composés tricycliques

Composé	No.	Réf.	Coordinence du P	δ ^{31}P	Solvant
P_4S_3	7	110	III 	72 - 120	
$\alpha\text{P}_4\text{S}_4$	8	12 et 13	III	201	CS_2
$\beta\text{P}_4\text{S}_4$	11	13	III	208 195 86	
P_4S_5	112	65	III III III IV	125,9 122,7 89,6 231,7	CS_2
P_4S_7	113	35 ^a		84,6 110,9	CS_2
P_4S_8	50 (X = :)			13,4 135,4	
P_4S_9	50 (X = S)	66	III IV	57,9 63,6	CS_2
P_4S_{10}	48	111	IV	45	CS_2
$\text{P}_4(\text{SiMe}_2)_6$	18	29	III	284,5	
$\text{P}_4\text{O}_5(\text{CH}_2)_2$	43	32	IV	- 6,03	
$\text{PC}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3$ (R = H)	46	21	III	56,5	
P_4Se_3	114	112	III 	38 - 106	CS_2

XIII). Un résultat identique a été trouvé pour les protons méthyléniques. Les différents atomes de fluor de **97** et **98** sont également équivalents. Ceux de **105**, qui le sont aussi, présentent un couplage avec le phosphore. L'étude en température variable montre peu de changement jusqu'à une température assez basse (- 50 à - 165°C).

Ces observations et le fait qu'un alcool acide comme l'hexafluoro isopropanol ne modifie pas sensiblement le déplacement chimique de ^{31}P montrent qu'il y a une isomérisation permutationnelle qui se fait selon un processus régulier, c'est-à-dire selon un processus intramoléculaire de déformation des liaisons.⁶² La présence de la structure adamantane empêche que l'isomérisation permutationnelle puisse se faire

TABLEAU XII

Comparaison des déplacements chimiques de ^{31}P entre les phosphoradamantanes et des composés phosphorés acycliques ou cycliques possédant le même environnement

Environnement du phosphore	Phosphoradamantane		Formule ou No.	Composé acyclique ou monocyclique		Composé bicyclique	
	No.	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{31}\text{P}$	No.	$\delta^{31}\text{P}$	
	5	136	$\text{P}(\text{OMe})_3$ $\text{P}(\text{OEt})_3$	139,6 136,9	168	90(a)	
	53	-10,4	$\text{OP}(\text{OMe})_3$ $\text{OP}(\text{OEt})_3$	-1,2/2,5 -1	169 171	-18,1(a) -8	
	55	64	$\text{SP}(\text{OMe})_3$ $\text{SP}(\text{OEt})_3$	73 68	170 172	51,8(a) 57,4	
	97	-42,4	173	-49,7			
	98	-41,7	174	-46,7			
	104	-56,8	175	-56,7			
	105	-17,9	176	-34,7			
	45	102	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	122 119			
	21	7,5	$\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ $\text{OP}(\text{NEt}_2)_3$ $\text{OP}(\text{NMe}-\text{NH}_2)_3$	25,6 23,5 26			
	22	69	$\text{SP}(\text{NMe}_2)_3$ $\text{SP}(\text{NEt}_2)_3$ $\text{SP}(\text{NMe}-\text{NH}_2)_3$	81,4 77,8 85			
	12	-101,6	$\text{P}(\text{Me})_3$ $\text{P}(\text{Et})_3$ $\text{P}(\text{CH}_2\text{NEt}_2)_3$	-20 -62 -51,3	168	-67(b)	
	15	-4,2	$\text{OP}(\text{Me})_3$ $\text{OP}(\text{Et})_3$ $\text{OP}(\text{CH}_2\text{NEt}_2)_3$	36 48,3 43,2	169	6,4(b)	
	54	-18,1	$\text{SP}(\text{Me})_3$ $\text{SP}(\text{Et})_3$	59,1 51,9/54,5			

TABLEAU XIII

Etude r.m.n. des spirophosphoranes 97, 98, 104 et 105

No.	Réf.	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{1}\text{H}$ CH Méthinique	${}^3\text{J}_{\text{POCH}}$	$\delta^{19}\text{F(a)}$	${}^3\text{J}_{\text{PCCF}}$
		CH_2Cl_2	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$				
97	59, 105	-42,4	-44,1	5,0	28,0	-9,5(b)	
98	60	-41,7	-43,5	5,0	26,0	-14,3(c)	
104	61	-56,8	-57,1	4,75	26,0		
105	62	-17,9	-18,1	4,87	23,0	-13,5(b)	4

^aRéf.: CF_3COOH ^bSolvant: CH_2Cl_2 ^cSolvant: CDCl_3

selon le mécanisme de pseudorotation de Berry.¹¹³ Un mécanisme "tourniquet" a été proposé dans lequel le cycle à 5 chainons joue le rôle d'une paire et les oxygènes de la structure adamantane celui d'un trio.¹⁰⁵

III. Spectroscopie infrarouge

Relativement peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine et concernent presque exclusivement les complexes du phosphoradamantane 5. Il faut remarquer que les fréquences de vibration de valence correspondant à la molécule de départ varient relativement peu d'un complexe à un autre, vraisemblablement à cause des contraintes stériques imposées par le squelette adamantanique. Cette stabilité de position facilite l'assignation des nouvelles bandes dues à l'accepteur.¹¹⁴

C'est le cas du complexe avec BH_3 : le phosphoradamantane 5 est meilleur donneur vis-à-vis de cet acide de Lewis que le triméthylphosphite.¹¹⁴

L'étude des fréquences de vibration de valence du carbonyle dans les complexes de ce même composé 5 avec les métaux carbonyles 62 (M = $\text{Ni}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$), 63, 64 (M = $\text{Ni}(\text{CO})$) et 65 montre qu'il a sensiblement la même capacité de donner des liaisons Π fortes que les phosphites.³⁷ Ces liaisons sont néanmoins moins fortes que dans le composé bicyclique 171, ce qui va en sens inverse de la basicité de ces ligands vis-à-vis des acides de Lewis du bore.³⁸

Une étude infrarouge des complexes de 5 avec le nickel (0), le palladium (0), le platine (I), le cuivre (I) et l'argent (I) a été également réalisée.¹¹⁵

IV. Spectroscopie photoélectronique

Le spectre photoélectronique du phosphoradamantane 1⁸⁹ fait apparaître une série de pics larges à des énergies supérieures à 11 eV dont l'attribution n'a pu être faite, un doublet centré à 10,2 eV et une absorption large entre 7,7 et 9,7 eV. L'apparence du doublet ($\Delta \sim 0,3$ eV; rapport 3/1) permet de l'attribuer au doublet libre des phosphores. L'absorption large entre 7,7 et 9,7 eV correspond aux électrons $\text{p}\Pi$ des azotes. La largeur et la complexité de cette absorption est en complet accord avec l'hypothèse selon laquelle les électrons $\text{N}_{\text{p}\Pi}$ occupent des orbitales liantes. La valeur moyenne de cette absorption suggère également que ces électrons sont stabilisés par une interaction liante du type $\text{p}\Pi-\text{d}\Pi$ avec le phosphore.

Le spectre photoélectronique (hélium (I)) de l'oxyde **84** comporte cinq bandes bien définies dont l'attribution a pu être réalisée.¹¹⁶ Dans le cas de l'oxyde **47**, l'attribution est plus délicate à cause de la structure électronique plus complexe. Cependant, il y a une très nette ressemblance qualitative entre les spectres He(II) de ces deux composés pour les quatre bandes de plus haute énergie, ce qui suggère une corrélation directe entre les niveaux d'énergie électronique. Quand on passe de P_4O_6 à P_4O_{10} , il y a stabilisation de la paire libre du phosphore par suite de l'interaction avec l'atome d'oxygène donneur extracyclique. La stabilisation des autres niveaux d'énergie peut être considérée comme le résultat de l'augmentation de la charge partielle positive sur le phosphore et de la diminution de la charge partielle négative de l'oxygène cyclique.

Une corrélation a été également établie avec les niveaux d'ionisation expérimentaux de la molécule P_4 .¹¹⁶ Le spectre photoélectronique de P_4O_6 a été comparé avec celui de AS_4O_6 et Sb_4O_6 .

V. Existence d'une phase plastique

Les phases plastiques sont des phases dans lesquelles les molécules tournent réellement et rapidement dans le solide tout en maintenant leur ordre positionnel dans le réseau.¹¹⁷ Un tel comportement est généralement considéré comme caractéristique des molécules globulaires, c'est-à-dire des molécules quasi-sphériques. L'existence d'une transition de phase plastique s'accompagne:

- d'un changement de l'aspect de l'échantillon cristallin à la température de transition;
- de la présence de deux températures de transition en calorimétrie différentielle (une par chauffage, l'autre par refroidissement);
- d'un changement du système de cristallisation décelable par diffraction de rayons X en température variable;
- d'une entropie de fusion faible;
- d'une diminution brutale de la largeur des signaux en r.m.n. 1H à la température de transition.

Divers effets peuvent provoquer l'apparition d'une phase plastique ou l'en empêcher. C'est ainsi que les répulsions hydrogène-hydrogène dans le phosphoradamantane **1** provoquent la séparation des molécules et favorisent leur libre rotation dans le solide; de plus, à cause de la présence de ses six groupes méthyle, cette molécule peut être considérée comme entièrement "couverte" d'atomes d'hydrogène, apparence qui rappelle celle de l'adamantane bien connu pour ses propriétés plastiques. Ce phosphoradamantane présente bien une phase plastique.^{102, 115}

Au contraire, la polarité des atomes d'oxygènes dans les oxydes de phosphore **84** et **47** provoque une augmentation des interactions moléculaires et empêche toute rotation dans le solide.

L'étude cristallographique du décaoxyde de téraphosphore **47** met parfaitement bien en évidence cette augmentation des interactions intermoléculaires:⁸⁷ chaque molécule possède quatre bosses (les oxygènes exocycliques) et quatre cavités (le centre des cycles hexaatomiques); les bosses de chaque molécule sont imbriquées dans les cavités de quatre molécules voisines, formant ainsi un ensemble très

compact. De fait, les deux phosphoradamantanes **84** et **47** ne possèdent pas de phase plastique.

Cette imbrication n'est plus possible dans le cas du décasulfure de téraphosphore **48** car les atomes de soufre des bosses sont trop volumineux pour entrer dans les cavités des molécules voisines. L'étude cristallographique¹⁰⁰ montre qu'il y a une augmentation considérable de la distance minimum entre les centres des molécules d_m , ce qui est en bon accord avec l'existence d'une phase plastique.

L'existence de phase plastique étant liée au degré de compacité dans le solide, Riess et coll. ont proposé le facteur R qui permet d'en prévoir l'existence ou l'absence.^{118, 119}

$$R = \frac{d_m}{D_M} = \frac{\text{distance minimum entre les centres des molécules}}{\text{diamètre maximum de la molécule}}$$

D_M est le diamètre de la sphère circonscrite à la molécule. Il a été montré que tous les composés ayant pour R une valeur supérieure à 0,8 possèdent une phase plastique alors que ceux pour lesquels R est inférieur à 0,8 n'en ont pas.

VI. Spectrométrie de masse

En dehors de son utilisation dans un but purement analytique, la spectrométrie de masse a suscité peu de travaux dans le domaine des phosphoradamantanes et des analogues phosphorés tricycliques.¹²⁰ Les structures et les énergies moléculaires ont été calculées dans l'approximation MNDO pour P_4S_3 **7**, pour son ion moléculaire $P_4S_3^+$ et pour les paires de fragments $(P_3S_3^+ + P)$, $(P_3S_2^+ + PS)$, $(P_3S^+ + PS_2)$, $(P_2S_3^+ + P_2)$, $(P_2S_2^+ + P_2S)$, $(P_2S^+ + P_2S_2)$, $(PS_3^+ + P_3)$, $(PS_2^+ + P_3S)$, $(PS^+ + P_3S_3)$ et $(PS^+ + P_2S + PS)$. Les structures sont discutées en fonction de l'effet Jahn-Teller.

Citons également l'étude par spectrométrie de masse des sulfures et du sélénium de phosphore **7**, **48**, **113** et **114**.¹²¹

BIBLIOGRAPHIE

1. J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its compounds", Wiley-Interscience, New York (1964).
2. I. Haiduc, "The Chemistry of Inorganic Ring Systems", Wiley-Interscience, New York (1970).
3. F. Armitage, "Inorganic Rings and Cages", Edward Arnold, Londres (1972).
4. D. C. E. Corbridge, "The Structural Chemistry of Phosphorus", Elsevier Sci., Amsterdam (1974).
5. H. Hoffman et M. Becke-Goehring, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **8**, 193 (1976).
6. W. H. Grimmel, A. Genther et J. R. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 539 (1946).
7. R. R. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1334 (1961).
8. R. R. Holmes et J. A. Forstner, *Inorg. Chem.*, **2**, 377 et 380 (1963).
9. M. Becke-Goehring et L. Leichner, *Angew. Chem.*, **76**, 686 (1964).
10. H. Stetter et K. H. Steinacker, *Chem. Ber.*, **85**, 451 (1952).
11. M. Benhammou, R. Kraemer, H. Germa, J. P. Majoral et J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 105 (1982).
12. Chung-Cheng Chang, R. C. Haltiwanger et A. D. Norman, *Inorg. Chem.*, **17**, 2056 (1978).
13. A. M. Griffin, P. C. Minshall et G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 809 (1976).
14. D. J. Daigle, A. B. Pepperman Jr. et S. L. Vail, *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 407 (1974).
15. E. Fluck et J. E. Förster, *Chem.-Ztg.*, **99**, 246 (1975).
16. D. J. Daigle et A. B. Pepperman Jr., *J. Chem. and Eng. Data*, **20**, 448 (1975).
17. D. J. Daigle, A. B. Pepperman Jr. et G. Boudreaux, *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 1085 (1974).
18. E. Fluck et H. J. Weissgraeber, *Chem.-Ztg.*, **101**, 304 (1977).
19. H. Schumann, *Angew. Chem., Intern. Edn.*, **8**, 937 (1969).
20. H. Schumann et H. Benda, *Angew. Chem., Intern. Edn.*, **8**, 989 (1969).
21. M. Epstein et S. A. Buckler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3279 (1961).

22. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron*, **32**, 2633 (1976).
23. J. P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *J. Chem. Research. (S)*, p. 129, (*M*) p. 2633 (1976).
24. M. Benhammou, J. P. Majoral et J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 211 (1981).
25. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *J. Chem. Soc., Perkin I*, p. 2093 (1976).
26. A. R. Dahl et A. D. Norman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5525 (1970).
27. A. R. Dahl, A. D. Norman, H. Shenav et R. Schaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6364 (1975).
28. O. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y. Hung Tsay et G. Wollmerhäuser, *Angew. Chem., Intern. Edn.*, **19**, 571 (1980).
29. G. Fritz, R. Uhlmann et W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **442**, 86 (1978).
30. B. Bak, N. A. Kristiansen et H. Svanholt, *J. Molecul. Struct.*, **78**, 63 (1982); *Acta Chem. Scand., A*, **36**, 1 (1982).
31. Y. Kashman et E. Benary, *Tetrahedron*, **28**, 4091 (1972).
32. T. Glonek, J. R. Van Wazer et T. C. Myers, *Inorg. Chem.*, **14**, 1597 (1975).
33. M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber et J. Hahn, *Z. Naturforsch., B*, **34**, 1690 (1979).
34. M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn et E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 20 (1981).
35. M. C. Demarcq, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 65 (1981).
- 35a. J. J. Barieux et M. C. Demarcq, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 176 (1982).
36. M. Y. Daresbourg et D. J. Daigle, *Inorg. Chem.*, **14**, 1217 (1975).
37. D. G. Hendricker, R. E. Mc Carley, R. W. King et J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **5**, 639 (1966).
38. J. G. Verkade et C. W. Heitsch, *Inorg. Chem.*, **2**, 512 (1963).
39. R. J. Angelici et J. R. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5586 et 5590 (1965).
40. J. G. Verkade, T. J. Hutmenn, M. K. Fung et R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **4**, 83 (1965).
41. A. Wolff et J. G. Riess, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 1587 (1973).
42. F. Casabianca, A. A. Pinkerton et J. G. Riess, *Inorg. Chem.*, **16**, 864 (1977).
43. R. R. Holmes et J. A. Forstner, *J. Org. Chem.*, **1**, 89 (1962).
44. G. W. Hunt et A. W. Cordes, *Inorg. Chem.*, **13**, 1688 (1974).
45. M. Bermann et J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, **12**, 2186, (1973).
46. J. Riess et J. R. Van Wazer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 1846 (1966).
47. J. C. Elkaim, A. Wolff et J. G. Riess, *Phosphorus*, **2**, 249 (1973).
48. J. G. Riess et J. R. Van Wazer, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 347 (1967).
49. J. G. Riess et J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 851 (1967).
50. J. G. Riess et J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2339 (1966).
51. J. G. Riess et J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5506 (1965).
52. J. G. Riess et J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2166 (1966).
53. E. D. Pierron, P. J. Wheatley et J. G. Riess, *Acta Cryst.*, **21**, 288 (1966).
54. M. L. Walker et J. L. Mills, *Inorg. Chem.*, **14**, 2438 (1975).
55. M. L. Walker et J. L. Mills, *J. Organometal. Chem.*, **120**, 355 (1976).
56. R. Jefferson, A. F. Klein et J. F. Nixon, *Chem. Comm.*, p. 536 (1969).
57. A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores et E. D. Dill, *Inorg. Chem.*, **13**, 132 (1974).
58. S. A. Buckler et M. Epstein, *J. Org. Chem.*, **27**, 1090 (1962).
59. F. Ramirez, I. Ugi, F. Lin, S. Pfohl, P. Hoffman et D. Marquarding, *Tetrahedron*, **30**, 371 (1974).
60. F. Ramirez, J. Marecek, I. Ugi et D. Marquarding, *Phosphorus*, **3**, 91 (1973).
61. W. C. Hamilton, J. S. Ricci Jr., F. Ramirez, L. Kramer et P. Stern, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6335 (1973).
62. H. L. Carrell, H. M. Berman, J. S. Ricci Jr., W. C. Hamilton, F. Ramirez, J. F. Marecek, L. Kramer et I. Ugi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 38 (1975).
63. A. P. Schaap, K. Kees et A. L. Thayer, *J. Org. Chem.*, **40**, 1185 (1975).
64. B. S. Campbell, N. J. De' Ath, D. B. Denney, D. Z. Denney, I. S. Kipnis et T. B. Min, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 2924 (1976).
65. R. Thamm, G. Heckmann et E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 273 (1981).
66. R. Thamm, G. Heckmann et E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 319 (1982).
67. W. D. Treadwell et C. Beeli, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 1161 (1935).
68. T. M. Andrew, J. E. Ferguson et C. J. Wilkins, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **25**, 829 (1963).
69. G. J. Penney et G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., A*, p. 245 (1971).
70. M. L. Walker, D. E. Peckenpaugh et J. L. Mills, *Inorg. Chem.*, **18**, 2792 (1979).
71. U. G. Wolf et M. Meisel, *Z. Chem.*, **20**, 451 (1980).
72. M. Baudler, W. Faber et J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **469**, 15 (1980).
73. E. Fluck, J. E. Förster, J. Weidlein et E. Hädicke, *Z. Naturforsch., B*, **32**, 499 (1977).
74. D. J. Daigle, G. J. Boudreault et S. L. Vail, *J. Chem. and Eng. Data*, **21**, 240 (1976).
75. G. J. Penney et G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., A*, p. 1100 (1971).
76. K. D. Berlin, C. Hildebrand, J. G. Verkade et O. C. Dermer, *Chem. and Ind.*, p. 291 (1963).
77. K. D. Berlin, C. Hildebrand, A. South, D. M. Helwege, M. Peterson, E. A. Pier et J. G. Verkade, *Tetrahedron*, **20**, 323 (1964).

78. J. M. Jenkins, T. J. Hutmeyn et J. G. Verkade, *Adv. in Chem.*, Ser. 62, p. 604 (1966).
79. V. I. Siele, *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 337 (1977).
80. R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, p. 1414 (1973).
81. U. G. Wolf et M. Meisel, *Z. Chem.*, **18**, 377 (1978) (et références incluses).
82. H. W. Roesky, F. N. Tebbe et E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.*, **9**, 831 (1970).
83. E. Fluck, M. Lang, F. Horn, E. Hädicke et G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B*, **31**, 419 (1976).
84. P. Andersen et K. E. Hjortaa, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 829 (1960).
85. M. Jansen, M. Voss et H. J. Deiseroth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **20**, 965 (1981).
86. B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt et K. H. Jost, *Trans Faraday Soc.*, **65**, 1219 (1969).
87. B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt et A. Haaland, *Trans Faraday Soc.*, **63**, 836 (1967); D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, **17**, 677 (1964).
88. J. Jaud, M. Benhammou, J. P. Majoral et J. Navech, *Z. Kristallogr.*, **160**, 69 (1982).
89. F. A. Cotton, J. M. Troup, F. Casabianca et J. G. Riess, *Inorg. Chim. Acta*, **11**, L 33 (1974).
90. F. A. Cotton, J. G. Riess, C. E. Rice et B. R. Stults, *Inorg. Chem.*, **17**, 3521 (1978).
91. F. Casabianca, F. A. Cotton, J. G. Riess, C. E. Rice et B. R. Stults, *J. Amer. Chem. Soc.*, **17**, 3232 (1978).
92. J. R. Delerno, R. J. Majeste et L. M. Trefonas, *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 757 (1976).
93. K. H. Jogum, J. J. Stezowski, E. Fluck et J. Weidlein, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 199 (1978).
94. K. H. Jogum, J. J. Stezowski, E. Fluck et H. J. Weissgraeber, *Z. Naturforsch., B*, **33**, 1257 (1978).
95. J. R. Delerno, L. M. Trefonas, M. Y. Dahrensborg et R. J. Majeste, *Inorg. Chem.*, **15**, 816 (1976).
96. Yuen Chu Leung, J. Waser, S. Van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers et E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.*, **10**, 574 (1957).
97. A. M. Griffin et G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., B*, **31**, 2738 (1975).
98. S. Van Houten et E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.*, **10**, 156 (1957).
99. A. Vos, R. Olthof, F. Van Bolhuis et R. Botterweg, *Acta Cryst.*, **19**, 864 (1965).
100. A. Vos et E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.*, **8**, 217 (1955).
101. W. Höne et H. G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **442**, 91 (1978).
102. M. Postel, F. Casabianca et J. G. Riess, *Inorg. Chim. Acta*, **17**, L23 (1976).
103. T. Prange, C. Pascard, J. Devillers et J. Navech, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 185 (1977).
104. J. C. Clardy, T. L. Kolpa et J. G. Verkade, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 133 (1974).
105. F. Ramirez, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. F. Pilot, C. P. Smith, I. Ugi, D. Marquarding, P. Gillespie et P. Hoffmann, *Phosphorus*, **1**, 1 (1971).
106. R. R. Holmes, *Accounts Chem. Res.*, **12**, 257 (1979).
107. Monsanto Co in Topics in Phosphorus Chemistry, **5**, Intersciences Publ., 1967.
108. J. G. Verkade et R. W. King, *Inorg. Chem.*, **1**, 948 (1962).
109. J. G. Verkade, R. W. King et C. W. Heitsch, *Inorg. Chem.*, **3**, 884 (1964).
110. C. F. Callis, J. R. Van Wazer, J. N. Shoolery et W. A. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2719 (1957).
111. E. R. Andrew et V. T. Wynn, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **291**, 257 (1966).
112. K. Irgolic, R. A. Zingaro et M. Kudchadker, *Inorg. Chem.*, **4**, 1421 (1965).
113. R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960).
114. C. W. Heitsch et J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1**, 863 (1962).
115. R. L. Keiter et J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **9**, 404 (1970).
116. R. G. Egdell, M. H. Palmer et R. H. Findlay, *Inorg. Chem.*, **19**, 1314 (1980).
117. J. Timmermans, *J. Chim. Phys.*, **35**, 331 (1938).
118. J. G. Riess, M. Postel, F. Jeanneaux, F. A. Cotton, B. R. Stultz et C. E. Rice, Actes du 1er Congrès International sur les composés phosphorés, Rabat, p. 51 (1977 paru 1978).
119. M. Postel et J. G. Riess, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2634 (1977).
120. J. R. Bews et C. Glidewell, *J. Molecul. Struct.*, **86**, 217 (1982).
121. G. J. Penney et G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., A*, p. 243 (1971).