

50376  
1980  
25

N° d'ordre 826

50376  
1980  
25

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

( SPECTROCHIMIE ET STRUCTURE )

par

OLIVIER POIZAT

ETUDE VIBRATIONNELLE ET DYNAMIQUE

DU PHOSPHACYMANTRENE ET DU DIMETHYL-3,4-PHOSPHACYMANTRENE



Soutenu le 30 juin 1980 devant la Commission d'Examen

MM. F. WALLART

Président

M. DELHAYE

J. LASCOMBE

F. MATHEY

D. THOMAS

G. LUCAZEAU

C. SOURISSEAU

Examineurs

*A mon épouse,*

*à mes parents et beaux-parents*

Je remercie vivement Monsieur le Professeur DELHAYE qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire où j'ai pu m'initier à la spectrométrie de vibration et entreprendre cette thèse.

Monsieur SOURISSEAU, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a dirigé cette étude avec intérêt et amitié. Il m'a fait bénéficier, au cours de ces deux années, de son expérience spectroscopique et de sa rigueur scientifique. Je lui exprime ma plus sincère et chaleureuse reconnaissance.

Monsieur WALLART, Professeur à l'Université de Lille, a accepté de présider le Jury de cette thèse. Je lui témoigne ici ma profonde gratitude

Je remercie également Monsieur LASCOMBE, Professeur à l'Université de Bordeaux, qui m'a fait l'honneur de venir juger ce travail.

Monsieur MATHEY, Directeur du service de l'I.R.C.H.A. à Thiais, a mis au point et réalisé les synthèses des complexes qui ont fait l'objet de cette étude. Je le remercie bien vivement de cette collaboration ainsi que des fructueuses discussions qu'il m'a accordées.

Monsieur THOMAS, Professeur à l'Université de Valenciennes, a accepté de participer à ce Jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes sentiments respectueux.

Je remercie Monsieur LUCAZEAU, Professeur à l'Université Paris XIII (CSP Villetaneuse) de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances sur l'état solide et d'avoir bien voulu juger ce travail.

J'adresse ma sympathie à tous les membres du laboratoire ainsi qu'à ceux dont le concours a grandement facilité l'obtention de ces résultats.

Je remercie plus particulièrement :

Mademoiselle BREQUE qui a synthétisé les complexes étudiés dans ce mémoire et Madame BELLOC pour son aide efficace dans la préparation des dérivés deutériés.

Messieurs CALVARIN et BERAR du Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Centrale et Monsieur GUILHEM du Laboratoire de Cristallographie de Gif-sur Yvette qui ont réalisé les études cristallographiques.

Messieurs POMMIER et CHOR du Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université Paris XIII (CSP Villetaneuse) qui ont effectué les mesures calorimétriques, et Messieurs DIZABO et BRUN du Laboratoire de Spectrochimie de l'Université Paris VI, qui ont enregistré les spectres de masse.

Mesdames LE CALVE et PASQUIER pour leur collaboration théorique concernant les problèmes de dynamique moléculaire.

Je tiens enfin à remercier très cordialement Mesdames LAGARDE, BOUVIER, PERREAU et DESMOUCEAUX pour leur dévouement et leur contribution à la réalisation pratique de ce mémoire.

# S O M M A I R E

## I N T R O D U C T I O N

### P R E M I E R E P A R T I E

#### ETUDE VIBRATIONNELLE

#### DU PHOSPHACYMANTRENE ET DU DIMETHYLPHOSPHACYMANTRENE

A - PHOSPHACYMANTRENE .....	7
I - Structure et dénombrement .....	7
II - Analyse vibrationnelle .....	12
II-1 - Région 3100-2300 $\text{cm}^{-1}$ : vibrations $\nu_{\text{CH}}$ et $\nu_{\text{CD}}$	19
II-2 - Région 2100-1900 $\text{cm}^{-1}$ : vibrations $\nu_{\text{CO}}$ .....	20
II-3 - Région spectrale 1900-200 $\text{cm}^{-1}$ .....	21
a) Vibrations $\nu_{\text{Mn-CO}}$ et $\delta_{\text{Mn-C-O}}$ .....	21
b) Vibrations de valence métal-cycle .....	23
c) Vibrations internes des cycles $\text{PC}_4\text{H}_4$ et $\text{PC}_4\text{D}_4$	25
- Vibrations de valence du cycle .....	25
- Vibrations de déformation des liaisons CH .	27
- Vibrations de déformation de cycle .....	28
B - DIMETHYL-3,4 PHOSPHACYMANTRENE .....	30
I - Structure et dénombrement .....	30
II - Analyse vibrationnelle .....	38
II-1 - Région 3100-2300 $\text{cm}^{-1}$ : vibrations $\nu_{\text{CH}}$ et $\nu_{\text{CD}}$	38
a) $\nu_{\text{CH}}$ du cycle .....	38
b) $\nu_{\text{CH}}$ ( $\text{CH}_3$ ) .....	39
II-2 - Région 2100-1900 $\text{cm}^{-1}$ : vibrations $\nu_{\text{CO}}$ .....	39
II-3 - Région spectrale 1900-200 $\text{cm}^{-1}$ .....	40
a) Vibrations $\nu_{\text{Mn-C-O}}$ et $\delta_{\text{Mn-CO}}$ .....	40
b) Vibrations de valence métal-cycle .....	41
c) Vibrations internes des cycles $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ et	
$\text{PC}_4\text{D}_2\text{Me}_2$ .....	42

- Vibrations de déformation des groupes méthyles .....	43
- Vibrations de valence du cycle .....	44
- Vibrations de valence des liaisons C-CH <sub>3</sub> ..	45
- Vibrations de balancement des groupes méthyles	46
- Vibrations de déformation des CH .....	47
- Vibrations de déformation du cycle .....	48
- Vibrations de déformation des angles C-C-CH <sub>3</sub>	49

C - CALCULS DES CONSTANTES DE FORCE METAL-CYCLE ET DES CHAMPS DE FORCES DES CYCLES C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ET PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> COMPLEXES

I - Constantes de force métal-cycle .....	50
II - Calculs des champs de forces des cycles C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> et PC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> complexes .....	51
II-1 - Recherche des champs de force .....	51
II-2 - Discussion .....	52

D E U X I E M E P A R T I E

SPECTRES RAMAN DE BASSES FREQUENCES ET ETUDE DYNAMIQUE DU PHOSPHACYMANTRENE ET DU DIMETHYLPHOSPHACYMANTRENE

A - DIMETHYLPHOSPHACYMANTRENE .....	64
I - Structure et dénombrement .....	64
II - Analyse vibrationnelle .....	69
III - Etude dynamique .....	71
B - PHOSPHACYMANTRENE .....	75
I - Etude calorimétrique et cristallographique .....	75
II - Diffusion Raman dans la région des basses fréquences	81
II-1 - Structure et dénombrement .....	81
II-2 - Analyse vibrationnelle .....	86
II-3 - Etude dynamique de la transition de phase structurale .....	88

a) Caractérisation .....	88
b) Nature de la transition .....	92
c) Ordre de la transition .....	94
d) Mécanisme .....	94
CONCLUSION .....	98

## A N N E X E S

ANNEXE I - CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	101
I - Synthèse et caractérisation des complexes .....	101
I-1 - $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$ et $(PC_4H_2(CH_3)_2)Mn(CO)_3$ .....	101
a) Préparation et purification .....	101
b) Propriétés chimiques .....	101
c) R.M.N. du proton .....	102
d) UV-Visible .....	103
I-2 - $(PC_4D_4)Mn(CO)_3$ et $(PC_4D_2(CH_3)_2)Mn(CO)_3$ .....	104
a) Préparation du phosphacymantrène deutérié ...	104
b) Caractérisation du complexe $(PC_4D_4)Mn(CO)_3$ .	105
c) Préparation du diméthylphosphacymantrène deutérié .....	106
II - Techniques spectroscopiques .....	106
I-1 - Infrarouge .....	106
I-2 - Raman .....	107
I-3 - Diffraction des rayons X .....	107
I-4 - Autres techniques .....	108
ANNEXE II - METHODE DE CALCUL D'UN CHAMP DE FORCES DE VALENCE .	109
ANNEXE III - PARAMETRES GEOMETRIQUES ET CALCULS DES RAPPORTS ISOTOPIQUES THEORIQUES .....	128
BIBLIOGRAPHIE .....	131

## I T R O D U C T I O N

Plusieurs complexes dans la série du phosphacymantrène,  $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$ , ont été récemment synthétisés par F. Mathey et coll. (1,25,26) ; ce sont les premiers composés organométalliques impliquant des hétérocycles phosphorés qui possèdent une véritable chimie aromatique (1).

Ces composés présentent une structure moléculaire semblable à celle de nombreux complexes du manganèse tricarbonyle tels que le cymantrène,  $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ , déjà étudiés et bien caractérisés par spectrométrie vibrationnelle (2-7). Cependant, certaines de leurs propriétés chimiques, en particulier leur réactivité vis-à-vis des agents acido-basiques, diffèrent totalement de celles du cymantrène (1). Il nous a donc paru intéressant d'évaluer les effets électroniques dus à la présence de l'atome de phosphore dans le cycle, d'une part sur les forces de liaisons internes de celui-ci, d'autre part sur celles des liaisons  $\pi$  - métal - ligands. En particulier nous avons cherché à identifier, en termes de vibrations de groupe, les modes de vibration caractéristiques des liaisons P-C et essayé d'interpréter les différences de comportements chimiques.

Dans cette perspective nous avons consacré la première partie de ce travail à l'étude vibrationnelle, par diffusion Raman et absorption infrarouge, du phosphacymantrène, du diméthyl-3,4-phosphacymantrène et de leurs dérivés deutériés, sur le domaine spectral 200 - 4000  $cm^{-1}$ . Dans cette région une attribution complète des vibrations internes a été proposée et les résultats obtenus ont été confrontés à ceux de la littérature pour le cymantrène (2,4) et l'azacymantrène (3). De plus nous avons calculé et comparé les champs de



forces des cycles  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$  complexés et les modes normaux de vibration.

Par ailleurs des études cristallographiques ou calorimétriques (14,34,35) effectuées sur des complexes similaires ont montré que la structure de ces complexes est généralement désordonnée à température ambiante et qu'ils présentent souvent plusieurs phases structurales. Or à notre connaissance, très peu de travaux spectroscopiques ont été consacrés à l'étude des interactions intermoléculaires et de la dynamique cristalline dans ces composés. C'est pourquoi, dans la deuxième partie, nous avons analysé les spectres vibrationnels dans la région des basses fréquences (  $5 - 200 \text{ cm}^{-1}$  ) du phosphacymantrène et du diméthylphosphacymantrène à l'état solide, sur la gamme de température  $5 - 300\text{K}$ . Une attribution des modes de vibration intermoléculaire en termes de libration et de translation a été proposée. De plus, l'évolution des spectres Raman du diméthylphosphacymantrène montre qu'aucun changement structural n'intervient à basse température. Par contre dans le cas du phosphacymantrène, nous avons observé par abaissement de température un profond bouleversement spectral qui caractérise sans ambiguïté l'existence d'une transition de phase structurale. Cette transition a été confirmée par des études de variation de chaleur spécifique et de diffraction des rayons X en fonction de la température. La confrontation des résultats obtenus par ces différentes techniques a permis de préciser la nature et le mécanisme de la transition.

P R E M I E R E   P A R T I E

E T U D E   V I B R A T I O N N E L L E

D U   P H O S P H A C Y M A N T R E N E   E T   D U   D I M E T H Y L P H O S P H A C Y M A N T R E N E

---

Nous examinerons successivement dans les deux premiers chapitres les spectres infrarouge et Raman du phosphacymantrène et du diméthylphosphacymantrène et analyserons ces spectres par régions spectrales.

Le troisième chapitre sera consacré au calcul et à la comparaison des champs de forces des cycles  $PC_4H_4$  et  $C_5H_5$  complexés.

A - PHOSPHACYMANTRÈNE.

I - STRUCTURE ET DENOMBREMENT

---

La molécule de phosphacymantrène  $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$ , représentée sur la figure 1, appartient au groupe de symétrie  $C_s$ .

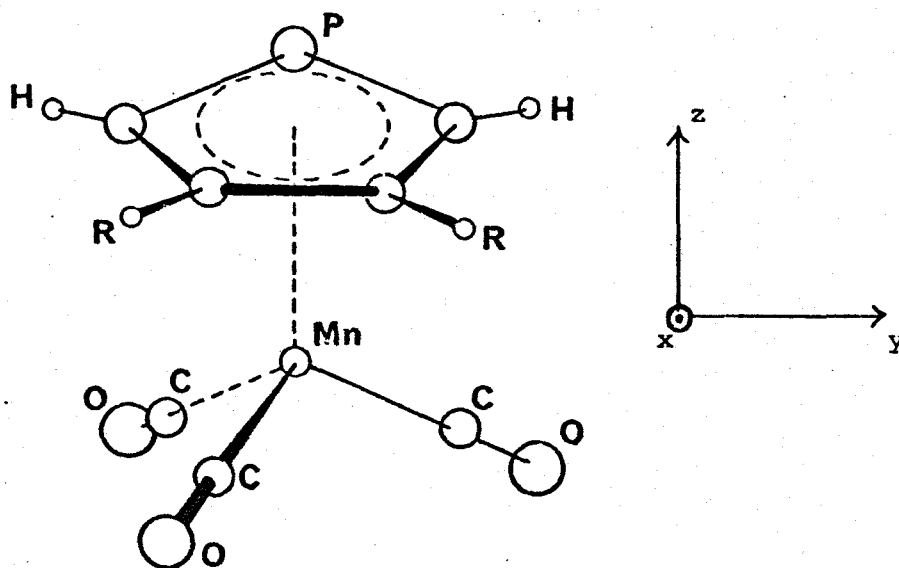


Figure 1 - R = H Phosphacymantrène  
 R = CH<sub>3</sub> Diméthylphosphacymantrène

Des études cristallographiques effectuées sur plusieurs complexes du manganèse tricarbonyle ont montré que le trépied  $Mn(CO)_3$  conserve toujours une symétrie locale d'ordre 3 ( $C_{3v}$ ). Par ailleurs, la structure cristalline du complexe  $(PC_4H(CH_3)_2(COC_6H_5))Mn(CO)_3$  a été établie par Mathey, Mitschler et Weiss (1) ; les auteurs montrent que le cycle  $(PC_4)$  est pratiquement plan ; par analogie le cycle  $(PC_4H_4)$  du phosphacymantrène doit posséder une symétrie locale  $C_{2v}$ . Les tableaux I et II présentent les dénombrements respectifs des vibrations du cycle et du trépied isolés avec leurs corrélations dans le groupe de symétrie  $C_s$  du complexe.

Classes de symétrie	Eléments de symétrie		Mouvements d'ensemble	Nombre de vibrations	Activité	Nature de la vibration (*)								
	E	C <sub>2</sub> σ <sub>v</sub> σ <sub>h</sub>				Cycle			C-H					
					IR	R	ν	Δ	Γ	ν	δ	γ		
A <sub>1</sub>	1	1	1	8	a	a(P)	ν <sub>3</sub>	ν <sub>8a</sub>	ν <sub>12a</sub>	ν <sub>13a</sub>	ν <sub>1</sub>	ν <sub>5a</sub>	ν <sub>6a</sub>	ν <sub>10</sub>
B <sub>1</sub>	1	-1	1	7	a	a	ν <sub>8b</sub>	ν <sub>12b</sub>	ν <sub>13b</sub>	ν <sub>5b</sub>	ν <sub>9</sub>	ν <sub>4</sub>	ν <sub>6b</sub>	
A <sub>2</sub>	1	1	-1	3	1	a			ν <sub>14a</sub>					ν <sub>7</sub>
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	3	a	a			ν <sub>14b</sub>					ν <sub>2</sub>
				Total	18	21								

Tableau I - Dénombrement des vibrations du cycle C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>P - symétrie C<sub>2v</sub>

Classes de symétrie	Eléments de symétrie		Mouvements d'ensemble	Nombre de vibrations	Activité	Nature de la vibration (*)						
	E	2C <sub>3</sub> 3σ <sub>v</sub>				ν <sub>CO</sub>	ν <sub>Mn-CO</sub>	ν <sub>Mn-Cy</sub>	δ <sub>Mn-C-O</sub>	δ <sub>CO-Mn-CO</sub>	δ <sub>Cy-Mn-CO</sub>	
					IR	R	ν <sub>15</sub>	ν <sub>17</sub>	ν <sub>18</sub>	ν <sub>16</sub>	ν <sub>19</sub>	ν <sub>28</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	5	a	a(P)	ν <sub>15</sub>	ν <sub>17</sub>	ν <sub>18</sub>	ν <sub>16</sub>	ν <sub>19</sub>	ν <sub>28</sub>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	2	1	1	ν <sub>21</sub>	ν <sub>24</sub>	ν <sub>25</sub>	ν <sub>20</sub>	ν <sub>26</sub>	ν <sub>27</sub>
E	2	-1	0	7	a	a			ν <sub>22</sub>	ν <sub>23</sub>		
				Total	12	12						

Tableau II - Dénombrement des vibrations du trépiéd (Cy)Mn(CO)<sub>3</sub> ; (Cy) représente le cycle C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>P considéré comme un corps rigide ayant six degrés de liberté.

(\*) Notation adoptée par Parker et Stiddard pour le cyantrène et le méthylcyantrène (7)



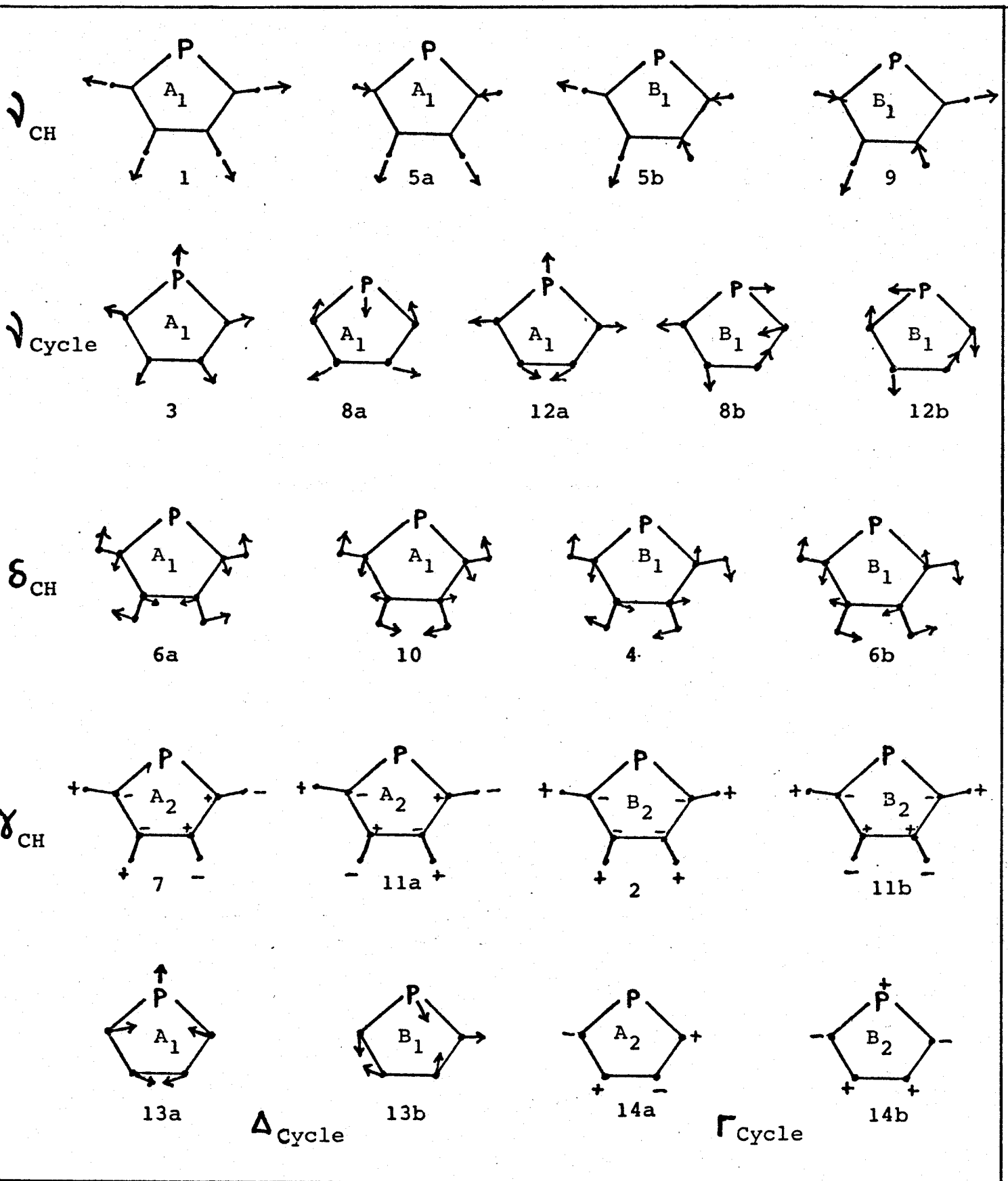


Figure 2 - Schémas et types de symétrie des vibrations fondamentales du cycle  $PC_4H_4$  dans le groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

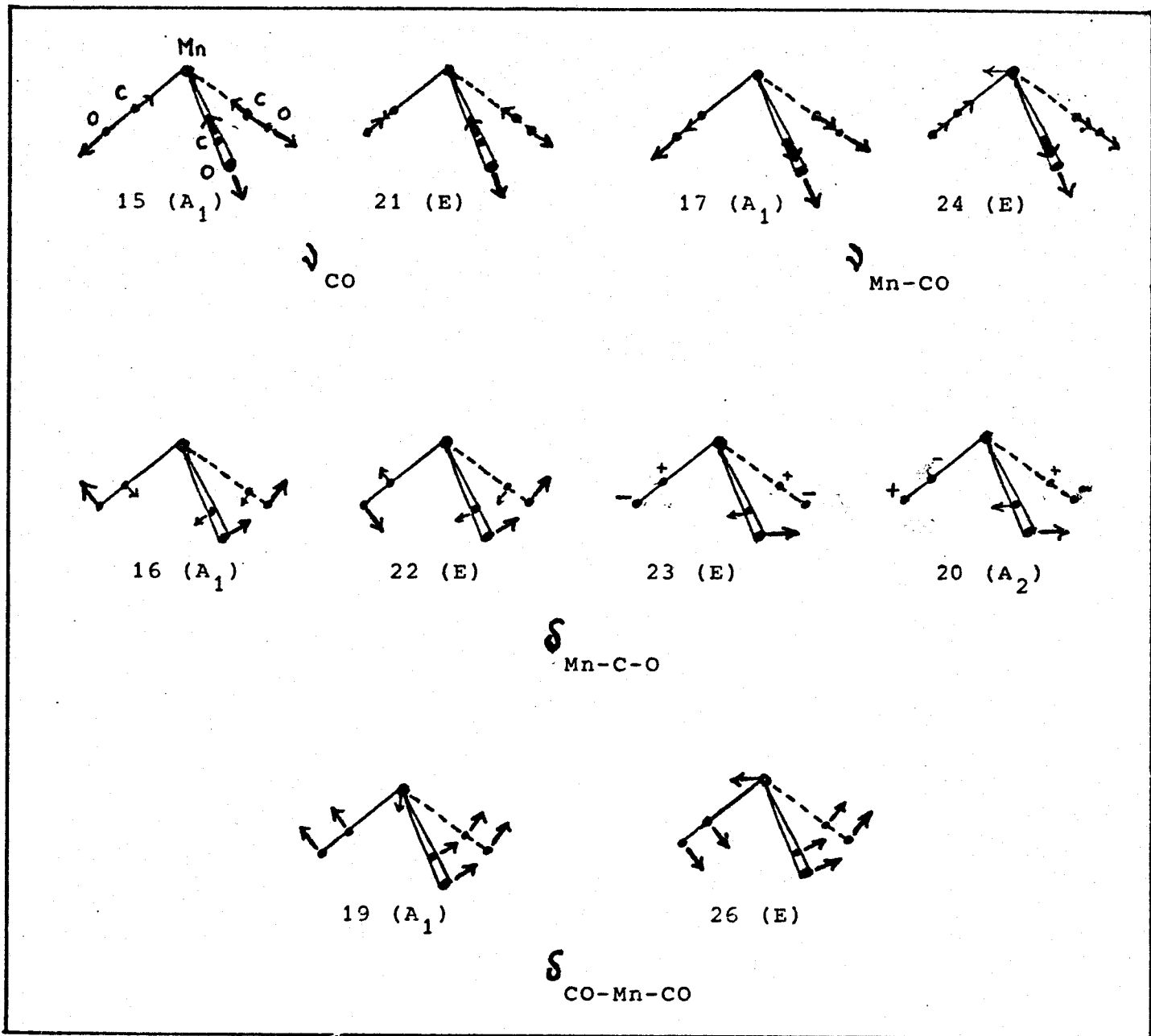


Figure 3 - Schémas et types de symétrie des vibrations fondamentales du trépied  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  dans le groupe de symétrie  $C_{3v}$ .

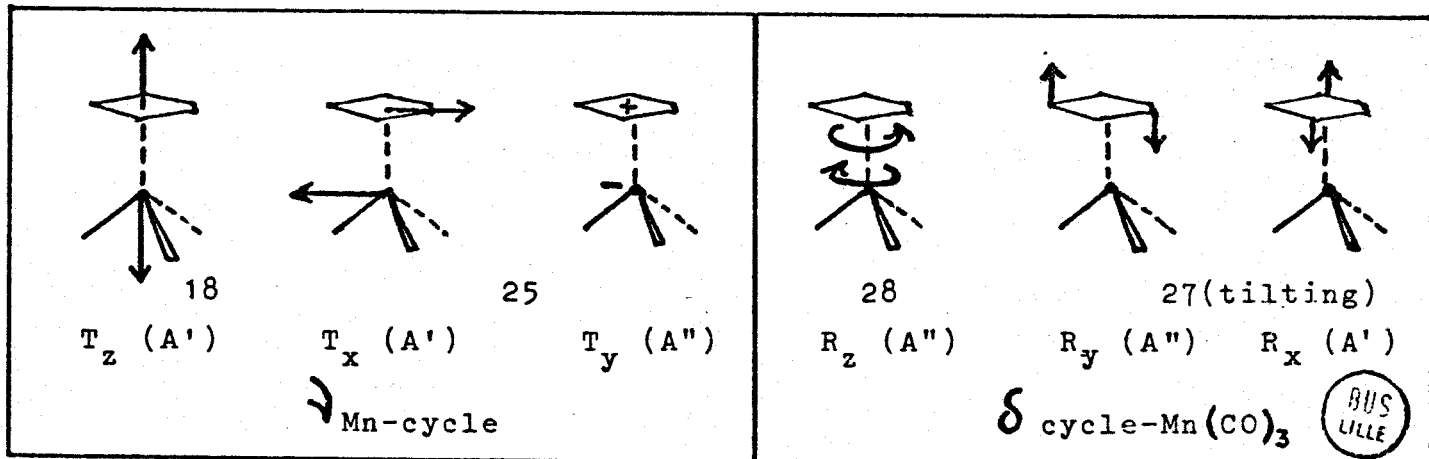


Figure 4 - Schémas et types de symétrie des vibrations d'interaction cycle-trépied dans le groupe de symétrie  $C_s$ .

On attend  $3N - 6 = 42$  vibrations internes dont 21 appartiennent au cycle, 15 au trépied et enfin 6 correspondent aux mouvements d'interaction entre le cycle et le trépied. Ces modes sont schématisés sur les figures 2, 3 et 4.

Si l'interaction intramoléculaire cycle-trépied est suffisamment faible, on pourra analyser les vibrations des deux groupements en termes de symétries locales ; on attend alors 30 modes actifs en infrarouge et 33 actifs en Raman dont 13 polarisés. Par contre, si l'interaction cycle-trépied est plus importante, l'approximation des symétries locales n'est pas valable et le dénombrement doit s'effectuer dans le groupe de symétrie  $C_s$  du complexe ; dans ce cas tous les modes sont attendus actifs en infrarouge et en Raman, les 23 modes A' étant polarisés en Raman. Ces dénombrements sont récapitulés dans le tableau III :

	Symétries locales			Symétrie $C_s$		
	Raman	(P)	IR	Raman	(P)	IR
$PC_4H_4$	21	(8)	18	21	(11)	21
$CyMn(CO)_3$	12	(5)	12	21	(12)	21
Total	33	(13)	30	42	(23)	42

Tableau III - Nombre de vibrations actives en Raman et en infrarouge pour le complexe  $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$  dans l'hypothèse des symétries locales ( $C_{2v} + C_{3v}$ ) et dans le groupe de symétrie moléculaire  $C_s$ .

Nous avons effectué une étude de diffraction de rayons X à 300 K sur un monocristal. Le phosphacymantrène cristallise dans le système monclinique de groupe d'espace  $P_{2_1/a} (C_{2h}^5)$  avec quatre molécules par maille ( $Z = 4$ ). Dans la maille primitive les quatre molécules sont en positions générales. Le diagramme de corrélation entre groupe moléculaire ( $C_s$ ), groupe de site ( $C_1$ ) et groupe facteur ( $C_{2h}$ ) montre que pour chaque mode normal on

attend deux bandes actives en infrarouge et deux bandes actives en Raman, avec exclusion mutuelle (Tableau IV). Les éclatements de fréquences entre ces quatre composantes vont traduire les effets intermoléculaires.

n	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub> (n)	C <sub>2h</sub>	n	Activité	
					IR	R
23	A'	A (42)	Ag	42	i	a
			Bg	42	i	a
19	A''		Au	42	a	i
			Bu	42	a	i

Tableau IV - Diagramme de corrélation du phosphacymantrène cristallisé. (n = nombre de vibrations. i = inactif. a = actif).

Résultats expérimentaux. Les spectres infrarouge et Raman entre 3200 et 200 cm<sup>-1</sup> des complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> et (PC<sub>4</sub>D<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> (notés (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) et (PC<sub>4</sub>D<sub>4</sub>) par la suite) à l'état liquide (330 K) et solide (à différentes températures entre 10 K et 300 K) sont reproduits sur les figures 5 à 8. Les fréquences, les intensités relatives ainsi que les attributions des bandes observées sont rassemblées dans les tableaux V et VI.

Le taux de deutériation total du dérivé isotopique étant égal à 80 % (cf. Annexe I), les bandes les plus intenses des spectres ont été attribuées au dérivé prépondérant (PC<sub>4</sub>D<sub>4</sub>). Les bandes faibles relatives aux composés partiellement deutériés sont mentionnées dans le tableau VI.

## II - ANALYSE VIBRATIONNELLE

-----

Les attributions des vibrations sont basées sur la comparaison des spectres infrarouge et Raman des phosphacymantrènes h<sub>4</sub> et d<sub>4</sub>, en utilisant les valeurs des facteurs de dépolarisation Raman ainsi que les modifications



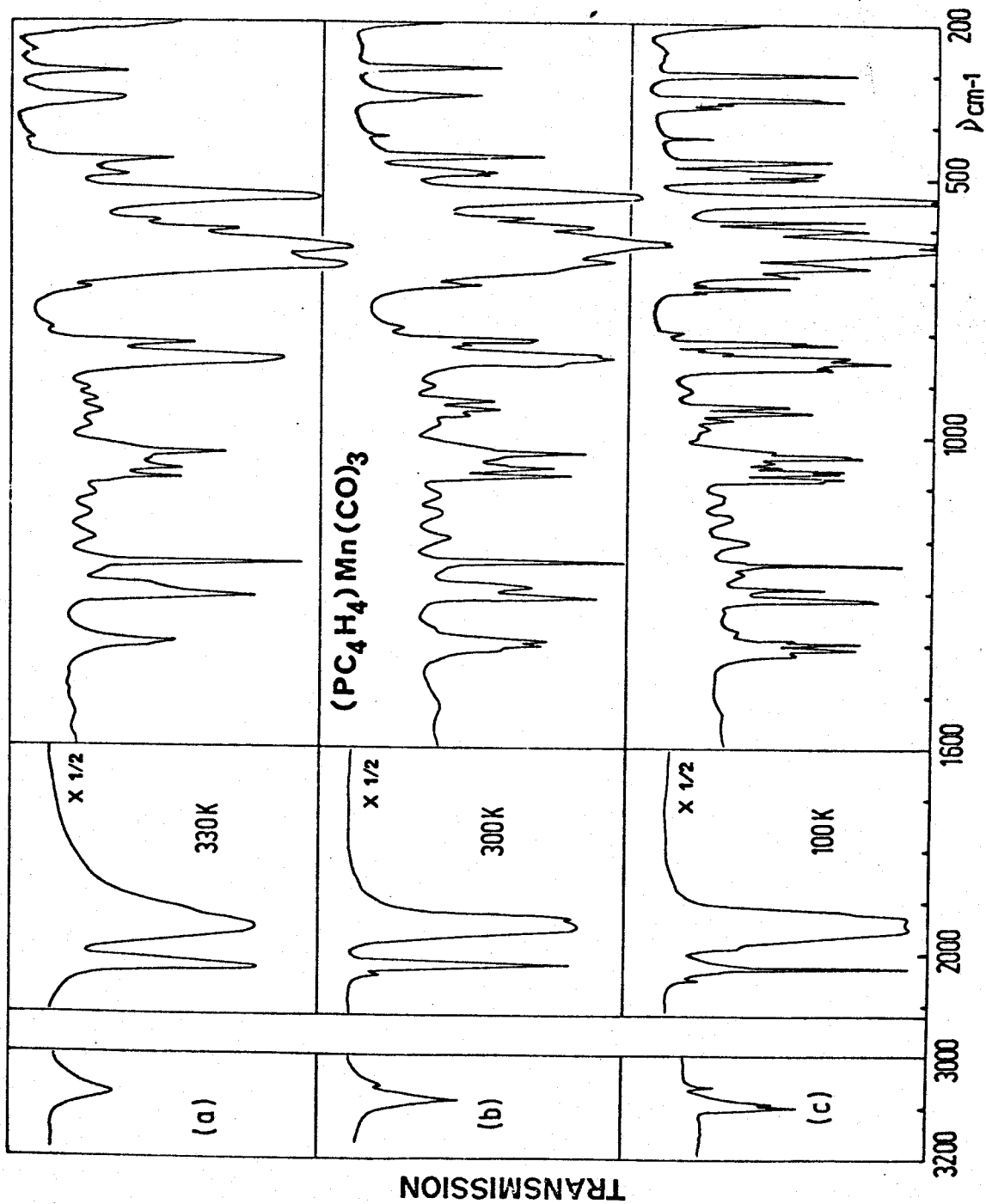


Figure 5 - spectres infrarouge du phosphacymantrène ; (a) liquide pur à 330 K;

(b) solide à 300 K ; (c) solide à 10 K.

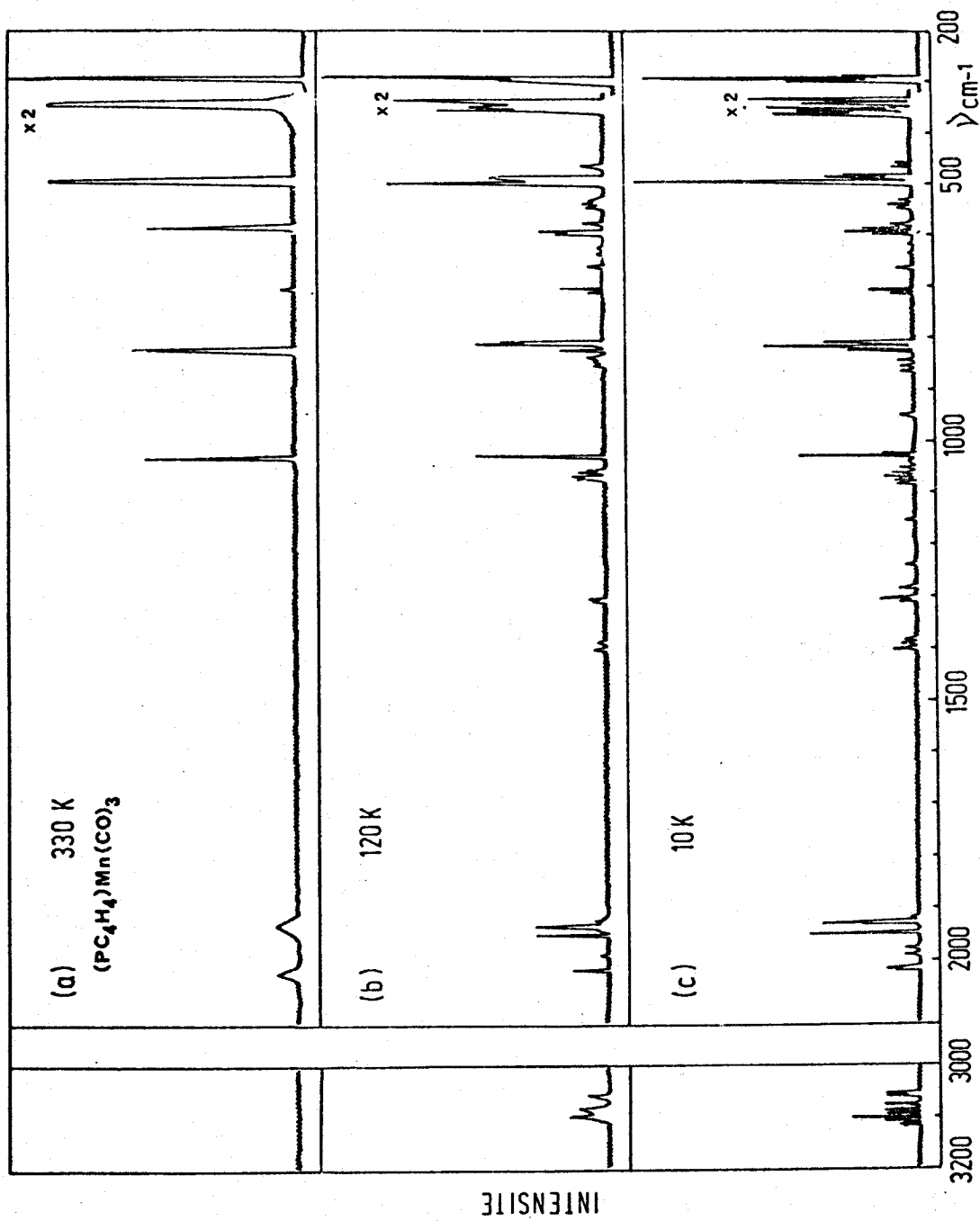


Figure 6 - spectres Raman du phosphacymantrène ; (a) liquide pur à 330 K ;

(b) solide à 120 K ; (c) solide à 10 K.

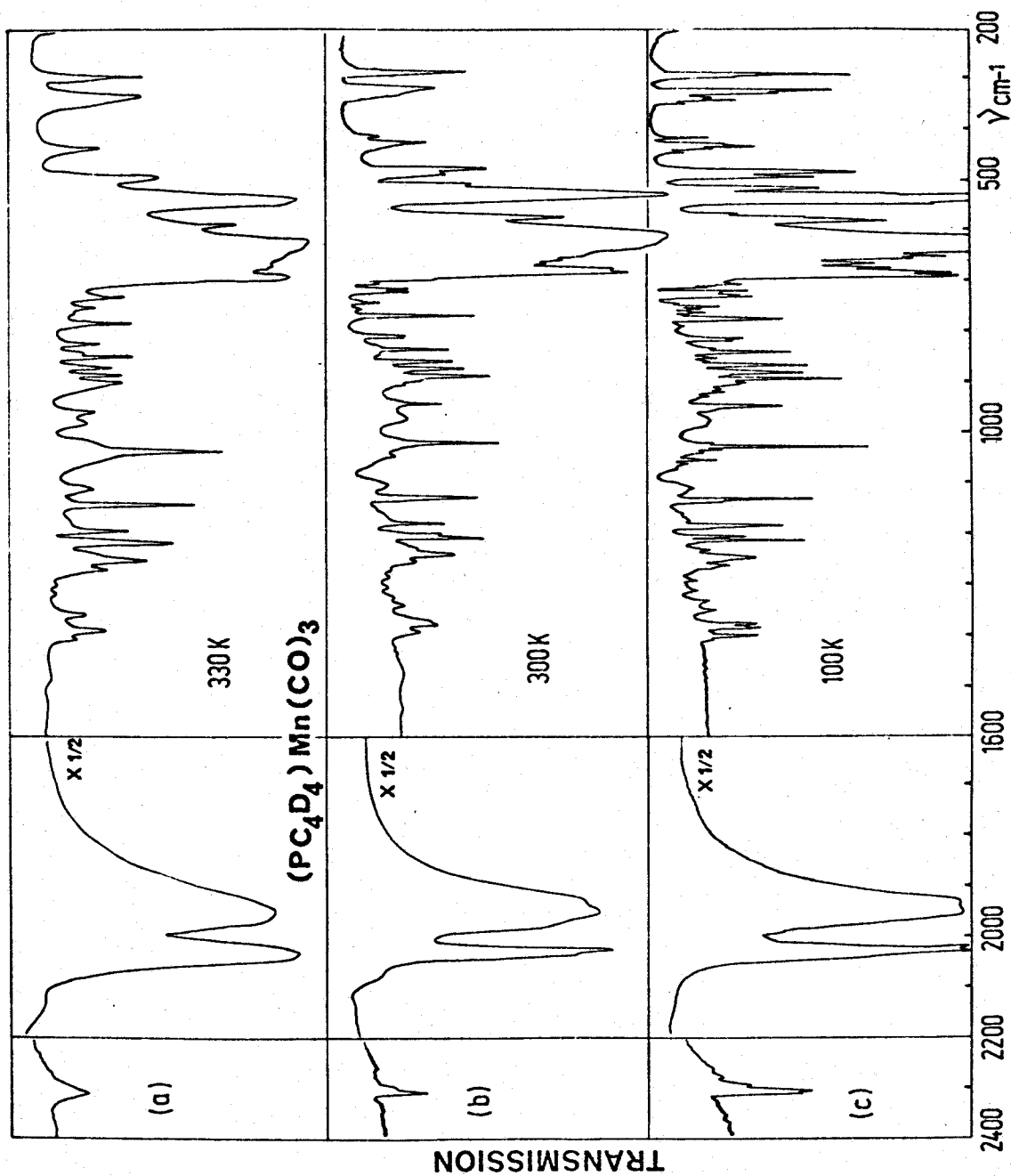


Figure 7 - spectres infrarouge du phosphacymantrène deutérié

(a) liquide pur à 330 K; (b) solide à 300 K; (c) solide à 100 K.

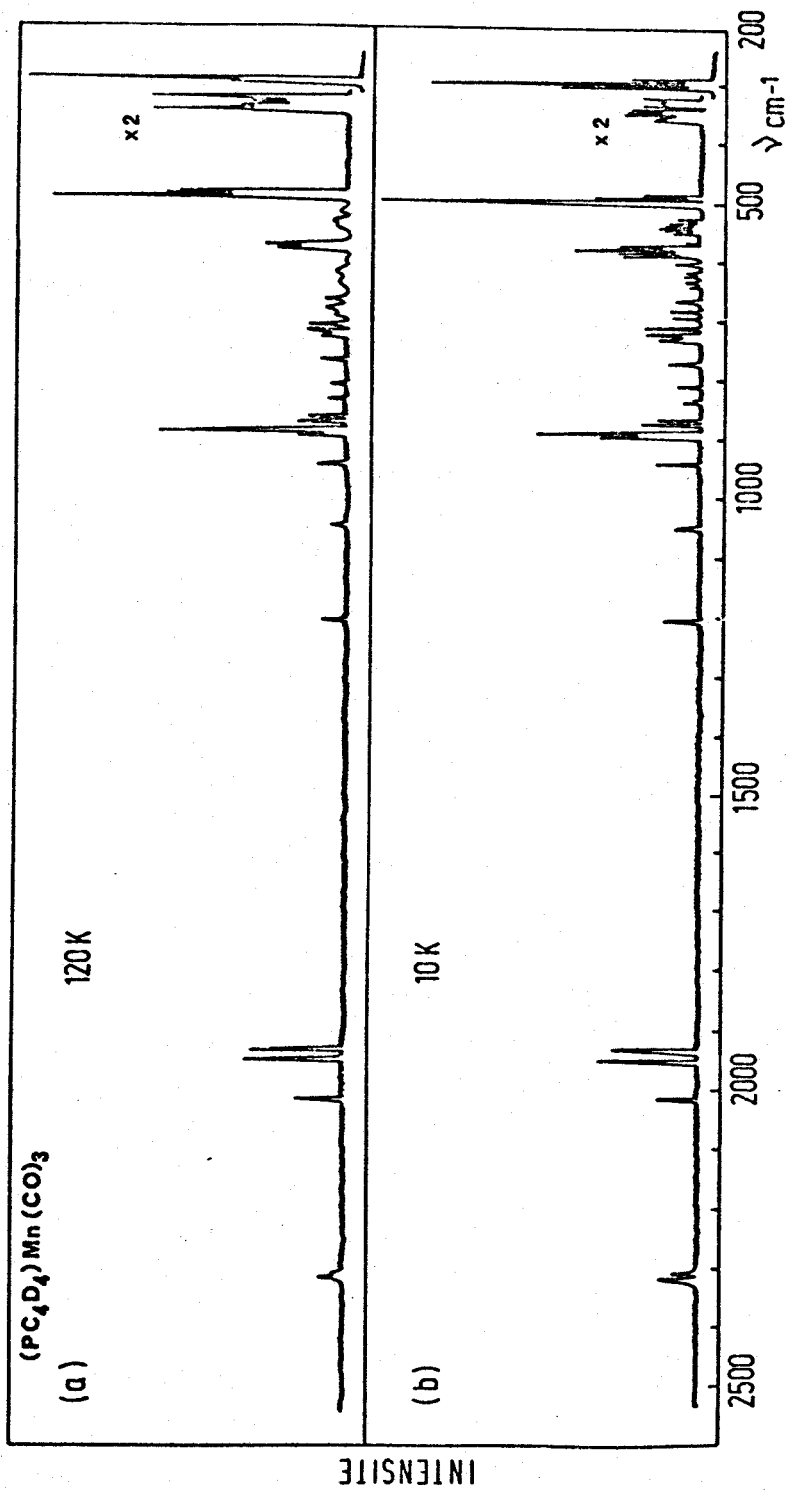


Figure 8 - spectres Raman du phosphacymantrène deutérié à l'état solide à 120 K (a)  
et à 10 K (b)

RAMAN				INFRAROUGE			Attributions
10 K	120 K	300 K	350 K $\rho$ (fondu)	100 K	300 K	350 K (fondu)	
3111 (4)							
3104 (6)							
3098 (8)	3098 (7)	3097 (6)		3099 m			
3094 (5)							
3087 (5)				3089 ép.	3090 m	3080 f	$\nu_1, \nu_{5a},$ $\nu_{5b}, \nu_9$ ( $\nu_{CH}$ )
3083 (4)	3082 (4)	3082 (ép)					
3077 (5)							
3059 (4)	3058 (3)	3057 (3)		3060 f	3060 ép.		
3056 (5)							
2046 (4)				2045 ép	2046 ép		
2014 (11)	2015 (6)	2018 (4)	2020 0,05	2022 FF	2025 FF	2031 FF	$\nu_{15}$ ( $\nu_{CO}$ )
1988 (3)	1989 (1)			1990 ép			
1975 (2)							
1948 (25)	1950 (12)	1950 (7)		1952 FF	1954 FF	1955 FF	
1929 (10)	1929 (10)	1930 (7)	1930 0,75	1931 FF	1931 FF	1924 ép	$\nu_{21}$ ( $\nu_{CO}$ )
1928 (21)	1920 (ép)			1922 ép	1924 ép		
1924 (2)							
1916 (3)							
1400 (4)	1401 (2)			1410 ép	1400 m		$\nu_{8a}$ ( $\nu_{cycle}$ )
1390 (4)	1390 (1)			1400 m			
1385 (3)				1391 m	1391 m	1394 m	$\nu_{8b}$ ( $\nu_{cycle}$ )
1310 (4)	1308 (ép)			1385 ép			
1305 (8)	1305 (2)			1309 F	1305 F	1304 F	$\nu_{12a}$ ( $\nu_{cycle}$ )
1283 (2)				1306 ép	1286 m		$\nu_{12b}$ ( $\nu_{cycle}$ )
				1285 m			
				1258 f			
1239 (1)				1240 F	1241 F	1241 F	$\nu_4$ ( $\delta_{CH}$ )
				1233 ép			
				1200 f	1195 f	1193 f	
1155 (1)				1150 f	1147 f	1146 f	
				1118 f	1108 f	1108 f	
				1110 f			
1079 (5)	1075 (4)			1079 ép			
1073 (6)	1071 (4)			1075 ép	1075 m	1075 m	$\nu_{6a}, \nu_{10}$ ( $\delta_{CH}$ )
1068 (9)				1070 m			
1060 (7)	1060 (4)			1060 m	1057 m	1057 m	
1055 (3)	1058 (3)			1056 m	1054 ép		
1049 (3)				1049 f			
1038 (1)				1038 f	1040 ép	1040 ép	$\nu_{6b}$ ( $\delta_{CH}$ )
1030 (35)				1029 F	1028 F	1028 F	$\nu_3$ ( $\nu_{cycle}$ )
1026 (10)	1029 (23)	1028 (15)	1028 0,12	1022 ép			
				976 f	975 f	973 f	
				958 f	956 ép	945 f	$\nu_7, \nu_{11a}$ ( $\nu_{CH}$ )
				945 m			
				933 m	930 m	922 f	
				902 f	902 f	902 f	
				860 m			
860 (1)	856 (1)	855 (1)		855 ép	845 F	841 F	$\nu_{11b}$ ( $\nu_{CH}$ )
852 (2)	848 (ép)	845 (1)		848 F			
840 (3)	840 (1)			839 m	838 ép		$\nu_{13b}$ ( $\Delta_{cycle}$ ) ?
				830 f			
822 (12)	822 (8)	820 (ép)		823 f	820 f		
812 (47)	812 (25)	809 (18)	811 0,14	813 F	812 ép	812 m	$\nu_2$ ( $\nu_{CH}$ )
808 (29)	809 (20)			809 m	809 m		
				790 f	785 f	781 ff	
712 (6)	713 (2)	713 (ép)	706 0,20	714 f	705 f	702 f	$\nu_{13a}$ ( $\Delta_{cycle}$ )
705 (12)	705 (6)	705 (4)		706 m			
				698 f			
				678 m			
663 (4)	661 (2)			664 F	660 FF	660 FF	$\nu_{16}$ ( $\delta_{Mn-C-O}$ )
				630 FF	627 FF	627 FF	$\nu_{22}$ ( $\delta_{Mn-C-O}$ )
				620 FF	620 FF		
				597 ép			
597 (11)	596 (ép)			592 F	592 m	592 m	$\nu_{14b}$ ( $\nu_{cycle}$ )
591 (21)	591 (15)	592 (11)	593 0,17				
586 (16)							
577 (5)	577 (3)			578 F	578 m	579 f	$\nu_{13b}$ ( $\Delta_{cycle}$ ) ?
543 (3)	542 (2)						
536 (6)	535 (2)	535 (2)		536 FF	535 FF	530 FF	$\nu_{23}$ ( $\delta_{Mn-C-O}$ )
533 (6)				534 ép			
528 (4)	529 (ép)						
495 (88)	496 (48)	495 (30)	490 0,16	498 ép	495 m		$\nu_{17}$ ( $\nu_{Mn-CO}$ )
				495 F			
485 (32)	486 (25)	485 (ép)		487 ép	485 m	485 f	$\nu_{24}$ ( $\nu_{Mn-CO}$ )
482 (20)				481 F			
464 (4)							
460 (3)	463 (3)	460 (2)		460 F	460 F	458 m	$\nu_{14a}$ ( $\nu_{cycle}$ )
458 (3)							
				417 f	417 f	417 ff	
360 (44)							
357 (33)	357 (37)	353 (20)		356 f			
353 (45)							
350 (15)	349 (30)	345 (30)	345 0,29	349 ép	340 m	340 m	$\nu_{25}$ ( $\nu_{Mn-cycle}$ )
344 (39)							
342 (39)							
337 (49)	338 (45)	339 (30)		340 F			
297 (87)	297 (ép)						
293 (100)	292 (100)	290 (100)	290 0,20	293 F	290 m	289 m	$\nu_{18}$ ( $\nu_{Mn-cycle}$ )
289 (5e)							

Tableau V - fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) et attributions des spectres infrarouge et Raman du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ .



RAMAN		INFRAROUGE			Attributions
10 K	120 K	100 K	300 K	350 K	
2320 (5)	2318 (4)	3095 f	3090 ff		V <sub>6b</sub> (δ <sub>CD</sub> )
2311 (3)	2310 (2)	3060 ff			
2307 (6p)		2311 ép	2308 m	2307 m	V <sub>11b</sub> (PC <sub>4</sub> D <sub>3</sub> H)
		2307 m			V <sub>13b</sub> (δ <sub>cycle</sub> ) ?
		2293 ép			V <sub>7</sub> , V <sub>11a</sub> (γ <sub>CD</sub> )
2016 (7)		2030 FF	2024 FF	2028 FF	V <sub>11b</sub> (PC <sub>4</sub> D <sub>3</sub> H)
1947 (16)	1948 (15)	1950 FF	1950 FF	1951 FF	V <sub>2</sub> ou V <sub>11b</sub> (γ <sub>CD</sub> )
1930 (14)	1930 (14)	1928 FF	1930 ép	1932 ép	V <sub>16</sub> (δ <sub>Mn-C-O</sub> )
1922 (1)					V <sub>22</sub> (δ <sub>Mn-C-O</sub> )
		1397 m	1395 f	1399 ép	V <sub>2</sub> ou V <sub>11b</sub> (γ <sub>CD</sub> ) V <sub>14b</sub> (γ <sub>cycle</sub> ) V <sub>23</sub> (δ <sub>Mn-C-O</sub> ) V <sub>13b</sub> (δ <sub>cycle</sub> ) ? V <sub>17</sub> (γ <sub>Mn-CO</sub> ) V <sub>24</sub> (γ <sub>Mn-CO</sub> ) V <sub>14a</sub> (γ <sub>cycle</sub> ) V <sub>25</sub> (γ <sub>Mn-cycle</sub> ) V <sub>18</sub> (γ <sub>Mn-cycle</sub> )
		1382 m	1381 m	1379 m	
		1373 m	1376 ép		
		1346 f	1345 f	1346 f	
		1327 ff	1326 ff	1305 ff	
		1316 ff	1308 ff	1287 ff	
		1256 f	1288 ff	1258 f	
		1242 m	1255 f	1258 f	
		1227 f	1242 m	1241 m	
		1220 m	1230 ép		
1210 (5)	1209 (3)	1202 m	1203 ép	1209 f	
		1185 ép			
		1180 m	1183 m	1182 m	
		1133 ép			
		1129 f	1129 f	1132 f	
		1108 f	1105 f	1116 f	
		1059 ff	1050 f		
1051 (4)	1051 (2)	1035 ép	1035 ép		
		1030 ép			
		1025 f	1025 f	1027 f	
		1015 ép	1015 ép		
		970 f	974 f	970 f	
949 (6)	948 (4)	948 m	947 m	949 f	
895 (16)	895 (7)	896 f	900 ép		
890 (30)	890 (26)	891 m	890 f	892 m	
877 (9)	877 (7)	879 m	877 m	878 m	
		877 ép			
865 (5)	864 (6)	865 m	863 m	863 f	

Tableau VI - fréquences (cm<sup>-1</sup>) et attributions des spectres infrarouge et Raman du complexe (PC<sub>4</sub>D<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>.



spectrales apportées par les variations de températures et les changements d'état physique. De plus, ces attributions ont été comparées à celles déjà proposées pour le cymantrène (2),  $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ , l'azacymantrène (3),  $(NC_4H_4)Mn(CO)_3$ , et divers complexes du manganèse tricarbonyl de même type (4, 5 et 6).

Nous présentons une analyse vibrationnelle divisée en trois régions spectrales :

- Région 3100-2300  $cm^{-1}$  : vibrations de valence des liaisons C-H et C-D ;
- Région 2100-1900  $cm^{-1}$  : vibrations d'élongation des liaisons  $C=O$  ;
- Région 1900-200  $cm^{-1}$  : vibrations  $\nu_{Mn-CO}$  et  $\delta_{Mn-C-O}$  du trépied, vibrations de valence métal-cycle et vibrations internes des cycles.

Nous rappelons que les vibrations  $\delta_{CO-Mn-CO}$ ,  $\delta_{cycle-Mn-CO}$  ainsi que les modes de réseau, sont attendus entre 200 et 0  $cm^{-1}$  et seront étudiés dans la deuxième partie.

II-1 - Région 3100-2300  $cm^{-1}$  : vibrations  $\nu_{CH}$  et  $\nu_{CD}$ .

Les quatre modes de valence des liaisons C-H sont attendus vers 3000  $cm^{-1}$ . Le spectre Raman de  $(PC_4H_4)$  liquide ne présente aucune raie d'intensité notable dans cette région et le spectre infrarouge un massif peu intense et mal résolu. Par contre, à l'état solide on observe en infrarouge une bande large vers 3090  $cm^{-1}$  et en Raman deux raies situées à 3097  $cm^{-1}$  et 3082  $cm^{-1}$  ainsi qu'une faible composante à 3057  $cm^{-1}$ . Les deux raies de plus hautes fréquences sont attribuées aux modes  $\nu_1 (A_1)$  et  $\nu_{5a} (A_1)$  et la bande à 3057  $cm^{-1}$  est assignée à l'un des modes  $\nu_{5b}$  ou  $\nu_9 (B_1)$  ; pour le dérivé  $d_4$  les deux raies Raman observées à 2317 et 2310  $cm^{-1}$  sont attribuées aux modes  $\nu_{5a}$  et  $\nu_{9a}$ . Les rapports isotopiques expérimentaux sont voisins de 1,34.

Nous notons que toutes les vibrations  $\nu_{\text{CH}}$  sont situées au dessus de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , c'est à dire dans le domaine de fréquence des vibrations  $\nu_{\text{CH}}$  de type aromatique.

II-2 - Région  $2100-1900 \text{ cm}^{-1}$  : vibrations  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ .

Les modes d'élongation des liaisons  $\text{C}\equiv\text{O}$  donnent toujours lieu à des bandes très intenses en infrarouge entre  $2050$  et  $1900 \text{ cm}^{-1}$  dans les complexes des métaux tricarbonyl (4, 6). Nous observons sur le spectre de ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) à l'état liquide deux bandes d'absorption très fortes à  $2031$  et  $1955 \text{ cm}^{-1}$ , auxquelles correspondent en Raman une raie polarisée à  $2020 \text{ cm}^{-1}$  et une bande large dépolarisée à  $1930 \text{ cm}^{-1}$  : la première est attribuée au mode  $\nu_{15}$  ( $A_1$ ), la seconde au mode  $\nu_{21}$  (E). La présence d'un épaulement à  $1924 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge du liquide montre que la dégénérescence du mode  $\nu_{21}$  (E) est partiellement levée et que l'approximation de symétrie locale se trouve en défaut. Les fréquences relevées sur le spectre d'absorption du dérivé  $d_4$  à l'état liquide,  $2028$  et  $1951 \text{ cm}^{-1}$  conduisent à des rapports isotopiques très voisins de l'unité.

Les variations des fréquences de ces vibrations de valence des carbonyles lors du passage de l'état liquide à l'état solide sont voisines dans le phosphacymantrène et le cymantrène (Tableau VII) : ceci suggère que les interactions intermoléculaires sont semblables dans ces complexes et, comme nous le montrerons par rayons X (deuxième partie, chapitre II), que leurs structures cristallines sont isomorphes.

Par ailleurs, nous remarquons que les valeurs des fréquences de ces modes dans le phosphacymantrène sont plus élevées que celles dans le cymantrène mais inférieures à celles dans l'azacymantrène (cf. tableau VII). Donc, lorsqu'on remplace successivement un groupe CH par



un atome de phosphore et par un atome d'azote, la force de la liaison  $C\equiv O$  augmente ; ceci traduit un affaiblissement de la liaison retrodativité  $d_{\pi} - P_{\pi}^*$  du métal vers le carbonyle, c'est à dire un appauvrissement en densité électronique de l'atome de manganèse lorsqu'on passe du cymantène à l'azacymantène. En second lieu, cet effet peut s'interpréter par la diminution du caractère donneur du cycle (ou l'accroissement de son caractère accepteur) vis à vis du trépied.

Ceci est en accord avec les variations des réactivités chimiques du phosphacymantène et du cymantène (cf annexe I) observées par Mathey et coll. (1).

	$(PC_4H_4)$				$(C_5H_5)$ (2)				$(NC_4H_4)$ (3)	
	R		IR		R		IR		R	IR
	Solide 300K	Liq.	Solide 300K	Liq.	Solide 300K	Liq.	Solide 300K	Liq.	Solide 300K	Solide 300K
$\nu_{15}$	2018	2020	2025	2031	2014	2016	2017	2022	2036	2040
$\nu_{21}$ {	1950		1955	1955	1943		1948		1970	
	1930	1930	1931		1920	1925	1916	1926	1959	1952

Tableau VII - Fréquences en  $cm^{-1}$  des modes de valence des carbonyles dans les complexes  $(PC_4H_4)$ ,  $(C_5H_5)$  et  $(NC_4H_4)$  à l'état liquide et solide à 300 K.

II-3 - Région spectrale 1900-200  $cm^{-1}$ .

a) Vibrations  $\nu_{Mn-CO}$  et  $\delta_{Mn-C-O}$ .

On attend vers 600  $cm^{-1}$  quatre vibrations  $\delta_{Mn-C-O}$  donnant lieu à de fortes bandes en infrarouge et vers 500  $cm^{-1}$  deux vibrations de valence des liaisons Mn-CO, généralement intenses en diffusion Raman (2, 4). On sait que ces modes sont très caractéristiques du trépied  $Mn(CO)_3$  et dépendent peu du cycle complexé. Les attributions sont donc immédiates ; nous les avons reportées dans le tableau VIII où elles sont comparées à celles déjà proposées pour le cymantène (2) et l'azacymantène (3).

	mode	symétrie	(PC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )	(PC <sub>4</sub> D <sub>4</sub> )	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	(C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> )	(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )	(NC <sub>4</sub> D <sub>4</sub> )
					(2)		(3)	
(a)	$\nu_{16}$	A <sub>1</sub>	660	659	666	663	652	652
	$\nu_{20}$	A <sub>2</sub>						
	$\nu_{22}$	E	627	612	632	629	633	633
	$\nu_{23}$	E	530	529	537	536	535	535
(b)	$\nu_{17}$	A <sub>1</sub>	495	492	503	500	498	
	$\nu_{24}$	E	485	484	490	489	487	

Tableau VIII - Fréquences en cm<sup>-1</sup> des vibrations  $\delta_{\text{Mn-C-O}}$  et  $\nu_{\text{Mn-CO}}$  des complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) et (NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) et de leurs dérivés deutériés.

(a) : fréquences infrarouge à l'état liquide.

(b) : fréquences Raman à l'état solide à 300 K.

Le mode  $\nu_{20}$  (A<sub>2</sub>) n'a jamais été localisé ; en effet, pour un trépied isolé de symétrie C<sub>3v</sub>, il est attendu inactif en absorption et en diffusion. A l'état liquide, les bandes infrarouge attribuées aux modes dégénérés  $\nu_{22}$  et  $\nu_{23}$  sont larges et dissymétriques. Nous notons que les variations des fréquences de ces modes entre états solide et liquide sont semblables dans les complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) et (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), ce qui confirme l'analogie des interactions intermoléculaires et des structures cristallines dans ces composés.

Enfin, l'abaissement des fréquences  $\nu_{\text{Mn-CO}}$  dans le cas du phosphacymantrène et de l'azacymantrène par rapport à celles du cymantrène indique de nouveau que dans ces complexes le caractère donneur  $d_{\pi}(\text{Mn}) \rightarrow p_{\pi}(\text{CO})$  est moins marqué que dans (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) et que la charge négative portée par l'atome de manganèse est plus faible.

b) Vibrations de valence métal-cycle.

Ces vibrations comprennent un mode symétrique  $\nu_{18}$  ( $A_1$ ) et un mode antisymétrique  $\nu_{25}$  (E), donnant lieu à des bandes généralement situées entre 400 et 200  $\text{cm}^{-1}$ , très intenses en Raman dans tous les complexes de type  $\pi$ , et faibles en infrarouge.

Le spectre Raman de  $(\text{PC}_4\text{H}_4)$  liquide présente une raie fixe et fortement polarisée ( $\rho \approx 0,1$ ) à 290  $\text{cm}^{-1}$  et une bande dissymétrique dont la fréquence du maximum est située respectivement à 345 ou 350  $\text{cm}^{-1}$  pour les composantes verticale  $I_{\text{VV}}$  ou horizontale  $I_{\text{VH}}$ ; son rapport de dépolarisation est égal à 0,29. Nous attribuons respectivement ces deux bandes aux modes  $\nu_{18}$  et  $\nu_{25}$ . Pour ce dernier, on observe l'enveloppe d'une composante  $\nu_{25}$  ( $A'$ ) intense et polarisée, située vers 345  $\text{cm}^{-1}$ , et d'une composante  $A''$  dépolarisée, de plus faible intensité, vers 350  $\text{cm}^{-1}$ . Seule celle-ci subsiste sur le spectre  $I_{\text{VH}}$ , ce qui explique le décalage du maximum de fréquence et le faible rapport isotopique observés. Notons qu'en infrarouge les intensités des bandes correspondantes sont faibles, mais nettement supérieures à celles relevées avec le cymantène (2) et l'azacymantène (3) : ceci signifie que la liaison métal-cycle est davantage polaire dans le phosphacymantène que dans les complexes  $(\text{C}_5\text{H}_5)$  ou  $(\text{NC}_4\text{H}_4)$ , ce qui suggère que cette liaison y est plus faible.

Le tableau IX récapitule les attributions de ces vibrations pour le phosphacymantène, le cymantène, l'azacymantène et leurs dérivés deutériés, ainsi que les valeurs des rapports isotopiques expérimentaux.

Nous remarquons que le rapport isotopique correspondant à la vibration  $\nu_{18}$  est inférieur à celui mesuré pour la vibration  $\nu_{25}$ ; ceci est en accord avec la nature des mouvements impliqués (cf. figure 2) : d'une part,

	(PC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>a</sup>	(PC <sub>4</sub> D <sub>4</sub> ) <sup>a</sup>	ρ	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>b</sup> (2)	(C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> ) <sup>b</sup> (2)	ρ	(NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>b</sup> (3)
v <sub>18</sub> (A <sub>1</sub> )	289	288	1,003	348	337	1,032	342
v <sub>25</sub> (E)	340	323	1,053	370	347	1,066	366

Tableau IX - Fréquences en cm<sup>-1</sup> et rapports isotopiques observés pour les vibrations de valence métal-cycle des complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), (NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) et de leurs dérivés deutériés à l'état liquide.

a - fréquences infrarouge

b - fréquences Raman.

le mode v<sub>18</sub> met en jeu un mouvement de type translationnel du cycle par rapport au trépied ; en première approximation les fréquences attribuées à cette vibration sont attendues dans le rapport inverse des racines carrées de leurs masses réduites respectives :

$$\rho(v_{18}) = \sqrt{\mu_D / \mu_H}$$

D'autre part, le mode v<sub>25</sub> peut être assimilé à une libration du cycle autour de ses axes x et y (cf. figure 1) ; les fréquences v<sub>H</sub> et v<sub>D</sub> sont attendues dans le rapport inverse des racines carrées des moments d'inertie i<sub>x, y</sub> des cycles (H) et (D) :

$$\rho(v_{25}) = \sqrt{i_{x,y}(D) / i_{x,y}(H)} > \rho(v_{18})$$

Nous avons présenté dans le tableau X les valeurs calculées et observées des rapports isotopiques associés avec modes v<sub>18</sub> et v<sub>25</sub> dans les complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) et (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (cf Annexe 3). Dans le cas du phosphacymantrène, les moments d'inertie i<sub>x</sub> et i<sub>y</sub> sont différents ; les rapports isotopiques théoriques  $\sqrt{i_x(D) / i_x(H)}$  et  $\sqrt{i_y(D) / i_y(H)}$  associés respectivement aux composantes A' et A'' du mode v<sub>25</sub> ne sont donc pas identiques.

	$(PC_4H_4)$		$(C_5H_5)$	
	$\rho_{\text{calculé}}$	$\rho_{\text{expérimental}}$	$\rho_{\text{calculé}}$	$\rho_{\text{expérimental}}$
$\nu_{18}$	1,015	1,003	1,025	1,032
$\nu_{25}$ $\left\{ \begin{array}{l} A' \\ A'' \end{array} \right.$	1,049	1,053	1,109	1,066
	1,107			

Tableau X - Valeurs des rapports isotopiques calculés et expérimentaux des modes de valence métal-cycle dans les complexes  $(PC_4H_4)$  et  $(C_5H_5)$ , obtenus à partir des fréquences infrarouge et Raman à l'état liquide.

Les mesures des facteurs de dépolarisation et des rapports isotopiques ont permis de localiser sans ambiguïté les modes  $\nu_{18}$  et  $\nu_{25}$  : la fréquence de la vibration "tilting" est toujours supérieure à celle de la vibration symétrique.

c) Vibrations internes des cycles  $PC_4H_4$  et  $PC_4D_4$

L'existence de couplages importants dans les cycles aromatiques rend parfois difficile une attribution précise en terme de vibrations de groupe. Néanmoins, pour plus de clarté et par analogie avec les résultats de Parker et Stiddard pour le cyantrène (2), nous allons discuter séparément des modes de valence du cycle, puis de déformation des liaisons CH et enfin des modes de déformation du cycle.

- *Vibrations de valence du cycle.*

Les cinq modes correspondants ( $3A_1 + 2B_1$  en symétrie  $C_{2v}$ ) sont attendus entre  $1450$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . A la vibration totalement symétrique  $\nu_3$  dite de "respiration de cycle" est attribuée la raie forte et polarisée observée à  $1028 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman de  $(PC_4H_4)$  et à  $891 \text{ cm}^{-1}$  sur celui de  $(PC_4D_4)$  ; le rapport isotopique correspondant est égal à 1,15.

Nous associons ensuite les quatre bandes fortes relevées à 1400, 1391, 1305 et 1286  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge de  $(\text{PC}_4\text{H}_4)$  solide à 300 K aux vibrations de cycle  $\nu_{8a}$ ,  $\nu_{8b}$ ,  $\nu_{12a}$  et  $\nu_{12b}$ . En Raman, ces modes donnent lieu à des raies de très faibles intensités, même à basse température. Pour le dérivé  $(\text{PC}_4\text{D}_4)$ , nous faisons correspondre à ces vibrations les fortes bandes d'absorption situées respectivement à 1258, 1243, 1210 et 1180  $\text{cm}^{-1}$ ; les rapports isotopiques associés varient entre 1,08 et 1,12.

Nous avons rassemblé dans le tableau XI les attributions de ces cinq modes pour le phosphacymantrène, le cymantène (2) et l'azacymantrène (3).

	$(\text{PC}_4\text{H}_4)$	$(\text{C}_5\text{H}_5)$	$(\text{NC}_4\text{H}_4)$
$\nu_3$	1028	1116	1117
$\nu_{8a}$	1400	1425	1410
$\nu_{8b}$	1391	1425	1410
$\nu_{12a}$	1305	1360	1368
$\nu_{12b}$	1286	1360	1368

Tableau XI - Fréquences infrarouge en  $\text{cm}^{-1}$  des vibrations de cycle des complexes  $(\text{PC}_4\text{H}_4)$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)$  et  $(\text{NC}_4\text{H}_4)$  à l'état solide à 300 K.

Nous notons que les fréquences des vibrations de valence des cycles  $\text{C}_5\text{H}_5$  et  $\text{NC}_4\text{H}_4$  (Tableau XI) sont très voisines; de plus, les modes dégénérés dans  $(\text{C}_5\text{H}_5)$  ( $\nu_8$  et  $\nu_{12}$ ) ne sont plus éclatés dans  $(\text{NC}_4\text{H}_4)$ . Comme l'avaient déjà observé Lokshin et coll. (3), la substitution d'un groupe CH par un atome d'azote ne modifie pas sensiblement les forces de liaisons du cycle et affecte peu les propriétés mécaniques de celui-ci. Par contre, les fréquences relevées avec le phosphacymantrène sont nettement inférieures. L'effet de masse est effectivement plus important. Toutefois, la très basse valeur de la fréquence de la bande attribuée à la vibration caractéristique  $\nu_3$

(1028  $\text{cm}^{-1}$ ) suggère l'existence d'un fort effet électronique induit par l'atome de phosphore. De plus, la présence de couplages de type  $\nu_{\text{cycle}} - \delta_{\text{CH}}$  peut également contribuer à l'abaissement de fréquence de ce mode de valence. L'analyse de ces effets sera précisée par le calcul des champs de forces des cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$  et  $\text{PC}_4\text{H}_4$  (Chap. III).

- Vibrations de déformation des liaisons CH :

Les modes de déformation dans le plan des liaisons CH ( $2A_1 + 2B_1$  en symétrie  $\text{C}_{2v}$ ) du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) sont attendus dans la région spectrale 1300-900  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge de ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) à l'état liquide présente une bande forte à 1241  $\text{cm}^{-1}$ , deux bandes d'intensités moyennes à 1075 et 1057  $\text{cm}^{-1}$  et un épaulement à 1040  $\text{cm}^{-1}$ ; en Raman correspondent uniquement deux raies de faibles intensités à 1073 et 1058  $\text{cm}^{-1}$ . Nous les attribuons aux modes de type  $A_1$ ,  $\nu_{6a}$  et  $\nu_{10}$ . Nous assignons la forte bande infrarouge au mode  $\nu_4$  ( $B_1$ ) et l'épaulement au mode  $\nu_{6b}$  ( $B_1$ ). La vibration  $\nu_4$  donne toujours lieu à une forte bande d'absorption vers 1250  $\text{cm}^{-1}$  dans les cycles de ce type. Pour le cymantène, ce mode est localisé à 1265  $\text{cm}^{-1}$  (2). De façon générale, la valeur moyenne des fréquences des modes  $\delta_{\text{CH}}$  est moins élevée dans le complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) ( $\bar{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) que dans ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) ( $\bar{\nu} = 1144 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dans le spectre infrarouge du dérivé ( $\text{PC}_4\text{D}_4$ ) une bande forte à 1027  $\text{cm}^{-1}$  et trois bandes d'intensités moyennes à 878, 863 et 840  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à ces vibrations de déformation. Les valeurs assez faibles des rapports isotopiques (1,21 à 1,24) confirment la présence de couplages importants avec les modes de valence du cycle.

Les vibrations de déformation hors du plan des liaisons CH ( $2A_2 + 2B_2$ ) sont attendues entre 1100 et 750  $\text{cm}^{-1}$ ; les modes de symétrie  $B_2$  ( $\nu_2$  et  $\nu_{11b}$ ) donnent généralement lieu à de fortes bandes d'absorption.

Le spectre infrarouge de  $(PC_4H_4)$  à l'état liquide présente deux bandes intenses à 812 et 841  $cm^{-1}$  et deux bandes de faible intensité à 922 et 945  $cm^{-1}$ , exaltées dans les spectres du complexe à l'état solide. En Raman correspondent une raie polarisée à 811  $cm^{-1}$  et une bande de très faible intensité à 845  $cm^{-1}$ . Nous attribuons respectivement ces dernières au mode le plus symétrique  $\nu_2$  ( $B_2$ ) et au mode  $\nu_{11b}$  ( $B_2$ ). Les deux bandes infrarouge de plus hautes fréquences sont assignées aux modes  $\nu_7$  et  $\nu_{11a}$  ( $A_2$ ). L'activité infrarouge de ces deux vibrations ainsi que le faible rapport de dépolarisation Raman observé pour le mode  $\nu_2$  ( $\rho = 0,14$ ) confirment de nouveau la non-validité d'un raisonnement en symétrie locale  $C_{2v}$ . A l'état solide, l'exaltation par effet de cristal des bandes infrarouges correspondant aux modes de symétrie  $A_2$  ( $\nu_7$  et  $\nu_{11a}$ ) a déjà été mentionnée pour le méthylcymantène (7).

Dans le dérivé  $(PC_4D_4)$ , nous attribuons pour les mêmes arguments les deux fortes bandes infrarouge situées à 578 et 682  $cm^{-1}$  aux modes  $\nu_2$  ( $\rho = 1,39$ ) et  $\nu_{11b}$  ( $\rho = 1,24$ ) et les deux bandes de plus faibles intensités relevées à 724 et 744  $cm^{-1}$  aux modes  $\nu_7$  et  $\nu_{11a}$  ( $\rho \approx 1,27$ ).

La valeur moyenne des fréquences des modes  $\gamma_{CH}$  est nettement inférieure dans le phosphacymantène ( $\bar{\nu} = 880$   $cm^{-1}$ ) à celle dans le cymantène ( $\bar{\nu} = 932$   $cm^{-1}$ ) ; les mouvements de déformation des liaisons CH hors du plan sont donc plus libres dans  $(PC_4H_4)$  que dans  $(C_5H_5)$ .

*- Vibrations de déformation de cycle :*

On attend deux modes de déformation du cycle dans son plan ( $A_1 + B_1$ ) entre 950 et 600  $cm^{-1}$ , et deux modes de déformation hors du plan ( $A_2 + B_2$ ) entre 600 et 400  $cm^{-1}$ .

A l'état liquide, le spectre infrarouge de  $(PC_4H_4)$  présente une bande située à 702  $cm^{-1}$ , à laquelle correspond, en Raman, une raie polarisée de faible intensité à 706  $cm^{-1}$ . Nous l'attribuons au mode  $\nu_{13a}$  ( $A_1$ ). Trois



possibilités sont envisageables pour le mode  $\nu_{13b}$  ( $B_1$ ) :

- la bande d'absorption située à  $592 \text{ cm}^{-1}$ , qui a pour équivalent une forte raie Raman polarisée à  $593 \text{ cm}^{-1}$ ,
- la bande infrarouge d'intensité moyenne observée à  $578 \text{ cm}^{-1}$ ,
- enfin, un épaulement situé à  $838 \text{ cm}^{-1}$ , bien résolu à basse température.

La bande de plus basse fréquence est plutôt assimilable à une déformation du cycle hors du plan, à cause de son intensité Raman. Il est difficile de discerner laquelle des deux autres bandes citées correspond au mode  $\nu_{13b}$ .

Le spectre de  $(\text{PC}_4\text{D}_4)$  ne permet pas de choisir puisqu'il présente deux raies à  $512$  et  $774 \text{ cm}^{-1}$  pouvant respectivement leur correspondre, dans les rapports isotopiques  $\rho = 1,12$  et  $\rho = 1,09$ . Notons que pour le cyantrène, la bande assignée au mode  $\nu_{13}$  (E) a été localisée à  $940 \text{ cm}^{-1}$  en infrarouge et non observée en Raman. Le calcul du champ de force de ces complexes permettra de trancher (cf. chapitre III).

Les vibrations de déformation de cycle hors du plan sont généralement assez fortes en infrarouge. Le spectre d'absorption de  $(\text{PC}_4\text{H}_4)$  à l'état liquide présente deux bandes de moyenne intensité à  $592$  et  $458 \text{ cm}^{-1}$  ; en Raman, correspondent une raie polarisée à  $593 \text{ cm}^{-1}$  et une bande de très faible intensité à  $460 \text{ cm}^{-1}$ . Nous les attribuons respectivement aux modes  $\nu_{14b}$  ( $B_2$ ) et  $\nu_{14a}$  ( $A_2$ ). Dans les spectres du dérivé  $d_4$ , ces vibrations sont observées à  $576 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho(\nu_{14b}) = 1,027$ ) et  $427 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho(\nu_{14a}) = 1,072$ ). La bande correspondant au mode  $\nu_{14}$  (E) dans le cyantrène a été localisée à  $610 \text{ cm}^{-1}$  (2). La forte valeur de cette fréquence indique que les vibrations de déformation du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$  sont moins empêchées que celles du cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$ .

## B - DIMETHYL - 3,4 PHOSPHACYMANTRENE

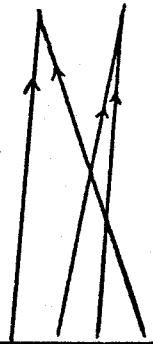
### I - STRUCTURE ET DENOMBREMENT

---

Le diméthyl-3,4 phosphacymantrène ( $\pi$  -  $\text{PC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$  (figure 1), noté ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) par la suite, appartient à la symétrie maximum  $\text{C}_s$ . Les dénombrements des vibrations du trépied  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  et des modes d'interaction cycle-trépied sont identiques à ceux du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) (Cf. tableau II). En considérant les groupes méthyles comme des masses ponctuelles, on peut analyser les vibrations du cycle selon la symétrie  $\text{C}_{2v}$ . Cette approximation a été déjà utilisée pour le diméthylferrocène (8) et le méthylcymantène (7). Le dénombrement des vibrations du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ , présenté dans le tableau XII, est alors très voisin de celui établi pour  $\text{PC}_4\text{H}_2$ , dont nous conservons les notations ; les modes  $\nu_{5a}$  et  $\nu_{5b}$ ,  $\nu_{6a}$  et  $\nu_{6b}$ , enfin  $\nu_{11a}$  et  $\nu_{11b}$  représentent désormais les vibrations de valence, de déformation dans le plan du cycle et de déformation hors du plan des liaisons C- $\text{CH}_3$ .

De plus, pour chaque groupe méthyle isolé ( $\text{C}_{3v}$ ), on dénombre deux modes de valence ( $\text{A}_1 + \text{E}$ ), deux modes de déformation ( $\text{A}_1 + \text{E}$ ), une vibration de "rocking" (E) et une torsion autour de la liaison C- $\text{CH}_3$  ( $\text{A}_2$ ). Dans le cycle  $\text{PC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$  l'axe ternaire  $\text{C}_3$  n'est pas conservé ; cette diminution de symétrie va lever la dégénérescence des vibrations de type E (Cf. figure 9). Enfin, dans l'hypothèse où le complexe respecte la symétrie  $\text{C}_s$ , on attend pour chacun de ces modes une vibration en phase et une vibration en opposition de phase, respectivement de symétries  $\text{A}'$  et  $\text{A}''$ , soit au total 18 modes internes (tableau XIII).

Classes de symétrie	Symétrie dans le complexe C <sub>5</sub>			
	Classes de symétrie	Activité		R
		IR		
A'		11		11 (P)
A''		10		10
Total		21		21



Classes de symétrie	Nombre de vibrations	Activité	Nature de la vibration										
			Cycle			C-H			C-CH <sub>3</sub>				
			v	Δ	Γ	v	δ	γ	v	δ	γ		
A <sub>1</sub>	8	a	v <sub>3</sub>	v <sub>8a</sub>	v <sub>12a</sub>	v <sub>13a</sub>			v <sub>1</sub>	v <sub>10</sub>	v <sub>5a</sub>	v <sub>6a</sub>	
B <sub>1</sub>	7	a	v <sub>8b</sub>	v <sub>12b</sub>	v <sub>13b</sub>			v <sub>9</sub>	v <sub>4</sub>		v <sub>5b</sub>	v <sub>6b</sub>	
A <sub>2</sub>	3	i											v <sub>11a</sub>
B <sub>2</sub>	3	a						v <sub>14a</sub>		v <sub>7</sub>			v <sub>11b</sub>
Total	21	18											

Tableau XII- Dénombrement des vibrations internes du cycle PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Symétrie C<sub>2v</sub>

	v <sub>CH<sub>3</sub></sub>	δ <sub>CH<sub>3</sub></sub>	ρ <sub>CH<sub>3</sub></sub>	torsion	total
A'	3	3	2	1	} 18
A''	3	3	2	1	

Tableau XIII- Dénombrement des vibrations internes des deux groupes méthyles - Symétrie C<sub>s</sub>



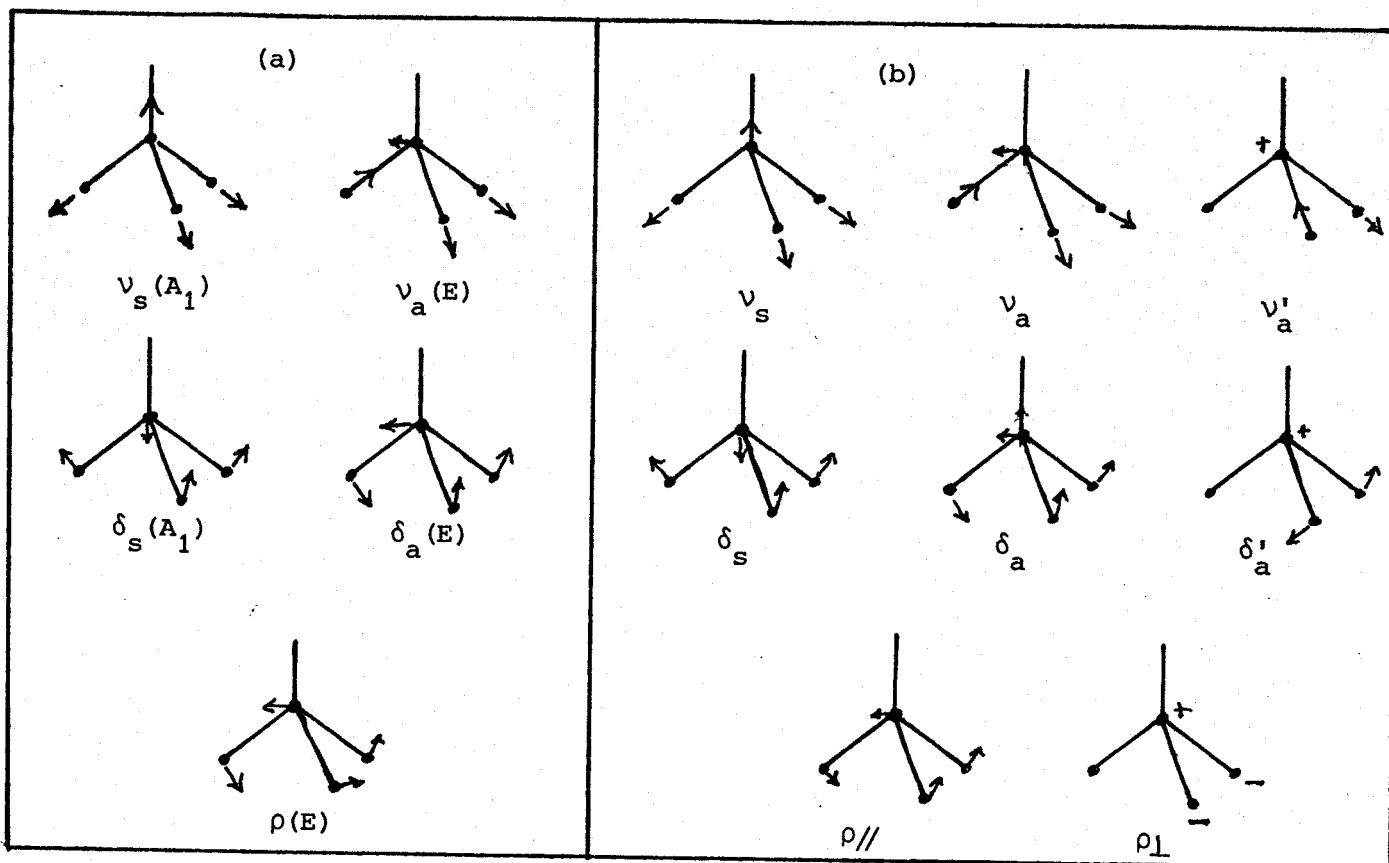


Figure 9 - Vibrations normales du groupement méthyle, (a) symétrie  $C_{3v}$  ;  
 (b) dans le complexe.

Résultats expérimentaux : Les spectres infrarouge et Raman entre 3200 et  $200 \text{ cm}^{-1}$  des complexes  $(\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  et  $(\text{PC}_4\text{D}_2\text{Me}_2)$  enregistrés à l'état gazeux, liquide (310 K) et solide à différentes températures (entre 10 et 300 K) sont reproduits sur les figures 10 à 13. Les fréquences, les intensités relatives et les attributions des bandes observées sont rassemblées dans les tableaux XIV et XV.

Le taux de deutériation du composé  $(\text{PC}_4\text{D}_2\text{Me}_2)$  a été estimé égal à 95 %, le pourcentage du dérivé  $d_2$  étant égal à 90 % (Cf. annexe I). Les quelques bandes résiduelles correspondant aux dérivés partiellement deutériés sont assignées dans les tableaux de fréquences.

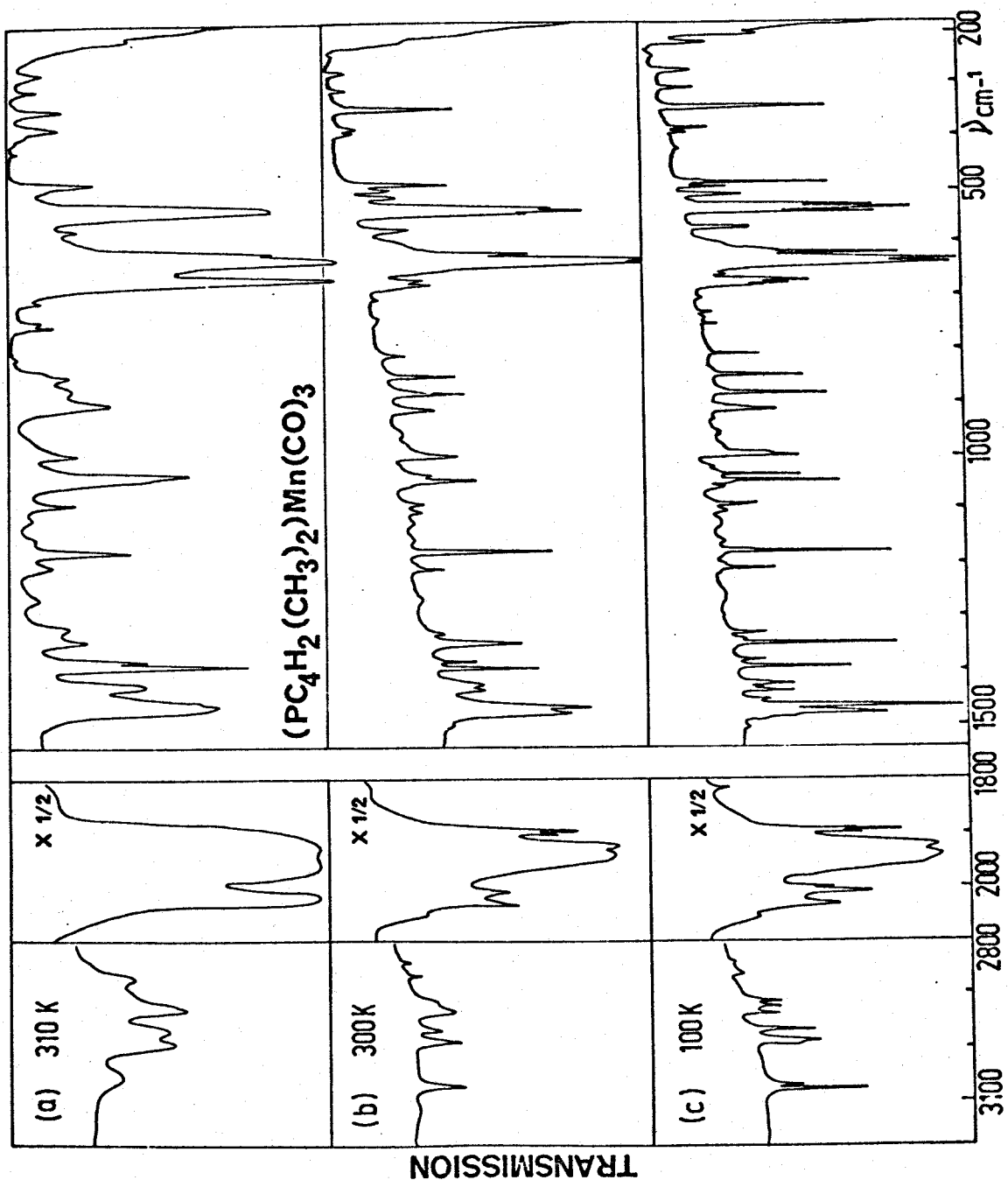


Figure 10 - spectres infrarouge du diméthylphosphacymantrène

(a) liquide pur à 310 K; (b) solide à 300 K; (c) solide à 100 K.

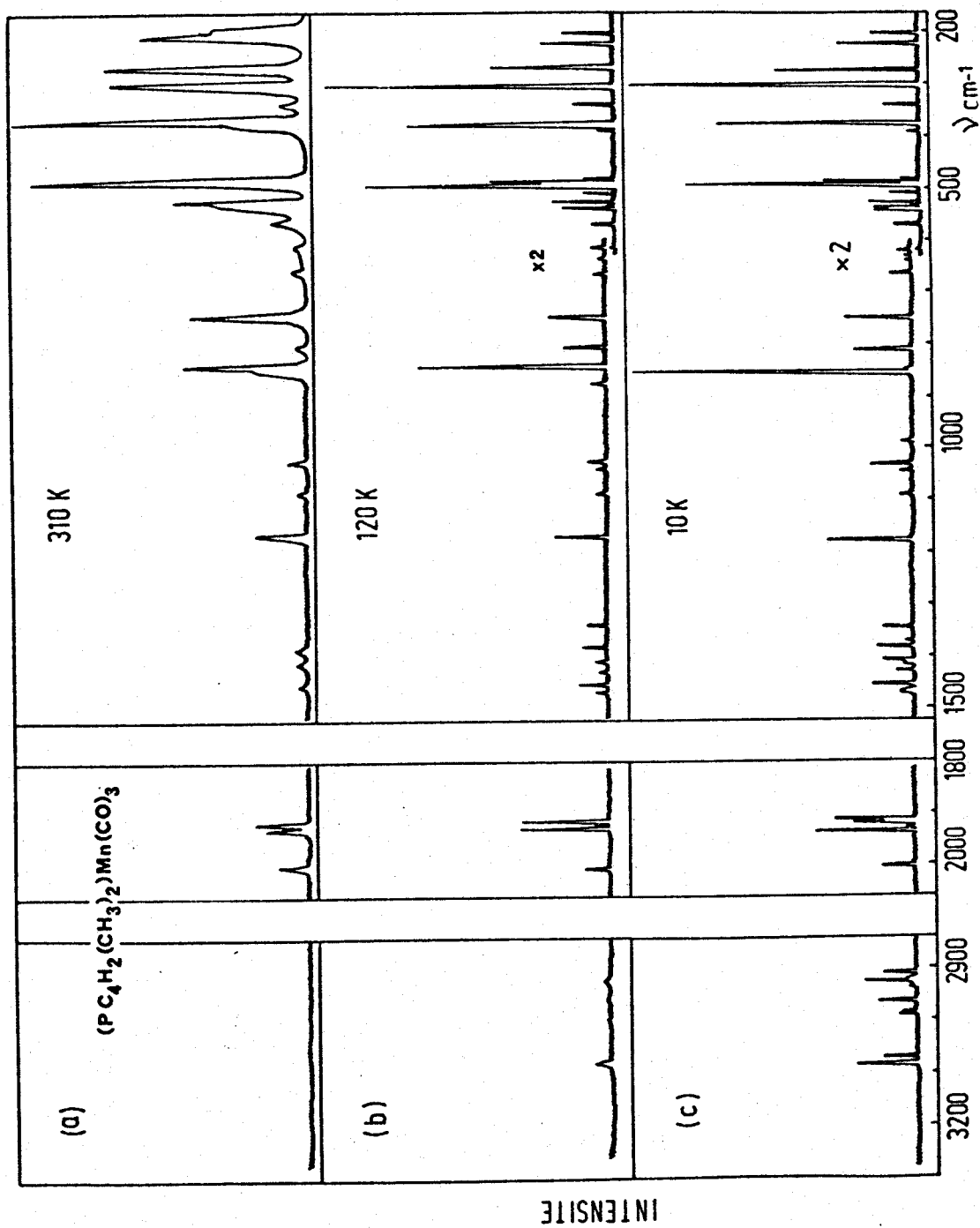


Figure 11 - spectres Raman du diméthylphosphacymantrene

(a) liquide pur à 310 K (b) solide à 120 K. (c) solide à 10 K.



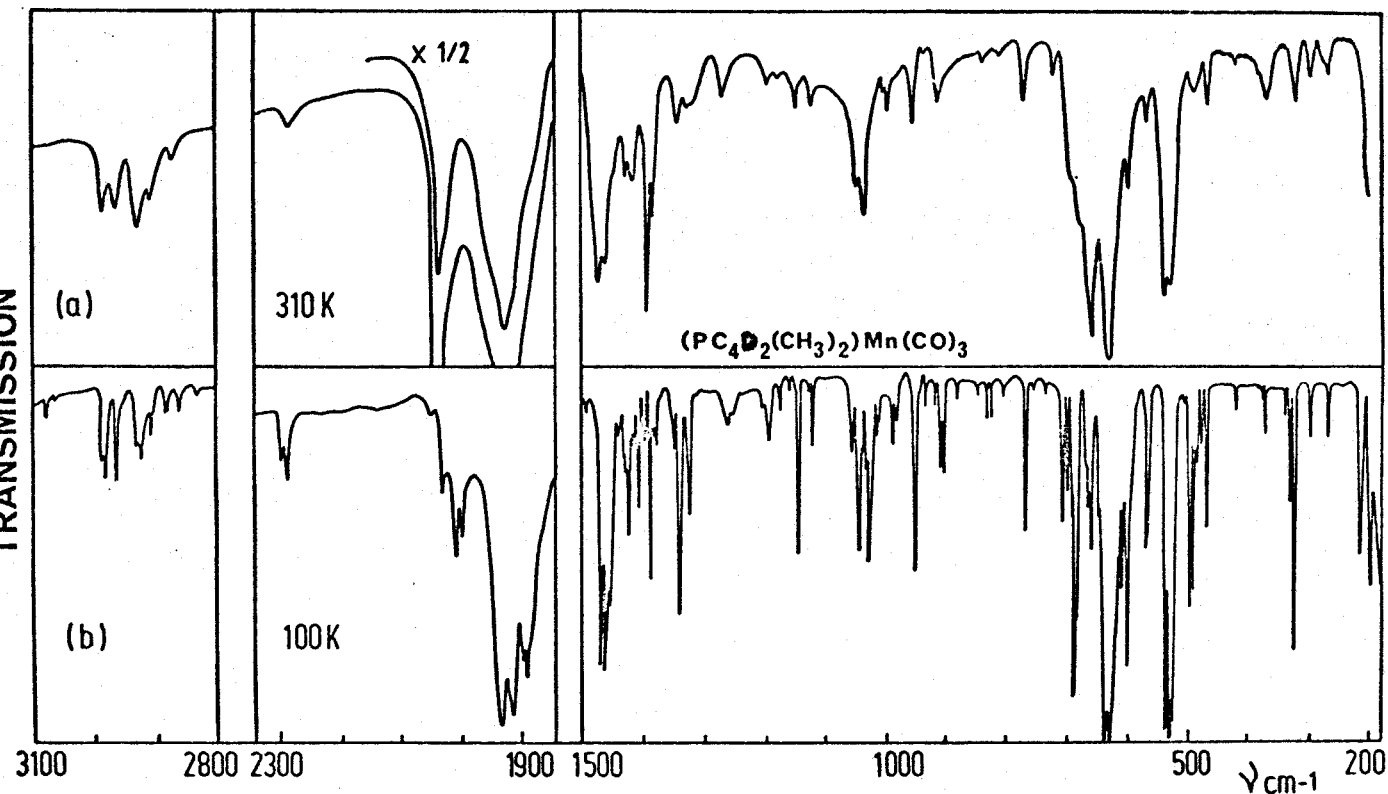


Figure 12 - spectres infrarouge du diméthylphosphacymantrène deutérié. (a) liquide pur à 310 K. (b) solide à 100 K.

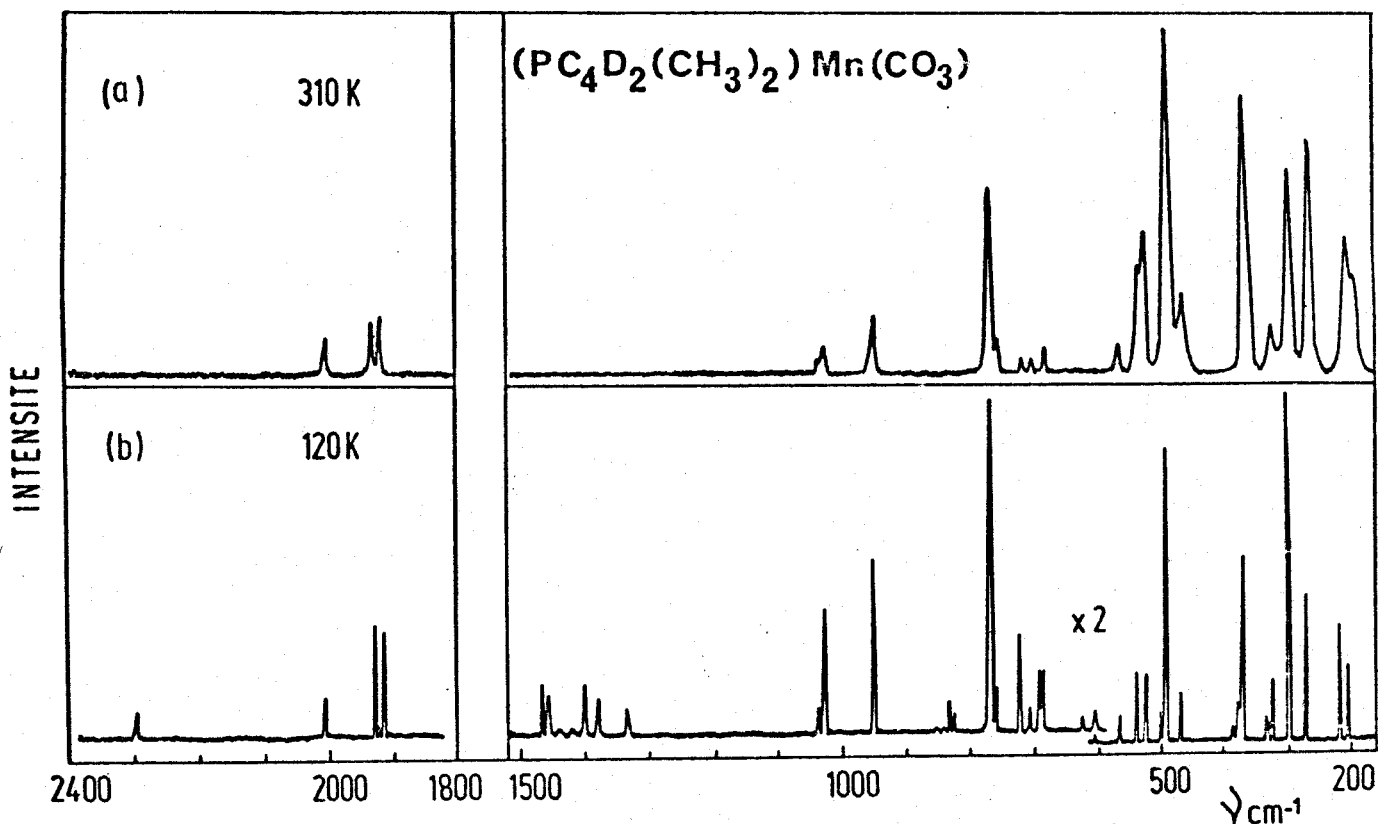


Figure 13 - spectres Raman du diméthylphosphacymantrène deutérié. (a) liquide pur à 310 K. (b) solide à 120 K.

Tableau XIV - fréquences (cm<sup>-1</sup>) et attributions des spectres infrarouge et Raman du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>.

RAMAN					INFRAROUGE				Attributions				
10 K	120 K	300 K	310 K		100 K	300 K	310 K	gaz					
					(fondu)	(fondu)							
3082 (16)	3080 (2)				3078 m	3072 m	3058 f		v <sub>1</sub> (v <sub>CH</sub> )				
3069 (7)					3088 f				v <sub>9</sub> (v <sub>CH</sub> )				
2989 (4)					2988 ép	2986 m	2985 m		v (CH <sub>3</sub> )				
2984 (3)					2964 m	2965 f	2964 m						
2962 (8)					2933 m	2929 m	2926 m						
2938 (ép)					2923 f								
2925 (10)					2912 f	2911 ép			2 δ (CH <sub>3</sub> )				
2911 (7)					2865 f	2865 f	2868 f						
						2840 ff	2843 ff						
						2057 f	2049 m	2048 ép	2041 ép	v <sub>15</sub> (v <sub>CO</sub> )			
2000 (7)	2003 (5)	2003 (8)	2003 (8)	0,08	2033 F	2032 F		2037 FF					
					2009 ép	2006	2015 FF						
					2006 F								
					1999 m	1998 ép							
					1997 ép								
1933 (25)	1931 (19)	1931 (27)	1932 (12)	0,70	1937 FF	1933 FF	1935 FF	1965 FF	v <sub>21</sub> (v <sub>CO</sub> )				
1925 (2)	1924 (2)	1924 (ép)			1924 ép	1924 ép		1959 ép					
1919 (16)	1917 (17)	1917 (25)	1919 (16)	0,70	1918 FF	1918 FF	1920 FF						
1917 (20)								1895 ép	1896 ép	1898 ép			
					1892 F	1891 F							
					1813 f	1808 ff							
					1476 ép								
1466 (3)	1467 (3)				1471 F	1469 F	1461 F		δ <sub>a</sub> , δ <sub>a'</sub> (CH <sub>3</sub> )				
					1468 ép								
1454 (8)	1455 (ép)	1457 (3)	1458 (2)		1459 F	1459 F	1453 (ép)						
					1448 f								
					1430 F	1426 f	1424 m		v <sub>8a</sub> (v <sub>cycle</sub> )				
1431 (4)	1431 (2)				1425 f				v <sub>8b</sub> (v <sub>cycle</sub> )				
1412 (6)	1413 (2)	1415 (3)	1418 (2)		1418 m	1417 f			δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )				
1382 (7)	1383 (6)	1384 (4)	1384 (2)		1386 m	1387 m	1385 F		v <sub>12a</sub> (v <sub>cycle</sub> )				
1372 (2)							1374 f	1375 m		1375 m			
1340 (6)	1341 (4)	1342 (2)			1344 F	1342 m	1338 f		v <sub>12b</sub> (v <sub>cycle</sub> ) ?				
					1336 ff				2 v <sub>21</sub>				
					1324 f	1322 f	1314 f		v <sub>5a</sub> (v <sub>C-CH<sub>3</sub></sub> )				
					1264 ff	1260 ff	1258 ff		v <sub>10</sub> (v <sub>CH</sub> )				
					1254 ff								
					1204 m	1203 f	1198 m						
1171 (15)	1170 (10)	1170 (11)	1168 (13)	0,08	1172 F	1171 F	1171 m						
					1169 ép								
					1155 ff	1151 ff	1149 ff						
					1116 ff	1120 ff	1110 ff						
					1099 ff	1099 f							
1087 (3)	1086 (1)	1083 (2)	1083 (1)		1086 f	1084 f	108? f		v <sub>4</sub> (δ <sub>CH</sub> )				
					1054 ff								
					1046 ép	1040 m	1038 ép		ρ ⊥ (CH <sub>3</sub> )				
1042 (3)	1040 (1)	1039 (1)			1042 F				ρ // (CH <sub>3</sub> )				
1027 (10)	1028 (4)	1030 (4)	1028 (6)	0,10	1031 m	1031 ép	1031 F						
985 (2)					995 m	996 m	989 f		v <sub>5b</sub> (v <sub>C-CH<sub>3</sub></sub> )				
					991 ép								
					911 m	908 m	896 m						
					905 ép								
879 (2)	879 (2)	876 (5)	852 (ép)		880 m	877 m	869 f		v <sub>7</sub> (γ <sub>CH</sub> )				
					874 ép								
846 (50)	845 (39)	843 (45)	844 (36)	0,32	847 m	845 m	844 f		v <sub>3</sub> (v <sub>cycle</sub> )				
808 (10)	806 (8)	804 (12)	805 (1)		807 f	805 f	806 ff		v <sub>2</sub> (γ <sub>CH</sub> )				
749 (15)	749 (11)	746 (14)	747 (34)	0,09	750 ff	749 f	747 f		v <sub>13a</sub> (Δ <sub>cycle</sub> )				
					730 ff	738 ff	739 f						
					681 f	673 m	669 ép	669 f	v <sub>15</sub> (δ <sub>Mn-C-O</sub> )				
667 (6)	666 (3)	665 (5)	665 (3)	0,16	676 m	666 f	664 FF	664 F					
					670 m								
636 (1)	635 (1)				636 FF	633 FF	628 FF	628 FF	v <sub>21</sub> (δ <sub>Mn-C-O</sub> )				
626 (1)					628 FF	627 FF							
569 (5)	616 (9)	615 (6)	ε:5 (2)		617 F	616 ép	614 ép		v <sub>13b</sub> (Δ <sub>cycle</sub> )				
569 (10)	568 (9)	567 (7)	568 (10)	0,65	571 m	570 ép	569 f						
					569 m								
540 (21)	538 (19)	537 (25)	536 (27)	0,14	539 F	537 ép	534 FF	534 FF	v <sub>23</sub> (δ <sub>Mn-C-O</sub> )				
538 (21)								532 FF		531 FF			
528 (25)	527 (24)	527 (28)	527 (39)	0,10	528 F	526 FF	528 ép						
509 (10)	508 (11)	505 (12)			507 m	505 m			v <sub>24</sub> (v <sub>Mn-CO</sub> )				
493 (85)	492 (83)	492 (86)	491 (90)	0,12	492 f	492 f	490 ép		v <sub>17</sub> (v <sub>Mn-CO</sub> )				
491 (28)	489 (28)				488 ép				v <sub>14b</sub> (δ <sub>cycle</sub> )				
486 (9)	484 (11)	484 (ép)			484 F	482 m	480 m		v <sub>6b</sub> (δ <sub>C-C-CH<sub>3</sub></sub> )				
389 (4)	388 (6)	385 (16)	388 (ép)	0,06	388 ff	388 f	386 ép						
381 (80)	380 (78)	376 (71)	373 (100)	0,96	380 f	378 f	374 f						
340 (12)	340 (15)	339 (16)	340 (9)	0,96	340 F	339 F	339 f		v <sub>25</sub> (v <sub>Mn-cycle</sub> )				
					337 ép								
305 (100)	305 (100)	303 (100)	302 (64)	0,23	305 f	304 f	302 f		v <sub>18</sub> (v <sub>Mn-cycle</sub> )				
298 (ép)													
284 (ép)													
277 (50)					276 (48)	274 (46)	271 (67)	0,16		273 f	273 f	270 f	v <sub>6a</sub> (δ <sub>C-C-CH<sub>3</sub></sub> )
221 (30)					220 (28)	214 (31)	209 (51)	0,23		218 f	211 ép	208 ép	v <sub>11a</sub> (γ <sub>C-C-CH<sub>3</sub></sub> )
202 (20)					202 (19)	201 (27)	196 (30)	0,65		200 f			v <sub>11b</sub>

BHS  
LILLE





## II - ANALYSE VIBRATIONNELLE

---

L'analyse vibrationnelle du diméthylphosphacymantrène est basée sur la comparaison des spectres infrarouge et Raman des dérivés  $h_2$  et  $d_2$ , en exploitant les valeurs des facteurs de dépolarisation Raman et les modifications spectrales apportées par les variations de température et les changements d'état physique. Cette analyse est effectuée en symétrie  $C_s$ . Nous discuterons les attributions des vibrations par comparaison avec celles du complexe  $(PC_4H_4)$ ; les attributions des modes propres aux groupes méthyles seront établies à l'aide des résultats de la littérature concernant le méthylcymantrène (7, 9),  $(C_5H_4CH_3)Mn(CO)_3$ , le diméthylferrocène (8),  $(C_5H_4CH_3)_2Fe$ , et l'orthoxylène (10),  $C_6H_4(CH_3)_2$ .

Comme dans le cas de  $(PC_4H_4)$ , nous avons divisé cette étude en trois régions spectrales :

- Région 3100-2300  $cm^{-1}$  : vibrations de valence des liaisons CH et CD ;
- Région 2100-1900  $cm^{-1}$  : vibrations d'élongation des liaisons CO ;
- Région 1900-200  $cm^{-1}$  : vibrations  $\nu_{Mn-CO}$  et  $\delta_{Mn-C-O}$ , vibrations d'élongation métal-cycle et vibrations internes des cycles.

Les vibrations  $\delta_{CO-Mn-CO}$ ,  $\delta_{cycle-Mn-CO}$ , les modes de torsion des groupes méthyles par rapport au cycle, ainsi que les modes de réseau sont attendus en dessous de 200  $cm^{-1}$ ; ils seront étudiés dans la deuxième partie.

### II-1 - Région 3100-2300 $cm^{-1}$ : vibrations $\nu_{CH}$ et $\nu_{CD}$ .

Les modes de valence des liaisons CH du cycle sont attendus, comme dans le phosphacymantrène, au-dessus de 3000  $cm^{-1}$ ; ceux des groupes méthyles entre 2900 et 3000  $cm^{-1}$ .

a)  $\nu_{CH}$  du cycle : Deux bandes infrarouge sont observées à 3078 et 3068  $cm^{-1}$  dans le spectre de  $(PC_4H_2Me_2)$  à basse température et dépla-

déplacées à 2296 et 2284  $\text{cm}^{-1}$  dans celui de  $(\text{PC}_4\text{D}_2\text{Me}_2)$  ; les raies correspondantes sont situées vers 3080 et 2296  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman des dérivés  $\text{h}_2$  et  $\text{d}_2$  à 120 K. Nous attribuons les bandes de plus hautes fréquences au mode  $\nu_1$  ( $A'$ ) et la bande d'absorption de plus basse fréquence au mode  $\nu_9$  ( $A''$ ).

b)  $\nu_{\text{CH}}(\text{CH}_3)$  : Le spectre infrarouge du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  à l'état liquide présente trois bandes d'intensité moyenne à 2985, 2964 et 2926  $\text{cm}^{-1}$  et une bande très peu intense à 2868  $\text{cm}^{-1}$  ; dans le spectre du dérivé  $\text{d}_2$ , ces bandes ne subissent pratiquement aucun déplacement de fréquence. Nous attribuons les trois premières aux modes  $\nu_a$ ,  $\nu'_a$  et  $\nu_s$  des groupes méthyles. La bande de plus basse fréquence peut correspondre aux harmoniques des modes de déformations des groupes méthyles,  $2\delta_a$  et  $2\delta'_a$ , dont les fondamentales intenses sont localisées à 1461 et 1453  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces résultats sont en accord avec ceux déjà proposés dans la littérature pour des composés voisins : avec les dérivés diméthylés du benzène, seulement trois bandes sont observées vers 2980, 2950 et 2920  $\text{cm}^{-1}$  et attribuées respectivement aux modes  $\nu_a$ ,  $\nu'_a$  et  $\nu_s$  (10, 11, 12, 13) ; le couplage entre les groupes méthyles est donc très faible. Ces mêmes modes sont situés à 2966, 2950 et 2922  $\text{cm}^{-1}$  avec le diméthylferrocène (8) et à 2983, 2965 et 2933  $\text{cm}^{-1}$  avec le méthylcymantène (7). Enfin, les bandes observées en dessous de 1900  $\text{cm}^{-1}$  sont toujours assignées aux harmoniques des bandes de déformations des méthyles  $2\delta_a$  et  $2\delta'_a$ .

#### II-2 - Région 2100-1900 $\text{cm}^{-1}$ : vibrations $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ .

Le spectre infrarouge du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  à l'état liquide présente distinctement trois bandes à 2015, 1935 et 1920  $\text{cm}^{-1}$ , auxquelles correspondent en Raman une raie polarisée à 2003  $\text{cm}^{-1}$  et deux raies

dépolarisées à 1932 et 1919  $\text{cm}^{-1}$ . Nous attribuons sans ambiguïté la première au mode totalement symétrique  $\nu_{15}$  et les deux autres aux composantes A' et A'' du mode  $\nu_{21}$ , pour lequel la levée de dégénérescence est effective.

Les fréquences de ces vibrations sont inférieures à celles observées avec le phosphacycmantrène et le cymantène. Les groupes méthyles augmentent donc nettement le caractère donneur du cycle vers le trépied, et doivent sans doute renforcer l'interaction métal-cycle.

### II-3 - Région spectrale 1900-200 $\text{cm}^{-1}$ .

#### a) Vibrations $\delta_{\text{Mn-C-O}}$ et $\nu_{\text{Mn-CO}}$ .

Les fréquences des modes de déformation des angles Mn-C-O et des modes de valence des liaisons Mn-CO sont très voisines de celles du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_4)$  (Tableau XVI). Seule l'attribution du mode  $\nu_{24}$  présente une ambiguïté, deux possibilités étant envisageables :

- d'une part, la bande située à 505  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres Raman et infrarouge du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  à l'état solide à 300 K, non observée sur les spectres du composé deutérié. A 100 K cette bande est observée à 508  $\text{cm}^{-1}$  avec le dérivé  $h_2$  et à 500  $\text{cm}^{-1}$  avec le dérivé  $d_2$ .

- d'autre part, la bande relevée à 480  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres d'absorption et de diffusion de  $(\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  et à 466  $\text{cm}^{-1}$  sur ceux du dérivé deutérié.

La valeur du rapport isotopique,  $\rho = 1,03$ , observé pour cette dernière bande est, à notre avis, trop grande, pour que l'on puisse assigner celle-ci à un mode de valence des liaisons Mn-CO; aussi avons-nous associé au mode  $\nu_{24}$  la bande observée à 505  $\text{cm}^{-1}$ .

	(PC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )	(PC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )
$\nu_{16}$ (A <sub>1</sub> )	664	660
$\nu_{20}$ (A <sub>1</sub> )	-	-
$\nu_{21}$ (E)	628	634
$\nu_{23}$ (E)	534	530
$\nu_{17}$ (A <sub>1</sub> )	491	495
$\nu_{24}$ (E)	505	485

Tableau XVI - Fréquences en cm<sup>-1</sup> des vibrations  $\delta_{\text{Mn-C-O}}$  (fréquences infrarouge du liquide) et  $\nu_{\text{Mn-CO}}$  (fréquence Raman du solide à 300 K) des complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) et (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>).

b) Vibrations de valence métal-cycle.

Le spectre Raman du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) présente une raie très intense et polarisée à 302 cm<sup>-1</sup>, une forte raie polarisée à 373 cm<sup>-1</sup> et une bande de faible intensité, dépolarisée, à 340 cm<sup>-1</sup>; en infrarouge correspondent trois bandes peu intenses à 302, 374 et 339 cm<sup>-1</sup>. Nous attribuons celle de plus basse fréquence au mode de valence totalement symétrique  $\nu_{18}$  (A<sub>1</sub>) et les deux autres aux composantes A' et A'' du mode  $\nu_{25}$  (E); la levée de dégénérescence de ce mode est beaucoup plus importante que pour le complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), où seulement une bande dissymétrique avait été observée: ceci confirme que les règles de sélection sont imposées par la symétrie globale C<sub>s</sub> dans (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) et que l'interaction métal-cycle doit être plus forte dans ce composé.

Dans le spectre Raman du dérivé d<sub>2</sub>, ces trois modes sont respectivement associés aux raies situées à 300, 367 et 323 cm<sup>-1</sup>. Nous présentons dans le tableau XVII les attributions de ces modes de valence dans les

dérivés hydrogénés et deutériés du diméthylphosphacymantrène et du phosphacymantrène, ainsi que les rapports isotopiques expérimentaux.

	(PC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )	(PC <sub>4</sub> D <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )	ρ	(PC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )	(PC <sub>4</sub> D <sub>4</sub> )	ρ
ν <sub>18</sub> (A')	302	300	1,007	289	288	1,003
(A')	373	367	1,016	340	323	1,053
ν <sub>25</sub> (A'')	340	323	1,053	340	323	1,053

Tableau XVII - Fréquences infrarouge (en cm<sup>-1</sup>) et rapports isotopiques expérimentaux des modes de valence métal-cycle des complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) et (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) et de leurs dérivés deutériés à l'état liquide.

En accord avec les valeurs des rapports isotopiques théoriques (tableau XVIII), le rapport expérimental correspondant à la vibration ν<sub>18</sub>, de nature translationnelle, est inférieur aux rapports associés au mode ν<sub>25</sub>, de type librationnel.

	ρ théorique	ρ expérimental
ν <sub>18</sub> (A')	1,003	1,007
(A')	1,007	1,016
ν <sub>25</sub> (A'')	1,040	1,053

Tableau XVIII - Valeurs des rapports isotopiques théoriques et expérimentaux associés aux modes de valence métal-cycle.

c) Vibrations internes des cycles PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> et PC<sub>4</sub>D<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>.

On attend par ordre de fréquences décroissantes,

- les modes de déformation interne des groupes méthyles
- les modes de valence du cycle
- les vibrations d'élongation des liaisons C-CH<sub>3</sub>
- les vibrations de balancement des groupes méthyles
- les modes de déformation des liaisons CH du cycle
- les modes de déformation du cycle
- les modes de déformation de squelette C-C-CH<sub>3</sub>.

- *Vibrations de déformation des groupes méthyles :*

Ces vibrations, caractéristiques, dépendent peu du cycle sur lequel sont fixés les groupes, et donnent lieu à des bandes intenses en infrarouge. Le mode  $\delta_s$  est attendu vers  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , les modes antisymétriques  $\delta_a$  et  $\delta'_a$  entre  $1440$  et  $1480 \text{ cm}^{-1}$ , généralement peu ou pas du tout éclatés.

Le spectre infrarouge du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) à l'état liquide présente deux doublets de fréquences à  $1461-1453 \text{ cm}^{-1}$  et  $1385-1375 \text{ cm}^{-1}$ , qui ne sont pratiquement pas déplacés sur le spectre du dérivé  $d_2$ . Le premier massif, large et mal résolu même à basse température, est attribué aux modes  $\delta_a$  et  $\delta'_a$ . Le doublet de plus basse fréquence, formé de deux bandes fines distinctes, est assigné au mode  $\delta_s$ . Le dédoublement de ce dernier provient sans doute d'un couplage des deux déformations en phase (A') et en opposition de phase (A'') des groupes méthyles. La très faible intensité des raies Raman correspondantes ne permet pas de justifier cette hypothèse par la mesure des facteurs de dépolarisation.

Ces résultats sont en accord avec ceux déjà proposés dans la littérature : avec le toluène (10, 11) et le méthylcymantène (7) le mode  $\delta_s$  est localisé à  $1380 \text{ cm}^{-1}$  et les modes  $\delta_a$  et  $\delta'_a$  sont confondus vers  $1460 \text{ cm}^{-1}$ . Avec le diméthylferrocène (8), ces trois modes sont situés respectivement

à 1384, 1464 et 1478  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, un dédoublement du mode  $\delta_s$  par couplage des deux groupes méthyles a été mis en évidence dans certains dérivés de l'orthoxylène (12, 13).

*- Vibrations de valence du cycle.*

Le spectre infrarouge du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) à l'état solide à 300 K présente trois bandes d'intensité moyenne à 1426, 1417 et 1342  $\text{cm}^{-1}$ , déplacées à 1418, 1402 et 1335  $\text{cm}^{-1}$  dans le dérivé deutérié ; les raies Raman correspondantes sont dans tous les cas de faible intensité. Nous attribuons respectivement ces bandes aux modes  $\nu_{8a}$ ,  $\nu_{8b}$  et  $\nu_{12a}$  ; les valeurs des rapports isotopiques sont très faibles (1,005 à 1,010) et indiquent que ces vibrations sont peu couplées avec celles de déformation des liaisons CH. Ces couplages étaient beaucoup plus importants dans le phosphacymantrène.

Il est difficile de localiser le mode  $\nu_{12b}$  ; une épaule située à 1314  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge du ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) à l'état liquide, abaissée à 1312  $\text{cm}^{-1}$  dans celui du dérivé  $\text{d}_2$  pourrait lui être attribuée.

Le mode de "respiration du cycle"  $\nu_3$  est attendu intense et polarisé en Raman ; trois raies de diffusion du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) présentent ces caractéristiques :

- la raie située à 1170  $\text{cm}^{-1}$  et déplacée à 952  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du dérivé  $\text{d}_2$ ,
- la raie relevée à 1028  $\text{cm}^{-1}$ , totalement insensible à la deutérioration.
- enfin, la raie intense observée à 844  $\text{cm}^{-1}$ , abaissée à 767  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du dérivé deutérié.

Les valeurs des rapports isotopiques mesurés dans les trois cas nous conduisent à attribuer de préférence la raie de plus haute fréquence ( $\rho = 1,23$ ) à un mode de déformation des liaisons CH, la seconde ( $\rho \approx 0$ ) à



une vibration propre aux groupes méthyles, enfin la dernière ( $\rho \approx 1,10$ ) au mode  $\nu_3$  de valence du cycle. Pour ce dernier, la valeur importante du rapport isotopique traduit la présence d'un couplage notable avec les modes de déformation des liaisons CH du cycle.

Les valeurs des fréquences des bandes attribuées aux modes de valence des cycles  $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ,  $\text{PC}_4\text{D}_2\text{Me}_2$ ,  $\text{PC}_4\text{H}_4$  et  $\text{PC}_4\text{D}_4$  ainsi que les rapports isotopiques correspondants sont reportés dans le tableau XIX.

	( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ )	( $\text{PC}_4\text{D}_2\text{Me}_2$ )	$\rho$	( $\text{PC}_4\text{H}_4$ )	( $\text{PC}_4\text{D}_4$ )	$\rho$
$\nu_{8a}$	1426	1418	1,006	1400	1255	1,115
$\nu_{8b}$	1417	1402	1,011	1391	1242	1,120
$\nu_{12a}$	1342	1335	1,005	1305	1207	1,081
$\nu_{12b}$	1314	1312	1,002	1286	1183	1,087
$\nu_3$	845	767	1,102	1028	890	1,155

Tableau XIX - Fréquences infrarouge en  $\text{cm}^{-1}$  et rapports isotopiques expérimentaux des modes de valence des cycles  $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ,  $\text{PC}_4\text{H}_4$  et de leurs dérivés deutériés à l'état solide à 300 K.

- Vibrations de valence des liaisons C- $\text{CH}_3$ .

D'importants couplages peuvent exister entre ces vibrations et les modes de valence du cycle ou de déformation des liaisons CH. Aussi, ces modes  $\nu_{\text{C-CH}_3}$  sont attendus entre 1300 et 900  $\text{cm}^{-1}$ , le mode  $\nu_{5a}$  (A') étant généralement polarisé en Raman.

Dans cette région, le spectre Raman du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) à l'état liquide présente deux raies polarisées à 1170 et 1025  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre infrarouge trois bandes non encore attribuées à 1258, 1198 et 989  $\text{cm}^{-1}$ , déplacées à 1255, 1188 et 986  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du dérivé deutérié ;

la bande de plus haute fréquence présente à basse température (100 K) un doublet de fréquences 1264-1254  $\text{cm}^{-1}$  pour le complexe  $\text{h}_2$  et 1261-1253  $\text{cm}^{-1}$  pour le complexe  $\text{d}_2$ .

La raie Raman située à 1170  $\text{cm}^{-1}$  a déjà été attribuée à un mode de déformation des liaisons CH ; la seconde raie est caractéristique d'un mode de balancement des groupes méthyles. Aucune autre raie Raman d'intensité notable ne peut être assignée au mode  $\nu_{5a}$ . Nous attribuons la bande infrarouge qui se dédouble à basse température à une harmonique de la fondamentale intense observée à 628 et 625  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des dérivés  $\text{h}_2$  et  $\text{d}_2$  à l'état liquide, également éclatée à 100 K en deux composantes de fréquences 636-628  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{h}_2$ ) et 633-626  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{d}_2$ ). Nous assignons donc les bandes relevées à 1198 et 989  $\text{cm}^{-1}$  aux modes  $\nu_{5a}$  et  $\nu_{5b}$ .

Ces vibrations de valence des liaisons C- $\text{CH}_3$  ont été localisées à 1215  $\text{cm}^{-1}$  avec le toluène, 1225 et 1185  $\text{cm}^{-1}$  avec l'orthoxyène, 1260 et 905  $\text{cm}^{-1}$  avec le paraxyène (11), 1235  $\text{cm}^{-1}$  avec le méthylcymantène (7) et 1229  $\text{cm}^{-1}$  avec le diméthylferrocène (8).

*- Vibrations de balancement des groupes méthyles.*

Les fréquences caractéristiques des modes de balancement, ou "rocking" des groupes méthyles, sont toujours situés entre 1055 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ . Ces modes donnent lieu à des bandes faibles en Raman et plus intenses en infrarouge ; les deux composantes  $\rho_{//}$  et  $\rho_{\perp}$  sont soit confondues soit très proches.

Le spectre infrarouge du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) présente une bande d'assez forte intensité avec deux composantes à 1039 et 1031  $\text{cm}^{-1}$ , abaissées à 1038 et 1028  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du dérivé  $\text{d}_2$  ; deux faibles raies sont observées sur le spectre Raman à 1035 et 1025  $\text{cm}^{-1}$ , la seconde étant polarisée.

Nous attribuons sans ambiguïté ces bandes aux modes  $\rho_{\perp}$  (A'') et  $\rho_{//}$  (A'). Ces résultats sont reportés dans le tableau XX où figurent aussi ceux de la littérature pour le méthylcymantène (7), le diméthylferrocène (8) et l'orthoxyène (10).

	(PC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) (7)	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe (8)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (10)
$\rho_{\text{CH}_3}$	1039	1035	1053	1052
	1031	1029	1037	1021

Tableau XX - Fréquences infrarouge en cm<sup>-1</sup> des modes  $\rho_{\text{CH}_3}$  dans le diméthylphosphacymantrène, le méthylcymantène, le diméthylferrocène et l'orthoxyène.

- Vibrations de déformation des CH.

Par analogie avec le phosphacymantrène, les modes de déformation dans le plan et hors du plan sont attendus respectivement vers 1100 et 850 cm<sup>-1</sup>.

Le spectre infrarouge du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) présente une bande forte à 1171 cm<sup>-1</sup> et une bande de plus faible intensité à 1083 cm<sup>-1</sup>, auxquelles correspondent en Raman respectivement une raie polarisée et une raie très peu intense. Nous leur associons deux bandes observées à 949 et 830 cm<sup>-1</sup> sur le spectre infrarouge du dérivé d<sub>2</sub> ( $\rho = 1,23-1,30$ ) ; à la première correspond également une raie Raman polarisée. Nous l'attribuons sans ambiguïté au mode  $\nu_{10}$  (A'). Nous assignons la bande de plus basse fréquence au mode  $\nu_4$  (A'').

Par ailleurs, deux bandes situées à 870 et 806 cm<sup>-1</sup> sur le spectre infrarouge de (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) à l'état liquide sont fortement déplacées sur celui de (PC<sub>4</sub>D<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) où elles sont localisées à 680 et 610 cm<sup>-1</sup> ( $\rho = 1,31-1,32$ ).

La seconde a pour équivalent une raie de faible intensité sur le spectre Raman du liquide. Nous attribuons respectivement ces bandes aux modes  $\nu_7$  (A'') et  $\nu_2$  (A').

*- Vibrations de déformation du cycle.*

Les vibrations de déformation dans le plan du cycle  $PC_4H_4$  ont été localisées à  $705\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{13a}$ ) et  $841$  ou  $578\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{13b}$ ). Une raie Raman polarisée est située à  $747\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du complexe ( $PC_4H_2Me_2$ ) à l'état liquide et déplacée à  $717\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 1,04$ ) sur celui du dérivé  $d_2$ ; en infrarouge correspondent les bandes respectivement à  $746$  et  $717\text{ cm}^{-1}$ . De plus, deux bandes d'absorption sont observées à  $614\text{ cm}^{-1}$  et  $597\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 1,03$ ) sur les spectres des complexes  $h_2$  et  $d_2$  à l'état liquide. Nous attribuons les premières au mode  $\nu_{13a}$  (A') et les secondes au mode  $\nu_{13b}$  (A'').

Enfin, dans le phosphacymantrène, aux modes  $\nu_{14b}$  (A') et  $\nu_{14a}$  (A'') de déformation hors du plan du cycle  $PC_4H_4$  nous avons fait correspondre respectivement une forte raie Raman polarisée à  $592\text{ cm}^{-1}$  et une bande infrarouge à  $458\text{ cm}^{-1}$ . A 120 K, trois raies Raman sont observées dans cette région, à  $568$ ,  $508$  et  $484\text{ cm}^{-1}$  et sont déplacées à  $565$ ,  $500$  et  $470\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho = 1,005$ ;  $1,016$  et  $1,030$ ) sur le spectre du dérivé  $d_2$ ; à l'état liquide, on observe pour le complexe  $h_2$  une raie dépolarisée à  $568\text{ cm}^{-1}$ , les deux autres raies étant masquées par la bande intense située à  $491\text{ cm}^{-1}$ , et pour le complexe  $d_2$  deux raies à  $565$  et  $465\text{ cm}^{-1}$ , celle-ci étant polarisée ( $\rho = 0,24$ ). Enfin, à 120 K, correspondent respectivement pour les dérivés  $h_2$  et  $d_2$  trois bandes infrarouge situées à  $571$ ,  $507$  et  $484\text{ cm}^{-1}$  d'une part,  $568$ ,  $499$  et  $470\text{ cm}^{-1}$  d'autre part. Nous attribuons la raie de plus basse fréquence au mode  $\nu_{14b}$  (A') et l'une des deux raies suivantes au mode  $\nu_{14a}$  (A'').

- Vibrations de déformation des angles C-C-CH<sub>3</sub>.

On attend deux modes  $\delta_{\text{C-C-CH}_3}$  entre 250 et 400 cm<sup>-1</sup> et deux modes  $\gamma_{\text{C-C-CH}_3}$  dans la région 150 -250 cm<sup>-1</sup> (11, 12, 13) ; ces vibrations donnent généralement lieu à des bandes Raman de forte intensité.

Trois raies intenses sont observées à 271, 209 et 196 cm<sup>-1</sup> sur le spectre Raman du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) à l'état liquide et sont peu déplacées par deutériation ; les deux premières de ces raies sont polarisées ( $\rho = 0,16 - 0,23$ ) tandis que la dernière est dépolarisée ( $\rho = 0,65$ ). En infrarouge correspondent une bande peu intense à 270 cm<sup>-1</sup> et un épaulement à 208 cm<sup>-1</sup>. Nous attribuons la raie de plus haute fréquence au mode de déformation dans le plan  $\nu_{6a}$  (A') et les deux raies à 209 et 196 cm<sup>-1</sup> aux modes de déformation hors du plan  $\nu_{11b}$  (A') et  $\nu_{11a}$  (A''). Enfin, le mode  $\nu_{6b}$  (A'') peut correspondre à la raie Raman de faible intensité observée à 388 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) à l'état liquide (386 cm<sup>-1</sup> sur le spectre infrarouge). Ces résultats sont conformes à ceux déjà publiés dans la littérature pour des molécules voisines : les vibrations  $\delta_{\text{C-C-CH}_3}$  et  $\gamma_{\text{C-C-CH}_3}$  ont été localisées respectivement à 350 et 215 cm<sup>-1</sup> pour le toluène (11), 315 et 210 cm<sup>-1</sup> pour le méthylcymantène (7), enfin entre 260 et 410 cm<sup>-1</sup> et entre 160 et 210 cm<sup>-1</sup> pour de nombreux dérivés de l'orthoxyène (11, 12, 13).

C - CALCULS DES CONSTANTES DE FORCE METAL-CYCLE ET DES  
CHAMPS DE FORCES DES CYCLES  $C_5H_5$  ET  $PC_4H_4$  COMPLEXES

I - CONSTANTES DE FORCE METAL-CYCLE

---

En première approximation, si on considère le cycle et le trépied d'un complexe de métal tricarbonyle comme deux masses formant un oscillateur harmonique, la constante de force de la liaison  $\pi$ -métal-cycle de ce complexe peut être évaluée à partir de la fréquence du mode de valence métal-cycle d'après la formule  $\nu = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$ , soit

$$F(\text{mdyne.}\text{\AA}^{-1}) = 5,89 \cdot 10^{-2} \mu \cdot (\nu \text{cm}^{-1})^2.$$

En utilisant les valeurs des fréquences du mode  $\nu_{18}$  observées pour le cyantrène, le phosphacyantrène et l'azacyantrène (tableau IX) les constantes de forces calculées pour ces complexes sont respectivement égales à 3,16, 2,56 et 3,08  $\text{mdyne.}\text{\AA}^{-1}$ . L'approximation effectuée dans ce calcul ne permet pas de discuter d'une manière quantitative de ces valeurs ; par contre, qualitativement, il semble que les forces des liaisons métal-cycle du cyantrène et de l'azacyantrène soient peu différentes, tandis que celle du phosphacyantrène paraît être sensiblement plus faible. Ce dernier résultat confirme l'affaiblissement du caractère donneur du cycle  $PC_4H_4$  envers le trépied par rapport à celui du cycle  $C_5H_5$ .

## II - CALCULS DES CHAMPS DE FORCES DES CYCLES $C_5H_5$ ET $PC_4H_4$ COMPLEXES

---

Ces calculs ont été entrepris dans le but de déterminer les constantes de force liées aux différentes coordonnées internes des cycles  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$  complexés ; ils ont donc été effectués sur la base des coordonnées internes (cf. figure 14). La matrice G relative au cycle  $C_5H_5$  a été calculée à partir des paramètres géométriques du cymantène (2) ; pour le cycle  $PC_4H_4$ , nous avons transposé certaines données cristallographiques du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphacymantène (1). Ces paramètres sont reportés dans l'annexe 3 (figure 34).

### II-1 - Recherche des champs de forces

Les déterminations des constantes de force dans le plan du cycle et hors du plan ont fait l'objet de deux calculs distincts. Nous nous sommes intéressés en premier lieu au cycle  $C_5H_5$  pour lequel les attributions des vibrations sont bien établies (1, 4, 5). Nous avons construit un premier champ de forces par analogie à ceux du ferrocène (37) et du benzène chrome tricarbonyle (38). Pour cela, nous avons introduit dans la matrice F toutes les constantes de force principales ainsi que les interactions entre coordonnées internes possédant soit un atome, soit une liaison, soit encore un angle communs, et pour lesquelles les éléments G correspondants ne sont pas négligeables. Ces constantes ont ensuite été ajustées à partir des valeurs expérimentales des fréquences de vibration des dérivés  $C_5H_5$  et  $C_5D_5$ . Après avoir obtenu un assez bon accord entre les fréquences calculées et observées ( $\Delta\nu = 10 - 20 \text{ cm}^{-1}$ ), nous avons effectué plusieurs calculs de perturbation (programme FPERT) en débloquant progressivement toutes les constantes de force introduites initialement.

Nous avons ensuite transposé le champ de forces du cycle  $C_5H_5$  à celui du cycle  $PC_4H_4$  et modifié les différentes constantes, notamment celles associées aux coordonnées internes mettant en jeu l'atome de phosphore. La même méthode de raffinement a été adoptée et toutes les constantes principales et les interactions ont été progressivement débloquées. Les champs de force finals sont reproduits dans le tableau XXI ; les valeurs des fréquences observées et calculées, ainsi que les principales contributions ( $> 5\%$ ) de distribution d'énergie potentielle, pour les cycles  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$ , sont respectivement présentés dans les tableaux XXII et XXIII. Le nombre total de constantes de force introduites dans les calculs a été choisi inférieur au nombre de fréquences expérimentales, de façon à ce que l'on ait davantage d'équations que d'inconnues et que le problème ait une solution unique.

## II-2 - Discussion

### *\* Fréquences et distributions d'énergie potentielle calculées :*

Nous constatons que les distributions d'énergie potentielle calculées pour chaque fréquence (tableaux XXII et XXIII) sont en accord avec les attributions proposées en termes de vibrations de groupe pour les raies correspondantes. Nous remarquons cependant que les couplages  $\nu_{\text{cycle}} - \delta_{\text{CH}}$  sont généralement plus importants dans le cycle  $C_5H_5$  que dans le cycle  $PC_4H_4$ , bien que la symétrie de ce dernier soit inférieure à celle de  $C_5H_5$ . En revanche, les vibrations qui sont totalement pures dans le cycle  $C_5H_5$  ( $\delta_{\text{CH}}$  à  $1265\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{cycle}}$  à  $1116\text{ cm}^{-1}$ ) sont davantage couplées dans  $PC_4H_4$ . Les fréquences des modes d'élongation du cycle phosphoré qui mettent principalement en jeu les liaisons C-C ( $1400$  et  $1390\text{ cm}^{-1}$ ) sont voisines de celles des modes d'élongation du cycle  $C_5H_5$  ( $1425 - 1360\text{ cm}^{-1}$ ) ; par



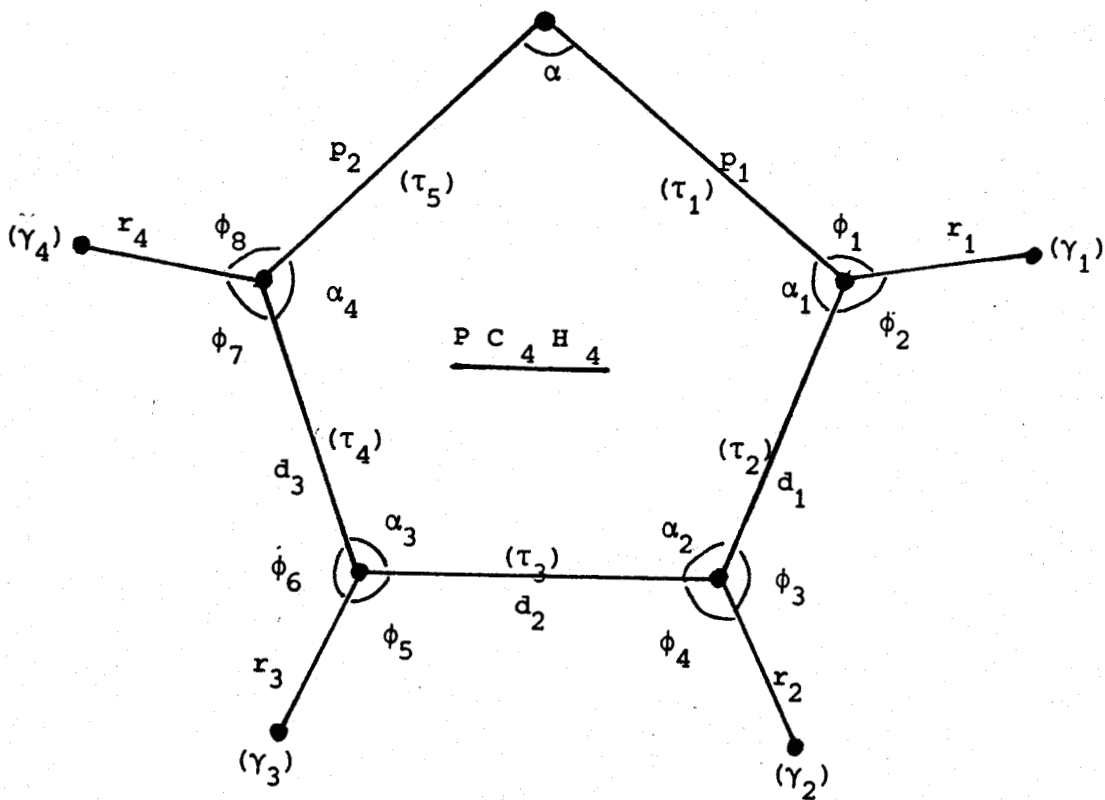
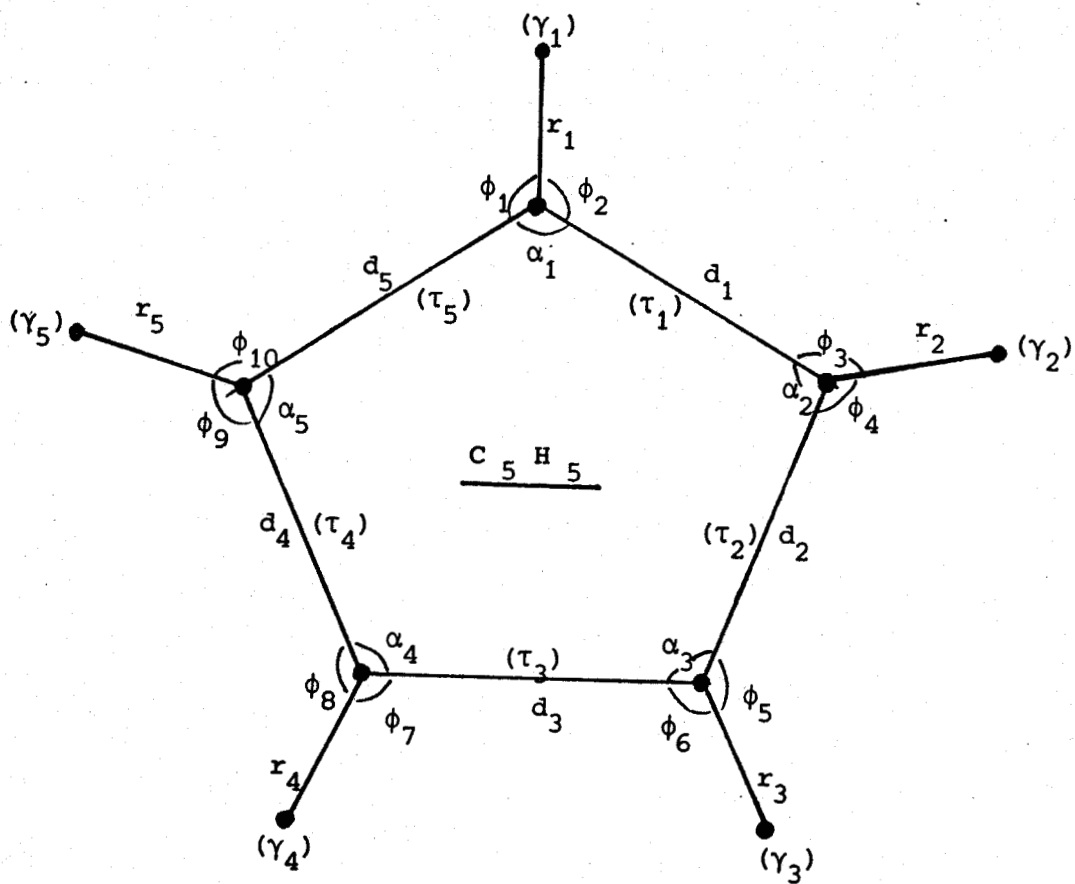


Figure 14 - nomenclature des coordonnées internes des cycles  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$  utilisées dans les calculs des champs de forces de valence.  
 $r, d, p$  : coordonnées d'élongation  
 $\alpha, \phi$  : coordonnées de déformation dans le plan du cycle  
 $\gamma, \tau$  : coordonnées de déformation hors du plan



$C_5H_5$		$PC_4H_4$	
$f_d$	5,42	$\begin{cases} f_{p_1} = f_{p_2} \\ f_{d_1} = f_{d_2} = f_{d_3} \end{cases}$	$\begin{matrix} 5,21 \\ 5,37 \end{matrix}$
$f_r$	5,29	$f_r$	5,13
$f_\phi$	0,98	$f_\phi$	0,95
$f_\alpha$	0,93	$\begin{cases} f_\alpha \\ f_{\alpha_1} = f_{\alpha_2} = f_{\alpha_3} = f_{\alpha_4} \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,87 \\ 0,92 \end{matrix}$
$f'_{d_1 d_2} = f'_{d_2 d_3} \dots$	0,80	$f'_{p_1 p_2} = f'_{p_1 d_1} = f'_{d_1 d_2} \dots$	0,75
$f'_{d_1 d_3} = f'_{d_2 d_4} \dots$	0,14	$f'_{p_1 d_2} = f'_{d_1 d_3} \dots$	0,08
$f'_{\phi_1 \phi_2} = f'_{\phi_3 \phi_4} \dots$	0,49	$f'_{\phi_1 \phi_2} = f'_{\phi_3 \phi_4} \dots$	0,51
$f'_{\phi_2 \phi_3} = f'_{\phi_4 \phi_5} \dots$	- 0,22	$f'_{\phi_2 \phi_3} = f'_{\phi_4 \phi_5} = f'_{\phi_6 \phi_7}$	- 0,18
$f'_{\phi_1 \phi_3} = f'_{\phi_2 \phi_4} \dots$	- 0,15	$f'_{\phi_1 \phi_3} = f'_{\phi_2 \phi_4} \dots$	0,06
$f'_{\alpha_1 \alpha_2} = f'_{\alpha_2 \alpha_3} \dots$	- 0,10	$\begin{cases} f'_{\alpha \alpha_1} = f'_{\alpha \alpha_4} \\ f'_{\alpha_1 \alpha_2} = f'_{\alpha_2 \alpha_3} = f'_{\alpha_3 \alpha_4} \dots \end{cases}$	$\begin{matrix} - 0,11 \\ - 0,06 \end{matrix}$
$f'_{d_1 \phi_2} = f'_{d_1 \phi_3} \dots$	0,25	$f'_{p_1 \phi_1} = f'_{d_1 \phi_2} = f'_{d_1 \phi_3} \dots$	0,52
$f'_{d_1 \phi_1} = f'_{d_1 \phi_4} \dots$	- 0,07	$f'_{p_1 \phi_2} = f'_{d_1 \phi_1} = f'_{d_1 \phi_4} \dots$	0,09
$f'_{\alpha_1 d_1} = f'_{\alpha_2 d_1} \dots$	0,12	$\begin{cases} f'_{\alpha p_1} = f'_{\alpha_1 p_1} \\ f'_{\alpha_1 d_1} = f'_{\alpha_2 d_1} = f'_{\alpha_2 d_2} \dots \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,03 \\ 0,12 \end{matrix}$
$f'_{\alpha_1 \phi_1} = f'_{\alpha_1 \phi_2} \dots$	0,11	$f'_{\alpha_1 \phi_1} = f'_{\alpha_2 \phi_2} \dots$	0,18
-----		-----	
$f_\gamma$	0,45	$f_\gamma$	0,36
$f_\tau$	0,42	$\begin{cases} f_{\tau_1} = f_{\tau_5} \\ f_{\tau_2} = f_{\tau_3} = f_{\tau_4} \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,33 \\ 0,44 \end{matrix}$
$f'_{\tau_1 \tau_2} = f'_{\tau_2 \tau_3} \dots$	- 0,14	$f'_{\tau_1 \tau_2} = f'_{\tau_2 \tau_3}$	- 0,12
$f'_{\gamma_1 \tau_1} = f'_{\gamma_2 \tau_1} \dots$	0,14	$f'_{\gamma_1 \tau_1} = f'_{\gamma_1 \tau_2} \dots$	0,11

B.I.S.  
LILLE

Tableau XXI - Constantes de force de valence des cycles  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$  complexés.  
 $f$  = constantes de force principales (élongation =  $\text{mdyne} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , déformation :  $\text{mdyne} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rad}^{-2}$ ).

$f'$  = constantes d'interactions (élongation-élongation =  $\text{mdyne} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , élongation-déformation :  $\text{mdyne} \cdot \text{rad}^{-1}$ , déformation-déformation =  $\text{mdyne} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rad}^{-2}$ ).

Les indices des coordonnées internes sont définis sur la figure 14.

$C_5H_5$			$C_5D_5$		
$\nu_{obs}$	$\nu_{calc}$	D.E.P. %	$\nu_{obs}$	$\nu_{calc}$	D.E.P. %
3133	3140	97 $\nu_{CH}$	2349	2348	93 $\nu_{CD}$
3124	3125	} 99 $\nu_{CH}$	2340	2331	} 96 $\nu_{CD}$
3124	3125		2340	2331	
3104	3105	} 100 $\nu_{CH}$	-	2316	} 99 $\nu_{CD}$
3104	3105		-	2316	
1425	1432	} 65 $\nu_{CC} + 35 \delta_{CH}$	1311	1308	} 61 $\nu_{CC} + 39 \delta_{CD}$
1425	1432		1311	1308	
1360	1356	} 58 $\nu_{CC} + 31 \delta_{CH} + 11 \Delta_{cycle}$	1260	1265	} 67 $\nu_{CC} + 17 \delta_{CD} + 16 \Delta_{cycle}$
1360	1356		1260	1265	
1265	1260	100 $\delta_{CH}$	980	983	100 $\delta_{CD}$
1215	1208	} 64 $\delta_{CH} + 36 \nu_{CC}$	1091	1093	} 79 $\delta_{CD} + 21 \nu_{CC}$
1215	1208		1091	1093	
1116	1116	100 $\nu_{CC}$	1059	1057	96 $\nu_{CC}$
1012	1018	} 58 $\delta_{CH} + 42 \nu_{CC}$	775	780	} 63 $\delta_{CD} + 37 \nu_{CC}$
1012	1018		775	780	
940*	813	} 52 $\Delta_{cycle} + 24 \nu_{CC} + 24 \delta_{CH}$	728	737	} 49 $\Delta_{cycle} + 33 \nu_{CC} + 18 \delta_{CD}$
940*	813		728	737	
1065	1069	} 86 $\gamma_{CH} + 13 \Gamma_{cycle}$	850	846	} 92 $\gamma_{CD} + 8 \Gamma_{cycle}$
1065	1069		850	846	
842	844	} 84 $\gamma_{CH} + 16 \Gamma_{cycle}$	685	682	} 75 $\gamma_{CD} + 25 \Gamma_{cycle}$
842	844		685	682	
831	834	100 $\gamma_{CH}$	608	609	100 $\gamma_{CD}$
610	615	} 63 $\Gamma_{cycle} + 36 \gamma_{CH}$	560	554	} 72 $\Gamma_{cycle} + 28 \gamma_{CD}$
610	615		560	554	

Tableau XXII - Fréquences observées (2) et calculées et répartitions d'énergie potentielle des vibrations planes et hors du plan des cycles  $C_5H_5$  et  $C_5D_5$  complexés

(\* confère texte)



$PC_4H_4$			$PC_4D_4$		
$\nu_{obs}$	$\nu_{calc}$	D.E.P. %	$\nu_{obs}$	$\nu_{calc}$	D.E.P. %
3097	3101	97 $\nu_{CH}$	2317	2320	95 $\nu_{CD}$
3090	3089	98 $\nu_{CH}$	2310	2307	97 $\nu_{CD}$
3082	3084	100 $\nu_{CH}$	-	2295	98 $\nu_{CD}$
3057	3059	100 $\nu_{CH}$	-	2278	98 $\nu_{CD}$
1400	1423	78 $\nu_{CC} + 6 \nu_{PC} + 7 \delta_{CH} + 6 \Delta_{CCC}$	1258	1268	88 $\nu_{CC} + 9 \delta_{CD}$
1390	1388	57 $\nu_{CC} + 18 \nu_{PC} + 12 \delta_{CH}$	1243	1247	55 $\nu_{CC} + 19 \nu_{PC} + 16 \delta_{CD} + 9 \Delta_{CCC}$
1306	1311	45 $\nu_{PC} + 36 \nu_{CC} + 8 \delta_{CH} + 8 \Delta_{PCC}$	1210	1204	55 $\nu_{PC} + 30 \nu_{CC} + 9 \delta_{CD} + 5 \Delta_{PCC}$
1286	1276	56 $\nu_{PC} + 26 \nu_{CC} + 16 \delta_{CH}$	1180	1164	50 $\nu_{PC} + 17 \nu_{CC} + 26 \delta_{CD}$
1241	1244	75 $\delta_{CH} + 22 \nu_{CC}$	1027	1020	72 $\delta_{CD} + 26 \nu_{CC}$
1075	1063	85 $\delta_{CH} + 13 \nu_{CC}$	878	896	79 $\delta_{CD} + 14 \nu_{CC} + 5 \Delta_{CCC}$
1057	1047	86 $\delta_{CH} + 11 \nu_{CC}$	863	858	76 $\delta_{CD} + 13 \nu_{CC} + 6 \Delta_{CCC}$
1040	1035	83 $\delta_{CH} + 12 \nu_{CC}$	840	839	70 $\delta_{CD} + 13 \nu_{CC} + 9 \nu_{PC}$
1028	1025	46 $\nu_{CC} + 38 \nu_{PC} + 13 \delta_{CH}$	891	893	43 $\nu_{CC} + 39 \nu_{PC} + 11 \delta_{CD}$
705	703	65 $\Delta_{CCC} + 12 \Delta_{PCC} + 19 \nu_{PC}$	-	650	69 $\Delta_{CCC} + 5 \Delta_{PCC} + 16 \delta_{CD} + 8 \nu_{PC}$
578	586	38 $\Delta_{CCC} + 27 \Delta_{PCC} + 8 \nu_{CC} + 12 \delta_{CH}$	512	520	35 $\Delta_{CCC} + 32 \Delta_{PCC} + 8 \nu_{CC} + 13 \delta_{CD}$
945	950	83 $\gamma_{CH} + 14 \Gamma_{CCCC}$	744	745	93 $\gamma_{CD} + 5 \Gamma_{CCCC}$
922	916	92 $\gamma_{CH} + 6 \Gamma_{PCCC}$	724	726	95 $\gamma_{CD} + 4 \Gamma_{PCCC}$
841	834	79 $\gamma_{CH} + 13 \Gamma_{CCCC} + 8 \Gamma_{PCCC}$	682	671	86 $\gamma_{CD} + 9 \Gamma_{CCCC} + 3 \Gamma_{PCCC}$
812	809	83 $\gamma_{CH} + 15 \Gamma_{PCCC}$	580	586	84 $\gamma_{CD} + 14 \Gamma_{PCCC}$
592	600	41 $\Gamma_{CCCC} + 15 \Gamma_{PCCC} + 39 \gamma_{CH}$	576	568	57 $\Gamma_{CCCC} + 21 \Gamma_{PCCC} + 14 \gamma_{CD}$
460	457	56 $\Gamma_{PCCC} + 22 \Gamma_{CCCC} + 15 \gamma_{CH}$	427	423	74 $\Gamma_{PCCC} + 15 \Gamma_{CCCC} + 9 \gamma_{CD}$

Tableau XXIII - Fréquences observées et calculées et répartitions d'énergie potentielle des vibrations planes et hors du plan des cycles  $PC_4H_4$  et  $PC_4D_4$  complexés.



contre, les fréquences de modes mettant plutôt en jeu les liaisons P-C sont nettement inférieures (1306, 1286  $\text{cm}^{-1}$ ). De même la vibration de "respiration de cycle" localisée à 1116  $\text{cm}^{-1}$  pour le cymantrène, est abaissée à 1028  $\text{cm}^{-1}$  avec le phosphacymantrène.

Les modes de déformation dans le plan des cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$  et  $\text{C}_5\text{D}_5$  ont été respectivement situés à 940 et 728  $\text{cm}^{-1}$  (2). Le rapport isotopique correspondant,  $\rho = 1,29$ , nous a paru excessivement élevé ; aussi dans un premier calcul, nous avons introduit uniquement la fréquence  $\nu = 940 \text{ cm}^{-1}$ , laissant indéterminée celle du dérivé  $d_5$  : il ne nous a pas été possible d'ajuster correctement le champ de forces. Dans un second calcul, les deux fréquences expérimentales  $\nu(\Delta\text{C}_5\text{H}_5)$  et  $\nu(\Delta\text{C}_5\text{D}_5)$  ont été laissées indéterminées et les constantes de force ont été ajustées d'après les valeurs des autres fréquences observées. Les modes  $\Delta_{\text{cycle}}$  ont été calculés à 813  $\text{cm}^{-1}$  ( $h_5$ ) et 737  $\text{cm}^{-1}$  ( $d_5$ ). Le spectre infrarouge du cymantrène présente une bande intense à 830  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée au mode  $\gamma_{\text{CH}} (\nu_2)$ , où pourrait être superposée la raie correspondant au mode  $\Delta_{\text{cycle}}$ . Dans le cas du phosphacymantrène, nous avons envisagé deux attributions possibles du mode de déformation  $\nu_{13b} (B_1)$ , 838 ou 578  $\text{cm}^{-1}$  (774 ou 512  $\text{cm}^{-1}$  pour le dérivé  $d_4$ ) ; la valeur de la fréquence calculée ( $\nu_{h_4} = 586 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{d_4} = 520 \text{ cm}^{-1}$ ) permet d'assigner sans ambiguïté la valeur expérimentale la plus basse au mode  $\nu_{13b}$ .

Enfin, en ce qui concerne les vibrations de déformation hors du plan, les fréquences calculées et observées sont en très bon accord. Les répartitions d'énergie potentielle calculées pour le cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$  sont assez comparables à celles du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$ . Nous notons dans ce dernier cas que la vibration de plus basse fréquence (460  $\text{cm}^{-1}$ ) correspond à une déformation hors du plan du cycle mettant principalement en jeu les liaisons P-C tandis que le second mode de déformation du cycle ( $\nu = 592 \text{ cm}^{-1}$ ) est davantage localisé sur les liaisons C-C (cf. tableau XXIII).

\* Comparaison des champs de forces du cycle  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$ .

Nous constatons, à l'examen du tableau XXI, que les valeurs des constantes de force calculées pour le cycle  $C_5H_5$  diffèrent assez peu de celles du cycle  $PC_4H_4$ , aussi bien pour les constantes principales que pour les interactions. Cette remarque justifie la méthode de calcul du champ de forces du cycle  $PC_4H_4$  par transfert de celui du cycle  $C_5H_5$ . Dans ces calculs, nous n'avons pas tenu compte des interactions cycle-trépied ; plusieurs auteurs ont effectué des calculs analogues sur des complexes de ce type, en considérant d'une part le cycle isolé, d'autre part la molécule entière ; en particulier, Adams et coll. (38), avec le benzène chrome tricarbonyle, montrent que les champs de forces relatifs au cycle  $C_6H_6$ , obtenus d'une part en négligeant les interactions cycle-trépied, d'autre part, en tenant compte de ces interactions, sont très semblables (les variations des fréquences calculées dans les deux cas sont inférieures à  $14 \text{ cm}^{-1}$ ). Il semble donc que cette approximation de calcul soit raisonnable.

La constante de force liée aux coordonnées d'élongation des liaisons C-P du cycle  $PC_4H_4$  ( $f_p = 5,21$ ) est plus faible que celle relative aux liaisons C-C du même cycle ( $f_d = 5,37$ ), elle-même inférieure à la constante calculée pour le cycle  $C_5H_5$  ( $f_d = 5,42$ ). La comparaison de ces valeurs montre d'une part que la charge électronique du cycle  $PC_4H_4$  est inférieure à celle du cycle  $C_5H_5$  et justifie d'autre part l'important abaissement des fréquences des modes de valence  $\nu_{PC_4H_4}$  mettant en jeu les liaisons C-P. De même, les constantes de force de déformation dans le plan et hors du plan des liaisons CH du cycle  $C_5H_5$  ( $f_\phi = 0,98$ ,  $f_\gamma = 0,45$ ) sont supérieures à celles du cycle  $PC_4H_4$  ( $f_\phi = 0,95$ ,  $f_\gamma = 0,36$ ) ; ceci rend

compte des diminutions de fréquences observées pour les modes correspondants lorsqu'on passe du cymantrène ( $\bar{\delta}_{\text{CH}} = 1144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\gamma}_{\text{CH}} = 932 \text{ cm}^{-1}$ ) au phosphacymantrène ( $\bar{\delta}_{\text{CH}} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\gamma}_{\text{CH}} = 880 \text{ cm}^{-1}$ ) et confirme l'appauvrissement électronique du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$  par rapport au cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$ . Enfin, une remarque analogue concerne les constantes de force de déformation dans le plan et hors du plan ces cycles  $\text{C}_5\text{H}_5$  et  $\text{PC}_4\text{H}_4$  : les constantes liées aux déformations des liaisons C-P du phosphacymantrène ( $f_{\alpha} = 0,87$  et  $f_{\tau} = 0,33$ ) sont inférieures à celles associées aux déformations des liaisons C-C des cycles  $\text{PC}_4\text{H}_4$  ( $f_{\alpha} = 0,92$ ,  $f_{\tau} = 0,44$ ) et  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $f_{\alpha} = 0,93$ ,  $f_{\tau} = 0,42$ ).

En conclusion, le calcul des fréquences et des distributions d'énergie potentielle des modes de vibration des cycles  $\text{C}_5\text{H}_5$  et  $\text{PC}_4\text{H}_4$  a permis de préciser ou de confirmer les attributions proposées auparavant. De plus, nous avons pu localiser les vibrations caractéristiques du phosphacymantrène, mettant particulièrement en jeu les liaisons C-P, qui sont principalement les modes de valence du cycle  $\nu_{12a}$  ( $1306 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{12b}$  ( $1286 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_3$  ( $1028 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que les modes de déformation du cycle dans le plan,  $\nu_{13b}$  ( $578 \text{ cm}^{-1}$ ), et hors du plan,  $\nu_{14a}$  ( $460 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons vu que ces modes donnent lieu à des bands infrarouge d'intensités notables (cf. tableau V) ; ils pourront donc caractériser sans ambiguïté la présence du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$  engagé par liaison  $\pi$  dans un complexe. L'analyse des champs de forces a montré que les effets électroniques dus à la présence de l'atome de phosphore dans le cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$  contribuent, dans le même sens que l'effet de masse, à l'abaissement des fréquences des modes caractéristiques cités précédemment ; on peut attendre que ces vibrations soient très sensibles à de nouvelles perturbations électroniques du cycle et soient les plus affectées par les réactions chimiques effectuées sur celui-ci.

Enfin, nous avons montré que la densité électronique du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$ , notamment au niveau des atomes de carbone, est inférieure à celle du cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$  ; ceci contribue en particulier à diminuer les contraintes aux déformations dans le plan et hors du plan des liaisons CH et se traduit par l'affaiblissement des constantes de force et des fréquences de vibrations correspondantes ( $\nu$ ,  $\delta$  et  $\gamma_{\text{CH}}$ ).



Dans cette première partie, nous avons présenté et analysé les spectres infrarouge et Raman des complexes  $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$  et  $(PC_4H_2(CH_3)_2)Mn(CO)_3$ , ainsi que de leurs dérivés deutériés. Une attribution complète des vibrations a été proposée dans chaque cas ; ceci a permis de mettre en évidence les modes caractéristiques du phosphacymantrène, en particulier les modes symétriques  $\nu_s$  (cycle) à  $1028\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s$  (CH) à  $1241\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_s$  (CH) à  $812\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_s$  (cycle) à  $592\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_s$  (Mn-cycle) à  $340\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons montré que les interactions intermoléculaires dans les cristaux de phosphacymantrène et de cymantrène sont semblables, et suggéré que les structures cristallines de ces deux complexes sont voisines.

De plus, nous avons effectué les calculs des champs de forces de valence des cycles  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$  et des répartitions d'énergie potentielle des différents modes observés. Nous avons ainsi bien identifié les vibrations du cycle  $PC_4H_4$  impliquant les liaisons C-P : l'influence du phosphore se caractérise principalement par un appauvrissement électronique du cycle  $PC_4H_4$  par rapport au cycle  $C_5H_5$  ; on a noté une diminution de toutes les constantes de force interne du cycle  $PC_4H_4$  et, particulièrement, des constantes associées aux coordonnées mettant en jeu l'atome de phosphore.

En conclusion, nous pouvons établir des correspondances entre, d'une part les propriétés chimiques du cymantrène, de l'azacymantrène et du phosphacymantrène, et d'autre part les résultats obtenus par spectrométrie vibrationnelle. Les comparaisons des fréquences des modes de valence  $\nu_{CO}$  et  $\nu_{Mn-CO}$  ainsi que des forces métal - cycle des complexes  $(C_5H_5)$  et  $(PC_4H_4)$  nous conduisent à penser que le cycle  $PC_4H_4$  est moins donneur envers le trépied, donc plus électrophile que le cycle  $C_5H_5$  ; ces prévisions sont en parfait accord avec les variations des réactivités chimiques de ces complexes (1). Par contre dans le cas de l'azacymantrène, l'analyse des spectres de vibration (3,39)

ainsi que des études comparatives effectuées par résonance magnétique nucléaire du proton (39,41) semblent indiquer que le cycle  $\text{NC}_4\text{H}_4$  complexé est moins donneur envers le trépied  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  et moins nucléophile que le cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$  du cymantène ; Lokshin et coll. (3) ont remarqué que la substitution d'un groupe CH du cymantène par un atome d'azote produit le même effet sur la fréquence  $\nu_{\text{CO}}$  que l'introduction d'un substituant accepteur sur le cycle. De plus, il apparaît nettement que les forces de liaison et les propriétés mécaniques des cycles  $\text{NC}_4\text{H}_4$  et  $\text{C}_5\text{H}_5$  sont très semblables (3,40). L'ensemble de ces résultats est en totale contradiction avec les différences des réactivités chimiques de ces complexes : en effet, l'azacymantène est beaucoup moins stable et plus réactif vis-à-vis des agents électrophiles que le cymantène. Il semble donc, comme l'ont suggéré King et Efraty (39), que cette réactivité soit due, non pas à l'instabilité de la liaison métal - cycle, mais plutôt au caractère hautement nucléophile de l'atome d'azote du cycle complexé. Une étude par spectroscopie photoélectronique de l'azacymantène serait nécessaire afin de vérifier cette hypothèse.

## D E U X I E M E P A R T I E

### SPECTRES RAMAN DE BASSES FREQUENCES ET ETUDE DYNAMIQUE DU PHOSPHACYMANTRENE ET DU DIMETHYLPHOSPHACYMANTRENE

---

Cette partie concerne l'étude vibrationnelle du domaine spectral 5 - 200  $\text{cm}^{-1}$  où on attend les vibrations intermoléculaires ainsi que quelques modes internes. Ces modes de basses fréquences sont généralement les plus sensibles aux modifications structurales et dynamiques qui interviennent dans les cristaux moléculaires. Aussi, après avoir proposé une attribution des raies observées dans cette région, nous analyserons les variations des fréquences, des demi-largeurs et des intensités de ces raies avec la température.

Le premier chapitre est consacré à l'étude du diméthylphosphacymantrène. Le second chapitre concerne le phosphacymantrène, pour lequel une transition de phase solide-solide a été caractérisée à basse température et étudiée par diffusion Raman, diffraction des rayons X et par mesures de chaleur spécifique. Nous nous attacherons à déterminer l'ordre et la nature de cette transition et discuterons du mécanisme transitionnel ; nous essaierons de préciser les modes principalement impliqués dans ce mécanisme et, en particulier, nous évaluerons les contributions relatives des modes internes (tels que la torsion du cycle par rapport au trépied) et des modes intermoléculaires.

## A - DIMETHYLPHOSPHACYMANTRENE

Un grand nombre de spectres Raman de basses fréquences ( $150-5 \text{ cm}^{-1}$ ) des complexes  $(\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  et  $(\text{PC}_4\text{D}_2\text{Me}_2)$  ont été enregistrés à différentes températures entre 10 et 350 K. Les fréquences et les attributions des bandes observées sont reportées dans les tableaux XXV et XXVI ; quelques spectres caractéristiques sont reproduits sur la figure 16.

Parallèlement une étude par analyse thermique différentielle et des mesures de variation de la chaleur spécifique en fonction de la température ont été menées.

### I - STRUCTURE ET DENOMBREMENT

-----

La structure cristalline du diméthylphosphacymantrène n'est pas connue. Cependant, la plupart des complexes de métaux tricarbonyl, en particulier le phosphacymantrène et le diméthyl-3,4-benzoyl-2 phosphacymantrène (1), cristallisent dans le système monoclinique (groupe d'espace  $C_{2h}$ ) avec quatre molécules par maille ( $Z = 4$ , site  $C_1$ ) ; il est donc vraisemblable que la structure du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  soit isomorphe. Dans cette hypothèse, les règles de sélection infrarouge-Raman sont présentées dans le tableau XXVII. On dénombre ainsi à l'état solide 21 vibrations intermoléculaires (ou de réseau) dont 9 translations  $T'$  et 12 librations  $R'$  ; 12 de ces modes sont actifs en Raman, 9 en infrarouge et ils sont attendus à des fréquences inférieures à  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

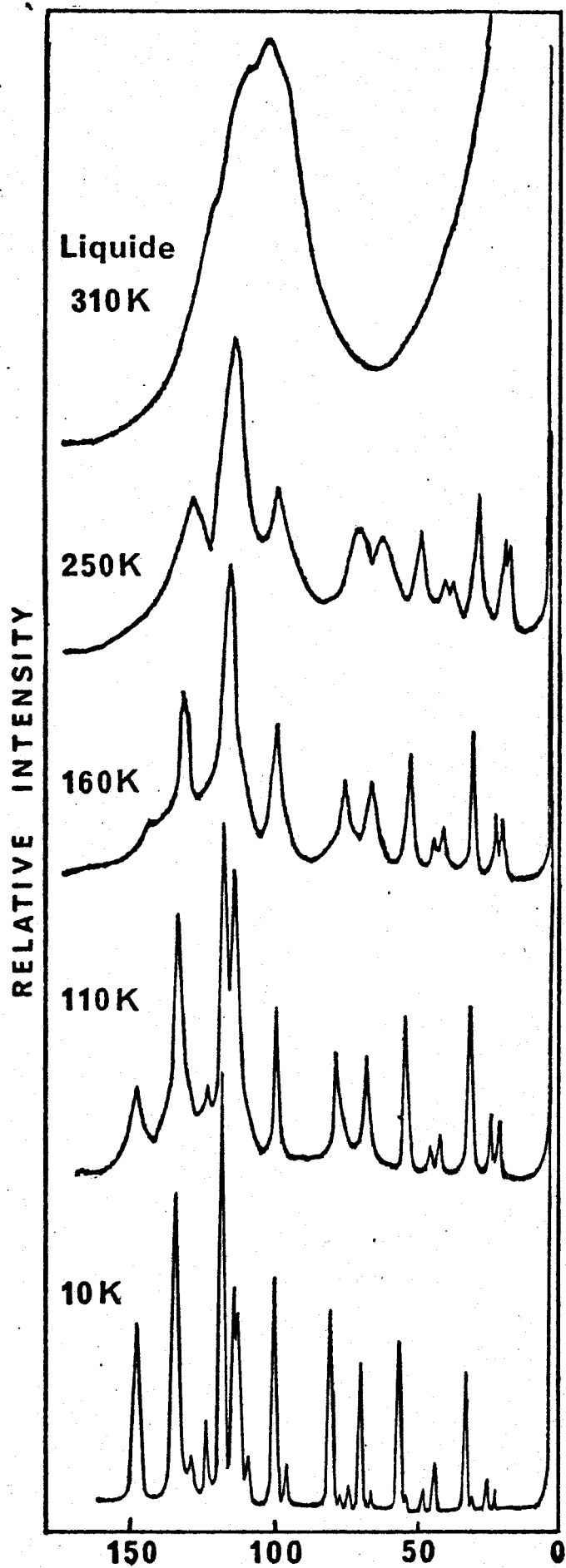


Figure 16 - spectres Raman entre 160 et 5  $cm^{-1}$  du complexe  $(PC_4H_2(CH_3)_2Mn(CO)_3)$  à différentes températures (310 - 10 K)



Notation																liquide	Attributions	
	10 K	115 K	120 K	125 K	135 K	145 K	150 K	180 K	220 K	250 K	260 K	270 K	280 K	290 K	295 K	310 K		
22	147,5	146	145,5	145,5	144,5	143	(143)	(142)										} $\nu_{27}$
21	134	132	132	132	132	131,5	131,3	131	130	129	128,5	127	126	(125,5)	(123,5)	(120)		
20	128																	
19	123	122	121															} $\nu_{19} + \nu_{26}$
18	117	116	116	116	115,5	114,5	} 113,5	113,5	113	112,5	112,5	112	112	111,5	111,5	(109)	0,66	
17	113	112	112	112	112,5	112,5												
16	111,5																	
15	109																	
14	99	98	98	98	98	98	98	98	97,5	97,5	97,5	97	97	97	97	101	0,68	} $R'_{x,y} + \nu_{28}$
13	80	78,5	78	77	76	75	75	74	72	69,5	69	68	67,5	67	66			
12	76																	} $R'_z$
11	73																	
10	69	67	67	67	66	65	65	64,5	63,5	62,5	61,5	61	60,5	(60)	(59)			
9	65																	} $T'_{x,y,z}$
8	56	54	54	54	53,5	52,5	52	51,5	50	48	47,5	47	46	45,5	45,5			
7	(53)																	
6	47	46	46	45	44,5	43,5	43	42	41	40	40	39	38	38	} 38			
5	43	42,5	42	41,5	41	41	40	39,3	38	37,5	37	36,5	36	(36)				
4	32	31	31	31	31	30,5	30	30	29,5	28,3	28	27,5	27,5	27	27			
3	30																	
2	25	24,5	24,5	24,5	23,5	23	22,5	22	21	20,3	19,5	19,3	(19)	(19)	(19)			
1	22,5	22	22	21,5	21	20	20	19,8	19	18	17,5	17,3	17	16,5	16,5			

Tableau XXV - Fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  et attributions des spectres Raman entre 150 et  $5 \text{ cm}^{-1}$  du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)$  à différentes températures entre 10 et 310 K. Les raies observées sont numérotées dans la première colonne par ordre croissant des fréquences.



115 K	250 K	290 K	liquide 310 K	
145,5				
132	129	(125)		
122				
116	} 112,5	111,5	(109)	0,66
112				
98	98	97	101	0,67
77	69,5	67		
67	62	(60)		
54	48	45		
45,5	40	38		
42	37	(36)		
31	28	27		
24	20	(19)		
21	18	16,5		

Tableau XXVI - Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des raies Raman entre 150 et  $5\text{cm}^{-1}$  du complexe  $(\text{PC}_4\text{D}_2(\text{CH}_3)_2)$  à différentes températures entre 115 et 310 K.



T'	R'	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>	n	translations d'ensemble	T'	R'	Activité	
									IR	R
2	1	A'	A (6)	Ag	6	0	3	3	i	a
				Bg	6	0	3	3	i	a
1	2	A''		Au	6	1	2	3	a	i
				Bu	6	2	1	3	a	i
Total									9	12

Tableau XXVII - Diagramme de corrélation des vibrations externes du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) à l'état cristallisé.

On attend de plus dans la même région les modes de vibration interne  $\delta_{\text{CO-Mn-CO}}$  ( $\nu_{19}^{\text{A}'}$ ,  $\nu_{26}^{\text{A}'}$  et  $\nu_{26}^{\text{A}''}$ ),  $\delta_{\text{cycle-Mn-CO}}$  ( $\nu_{27}^{\text{A}'}$ ,  $\nu_{27}^{\text{A}''}$  et  $\nu_{28}^{\text{A}''}$ ) et les deux modes de torsion (A' + A'') des groupes méthyles. Par effet de corrélation chacun de ces modes doit éclater en quatre composantes (Ag + Bg + Au + Bu). Le dénombrement complet des vibrations de basses fréquences (200-5 cm<sup>-1</sup>) actives en Raman est présenté dans le tableau XXVIII.

	$\delta_{\text{CO-Mn-CO}}$		$\delta_{\text{cycle-Mn-CO}}$		torsions des CH <sub>3</sub>	T'	R'	n <sub>total</sub>
	$\nu_{19}$	$\nu_{26}$	$\nu_{27}$	$\nu_{28}$				
Ag	1	2	2	1	2	3	3	14
Bg	1	2	2	1	2	3	3	14

Tableau XXVIII - Dénombrement des modes de basses fréquences (200-5 cm<sup>-1</sup>) actifs en Raman du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me) cristallisé.

Les modes de déformation  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{26}$  et  $\nu_{27}$  sont généralement situés entre 100 et 150 cm<sup>-1</sup> (14) ; le mode de torsion  $\nu_{28}$  est attendu à plus basse fréquence, probablement couplé avec des modes de réseau. Enfin, les



torsions des groupes méthyles, qui induisent de faibles variations de polarsabilité, donnent souvent lieu à des raies Raman peu intenses et rarement attribuées.

## II - ANALYSE VIBRATIONNELLE

-----

Le spectre Raman du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) à l'état liquide présente vers  $101 \text{ cm}^{-1}$  une bande très large et dépolarisée ( $\rho = 0,7$ ). A l'état solide à 295 K cette bande se structure en trois raies larges ; de plus six raies de plus faibles intensités apparaissent entre 70 et  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Par abaissement de la température, on observe une évolution progressive des fréquences et des intensités de ces raies ainsi que la présence de quelques raies supplémentaires par suite de structuration des bandes les plus larges. A 10 K on dénombre ainsi 9 raies entre 150 et  $100 \text{ cm}^{-1}$  et 13 raies entre 80 et  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs des fréquences correspondantes pour le dérivé  $d_2$  sont sensiblement identiques (cf. tableau XXVI). Nous allons étudier successivement la région  $100\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  et celle des fréquences inférieures à  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

La bande intense et large à  $101 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) à l'état liquide est attribuable à des modes de vibration internes. Parmi les trois raies observées dans cette région sur le spectre du solide à 295 K, celles situées à 111,5 et  $97 \text{ cm}^{-1}$  ont des fréquences très peu sensibles à la température ; nous les attribuons aux modes de déformation du trépied,  $\nu_{19}$  et  $\nu_{26}$ . Par contre la raie à  $123,5 \text{ cm}^{-1}$  se transforme progressivement, par abaissement de la température, en une raie fine, de forte intensité, observée à  $134 \text{ cm}^{-1}$  à 10 K. Une autre raie apparaissant à  $142 \text{ cm}^{-1}$  vers 180 K présente une évolution semblable d'intensité et de fréquence : nous assignons ces deux raies aux composantes du mode  $\nu_{27}$  de déformation du cycle par rapport au trépied. Cette vibration se rapproche

de par sa nature des vibrations intermoléculaires et pourrait être couplée avec certains de ces modes ; il est donc normal d'observer un comportement analogue des fréquences de ces modes en fonction de la température. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà proposés (14) pour de nombreux complexes tels que  $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ ,  $(C_4H_4N)Mn(CO)_3$ ,  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ ... avec lesquels les mesures des déplacements isotopiques ont permis de distinguer le mode  $\nu_{27}$  impliquant une déformation du cycle : dans tous les cas ce mode a été localisé entre 120 et  $160\text{ cm}^{-1}$  et les modes  $\nu_{19}$  et  $\nu_{26}$  entre 95 et  $130\text{ cm}^{-1}$ .

Les 13 raies de très basses fréquences ( $80-20\text{ cm}^{-1}$ ), absentes du spectre du liquide, sont attribuées aux modes externes ( $6R' + 6T'$ ) et au mode de torsion interne  $\nu_{28}$ . Les valeurs des rapports isotopiques théoriques (calculées en annexe 3) sont égales à :

$$\begin{aligned} \rho(R'_x) &= 1,003 & \rho(R'_y) &= 1,007 & \rho(R'_z) &= 1,008 \\ \rho(T'_{x, y, z}) &= 1,004 & \rho(\nu_{28}) &= 1,008 \end{aligned}$$

Ces valeurs conduisent à des variations de fréquences

$\Delta\nu = (\nu_H - \nu_D)$  inférieures à la précision des mesures. On ne peut donc pas distinguer les différents modes de réseau d'après les déplacements isotopiques des raies. Par contre, par analogie avec les résultats obtenus avec les complexes cités précédemment ( $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ ...) — pour lesquels l'existence de déplacements isotopiques significatifs a permis de distinguer les modes  $R'$  des modes  $T'$  — on attend que les modes  $R'$  donnent lieu à des raies plus intenses et de fréquences plus élevées que celles des modes  $T'$ . De telles attributions ont récemment été confirmées par diffusion inélastique des neutrons dans le cas du complexe  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$  (Ref. 15). Nous assignons donc les raies observées à 80, 69 et  $56\text{ cm}^{-1}$  d'une part, et celles situées à 76, 65 et  $53\text{ cm}^{-1}$  d'autre part respectivement aux composantes  $A_g$  et  $B_g$  des modes de libration  $R'$  ; les raies à 47, 43, 32, 30, 25 et  $22,5\text{ cm}^{-1}$  doivent

correspondre aux six composantes des modes T'. Enfin, la raie de faible intensité observée à  $73 \text{ cm}^{-1}$  pourrait provenir du mode de torsion  $\nu_{28}$ .

### III - ETUDE DYNAMIQUE

-----

Les courbes de variation des fréquences et des demi-largeurs en fonction de la température de quelques raies de basses fréquences du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) sont représentées sur les figures 18 et 19. Les numérotations de ces raies correspondent à celles définies dans le tableau XXV. A 295 K, la plupart des modes de réseau ont été observés et donnent lieu à des raies assez fines : le spectre est caractéristique d'une phase hautement ordonnée. Par abaissement de la température de 295 à 200 K, on note pour les raies attribuées aux modes R' et au mode  $\nu_{27}$  un affinement prononcé et un accroissement des fréquences. Dans la gamme 160 - 110 K les courbes des demi-largeurs présentent un accident de faible amplitude notamment pour les modes  $R'_x$ ,  $R'_y$  et  $\nu_{27}$  ; on note également un décalage global du spectre vers les hautes fréquences mais l'allure générale du spectre ne change pas en intensité et en nombre de raies. Par ailleurs, la courbe de variation de la chaleur spécifique en fonction de la température est continue et monotone dans cette région. Aucun argument ne permet de penser qu'il y ait transition de phase. Il semble donc que la faible perturbation des spectres Raman entre 160 et 110 K puisse être attribuée au déblocage dynamique d'un ou de plusieurs mouvements moléculaires de très basses fréquences. Cette hypothèse pourrait être confirmée par diffusion quasi-élastique des neutrons.

Plusieurs complexes de métaux carbonyles de ce type, exempts de transitions de phase, présentent vers 150 K un comportement analogue des

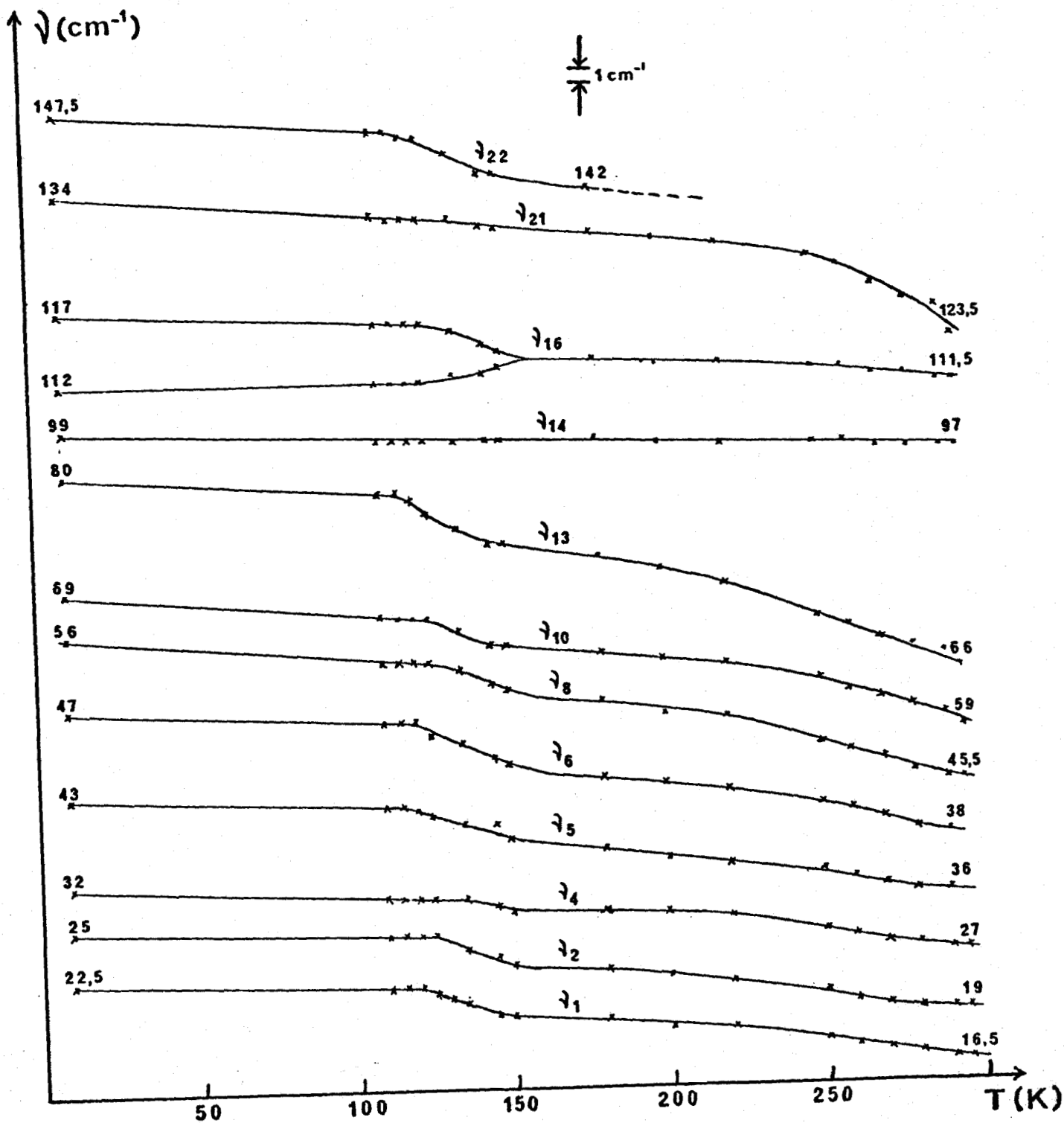


Figure 18 - évolution des fréquences de quelques raies Raman de basses fréquences du diméthylphosphacymantrene en fonction de la température. (l'indexation de ces raies correspond à celle définie dans le tableau XXV).



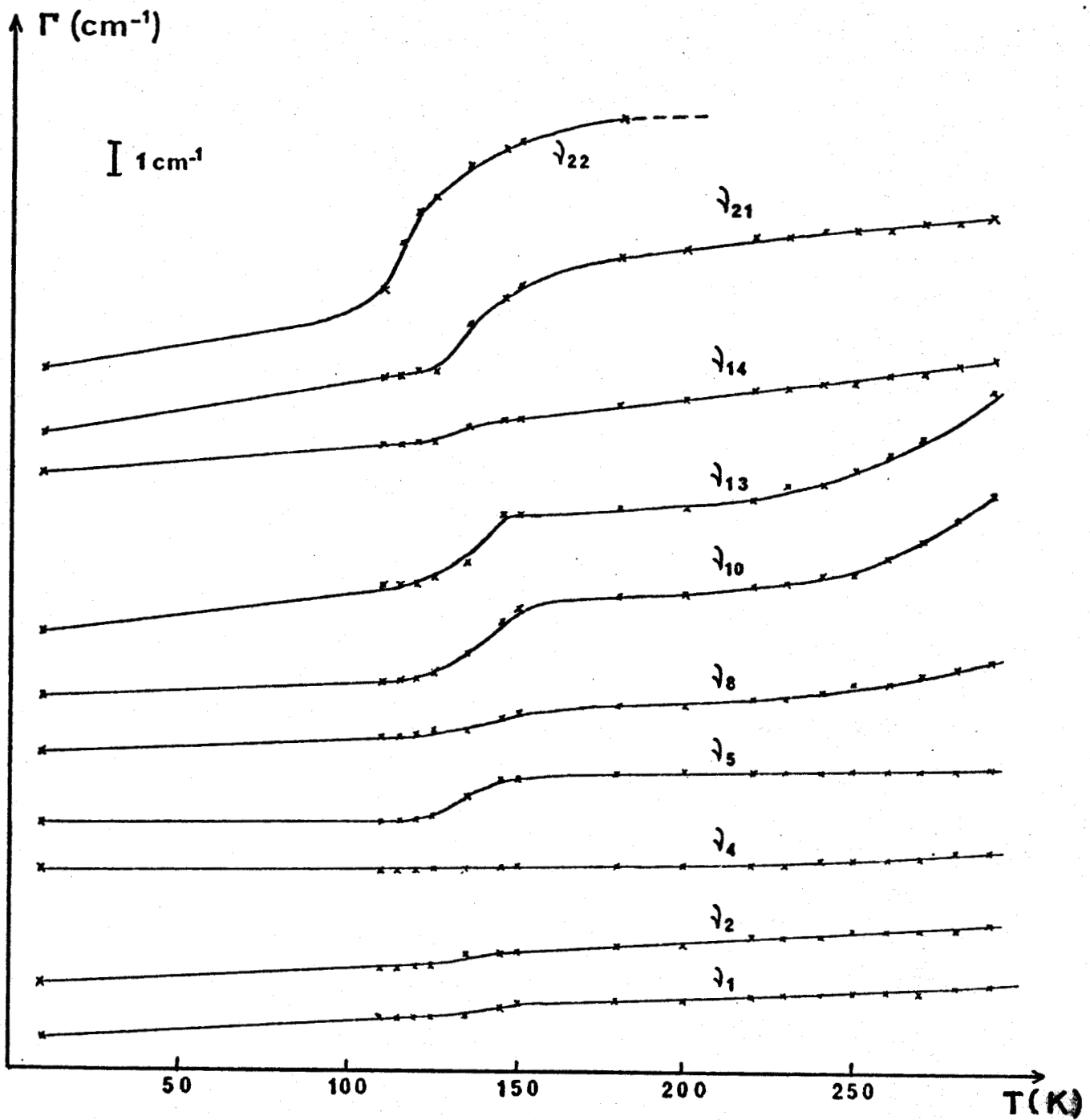


Figure 19 - évolution des demi-largeurs  $\Gamma$  de quelques raies Raman de basses fréquences du diméthylphosphacymantrene en fonction de la température.

différentes raies de basses fréquences (14). Ces exemples montrent que les courbes de variation des fréquences et des demi-largeurs Raman doivent être interprétées avec précaution ; l'existence d'accidents dans l'évolution de ces paramètres à basses températures ne constitue pas nécessairement un critère suffisant pour conclure à la présence d'une transition de phase. La distinction des effets thermiques et structuraux qui régissent les processus de dynamique moléculaire nécessite une analyse rigoureuse et souvent l'apport des résultats de plusieurs techniques complémentaires (RX, Cp, RMN, neutrons, ...).

B - PHOSPHACYMANTRENE

Afin de confirmer l'existence d'une transition de phase solide-solide mise en évidence par Raman et infrarouge, nous avons effectué des mesures de chaleur spécifique en fonction de la température et entrepris l'étude des variations des paramètres cristallins du phosphacymantrène par diffraction de rayons X sur monocristal à 300 K et sur poudre entre 77 et 300 K. Parallèlement, de très nombreux spectres Raman des dérivés  $h_4$  et  $d_4$  entre 5 et 300 K ont été enregistrés dans la région des basses fréquences ( $10 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) et une attribution des raies observées a été proposée. Enfin, nous avons étudié le mécanisme de changement de phase en comparant les résultats obtenus par ces différentes techniques.

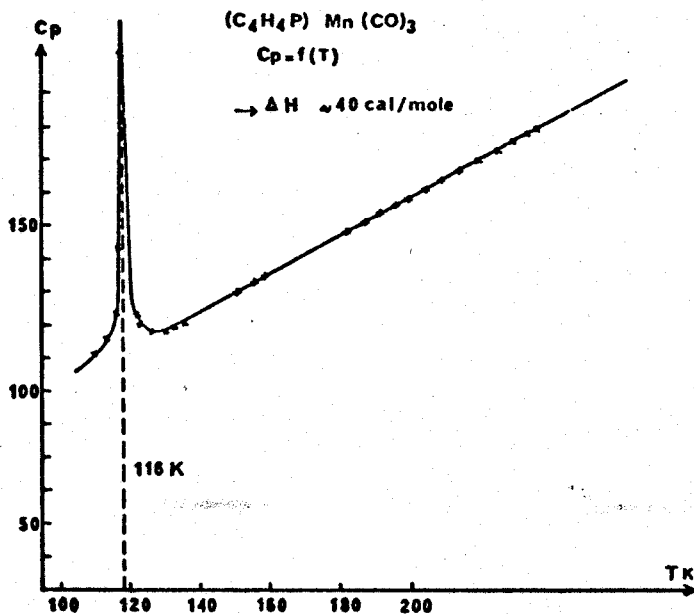
I - ETUDE CALORIMETRIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE DU PHOSPHACYMANTRENE.

---

La courbe de variation de la chaleur spécifique du phosphacymantrène en fonction de la température (Figure 20) entre 100 et 250 K présente un accident vers 115 K. Les

variations d'enthalpie et d'entropie correspondantes sont égales à  $\Delta H = 40 \pm 3 \text{ cal. mole}^{-1}$  et  $\Delta S = 0,35 \pm 0,05 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Figure 20 - Courbe de variation de la chaleur spécifique du phosphacymantrène.



L'étude cristallographique du phosphacymantrène à 300 K a été effectuée à l'aide d'un monocristal, dans un tube de Lindeman scellé sous argon. Ce complexe cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $P_{2_1/a} (C_{2h}^5)$  avec quatre molécules par maille ( $Z = 4$ , sites  $C_1$ ). Il est isomorphe du cymantrène,  $(C_5H_5)Mn(CO)_3$  (16) et possède des paramètres cristallins similaires (tableau XXIX).

	$(PC_4H_4)Mn(CO)_3$	$(C_5H_5)Mn(CO)_3$ (16)
a (Å)	12,173 $\pm$ 0,004	11,99 $\pm$ 0,03
b (Å)	7,170 $\pm$ 0,004	7,07 $\pm$ 0,03
c (Å)	11,070 $\pm$ 0,004	10,93 $\pm$ 0,03
$\beta$ (°)	116,90 $\pm$ 0,05	117,8 $\pm$ 0,2

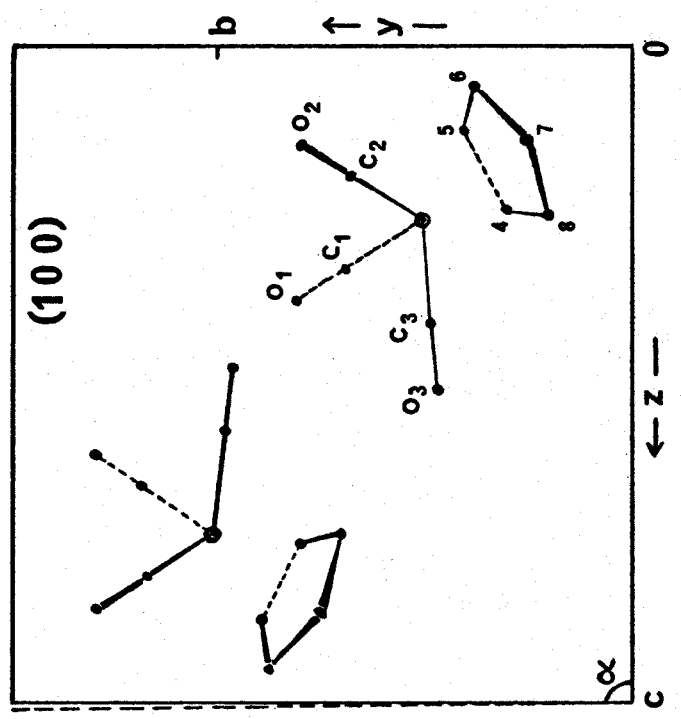
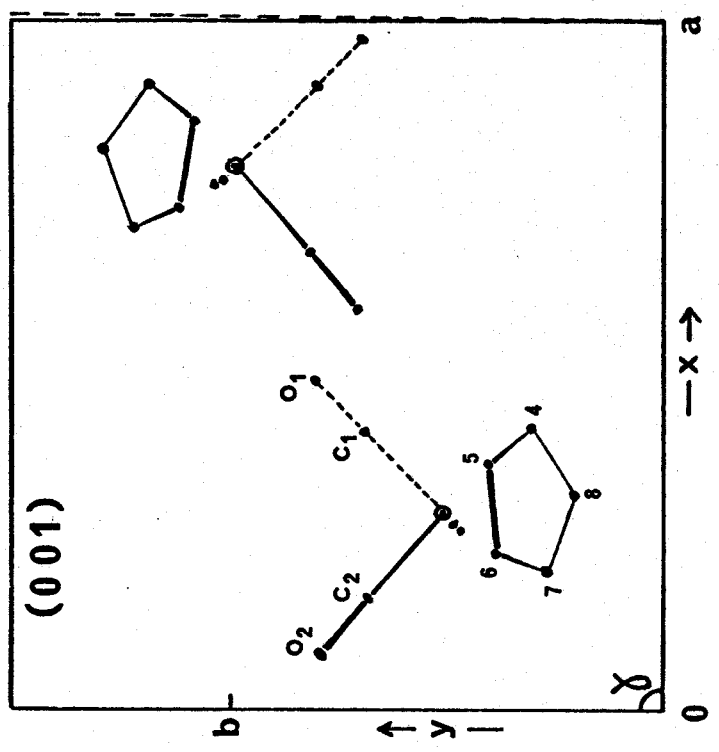
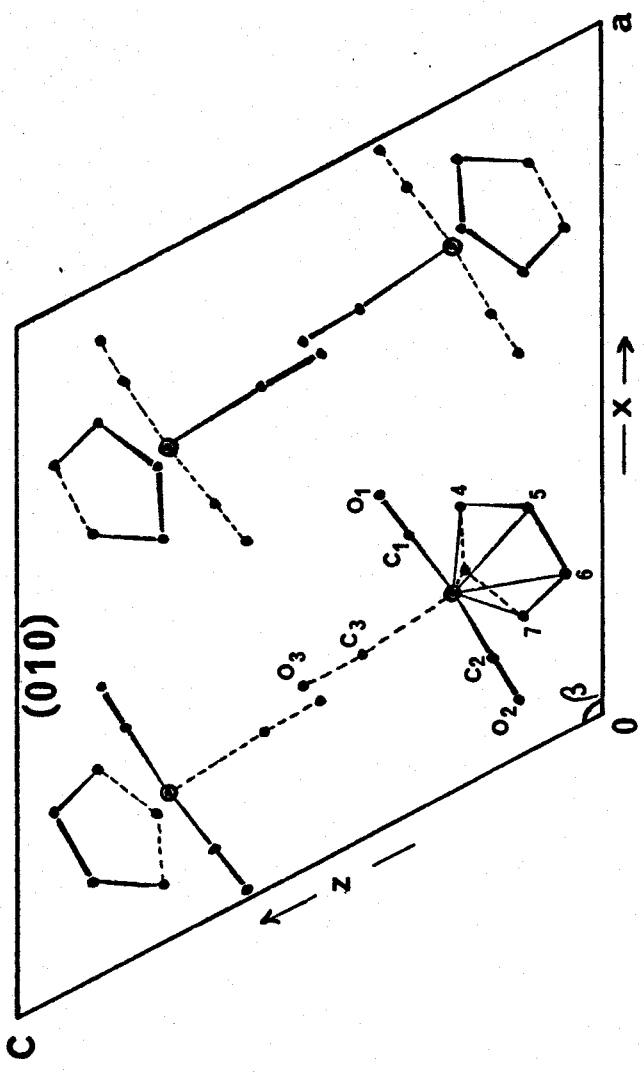
Tableau XXIX - Paramètres cristallins du phosphacymantrène et du cymantrène à 300 K.

De plus, les spectres de diffraction de ces complexes sont en tous points très semblables. Les dispositions des molécules dans le cristal de cymantrène et dans celui de phosphacymantrène doivent donc être extrêmement voisines. Les projections (010), (100) et (001) de la maille du cymantrène sont schématisées sur la figure 21 ; deux interactions intermoléculaires prépondérantes ont été signalées (16) pour ce complexe, entre le cycle d'une molécule et les groupes carbonyles de deux molécules voisines (deux distances proton-oxygène ont été mesurées inférieures à la somme des rayons de Van der Waals correspondants).

L'évolution des paramètres du phosphacymantrène en fonction de la température a été suivie à partir des diagrammes de diffraction des rayons X.



Figure 21 - projections (010), (100) et (001) de la maille cristalline du cymantène (d'après les données cristallographiques de la référence 16).



ANIS  
LILLE

sur poudre microcristalline. La connaissance des valeurs des paramètres cristallins à 300 K a permis d'indexer les diagrammes obtenus à cette température ; inversement, à basses températures, ces paramètres ont été calculés selon une méthode des moindres carrés (17) à partir des valeurs expérimentales des angles de diffraction  $\theta_{hkl}$ . La figure 22 représente l'évolution de quelques pics de diffraction caractéristiques en fonction de la température ;

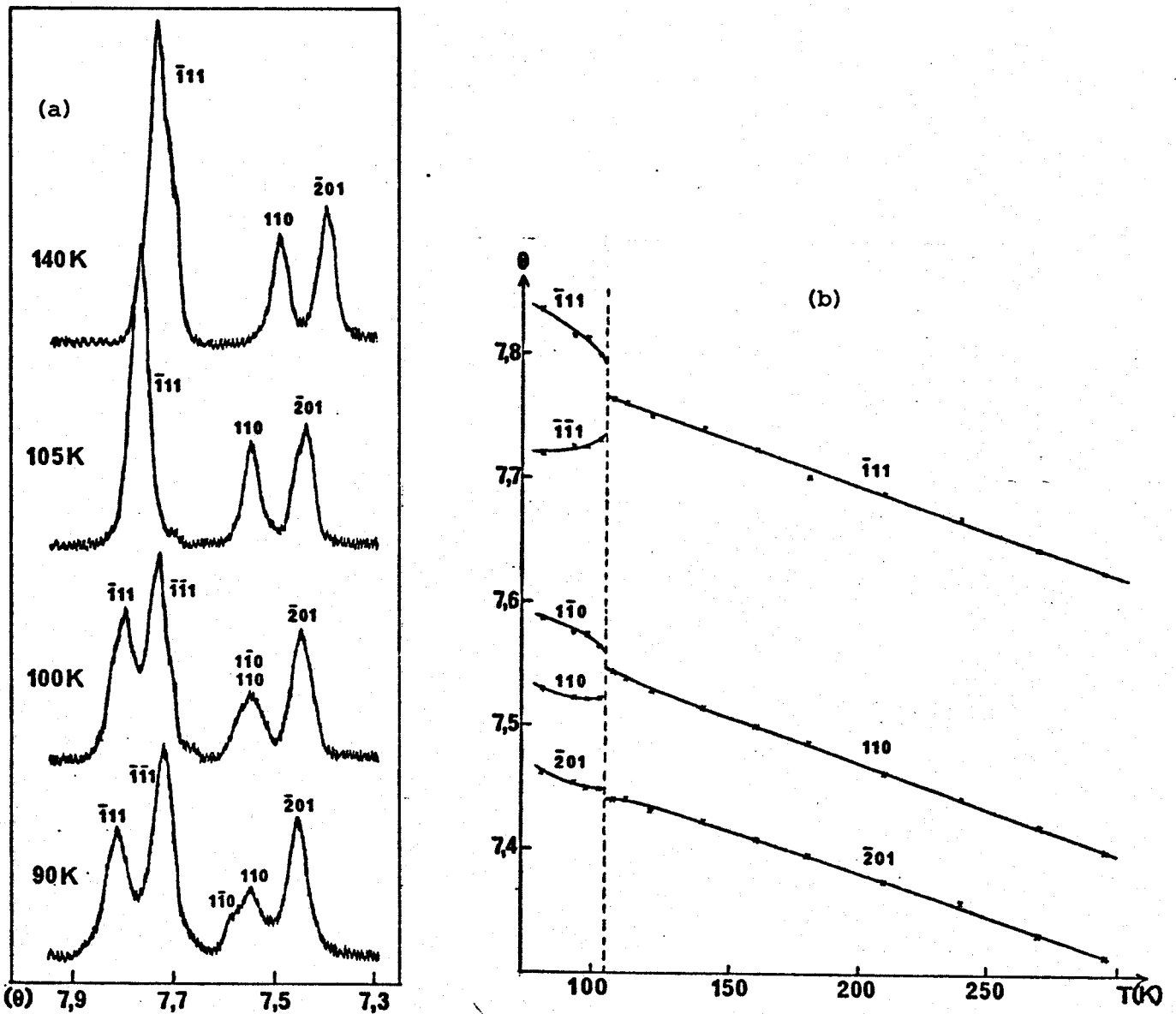


Figure 22 - spectres de diffraction des rayons X ( $\theta=7,3^{\circ}-7,9^{\circ}$ ) du phosphacymantrène à différentes températures (a) et courbes de variation des angles de diffraction des pics observés dans cette région.

en dessous de 105 K chaque pic hkl d'indice k impair se dédouble et donne lieu à un pic hkl et un pic  $h\bar{k}l$ . Ce résultat met en évidence dans la maille cristalline la disparition de l'orthogonalité des directions a et b d'une part, b et c d'autre part, c'est-à-dire l'apparition d'une phase triclinique ( $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ ).

Les valeurs, pour quelques températures caractéristiques, des paramètres a, b, c,  $\alpha, \beta, \gamma$  et du volume V de la maille unitaire sont données dans le tableau XXX. Leur évolution est représentée sur la figure 23.

T(°K)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )
270	12,133	7,162	11,037	90,00	117,34	90,00	852,23
240	12,091	7,140	11,004	90,00	117,29	90,00	844,19
210	12,062	7,120	10,973	90,00	117,35	90,00	837,06
180	12,026	7,100	10,940	90,00	117,41	90,00	829,58
160	12,007	7,086	10,926	90,00	117,41	90,00	825,26
140	11,984	7,071	10,906	90,00	117,40	90,00	820,60
120	11,969	7,058	10,894	90,00	117,43	90,00	816,90
110	11,954	7,050	10,886	90,00	117,43	90,00	814,29
105	11,955	7,044	10,885	90,00	117,52	90,00	813,05
100	11,943	7,046	10,881	90,43	117,42	89,49	812,72
95	11,940	7,042	10,877	90,53	117,45	89,37	811,51
90	11,933	7,042	10,875	90,56	117,46	89,35	810,83
78	11,919	7,034	10,869	90,76	117,49	89,24	808,25

Tableau XXX - Valeurs des paramètres a, b, c,  $\alpha, \beta, \gamma$  et du volume V du phosphacymantène en fonction de la température.

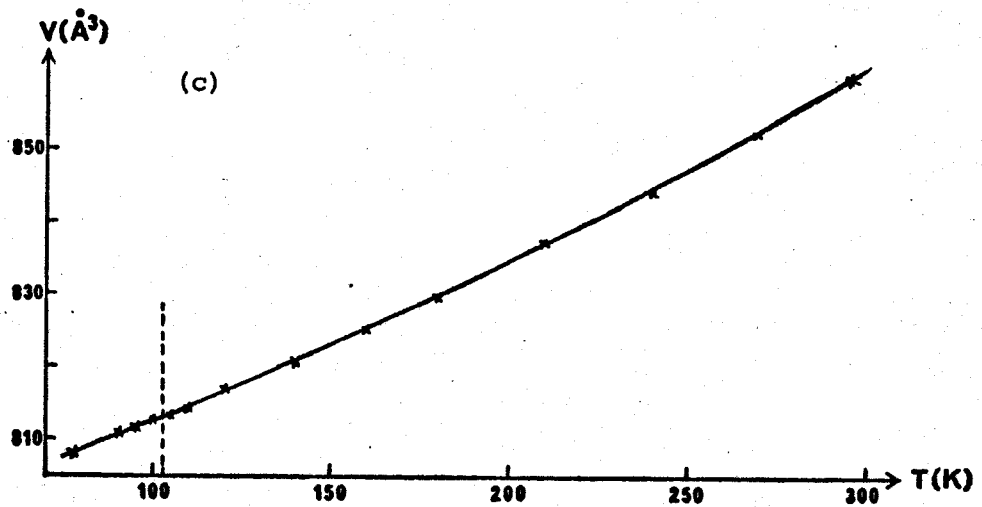
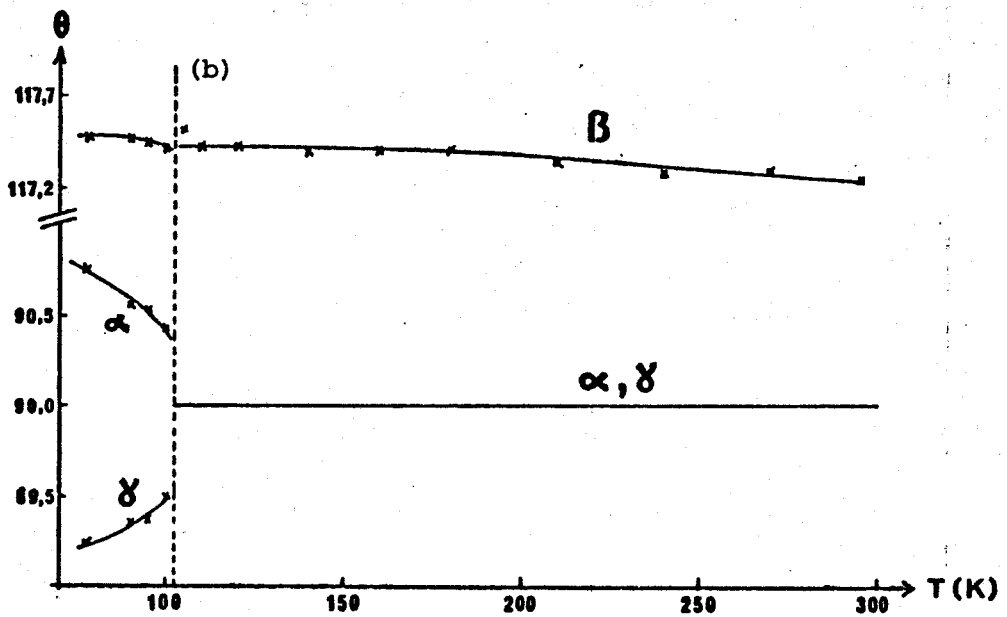
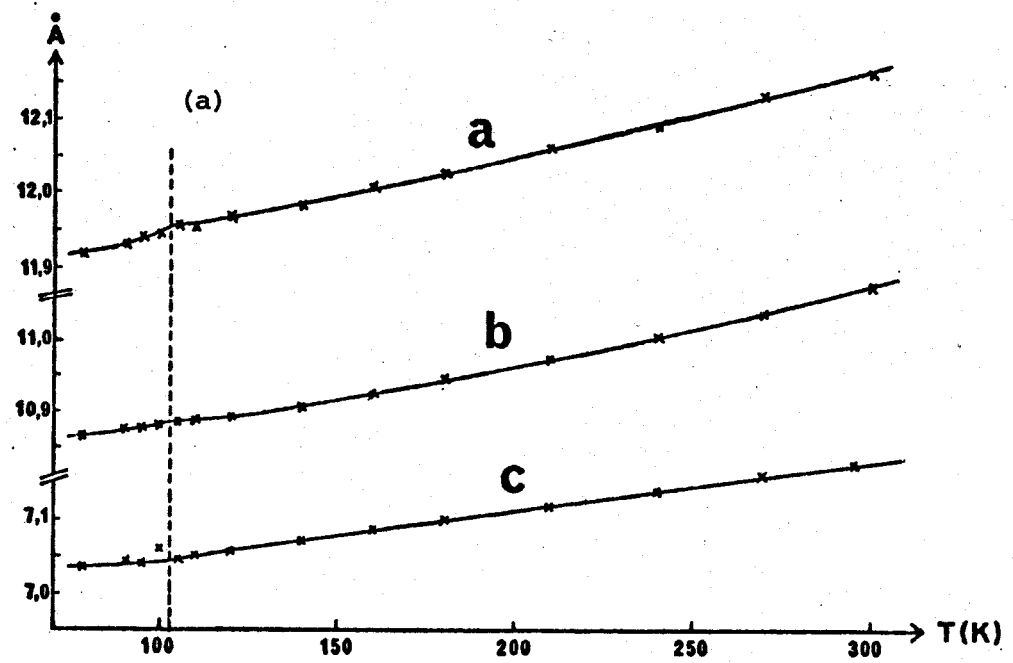


Figure 23 - évolution des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (a),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (b) et du volume  $V$  (c) du phosphacymantène en fonction de la température.

Nous remarquons que le volume de la maille se contracte de façon monotone par abaissement de la température de 300 à 77 K ; lors de la transition monoclinique  $\rightarrow$  triclinique, l'évolution des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , et  $\beta$  présente une très faible discontinuité ; seules les courbes de variation des paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  sont nettement discontinues.

Nous avons indiqué en traits pointillés sur la figure 21, représentant les projections de la maille selon les trois directions principales, la direction de l'axe  $b$  correspondant aux nouvelles valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  dans la phase basse température : l'inclinaison de cet axe au passage de la transition est de l'ordre de 0,5 degré et doit conduire à de très faibles perturbations de la disposition des molécules dans la maille et des distances intermoléculaires. Paradoxalement, nous allons constater que cette transition induit un bouleversement spectaculaire des spectres Raman de basses fréquences.

## II - DIFFUSION RAMAN DANS LA REGION DES BASSES FREQUENCES

---

De très nombreux spectres Raman ( $5-180 \text{ cm}^{-1}$ ) des complexes ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) et ( $\text{PC}_4\text{D}_4$ ) ont été enregistrés à différentes températures entre 10 et 350 K ; les fréquences et les attributions des bandes observées sont reportées dans les tableaux XXXI et XXXII. Quelques spectres caractéristiques du dérivé  $h_4$  sont reproduits sur la figure 24.

### II-1 - Structure et dénombrement

Le diagramme de corrélation entre groupe moléculaire ( $C_g$ ), groupe de site ( $C_1$ ) et groupe facteur ( $C_{2h}$ ) du complexe ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) dans sa phase monoclinique (HT) est identique à celui déjà établi pour le complexe

	10 K	40 K	50 K	60 K	80 K	90 K	100 K	105 K	115 K	125 K	150 K	170 K	200 K	240 K	300 K	320 K	350 K	Attributions
V <sub>6</sub>	155	155 (154)							(145)	(145)								V <sub>27</sub>
	148	148	148,5	149	149	150	149	147										
	143																	
	140	139,5	139,5	139	139	138,5	137	(136)										
	133,5	133,5	134	134	134	134	134	134	134	133,5	134	134	(133,5)	(133)	(132)	(127)		
	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	126,5	(126)	(126)			
	122	121,5	121,5	121	121	121	120	119,5	118,5	118	118	118	118	117,5	117	117	103 0,7	
	120,5	114,5	114,5 (114,5)															
	109	109	109,5	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	(110)	(110)			
	103,5	103,5	103,5	103,5	103,5	104	104	104	104	104	104	104	104	103,5	103	102	100	
89	99	99	99	99	99	(99)	(99)	(99)									V <sub>26</sub> + V <sub>19</sub>	
89	89	88,5	88	87,5	87	86	85	84	(84)	(84)								
82	81,5																	
78	77	77	77	76,5	76	75	74,5	74	74	74	74	74	73,5	73	(71)			
76	77,3																	
69	(68)																	
66,5	66,5	66,5	66,5	66,5	66,5	65	64	(58)										
61	60,5	60,5	60	60	60	59,5	59	(57)	(57)	(56)	(56)	(56)	(54,5)	(52,5)				
54	54	53,5	53,5	53,5	53,5	51,5	50	48,5	48,5	48	47,5	47	45,5	43	41,5			
51	51	51	51	51	51	50,5	50											
48	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	(47,5)	(47)											
V <sub>2</sub>	45,5																	
	43,5	44,5	44,3	44	44	44	44	39	38	37,5	37	36,5	35,5	32,5	29			
	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	(40,5)												
V <sub>1</sub>	35	35	(34,5)															
	33																	
	30,5	30,5	30,5	30,5	30,8	31	31	27	27	27	27	27	(27)	(26,5)				
	26	26	26	26	(26)	(26)	(25,5)	(24)	(24)	(23)	(22,5)	(22)						
19																		

Tableau XXXI - Fréquences en  $\text{cm}^{-1}$  et attributions des spectres Raman entre 200 et  $5 \text{ cm}^{-1}$  du complexe  $(\text{C}_4\text{H}_4)$

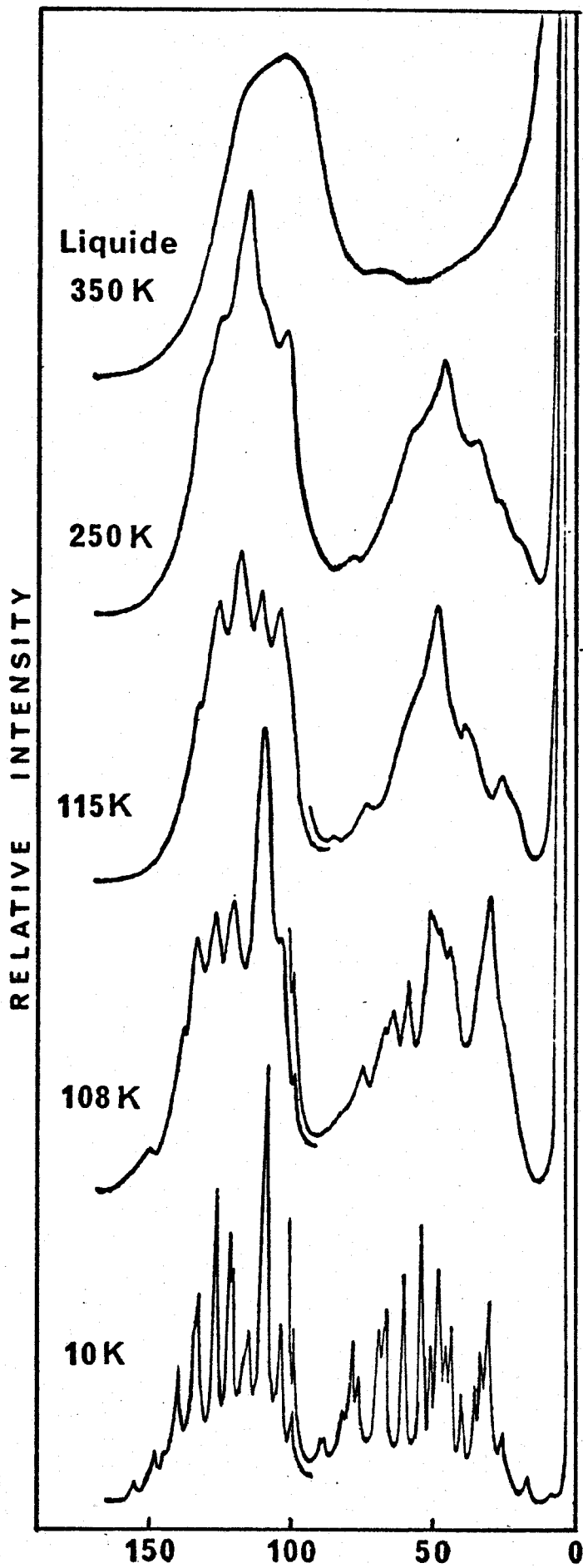
à différentes températures entre 10 et 350 K.

(Les épaulements sont indiqués entre parenthèses)

$\rho(h_4/d_4)$ (à 10 K)	10 K	90 K	105 K	115 K	160 K	200 K	240 K	300 K
1,013	153	148	(145)	(142)				
1,014	146							
1,007	142							
1,014	138	136						
1,011	132	132	132	(131,5)	(131)			
1,000	127	127	126	126	126	125	(125)	(125)
1,008	121	120	119	118	118	118	117	117
1,008	119,5							
1,000	114,5							
1,000	109	111	110	111	110	(111)	(111)	
1,000	103,5	104	103,5	103	103	103	103	102
1,000	99	(99)	(99)					
1,035	86	85	84	(83)	(83)			
1,018	80,5							
1,013	77	73	73	73	73	(72,5)		
1,013	75							
1,015	68							
1,015	65,5	65	62	(57)	(55)			
1,017	60	59	57					
1,019	53							
1,020	50	50	49,5	48	47	46	46	44,5
1,010	47,5	47,5						
1,000	45,5	43,5	43,5	38	36	35,5	35	32
1,000	43,5							
1,000	40							
1,000	35							
1,000	33							
1,007	30,3	30,5	31	27	26,5	(26,5)		
1,000	26							
1,000	19							

Tableau XXXII - Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des spectres Raman entre 200 et  $5 \text{ cm}^{-1}$  du complexe  $(\text{PC}_4\text{D}_4)$  à différentes températures et valeurs des rapports isotopiques  $\rho = \nu(d_4)/\nu(h_4)$  des raies observées à 10 K.





BUS  
LILLE

Figure 24 - spectres Raman entre 160 et 5  $cm^{-1}$  du complexe  $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$  à différentes températures (350 - 10 K).



(PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) (Cf. Tableau XXVII). En dessous de 105 K la maille devient triclinique et deux groupes d'espace sont envisageables, P<sub>1</sub> ≡ C<sub>i</sub> ou P<sub>1</sub> ≡ C<sub>1</sub>. Les spectres Raman des complexes (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) et (PC<sub>4</sub>D<sub>4</sub>), enregistrés à 10 K, présentent 18 raies en dessous de 100 cm<sup>-1</sup> et surtout au moins trois composantes Raman et infrarouge pour plusieurs modes internes (Cf. Tableau V). Ceci implique soit un accroissement du nombre de molécules par maille avec le groupe facteur C<sub>i</sub>, soit la conservation de la multiplicité Z = 4 pour le groupe facteur C<sub>1</sub>. Les deux diagrammes de corrélation correspondants, ainsi que les dénombrements des modes externes, sont présentés dans le tableau XXXIII.

T'	R'	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub>	n	Translations d'ensemble	T'	R'	Activité IR	R	
2	1				12	0	12	12	i	a	
1	2				12	3	9	12	a	i	
									Total	21	24

T'	R'	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	n	Translations d'ensemble	T'	R'	Activité IR	R	
2	1				24	3	9	12	a	a	
1	2				24	3	9	12	a	a	
									Total	21	21

Tableau XXXIII - Diagramme de corrélation des modes externes du complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) - dans l'hypothèse d'une phase triclinique C<sub>1</sub>, Z = 8 (en haut)  
- dans l'hypothèse d'une phase triclinique C<sub>1</sub>, Z = 4 (en bas)

L'analyse précise des spectres (à 100 K) du phosphacymantrène dans la phase triclinique (BT) montre que les fréquences des différentes composantes Raman de chaque mode interne sont très voisines de celles observées en infrarouge ( $\nu_{IR} - \nu_{Raman} \leq 2 \text{ cm}^{-1}$ ) ; cette coïncidence infrarouge-Raman exclut l'hypothèse du groupe facteur  $C_1$ . Nous retenons donc l'hypothèse du groupe  $C_1$ , avec quatre molécules par maille : on attend en Raman, en dessous de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , 9 translations T', 12 librations R' ainsi que le mode de torsion  $\nu_{28}$  ; de plus, entre 200 et  $100 \text{ cm}^{-1}$ , chaque vibration de déformation interne  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{26}$  et  $\nu_{27}$  doit donner lieu à quatre composantes. Nous avons récapitulé dans le tableau XXXIV les dénombrements de tous les modes attendus entre 200 et  $5 \text{ cm}^{-1}$  dans les phases HT et BT.

	Symétrie	$\delta_{\text{CO-Mn-CO}}$		$\delta_{\text{cycle-Mn-CO}}$		T'	R'
		$\nu_{19}$	$\nu_{26}$	$\nu_{27}$	$\nu_{28}$		
HT (T > 105 K)	Ag	1	2	2	1	3	3
	Bg	1	2	2	1	3	3
BT (T < 105 K)	A	4	8	8	4	9	12

Tableau XXXIV - Dénombrement des modes de basses fréquences actifs en Raman du complexe  $(\text{PC}_4\text{H}_4)$  dans les phases haute et basse températures.

### II-2 - Analyse vibrationnelle

Le spectre Raman ( $200-5 \text{ cm}^{-1}$ ) du phosphacymantrène à l'état liquide (350 K) présente une bande large et dépolarisée ( $\rho = 0,75$ ) dont le maximum est situé à  $103 \text{ cm}^{-1}$ . A l'état solide à 115 K, cette bande se structure en cinq raies et un second massif très large est observé entre

20 et 85  $\text{cm}^{-1}$  ; par abaissement de la température le spectre est profondément bouleversé ; à 10 K on observe 12 raies entre 99 et 155  $\text{cm}^{-1}$  et 18 raies en dessous de 90  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres du dérivé deutérié sont très semblables à ceux-ci et ne diffèrent que par de faibles variations de fréquences ( $\nu(\text{h}_4) - \nu(\text{d}_4) \leq 2 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous allons successivement analyser la région spectrale comprise entre 100 et 160  $\text{cm}^{-1}$  et celle située en dessous de 100  $\text{cm}^{-1}$ , en commençant par les spectres enregistrés à basse température.

Le massif localisé entre 99 et 155  $\text{cm}^{-1}$  à 10 K est attribuable aux modes internes  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{26}$  et  $\nu_{27}$ . Parmi les 12 raies observées, celles de plus hautes fréquences (133,5 - 155  $\text{cm}^{-1}$ ) sont sensibles aux effets isotopiques et de température tandis que celles de plus basses fréquences (99 - 114,5  $\text{cm}^{-1}$ ) sont très peu sensibles ; par analogie avec les résultats établis pour le diméthylphosphacymantrène, les premières sont assignées au mode  $\nu_{27}$ , les secondes aux modes  $\nu_{19}$  et  $\nu_{26}$ . L'attribution des raies intermédiaires est difficile à préciser. L'évolution du spectre entre 10 et 300 K peut être suivie dans le tableau XXXI. . A 300 K, on peut faire correspondre approximativement les bandes ou épaules entre 117 et 130  $\text{cm}^{-1}$  au mode  $\nu_{27}$ , celles entre 100 et 117  $\text{cm}^{-1}$  aux modes  $\nu_{19}$  et  $\nu_{26}$ .

Les raies situées entre 90 et 5  $\text{cm}^{-1}$  (à 10 K), absentes du spectre à l'état liquide, sont attribuées aux vibrations intermoléculaires et au mode de torsion du cycle par rapport au trépède,  $\nu_{28}$ . Les valeurs théoriques des rapports isotopiques (calculées en annexe 3) sont les suivantes :

$$\rho(\text{R}'_x) = 1,013 ; \rho(\text{R}'_y) = 1,015 ; \rho(\text{R}'_z) = 1,025$$

$$\rho(\text{T}'_{x, y, z}) = 1,009 ; \rho(\nu_{28}) = 1,045$$

Les huit raies entre 19 et 45,5  $\text{cm}^{-1}$  ne subissent pas de déplacement isotopique significatif : nous les assignons aux modes de translation T'.

Par contre, les neuf raies entre 48 et 82  $\text{cm}^{-1}$  présentent des rapports isotopiques compris entre 1,01 et 1,02 : nous les attribuons aux modes de libration  $R'_z$  ; parmi ces raies, la plus intense, à 54  $\text{cm}^{-1}$ , possède le plus fort rapport isotopique et pourrait correspondre à une composante du mode  $R'_z$ . Enfin, les raies de faibles intensités situées respectivement à 89 et 86  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres des dérivés  $h_4$  et  $d_4$  ( $\rho = 1,035$ ) sont attribuées au mode de torsion  $\nu_{28}$ . En suivant l'évolution de ces raies, lorsque la température croît (Tableau XXXI), on peut localiser approximativement sur le spectre enregistré à 300 K les modes  $T'$  entre 35 et 20  $\text{cm}^{-1}$  et les modes  $R'$  entre 80 et 40  $\text{cm}^{-1}$ , la bande de plus forte intensité, à 43  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant au mode  $R'_z$ .

### II-3 - Etude dynamique de la transition de phase structurale.

#### a) Caractérisation

Les courbes de variation des fréquences, des demi-largeurs et des intensités de quelques raies Raman de basses fréquences sont reproduites sur les figures 25, 26 et 27. Les numérotations de ces raies correspondent à celles définies dans le tableau XXXI.

En premier lieu, les spectres Raman (5-200  $\text{cm}^{-1}$ ) du phosphacymantrène, contrairement à ceux du diméthylphosphacymantrène, présentent entre 300 et 115 K des bandes très larges et peu structurées caractérisant sans ambiguïté l'existence d'un profond désordre cristallin de la phase H T. Par abaissement de la température, on met en évidence vers 110 K l'existence de la transition de phase structurale déjà mentionnée (calorimétrie, diffraction des rayons X ) ; celle-ci présente une faible hystérésis et est repérée vers 115 K par élévation de température. Cette transition se manifeste

par une transformation brutale des spectres de basses fréquences : si la température décroît, elle est caractérisée par :

- \* une nette structuration des raies attribuées aux modes de libration R' ( $50-75 \text{ cm}^{-1}$ )
- \* une augmentation discontinue de quelques  $\text{cm}^{-1}$  des fréquences de toutes les bandes correspondant aux modes externes. Pour certaines raies ( $\nu_3, \nu_4, \nu_5$ ) cet effet se prolonge à plus basse température par une évolution progressive des fréquences.
- \* une forte exaltation de l'intensité de la bande située à  $31 \text{ cm}^{-1}$  ( $27 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la phase H.T. à 115 K), due à la superposition de plusieurs composantes T', et de l'intensité de la raie à  $110 \text{ cm}^{-1}$ , assignée à un mode de déformation interne du trépied ( $\nu_{19}$  ou  $\nu_{26}$ ). Cette variation discontinue est aussi suivie d'une évolution continue des intensités au delà de la température transitionnelle (Cf. Figure 27).
- \* enfin une diminution des demi-largeurs des raies dues aux modes externes.

Toutefois, deux remarques s'imposent à la vue des spectres Raman :

- 1) Tout d'abord, nous notons que la fréquence et l'intensité de la bande attribuée au mode de torsion interne  $\nu_{28}$  ne varient pas sensiblement au passage de la transition; malgré les couplages possibles avec certains modes de réseau, il semble que cette vibration ne soit pas impliquée de manière prépondérante dans le mécanisme transitionnel.
- 2) Ensuite, nous remarquons que le spectre de la phase B.T. à 108 K, n'est pas totalement structuré : la maille cristalline est encore partiellement désordonnée. Par abaissement de la température jusqu'à 10 K les raies s'affinent progressivement tandis que l'allure générale du spectre (fréquences, intensités) varie peu.

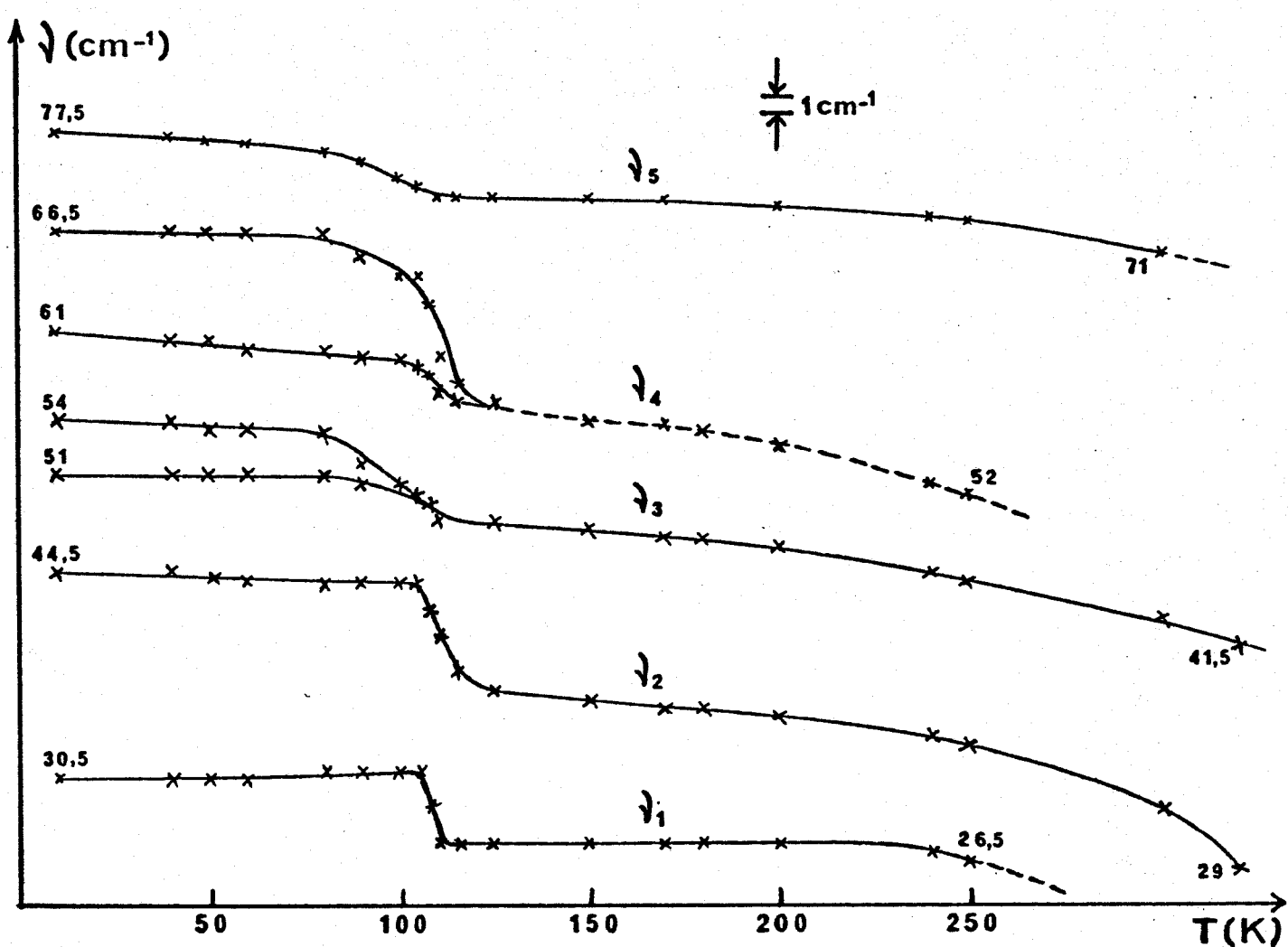


Figure 25 - évolution des fréquences de quelques raies Raman du phosphacymantrène en fonction de la température; (l'indexation de ces raies correspond à celle définie dans le tableau XXXI).

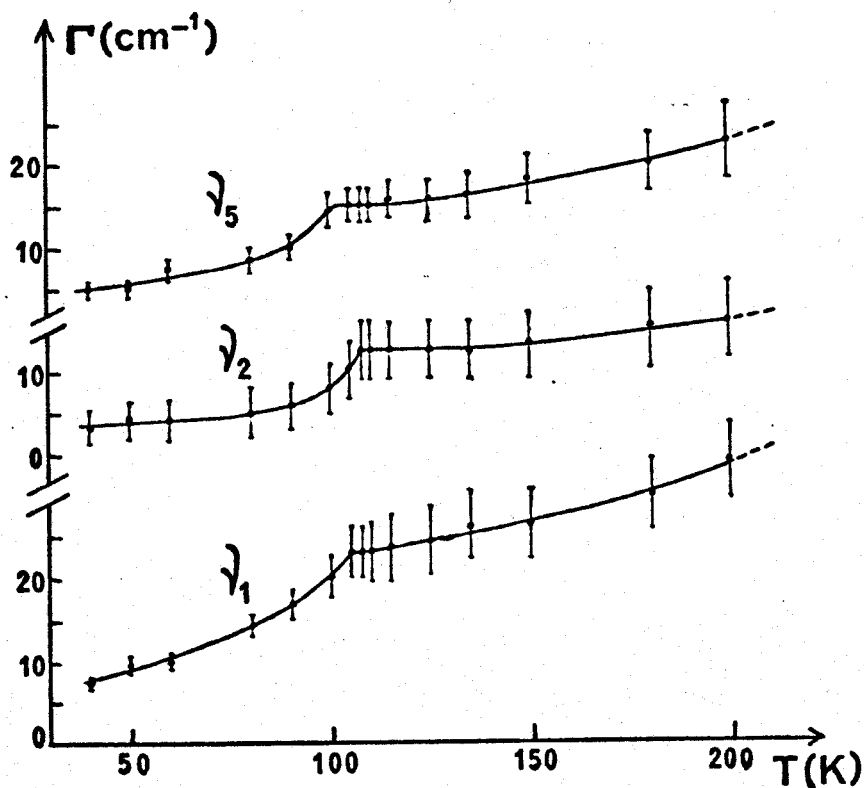


Figure 26 - évolution des demi-largeurs  $\Gamma$  de quelques raies Raman du phosphacymantrène.



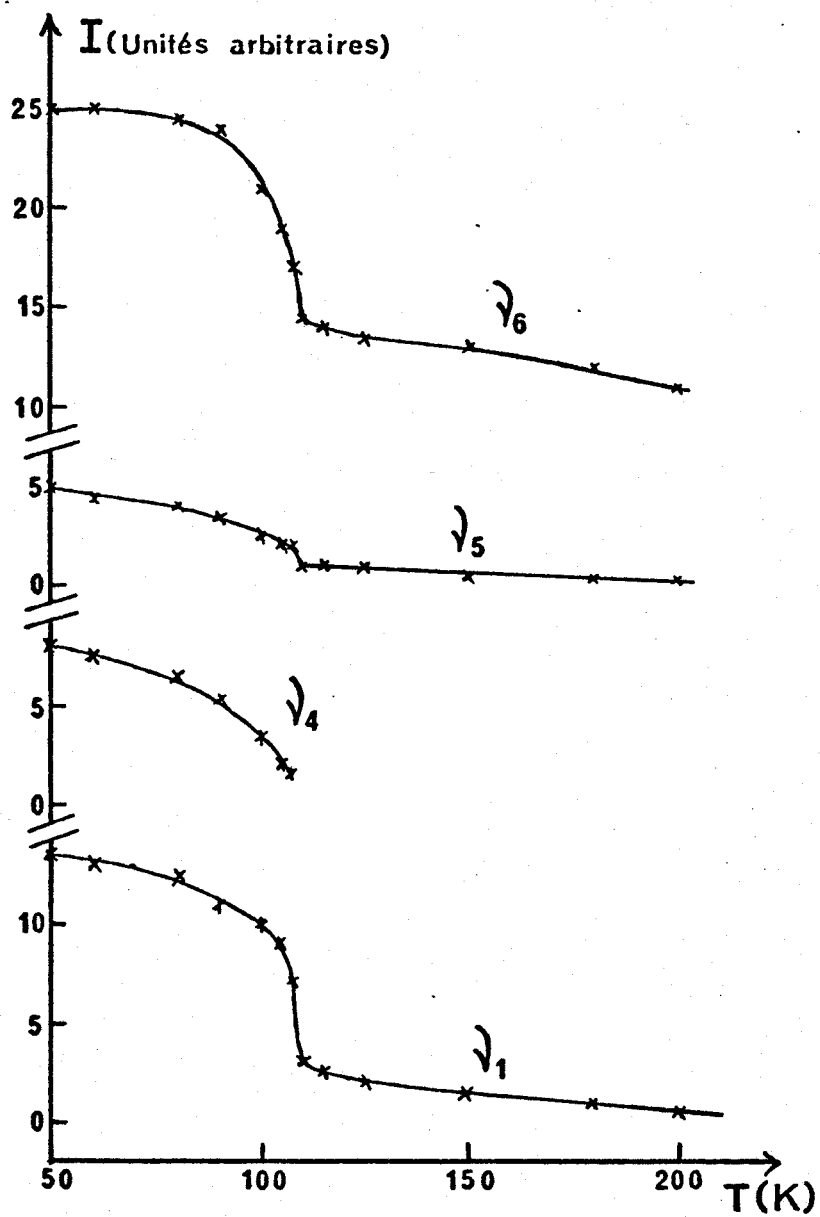


Figure 27 - évolution des intensités de quelques raies Raman du phosphacymantrene.

b) Nature de la transition :

Nous venons de noter que le cristal reste désordonné entre 350 et 110 K ; vers 110 K intervient la transition de phase monoclinique-triclinique, suivie d'une mise en ordre progressive entre 105 et 10 K. Deux types limites de transitions peuvent caractériser le passage entre les phases H.T. et B.T. :

- soit une transition structurale entre phases désordonnées, indépendante de la mise en ordre ; celle-ci ne débiterait alors qu'après le changement de structure et serait rendue possible notamment par la modification des fonctions potentielles.

- soit une transition de nature ordre-désordre due à l'accroissement discontinu du paramètre d'ordre lié à une ou plusieurs coordonnées normales (R', T', torsion  $\nu_{28}$ ...). Dans ce cas la phase triclinique (B.T.) serait déjà partiellement ordonnée juste après la transition (105 K) et la mise en ordre total s'effectuerait ensuite progressivement jusqu'à 10 K.

Il paraît difficile d'expliquer, dans la première hypothèse, l'important bouleversement des spectres Raman de basses fréquences lors de la transition : en effet nous avons vu que les empilements des molécules dans les mailles monoclinique et triclinique sont très semblables ; les interactions intermoléculaires doivent être peu perturbées par le changement structural. Par ailleurs, la seconde hypothèse ne rend pas compte des variations de fréquences et surtout d'intensités de certaines raies Raman. Il semble donc que les deux mécanismes soient liés : dans la phase H.T. l'énergie potentielle du cristal est décrite par une fonction globale, résultant de la somme des fonctions associées aux différentes coordonnées, et présentant de nombreux minima. Les molécules possèdent une énergie supérieure aux valeurs des barrières de potentiel et passent d'une position d'équilibre à une autre, soit par sauts réorientationnels, soit par des mouvements



diffusionnels ; le temps de résidence au fond d'un puits de potentiel est voisin du temps de vol entre deux puits. En-dessous de 110 K, par suite du dépeuplement des niveaux vibrationnels excités au voisinage des barrières de potentiel, et /ou de la réduction des amplitudes de vibration, de l'anharmonicité et surtout des fluctuations de potentiel, la diminution du facteur thermique peut entraîner une modification structurale minimisant l'énergie du cristal : certaines barrières de potentiel sont alors rendues infranchissables et les mouvements de réorientation le long des coordonnées correspondantes sont bloqués. Le paramètre d'ordre lié à ces coordonnées s'accroît. Les molécules n'ont de ce fait la possibilité de se réorienter qu'entre un nombre plus restreint de positions d'équilibre et le temps de résidence au fond de chaque puits augmente. Ceci se traduit sur les spectres Raman par la diminution des demi-largeurs des raies correspondant aux coordonnées mises en jeu et par l'exaltation des intensités de ces raies. Cette mise en ordre ne s'accompagne d'aucune restructuration notable de la maille ni d'une large augmentation de sa compacité (Cf. figure 23). Néanmoins, il est possible que la faible rotation de l'axe b d'un angle voisin de 0,5 degré induise une perturbation électronique au niveau des interactions intermoléculaires : en effet, on peut imaginer que des variations minimes des distances intermoléculaires engendrent des modifications non négligeables des directions et des recouvrements des orbitales  $\pi$  des cycles et des groupes carbonyle entre les différentes molécules. Ce phénomène, susceptible de perturber le tenseur de polarisabilité, pourrait être responsable des augmentations de fréquences des modes de vibration intermoléculaires et de la forte exaltation des intensités des raies situées à  $31 \text{ cm}^{-1}$  ( $T'$ ) et  $110 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CO-Mn-CO}}$ ). La spectrométrie de vibration se révèle être dans ce cas une technique beaucoup plus sensible que la diffraction des rayons X.

c) Ordre de la transition :

La continuité des courbes d'évolution des paramètres cristallins entre 350 et 10 K et la relation étroite existant entre les symétries des deux phases sont deux aspects caractéristiques d'une transition du second ordre ou d'ordre supérieur ; cette hypothèse est en accord avec le fait que les deux phases n'ont jamais été observées simultanément, ni par Raman ni par diffraction des rayons X. Par contre, la présence d'un faible effet d'hystérésis (5 à 10 K) constaté sur la température de transition, ainsi que la nette discontinuité de variation des spectres Raman de basses fréquences sont plutôt typiques d'un phénomène du premier ordre. La courbe de variation de la chaleur spécifique en fonction de la température présente vers 115 K un pic très fin qui semble traduire la présence d'une transition du premier ordre mais peut aussi correspondre à une courbe en "lambda" très resserrée. Par certains aspects cette transition de phase se rapproche du premier ordre, selon d'autres elle paraît plutôt être d'ordre supérieur. Il semble donc que l'on soit en présence d'une transition d'ordre intermédiaire, très probablement proche du premier ordre. Par ailleurs, l'évolution des spectres Raman ( $150-5 \text{ cm}^{-1}$ ) de part et d'autre de la transition montre que celle-ci est précédée d'un phénomène pré-transitionnel : le paramètre d'ordre qui fait un saut discontinu à la transition, commence déjà à décroître un peu avant celle-ci. Ce phénomène, caractérisant certaines transitions du premier ordre, a été mentionné par C. Brot et coll. (18 et références citées) au cours d'une mise au point sur les processus de relaxation orientationnelle dans les solides.

d) Mécanisme :

Nous avons remarqué précédemment que toutes les raies correspondant aux modes externes étaient modifiées (fréquences, intensités et /ou demi-largeurs) au cours du changement de phase. Ces modes de vibration sont

certainement très couplés et il est difficile de déterminer ceux qui sont plus particulièrement impliqués dans le mécanisme transitionnel. Nous avons proposé que le mode interne de torsion  $\nu_{28}$  du cycle par rapport au trépied ne devait pas intervenir de façon prépondérante dans ce mécanisme. Nous allons vérifier cette conclusion en comparant d'une part l'énergie d'activation de la transition, évaluée à partir des courbes de variation des demi-largeurs en fonction de la température et d'autre part la barrière de potentiel à la torsion calculée d'après la valeur de la fréquence de cette vibration.

Dans le cas d'un processus de self-diffusion, la variation de demi-largeur d'un phonon associé au mécanisme transitionnel, peut être paramétrée par une formule de type Arrhénius (20, 21, 22, 23) :

$$\Gamma_{1/2}(T) = (a + bT) + c e^{-\Delta U/kT}$$

où  $\Delta U$  est l'énergie d'activation de la transition ; le premier terme,  $(a + bT)$ , représente l'influence de l'anharmonicité ; le second terme caractérise un processus thermiquement activé de nature diffusive.

De plus, on peut déduire les valeurs du temps de corrélation  $\tau_c$ , ou temps moyen de résidence dans chaque puits de potentiel, à différentes températures, à partir de la formule :

$$\tau_c = \frac{h}{kt} e^{\Delta U/kT}$$

Ces calculs ont été effectués à partir des courbes de variation de des demi-largeurs des raies  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_5$  (Figure 26). Les valeurs de l'énergie d'activation  $\Delta U$  et des temps de corrélation à 40, 150 et 200 K sont les suivantes :

$$\Delta U = 500 \pm 200 \text{ cal.mole}^{-1}$$

	40 K	150 K	200 K
$\tau_c$ (sec.)	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$7,6 \cdot 10^{-13}$

L'importance de l'erreur relative sur le calcul de l'énergie provient de la grande imprécision des mesures des demi-largeurs dans la phase H.T. où les différentes raies sont superposées et plus ou moins confondues.

Par ailleurs, le calcul de la barrière de potentiel  $V_n$  d'empêchement à la torsion, dans le cas d'un mouvement harmonique de faible amplitude, est donné par la formule (24) :

$$V_n = \frac{2 F}{n^2}$$

(F est la constante de force associée à la torsion, n est l'ordre de la barrière de potentiel).

En considérant un rotateur rigide de moment d'inertie (rI) par rapport au reste du système, la fréquence harmonique du mouvement est égale à :

$$v_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{F/(rI)}$$

La comparaison de cette relation avec l'équation de  $V_n$  donne :

$$V_n = \frac{8\pi^2}{n^2} \cdot v_o^2 \cdot (rI)$$

soit  $V_n$  (kcal.mole<sup>-1</sup>) =  $0,17 \cdot 10^{-3} \frac{(v_{cm^{-1}})^2}{n^2} (rI) \text{Uma} \cdot \text{Å}^2$

A partir des valeurs de la fréquence du mode  $v_{28}$ ,  $85 \text{ cm}^{-1}$ , et du moment d'inertie réduit,  $112,2 \text{ Uma} \cdot \text{Å}^2$  (calculé en annexe 3), nous pouvons évaluer les ordre de grandeur de la barrière de potentiel à la torsion pour quelques valeurs possibles de l'ordre n de celle-ci :

n	3	5	6
V(kcal.mole <sup>-1</sup> )	18,1	6,1	4,5

Ces valeurs sont très supérieures à celle de l'énergie d'activation de la transition et confirment que la vibration de torsion n'est probablement pas impliquée dans le mécanisme transitionnel. Afin de confirmer cette hypothèse, de préciser davantage les mouvements réorientationnels plus particulièrement responsables de la transition et d'établir un modèle physique décrivant le processus transitionnel (sauts entre puits de potentiel, diffusion rotationnelle ou translationnelle...), il serait indispensable d'entreprendre une étude des spectres de diffusion inélastique des neutrons et des profils quasiélastiques.

En conclusion de cette seconde partie, nous avons présenté et interprété les spectres de vibration Raman des basses fréquences du diméthylphosphacymantrène et du phosphacymantrène ; dans chaque cas, nous avons identifié et attribué les modes de vibration externes et internes attendus dans cette région. Enfin, nous avons étudié l'évolution des spectres Raman et des chaleurs spécifiques de ces complexes en fonction de la température : le phosphacymantrène est désordonné à température ordinaire et possède une transition de phase de type ordre-désordre vers 110 K ; par contre, le diméthylphosphacymantrène est totalement ordonné à 300 K ; on peut expliquer ce résultat en suggérant que les groupes méthyles de ce complexe sont suffisamment volumineux pour empêcher tout mouvement de réorientation des molécules dans le cristal, même à haute température, et bloquer celles-ci dans une position unique.

C O N C L U S I O N

Les premiers hétérocycles phosphorés présentant un véritable caractère aromatique ont été récemment synthétisés par Mathey et coll. (1,25,26) sous forme de complexes  $\pi$ -métalliques tels que le phosphoferrocène,  $(PC_4H_4)Fe(C_5H_5)$  et le phosphacymantrène,  $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$ . Ces auteurs montrent, dans ce dernier cas, que l'atome de phosphore confère au complexe un caractère beaucoup plus électrophile et moins nucléophile que celui du cymantrène,  $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ , de structure moléculaire très semblable. Aussi, il nous a semblé intéressant dans une première partie, de caractériser les modes de vibration propres au cycle  $PC_4H_4$  et d'évaluer les effets électroniques dûs à la présence du phosphore.

A - Nous nous sommes intéressés principalement au phosphacymantrène et au diméthyl-3,4 phosphacymantrène,  $(PC_4H_4(CH_3)_2)Mn(CO)_3$ . Après avoir préparé les dérivés deutériés respectifs  $d_4$  et  $d_2$ , nous avons effectué l'étude vibrationnelle infrarouge et Raman entre 200 et 4000  $cm^{-1}$  de ces complexes, sur une large gamme de températures (10 - 350 K), et proposé une attribution complète des vibrations. Ceci nous a conduit aux principaux résultats suivants :

- les modes de valence des liaisons CH des cycles  $PC_4H_4$  et  $PC_4H_2(CH_3)_2$  sont situés au dessus de 3000  $cm^{-1}$ , ce qui confirme l'existence d'une délocalisation électronique dans ces hétérocycles ;

- plusieurs fréquences de vibration interne du cycle  $PC_4H_4$  sont très caractéristiques (en infrarouge ou/et en Raman), notamment celles des modes  $\nu_s$ (cycle) à 1028  $cm^{-1}$  (IR,R),  $\delta_s$ (CH) à 1241  $cm^{-1}$  (IR),  $\gamma$ (CH) à 812  $cm^{-1}$  (IR,R) et 841  $cm^{-1}$  (IR) et  $\Gamma$ (cycle) à 592  $cm^{-1}$  (IR,R). Les valeurs de ces fréquences sont nettement inférieures à celles du cycle  $C_5H_5$  du cymantrène (Cf. tableau I) ;

	$\bar{\nu}_{CH}$	$\bar{\nu}_{cycle}$	$\bar{\delta}_{CH}$	$\bar{\gamma}_{CH}$	$\bar{\Delta}_{cycle}$	$\bar{\Gamma}_{cycle}$
$(C_5H_5)$	3118	1337	1144	932	830	610
$(PC_4H_4)$	3081	1282	1100	880	641	526

Tableau I - fréquences moyennes des vibrations de groupe des cycles  $C_5H_5$  et  $PC_4H_4$  complexés.

- on note, lorsqu'on passe du cyantrène au phosphacymantrène, une augmentation des fréquences des modes  $\nu_{\text{CO}}$ , une diminution de celles des modes  $\nu_{\text{Mn-CO}}$  ainsi qu'un net affaiblissement de la constante de force associée à la liaison métal-cycle ( $f_{\text{C}_5\text{H}_5} = 3,2 \text{ mdyne/\AA}$ ,  $f_{\text{PC}_4\text{H}_4} = 2,6 \text{ mdynes/\AA}$ ). Ces résultats traduisent un appauvrissement en densité électronique de l'atome de manganèse dans le phosphacymantrène ; le cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$  est donc moins donneur  $\pi$  envers le trépied, c'est-à-dire plus électrophile, que le cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$  ;

- enfin, l'analogie des variations de fréquence des vibrations du trépied  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  entre états solide et liquide laisse prévoir que les interactions intermoléculaires dans les complexes  $(\text{PC}_4\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  et  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$  sont très voisines.

Afin de compléter cette étude et d'en donner une interprétation qualitative, nous avons calculé les champs de forces de valence des cycles  $\text{C}_5\text{H}_5$  et  $\text{PC}_4\text{H}_4$  et les répartitions d'énergie potentielle des modes observés. Nous avons pu ainsi identifier, parmi les vibrations du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$ , celles qui impliquent plus particulièrement les liaisons C-P, notamment les modes  $\nu_{\text{cycle}}$  à 1306, 1286 et 1028  $\text{cm}^{-1}$  et  $\Gamma_{\text{cycle}}$  à 460  $\text{cm}^{-1}$ . On constate que toutes les constantes de force du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$ , particulièrement les constantes associées aux coordonnées internes de déformation des liaisons CH et aux coordonnées qui mettent en jeu l'atome de phosphore, sont inférieures aux constantes de force du cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$ . L'ensemble de ces résultats montre que la présence du phosphore se caractérise principalement par un appauvrissement électronique du cycle  $\text{PC}_4\text{H}_4$  par rapport au cycle  $\text{C}_5\text{H}_5$ . Cet effet contribue, dans le même sens que l'effet de masse, à l'abaissement de toutes les fréquences internes du cycle phosphoré (Cf. tableau I).

Ces conclusions sont en accord avec la réactivité chimique du phosphacymantrène et rendent compte des difficultés rencontrées pour deutérer ce composé. On pourrait prévoir que dans des complexes mixtes de type  $\pi$  et  $\sigma$ , complexés d'une part sur le cycle, d'autre part sur le phosphore, les fréquences des modes mettant en jeu les liaisons C-P, citées précédemment, soient fortement abaissées.

BUS  
LILLE

B - La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'analyse des spectres Raman des basses fréquences ( $200 - 5 \text{ cm}^{-1}$ ) du phosphacymantrène et du diméthylphosphacymantrène, ainsi qu'à l'étude de la dynamique moléculaire et cristalline de ces composés. Dans chaque cas nous avons proposé une attribution des modes externes, en termes de translation T' et de libration R', et des modes internes attendus dans cette région. Par ailleurs, l'analyse de l'évolution des spectres Raman et des courbes de chaleur spécifique du phosphacymantrène a révélé l'existence d'une transition de phase de type ordre - désordre vers 110 K, probablement du premier ordre. L'étude des variations des fréquences, des demi-largeurs et des intensités des raies Raman a permis d'une part d'évaluer l'énergie d'activation de la transition environ égale à 500 cal/mole, d'autre part d'établir une prédominance des forces intermoléculaires (librations, translations) par rapport aux contributions des modes internes (torsion) dans le mécanisme transitionnel. De plus, nous avons montré, par une étude de diffraction des rayons X à différentes températures (77-300 K), que la structure cristalline du phosphacymantrène dans sa phase désordonnée est monoclinique (groupe d'espace  $P_{21/a}$ ,  $Z=4$ ) et isomorphe de celle du cymantène ; en-dessous de 110 K, le cristal devient triclinique (groupe d'espace  $P_1$ ,  $Z=4$ ). Par contre, le diméthylphosphacymantrène est totalement ordonné à 300 K ; l'absence de désordre dans ce cristal résulte probablement du fait que, en raison de l'encombrement des groupes méthyles, les molécules sont bloquées dans une position privilégiée.

En complément de ce travail, il est indéniable que des expériences de diffusion de neutrons apporteraient des résultats très complémentaires : par diffusion inélastique il serait possible de confirmer les attributions de certaines vibrations, notamment le mode de torsion du cycle par rapport au trépied, et déterminer si ces modes sont très dispersifs. De plus, par diffusion quasiélastique des neutrons, l'étude de l'élargissement du pic élastique et l'analyse du facteur de structure en fonction du vecteur d'onde  $q$  permettraient, dans le cas du phosphacymantrène, de préciser le processus de la mise en désordre



et proposer un modèle physique rendant compte de ces résultats : réorientations par sauts entre puits de potentiel, réorientations par diffusion rotationnelle ou encore par diffusion translationnelle. Enfin, dans le cas du diméthylphosphacymantrène, des études à basse température donneraient des renseignements sur les mouvements et sur les hauteurs des barrières à la torsion des groupes méthyles ; les spectres Raman n'ont en effet apporté aucune précision sur ce point.

## A N N E X E I

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### I - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES

---

##### I-1 - $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$ et $(PC_4H_2(CH_3)_2)Mn(CO)_3$

*a - préparation et purification.* Les complexes étudiés ont été récemment synthétisés au laboratoire de l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée de Vert-le-Petit par F. Mathey et coll. (1,25,26) à partir du phényl-1 phosphole, ou du phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole, et du dimanganèse décacarbonyle  $Mn_2(CO)_{10}$ . Leurs points de fusion respectifs sont égaux à +56°C et +26°C.

Nous avons purifié ces complexes par sublimations très lentes sous vide primaire statique. Leur faible tension de vapeur nécessite d'établir un gradient de température assez faible (10-20°) entre le ballon et le doigt réfrigérant du sublimateur. On recueille ainsi de fines aiguilles jaune-pâle. En sublimant beaucoup plus lentement (30 jours pour 200 mg de complexe) nous avons obtenu quelques cristaux non maclés, de dimension inférieure ou égale à 0,5 mm, grâce auxquels a été effectuée l'étude cristallographique.

*b - propriétés chimiques.* Les complexes  $(PC_4H_4)$  et  $(PC_4H_2(CH_3)_2)$  sont instables à la lumière et à la chaleur et s'oxydent à l'air. Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte en boîte à gants ou sur rampe à vide. Les échantillons sont conservés sous argon ou en tubes scellés sous vide, à l'obscurité et à basse température (270-250K).

Les propriétés chimiques du phosphacymantrène ont été étudiées par Mathey et coll.(1) : ces auteurs ont montré que la réactivité du cycle  $PC_4H_4$  vis-à-vis des agents acido-basiques est totalement modifiée par complexation; en effet le phosphore est nucléophile dans la molécule de phosphole, mais il devient fortement électrophile dans le complexe du manganèse tricarbonyle et appauvrit le cycle en densité électronique. Malgré cela l'atome de phosphore participe à la délocalisation électronique du cycle et ce dernier possède un caractère aromatique, tout en restant beaucoup plus électrophile et moins nucléophile que le cycle  $C_5H_5$  dans le cyantrène. En particulier, l'échange isotopique des protons du cycle  $C_5H_5$  complexé est réalisable aussi bien en milieux acide ou basique (4,27), alors que le phosphacymantrène est inerte en milieu acide et trop réactif en milieu basique où il se décompose.

c - RMN du proton. Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton du phosphacymantrène (26) est caractérisé par la présence de deux massifs centrés à 5,57 et 4,70 ppm, attribués respectivement aux noyaux hydrogène situés en  $\beta$  et en  $\alpha$  du phosphore. Les valeurs des couplages entre ces protons et le phosphore sont caractéristiques :  $J(H_\alpha-P) = 35,8$  Hz et  $J(H_\beta-P) = 5,3$  Hz (Cf.figure 28).

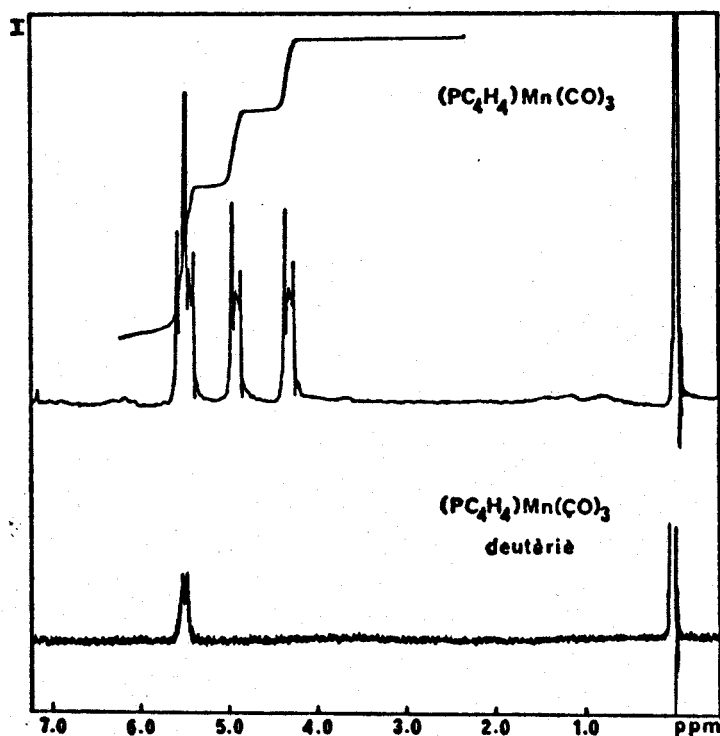


Figure 28 - spectres de résonance magnétique nucléaire du proton du phosphacymantrène et de son homologue deutérié.

Le spectre RMN du diméthylphosphacymantrène (26) présente un massif centré à 4,38 ppm, attribué aux noyaux hydrogène du cycle ( $J(H-P)=35,5$  Hz), et un signal à 2,13 ppm correspondant aux protons des groupes méthyles.

*d - UV - Visible.* Nous avons effectué les spectres d'absorption ultraviolette et visible du phosphacymantrène, du diméthylphosphacymantrène et du cymantène en solution dans le dichlorométhane (figure 29). Dans chaque cas on observe une bande d'absorption dont le maximum est situé respectivement à 330 nm ( $\epsilon=875$  l.mole<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) pour le complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), 333 nm ( $\epsilon=1200$  l.mole<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) pour le complexe (PC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) et 328 nm ( $\epsilon=1150$  l.mole<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) pour le complexe (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). Les diagrammes des structures électroniques du phosphacymantrène et du cymantène, établis par spectroscopie photoélectronique et par calculs quantiques (36), permettent d'attribuer ces bandes à des transitions de transfert de charge entre le métal et le cycle.

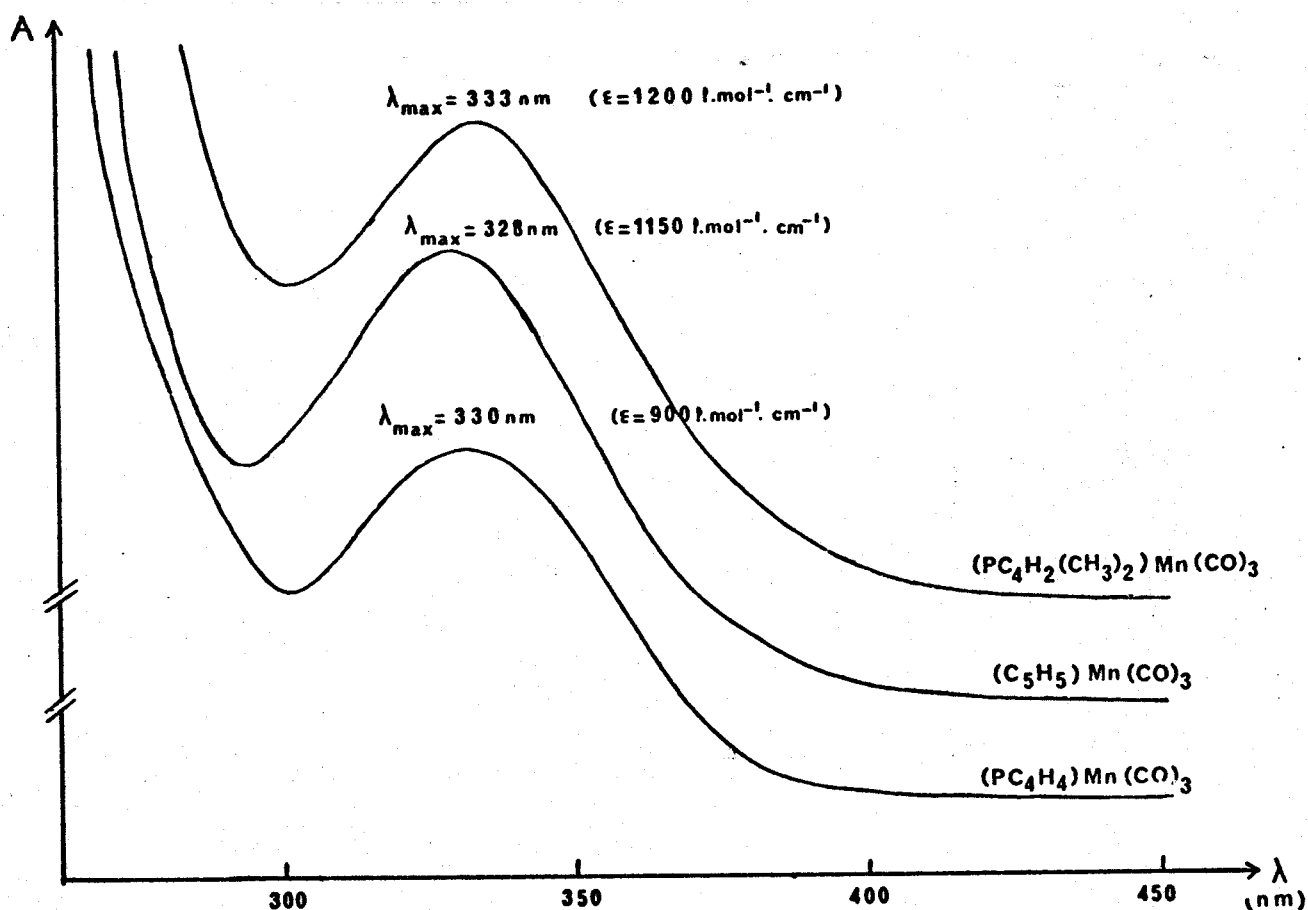


Figure 29 - spectres d'absorption ultraviolette du diméthylphosphacymantrène, du phosphacymantrène et du cymantène en solution dans le dichlorométhane.

I-2 -  $(PC_4D_4)Mn(CO)_3$  et  $(PC_4D_2(CH_3)_2)Mn(CO)_3$

a - préparation du complexe  $(PC_4D_4)Mn(CO)_3$ . Un premier essai d'échange des protons de ce complexe en présence d'acide trifluoroacétique deutérié concentré et en large excès ( 40 moles / mole de complexe ) n'a donné aucun résultat concluant : après six heures de réaction le complexe de départ a été intégralement récupéré ; aucun échange n'a été observé.

Mettant à profit le caractère aromatique du cycle  $PC_4H_4$ , Mathey et coll. (1) ont montré que l'on pouvait substituer, par réaction de Friedel et Craft, un atome d'hydrogène par un groupement acyle  $-RCO$  ; la substitution a lieu principalement en  $\alpha$  du phosphore. Nous avons exploité cette méthode pour échanger les protons du cycle par action de  $DCl$  en présence d' $AlCl_3$  (28). L'échange est régi par un équilibre entre l'acide  $HCl$  formé et  $DCl$ ; pour obtenir une deutériation complète, il faut donc déplacer cet équilibre par un gros excès de  $DCl$ . Les meilleurs résultats ont été obtenus dans les conditions suivantes :

L'acide chlorhydrique  $DCl$  formé par addition goutte à goutte de 0,1 mole de  $D_2O$  (99,8%) à 0,1 mole de chlorure de benzoyle  $C_6H_5COCl$  à  $130^\circ C$  (29) est entraîné par un courant d'azote gazeux au travers de deux pièges refroidis à  $-20^\circ C$  et  $-60^\circ C$  et vient barbotter dans une solution de 500 mg de phosphacymantrène ( $2 \cdot 10^{-3}$  mole) dans  $20\text{ cm}^3$  de dichlorométhane, maintenue sous agitation à  $+40^\circ C$  en présence de 50 mg de chlorure d'aluminium,  $AlCl_3$ . L'azote gazeux s'échappe à travers un réfrigérant refroidi à  $-60^\circ C$  et une garde de chlorure de calcium. Ce montage est représenté sur la figure 30.

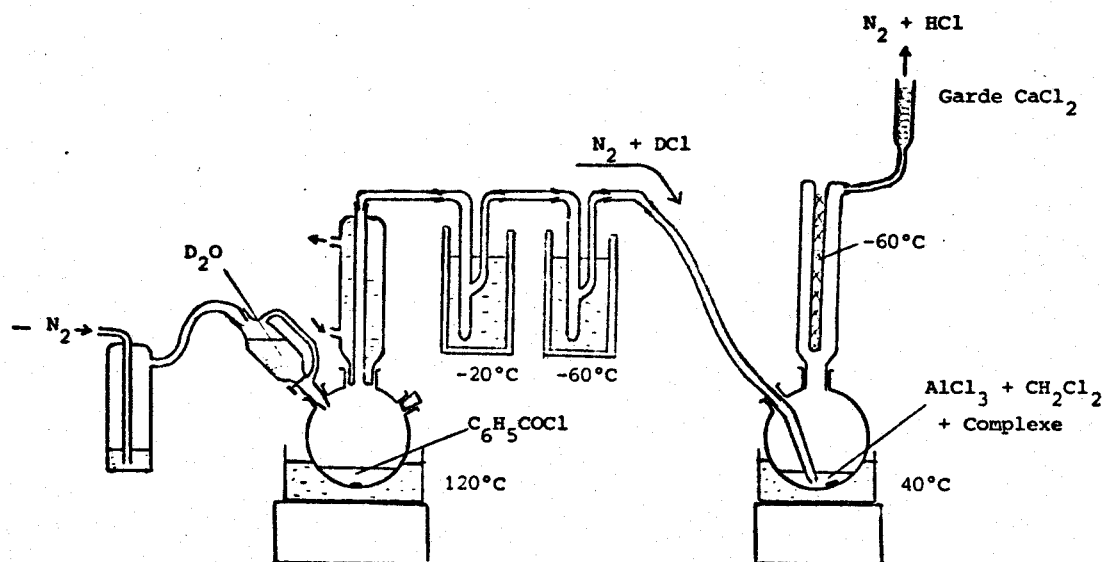


Figure 30 - Schéma du montage utilisé pour la deutériation des complexes  $(PC_4H_4)Mn(CO)_3$  et  $[PC_4H_2(CH_3)_2]Mn(CO)_3$

Après cinq heures d'addition sous agitation, la solution devenue rouge est neutralisée par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 10% jusqu'à pH neutre. La phase aqueuse est séparée par décantation puis lavée par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le solvant est évaporé sous vide primaire statique et recueilli dans un piège refroidi à  $-15^\circ\text{C}$ . Le résidu solide conduit, par sublimation, à 380 mg de complexe jaune pâle (rendement 75%).

b - caractérisation du complexe ( $\text{PC}_4\text{D}_4$ ). Le spectre infrarouge du composé obtenu montre que les bandes attribuées aux vibrations  $\nu_{\text{CH}}$ , entre 3050 et  $3100\text{ cm}^{-1}$ , ont pratiquement disparu; de plus il présente vers  $2300\text{ cm}^{-1}$  un massif caractéristique des modes  $\nu_{\text{CD}}$ .

La composition précise de ce composé a été déterminée par spectrométrie de masse à faible ionisation (10eV) (Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de l'université Pierre et Marie Curie) et par résonance magnétique nucléaire du proton (L.A.S.I.R.). La mesure des intensités relatives des pics moléculaires relatifs aux différents dérivés isotopiques, sur le spectre de masse (figure 31) conduit aux distributions suivantes : ( $\text{PC}_4\text{D}_4$ ) 50% . ( $\text{PC}_4\text{HD}_3$ ) 31% . ( $\text{PC}_4\text{H}_2\text{D}_2$ ) 16% . ( $\text{PC}_4\text{H}_3\text{D}$ ) 2% . ( $\text{PC}_4\text{H}_4$ ) 1%. Le taux de deutériation total s'élève à 82%

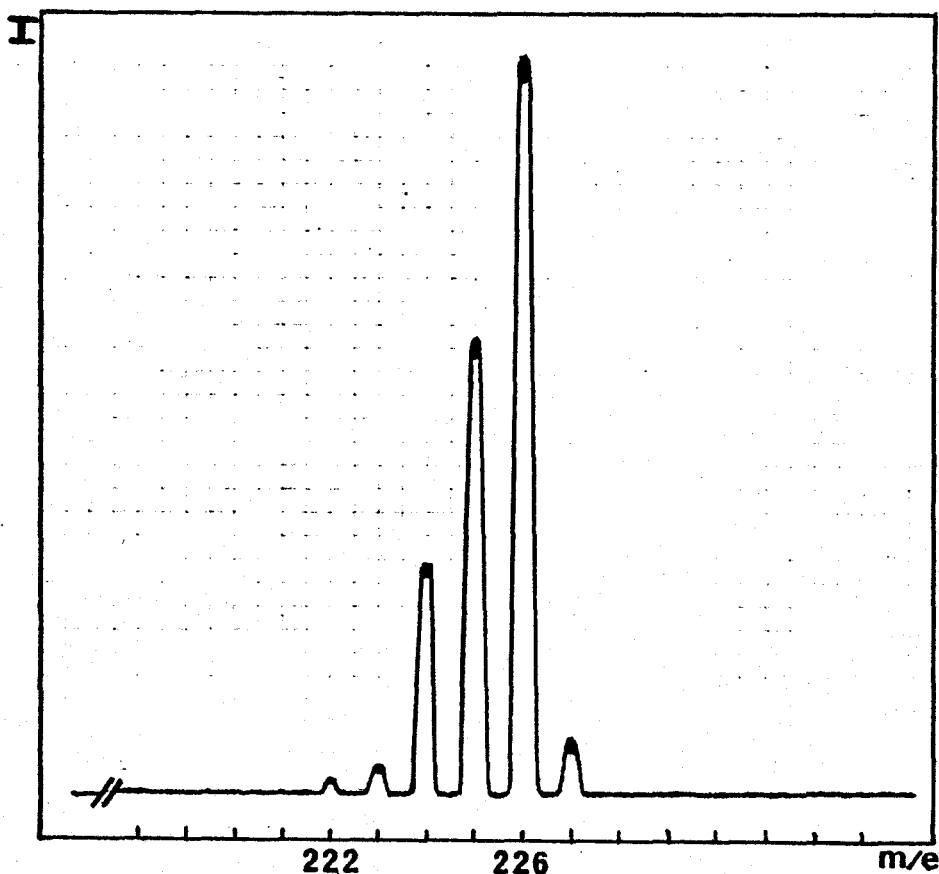


Figure 31 - Spectre de masse (10 eV) du phosphacymantrène deutérié dans la région spectrale du pic moléculaire de ce complexe.

Par ailleurs le spectre RMN du proton de ce composé (figure 28) présente un doublet élargi centré à 5,50 ppm ; les deux composantes sont séparées de 5 Hz environ. Le déplacement chimique de ce signal et l'absence du couplage important  $J(H_{\alpha}-P)$  montrent que les protons résiduels sont situés en  $\beta$  du phosphore ; tous les protons  $\alpha$  ont donc été échangés. Ceci complète les résultats obtenus par spectrométrie de masse : les dérivés  $(PC_4HD_3)$  et  $(PC_4H_2D_2)$  sont deutériés en  $\alpha$  du phosphore et on peut caractériser les structures des cinq dérivés constituant principalement le mélange obtenu (figure 32).

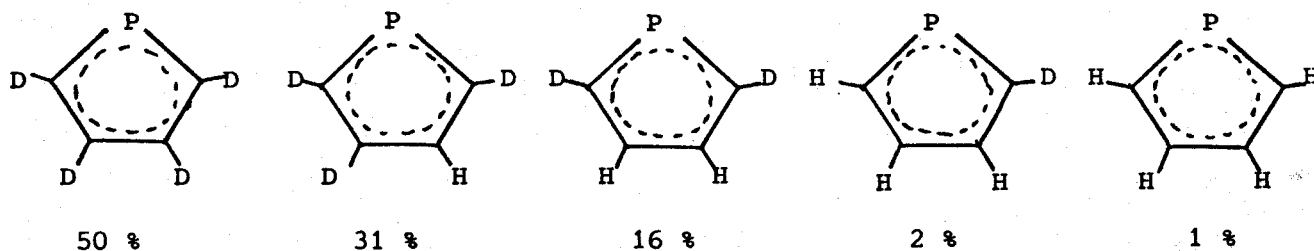


Figure 32 - répartition et structure des dérivés obtenus par deutériation du phosphacyclopentadiène.

$\alpha$  - préparation du complexe  $(PC_4D_2(CH_3)_2)Mn(CO)_3$ . La préparation du diméthylphosphacyclopentadiène deutérié a été effectuée selon la même méthode que celle utilisée pour le phosphacyclopentadiène. La pureté de ce composé a été vérifiée par spectrométrie de masse : le taux de deutériation total s'élève à 95%, le pourcentage de dérivé  $d_2$  étant égal à 90%. L'échange presque total des protons situés en  $\alpha$  du phosphore confirme leur grande réactivité chimique.

## II - TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

---

### I-1 - Infrarouge.

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés sur les spectromètres Perkin-Elmer PE 225 ( $4000\text{ cm}^{-1}$ - $200\text{ cm}^{-1}$ ) et PE 180 ( $4000\text{ cm}^{-1}$ - $180\text{ cm}^{-1}$ ), en utilisant des faces de iodure de césium, CsI. Les enregistrements des spectres des composés solides à 100 K s'effectuent à l'aide d'une cellule à froid classique refroidie par de l'azote liquide. L'incertitude sur les fréquences est de  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$  pour les bandes fines.

Le phosphacyclopentadiène et le diméthylphosphacyclopentadiène se liquéfient à température ordinaire sous le faisceau infrarouge (la source n'étant pas refroidie, la température de la chambre du spectromètre varie de 40 à 50°C) ;

on enregistre dans ces conditions les spectres du liquide pur. Puis, par refroidissement à 300 K par un mélange d'acétone et de carboglace dans une cellule à froid, on obtient ces complexes à l'état solide. La cristallisation directe des complexes liquides entre deux faces de CsI permet d'obtenir des films solides très homogènes.

Aucun spectre n'a été effectué dans le lointain infrarouge car cette technique nécessite trop de produit.

### II-2 - Raman.

Les spectres Raman sont enregistrés sur un triple monochromateur Coderg T800 muni d'un laser à krypton ionisé Spectra Physics modèle 164, en utilisant la raie excitatrice  $\lambda = 6471 \text{ \AA}$ , ou d'un laser à argon ionisé en employant la raie  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ . Les mesures des facteurs de dépolarisation ont été effectuées à l'aide d'un filtre polarisant situé devant la fente d'entrée, puis corrigées pour tenir compte de la courbe de réponse du spectromètre.

Les échantillons ont été étudiés sous forme de poudre polycristalline en tubes scellés sous vide. Les spectres à basse température ont été enregistrés en utilisant un cryostat cryoduc Coderg refroidi à 80 K par de l'azote liquide et à l'aide d'un cryostat Meric refroidi à 10 K par vaporisation d'hélium liquide. De nombreux spectres ont été enregistrés sur la gamme de température 400-10 K ; en particulier, dans le cas du phosphacymantrène, des mesures ont été effectuées à des intervalles de cinq degrés au voisinage de la température de la transition de phase (110 K). Elles ont été répétées plusieurs fois, réversiblement, avec une excellente reproductibilité. Les spectres de ces composés à l'état liquide ont été effectués grâce à un corps chauffant muni d'un thermocouple Constantan-cuivre.

Les complexes étudiés s'échauffent sous le faisceau laser et se dégradent assez rapidement à température ambiante ; cette destruction a été évitée en utilisant des puissances excitatrices inférieures à 30 mW ou à l'aide de la technique du tube tournant (1500 tours/min.).

### II-3 - Diffraction des rayons X.

\* Les clichés de Weissenberg d'un monocristal de phosphacymantrène ont été obtenus à température ordinaire à l'aide d'un goniomètre Enraf Nonius en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) fourni par un générateur CGR Thêta 60M (L.A.S.I.R.).

\* Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre prototype mis au point par Weigel et coll. (30)



au laboratoire de Chimie Physique du Solide de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. La précision relative sur la mesure des angles de Bragg est de  $\pm 3.10^{-3} \circ \theta$ . Le générateur de rayons X utilisé est équipé d'une anode tournante en cuivre (Rigaku), sa puissance nominale est de 12 kW. L'échantillon est placé sous argon dans le capot d'un cryostat à température variable (4-300 K) fixé sur une table à rouleaux à avance micrométrique. L'ensemble est monté sur la platine du goniomètre. Le gradient de température thermique dans le volume de poudre diffractant les rayons X est inférieur à 1°K.

Une vingtaine de diagrammes ont été enregistrés entre 78 et 295 K. Les pics de diffraction obtenus sont situés entre 7 et 17 °  $\theta$  (avec la raie  $K\alpha$  du cobalt) ; au delà de 17° les pics ne sont pas exploitables car leur intensité est trop faible. La variation de l'élargissement des pics avec  $\theta$  est due principalement au doublet  $K\alpha_1 - K\alpha_2$  non résolu.

Enfin les valeurs lues des angles  $\theta$  ont été corrigées à l'aide d'une fonction d'erreur (31) tenant compte des aberrations instrumentales.

#### II-4 - Autres techniques.

Les spectres d'absorption ultraviolette et visible sont enregistrés sur un appareil Cary 17 entre 800 et 250 nm, à l'aide de cuves en quartz. Le solvant utilisé est le dichloro méthane (Prolabo, pour spectroscopie).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton sont réalisés sur un spectromètre Varian HA 100. Les échantillons en solution dans  $CCl_4$  sont introduits dans un tube RMN à référence interne sous atmosphère d'argon.

Les spectres de masse sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe Hitachi RMU 6 E à 70 eV et 10 eV (Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de l'université P. et M. Curie).

## A N N E X E 2

### METHODE DE CALCUL D'UN CHAMP DE FORCES DE VALENCE

Une molécule peut être considérée comme un système de  $N$  masses soumises à un potentiel et vibrant autour de leur position d'équilibre. Du point de vue physique, il est intéressant de connaître les constantes de force associées aux élongations et déformations de liaisons. Le problème consiste à déterminer ces constantes de force connaissant les fréquences des modes normaux de vibration moléculaire, mesurés par spectroscopie.

On exprime les énergies cinétique et potentielle dans un même système de coordonnées et on applique l'équation du mouvement de Lagrange(31). Tous les choix de coordonnées décrivant le système sont utilisables, mais pour la raison donnée plus haut on adopte les coordonnées internes, variations des longueurs de liaisons et des angles.

A chaque fréquence  $\nu_k$  observée en infrarouge ou en Raman correspond une vibration moléculaire, ou mode normal de

vibration  $k$ , au cours duquel tous les atomes vibrent en phase.

On lui associe une coordonnée normale  $Q_k$  qui décrit les amplitudes de mouvement de chaque atome lors de la vibration  $k$ .

Le calcul permet :

- d'une part d'établir pour chaque mode normal la répartition de l'énergie potentielle sur les diverses coordonnées internes, c'est-à-dire déterminer quels sont les mouvements de valence et de déformation principalement mis en jeu dans la vibration normale, avec leurs poids respectifs ;

- d'autre part d'évaluer la constante de force propre à chaque coordonnée interne.

## I - EQUATION DU MOUVEMENT

### 1. Energie potentielle

Pour une molécule de  $N$  atomes, définie par  $3N$  coordonnées cartésiennes  $(x_i, x_j \dots)$  l'énergie potentielle  $V$  peut se développer en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre :

$$V(x_i, x_j \dots) = V_0 + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j \dots$$

$V_0$  est l'énergie potentielle de la molécule à l'équilibre, que l'on pose en générale égale à 0 ; à l'équilibre,  $V$  est minimum :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 = 0.$$

Si on considère des mouvements de faible amplitude autour de la position d'équilibre, les calculs peuvent être effectués en

faisant l'approximation harmonique :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j$$

Par définition,  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0$  est la constante de force  $f_{ij}$  associée aux coordonnées  $x_i$  et  $x_j$ .

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

soit, en écriture matricielle

$$2V = \underline{X}' \underline{F} \underline{X} \quad (2)$$

$\underline{X}$  est une matrice colonne dont les termes sont les déplacements cartésiens des atomes,  $\underline{X}'$  est la transposée de  $\underline{X}$ ,  $\underline{F}$  est la matrice symétrique des éléments  $f_{ij}$ .

## 2. Energie cinétique

Dans le même système de coordonnées l'énergie cinétique  $T$  peut s'écrire sous forme quadratique :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} m_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j \quad (3)$$

soit, sous forme matricielle :

$$2T = \underline{\dot{X}}' \underline{M} \underline{\dot{X}} \quad (4)$$

$\underline{\dot{X}}$  et  $\underline{\dot{X}}'$  sont respectivement les matrices dérivées de  $\underline{X}$  et  $\underline{X}'$ ,  $\underline{M}$  est une matrice carrée symétrique dont les éléments  $m_{ij}$  sont des fonctions des masses atomiques et de la géométrie de la molécule.

3. Equation du mouvement de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{T}{\dot{x}_i} + \frac{dV}{dx_i} = 0$$

Par application du Lagrangien aux égalités (1) et (3) on obtient un système de 3N équations différentielles linéaires du 2ème ordre ( $i = 1, 2 \dots 3N$ ) :

$$\sum_j m_{ij} \ddot{x}_i + \sum_j f_{ij} x_i = 0 \quad (5)$$

Ses solutions sont de la forme :

$$x_i = x_{0i} \cos (\lambda^{1/2} t + \phi) \quad (6)$$

$x_{0i}$  est l'amplitude maximum du mouvement,  $\lambda$  un paramètre lié à la fréquence  $\nu$  par la relation

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \quad (7)$$

En dérivant l'expression (6) et en reportant dans l'équation (5), on obtient le système de 3N équations homogènes suivant :

$$\sum_j (f_{ij} - m_{ij}\lambda) x_{0i} = 0$$

soit, en notation matricielle :

$$\underline{F} - \lambda \underline{M} \underline{X}_0 = 0$$

ou encore :  $\underline{M}^{-1} \underline{F} - \lambda \underline{E} \underline{X}_0 = 0$

Le système n'a de solution différente de zéro que si son déterminant est nul.

$$\underline{M}^{-1} \underline{F} - \lambda \underline{E} = 0$$

$\underline{X}_0$  est la matrice colonne des vecteurs propres de  $\underline{M}^{-1} \underline{F}$ . Les racines  $\lambda$  de ce déterminant sont les valeurs propres.

$$\underline{M}^{-1} \underline{F} \underline{X}_0 = \underline{X}_0 \underline{\Lambda} \quad (8)$$

$\underline{\Lambda}$  est une matrice colonne dont les termes sont les racines  $\lambda$ . Pour chaque valeur de  $\lambda$  on aura un vecteur colonne  $\underline{X}_0$  qui donnera l'amplitude du mouvement de toutes les coordonnées cartésiennes. Mais on a vu qu'un meilleur système était celui des coordonnées internes. C'est aussi celui qui permet la plus simple interprétation des spectres de vibration ; en effet, bien que chaque mode normal mette en jeu le déplacement de tous les atomes, une seule coordonnée interne est souvent principalement impliquée dans la vibration.

#### 4. Coordonnées normales

Dans l'hypothèse harmonique les  $3N-6$  modes normaux de vibration sont orthogonaux, ce qui permet de leur associer un système de coordonnées normales  $Q_k$ .

Les énergies cinétique et potentielle s'écrivent alors :

$$2T = \dot{\underline{Q}}' \underline{E} \dot{\underline{Q}} \quad (9)$$

$$2V = \underline{Q}' \underline{\Lambda}^* \underline{Q} \quad (10)$$

Chaque coordonnée normale peut s'écrire comme une combinaison linéaire des coordonnées cartésiennes  $x_i$ , et inversement :

$$x_i = \sum_k l_{ik} Q_k$$

$l_{ik}$  est une constante ; en notation matricielle :

$$\underline{X} = \underline{L} \underline{Q} \quad (11)$$

$\underline{X}$  est la matrice colonne des coordonnées cartésiennes ;  $\underline{Q}$  celle des coordonnées normales ;  $\underline{L}$  est la matrice carrée de passage entre  $\underline{Q}$  et  $\underline{X}$ . Wilson (32) a montré que la  $k^{\text{ième}}$  colonne de  $\underline{L}$  représente les amplitudes des  $x_i$  au cours de la vibration  $k$ .

En reportant l'expression (11) dans les équations (2) et (4), on obtient :

$$2T = \dot{\underline{Q}}' \underline{L}' \underline{M} \underline{L} \dot{\underline{Q}}$$

$$2V = \underline{Q}' \underline{L}' \underline{F} \underline{L} \underline{Q}$$

soit, par comparaison avec (9) et (10) :

$$\underline{L}' \underline{M} \underline{L} = \underline{E} \quad (12)$$

$$\underline{L}' \underline{F} \underline{L} = \underline{\Lambda}^* \quad (13)$$

Ces deux relations conduisent à :

$$\underline{M}^{-1} = \underline{L} \underline{L}' \quad (14)$$

$$\underline{\Lambda}^* = \underline{\Lambda} \quad (15)$$

Dans ces conditions :

$$\underline{L}' = \underline{L}^{-1} \underline{M}^{-1}$$

En substituant dans l'équation (13) et en prémultipliant par  $\underline{L}$ , on obtient :

$$\underline{M}^{-1} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda} \quad (16)$$

Par comparaison avec l'équation (8) il vient :

$$\underline{L} = \underline{X}_0 \quad (17)$$

Le même résultat aurait été obtenu en exprimant les coordonnées normales  $\underline{Q}$  en fonction des coordonnées internes  $\underline{R}$ .

Ainsi, quel que soit le système de coordonnées utilisé, les vecteurs propres de la matrice produit  $\underline{M}^{-1} \underline{F}$  donnent la transformation  $\underline{L}$  entre ces coordonnées et les coordonnées normales ; les valeurs propres donnent les fréquences  $\lambda$  des modes normaux de vibration. En effet quelque soit le système dans lequel il est effectué, le champ de forces doit conduire aux mêmes valeurs des fréquences.

##### 5. Equation du mouvement en coordonnées internes

Les coordonnées internes  $r_j$  se déduisent des coordonnées cartésiennes par une relation linéaire :

$$r_j = \sum_i b_i x_i$$



soit, en notation matricielle :

$$\underline{R} = \underline{B} \underline{X}$$

$\underline{B}$  est la matrice de transformation entre  $\underline{X}$  et  $\underline{R}$ . Il y a souvent moins de coordonnées internes que cartésiennes. Les matrices  $\underline{X}$  et  $\underline{R}$  sont donc de dimensions différentes,  $\underline{B}$  est une matrice rectangle.

Soit la matrice  $\underline{C}$  telle que :

$$\underline{B} \underline{C} = \underline{E}$$

$$\underline{X} = \underline{C} \underline{R}$$

Les équations (2) et (4) des énergies cinétique et potentielle deviennent :

$$2T = \dot{\underline{X}}' \underline{C}' \underline{M} \underline{C} \dot{\underline{X}}$$

$$2V = \underline{X}' \underline{C}' \underline{F} \underline{C} \underline{X}$$

$$\text{on pose } \underline{G}_r^{-1} = \underline{C}' \underline{M} \underline{C} \quad (18)$$

$$\underline{F}_r = \underline{C}' \underline{F} \underline{C} \quad (19)$$

$$\text{soit } \underline{G}_r = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}' \quad (20)$$

L'équation du mouvement devient alors :

$$\underline{G}_r \underline{F}_r \underline{L}_r = \underline{L}_r \underline{\Lambda} \quad (21)$$

$\underline{F}_r$  et  $\underline{G}_r$  sont des matrices symétriques ; les termes de  $\underline{F}_r$  sont les constantes de force liées aux coordonnées internes, ceux de  $\underline{G}_r$  sont des fonctions dépendant des masses atomiques et

de la géométrie moléculaire. Les vecteurs propres  $\underline{L}_r$  de  $\underline{G}_r \underline{F}_r$  représentent les relations entre les coordonnées internes et les coordonnées normales :

$$\underline{R} = \underline{L}_r \underline{Q}$$

### 6. Equation du mouvement en coordonnées de symétrie

Les coordonnées de symétrie  $s_i$  sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes  $r_i$  :

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$$

La matrice de passage  $\underline{U}$  est orthogonale.

Lorsque la molécule possède des éléments de symétrie, ce système de coordonnées traduit mieux l'information spectrale et se rapproche davantage du système de coordonnées normales, ce qui simplifie les calculs.

Les énergies cinétique et potentielle s'écrivent alors :

$$2T = \underline{\dot{S}}' \underline{U} \underline{G}_r^{-1} \underline{U}' \underline{\dot{S}}$$

$$2V = \underline{S}' \underline{U} \underline{F}_r \underline{U}' \underline{S}$$

en posant  $\underline{G}_s = \underline{U} \underline{G}_r^{-1} \underline{U}'$  (22)

$$\underline{F}_s = \underline{U} \underline{F}_r \underline{U}'$$
 (23)

les équations énergétiques deviennent :

$$2T = \underline{\dot{S}}' \underline{G}_s^{-1} \underline{\dot{S}}$$

$$2V = \underline{S}' \underline{F}_s \underline{S}$$

Dans ce système l'équation du mouvement a pour expression :

$$\underline{G}_s \underline{F}_s \underline{L}_s = \underline{L}_s \underline{\Lambda} \quad (24)$$

Les vecteurs propres  $\underline{L}_s$  de la matrice produit  $\underline{G}_s \underline{F}_s$  donnent les relations entre les coordonnées de symétrie et les coordonnées normales :

$$\underline{S} = \underline{L}_s \underline{Q}$$

## II - METHODE DE CALCUL DU CHAMP DE FORCES

Le champ de forces d'une molécule de N atomes est constitué de  $(3N-6)(3N-5)/2$  constantes de force et l'on ne connaît dans le meilleur cas que  $3N-6$  fréquences de vibration. Le nombre des inconnues est en général largement supérieur à celui des données ; on pourra donc très rarement calculer la totalité du champ de forces. Afin de préciser celui-ci le plus possible on aura intérêt à utiliser les résultats spectroscopiques concernant le plus grand nombre de molécules isotopiques ; on considère en effet que la matrice  $\underline{F}$  est commune à tous ces dérivés.

La résolution de l'équation de Lagrange permet de calculer les fréquences et les vecteurs propres de la matrice  $\underline{G}_s \underline{F}_s$  c'est donc la démarche inverse de celle du chimiste qui désire déterminer les constantes de force à partir des fréquences. On est donc conduit à

évaluer une première matrice  $\underline{F}$  à partir des résultats de la littérature et à la modifier par approches successives afin d'obtenir simultanément des fréquences et des répartitions d'énergie potentielle en accord avec les résultats spectroscopiques. Quand le champ de forces rend assez bien compte des valeurs expérimentales, on effectue un raffinement basé sur une méthode itérative des moindres carrés.

### 1. Calcul des fréquences et des vecteurs propres

Les valeurs propres  $\underline{\Lambda}$  et vecteurs propres  $\underline{L}$  de la matrice  $\underline{G F}$  satisfont l'équation  $\underline{G F L} = \underline{L \Lambda}$  (25)

On ne peut diagonaliser directement la matrice  $\underline{G F}$  qui n'est pas symétrique. Par contre  $\underline{G}$  est réelle et symétrique. Dans ces conditions on peut calculer  $\underline{\Lambda}_G$  et  $\underline{L}_G$ , valeurs propres et vecteurs propres de  $\underline{G}$  :

$$\underline{G} \underline{L}_G = \underline{L}_G \underline{\Lambda}_G \quad (26)$$

$\underline{L}_G$  est une matrice orthogonale de sorte que sa transposée  $\underline{L}'_G$  est égale à son inverse  $\underline{L}_G^{-1}$ . L'équation (26) s'écrit alors :

$$\underline{G} = \underline{L}_G \underline{\Lambda}_G \underline{L}'_G \quad (27)$$

On peut calculer les matrices normalisées  $\underline{L}_G^N$  et  $\underline{L}_G^{N'}$

$$\underline{L}_G^N = \underline{L}_G \underline{\Lambda}_G^{1/2}$$

$$\underline{L}_G = \underline{L}_G^N \underline{\Lambda}_G^{-1/2}$$

$$\underline{L}'_G = \underline{L}_G^{N'} \underline{\Lambda}_G^{-1/2}$$

L'équation (27) devient :

$$\underline{G} = \underline{L}_G^N \underline{\Lambda}_G^{-1/2} \underline{\Lambda}_G^{-1/2} \underline{\Lambda}_G \underline{L}_G^{N'}$$

$$\underline{G} = \underline{L}_G^N \underline{L}_G^{N'} \quad (28)$$

posons  $\underline{F}_C = \underline{L}_G^{N'} \underline{F} \underline{L}_G^N$  (29)

Les valeurs propres  $\underline{\Lambda}_C$  et vecteurs propres  $\underline{L}_C$  de la matrice  $\underline{F}_C$  satisfont l'équation :

$$\underline{F}_C \underline{L}_C = \underline{L}_C \underline{\Lambda}_C$$

soit, en substituant (29) dans cette expression :

$$\underline{L}_G^{N'} \underline{F} \underline{L}_G^N \underline{L}_C = \underline{L}_C \underline{\Lambda}_C$$

En prémultipliant par  $\underline{L}_G^N$  et en comparant avec l'équation (28) il vient :

$$\underline{G} \underline{F} \underline{L}_G^N \underline{L}_C = \underline{L}_G^N \underline{L}_C \underline{\Lambda}_C \quad (30)$$

Les équations (30) et (25) sont identiques si on pose :

$$\underline{L} = \underline{L}_G^N \underline{L}_C \quad (31)$$

$$\underline{\Lambda} = \underline{\Lambda}_C \quad (32)$$

$\underline{L}_G^N$  est connue.  $\underline{L}_C$  et  $\underline{\Lambda}_C$  sont obtenues par diagonalisation de  $\underline{F}_C$ . On en tire les valeurs propres  $\underline{\Lambda}$  et les vecteurs propres  $\underline{L}$  cherchés. Les fréquences se déduisent de  $\underline{\Lambda}$  en appliquant la relation (7) :

$$\lambda = 4 \pi^2 c^2 v^2$$

## 2. Calcul des répartitions d'énergie potentielle

Reprenons l'expression (13)

$$\underline{L}' \underline{F} \underline{L} = \underline{\Lambda}$$

Pour une fréquence  $\lambda_k$  il vient :

$$\begin{aligned} \lambda_k &= \sum_{i,j} l_{ik} l_{jk} f_{ij} \\ &= \sum_i l_{ik}^2 f_{ii} + \sum_{i,j} l_{ik} l_{jk} f_{ij} \\ &= \sum_i l_{ik}^2 f_{ii} + \sum_{i>j} l_{ik} l_{jk} f_{ij} \end{aligned}$$

Si on cherche à résoudre le problème en coordonnées internes, les facteurs  $l_{ik}$  et  $l_{jk}$  sont les termes de la k<sup>ième</sup> colonne de la matrice  $\underline{L}_r$ . Les indices i sont relatifs aux coordonnées internes  $r_i$ .

L'expression du potentiel est donnée par :

$$2V = \underline{\Lambda} \underline{Q}^2$$

soit, pour une fréquence  $\lambda_k$  donnée :

$$\begin{aligned} 2V_k &= \lambda_k Q_k^2 \\ &= \sum_i l_{ik}^2 f_{ii} + \sum_{i,j} l_{ik} l_{jk} f_{ij} Q_k^2 \quad (33) \end{aligned}$$

On pose pour chaque vibration k

$$2V_k = \lambda_k$$

Le champ de force introduit sera en bon accord avec les fréquences  $\lambda_k$  observées si

$$\sum_i \frac{l_{ik}^2 f_{ii}}{\lambda_k} + \sum_{i,j} \frac{l_{ik} l_{jk}}{\lambda_k} f_{ij} = 1 \quad (34)$$

Les termes  $f_{ii}$  sont les constantes de force principales ; les termes  $f_{ij}$  sont les constantes d'interaction.

Pour le mode normal k l'énergie potentielle localisée sur la coordonnée i sera donnée par les termes suivants, notés DEP :

$$\frac{l_{ik}^2 f_{ii}}{\lambda_k}, \quad \frac{l_{ik} l_{jk} f_{ij}}{\lambda_k}$$

En fait la matrice  $\underline{F}$  des constantes de force n'est par rentrée sous forme d'une matrice, car plusieurs éléments  $f_{ij}$  sont, soit identiques, soit corrélés ; on écrit donc :

$$\underline{F} = \underline{Z} \underline{f}$$

$\underline{Z}$  est une matrice carrée mais  $\underline{f}$  n'est pas un vecteur.

$$f_{ii} = Z_{ii} f$$

La distribution d'énergie potentielle DEP est donnée par le calcul des termes

$$\frac{l_{ik}^2 Z_{ii} f_n}{\lambda_k}, \quad \frac{2l_{ik} l_{jk} Z_{ij} f_m}{\lambda_k}$$

Les facteurs  $l_{ik}^2 z_{ii}$  et  $2l_{ik} l_{jk} z_{ij}$ , notés JZ, sont en 1<sup>ère</sup> approximation les dérivées  $\frac{d\lambda_k}{df_n}$  et  $\frac{d\lambda_k}{df_m}$ ; ils donnent les ordres de grandeur des variations des  $\lambda_k$  calculés lorsqu'on modifie les constantes de force d'une unité. Ils permettent d'évaluer les modifications à apporter au champ de forces entre deux calculs et au cours des raffinements.

### 3. Méthode de raffinement

Cette méthode n'intervient qu'à partir du moment où le champ de force  $\underline{f}^1$ , amélioré par approches successives, conduit à des fréquences  $\lambda_k^1$  calculées peu éloignées des fréquences  $\lambda_k^0$  observées.

On traduit alors le degré d'exactitude des constantes de forces  $\underline{f}^1$  à l'aide de l'expression somme des écarts au carré entre les fréquences calculées et expérimentales :

$$\Gamma^1 = \sum_k w_k (\lambda_k^1 - \lambda_k^0)^2 \quad (35)$$

$w_k$  représente le poids de la fréquence  $k$ , c'est-à-dire le rapport  $\frac{1}{\lambda_k}$ . Si on applique une perturbation  $\underline{\Delta f}^1$  on obtient une nouvelle série de constantes de force  $\underline{f}^2$  :

$$\underline{f}^2 = \underline{f}^1 + \underline{\Delta f}^1$$

L'équation (35) devient :

$$\begin{aligned} \Gamma^2 &= \sum_k w_k (\lambda_k^2 - \lambda_k^0)^2 \\ &= \sum_k w_k (\lambda_k^1 - \lambda_k^0)^2 + 2w_k (\lambda_k^1 - \lambda_k^0) \Delta \lambda_k^1 + w_k (\Delta \lambda_k^1)^2 \end{aligned}$$



soit, en notation matricielle :

$$\Gamma^2 = \underline{\lambda^1 - \lambda^0} \cdot \underline{w} \underline{\lambda^1 - \lambda^0} + 2 \underline{\lambda^1 - \lambda^0} \cdot \underline{w} \underline{\Delta\lambda^1} + \underline{\Delta\lambda^1} \cdot \underline{w} \underline{\Delta\lambda^1} \quad (36)$$

Il faut donc chercher la perturbation  $\underline{\Delta f^1}$  qui minimise la quantité  $\Gamma^2$ , c'est-à-dire résoudre l'équation

$$\frac{\partial \Gamma^2}{\partial f^1} = 0$$

Chaque fréquence  $\lambda_k^1$  calculée peut s'écrire :

$$\lambda_k^1 = \sum_i (JZ)_i^1 f_i^1$$

L'indice  $i$  se rapporte aux constantes de forces du champ  $f_i^1$ . La variation de la fréquence pour une perturbation  $\underline{\Delta f^1}$  du champ de force peut s'évaluer en effectuant un développement en série de Taylor :

$$\lambda_k^2 = \lambda_k^1 + \sum_i \left( \frac{\partial \lambda_k}{\partial f_i^1} \right) \Delta f_i^1 + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 \lambda_k}{\partial f_i^1 \partial f_j^1} \right) \dots$$

Si les perturbations sont suffisamment faibles on peut négliger les termes contenant des dérivées secondes et ceux d'ordre supérieur, ce qui conduit à une relation linéaire :

$$\underline{\Delta\lambda^1} = \sum_i (JZ)_i^1 \underline{\Delta f_i^1}$$

soit, en notation matricielle :

$$\underline{\Delta\lambda^1} = \underline{(JZ)^1} \underline{\Delta f^1} \quad (37)$$

Nous cherchons la matrice  $\underline{\Delta f}^1$  qui minimise l'expression (36). Transposons dans cette équation la matrice  $\underline{\Delta \lambda}^1$  définie par la relation (37) :

$$\Gamma^2 = \underline{\lambda}^1 - \underline{\lambda}^0 \quad \underline{w} \quad \underline{\lambda}^1 - \underline{\lambda}^0 + 2 \underline{\lambda}^1 - \underline{\lambda}^0 \quad \underline{w} \quad (\underline{JZ})^1 \underline{\Delta f}^1 + \underline{\Delta f}^{1'} (\underline{JZ})^{1'} \quad \underline{w} \quad (\underline{JZ})^1 \underline{\Delta f}^1$$

En prenant la dérivée de  $\Gamma^2$  et en l'annulant il vient :

$$\frac{\Gamma^2}{f^1} = 2 \underline{\lambda}^1 - \underline{\lambda}^0 \quad \underline{w} \quad (\underline{JZ})^{1'} + 2 \underline{\Delta f}^{1'} (\underline{JZ})^{1'} \quad \underline{w} \quad (\underline{JZ})^1 = 0$$

soit :

$$\underline{\Delta f}^1 = (\underline{JZ})^{1'} \quad \underline{w} \quad (\underline{JZ})^1^{-1} \cdot (\underline{JZ})^{1'} \quad \underline{w} \quad (\underline{\lambda}^0 - \underline{\lambda}^1)$$

Posons :

$$\underline{S} = (\underline{JZ})^{1'} \quad \underline{w} \quad (\underline{JZ})^1$$

$$\underline{Y} = (\underline{JZ})^{1'} \quad \underline{w} \quad \underline{\lambda}^0 - \underline{\lambda}^1$$

$\underline{Y}$  est une matrice colonne de NF termes,  $\underline{S}$  est une matrice carrée de dimensions NF x NF que l'on peut par conséquent inverser. On déduit la valeur de  $\underline{\Delta f}^1$  que va raffiner le calcul :

$$\underline{\Delta f}^1 = \underline{S}^{-1} \underline{Y} \quad (38)$$

Rappelons que les termes  $(\underline{JZ})$  sont formés à partir des vecteurs propres  $\underline{L}$  de la matrice  $\underline{G F}$  initiale. Le calcul de  $\underline{\Delta f}$  n'est possible que parce que ces vecteurs propres varient moins vite que les valeurs propres  $\lambda$ .

On obtient ainsi un nouveau champ de force  $\underline{f}^2$  ; les valeurs des fréquences  $\lambda_k^2$  et des vecteurs propres  $\underline{L}_2$  sont calculées et l'on effectue le produit  $\underline{L}_1^{-1} \underline{L}_2$  qui doit être égal à la matrice unitaire E. Les fréquences  $\lambda_k^2$  sont permutées de façon à ce que cette condition soit remplie.

Le calcul se poursuit par la recherche de la matrice  $\Delta f^2$  qui minimise le terme  $\Gamma^3$  et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'écart entre les fréquences calculées et observées soit inférieur au  $\Delta\lambda$  expérimentale.

#### 4. Organigramme général du calcul

Le déroulement du calcul est séparé en quatre programmes successifs mis au point par SCHATCHNEIDER (33) : CART, GMAT, VBN et FPERT. Les différentes étapes sont résumées dans l'organigramme présenté sur la figure 33 où la fonction de chaque programme est précisée :

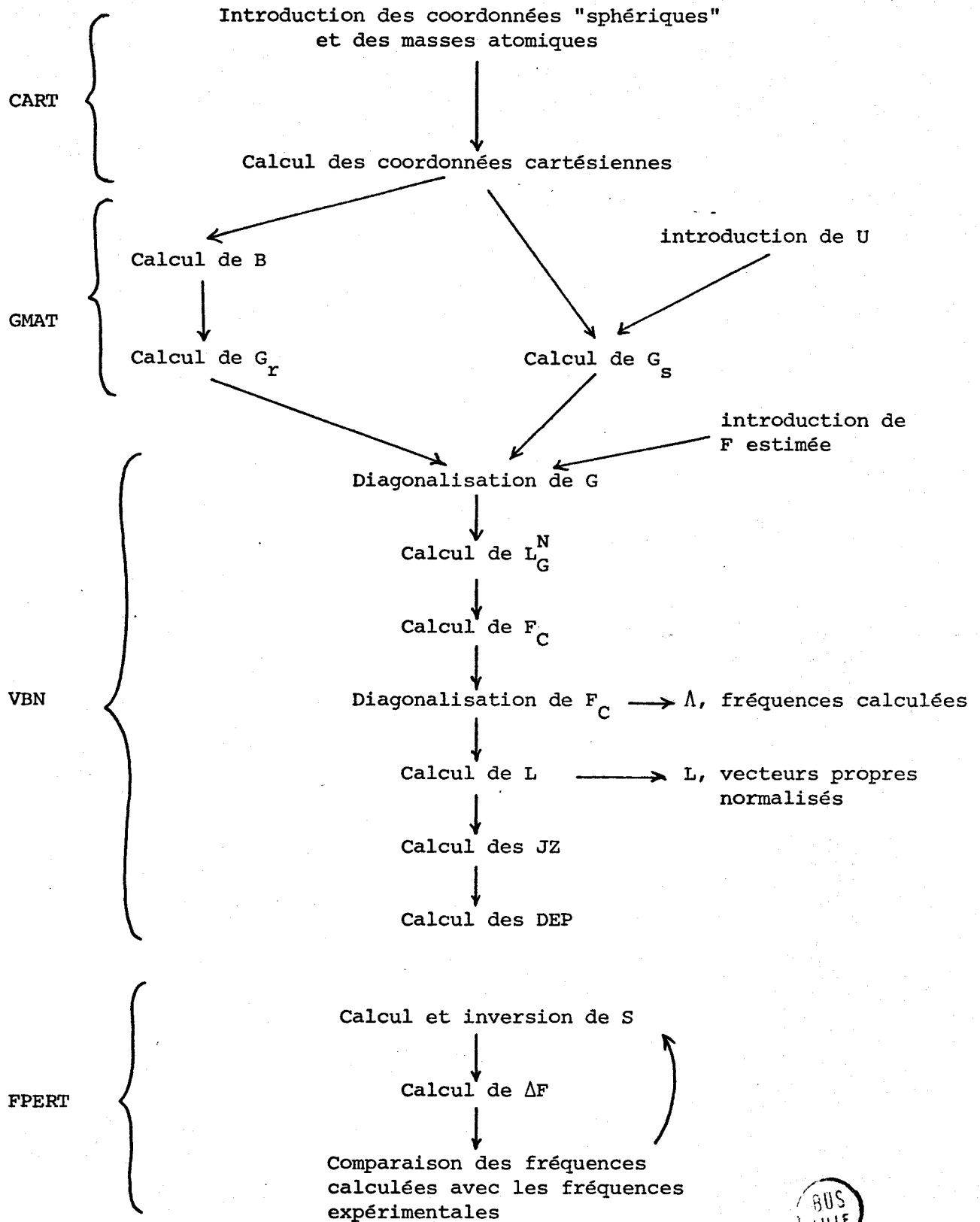


Figure 33 - organigramme général d'un calcul de champ de forces.

A N N E X E 3

VALEURS DES PARAMETRES GEOMETRIQUES ET DES RAPPORTS ISOTOPIQUES THEORIQUES

Les valeurs des moments d'inertie principaux  $I_x$ ,  $I_y$  et  $I_z$  du phosphacymantrène, du diméthylphosphacymantrène et du cymantène ainsi que celles des moments  $i_x$ ,  $i_y$  et  $i_z$  relatifs aux cycles  $PC_4H_4$ ,  $PC_4H_2(CH_3)_2$  et  $C_5H_5$  isolés ont été calculées à l'aide du programme CART (Cf.annexe 2). Ces résultats sont reproduits dans le tableau XXXV.

Les rapports isotopiques théoriques correspondant aux fréquences des librations R' et des modes de "tilting"  $\nu_{25}$  des cycles sont respectivement égaux aux rapports  $\sqrt{I_{x,y,z}(D) / I_{x,y,z}(H)}$  et  $\sqrt{i_{x,y}(D) / i_{x,y}(H)}$  (Cf. tableau 35). En revanche, on ne peut déduire le rapport isotopique associé au mode de torsion  $\nu_{28}$  du cycle par rapport au trépied directement à partir des valeurs  $i_z(D)$  et  $i_z(H)$ . En effet lorsqu'une partie de molécule se comporte comme un rotateur rigide, de moment d'inertie  $I_\alpha$ , oscillant autour de son axe de révolution, le reste de la molécule est entraînée par ce mouvement de torsion, modifiant ainsi la fréquence de celui-ci. Il faut donc introduire un facteur correctif à l'expression du moment d'inertie  $I_\alpha$  du rotateur : ceci conduit à définir un moment d'inertie réduit :

$$rI_\alpha = I_\alpha \left( 1 - I_\alpha \left( \frac{\cos^2 x}{I_x} + \frac{\cos^2 y}{I_y} + \frac{\cos^2 z}{I_z} \right) \right)$$

où les termes  $\cos x$ ,  $\cos y$  et  $\cos z$  sont les cosinus des angles que font les axes des moments d'inertie principaux  $I_x$ ,  $I_y$  et  $I_z$  de la molécule avec l'axe  $\alpha$  de révolution du rotateur. Dans le cas du phosphacymantrène, le cycle  $PC_4H_4$  peut être considéré comme un rotateur tournant autour de l'axe principal  $z$  par rapport au trépied  $Mn(CO)_3$  :  $I_\alpha = i_z$ ,  $\cos x = \cos y = 0$ ,  $\cos z = 1$ . Le moment d'inertie réduit prend alors la forme :

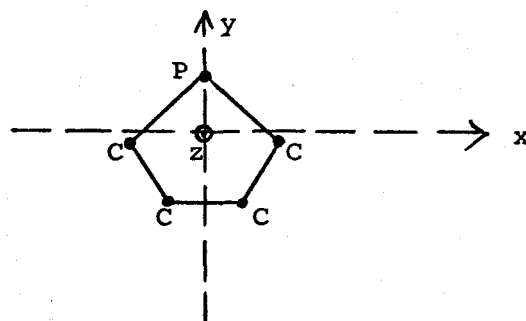
$$ri_z = i_z \left( 1 - i_z / I_z \right)$$

La fréquence du mode de torsion  $\nu_{28}$  est proportionnelle au carré de ce moment réduit ; le rapport isotopique attendu pour cette fréquence est donc égal au rapport  $\sqrt{ri_z(D)/ri_z(H)}$  (Cf. tableau 35).

	$I_x$	$I_y$	$I_z$	$i_x$	$i_y$	$i_z$	$ri_z$
(PC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )	708,4	618,2	512,1	101,1	62,2	163,3	111,2
(PC <sub>4</sub> D <sub>4</sub> )	727,0	702,1	537,8	111,2	76,2	187,3	121,4
$\sqrt{I_D/I_H}$	1,013	1,015	1,025	1,049	1,107	1,071	1,045
	$\rho(R'_x)$	$\rho(R'_y)$	$\rho(R'_z)$	$\rho(\nu_{25})$			$\rho(\nu_{28})$
(PC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )	913,9	816,0	726,0	246,6	130,6	377,2	181,4
(PC <sub>4</sub> D <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> )	919,0	828,3	738,0	248,3	141,2	389,1	183,9
$\sqrt{I_D/I_H}$	1,003	1,007	1,008	1,007	1,040	1,016	1,008
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )				57,0	57,0	114,0	
(C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> )				70,2	70,2	140,3	
$\sqrt{I_D/I_H}$				1,109	1,109	1,109	

Tableau 35 - valeurs des moments d'inertie (u.m.a. Å<sup>2</sup>) du phosphacymantrène du diméthylphosphacymantrène et du cymantène ainsi que des rapports isotopiques  $\sqrt{I_D/I_H}$  ; les natures des vibrations correspondant à ces rapports sont mentionnées en-dessous des valeurs calculées.

$I_x, I_y, I_z$  : moments d'inertie principaux de la molécule  
 $i_x, i_y, i_z$  : moments d'inertie du cycle isolé  
 $ri_z$  : moment d'inertie réduit du cycle



Les fréquences des modes de translation T' sont proportionnelles au carré de la masse moléculaire; la valeur du rapport isotopique théorique attendu pour ces fréquences est donc égale à celle du rapport  $\sqrt{M_D/M_H}$  (Cf. tableau 36).

Enfin, en première approximation, la constante de force associée au mode  $\nu_{18}$  d'élongation cycle - trépied peut s'écrire sous la forme :  $F = a\nu^2\mu$ ,

où  $a$  est une constante,  $\mu$  la masse réduite du cycle et  $\nu$  la fréquence de vibration du mode  $\nu_{18}$ . Puisque les constantes de force  $F_h$  ( $PC_4H_4$ ) et  $F_d$  ( $PC_4D_4$ ) sont identiques la valeur du rapport isotopique théorique associé à ce mode,  $\rho = \nu_H / \nu_D$ , est égale à celle du rapport  $\sqrt{\mu_D/\mu_H}$  (Cf. tableau 36).

	M	$\mu$	$\sqrt{M_D/M_H}$ $\rho(T'_{x,y,z})$	$\sqrt{\mu_D/\mu_H}$ $\rho(\nu_{18})$
$(PC_4H_4)$	222	52,0	1,009	1,015
$(PC_4D_4)$	226	53,5		
$(PC_4H_2Me_2)$	250	61,7	1,004	1,003
$(PC_4D_2Me_2)$	252	62,1		
$(C_5H_5)$	204	44,3	1,012	1,025
$(C_5D_5)$	209	46,6		

Tableau 36 - valeurs des masses, des masses réduites et des rapports isotopiques associés aux fréquences des modes  $T'$  et  $\nu_{18}$ , pour les complexes  $(PC_4H_4)$ ,  $(PC_4H_2Me_2)$ ,  $(C_5H_5)$  et leurs dérivés deutériés.

Les paramètres cristallins des cycles  $PC_4H_4$  et  $C_5H_5$  du phosphacymantrène et du cyantrène, utilisés dans les calculs des matrices  $G$  (programme CART), sont présentés sur la figure 34.

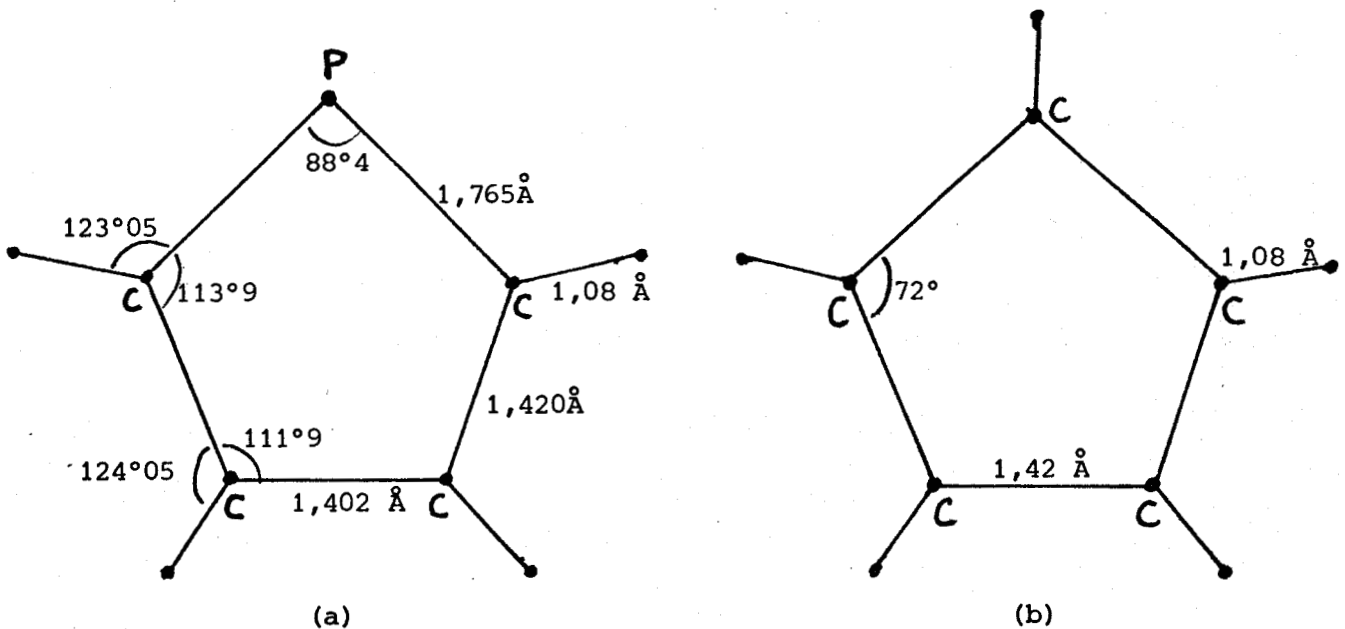


Figure 34 - paramètres cristallins des cycles  $PC_4H_4$  (a) et  $C_5H_5$  (b) complexés.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - F. MATHEY, A. MITSCHLER et R. WEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5748 (1978)
- 2 - D.J. PARKER, *J. Chem. Soc. Dalton*, 155, (1974)
- 3 - B.V. LOKSHIN, E.B. RUSACH, Y.N. SETKINA et M.I. PYSHNOGRAEVA, *J. Organometal. Chem.*, 77, 69 (1974)
- 4 - D.J. PARKER et M.H.B. STIDDARD, *J. Chem. Soc. (A)*, 480 (1970)
- 5 - G. DAVIDSON, *Organometallic Chemistry Reviews A*, Vol. 8 (Elsevier Sequoi S.A., Lausanne)
- 6 - E.W. ABEL, APAR SINGH et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1321 (1960)
- 7 - D.J. PARKER et M.H.B. STIDDARD, *J. Chem. Soc. (A)*, 1040 (1970)
- 8 - R.T. BAILEY et E.R. LIPPINCOTT, *Spectrochim. Acta*, 21, 389 (1965)
- 9 - D.M. ADAMS et A. SQUIRE, *J. Organometal. Chem.* 63, 381 (1973)
- 10 - M.T. FOREL, Thèse (Bordeaux, 1962)
- 11 - G. MONNEMACHER, Dissertation, Freiburg (1961)
- 12 - J. FAVROT et J.M. LEBAS, *J. Chim. Phys.* 2, 261 (1972)
- 13 - J. FAVROT et J.M. LEBAS, *J. Chim. Phys.* 75, 74 (1978)
- 14 - K. CHOR et G. LUCAZEAU, résultats non publiés
- 15 - H. JOBIC, J. TOMKINSON et R. RENOUPREZ, *Mol. Phys.*, 1 (1980)
- 16 - A.F. BERNDT et R.E. MARSH, *Acta Cryst.* 16, 118 (1963)
- 17 - J.F. BERAR, Thèse 3e cycle, Paris (1974)
- 18 - C. BROT, *J. Chim. Phys.* 76, 771 (1979)
- 19 - C. BROT, *Chem. Phys. Lett.* 3, 319 (1969)
- 20 - B. JANIK, J.M. JANIK et J.A. JANIK, *J. Raman Spectrosc.* 7, 297 (1978)
- 21 - P.R. ANDRADE et S.P.S. PORTO, *Solid State Comm.* 13, 1249 (1973)
- 22 - P.R. ANDRADE et S.P.S. PORTO, *Solid State Comm.* 14, 547 (1974)
- 23 - A.V. KORSHUNOV et A.F. BONDAREV, *Opt. Spectrosc.* XX, 98 (1963)
- 24 - M. TRANQUILLE, Thèse (Bordeaux, 1975)
- 25 - F. MATHEY, *J. Organometal. Chem.* 93, 377 (1975)
- 26 - F. MATHEY, *Tetrahedron Letters*, 46, 4155 (1976)
- 27 - H.P. FRITZ et L. SCHAFFER, *Chem. Ber.* 97, 1829 (1964)
- 28 - A. KLIT et LANGSETH, *Z. Phys. Chem.* 176, 65 (1936)
- 29 - W.A. BENJAMIN, *Inorganic Isotopic Syntheses*, R.H. Herber, New-York (1962)
- 30 - D. WEIGEL, G. CALVARIN et J.F. MIRSKI, 3e colloque sur les méthodes analytiques par rayonnements X, (Nice, 1974)
- 31 - A.J.C. WILSON, *Théorie Mathématique de la Diffractométrie des Poudres aux Rayons X*, Eindhoven : Centrex (1964)



- 32 - E.B. WILSON, J.C. DELCIUS et P.C. CROSS, Molecular Vibrations.  
McGraw Hill, (New-York, 1955)
- 33 - J.H. SCHACHTSCHNEIDER, Tech. rep. N. 231-64, Shell Development Compagny,  
Emeryville, California (1966)
- 34 - M.F. BAILEY et L.F. DAHL, Inorg. Chem. 4, 1306 (1965)
- 35 - G. CALVARIN, J.F. BERAR, D. WEIGEL, C. AZOKPOTA et C. POMMIER, J. Solid State  
Chem. 25, 219 (1978)
- 36 - C. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO et F. MATHEY, Nouveau J. Chim. 3, 725 (1979)
- 37 - L. SCHAFER, J. BRUNVALL et S.J. CYVIN, J. Mol. Structure, 11, 459 (1972)
- 38 - D.M. ADAMS, R.E. CRISTOPHER et P.C. STEVENS, Inorg. Chem. 14, 1562 (1975)
- 39 - R.B. KING et A. EFRATY, J. Organometal. Chem. 20, 264 (1969)
- 40 - K.K. JOSHI, P.L. PAUZON, A.R. QAZI et W.H. STUBBS, J. Organometal. Chem.  
1, 471, (1964)
- 41 - R.B. KING, Inorg.Chim. Acta, 2, 454 (1968)

