

Pascal Dréan  
Bât 75  
Tél. 4490 ou 4807

gen 20104131

50376  
1995  
225

N° D'ORDRE :

S

**THESE**



présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

*Label Européen*

en

**LASERS, MOLÉCULES  
RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE**

par

**Pascal DRÉAN**

**CARACTÉRISATION DE MOLÉCULES PHOSPHORÉES OU ARSÉNIÉES  
PAR SPECTROSCOPIE DE ROTATION ET CALCULS AB INITIO.**

**CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS CON FÓSFORO O ARSÉNICO  
POR ESPECTROSCOPÍA DE ROTACIÓN Y CÁLCULOS AB INITIO.**

Soutenu le 13 Octobre 1995 devant la Commission d'Examen

M. P. GLORIEUX	Professeur à l'Université de Lille I	Président du jury
M. D. BOUGEARD	Directeur de Recherche CNRS, Lille I	Rapporteur
M. H. BÜRGER	Professeur à l'Université de Wuppertal	Rapporteur
M. J.-C LÓPEZ	Professeur à l'Université de Valladolid	Rapporteur
M. J.- M. DENIS	Directeur de Recherche CNRS, Rennes I	Examineur
M. J. DEMAISON	Directeur de Recherche CNRS, Lille I	Directeur de Thèse

## *Remerciements*

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé essentiellement au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, unité associée au CNRS (URA 249) dirigée par Monsieur le Professeur Glorieux, qui me fait l'honneur de présider le jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

J'ai eu le privilège de me rendre dans plusieurs laboratoires étrangers. Je remercie Monsieur le Professeur Bürger de m'avoir accueilli dans son laboratoire de l'Université de Wuppertal, où j'ai passé un agréable et intéressant séjour, et d'avoir accepté de juger ce travail.

J'ai également séjourné de nombreuses fois à Valladolid, où Monsieur le Professeur Alonso m'a chaleureusement accueilli dans son groupe de spectroscopie micro-ondes. Je le remercie d'avoir bien voulu participer au financement des séjours. Je remercie Monsieur le Professeur López d'avoir bien voulu faire partie du jury comme rapporteur. J'ai été sensible à sa grande convivialité. J'ai pu grâce à lui découvrir un peu mieux la ville de Valladolid. Je lui suis reconnaissant d'avoir été toujours très disponible et de s'être autant investi pour m'aider à résoudre de nombreux problèmes.

Je suis également gré à Monsieur Bougeard, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté de rédiger un rapport sur ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Denis, Directeur de Recherche au CNRS, pour sa participation au jury et pour les nombreuses discussions que nous avons eues au cours de ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier Monsieur Demaison. Je lui suis extrêmement reconnaissant de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir permis que je me rende dans plusieurs laboratoires européens. Je le remercie d'avoir assuré la direction de cette thèse, qui s'est grâce à lui déroulée dans d'excellentes conditions.

Je voudrais aussi remercier Messieurs les Professeurs Guarnieri, Mäder et Dreizler de m'avoir accueilli à Kiel pendant deux mois. Il m'est difficile de citer toutes les personnes que j'y ai rencontrées. Je remercie tout particulièrement H. Harder, C. Gerke, J. Gripp, R. Hinze et J. Doose pour leur disponibilité et leur aide. Que tous les autres membres de ce laboratoire soient également remerciés.

A Valladolid, j'ai eu le grand plaisir de travailler avec Susana Blanco, Alberto Lesarri et Santiago Mata. Je n'oublie pas les nombreuses autres personnes que j'y ai cotoyées. Je les remercie toutes chaleureusement pour leur accueil.

Martin Papelewski fut mon guide à Wuppertal, je l'en remercie.

La plupart des molécules qui font l'objet de ce travail ont été synthétisées à Rennes. Je remercie Messieurs Denis et Guillemain d'avoir mis leur laboratoire à ma disposition pour me permettre d'y effectuer certaines préparations chimiques. Je suis tout particulièrement reconnaissant à Monsieur Guillemain de m'avoir fourni les molécules arséniées qu'il venait de découvrir.

Au laboratoire, j'ai travaillé avec Robin Bocquet, Denis Petitprez, Laurent Poteau, Xiaolu Li, Ali Bouddou, Laurent Margulès et Dominique Priem. Je les remercie tous et leur adresse mes salutations amicales. Monsieur Cosléou, Monsieur Colmont et Monsieur le Professeur Wlodarczak m'ont aussi beaucoup aidé dans ce travail. Je les en remercie très cordialement. Je ne saurais oublier Ilona Merke, qui a apporté sa bonne humeur à notre équipe pendant six mois. Je la remercie pour son accueil à Kiel. Enfin je salue Monsieur Lapauw et son équipe pour leurs nombreuses interventions rapides et efficaces.

Le personnel de l'UFR de physique a beaucoup contribué à la bonne marche de ce travail. Je remercie tout particulièrement Mme Catherine Raynaud qui a assuré la frappe de ce mémoire. J'associe à ces remerciements l'ensemble du Secrétariat de l'UFR et du laboratoire. Je salue également l'ensemble du personnel technique de l'UFR et du laboratoire, et plus particulièrement les membres de l'atelier de reprographie et Monsieur C. Ghestem pour leur grande disponibilité, ainsi que Monsieur Lecluse pour son précieux savoir-faire concernant les réparations du matériel hyperfréquences.

# *Sommaire*

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## 1ère Partie

**Chapitre 1 : Etudes antérieures consacrées aux composés contenant un atome du groupe V (P, As, Sb).**

<b>I. Introduction - Cadre de l'étude.....</b>	<b>11</b>
<b>II. Cas des phosphines R-PH<sub>2</sub>.....</b>	<b>11</b>
2.1. Remarques générales.....	11
2.2. Structure de la phosphine PH <sub>3</sub> .....	12
2.3. Cas de l'éthynylphosphine HC≡CPH <sub>2</sub> .....	13
2.4. Cas de la difluorométhylphosphine.....	13
2.5. Structure de l'éthylphosphine.....	13
<b>III. Les fluorophosphines.....</b>	<b>15</b>
<b>IV. Les phosphaalcènes.....</b>	<b>15</b>
<b>V. Un cas particulier : la famille des hétérobenzènes.....</b>	<b>22</b>
<b>VI. Les phosphaalcyne.....</b>	<b>23</b>
6.1. Phosphaalcyne détectés par spectroscopie de rotation.....	23
6.2. Structure des phosphaalcyne.....	24
6.3. Cas particulier de l'éthylidynephosphine CH <sub>3</sub> C≡P.....	25
<b>VII. Etudes consacrées aux arsines et stibines.....</b>	<b>27</b>
7.1. L'arsine et la stibine.....	27
7.2. Autres composés.....	28
<b>VIII. Conclusion.....</b>	<b>28</b>

**Chapitre 2 : Utilisation des calculs ab initio.**

<b>I. Bases théoriques.....</b>	<b>31</b>
1.1. La prise en compte des interactions électroniques : le problème de la corrélation électronique.....	32
1.2. Description des orbitales atomiques.....	33
1.2.1. Bases minimales.....	34
1.2.2. Bases double et triple zêta.....	34
1.2.3. Bases polarisées.....	35
1.2.4. Fonctions diffuses.....	35
1.2.5. Bases extérieures à Gaussian.....	35
<b>II. Calcul des structures.-Précision des résultats.-Utilisation des résultats.....</b>	<b>36</b>
2.1. Calcul des structures.....	36
2.1.1. Importance du fichier d'entrée.....	36
2.1.2. Calcul de la géométrie optimisée.....	37
2.2. Précision de la structure ab initio.....	38
2.2.1. Limite Hartree-Fock.....	38
2.2.2. Correction des résultats du calcul (offset).....	39
2.3. Stabilité de différents conformères.....	41
<b>III. Moment dipolaire.....</b>	<b>43</b>
<b>IV. Calcul du champ de forces.....</b>	<b>44</b>
<b>V. Calcul des fréquences de vibration.....</b>	<b>46</b>
<b>VI. Conclusion.....</b>	<b>47</b>

## Chapitre 3 : Synthèse des molécules. Description des spectromètres.

I. Synthèses de la vinylphosphine, de la vinylarsine et de l'éthylarsine.....	51
1.1. Synthèse de la vinylphosphine.....	51
1.2. Synthèses de la vinylarsine et de l'éthylarsine.....	54
1.2.1. Synthèse de la vinylarsine.....	54
1.2.2. Synthèse de l'éthylarsine.....	55
II. Synthèse de la méthylidynephosphine $\text{HC}\equiv\text{P}$ .....	56
III. Synthèse de l'éthylidynearsine $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ .....	59
IV. Synthèse des monohalogénophosphines.....	60
4.1. Synthèses des fluoro et chloro phosphines.....	60
4.2. Synthèses des bromo- et iodophosphines.....	61
V. Description des spectromètres.....	64
5.1. Le spectromètre centimétrique à modulation Stark du groupe de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Valladolid.....	64
5.2. Le spectromètre à transformée de Fourier en guide d'ondes.....	64
5.3. Le spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne.....	65
5.4. Le spectromètre millimétrique à détection bolométrique.....	65
5.4. Le spectromètre submillimétrique à bandes latérales.....	66
5.5. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier du département de Chimie Inorganique de l'Université de Wuppertal.....	66

## 2ème Partie

### Chapitre 4 : Spectres de rotation et structures de $\text{HC}\equiv\text{P}$ et $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ .

Spectre de rotation et structure de $\text{HC}\equiv\text{P}$ .....	71
Spectre de rotation et structure de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ .....	90

### Chapitre 5 : Spectres de rotation de la vinylphosphine et de la vinylarsine.

Spectre de rotation de la forme gauche de la vinylphosphine.....	102
Spectre de rotation de la forme syn de la vinylphosphine.....	116
Spectre de rotation de la vinylarsine.....	129

### Chapitre 6 : Spectres de rotation de l'éthylarsine et de l'éthynylarsine.

Spectre de rotation de l'éthylarsine.....	143
I. Introduction.....	143
II. Détails expérimentaux.....	143
III. Calculs ab initio.....	144
IV. Identification du spectre.....	145
V. Caractérisation de la forme trans de l'éthylarsine.....	149
VI. Caractérisation de la forme gauche de l'éthylarsine.....	150
6.1. Spectre de type b.....	152
6.2. Rotation interne du groupement méthyle.....	152
6.3. Ajustement des raies.....	152

Spectre de rotation de l'éthynylarsine .....	155
I. Introduction .....	155
II. Calculs ab initio.....	155
III. Détails expérimentaux.....	156
IV. Identification du spectre.....	157

## Chapitre 7

I. La monofluorophosphine PH <sub>2</sub> F.....	161
1.2. Spectre de l'espèce normale.....	161
1.2. Spectre de l'espèce deutérée.....	162
II. La monochlorophosphine PH <sub>2</sub> Cl.....	165
2.1. Spectre de l'espèce normale.....	165
2.2. Spectre de l'espèce deutérée.....	165
III. Constantes spectroscopiques de PH <sub>2</sub> F et PH <sub>2</sub> Cl.....	167
IV. La monoiodophosphine PH <sub>2</sub> I.....	168
V. La monobromophosphine PH <sub>2</sub> Br.....	182
5.1. Estimation des constantes de rotation et de distorsion centrifuge.....	182
5.2. Recherche des raies de PH <sub>2</sub> Br.....	183
5.3. Conclusion.....	185
VI. Détermination des structures r <sub>z</sub> et r <sub>e</sub> des monohalogénophosphines.....	186

## Chapitre 8 : Analyse des spectres de AsF<sub>3</sub>.

Constantes quadrupolaires de AsF <sub>3</sub> .....	195
I. Introduction.....	195
II. Quelques détails expérimentaux.....	195
III. Détermination des constantes quadrupolaires et de spin-rotation.....	196
Analyse de l'état fondamental .....	199

Conclusion .....	213
------------------	-----

Références bibliographiques .....	217
-----------------------------------	-----

Resumen en castellano (Résumé en langue espagnole) .....	227
--	-----

Résumé en français .....	235
--------------------------	-----

Annexes.....	243
--------------	-----



# *Introduction générale*



Ce travail est consacré à la spectroscopie de rotation de plusieurs molécules phosphorées et arséniées instables et nouvelles pour la plupart. En effet, les techniques spectroscopiques utilisant des échantillons sous forme gazeuse sont de puissants moyens pour détecter de telles espèces. Parmi ces techniques, la spectroscopie de rotation est particulièrement bien adaptée à ce travail, car la pression habituelle à l'intérieur de la cellule de mesure est de quelques Pascals, permettant une stabilité accrue du produit, par rapport à la phase liquide (RMN) par exemple.

La grande sensibilité de la technique permet aussi la détection de molécules en très faible proportion (quelques pourcents du mélange gazeux), et en particulier d'espèces isotopiques en abondance naturelle. Signalons aussi que, du fait de la grande résolution, on peut souvent s'affranchir des raies des impuretés, qui souvent il est vrai compliquent le spectre, mais ne masquent pas les raies intéressantes.

Un aperçu des divers travaux antérieurs relatifs à la détection de nouvelles molécules phosphorées fait l'objet du premier chapitre. Nous verrons également à cette occasion que peu de structures sont connues avec précision.

L'analyse d'un spectre de rotation est en général complexe et l'efficacité de l'identification des raies est considérablement accrue si l'on est capable de prévoir le spectre avec précision. Le spectroscopiste souhaite que cette prédiction soit la plus fiable possible pour faciliter l'analyse du spectre bien sûr, mais aussi pour s'assurer que ses conclusions sont justes.

Prévoir le spectre signifie estimer les constantes de rotation et dans la mesure du possible les constantes de distorsion centrifuge. Mais il est aussi intéressant de connaître les énergies des modes de vibration de la molécule, d'avoir un ordre de grandeur du moment dipolaire électrique et de savoir sous combien de conformères se présente la molécule. Ces renseignements proviennent de différentes sources : d'études antérieures, de propriétés d'autres molécules proches de celle qu'on étudie, de constantes déterminées par une autre méthode que la spectroscopie de rotation ou de calculs *ab initio*.

Les calculs *ab initio* nous ont été très précieux du fait du peu de données expérimentales disponibles concernant les molécules phosphorées et surtout arséniées. L'utilisation de ces calculs nous a amenés à réfléchir sur la légitimité qu'on peut désormais leur accorder pour compléter, voire remplacer, certaines données expérimentales.

En effet, la chimie quantique ne cesse de progresser. A cela au moins trois raisons :

- le développement des possibilités de calcul informatique.
- les corrections apportées au vu des résultats expérimentaux toujours plus précis et évidemment plus nombreux.
- les développements théoriques tels que la prise en compte de la corrélation électronique.

Malgré tout, l'expérience ne saurait se passer de la théorie. Il n'est pas rare aujourd'hui d'utiliser certains paramètres issus du calcul au même titre que des données expérimentales, pour la détermination de structures par exemple. Il est à ce titre étonnant de voir la place de plus en plus grande qu'occupent les données théoriques chiffrées dans les articles, alors que de tels outils n'étaient pas utilisés il y a encore une ou deux dizaines d'années. Le deuxième chapitre montre comment mener un calcul pour obtenir des résultats fiables. Nous verrons alors que l'on procède souvent par comparaison pour l'exploitation des données.

En fait, les calculs fournissent effectivement des résultats en général très fiables, mais seulement pour de petites molécules, aux atomes pas trop lourds (jusqu'à l'atome de chlore). Pour les autres, l'expérience reste nécessaire. Quand des liaisons nouvelles sont étudiées, ou quand les atomes sont lourds, les résultats sont beaucoup moins précis et il faut les utiliser avec prudence.

Ce travail a donc aussi pour but de fournir des éléments d'appréciation de la fiabilité des calculs *ab initio* et par là même des éléments destinés à des développements futurs de la théorie. Les applications traditionnelles de la spectroscopie de rotation sont aussi largement exploités : détermination de la structure des molécules et de leurs moments dipolaires principalement.

Des molécules simples sont souvent utilisées pour tester la fiabilité de nouveaux algorithmes de calcul : dans notre cas il s'agit de la méthylidynephosphine  $\text{HC}\equiv\text{P}$ . La structure à l'équilibre déterminée jusqu'à présent était imprécise. C'est pourquoi nous avons repris les mesures pour déterminer la constante de distorsion sextique  $H$  de l'état fondamental, et surtout pour analyser les états excités  $\nu_3 = 1$ ,  $\nu_2 = 2$ ,  $\nu_2 = 2$ , ainsi que l'état fondamental de  $\text{H}^{13}\text{C}\equiv\text{P}$  (le même travail a été réalisé sur  $\text{DC}\equiv\text{P}$ ). Ces nouvelles données permettent d'établir une structure à l'équilibre plus précise.

Si la liaison carbone-hydrogène est très bien connue, il n'en est pas de même pour la liaison phosphore-hydrogène ou phosphore-halogène. La vinylphosphine  $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$  et les monohalogénophosphines  $\text{PH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sont des molécules possédant de telles liaisons, aussi peut-on en attendre des renseignements intéressants sur les liaisons en question. Nous verrons à cette occasion l'utilité de la spectroscopie infrarouge haute résolution pour faciliter l'identification du spectre de rotation pure.

Quant aux molécules arséniées, elles sont quasiment inconnues en spectroscopie de rotation, mises à part quelques rares exceptions ( $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ). Elles ont à peine été plus étudiées avec d'autres techniques. Nous établissons dans ce travail la structure de l'éthylidynearsine  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ , qui constitue le premier exemple de liaison  $\text{C}\equiv\text{As}$  non stabilisée. La vinylarsine  $\text{CH}_2=\text{CHAsH}_2$  étudiée en vue d'une comparaison avec la vinylphosphine, l'éthylarsine  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsH}_2$  et l'éthynylarsine  $\text{HC}\equiv\text{CAsH}_2$  devraient fournir des renseignements intéressants sur la liaison As-H, ainsi que sur le couplage quadrupolaire dû au noyau  $^{75}\text{As}$ .

On présente enfin quelques travaux sur  $\text{AsF}_3$ . Bien que déjà connus, nous avons systématiquement remesuré les spectres avec des instruments bien plus performants, aussi bien les spectres de vibration-rotation que ceux de rotation pure, dans le but de rassembler suffisamment de données pour calculer le champ de forces anharmonique. En effet, le même travail a déjà été fait pour  $\text{PF}_3$ . Nous nous sommes particulièrement intéressés au dédoublement des transitions  $K = 3$  de l'état fondamental. Nous présentons aussi la détermination des constantes de spin-rotation, ce qui améliore la précision de la constante de couplage quadrupolaire figurant jusqu'alors dans la littérature.

Les résultats sont regroupés dans la seconde partie de ce mémoire. L'organisation choisie est la suivante. Les synthèses des diverses molécules sont d'abord décrites. Puis, l'étude de la méthylidynephosphine  $\text{HC}\equiv\text{P}$  et de son quasi analogue arsénié  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$  constitue le quatrième chapitre. Suivent les résultats obtenus pour les différentes phosphines et arsines. Ceux de la vinylphosphine et de la vinylarsine sont regroupés dans le cinquième chapitre. On passera alors à l'éthylarsine et à l'éthynylarsine (chapitre 6). Les quatre monohalogénophosphines composent le septième chapitre. Enfin, le mémoire s'achèvera avec l'analyse du spectre de rotation du trifluorure d'arsenic.



# *1ère Partie*



## *Chapitre 1 :*

*Etudes antérieures consacrées aux  
composés contenant un atome du  
groupe V (P, As, Sb) trivalent*



## I. Introduction - Cadre de l'étude

Les composés contenant un atome d'azote trivalent, de coordinence 3, 2 ou 1 - c'est-à-dire les amines, les imines et les nitriles respectivement si l'atome d'azote est lié à un hydrogène, un halogène ou à un groupement carboné- ont fait l'objet de nombreuses études. Beaucoup de travaux ont eu pour but d'étudier l'inversion des amines et notre groupe s'est intéressé aux nitriles ces dernières années [95LES], notamment en vue de leur détection dans les nuages moléculaires interstellaires, ainsi que dans certaines atmosphères planétaires.

Les molécules analogues contenant un atome de phosphore à la place d'un atome d'azote, ont ensuite été étudiées pour établir une comparaison entre la famille des composés azotés et celle des composés phosphorés. Bien entendu, ces molécules ont leurs intérêts propres (par exemple leur détection interstellaire) et il est toujours intéressant de déterminer de nouvelles structures. De plus, la spectroscopie de rotation a joué un rôle important dans la détection de nouvelles espèces.

Généralement, mais il existe des exceptions, les molécules phosphorées sont moins stables, plus toxiques et donc, en un mot, plus difficilement manipulables que leurs analogues azotés. De plus, l'absence d'isotope stable de l'atome de phosphore ne facilite pas la détermination des structures par spectroscopie de rotation. Pour ces raisons sans doute ne dispose-t-on pas aujourd'hui, plusieurs dizaines d'années après la publication des premiers résultats, d'informations fiables concernant ces molécules et, à plus forte raison, sur celles des molécules analogues arséniées.

Les développements qui vont suivre ont pour objet de faire le point sur les connaissances actuelles, notamment en ce qui concerne la structure des molécules. On se limitera aux molécules contenant un atome de phosphore trivalent (ou d'arsenic, d'antimoine) lié à des groupements carbonés hydrogénés et/ou halogénés, à des atomes d'hydrogène ou à des atomes d'halogène (F, Cl).

## II. Cas des phosphines R-PH<sub>2</sub>.

### 2.1. Remarques générales.

Les phosphines de formule R-PH<sub>2</sub>, dont la plus simple est PH<sub>3</sub>, ont été les premières molécules phosphorées étudiées par spectroscopie de rotation.

Les remarques générales que l'on peut faire concernent l'analyse des spectres. Mis à part les travaux les plus récents, les raies ont été recherchées dans le domaine centimétrique, jusqu'à 40 GHz. Par conséquent, les constantes de distorsion centrifuge n'ont pas été déterminées, et les constantes de rotation sont alors peu précises, ce qui signifie que la structure est elle-même sujette aux erreurs et peu fiable. L'instrumentation disponible et l'avancement des théories n'ont bien sûr pas permis de mener les expériences à un point plus achevé. Les résultats de la littérature sont rassemblés dans le Tableau 1 (pages 16 et 17), dans lequel on trouvera la structure des molécules, accompagnée de quelques commentaires sur la détermination de celle-ci.

Seule la structure de l'éthylphosphine  $C_2H_5PH_2$  est connue avec précision. Durig et coll. [88 GRO] ont étudié un très grand nombre d'espèces isotopiques, et seule l'absence d'isotope stable de l'atome de phosphore a empêché le calcul complet d'une structure de substitution  $r_s$ . Outre que cela permet d'établir une valeur de référence, la présence de deux conformères nous renseigne sur les variations des paramètres géométriques d'une forme à l'autre. Le cas de l'éthylphosphine est développé plus loin.

Quoi qu'il en soit, le but des auteurs n'était pas d'établir la géométrie précise des molécules. Il s'agissait plutôt d'obtenir quelques arguments permettant l'analyse conformationnelle des molécules. Nous détaillons ci-après quelques exemples pour leur rapport direct avec nos travaux (éthynylphosphine et éthylphosphine) ou pour les renseignements fiables qu'ils apportent (phosphine).

## 2.2. Structure de la phosphine $PH_3$ .

La phosphine la plus étudiée est la plus simple des phosphines :  $PH_3$ . La publication la plus récente est celle de Gerry et coll. [86GLE], où est présentée la structure à l'équilibre de  $PH_3$ . La bibliographie relative aux études antérieures est reprise dans l'article.

Les informations supplémentaires qu'apporte cette étude concernent le spectre de rotation des espèces deutérées  $PH_2D$  et  $PHD_2$ , analysés pour la première fois. Grâce à leurs nouvelles données, les auteurs ont recalculé le champ de forces harmonique de  $PH_3$  et proposé une nouvelle structure à l'équilibre :  $r_e(P-H) = 1,413(2) \text{ \AA}$  et  $\angle_e HPH = 93,45(9)^\circ$ .

### 2.3. Cas de l'éthynylphosphine $\text{HC}\equiv\text{CPH}_2$ [87 COH]<sup>1</sup>.

Le spectre de rotation de l'éthynylphosphine a été étudié pour déterminer la configuration du squelette  $\text{C}\equiv\text{C-P}$ , à savoir la non-linéarité de ces trois atomes.

Les constantes de rotation ainsi que celles de distorsion centrifuge ont été obtenues pour l'espèce normale et l'espèce isotopique  $\text{DC}\equiv\text{CPH}_2$ . Les positions des atomes d'hydrogène substitués ont été calculées, ce qui a permis aux auteurs de soustraire aux moments d'inertie la contribution de ces atomes. Si le motif  $\text{C}\equiv\text{C-P}$  était linéaire, deux des moments d'inertie planaires dans les plans b et c devraient être nuls. Ce n'est pas le cas, et notamment celui du plan de symétrie est beaucoup trop grand pour être dû aux effets des vibrations dans l'état fondamental. Le motif  $\text{C}\equiv\text{C-P}$  ne serait donc pas linéaire, l'angle  $\angle\text{CCP}$  trouvé est de  $173^\circ$ , très éloigné de  $180^\circ$ . Remarquons que l'observation du spectre des espèces isotopiques contenant des atomes de carbone  $^{13}$  aurait été très utile pour confirmer ces résultats.

### 2.4. Cas de la difluorométhylphosphine $\text{CHF}_2\text{PH}_2$ [90 WAN].

La difluorométhylphosphine  $\text{CHF}_2\text{PH}_2$  présente plusieurs intérêts. Elle est susceptible d'exister selon 2 conformères - trans et gauche - dont on cherche à calculer la stabilité relative.

Après identification du spectre des 2 formes et par mesure des intensités relatives des raies appartenant aux deux conformères, les auteurs ont trouvé une différence d'énergie de  $18,4 \text{ cm}^{-1}$  en faveur du conformère trans. La règle [72WOL] qui stipule que le conformère ayant le plus grand nombre d'interactions entre la paire libre de l'atome de phosphore et les liaisons polaires (les liaisons C-F dans notre cas) est le plus stable se trouve ainsi vérifiée. On trouvera dans l'article la détermination du moment dipolaire et l'analyse du mouvement de torsion du groupe  $-\text{PH}_2$  dans les états excités.

### 2.5. Structure de l'éthylphosphine.

Dès 1976, Durig et Cox [76 DUR] mettaient en évidence les deux conformères de l'éthylphosphine, à savoir une forme gauche et une forme trans. En 1988, constatant que la structure du groupe  $-\text{PH}_2$  n'avait jamais été établie avec

---

<sup>1</sup>Nous avons étudié l'analogie arsénié, voir chapitre 6.

précision, les auteurs ont repris l'étude de cette molécule de façon beaucoup plus détaillée [88 GRO].

Dans le but de déterminer une structure précise, ils ont identifié les spectres d'un très grand nombre d'espèces isotopiques, contenant du carbone 13 dans les proportions naturelles ou enrichies en deutérium : 15 pour la forme trans et 16 pour la forme gauche. La structure  $r_s$  est donnée dans le Tableau 2 ci-dessous. Seule la partie de la molécule en relation avec l'atome de phosphore est reproduite.

	Forme Gauche	Forme Trans
$r(\text{C-C})$	1,536	1,533
$r(\text{P-C})$	1,853	1,847
$r(\text{P-H})$	1,415 <sup>a</sup>	1,423
$\angle\text{CCP}$	110,7	116,3
$\angle\text{CPH}$	97,9 <sup>a</sup>	96,3
$\angle\text{HPH}$	92,7	92,9

<sup>a</sup> Les 2 atomes d'hydrogène ne sont pas équivalents dans la forme gauche, ces paramètres varient légèrement pour le deuxième atome.

**Tableau 2.** Structure  $r_s$  de l'éthylphosphine [88 GRO]. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °.

Les auteurs ne donnent pas de renseignements sur la précision de leurs calculs. Cependant, on peut estimer que les angles sont déterminés avec une précision de quelques dixièmes de degré et les distances à 0,005Å près.

La variation de structure la plus importante est l'augmentation de l'angle  $\angle\text{CCP}$  d'un peu moins de 6° entre la forme gauche et la forme trans. Cette observation est confirmée par les calculs *ab initio*<sup>1</sup> et peut être expliquée par les interactions entre les atomes d'hydrogène portés par l'atome d'arsenic et ceux des atomes de carbone méthyliques et méthyléniques.

---

<sup>1</sup>Faits à Lille.

### III. Les fluorophosphines.

Les fluorophosphines, c'est-à-dire des composés du type R-PF<sub>2</sub>, ont également fait l'objet d'études spectroscopiques. Les buts recherchés sont divers : influence de l'atome de fluor sur la liaison P-C, stabilité des différents conformères et comparaison des caractéristiques des molécules fluorées avec celles des molécules hydrogénées présentées précédemment.

Le Tableau 3 (pages 18 et 19) regroupe la structure de plusieurs composés : CH<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>PF<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHPF<sub>2</sub>, PF<sub>2</sub>CN. Les atomes de phosphore et de fluor n'ont pas d'isotope, ainsi la détermination de la structure de ces molécules, et plus particulièrement celle du groupement -PF<sub>2</sub>, n'est pas facile. Ainsi, aucune des structures présentées n'est très précise. Qualitativement, un atome de fluor sur le phosphore entraîne un raccourcissement de la liaison P-C. La très forte électronégativité du fluor explique ce phénomène, bien connu en chimie. Une comparaison des Tableaux 1 et 3 le confirme.

### IV. Les phosphalécènes

Les phosphalécènes sont des composés comprenant une double liaison phosphore-carbone : R-C=P-X (X = H, F, Cl...). Bien que les premiers phosphalécènes aient été détectés par cette technique [76 HOP2], ils ont été peu étudiés en spectroscopie de rotation, malgré la variété des composés existants [94 GAU].

Ce sont des molécules instables, dans la mesure où elles représentent un cas intermédiaire entre les phosphines et les phosphalécynes, en lesquels elles peuvent facilement s'isomériser. Par contre, ces entités phosphorées sont plus stables que les imines, qui sont les analogues azotés. Pour autant, les isoler n'est pas chose facile, ce qui fait que les systèmes les plus simples - les moins stables - ont souvent été caractérisés par spectroscopie de rotation, a fortiori parce que produits en phase gazeuse.

En 1976, Kroto et coll. [76 HOP2] ont pour la première fois obtenu le spectre de la difluorométhylidène phosphine CF<sub>2</sub>=PH, de la P-chlorométhylidène phosphine CH<sub>2</sub>=PCl et de la méthylidène phosphine CH<sub>2</sub>=PH. Ces trois composés ont été synthétisés par thermolyse sous vide, à 1000°C, de CF<sub>3</sub>PH<sub>2</sub>, de CH<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> et de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH respectivement.

Une étude plus approfondie du spectre de rotation de chaque molécule a ensuite été entreprise et a permis de préciser la structure de ces composés et de

Réf.	Molécule	Structure (longueurs en Å ; angles en °)		Commentaires
61 KOJ	CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> méthylphosphine	r (P-H) = 1,414 r (C-H) = 1,093 r (C-P) = 1,863 ε = 2° (angle entre la liaison C-P et l'axe C <sub>3</sub> du groupement méthyle).	< CPH = 97,5 < HCH = 109,75 < HPH = 93,38	Il s'agit seulement d'une structure possible, qui reproduit les constantes de rotation. Aucune indication du choix des paramètres n'est fournie. Le choix de ε est arbitraire mais se situe dans un intervalle acceptable.
68 WAN	CF <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> trifluorométhylphosphine	r (C-F) = 1,335 (2) (fixé) r (C-P) = 1,900 (6) r (P-H) = 1,43 (8)	< CPH = 91,9 (1,9) < FCF = 108,0 (4) < HPH = 96,7 (1,8)	3 espèces isotopiques ont été étudiées et r (C-F) a été fixé car les auteurs ont constaté que ce paramètre variait peu d'une molécule à l'autre. Les autres sont issus d'un traitement par moindres carrés. L'angle entre la liaison C-P et l'axe C <sub>3</sub> du groupement trifluorométhyle n'a pu être déterminé.
60 BAR 2	CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> méthylphosphine	r <sub>g</sub> (P-C) = 1,858 (3) r <sub>g</sub> (C-H) = 1,094 (8) r <sub>g</sub> (P-H) = 1,423 (7)	< CPH = 96,5 (fixé) < PCH = 109,6 (1)	Déterminée par diffraction électronique
60 BAR 2	PH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> diméthylphosphine	r <sub>g</sub> (P-C) = 1,853 (3) r <sub>g</sub> (C-H) = 1,097 (7) r <sub>g</sub> (P-H) = 1,445 (20)	< CPH = 96,5 (fixé) < CPC = 99,2 (6) < PCH = 109,8 (7)	Déterminée par diffraction électronique
60 BAR 1	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> triméthylphosphine	r <sub>g</sub> (P-C) = 1,846 (3) r <sub>g</sub> (C-H) = 1,091 (6) r <sub>g</sub> (P-H) = 2,455 (6) r <sub>g</sub> (C-C) = 2,800 (5)	< CPC = 98,6 (3) < P-C-H = 110,7 (5)	Déterminée par diffraction électronique Hypothèses : molécule de symétrie C <sub>3v</sub> . L'axe C <sub>3</sub> des groupes méthyle est confondu avec celui de la liaison C-P.
88 GRO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> éthylphosphine formes trans et gauche			Se reporter à la section 2.6.
90 WAN	CHF <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> difluorométhylphosphine	Gauche et trans : r (C-H) = 1,09 r (C-F) = 1,35 r (P-H) = 1,42 r (C-P) = 1,891 GAUCHE : < FCF = 108,42 < FCF = 110,50 < FCPH = 47,53 TRANS : < FCF = 109,94 < FCP = 109,00	< HPH = 94,00 < CPH = 97,48 < FCF = 108,42 < HCP = 110,00 < FCH = 108,68 < HCP = 110,00 < FCH = 109,44 < HCPH = 47,53	Il s'agit seulement d'une structure qui reproduit les constantes de rotation. Il a d'abord été remarqué que la structure hypothétique de la forme trans était correcte : elle a juste été modifiée pour reproduire un peu mieux le fit. Les paramètres ont été reportés sur la forme gauche, en les modifiant un petit peu.

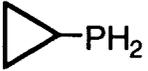
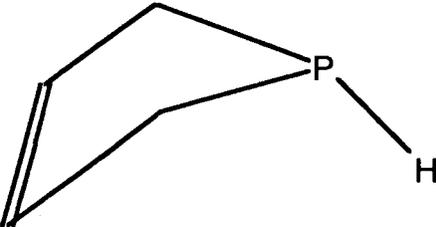
71 DIN	cyclopropylphosphine	<p><b>Fixé :</b>  <math>r(\text{C-H}) = 1,080</math>      <math>\angle \text{HCH} = 116,2</math>  <math>\angle \text{CCC} = 60</math></p> <p><b>Calculé :</b>  <math>r(\text{C-C}) = 1,513</math>      <math>\angle \text{CPH} = 98,3</math>  <math>r(\text{C-P}) = 1,834</math>  <math>r(\text{P-H}) = 1,413</math>      <math>\alpha = 121,1</math>  <math>\alpha =</math> angle entre le plan défini par les 3 carbones du cycle et la liaison CP</p>		La mesure du moment dipolaire, recoupant l'absence de spectre de type b, confirme la présence d'un plan de symétrie. Les auteurs ont choisi de fixer la structure du cycle, bien connu. La distance H-H du groupe -PH <sub>2</sub> a été bien déterminée par les équations de Kraitchman appliquées aux trois espèces isotopiques PH <sub>2</sub> , PHD et PD <sub>2</sub> .
80 DUR	3 - phospholène		Tous les paramètres ont été fixés. Seul l'angle de "puckering" a été déterminé. De même, il a été établi que la molécule se présente sous une forme exo.	
87 COH	H <sub>2</sub> P-C≡C-H éthynylphosphine	$r(\text{P-H}) = 1,414$ (5) $\angle \text{HPH} = 93,9$ (5) $r(\text{P-C}) = 1,774$ (5) $\angle \text{HPC} = 96,9$ (5) $r(\text{C-C}) = 1,208$ (fixé) $\angle \text{CCP} = 173$ (2) $r(\text{C-H}) = 1,058$ (fixé) $\angle \text{CCH} = 180,0$ (fixé)	Le point intéressant est la non linéarité de la liaison CCP.	
78 LI	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CPH <sub>2</sub> tert-butylphosphine	<p>Structure du groupe tert-butyl fixée :</p> $r(\text{CC}) = 1,535$ $\angle \text{CCH} = 109,9$ $r(\text{CH}) = 1,090$ $\angle \text{CCC} = 108,5$ <p>Structure du groupe -PH<sub>2</sub> fixée :</p> $r(\text{P-H}) = 1,414$ $\angle \text{HPH} = 93,4$ calculé : $r(\text{PC}) = 1,896$ $\angle \text{CPH} = 95,7$	trop de paramètres fixés à des valeurs déjà mal connues : structure trop imprécise.	

Tableau 1. Structures des phosphines.

Réf.	Molécule	Structure (longueurs de liaison en Å ; angles en °)		Moment dipolaire (en Debye)		Commentaires
68 KUC	HPF <sub>2</sub> difluorophosphine	r (P-F) = 1,582(2) r (P-H) = 1,412(6)	< FPF = 99,0 (2) < HPF = 96,3 (5)	μ <sub>a</sub> = 1,21(1) μ <sub>c</sub> = 0,52(1)		Etude de deux espèces isotopiques.
74 COD	CH <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> Méthyl difluoro- phosphine	Fixé : r (C-H) = 1,093 r (P-F) = 1,582 Calculé : r (P-C) = 1,82(2)	<PCH = 109,7 <FPC = 97,8(5) < FPF = 98,4 (5)	μ <sub>a</sub> = 2,047(2) μ <sub>b</sub> = 0 μ <sub>c</sub> = 0,195(62)		Les hypothèses sont justifiées dans l'article. On peut regretter que l'angle ε (voir sa définition dans la ligne consacrée à la méthylphosphine, Tableau 1) n'ait pas été pris en compte.
85 GRO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> PF <sub>2</sub> Ethyl difluoro- phosphine 2 conformères : gauche et trans.	r (P-C) r (C-C) r (P-F) <sup>a</sup> < CPF <sup>a</sup> < CCP	Gauche Trans 1,8281(436) 1,8349(476) 1,5197(465) 1,5276(493) 1,5932(358) 1,5860(371) 1,5915(377) 98,84(180) 98,84(437) 97,25(397) 110,66(571) 114,89(573)	Gauche Trans μ <sub>a</sub> 1,990(4) μ <sub>b</sub> 0,855(4) μ <sub>c</sub> 0,091(7) 1,780(10) 0 1,077(10)		Les paramètres fixés concernent uniquement les groupements méthyle et méthylène. On peut remarquer le grand changement des paramètres d'un conformère à l'autre. Toutefois, le nombre de paramètres à déterminer comparé au nombre de données disponibles (9 pour 6 pour la gauche; 6 pour 3 pour la trans) fait que cette structure n'est pas très précise.
89 DUR 1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHPF <sub>2</sub> Isopropyl difluoro- phosphine 2 conformères : gauche et trans.	r (P-C) r (P-F) < CPF <sup>a</sup> < CPF <sup>a</sup>	Gauche Trans 1,8279(40) 1,842(30) 1,5984(20) 1,585(18) 98,52(12) 97,94(30) 100,72(5)	Gauche Trans μ <sub>a</sub> 2,118(12) μ <sub>b</sub> 0,285(41) μ <sub>c</sub> 0,679(94) 2,231(4) 0 0 (fixé)		La structure de l'isopropyl difluoro phosphine est plus fiable que la précédente [85GRO2] dans la mesure où 3 et 2 espèces isotopiques ont été étudiées pour les conformères gauche et trans respectivement.

81 FON	CH <sub>2</sub> =CH-PF <sub>2</sub> Vinyl difluoro- phosphine	r (P-F) = 1,577 r (P-C) = 1,805	$\mu_a = 2,42(3)$ $\mu_b = 0$ (fixé) $\mu_c = 0,08$ (5)	Très peu de données expérimentales. La structure est donnée à titre indicatif de l'ordre de grandeur. Les raisons du choix des conformères de symétrie C <sub>s</sub> au détriment du conformère gauche ne sont pas précisées.
72 LEE	PF <sub>2</sub> CN Cyanodifluoro- phosphine	r <sub>0</sub> (P-F) = 1,567(7) < FPF = 99,1(2) r <sub>0</sub> (P-C) = 1,811(5) < FPC = 97,1(2) < PCN = 171,5(8)		PF <sub>2</sub> <sup>13</sup> CN et PF <sub>2</sub> C <sup>15</sup> N ont été étudiées, d'où une structure relativement fiable, compte-tenu du petit nombre de paramètres et de la symétrie de la molécule.
89 DUR 2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPF <sub>2</sub> (diméthylamino) Difluorophosphine	r (P-F) = 1,5945(7) < NPF = 100,70(3) r(P-N) = 1,6571(6)	$\mu_a = 3,061(95)$	Pas assez de données pour déterminer $\mu_b$ et $\mu_c$ .

<sup>a</sup> Dans la forme gauche, les 2 atomes de fluor ne sont pas équivalents, d'où deux valeurs pour ces paramètres.

Tableau 3. Structure des fluorophosphines.

Réf.	Molécule	Structure (longueurs en Å ; angles en °)	Moment Dipolaire (en Debye)	Commentaires
81 KRO	CH <sub>2</sub> =PH	r(P-H) = 1,420(6)    ∠HPC = 97,4(4) r(C=P) = 1,673(2)    ∠H <sub>t</sub> CP = 118,4(1,2) r(C-H) = 1,09        ∠H <sub>c</sub> CP = 124,4(8)	μ <sub>a</sub> = 0,731 (2) μ <sub>b</sub> = 0,470 (3) μ <sub>T</sub> = 0,869 (3)	CH <sub>2</sub> =PH et CH <sub>2</sub> =PD ont été étudiés de la même manière, alors que seule la transition 1 <sub>01</sub> ←0 <sub>00</sub> a été mesurée pour <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> =PH <sub>2</sub> , CD <sub>c</sub> H=PH, CD <sub>t</sub> H=PH (t est mis pour trans ; c est mis pour cis)
84 KRO	CH <sub>2</sub> =PCl	r(P-Cl) = 2,060(3)    ∠ClPC = 103,0(7) r(C=P) = 1,660(7)    ∠H <sub>t</sub> CP = 116,6(6) r(C-H <sub>t</sub> ) = 1,078(5)    ∠H <sub>c</sub> CP = 124,6(3) r(C-H <sub>c</sub> ) = 1,090(15)    ∠H <sub>c</sub> CH <sub>t</sub> = 118,8(6)		Il s'agit d'une structure r <sub>s</sub> combinée avec l'équation du premier moment car l'atome de phosphore n'a pas d'isotope. Pour homogénéiser les jeux de constantes de rotation, la distorsion centrifuge n'a pas été prise en compte.
87 DUR	CH <sub>2</sub> =PC≡N	r(C=P) = 1,788(7) autres paramètres fixés aux valeurs de CH <sub>2</sub> =PCl et CH <sub>2</sub> =CHCN		Cette structure n'est pas intéressante car seule une espèce isotopique a été étudiée, d'où le nombre de paramètres calculés très petit.
89 OSM	CH <sub>2</sub> =PF	r(P-F) = 1,598(3)    ∠FPC = 104,16(20) r(C=P) = 1,644(5) autres paramètres fixés aux valeurs de CH <sub>2</sub> =PCl	μ <sub>a</sub> = 1,355 (4) μ <sub>b</sub> = 0,156 (31)	A <sub>0</sub> pour <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> =PF a été établi en supposant un défaut d'inertie inchangé par rapport à l'espèce normale.

Tableau 4. Structure des phosphalcènes établie par spectroscopie de rotation.

déterminer leur moment dipolaire. Les informations sont regroupées dans le Tableau 4. On trouvera également dans [94 GAU] une discussion des spectres photoélectroniques des phosphaalcènes.

La longueur de la double liaison carbone-phosphore est très clairement inférieure à la valeur d'une simple liaison et supérieure à celle d'une triple liaison, confirmant la nature de cette liaison. La structure la plus fiable est sans doute celle de  $\text{CH}_2=\text{PCl}$ .

## V. Un cas particulier : la famille des hétérobenzènes.

Le benzène est une molécule très particulière. Elle est formée de 6 atomes de carbone disposés régulièrement sur un plan, formant un hexagone parfaitement régulier. La liaison carbone-carbone est entre une simple et double liaison, due à une délocalisation des électrons  $\pi$ . Le benzène a une stabilité accrue grâce à ce caractère aromatique.

Il est possible de substituer un des atomes de carbone par un autre atome, susceptible de contribuer au système  $\pi$ . L'aromaticité du composé obtenu peut alors être prouvée en vérifiant la planéité et la régularité du cycle. Un tel composé bien connu est la pyridine, un atome de carbone étant remplacé par un atome d'azote.

Le phosphabenzène, l'arsabenzène et le stibabenzène ont été étudiés par spectroscopie de rotation, ainsi que par diffraction électronique pour les deux premières molécules<sup>1</sup>. Les structures trouvées sont données dans le Tableau 5.

Pour les trois molécules, il a été montré que le cycle est plan, notamment par le calcul du défaut d'inertie. En deuxième lieu, pour le phosphore et l'arsenic, la distance C-X (X = P, As) est intermédiaire entre la valeur d'une double et d'une simple liaison, indiquant une participation de l'hétéroatome au système  $\pi$  du cycle.

Pour l'arsenic et l'antimoine, l'analyse de la structure hyperfine montre une plus grande répartition des charges selon l'axe a, qui est l'axe de symétrie  $\text{C}_2$  de l'hétérobenzène, validant la conclusion précédente.

---

<sup>1</sup>Le bismabenzène a été étudié par spectroscopie photoélectronique [76BAS].

REF	MOLÉCULE	STRUCTURE (distances en Å, angles en degrés)	
74 WON	Phosphabenzène	$r_g(\text{C-P}) = 1,733 (3)$ $r_g(\text{C}_2\text{-C}_3) = 1,413 (10)$ $r_g(\text{C}_3\text{-C}_4) = 1,384 (12)$	$\angle_g \text{CPC} = 101,13 (3)$ $\angle_g \text{PCC} = 124,39 (68)$ $\angle_g \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4 = 123,66 (78)$
75 WON	Arsabenzène	$r_g(\text{C-As}) = 1,850 (3)$ $r_g(\text{C}_2\text{-C}_3) = 1,390 (32)$ $r_g(\text{C}_3\text{-C}_4) = 1,401 (32)$	$\angle_g \text{CAsC} = 97,3 (1,7)$ $\angle_g \text{AsCC} = 125,1 (2,8)$ $\angle_g \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4 = 124,2 (2,9)$
78 FON	Stibabenzène	$r_0(\text{Sb-C}) = 2,050 (5)$ $r_0(\text{C}_2\text{-C}_3) = 1,40 (3)$ $r_0(\text{C}_3\text{-C}_4) = 1,39 (3)$	$\angle_0 \text{CSbC} = 92,9 (1,0)$ $\angle_0 \text{SbCC} = 123,7 (1,0)$ $\angle_0 \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4 = 125,9 (5)$

Tableau 5. Structure des hétérobenzènes.

## VI. Les Phosphaalcynes

Les phosphaalcynes sont des molécules comprenant une triple liaison entre un atome de carbone et un atome de phosphore. Ce sont les analogues des nitriles  $\text{R-C}\equiv\text{N}$ .

### 6.1. Phosphaalcynes détectés par spectroscopie de rotation.

La méthylidynephosphine  $\text{H-C}\equiv\text{P}$  est le premier phosphaalcyne, découvert par Gier en 1961 [61 GIE]. Puis la famille des phosphaalcynes s'est considérablement agrandie au fil des ans, et leur utilisation en synthèse s'est développée [88 REG, 94 REG].

La spectroscopie de rotation a joué un rôle particulier dans la détection de nouvelles espèces. Comme dans le cas des phosphaalcènes, les phosphaalcynes sont obtenus en phase gazeuse [94 GAU], et l'analyse directe du flux gazeux, qui contient de nombreuses espèces, peut se faire par spectroscopie de rotation. On trouvera dans le Tableau 6 les phosphaalcynes détectés par spectroscopie de rotation. Les références données dans ce Tableau ne contiennent pas de détermination de structure, ou bien les indications de structure sont peu intéressantes dans la mesure où la longueur de liaison  $\text{C}\equiv\text{P}$  a été fixée, souvent à 1,544 Å - valeur de  $r(\text{C}\equiv\text{P})$  dans  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$  - (voir Tableau 7).

REF	MOLÉCULE	REMARQUES
76 HOP2	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$	2 <sup>ème</sup> phosphaalcyne synthétisé après $\text{HC}\equiv\text{P}$
78 KRO	$\text{FC}\equiv\text{P}$	Egalement détecté par spectroscopie photoélectronique.
80 COO	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$	
82 BUR1	Phénylphosphaéthyne	
82 BUR2	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{P}$	Article de revue sur la détection des phosphaalcyne obtenus par thermolyse éclair sous vide.
85 DUR	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$	De nombreux états excités identifiés (jusqu'à $\nu_9 = 4$ et $\nu_8 = 2$ ).
90 DEN	$^{35}\text{ClC}\equiv\text{P}$	Préalablement détecté par IR, ce qui a permis de détecter les raies très faibles de $^{35}\text{ClC}\equiv\text{P}$ .

Tableau 6. Phosphaalcyne détectés par spectroscopie de rotation.

## 6.2. Structures des phosphaalcyne.

Les molécules linéaires triatomiques, ainsi que l'éthylidynephosphine ont été étudiées plus en détail, et une structure fiable a été déterminée. Les données concernant ces molécules sont rassemblées dans le Tableau 7.

On peut remarquer que l'incertitude sur les longueurs de liaison et en particulier, la liaison  $\text{C}\equiv\text{P}$ , est de quelques millièmes d'angström. Par conséquent, il est hasardeux de comparer les valeurs quand elles sont trop proches les unes des autres. On note malgré tout clairement que la distance  $\text{C}\equiv\text{P}$  dans  $\text{ClC}\equiv\text{P}$  est supérieure d'environ 0,01 Å aux autres valeurs. Le faible moment dipolaire de  $\text{ClC}\equiv\text{P}$  (0,056D) indique que les moments de liaison  $\text{Cl}-\text{C}$  et  $\text{C}\equiv\text{P}$  sont équivalents et opposés.  $\text{ClC}\equiv\text{P}$  est un cas intermédiaire entre  $\text{HC}\equiv\text{P}$  et  $\text{FC}\equiv\text{P}$ , où l'on observe un changement de signe du moment dipolaire [94 GAU].

En ce qui concerne  $\text{HC}\equiv\text{P}$ , la synthèse chimique utilisée avant notre étude a empêché une étude complète par spectroscopie de rotation des espèces isotopiques  $\text{H}^{13}\text{C}\equiv\text{P}$  et  $\text{D}^{13}\text{C}\equiv\text{P}$ , ainsi que des états excités  $\nu_3 = 1$  et  $\nu_2 = 2$ . Nos résultats sont présentés au chapitre 4.

REF	MOLÉCULE	STRUCTURE	REMARQUES
79 KRO	CH <sub>3</sub> C≡P	r <sub>s</sub> (C-H) = 1,107 (1) ∠ <sub>s</sub> HCC = 110,30 (9) r <sub>s</sub> (C-C) = 1,465 (3) r <sub>0</sub> (C≡P) = 1,544 (4)	Structure r <sub>s</sub> à partir de 7 espèces isotopiques. r <sub>0</sub> (C≡P) déduite des conditions des premier et second moments.
80 KRO	F-C≡P <sup>1</sup>	r <sub>0</sub> (F-C) = 1,285 (5) r <sub>0</sub> (C≡P) = 1,541 (5)	F <sup>13</sup> C≡P a aussi été étudié.
91 COU	(C <sup>3</sup> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> ≡P	r (C <sup>1</sup> ≡P) = 1,543(3) r (C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> ) = 1,478 (3) r (C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> ) = 1,544 (3) ∠ C <sup>1</sup> C <sup>2</sup> C <sup>3</sup> = 109,2 (1)	Structure moyenne obtenue seulement à partir de constantes de rotation de 4 espèces isotopiques. Cette structure est sensiblement différente de celle obtenue 10 ans plus tôt par diffraction électronique et analyse micro-ondes [81 OBE].
92 FIR	ClC≡P	r <sub>0</sub> (Cl-C) = 1,635 (5) r <sub>0</sub> (C≡P) = 1,554 (5)	étude de <sup>35</sup> ClC≡P et <sup>37</sup> ClC≡P.
93 MAC	ClC≡P	r <sub>e</sub> (C≡P) = 1,5526 (61) r <sub>e</sub> (Cl-C) = 1,6341 (62)	étude infrarouge de <sup>35</sup> ClC≡P, <sup>35</sup> Cl <sup>13</sup> C≡P et <sup>37</sup> ClC≡P.
Ce travail	HC≡P	r <sub>e</sub> (C≡P) = 1,540(1) r <sub>e</sub> (C-H) = 1,070(1)	Première étude exhaustive par spectroscopie de rotation.

Tableau 7. Structure des phosphaalcyne. Les longueurs de liaison sont exprimées en Å et les angles en degrés.

### 6.3. Cas particulier de l'éthylidynephosphine CH<sub>3</sub>C≡P.

L'éthylidynephosphine est le phosphaalcyne qui, après HC≡P, a donné lieu au plus d'études spectroscopiques, aussi bien en micro-ondes qu'en infrarouge. Nous détaillons particulièrement les résultats, afin de mettre en relief nos travaux sur l'analogue arsénié : l'éthylidynearsine (voir chapitre 4).

Commençons par signaler que l'éthylidynephosphine a été détectée pour la première fois par spectroscopie de rotation, dans le flux gazeux de ther-

<sup>1</sup>Voir aussi notre étude sur HC≡P (chapitre 4), qui a permis de déterminer la structure à l'équilibre de FC≡P.

molyse de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PCl}_2$ , par ses transitions  $J = 3 \leftarrow 2$  et  $J = 4 \leftarrow 3$  (et la structure en K correspondante) [76 HOP1].

Trois ans plus tard, Kroto et coll. [79 KRO] publiaient une caractérisation plus achevée de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ . Ayant étudié 7 espèces isotopiques, ils furent en mesure de proposer une structure fiable (voir Tableau 7), servant de référence pour la distance interatomique  $\text{C}\equiv\text{P}$ . Le moment dipolaire fut déterminé par effet Stark, fournissant la valeur  $\mu = 1,499$  (1) D. Les constantes spectroscopiques de l'espèce normale sont données dans le Tableau qui suit (Tableau 8). Aucune autre étude n'a permis d'affiner ces constantes, par la détermination des constantes de distorsion centrifuge sextiques. Figure également dans ce même article l'identification des états excités  $v_8 = 1$ ,  $v_8 = 2$  et  $v_8 = 3$  de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$  et  $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$ .

B / MHz	$D_J$ / kHz	$D_{JK}$ / kHz
4991,339 (3)	0,82 (9)	66,59 (18)

Tableau 8. Constantes spectroscopiques de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$  [79 KRO].

Une série de trois articles est parue de 1985 à 1987, relatant les spectres infrarouge haute-résolution de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$  et  $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$ . Dans [85 OHN], on trouvera une étude globale des spectres, mettant en évidence les interactions entre les bandes, donnant les constantes spectroscopiques, les centres de bandes ainsi que leur attribution. Ces dernières données sont reportées dans le Tableau 9.

Bande	Centre de bande <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
$v_1$	2903,3	élongation symétrique de $\text{CH}_3$
$v_2$	1558,7	élongation de $\text{C}\equiv\text{P}$
$v_3$	1366,9	déformation symétrique de $\text{CH}_3$
$v_4$	Pas déterminé	élongation de C-C
$v_5$	2966,0	élongation asymétrique de $\text{CH}_3$
$v_6$	1437,5	déformation asymétrique de $\text{CH}_3$
$v_7$	988,4	rocking de $\text{CH}_3$
$v_8$	302	bending de $\text{C-C}\equiv\text{P}$

<sup>a</sup>En phase gazeuse.

Tableau 9. Attribution des bandes de vibration de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$  [85 OHN].

[87 OHN1] et [87 OHN2] traitent plus particulièrement des bandes  $\nu_2$  et  $\nu_6$  de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ . Il n'a pas été observé de perturbation de la bande  $\nu_2$ . Par contre, la bande  $\nu_6$  est en forte interaction de Coriolis avec  $\nu_3$ , et en interactions de Fermi et Coriolis plus faibles avec  $\nu_4+2\nu_8^{\pm 2}$ .

## VII. Etudes consacrées aux arsines et stibines.

Les études consacrées aux stibines et arsines sont beaucoup moins nombreuses que celles consacrées aux composés phosphorés. D'un point de vue spectroscopique, les analyses sont plus difficiles parce que l'arsenic et l'antimoine ont un spin respectivement de  $3/2$ ,  $5/2$  et  $7/2$  (l'antimoine se présente sous deux isotopes d'abondance naturelle 57,25% et 42,75% pour  $^{121}\text{Sb}$  et  $^{123}\text{Sb}$ ). Le moment dipolaire décroît quand on passe d'une molécule avec un atome d'azote à la même molécule comprenant un atome de bismuth. Par conséquent, les raies sont moins intenses pour les composés arséniés et antimoniés, cela étant encore accentué par le couplage quadrupolaire.

On présente ci-après les résultats obtenus pour quelques molécules.

### 7.1. L'arsine et la stibine.

L'arsine  $\text{AsH}_3$  a donné lieu à plusieurs études spectroscopiques. En ce qui concerne la spectroscopie de rotation, Mac Rae et coll. ont publié en 1987 [87MCR] l'analyse des spectres de l'arsine deutérée qui leur a permis de déterminer la structure à l'équilibre. Cet article comporte aussi un rappel bibliographique des travaux sur l'arsine.

Quant à la stibine  $\text{SbH}_3$ , elle n'a pratiquement pas été étudiée. Helminger et coll. [71HEL] ont analysé son spectre millimétrique et submillimétrique en 1971, ainsi que celui de la stibine perdeutérée  $\text{SbD}_3$ . Ils ont analysé le quadrupole des deux espèces isotopiques.

Réf.	Type de structure	Molécule	$r(\text{X}^a\text{-H})$ (Å)	$\angle\text{HX}^a\text{H}$ (°)
87MCR	$r_e$	$\text{AsH}_3$	1,513 (2)	92,08
71HEL	$r_0$	$^{121}\text{SbH}_3$ et $^{123}\text{SbH}_3$	1,7102	91,70

<sup>a</sup> X = As ou Sb.

Tableau 10. Structure de l'arsine et de la stibine.

On peut signaler que la bismutine  $\text{BiH}_3$  n'a toujours pas été isolée, malgré quelques essais à Wuppertal et à Lille. Cette molécule est en effet très instable.

## 7.2. Autres composés.

Le nombre des autres composés étudiées par spectroscopie de rotation est très restreint. Les trifluorure<sup>1</sup> et trichlorure [78CAZ, 95DOR] d'arsenic ( $\text{AsF}_3$  et  $\text{AsCl}_3$ ) sont connus.

Une bibliographie complète des dérivés étudiés par spectroscopie photoélectronique est parue récemment [94SZE]. On peut signaler aussi les structures de la triméthylarsine et de la triméthylstibine obtenues par diffraction électronique [83BLO].

## VIII. Conclusion.

La spectroscopie en phase gazeuse, et plus particulièrement de rotation, a joué un grand rôle dans la détection de nouvelles espèces, surtout en ce qui concerne les phosphaalcyne et phosphaalcènes.

La caractérisation des molécules s'est souvent arrêtée au stade de l'identification du spectre de l'état fondamental, et par conséquent il existe peu de structures fiables. Pour atteindre l'objectif d'une bonne connaissance des liaisons P-H et C-P (entre autres), il reste encore beaucoup à faire.

---

<sup>1</sup>Voir chapitre 8, notre étude consacrée à  $\text{AsF}_3$ .



*Chapitre 2 :*

*Utilisation des calculs ab initio*



Depuis la fin de l'année 1993, nous pouvons effectuer des calculs *ab initio* au laboratoire, grâce à l'acquisition du programme GAUSSIAN 92. Nous avons obtenu de nombreux résultats présentés dans ce mémoire à l'aide de calculs *ab initio*, aussi paraît-il justifié de développer leurs applications, en insistant sur celles utiles en spectroscopie de rotation et dans une moindre mesure, pour la spectroscopie infrarouge et la diffraction électronique.

Les calculs nous ont été particulièrement utiles pour :

- estimer les constantes de rotation des molécules
- utiliser certains paramètres structuraux issus du calcul, difficilement accessibles par l'expérience, aux côtés de résultats expérimentaux dans la détermination des structures.
- savoir, dans le cas où l'on s'attend à plusieurs conformères, lesquels sont les plus stables.
- connaître l'ordre de grandeur du moment dipolaire, afin d'évaluer l'intensité des spectres, et pour aider à leur interprétation.

On peut aussi :

- calculer le champ de force de la molécule, qui conduit en particulier aux constantes de distorsion centrifuge.
- évaluer l'énergie de vibration des modes normaux, sachant ainsi quels sont les états excités susceptibles d'être identifiés et quelles peuvent être les perturbations entre états.

Chacune de ces applications va maintenant être détaillée dans l'ordre donné ci-dessus, en nous axant davantage sur les molécules contenant un atome de phosphore ou d'arsenic. Mais avant, il paraît convenable de rappeler quelques définitions et règles de nomenclature. De nombreuses informations sont disponibles dans le manuel d'utilisation de Gaussian [93FOR]. Les renvois à certaines pages de ce guide sont précisés dans le texte.

## I. Bases théoriques.

Les calculs *ab initio* sont des calculs destinés à résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir aucune considération expérimentale, mises à part : la vitesse de la lumière, la constante de Planck et les masse et charge des électrons et noyaux.

Tous nos calculs s'effectuent dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Différentes approches à la solution exacte de l'équation de Schrödinger sont alors envisageables, elles concernent la prise en compte des interactions entre électrons (niveau de théorie) et la description des orbitales atomiques (base). Les choix de la base et du niveau de théorie gouvernent les approximations.

### 1.1. La prise en compte des interactions électroniques : le problème de la corrélation électronique.

Le problème que nous avons à résoudre consiste à trouver une solution approchée de la solution exacte de l'équation de Schrödinger. La solution est une fonction d'onde moléculaire dépendant des variables d'espace et de spin de chacun des électrons. Elle doit notamment être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons quelconques.

L'objet mathématique répondant le mieux à ces critères est un déterminant, appelé déterminant de Slater. Il est constitué de fonctions monoélectroniques (la dimension du déterminant est égale au nombre d'électrons  $N$ ) composées d'une partie spatiale  $\varphi_i(j)$  et d'une partie liée au spin  $\alpha(j)$  ( $i, j = 1, N$ ). On note  $\Phi_i(j) = \varphi_i(j)\alpha(j)$

A partir d'un déterminant de Slater approché, la méthode de Hartree-Fock est une méthode variationnelle, qui consiste donc à trouver la fonction d'onde qui donne l'énergie minimale. On montre que finalement, pour un système à  $2N$  électrons, on obtient un système de  $N^1$  équations aux valeurs propres, qui sont les équations de Fock (eq. 1):

$$\hat{F}|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle \quad i = 1, N \quad (\text{eq. 1})$$

avec :  $\varepsilon_i$  : énergie de l'orbitale  $\Phi_i$   
 $\hat{F}$  : Hamiltonien monoélectronique, identique pour chacun des électrons.

---

<sup>1</sup>La plupart des molécules, dans leur état électronique fondamental, ont tous leurs  $2N$  électrons appariés, répartis sur  $N$  orbitales.

$\hat{F}$  contient les contributions cinétiques et potentielles des interactions noyaux-électrons, mais les répulsions électron-électron sont remplacées par la moyenne de ces répulsions. Par conséquent, l'énergie Hartree-Fock est surestimée par rapport à l'énergie exacte, et la différence entre les deux est définie comme l'énergie de corrélation.

La résolution des équations aux valeurs propres devrait se faire simultanément, mais on utilise plutôt la méthode du champ auto-cohérent. A partir d'un jeu d'orbitales moléculaires supposées, on calcule de nouvelles orbitales jusqu'à la convergence, c'est-à-dire jusqu'à ce que les orbitales à l'itération  $i$  soient les mêmes qu'à l'itération  $i-1$ . La procédure de résolution des équations précédentes a été mise au point par Roothaan en 1951. Les orbitales moléculaires sont combinaisons linéaires d'orbitales atomiques centrées sur chaque atome, qui constituent la base (voir section 1.2). C'est la méthode appelée dans la littérature LCAO.

Les méthodes prenant en compte les interactions entre électrons sont appelées post SCF. Pour un aperçu historique sur les méthodes de corrélation électronique, il est paru très récemment un article de revue [95LÖW]. Parmi celles-ci, on utilise souvent le traitement perturbatif de Møller-Plesset [34 MØL] à différents ordres, l'ordre 2 fournissant un rapport fiabilité des résultats/temps de calcul en général bon. Par contre faire un calcul à l'ordre 4 ne permet pas l'utilisation d'une base étendue à cause des capacités de la station de travail dont nous disposons.

## 1.2. Description des orbitales atomiques [93FORb].

Les orbitales atomiques sont développées suivant une base de fonctions gaussiennes ; les intégrales multicentriques sont ainsi calculées plus facilement puisqu'une combinaison de gaussiennes est encore une gaussienne. On distingue les *gaussiennes primitives* qui servent à construire des combinaisons linéaires appelées les *gaussiennes contractées* ou *contractions*.

On peut choisir de développer les orbitales atomiques suivant une base plus ou moins étendue, l'approximation étant de plus en plus faible au fur et à mesure que la base est plus grande.

1.2.1. Bases minimales.

Une base minimale est constituée uniquement des orbitales occupées d'un atome, chacune étant décrite par une seule contraction. Par exemple, la base STO-3G associe à chaque orbitale une combinaison linéaire de trois gaussiennes. Les paramètres de la combinaison linéaire sont optimisés pour chaque atome sur des cas simples (hydrures ou atomes seuls), et conservés tels quels pour les calculs ultérieurs. Par exemple, dans la base STO-3G, l'orbitale *1s* de l'atome d'hydrogène

sera décrite par :  $S = \sum_{i=1}^3 d_i e^{-\alpha_i r^2}$ , où les constantes  $d_i$  et  $\alpha_i$  sont données dans le

Tableau ci-dessous (Tableau 1) :

i	$d_i$	$\alpha_i$
1	3,425 250 914	0,154 328 967 3
2	0,623 913 729 8	0,535 328 142 3
3	0,168 855 404 0	0,444 634 542 2

Tableau 1. Base STO-3G pour l'atome d'hydrogène.

1.2.2. Bases double et triple zêta.

Dans une base minimale, l'électron est trop confiné dans l'espace, alors que la théorie quantique lui permet de se trouver dans tout l'espace, avec une plus forte probabilité de présence dans une certaine région. La première amélioration consiste à donner plus de liberté à l'électron. Les orbitales de valence, qui caractérisent la faculté d'un atome à former certaines liaisons, sont mieux décrites en ajoutant à la première contraction une seconde qui n'a pas la même taille (on parle alors de base double-zêta, ou triple-zêta si on ajoute deux contractions ; la forme des orbitales n'est cependant pas modifiée). Par contre, les orbitales n'intervenant pas dans la liaison chimique (les orbitales de coeur) continuent à être décrites par une seule contraction. Une telle base est par exemple la base 6-31G (6 contractions pour les couches internes ; une contraction de 3 gaussiennes plus 1 gaussienne isolée pour les couches externes). Cette base est aujourd'hui largement utilisée.

### 1.2.3. Bases polarisées.

Nous venons d'imposer moins de contraintes sur la taille des orbitales, alors que leur forme n'a pas évolué. L'utilisation de fonctions de polarisation est l'étape suivante. Les électrons pourront alors évoluer dans différentes directions de l'espace. Pour l'atome d'hydrogène, des fonctions  $p$  sont ajoutées ; pour les atomes plus lourds (tels que le carbone, le phosphore) ce sont des fonctions  $d$  et pour les éléments de transition (cobalt, nickel...) des fonctions  $f$ . La nomenclature de ces fonctions se fait en notant des étoiles après l'indication de la base (cette notation n'est pas normalisée). Par exemple, 6-31G\* pour 6-31G(d) signifie que seuls les atomes lourds sont polarisés ; 6-31G\*\* pour 6-31G(d, p) indique que tous les atomes sont polarisés. Ce type de base est obligatoire pour des calculs fiables si la molécule contient un atome lourd tel que celui de phosphore.

### 1.2.4. Fonctions diffuses.

Il est ensuite possible d'utiliser des fonctions diffuses. Il s'agit de contractions  $s$  et  $p$  occupant davantage d'espace. Elles sont intéressantes dans le cas où la molécule possède une paire libre d'électrons, par exemple si elle contient un atome de phosphore trivalent. L'utilisation de telles fonctions garantit mieux la répartition des électrons et est recommandée pour un calcul fiable du moment dipolaire. Un ou deux signes + dans la notation de la base signifie que des fonctions diffuses sont respectivement associées aux seuls atomes lourds ou à tous les atomes.

Il existe enfin des bases très étendues, dont l'utilisation est superflue au niveau Hartree-Fock. Par contre, on peut les employer dès lors que les interactions électroniques sont prises en compte. Par exemple, la base 6-311++G(3df, 3pd) est constituée de :

- une contraction de trois gaussiennes plus deux gaussiennes isolées (triple-zêta) pour les orbitales de valence
- fonctions diffuses sur les atomes lourds et d'hydrogène
- fonctions de polarisation, elles-mêmes triple-zêta.

### 1.2.5. Bases extérieures à Gaussian.

Les bases préprogrammées du logiciel Gaussian sont suffisantes pour obtenir des résultats satisfaisants avec des molécules aux atomes pas trop lourds (jusqu'à l'atome de chlore). Par contre, l'utilisation de bases plus étendues pour des atomes tels que celui d'arsenic nécessite le recours à d'autres données.

L'homogénéité du calcul requiert que la description de tous les atomes provienne de la même source.

Très récemment a été publiée une série de données incluant une base pour l'atome d'arsenic [95PIE]. Il s'agit d'une base très fiable qui ne néglige pas les électrons de coeur. Malheureusement, pour des problèmes de capacité d'ordinateur, il n'est pas possible d'utiliser cette base couramment.

Pour remédier à ce problème, on utilise une base appelée Electron Core Potential, ou ECP. Les orbitales des électrons de coeur sont décrites mais ne participent pas à l'élaboration des orbitales moléculaires. Par contre les orbitales de valence sont modélisées par des contractions prenant en compte le potentiel créé par les électrons de coeur. Des effets particuliers, tels que les effets relativistes, sont inclus dans cette base. Pour nos calculs sur les molécules arséniées, nous avons utilisé pour l'atome d'arsenic la base décrite par Wadt et coll. [85WAD].

*Le choix de la base est une donnée importante du calcul *ab initio*. Mais comme nous le verrons, il est inutile de toujours employer une base très étendue.*

## II. Calcul des structures.-Précision des résultats.-Utilisation des résultats.

*Des comparaisons systématiques sur des molécules phosphorées, et a fortiori arséniées, ne sont guère possibles compte tenu des rares données expérimentales fiables (voir chapitre 1). Cependant, chaque fois que ce sera possible, le propos sera illustré par des données numériques de telles molécules.*

### 2.1. Calcul des structures [93FORD]

#### 2.1.1. Importance du fichier d'entrée.

Avant de calculer une structure, il faut entrer la description de la molécule sous la forme d'une matrice nommée matrice Z. Elle est notamment constituée des longueurs et angles de liaison, ainsi que des angles dièdres. Lorsqu'on veut fixer des paramètres, leurs valeurs sont directement inscrites dans la matrice. Sinon, on en fournit une estimation que l'on indique à la suite, dans le fichier d'entrée.

A ce stade, la structure proposée dans le fichier d'entrée est approximative. Elle est estimée à partir des éléments que l'on a à sa disposition, la plupart du temps la structure de molécules similaires déjà étudiées. Quelles que soient les valeurs de départ, la structure calculée n'en sera pas affectée. Cependant, des valeurs trop éloignées du résultat final entraînent une augmentation du temps de calcul, voire un échec du calcul. Aussi calcule-t-on d'abord une structure en utilisant une base peu étendue à un niveau de théorie peu élevé (par exemple la base 3-21G avec la méthode Hartree-Fock). Le résultat trouvé sera ensuite utilisé comme point de départ pour des calculs plus précis.

Remarquons aussi que différents conformères d'une même molécule peuvent exister. Si ces différents conformères se trouvent chacun dans un puits de potentiel, le programme calculera la géométrie optimisée du conformère dont la structure est la plus proche des données initiales. Ce sont surtout les angles dièdres qui conditionnent l'obtention de tel ou tel conformère. Une première étude qualitative de la molécule peut mettre en évidence l'existence de plusieurs conformères. On vérifie ensuite par le calcul s'ils sont stables ou non, c'est-à-dire si le programme est capable de trouver un minimum d'énergie correspondant au conformère désiré.

### 2.1.2. Calcul de la géométrie optimisée.

L'équation de Schrödinger est résolue pour la structure initiale, au degré d'approximation spécifié. La dérivée première de l'énergie par rapport à chacune des coordonnées atomiques est calculée, ce qui renseigne le programme sur les corrections à apporter à ces coordonnées pour que la structure se rapproche du point où l'énergie est minimale.

Il s'agit d'un procédé itératif qui est arrêté quand 4 critères de convergence sont simultanément vérifiés [93FORa] : les forces agissant sur les noyaux sont nulles<sup>1</sup>, la moyenne quadratique des forces est nulle, le déplacement des noyaux dans l'étape qui suivrait est nul, la moyenne quadratique des déplacements des noyaux dans l'étape qui suivrait est nulle.

L'utilisation de 4 critères empêche le programme d'arrêter les itérations alors que le minimum d'énergie n'est pas atteint. La structure trouvée correspond à la structure à l'équilibre  $r_e$ , puisque les forces intramoléculaires agis-

---

<sup>1</sup>Nul signifie ici " inférieur à un certain seuil ".

sant sur les noyaux sont nulles. La comparaison théorie-expérience n'est strictement valable que pour cette structure.

## 2.2. Précision de la structure *ab initio*.

### 2.2.1. Limite Hartree-Fock.

La précision de la structure calculée dépendra dans une large mesure d'au moins 4 critères : la base utilisée, le niveau de théorie choisi, le nombre d'atomes composant la molécule et la nature de ces atomes.

On définit la limite Hartree-Fock comme étant le calcul qui serait mené avec une base infinie. Pratiquement, on peut trouver une base suffisamment étendue pour qu'on puisse considérer que l'on a atteint la limite Hartree-Fock.

On peut par exemple se reporter au Tableau 2 où sont regroupés les résultats des calculs *ab initio* effectués à Lille, pour la forme trans de l'éthylphosphine (Figure 1).

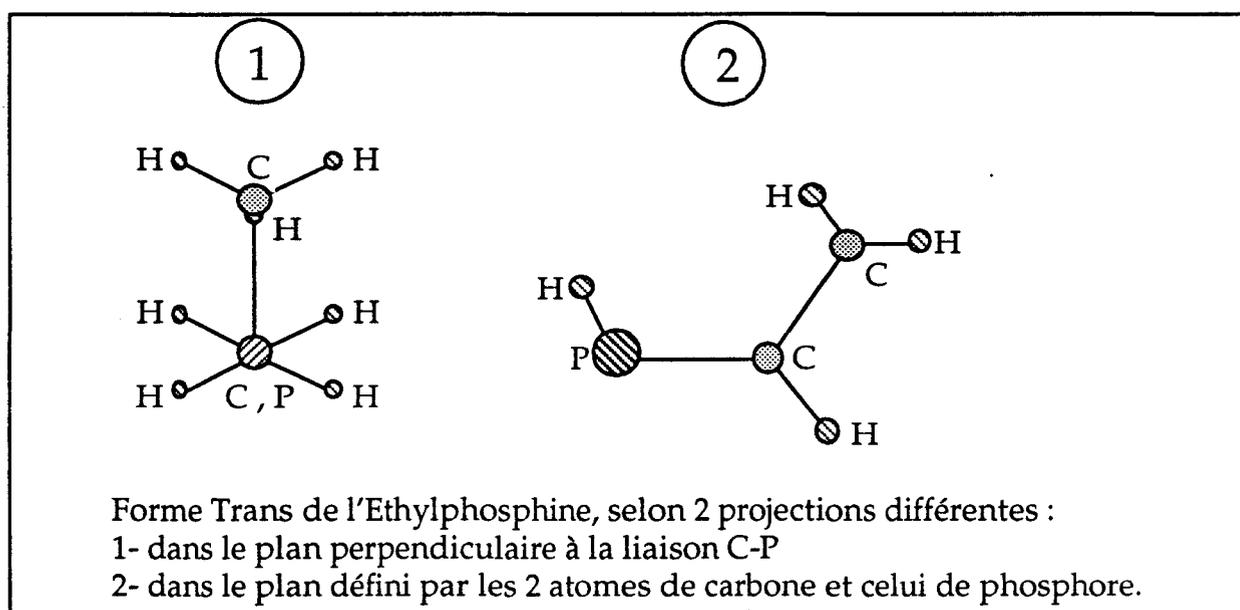


Figure 1 : Forme Trans de l'Éthylphosphine, d'après [88GRO].

Aucune contrainte n'a été imposée dans le calcul. La géométrie trouvée fait apparaître un plan de symétrie défini par les deux atomes de carbone et l'atome de phosphore.

On peut remarquer que l'absence de fonctions de polarisation (colonnes 1 et 2) conduit à un résultat très différent de celui obtenu avec ces fonc-

tions incluses dans le calcul, notamment en ce qui concerne la distance interatomique C-P.

Les commentaires qui suivent concernent les résultats établis avec des fonctions de polarisation. La base 6-311G(2d, p) peut être considérée comme la limite Hartree-Fock. Comparons les données des colonnes 3 à 8 à celles de la colonne 9. On note d'abord que l'ajout de fonctions diffuses n'est pas nécessaire au niveau Hartree-Fock, les colonnes 7 et 8 étant identiques. Ensuite, les résultats de la colonne 7 sont très proches de ceux de la colonne 9. Nous en concluons que la base 6-311G\*\* au niveau Hartree-Fock est bien adaptée pour la détermination des structures de molécules phosphorées, la base 6-311G(2d, p) améliorant légèrement le résultat. Par contre, et conformément à nos attentes, la prise en compte des interactions électroniques au niveau MP2 modifie la valeur du moment dipolaire, ainsi que l'angle de liaison  $\angle\text{HPC}$ .

*En conclusion, l'important est de choisir la base qui permette d'atteindre la limite Hartree-Fock car les erreurs deviennent alors systématiques.*

### 2.2.2. Correction des résultats du calcul (*offset*).

On utilise rarement les résultats bruts du calcul. On cherche plutôt à les corriger (*offset*) à partir de différentes comparaisons. Or, l'erreur sur les résultats est aléatoire si la base n'est pas suffisamment étendue. S'ils sont en accord avec l'expérience, c'est souvent le fruit du hasard.

Par contre, à la limite Hartree-Fock, l'erreur devient en grande partie systématique. Il est alors utile de connaître quelles sont les déviations des paramètres calculés par rapport aux paramètres expérimentaux. Comme nous l'avons vu, la structure obtenue est la structure à l'équilibre. Il est très difficile de la déterminer à partir de l'expérience. C'est pourquoi des corrections précises ne peuvent être apportées que pour certains systèmes très bien connus. Par exemple, Demaison et coll. [94DEM] ont mis en évidence une corrélation entre les longueurs de liaison carbone-hydrogène calculée et expérimentale.

En se reportant à l'étude sur la vinylphosphine<sup>1</sup>, on voit que pour la seconde série de calculs que nous avons faite (6-311G(2d,p)), l'erreur sur les constantes de rotation est très voisine pour les deux conformères. Par contre, pour la première série de calculs (6-31G\*), l'erreur varie du simple au double.

---

<sup>1</sup>Voir chapitre 5.

	RHF									RMP2	11
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-311G	6-311G*	6-311G**	6-311++G**	6-311G(2d,p)	6-311G(2d,p)	Exp.
r(C-C)	1,5375	1,5282	1,5292	1,5287	1,5287	1,5278	1,5287	1,5287	1,5252	1,5250	1,5334
r(C-P)	1,9091	1,9111	1,8625	1,8627	1,9063	1,8592	1,8595	1,8595	1,8574	1,8609	1,8465
r(P-H)	1,4263	1,4300	1,4053	1,4073	1,4311	1,4082	1,4098	1,4098	1,4056	1,4105	1,4230
$\angle$ CCP	114,74	115,90	116,61	116,65	115,94	116,82	116,79	116,79	116,78	116,11	116,31
$\angle$ HPC	97,83	98,57	98,56	98,80	98,49	98,68	98,80	98,80	98,83	96,82	96,31
$ \mu_a $	1,50	1,60	1,34	1,35	1,63	1,41	1,40	1,39	1,40	1,34	1,226
$ \mu_b $	0,39	0,40	0,25	0,26	0,40	0,22	0,23	0,24	0,20	0,15	0
$ \mu_c $	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
$ \mu_T $	1,55	1,65	1,36	1,38	1,68	1,43	1,41	1,41	1,42	1,35	1,226

Longueurs de liaison en Å ; angles de liaison en degrés ; moment dipolaire en Debye.

La structure expérimentale est la structure  $r_s$  [88GRO] ; le moment dipolaire expérimental a été déterminé par Durig [76DUR].

**Tableau 2.** structure optimisée de la forme trans de l'éthylphosphine, en utilisant différentes bases à différents niveaux de théorie.

On utilise aussi fréquemment des comparaisons entre familles de molécules. Supposons en effet que l'on ait deux molécules A-B-X et A-B-Y (par exemple X et Y sont des atomes d'halogène distincts ou des chaînes carbonées de différentes longueurs). Si la base est suffisamment étendue, la variation de la distance  $r(A-B)$  *ab initio* d'une molécule à l'autre est très voisine de la variation constatée expérimentalement. On peut ainsi atteindre une précision de 5 millièmes d'angström pour les distances et de quelques dixièmes de degré pour les angles [88GEI].

Ainsi, en connaissant la structure expérimentale d'une des deux molécules, on peut estimer avec une précision proche de la précision expérimentale la géométrie d'une seconde molécule. De cette manière nous avons pu évaluer la structure à l'équilibre de  $FC\equiv P$  à partir de celles de  $HC\equiv P$ ,  $HC\equiv N$  et  $FC\equiv N$ .

### 2.3. Stabilité de différents conformères.

Une molécule est quelquefois susceptible d'exister sous plusieurs formes, non équivalentes du point de vue de la spectroscopie de rotation. Chaque conformère donnera lieu à un spectre différent. Grâce aux calculs *ab initio*, il est possible d'établir la stabilité relative de différents conformères.

Une option du programme permet de calculer la surface de potentiel point par point, d'où on en déduit quels conformères sont stables. L'inconvénient est que ce type de calcul est extrêmement long. Il est plus judicieux de repérer les différentes formes d'une molécule avant tout calcul, puis de faire un calcul séparé pour chaque forme. Par comparaison de l'énergie des différents conformères, on en déduit l'échelle de stabilité. La comparaison doit être effectuée à base et niveau de théorie constants. Pour la base 4-21G au niveau HF, Geise [88GEI] estime la précision des différences d'énergie à environ  $4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Savoir quels conformères sont susceptibles d'être dans la cellule permet de tous les rechercher. Pour la vinylphosphine, les calculs laissaient prévoir la présence simultanée de deux formes : syn et gauche, la plus stable étant la forme syn. La vinylamine avait déjà été étudiée et seule la forme gauche avait été trouvée. Dans un premier temps, c'est également le conformère gauche de la vinylphosphine que nous avons identifié. Sans les calculs *ab initio*, nous en aurions déduit une similitude de comportement entre les molécules azotée et phosphorée, sans rechercher la forme syn.

Dans leur article de revue, Schäfer et coll. [87 SCH] présentent trois exemples où les calculs *ab initio* ont joué un grand rôle dans l'identification des spectres et des structures. Un des exemples, particulièrement parlant est développé ci-après. Il traite du spectre de rotation de la 2-méthoxy éthylamine (Figure 2), observé par une technique de double résonance, pour ne faire apparaître que les doublets  $K_a = 3$ . L'allure du spectre pouvait faire penser au doublet  $K_a = 3$  de l'état fondamental de la forme gauche de la molécule, suivi de doublets satellites attribués aux états excités  $\nu_{O.C} = 1, 2, \dots, 9$ . L'espacement entre les doublets (dans l'approximation de l'oscillateur harmonique) et leurs intensités relatives correspondent à l'interprétation donnée. Seul manque le doublet de l'état  $\nu_{O.C} = 5$ , première faille dans l'explication proposée.

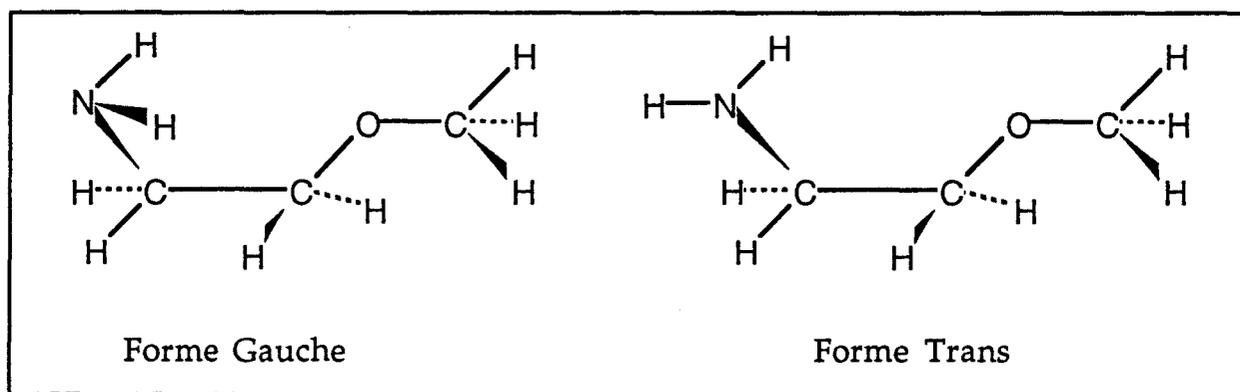


Figure 2. Les 2 conformères de la 2-méthoxy éthylamine.

Pour établir la structure de la forme gauche, des calculs *ab initio* sont entrepris. La structure de cette forme est ensuite transférée sur la forme trans, en changeant simplement un angle dièdre, dans le but de prévoir ses constantes de rotation. En effet, pour d'autres molécules similaires, la forme trans avait été identifiée, et les auteurs se sont étonnés de ne pas l'avoir trouvée dans le cas qui nous préoccupe. Les prévisions obtenues par cette méthode font que les raies de la forme trans devraient se trouver en plus basses fréquences que celles de la forme gauche. Devant l'absence de spectre dans la région considérée, des calculs *ab initio* sont effectués directement sur la forme trans, et les conclusions sont alors surprenantes.

D'abord, la structure est très différente de celle supposée et les nouvelles prévisions placent les raies de la forme trans en hautes fréquences par rapport à celles de la forme gauche, ce qui est le contraire de la conclusion précédente. Ensuite, le doublet  $K_a = 3$  attribué à l'état  $\nu_{O.C} = 6$  est en fait le doublet de

l'état fondamental de la forme trans. Tous les résultats sont alors en accord avec ceux d'autres molécules similaires.

L'utilité des calculs *ab initio* apparaît clairement, permettant l'identification de nouveaux composés ou conformères, et surtout permettant de se rendre compte d'erreurs dans les interprétations *a priori* fondées sur l'intuition.

### III. Moment dipolaire.

Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle très importante. Elle est une mesure de la répartition des charges d'une molécule. Pour le chimiste, cette information reflète la réactivité d'une molécule. Pour le spectroscopiste, elle permet d'estimer l'intensité des absorptions, mais aussi d'opter pour un conformère ou pour un autre après la mesure expérimentale du moment dipolaire (par exemple, on pourra se reporter aux articles sur la vinylphosphine, chapitre 5).

Pople [86POP] consacre quelques pages de son livre à la comparaison des moments dipolaires calculés et expérimentaux. Il attire d'abord l'attention sur le fait qu'une petite variation de la géométrie de la molécule peut affecter considérablement le moment dipolaire. Il montre cela sur le cas de l'ammoniac, où l'angle entre les liaisons N-H et l'axe de symétrie  $C_3$  affectent considérablement le moment dipolaire. Ainsi, il est préférable de le calculer à la structure expérimentale plutôt qu'à la structure optimisée. Il existe à cet effet des bases optimisées pour la détermination du moment dipolaire.

Généralement, on doit s'attendre à une erreur sur le moment dipolaire calculé de quelques dixièmes de Debye (environ 0,5 D), et l'accord est généralement bon entre l'expérience et le calcul. Des études systématiques permettent de savoir si telle base sur ou sous-estime le moment dipolaire. Ainsi, pour des molécules simples, la base STO-3G donnera des valeurs calculées plus faibles que les valeurs expérimentales, alors que c'est le contraire pour la base 3-21G. Pople constate malgré tout que l'utilisation d'une base polarisée en prenant en compte les interactions électroniques augmente notablement la fiabilité du calcul.

Des divergences apparaissent pour des molécules très polaires ou trop peu polaires. Dans le premier cas, le problème est celui de la répartition des électrons. L'exemple type est celui du fluorure de lithium LiF où une base minimale permet à l'atome de lithium de recevoir plus d'électrons qu'il ne le devrait, d'où un moment dipolaire sous-estimé : 6,28 D expérimentalement, 3,60 D *ab initio*

(base STO-3G au niveau Hartree-Fock, structure expérimentale). Dans le second cas, c'est la précision du calcul qui rend toute interprétation délicate. Ainsi, un calcul dans les conditions précédentes pour le monoxyde de carbone prédit le bon ordre de grandeur du moment dipolaire, mais avec le signe opposé. Des calculs avec une base plus étendue triplent la valeur expérimentale (0,11 D). Cette molécule est donc un bon test pour de nouveaux algorithmes de calcul.

Le choix de la base est primordial pour un calcul fiable. La répartition des charges électroniques régissant le moment dipolaire, une base peu étendue ne garantit pas une liberté de distribution des électrons suffisante. L'utilisation d'une base avec fonctions diffuses et la prise en compte de la corrélation électronique sont généralement conseillées. A ce propos, Pople [86POP] a remarqué que l'interaction de configuration CISD convenait bien.

#### IV. Calcul du champ de forces.

Le champ de forces d'une molécule permet d'obtenir de très nombreuses informations : fréquences de vibration, constantes d'interactions, par exemple de Coriolis,...

Les constantes de distorsion centrifuge  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , qui jouent un rôle prépondérant pour l'analyse d'un spectre de rotation, sont reliées aux constantes de force quadratiques par [84GOR, p.303] :

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} \left( f^{-1} \right)_{ij} \mu_{\gamma\delta}^{(j)}$$

avec :  $\mu_{\alpha\beta}^{(i)} = \left( \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial R_i} \right)$  : dérivée partielle d'un élément de l'inverse du tenseur d'inertie par rapport à la coordonnée interne de déplacement  $R_i$ .

Schématiquement, quand les constantes de force sont connues et que les dérivées partielles sont évaluées, on obtient les constantes de distorsion centrifuge.

Les constantes de forces sont données par :

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e$$

où  $V$  est l'énergie potentielle de vibration de la molécule, et  $q$  les coordonnées internes de mouvement (on se place ici dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique).

Au niveau Hartree-Fock, ces constantes sont généralement surestimées de 20 à 30%. Etant donnée cette marge d'erreur, l'approximation harmonique est justifiée : elle contribue à l'erreur à hauteur de 2% environ [92BOG].

Les déviations sont malgré tout systématiques, des corrections sont donc possibles. La procédure est exposée dans [88GEI, p. 338] et [92BOG, p.332]. Elle consiste à regrouper les éléments de même symétrie, puis pour chaque groupe, les facteurs correctifs sont optimisés pour reproduire les valeurs expérimentales quand on en dispose.

Molécule	Type	$D_J$	$D_{JK}$	$D_K$
AsH <sub>3</sub>	Calc.	1,0022	-1,2535	1,0926
	Exp.	0,97553(2)	-1,23957(4)	1,11656(3)
	e.-c.	-2,67	1,12	2,118
<sup>121</sup> SbH <sub>3</sub>	Calc.	0,6515	-0,8152	0,7373
	Exp.	0,6283(2)	-0,7913(9)	0,7417(7)
	e.-c.	-3,87	2,98	0,63
<sup>123</sup> SbH <sub>3</sub>	Calc.	0,6513	-0,8151	0,7373
	Exp.	0,6283(4)	-0,7913(9)	0,7470(7)
	e.-c.	-3,83	2,98	1,39
BiH <sub>3</sub>	Calc.	0,5202	-0,6090	0,5816

**Tableau 3.** Constantes de distorsion quartiques ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ ) calculées et expérimentales, d'après [95BRE]. Les écarts sont exprimés en %. Les références apparaissant dans cet article ne sont pas reprises.

Pour des calculs récents et des comparaisons théorie-expérience, on pourra se reporter à [92SCH], [94BRE] et [95BRE]. Cette dernière référence donne le champ de force anharmonique de l'arsine, de la stibine et de la bismuthine. Le Tableau 3 montre une comparaison des constantes de distorsion quartiques de ces trois molécules. La base ECP de Wadt et coll. [85WAD] a été utilisée pour les atomes d'arsenic, d'antimoine et de bismuth au niveau MP2.

On remarque que les erreurs de quelques % sont acceptables, car l'important est d'avoir l'ordre de grandeur de ces constantes, et surtout le bon signe.

## V. Calcul des fréquences de vibration.

Avant de commencer l'analyse d'un spectre de rotation, certaines informations concernant les états excités peuvent contribuer à son identification : quels sont les états susceptibles d'apparaître sur le spectre?, y-a-t-il des perturbations entre états? Des questions auxquelles les calculs *ab initio* peuvent apporter des éléments de réponse.

Les fréquences de vibration des modes normaux dépendent de la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la position des noyaux. Les erreurs proviennent de l'incertitude de la structure calculée et de la technique de dérivation (analytique aux niveaux HF et MP2 ; numérique pour des niveaux supérieurs).

Des comparaisons entre valeurs expérimentales et calculées permettent aussi d'établir des corrections. Ainsi, les valeurs calculées au niveau de théorie HF sont généralement supérieures de 10 à 12 % à celles provenant de l'expérience. En multipliant les fréquences *ab initio* par le coefficient 0,89 déterminé empiriquement, l'accord devient très bon [93FORc].

En spectroscopie de rotation, seuls des états excités de vibration de fréquence inférieure à  $1500\text{ cm}^{-1}$  peuvent être facilement identifiés. En repérant quels sont les états proches en énergie, on peut en déduire d'éventuelles perturbations. Gaussian indique aussi quels sont les déplacements des atomes dans chaque mode de vibration, facilitant ainsi l'attribution des bandes.

## VI. Conclusion.

Les calculs *ab initio* sont très utiles pour prédire certaines propriétés moléculaires : fréquences de vibration, moment dipolaire, stabilité relative de plusieurs conformères.

En ce qui concerne la structure, nous avons vu que l'on procédait souvent par comparaison, ce qui implique que la base soit suffisamment grande. Les erreurs sont alors généralement systématiques. Par conséquent, une correction peut être établie, les valeurs *ab initio* corrigées sont alors très voisines des valeurs expérimentales.

Pour les atomes lourds (tel que celui d'arsenic), la fiabilité des calculs reste à démontrer. La base ECP nous a donné des résultats somme toute corrects, comme l'on pourra s'en rendre compte lors de la lecture de la partie expérimentale.

Nous nous sommes servis des calculs *ab initio* dans une large mesure. Il ne fait pas de doute que ceux-ci joueront un rôle de plus en plus important pour compléter les données expérimentales.



*Chapitre 3 :*

*Synthèse des Molécules*

*Description des Spectromètres*



Cette partie est consacrée à la description des synthèses chimiques et des spectromètres utilisés.

La plupart des molécules ayant fait l'objet de ce travail sont instables : à la chaleur, à l'air ambiant, à la lumière... selon les cas. Elles ont quelquefois dû être préparées juste avant les mesures, ce qui nécessite une technique particulière : choix des solvants, conditionnement des produits. Chaque synthèse sera décrite en précisant le mode d'introduction des produits dans la cellule de mesure. D'une manière générale, nous avons préféré renouveler l'échantillon gazeux régulièrement plutôt que construire des cellules de mesure spécifiques conservant celui-ci plusieurs heures, voire plusieurs jours. Cela signifie que la dernière étape de la synthèse chimique doit être courte, ainsi que la purification du produit. Les préparations sont décrites complètement, mais bien souvent les précurseurs ont été faits à Rennes, stockés à Lille, et seule la dernière étape a été réalisée, juste avant les mesures.

Différents spectromètres ont été utilisés selon les molécules. Chaque instrument a permis d'atteindre un but particulier - démarrage d'une identification, mesure du moment dipolaire... - qui sera précisé à chaque fois. Tous les spectromètres ont déjà fait l'objet de nombreuses descriptions, et par conséquent seuls quelques rappels les concernant sont donnés.

## I. Synthèses de la vinylphosphine, de la vinylarsine et de l'éthylarsine.

### 1.1. Synthèse de la vinylphosphine.

On recense dans la littérature essentiellement deux méthodes de préparation de la vinylphosphine.

Lasne et coll. [86LAS] l'ont synthétisée par une thermolyse éclair sous vide (FVT<sup>1</sup>) des adduits **1a** ou **1b** (Figure 1), à des températures de 400°C et 650°C respectivement, sous une pression de 10<sup>-6</sup> Torr. Cette méthode est longue et difficile à mettre en oeuvre.

---

<sup>1</sup>Flash Vacuum Thermolysis

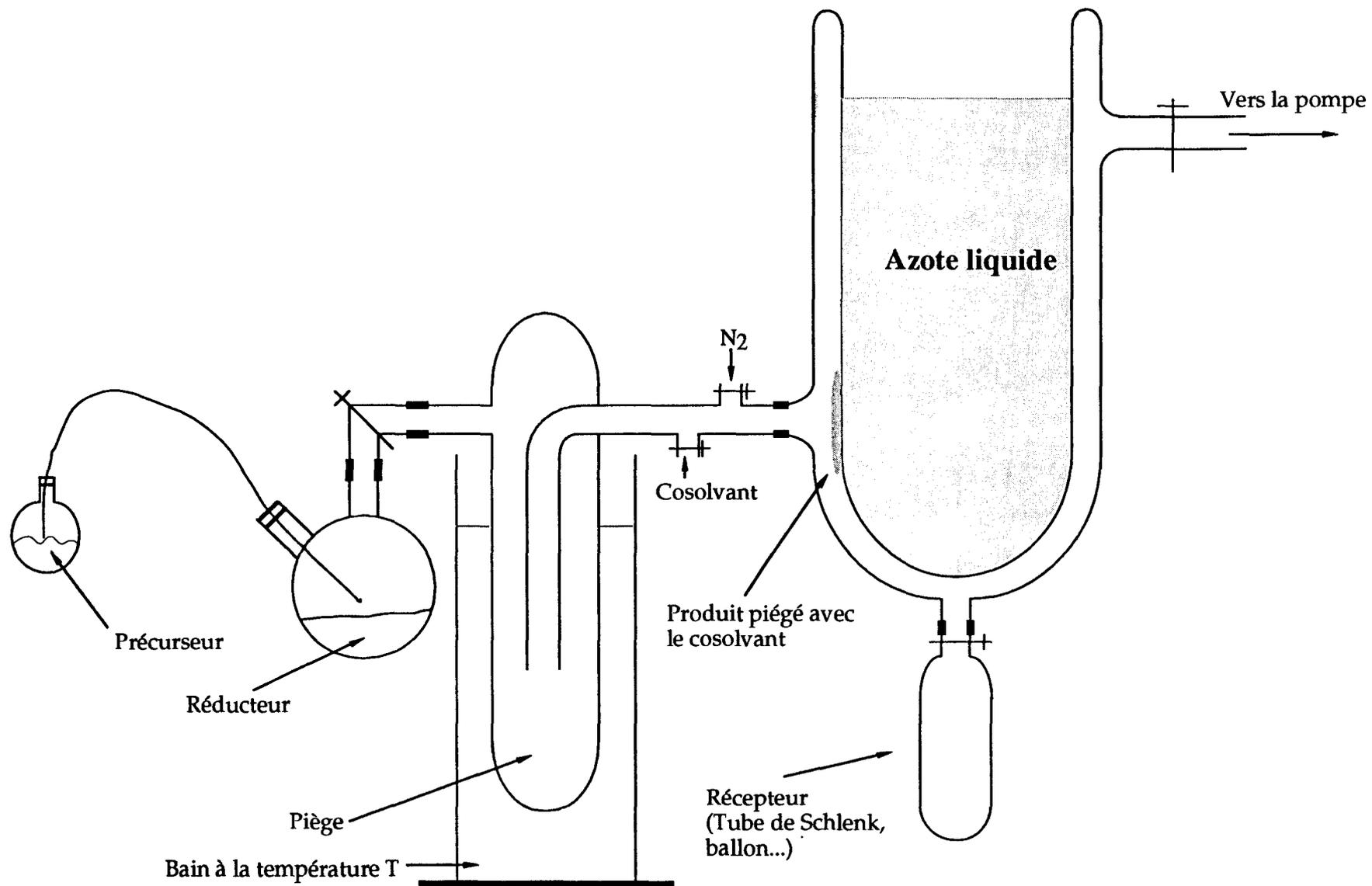


Figure 2 : Montage de synthèse utilisé pour la synthèse de la vinylphosphine, de la dichlorométhylphosphine et de l'éthynylarsine.

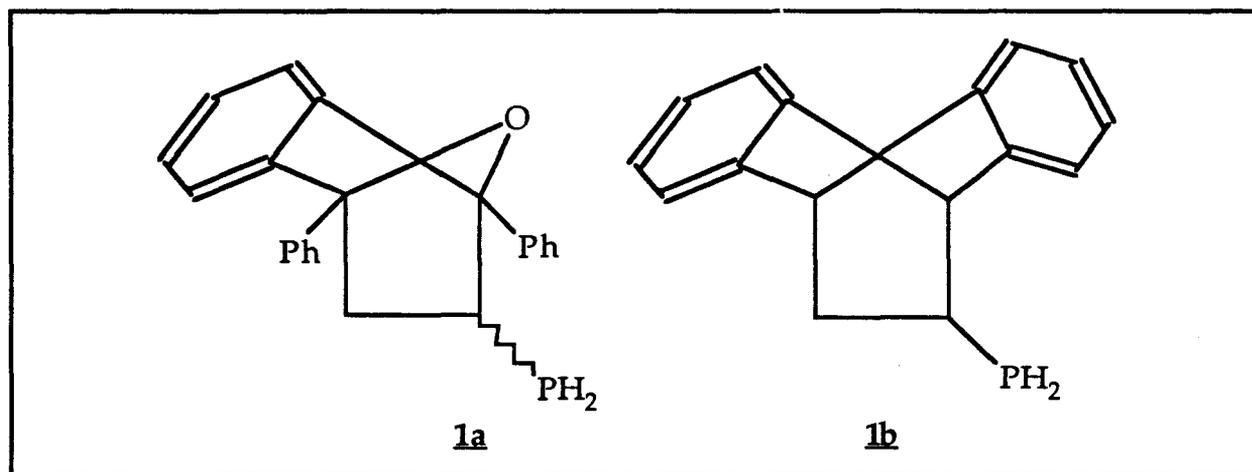


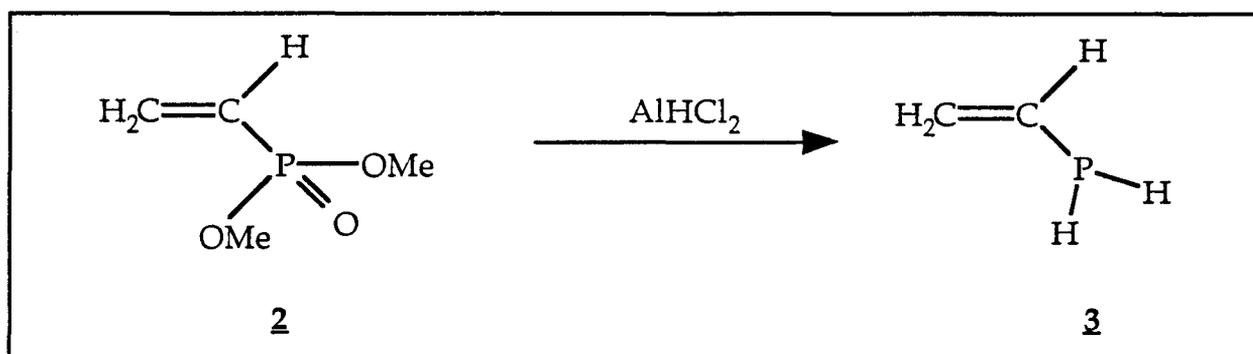
Figure 1. Les adduits **1a** et **1b**, précurseurs de la vinylphosphine.

Plus récemment, Cabioch a mis au point la réduction sélective des vinylphosphonates **2** en vinylphosphine **3**, par le dichloroalane  $\text{AlHCl}_2$  [89CAB] (Eq. 1). Cette nouvelle voie est beaucoup plus économique et fournit la vinylphosphine très pure. En outre, elle est également bien adaptée à la synthèse de la vinylphosphine P-deutérée.

Le montage utilisé pour la synthèse est représenté Figure 2. La procédure expérimentale est la suivante.

**Préparation du réducteur** : dans un bicol de  $50\text{cm}^3$ , purgé à l'azote, est introduit l'hydruure de lithium aluminium  $\text{LiAlH}_4$  (0,55 g, 16 mmol), puis la tétraglyme (20ml). La suspension est refroidie à  $-20^\circ\text{C}$ , et le trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  (6,30 g, 47 mmol) est alors ajouté par petites quantités. L'ensemble est vigoureusement agité en permettant le réchauffement jusqu'à la température ambiante. Ce mélange doit être utilisé dans la demi-heure qui suit sa préparation.

**Synthèse de la vinylphosphine** : Le bicol contenant le mélange réducteur, adapté en tête d'une ligne de vide, est soigneusement dégazé. Le piège est à la température de  $-80^\circ\text{C}$ . Le vinylphosphonate de méthyle **2** (1,0g, 7,4 mmol) dilué dans quelques millilitres de tétraglyme est ajouté au mélange réducteur par l'intermédiaire d'une canule de transfert. La vinylphosphine formée **3**, volatile, se vaporise dès sa formation et est condensée sur le doigt refroidi à l'azote liquide. Un cosolvant, le dibutyléther, est ajouté à la fin de la réduction. Le montage est placé sous atmosphère inerte, le doigt froid réchauffé et le mélange phosphine-dibutyléther récolté dans un tube de Schlenk. Sa conservation pendant plusieurs mois, à  $-15^\circ\text{C}$  et en l'absence de toute trace d'oxygène, ne pose aucun problème.



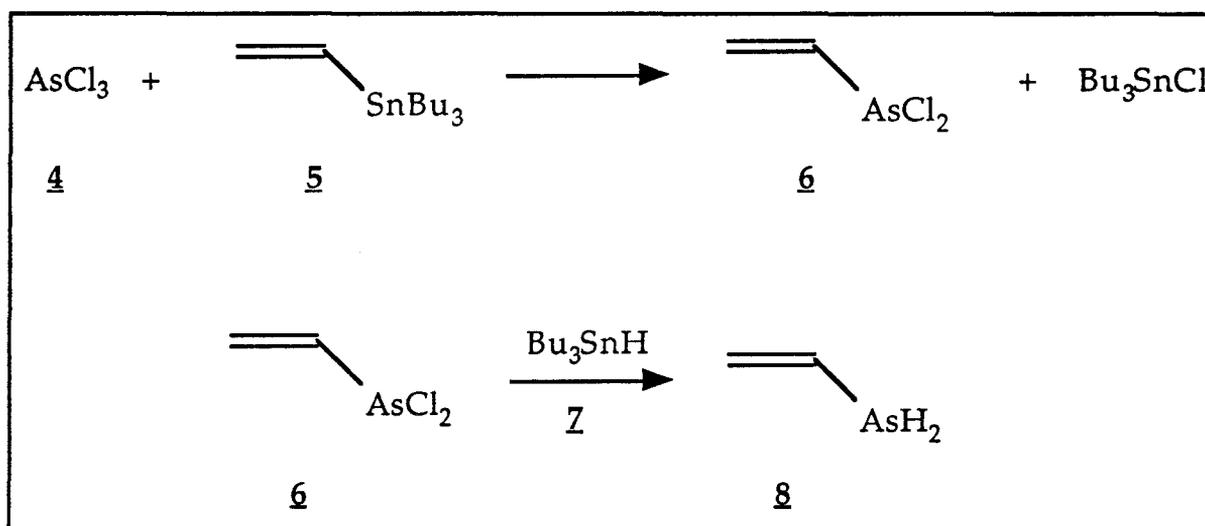
Eq. 1 : Synthèse de la vinylphosphine.

## 1.2. Synthèses de la vinylarsine et de l'éthylarsine.

### 1.2.1. Synthèse de la vinylarsine.

La synthèse de la vinylarsine a fait l'objet d'une publication récente [94GUI]. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous.

Le trichlorure d'arsenic AsCl<sub>3</sub> **4** réagissant avec l'éthényltributylstannane **5**, en présence d'AIBN<sup>1</sup>, conduit à l'éthényldichloroarsine **6**, avec un rendement de 82%. Ce produit peut alors être sélectivement réduit en éthénylarsine **8** (ou vinylarsine) par le tributylstannane **7**. Le rendement est de 55% et la pureté obtenue est excellente (>99%). Le schéma réactionnel figure ci-après (Eq. 2).



Eq. 2 : Synthèse de la vinylarsine.

<sup>1</sup>2, 2'-azobis (2-méthylpropionitrile)

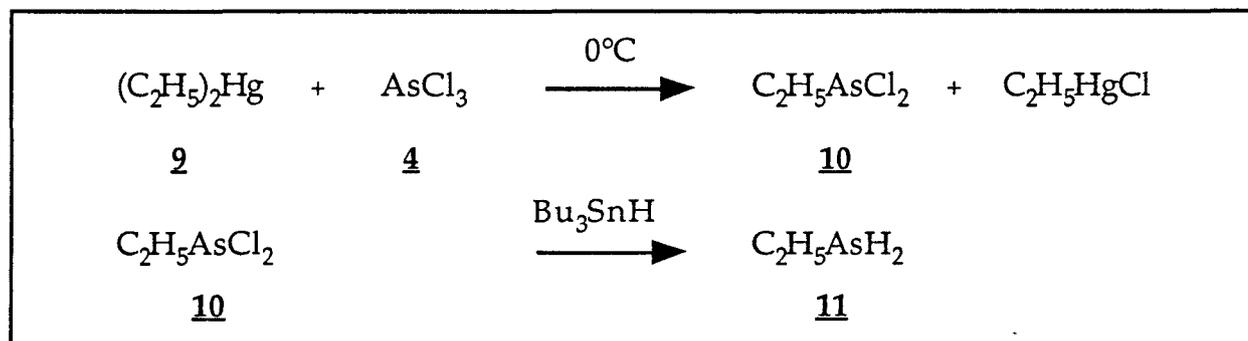
Mode opératoire :

**Préparation de la vinyldichloroarsine 6** : le mode opératoire décrit dans la référence [94GUI] est strictement appliqué.

**Préparation de la vinylarsine 8** : nous avons choisi de ne pas utiliser de solvant de réaction, afin de réduire les risques de pollution de l'échantillon qui servira aux mesures, et parce que cela a peu d'influence sur le cours de la réaction. Le montage utilisé est le même que celui déjà décrit pour la préparation de la vinylphosphine (voir Figure 2). Le réducteur est à présent le tributylstannane 7 (30 ml), que l'on met à dégazer dans le bicol. Il est refroidi à  $-20^{\circ}\text{C}$ . La vinyldichloroarsine 6 (3,0g, 10 mmol) est introduite dans le bicol par l'intermédiaire d'une canule de transfert. Le transfert a lieu uniquement en phase gazeuse : l'extrémité de la canule se trouvant côté réacteur doit être au contact du réducteur. La vinylarsine se vaporise dès sa formation et est condensée dans le piège maintenu à  $-120^{\circ}\text{C}$ . A la fin de l'addition, le piège est réchauffé à  $-60^{\circ}\text{C}$ , et les produits volatils sont condensés sur le doigt froid à la température de l'azote liquide. Le doigt froid est ensuite déconnecté de la ligne de vide, l'azote évacué et la vinylarsine récoltée sous vide dans un tube de Schlenk. L'échantillon peut être conservé plusieurs mois à la température de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

### 1.2.2. Synthèse de l'éthylarsine.

On procède de la même façon pour préparer l'éthylarsine 11, le précurseur étant l'éthyldichloroarsine 10. Ce dernier est synthétisé de la façon suivante : le trichlorure d'arsenic  $\text{AsCl}_3$  4 réagit avec le diéthylmercure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$  9 pour donner l'éthyldichloroarsine 10 (Eq. 3). Le chlorure doit être ajouté à froid et lentement sur le dérivé mercurique pour éviter un échauffement trop grand qui peut provoquer une explosion.

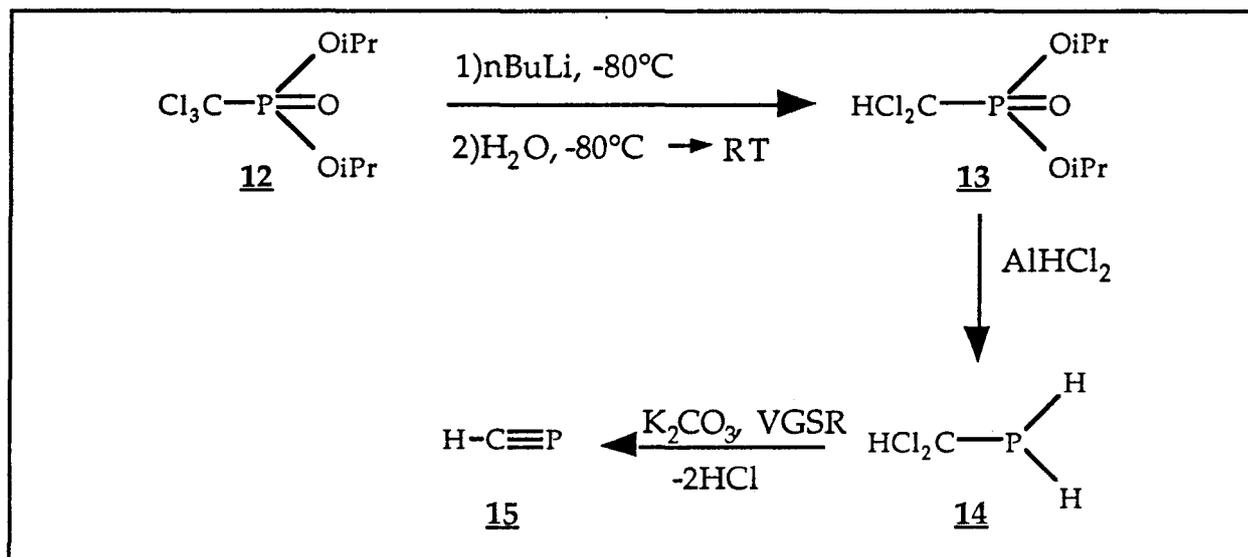


Eq. 3 : Synthèse de l'éthylarsine.

## II. Synthèse de la méthylidynephosphine HC≡P.

La première synthèse de la méthylidynephosphine HC≡P fut mise au point par Gier en 1961 [61GIE]. Elle consiste à effectuer une décharge électrique entre deux électrodes de graphite, dans une atmosphère de phosphine PH<sub>3</sub>. D'une mise en oeuvre délicate et dangereuse, cette méthode présente l'inconvénient de fournir un mélange gazeux pauvre en méthylidynephosphine et riche en acétylène (proportion : 1 : 3).

Nous avons préféré utiliser le mode opératoire récemment mis au point par Guillemin et coll. [91GUI]. HC≡P est ainsi préparé au fur et à mesure des besoins, et l'échantillon atteint une pureté supérieure à 90%. Un échange halogène-métal entre le trichlorométhylphosphonate d'isopropyle **12** et le n-butyllithium, suivi d'une hydrolyse conduit au dichlorométhylphosphonate **13**. Ce dernier produit est réduit par le dichloroalane AlHCl<sub>2</sub> pour donner la dichlorométhylphosphine **14**. Une double déshydrochloration de **14** en conditions VGSR<sup>1</sup>, la base solide étant K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, conduit à HC≡P. DC≡P peut être obtenu en utilisant D<sub>2</sub>O dans la première étape (Eq. 4).



Eq. 4 : synthèse de la méthylidynephosphine HC≡P.

La procédure expérimentale est la suivante. Dans un tricol muni d'un thermomètre, d'une ampoule à addition isobare, d'une arrivée d'azote et d'un barreau aimanté sont placés le chlorure de lithium LiCl sec (2,1g, 50 mmol), puis

<sup>1</sup>Vacuum Gas Solid Reaction (Réaction Gaz-Solide sous Vide)

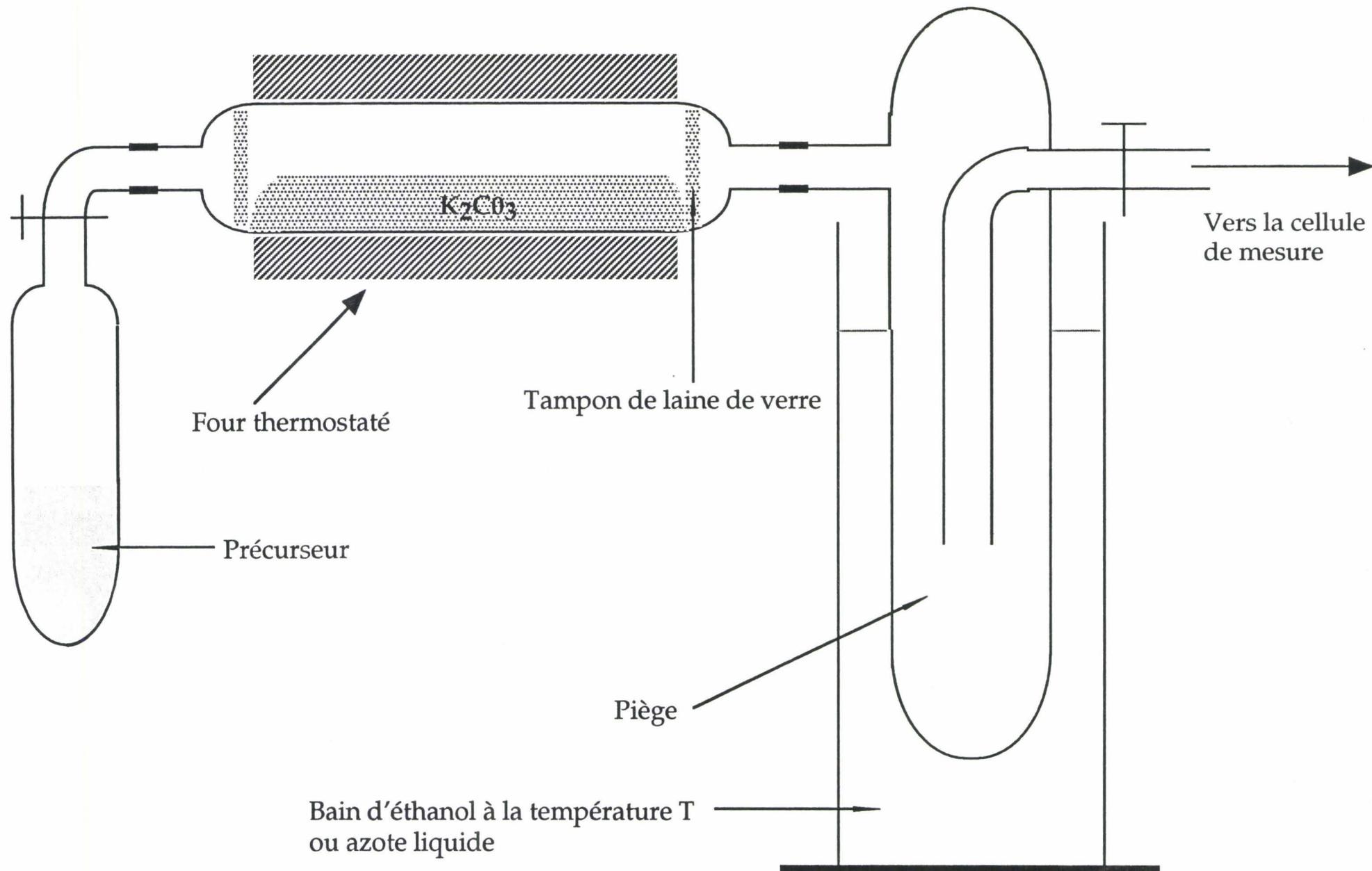
le trichlorométhylphosphonate d'isopropyle **12** (10g, 35,5 mmol). Le THF<sup>1</sup> (50 cm<sup>3</sup>) fraîchement distillé sur Na/benzophénone est introduit, et l'ensemble est refroidi à -85°C. Le n-butyllithium (22,2cm<sup>3</sup>, 35,5 mmol) est alors ajouté goutte à goutte, de manière que la température ne dépasse pas -80°C. A la fin de l'addition, on ajoute l'eau (ou D<sub>2</sub>O) diluée dans quelques ml de THF, et on laisse agiter une heure en laissant la solution revenir à température ambiante. Après neutralisation (solution saturée de chlorure d'ammonium), les produits organiques sont extraits au dichlorométhane. La solution est séchée sur sulfate de magnésium, le solvant évaporé et le résidu distillé sous un vide de 130 Pa (1 mm/Hg). On obtient le dichlorométhylphosphonate d'isopropyle **13** pur, qu'il faut alors réduire en la phosphine correspondante.

Pour la réduction, le montage utilisé est le même que celui employé pour la vinylphosphine (voir Figure 2). Le réducteur AlHCl<sub>2</sub> est préparé dans le dibutyléther (se reporter à la synthèse de la vinylphosphine pour une préparation détaillée du réducteur). L'utilisation du diéthyléther est à proscrire : l'élimination du solvant s'avère ensuite difficile, voire impossible, et le spectre de rotation se trouve extrêmement pollué par les nombreuses raies d'absorption du diéthyléther. Le phosphonate est ajouté en une seule fois dans le ballon contenant le mélange réducteur à -80°C. Il est adapté en tête d'une ligne de vide et les produits volatils, dont la phosphine formée, sont condensés sur un doigt refroidi à l'azote liquide. Un piège à -80°C placé avant le doigt froid assure la rétention des impuretés les plus lourdes. La phosphine est finalement récoltée dans un tube de Schlenk, diluée dans le dibutyléther. Elle peut être conservée plusieurs semaines à la température de -15°C sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) ou sous vide.

HC≡P est préparé juste avant les mesures. Une ligne de vide comprenant une entrée de réactif, un réacteur et un piège, est montée à l'entrée de la cellule de mesures (Figure 3). Le réacteur est constitué d'un tube de verre (l=10cm, id=3cm) ; il contient du carbonate de potassium K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à demi-section. Le tube est porté à 350°C à l'aide d'un four dont la température est régulée par un régulateur de type *Thermel* reliée à une sonde de type *Chromel-Alumel*. Le tube de Schlenk contenant la phosphine **14** est adapté en tête de ligne de vide et est maintenu à -5°C. Un peu de phosphine **14** est vaporisée sur le carbonate et les produits formés sont condensés dans le piège à la température de l'azote liquide. En laissant lentement réchauffer le piège, le produit qui le premier se vaporise est HC≡P. Dans une cellule inerte (verre, alumine), HC≡P peut être conservé plusieurs heures, sous une pression de 10,5 Pa (80 mTorr), à température ambiante. Dans

---

<sup>1</sup>Tétrahydrofuranne



**Figure 3 :** montage utilisé pour la synthèse de la méthylidyne phosphine  $\text{HC}\equiv\text{P}$  et de l'éthylidyne arsine  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ .

une cellule guide d'ondes, habituellement en cuivre ou en laiton, il est préférable de réaliser un flux. Dans ce cas, le piège est maintenu à  $-80^{\circ}\text{C}$ , permettant le passage de  $\text{HC}\equiv\text{P}$  et retenant les impuretés.

### III. Synthèse de l'éthylidynearsine $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ .

La méthode de synthèse de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$  est une généralisation des résultats obtenus sur les composés phosphorés analogues [92GUI]. On pourra se reporter à la revue récente de Gaumont et Denis [94GAU], qui traite exhaustivement cette question. On y trouvera notamment la description des premiers réarrangements baso-catalysés de dérivés phosphorés en conditions gaz-solide sous vide.

Pour ce qui nous concerne plus directement, rappelons que Guillemin a mis en évidence le réarrangement baso-catalysé de l'éthynylphosphine en éthylidynephosphine, en conditions VGSR<sup>1</sup> avec une base solide, ou en solution avec une quantité catalytique de base de Lewis ( $\text{Et}_3\text{N}$ , DBU) [92GUI].

On pouvait envisager de réaliser le même réarrangement, pour passer de l'éthynylarsine à l'éthylidynearsine. Les essais ont été concluants. Le point clef est la synthèse de l'éthynylarsine, qui ne peut être préparée par stricte analogie avec les produits phosphorés. Une nouvelle stratégie a dû être mise au point.

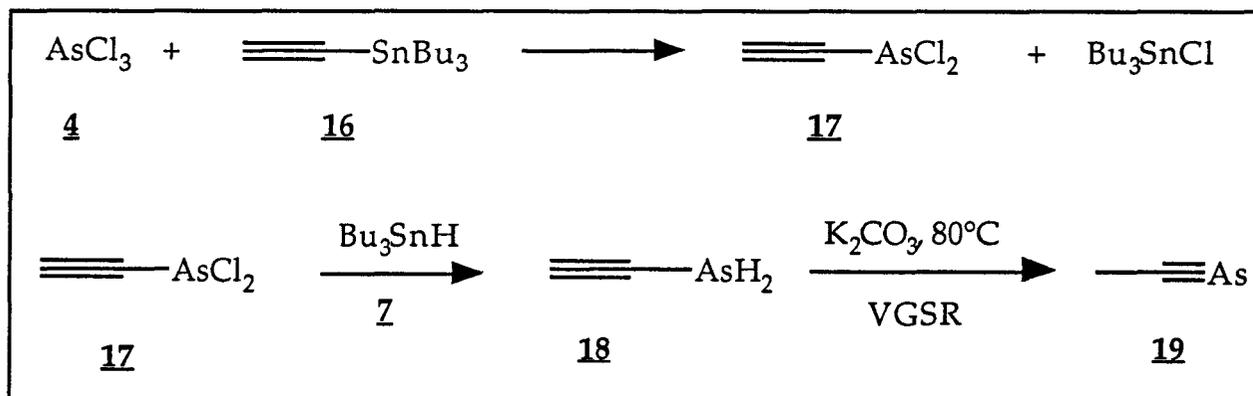
Nous avons condensé l'éthynyltributylstannane **16** avec le trichlorure d'arsenic  $\text{AsCl}_3$  **4**, afin d'obtenir la dichloroéthynylarsine **17** (éq. 5). Cette arsine est réduite en éthynylarsine **18** par le tributylstannane. Une distillation cryogénique permet une séparation efficace de l'éthynylarsine **18** de l'arsine  $\text{AsH}_3$  résiduelle (un piège à  $-115^{\circ}\text{C}$  retient sélectivement l'éthynylarsine). A ce stade, nous avons donc obtenu l'éthynylarsine, dont nous avons enregistré le spectre de rotation-vibration et analysé le spectre de rotation.

Le réarrangement se produit en utilisant comme base le carbonate de potassium ou de sodium porté à  $80^{\circ}\text{C}$ . Le dispositif de synthèse du gaz est le même que celui employé pour l'étude de  $\text{HC}\equiv\text{P}$  (Figure 3). Le tube contenant l'éthynylarsine **18** en solution dans le dibutyléther et maintenu à  $-60^{\circ}\text{C}$ , est adapté en tête du dispositif. L'arsine **18** est vaporisée sur le carbonate. Le piège est ici refroidi à  $-80^{\circ}\text{C}$  de manière à éliminer les impuretés et le solvant éventuellement

---

<sup>1</sup>Vacuum Gas-Solid Reaction (Réaction Gaz-Solide sous Vide)

entraîné. Cette configuration est adaptée pour un travail en flux. Un deuxième piège à la température de l'azote liquide peut être placé après le piège à  $-80^{\circ}\text{C}$ . L'éthylidynesarsine **19** piégée est ensuite revaporisée dans la cellule. Cette configuration est adaptée à un travail en cellule close.



Eq. 5 : Synthèse de l'éthylidynesarsine

#### IV. Synthèse des monohalogénophosphines.

Les monohalogénophosphines sont des composés très instables, qui doivent être préparés dans la cellule de mesure, juste avant l'analyse. Deux méthodes sont utilisées pour leur synthèse : une pour la monofluoro et la monochlorophosphine, une deuxième pour la monobromo et la monoiodophosphine. Nous décrivons d'abord les synthèses de  $\text{PH}_2\text{F}$  et  $\text{PH}_2\text{Cl}$ , puis celles de  $\text{PH}_2\text{Br}$  et  $\text{PH}_2\text{I}$ .

##### 4.1. Synthèses des fluoro et chloro phosphines.

La synthèse de  $\text{PH}_2\text{F}$  et de  $\text{PH}_2\text{Cl}$  étant susceptible de dégager des produits fluorés attaquant le verre, l'appareillage servant à introduire les produits dans la cellule est entièrement en *Teflon*. Il permet d'introduire successivement chacun des précurseurs dans la cellule de mesure, sans qu'ils se rencontrent dans le dispositif. Il est schématisé Figure 4.

Seuls deux réactifs sont nécessaires : le trichlorure de bore  $\text{BCl}_3$  et

$\text{H}_3\text{PF}_2$ . Selon la proportion relative des réactifs mis en présence, on obtiendra  $\text{PH}_2\text{F}$  ou  $\text{PH}_2\text{Cl}$ .

Pour obtenir  $\text{PH}_2\text{F}$ , le trichlorure de bore est introduit dans la cellule, à une pression d'environ 100 Pa (1 mbar). Au bout d'une dizaine de minutes, la cellule est évacuée : le trichlorure de bore adsorbé sur les parois est suffisant pour provoquer la formation de  $\text{PH}_2\text{F}$ . La cellule est remplie avec  $\text{H}_3\text{PF}_2$  (environ 10 Pa). La durée de vie de  $\text{PH}_2\text{F}$  est suffisante pour mesurer le spectre de la monofluorophosphine pendant quelques minutes, après quoi la cellule est évacuée, et remplie à nouveau avec  $\text{H}_3\text{PF}_2$ . Quand on ne constate plus la formation de  $\text{PH}_2\text{F}$ , une imprégnation de la cellule par  $\text{BCl}_3$  est nécessaire.

Pour synthétiser  $\text{PH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{BCl}_3$  est introduit dans la cellule (quelques dizaines de Pa), puis  $\text{H}_3\text{PF}_2$  (également quelques dizaines de Pa). La pression totale est ensuite ajustée pour obtenir le meilleur profil de raie possible (environ 10 Pa). Les mesures ne sont possibles que pendant une à deux minutes, cela étant dû à la grande instabilité de la monochlorophosphine. Il faut reprendre la procédure de préparation quasiment pour chaque transition à mesurer : on peut utiliser un échantillon déjà dégradé pour repérer approximativement la fréquence d'une transition, mais il est préférable de la mesurer précisément à partir d'une préparation récente.

## 4.2. Synthèses des bromo- et iodophosphines.

La méthode de synthèse de l'iodophosphine était déjà assurée au moment de l'enregistrement du spectre de rotation, puisque son spectre RMN [70SCH] et son spectre infra-rouge [94BEC] avaient déjà été obtenus. Ici, l'acide iodhydrique est utilisé pour oxyder la diphosphine  $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$ . Un appareillage en verre (moins coûteux que celui en Téflon) convient bien pour cette synthèse, à condition de protéger les produits de la lumière, en recouvrant le montage de papier aluminium par exemple. Le montage est représenté Figure 5. Il est composé d'un tube de verre dont une extrémité est reliée à la cellule et l'autre à une pompe primaire pour l'évacuation des gaz résiduels. Deux entrées de réactif permettent d'adapter le tube de Schlenk contenant la diphosphine (maintenue à  $-80^\circ\text{C}$ ) et un cylindre en acier contenant l'acide HI. On peut également mesurer la pression à l'intérieur du tube, indépendamment de celle de la cellule.

La synthèse consiste à réaliser un mélange des deux réactifs dans la cellule de mesure. Pour cela, on suit la procédure déjà décrite dans la section précé

Vers la cellule de mesure

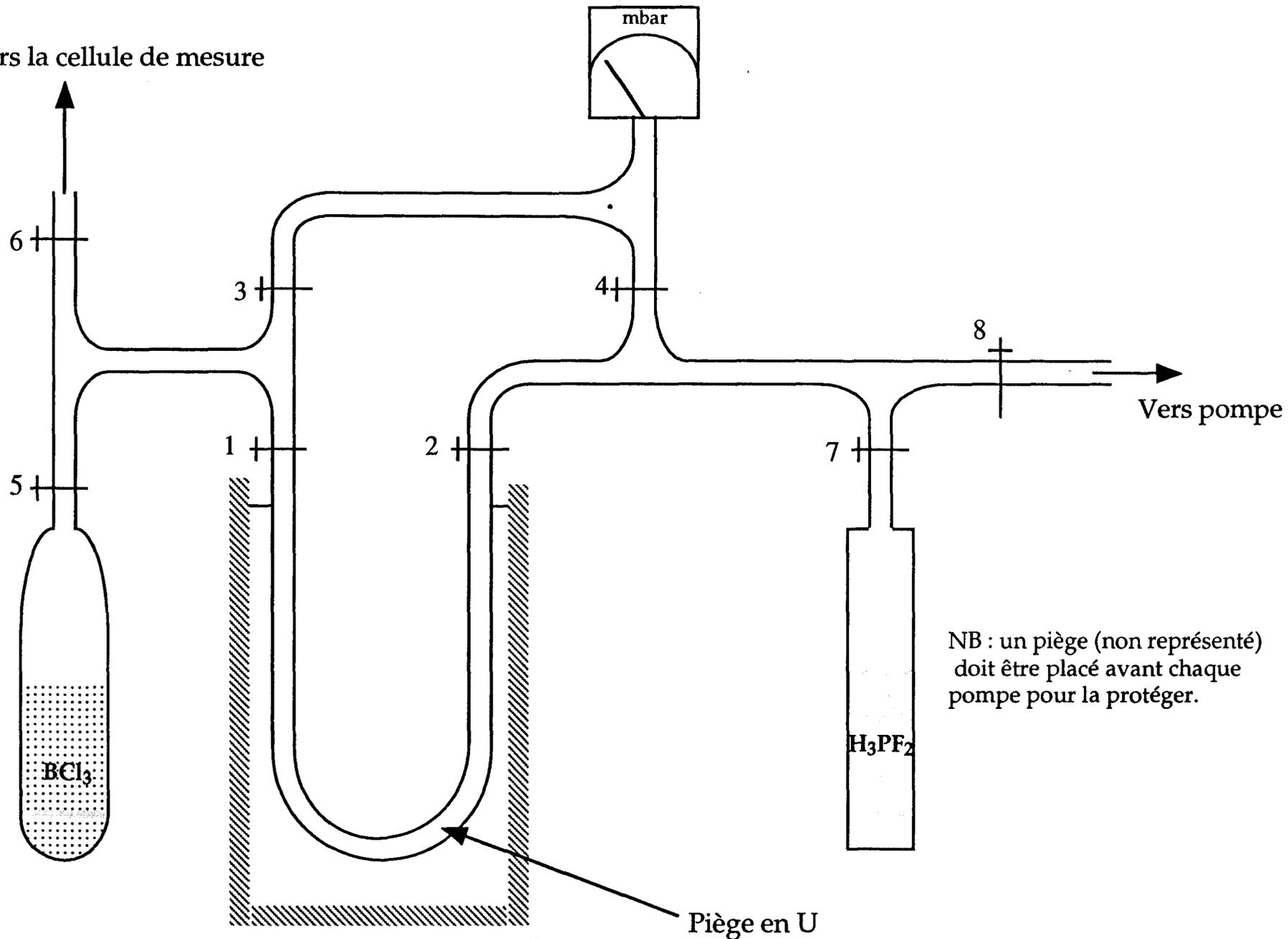
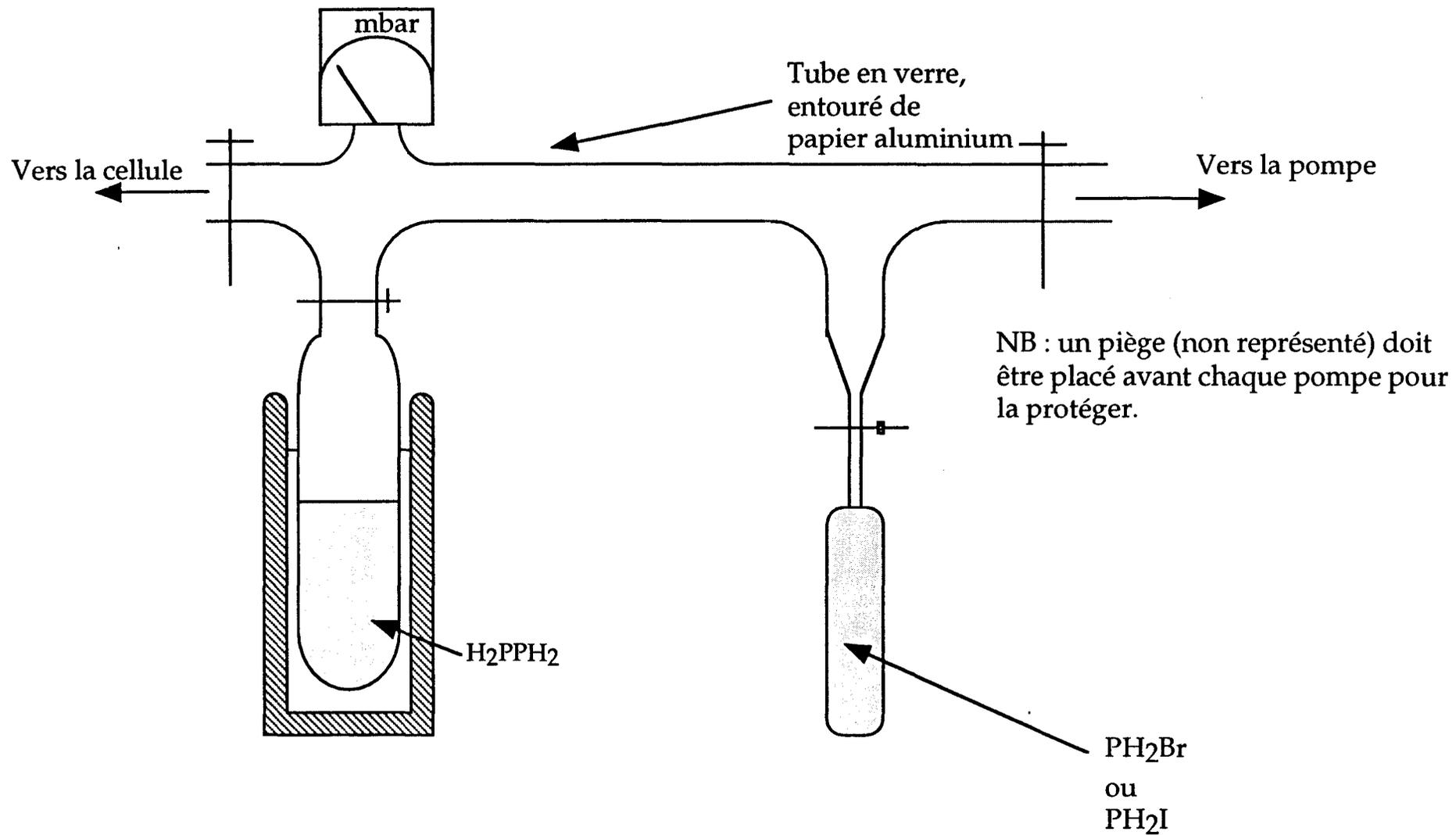


Figure 4 : montage utilisé pour la synthèse des monofluoro et monochlorophosphines.



**Figure 5 :** montage utilisé pour la synthèse des monobromo et monoiodo phosphines.

dente. On vaporise d'abord la diphosphine, puis l'acide iodhydrique, bien que cet ordre ne soit pas d'une importance capitale. La pression totale est ajustée à environ 10 Pa (75 mTorr) pour les mesures, qui peuvent être effectuées pendant quelques minutes. La synthèse est répétée toutes les deux à trois minutes.

En ce qui concerne la bromophosphine, aucune preuve de son existence n'avait été trouvée avant nos mesures. La méthode de synthèse s'apparente à la précédente, mis à part l'acide iodhydrique que l'on remplace par l'acide bromhydrique.

## V. Description des spectromètres.

### 5.1. Le spectromètre centimétrique à modulation Stark du groupe de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Valladolid [91 LES].

Le spectromètre centimétrique est utilisé souvent dans la bande R (26,5 à 40 GHz), mais sa gamme peut être étendue jusqu'à 72 GHz. L'absorption minimale détectable est de  $10^{-11}$  cm<sup>-1</sup>. La précision des mesures est d'environ 50 kHz.

Son utilisation permet de démarrer facilement l'identification d'un spectre de toupie asymétrique, quand les prévisions sont peu précises, grâce aux composantes Stark [84GOR] et parce que généralement les spectres ne sont pas denses dans ce domaine de fréquences (voir les études sur la vinylphosphine, la vinylarsine et l'éthylarsine respectivement chapitres 5 et 6). Ce spectromètre est également utilisé pour la mesure du moment dipolaire.

### 5.2. Le spectromètre à transformée de Fourier en guide d'ondes.

Ce type de spectromètre a été mis au point par le groupe de spectroscopie de Kiel (Allemagne). Il fonctionne dans diverses gammes (bandes J, K) et nous l'avons utilisé autour de 23 GHz pour améliorer les constantes quadrupolaires du trifluorure d'arsenic AsF<sub>3</sub>.

Depuis deux ans, un spectromètre identique a été construit à Valladolid. Il fonctionne entre 8 et 12 GHz et 12 et 18 GHz, et nous l'avons utilisé

dans cette dernière gamme.

La sensibilité et la résolution d'un tel spectromètre dépendent de nombreux paramètres : pression et température, délai de polarisation, délai de détection [86DRE]. L'avantage principal est que l'intensité des raies dépend du moment dipolaire, et non pas de son carré comme pour la spectroscopie de rotation classique, d'où une détection plus facile de transitions de molécules à faible moment dipolaire.

La grande précision des mesures (1 à 10 kHz) alliée à une très bonne résolution en font un instrument de choix pour l'analyse de la structure hyperfine quadrupolaire et des structures fines dues aux mouvements internes (voir la partie consacrée à l'éthylarsine chapitre 6).

### 5.3. Le spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne [82 BUR3] [90COSa].

Ce spectromètre permet de couvrir la gamme 100-300 GHz. Sa sensibilité est estimée à  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Un enregistreur à défilement de papier permet d'obtenir une vue d'ensemble du spectre ; il peut être utilisé en mode vidéo, un traitement des raies par ordinateur garantit alors des mesures avec une précision d'au moins 50 kHz.

Cet instrument a été employé pour toutes les études de ce travail. Les transitions mesurées dans cette gamme permettent l'analyse de la distorsion centrifuge, c'est-à-dire la détermination des constantes de distorsion quartiques, voire sextiques. On peut aussi l'utiliser pour commencer l'identification du spectre de molécules symétriques ou quasi-symétriques.

### 5.4. Le spectromètre millimétrique à détection bolométrique [90COSb].

La gamme couverte par ce spectromètre est complémentaire de la gamme précédente. Deux tubes électroniques (carcinotron) délivrent un rayonnement de fréquence 340-400 GHz et 420-470 GHz (puissance d'environ 0,1 W). On peut aussi utiliser des harmoniques de diode Gunn ou de Klystron (harmonique 5 d'une diode Gunn 74-80 GHz qui permet d'atteindre 400 GHz), mais la puissance est bien moindre (quelques mW). La détection est assurée par un bolomètre InSb refroidi à l'hélium liquide. La sensibilité est de  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , et la

précision des mesures de 50 kHz. On utilise ce spectromètre principalement pour des molécules légères ( $B > 10$  GHz) et pour déterminer les constantes de distorsion sextiques des molécules plus lourdes. On l'utilise également pour étudier des phénomènes dont les effets croissent avec le nombre quantique de rotation  $J$ , par exemple le dédoublement des raies des niveaux  $K = 3$  des toupies quasi-sphériques.

#### 5.4. Le spectromètre submillimétrique à bandes latérales [94 BOU, 87PIA].

Le rayonnement est produit par un gaz pompé par un laser  $\text{CO}_2$ . Pour le rendre accordable, on lui adjoint une radio-fréquence de 2 à 18 GHz.

La sensibilité est de  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  et les fréquences sont mesurées à environ 500 kHz près. Seules de très légères molécules aux fortes absorptions peuvent faire l'objet d'une étude sur ce spectromètre. Nous l'avons utilisé pour déterminer la constante de distorsion centrifuge sextique  $H$  de la méthylidynephosphine  $\text{HC}\equiv\text{P}$ .

#### 5.5. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier du département de Chimie Inorganique de l'Université de Wuppertal [89BIR].

Le spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier, à Wuppertal, est un interféromètre Bruker 120HR dont la gamme s'étend de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Le détecteur utilisé dépend de la région spectrale, que l'on peut diviser en 3 parties. De 4000 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ , on emploie un détecteur bolométrique InSb refroidi à l'azote liquide (77 K). De 1800 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , un détecteur MCT800<sup>1</sup> convient mieux. Enfin, entre 800 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , un bolomètre au silicium refroidi à l'hélium liquide est requis. Un cristal  $\text{Cu}:\text{Ge}$  est aussi utilisable dans cette dernière gamme.

L'acquisition du spectre d'une bande (ou de plusieurs si elles sont dans la même partie de gamme) requiert quelques heures. Le spectre complet d'une molécule peut ainsi être obtenu en quelques jours.

---

<sup>1</sup>Cristal Hg-Cd-Te dont la fréquence de coupure est 800  $\text{cm}^{-1}$

# *2ème Partie*



## *Chapitre 4 :*

*Spectres de rotation et structures  
de la méthylidynephosphine  
et de l'éthylidynearsine*



Ce chapitre est consacré aux spectres de rotation de la méthylidyne-phosphine HC≡P et de l'éthylidynephosphine CH<sub>3</sub>C≡As, qui seront présentés dans cet ordre.

### Spectre de rotation et structure de HC≡P

Depuis sa découverte en 1961, la méthylidynephosphine HC≡P a fait l'objet de très nombreuses études spectroscopiques. Mais la synthèse chimique utilisée ne permettait pas d'obtenir un produit suffisamment pur pour espérer observer en spectroscopie de rotation les espèces isotopiques ou la molécule dans les états excités.

Nous présentons ci-après nos résultats, obtenus grâce à une nouvelle préparation chimique<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Voir chapitre 3.

## **Rotational Spectrum and Structure of HCP.**

P. DRÉAN, J. DEMAISON AND L. POTEAU

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Bât. P5, Université de  
Lille I, F 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France

J.-M. DENIS

Groupe de Physico-Chimie Structurale, URA CNRS 704, Université de Rennes I,  
F 35042 Rennes, France

Number of pages: 11

Number of tables: 6

Number of figures: 1

## ABSTRACT

The ground state rotational spectra of HCP, H<sup>13</sup>CP, DCP and D<sup>13</sup>CP have been measured in the millimeter-wave and submillimeter-wave ranges. For HCP and DCP, the rotational spectra in the vibrationally excited states  $v_2 = 1, 2$  and  $v_3 = 1$  have also been analyzed. The equilibrium structure has been calculated ab initio and experimentally redetermined. The derived structure is compared to those of the similar molecules FCP and ClCP and its accuracy is discussed. The equilibrium structure of FCP has also been redetermined by combining the experimental rotational constants and ab initio calculations.

## Introduction

Methyldynephosphine, HCP is the simplest compound of the phosphalkyne series whose chemistry has been recently reviewed (1). HCP was synthesized in 1961 by Gier (2) by passing PH<sub>3</sub> through an electric arc between graphite electrodes. Then, this unstable molecule was the subject of many experimental studies. The UV spectrum was investigated several times (3-6). In 1978 Cabana et al. started an extensive study of the high resolution infrared spectra of HCP and its isotopic species (7-9). The spectra were measured with a Littrow spectrometer whose resolution was between 0.025 and 0.050 cm<sup>-1</sup>. From 1984 on, the spectra were measured with a Fourier Transform BOMEM spectrometer whose resolution is at least one order of magnitude better (10-11). Quite recently the infrared spectrum in the region of the  $v_2$  band (400-725 cm<sup>-1</sup>) was recorded with a still much better resolution (12). The rotational spectrum was also investigated several times. The microwave spectra of HCP, DCP and their <sup>13</sup>C isotopic species were first analyzed in 1964 by Tyler (13) who also determined the dipole moment,  $\mu = 0.390(5)$  D and a substitution structure. Then the millimeterwave spectra of HCP and DCP in their ground vibrational state, and of DCP in the  $v_2 = 1$  excited state, were measured by Johns et al. (14). The molecular Zeeman effect was also investigated and the deuterium quadrupole coupling constant in DCP was determined (15).

This molecule has also been the subject of many ab initio calculations (16-21). Particularly Botschwina and Sebald (16) obtained accurate spectroscopic constants using extensive ab initio calculations in conjunction with empirical corrections. The anharmonic force field has been experimentally determined several times (22-23) as well as an approximate equilibrium structure (22, 10).

Despite this body of work, it is not yet possible to predict accurate submillimeterwave spectra which could be very useful for the radioastronomical detection of HCP in some planetary atmospheres or in interstellar clouds. Indeed, thermochemical equilibrium calculations show that all gas phase phosphorus in interstellar medium should be in the form HCP (24). It would also be quite interesting to determine the experimental sextic centrifugal distortion constant because there are two ab initio calculations of this constants whose results seem to be incompatible : the signs being opposite (16, 20). Finally, the equilibrium structure has been determined ignoring all the anharmonic resonances. For a linear molecule, the interatomic distances must be determined using the rotational constant B of several isotopomers. In this case, the distances are quite generally strongly correlated, the problem is ill-conditioned and even small errors on the equilibrium rotational constants may have a great influence on the structure. HCO<sup>+</sup> is a striking example of this effect (25). One way to obtain a reliable structure is to analyze these anharmonic resonances. Another way is to perform a variational calculation of the vibrational-rotational energy levels which allows then to calculate the rotational constants as a difference in energy between  $J = 0$  and 1 within each vibrational state. It is then easy to obtain accurate equilibrium rotational constants from these calculations and the experimental ground state rotational constants. Such a work has already be done for HCN (26) and is now being performed for HCP (27).

## Experimental Details

The procedure of Gier (1) gives methylidynephosphine with a big amount of acetylene which cannot be removed and broadens the lines. In 1991, Guillemin and coll. (28) developed a new synthesis of HCP which allows to obtain a pure product.

Halogen-metal exchange between trichloromethylphosphonate and nBuLi, followed by an addition of water (or D<sub>2</sub>O), leads to dichloromethylphosphonate, which is reduced in the corresponding phosphine by dichloroalane. This dichloromethylphosphine can be stored several weeks at -25°C. Then, HCP is prepared whenever it is needed, in the following way, see Fig. 1. Dried potassium carbonate is introduced into a pyrex tube and heated at 350°C. A cold trap is placed between the tube and the spectrometer cell. Dichloromethylphosphine is slowly vaporized through the tube and all the products are trapped in the cold trap at the temperature of liquid nitrogen (77 K) which is later allowed to warm slowly, the first product to distill is HCP. In this way it is possible to obtain pure HCP which can be stored several hours in the spectrometer cell (glass or aluminium oxide). The <sup>13</sup>C isotopic species were measured in natural abundance.

The spectra were measured with three different spectrometers, depending on the frequency range. Transitions in the millimeter-wave range were measured with a spectrometer using frequency multipliers and superheterodyne detection (29). The measurements in the region from 340 to 470 GHz were recorded using phase-locked submillimeter-wave backward-wave oscillators (Thomson-CSF) and a He-cooled InSb bolometer as detection. The frequency of the measurements have an estimated uncertainty of about 50 kHz. Above 500 GHz, a far-infrared sideband spectrometer (30, 31) has been used. The outputs of an optically pumped submillimeter laser and of a tunable microwave synthesizer are mixed on a Schottky diode in order to generate the sum and difference frequencies. The tunability of the sideband generation is ±18 GHz around each laser frequency. An heterodyne receiver is used to detect the sidebands signal. The frequency accuracy is about 500 kHz.

## ANALYSIS OF THE SPECTRA

The measured transitions of the ground vibrational states of all isotopomers are listed in Table I. Their assignment was straightforward because approximate constants were already available (13, 14). A weighted least-squares program was used to fit the experimental frequencies to the parameters of Eq. (1) :

$$\nu = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 + H(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] \quad (1)$$

The derived constants are listed in Table II. For HCP it was possible to determine with accuracy the sextic centrifugal distortion constant  $H$ , and for DCP, its order of magnitude could be obtained. It is interesting to compare the experimental values with the corresponding ab initio results. Botschwina and Sebald (16) give :  $H_e$  (HCP) = -3 mHz and  $H_e$  (DCP) = -0.6 mHz whereas Lohr (20) gives  $H_e$  (HCP) = 4.8 mHz or 2.9 mHz, depending on the method used (HF and CISD respectively). At first sight the values of Lohr seem to be in better agreement with our result, but he uses a small basis set (6-31G\*\*) and his methods are probably less accurate than the CEPA-1 method used by Botschwina and Sebald. In fact the experimental ground state constant is not directly comparable to the ab initio equilibrium constant. But little is known on the vibrational dependence of the sextic constants and the experimental determination of the equilibrium  $H_e$  is a formidable task. On the other hand, it would perhaps be possible to estimate  $H_0$  from the variationally calculated rovibrational term energies. However HCP is not a favourable case because  $H$  is very small : the positive harmonic contribution is largely canceled by the negative Coriolis and anharmonic contributions, so it seems difficult to calculate  $H$  with a good accuracy.

For HCP and DCP, the rotational spectra were also measured for the vibrational states  $\nu_2 = 1^{\pm 1}$ ,  $2^0$ ,  $2^{\pm 2}$ , and  $\nu_3 = 1$ . The measured frequencies are listed in Table III. To determine the constants of the non-degenerate state  $\nu_3 = 1$ , Eq. (1) was used. For the rotational transitions of the  $\nu_2 = 1$  and 2 states the following expression was employed (32):

$$\nu = 2B(J+1) - 4D[(J+1)^3 - (J+1)\ell^2] + \Delta \quad (2)$$

For the  $\nu_2 = 1^{\pm 1}$  state, the  $\ell$ -type doubling term is

$$\Delta = \pm(J+1)[q^{(0)} - 2q^{(1)}(J+1)^2] \quad (3)$$

For the  $\psi^+ \leftarrow \psi^+$  transition of the  $\nu_2 = 2^2$  doublet, the expression of  $\Delta$  is

$$\Delta = -(J+1)[(J+1)^2 - 1]\delta \quad (4)$$

with

$$\delta = \frac{q^2}{2(B - x_{tt})} \quad (5)$$

and for the  $\psi^- \leftarrow \psi^-$  transition,  $\Delta = 0$ . As the states  $v_2 = 1^1$  and  $2^2$  are not perturbed, the quartic centrifugal distortion constant is expected to vary smoothly with the quantum number  $v_2$ . This allows us to assign the two components of the doublet  $v_2 = 2^2$  ( $\ell = 2$  and  $-2$ ). To fit the state  $v_2 = 2^0$ , Eq. (2) was used with

$$\Delta = (J + 1)[(J + 1)^2 - 1]\delta \quad (6)$$

where  $\delta$  was fixed at the value found for the state  $v_2 = 2^2$ . The constants of the excited states are gathered in Table IV. The values are in good agreement with the previous results of Cabana et al. (7-12) but they are generally more accurate. For both isotopic species, the rotational constants of the  $v_2 = 2^2$  state are different from those of the  $v_2 = 2^0$  state. This confirms that there is a Fermi resonance between the states  $v_2 = 2^0$  and  $v_3 = 1$ , this resonance being stronger for DCP than for HCP.

## STRUCTURE

The structure of HCP was first calculated by Tyler (13). It was a partial substitution structure. Later, Strey and Mills (22) corrected the ground state rotational constants from a newly determined experimental anharmonic force field and obtained an equilibrium structure. Then, Lavigne et al. (10), having obtained the rotational constants in all fundamental excited states for HCP and DCP, were able to determine a new equilibrium structure. Ab initio calculations (16) showed that this structure is likely to be reliable. However the isolated C-H bond stretching frequency as well as ab initio calculations (33) indicate that  $r_e(\text{CH}) = 1.066 \text{ \AA}$  could be slightly too small. As the rotational constants determined in this work are much more accurate than the previous ones, it may be interesting to try to redetermine the structure. First the  $r_0$  structure was calculated by the least-squares method using the four ground state moments of inertia derived from the four rotational constants of Table II. The  $r_{e,l}$  structure (34) was also calculated. The results are gathered in Table V. Finally, to cancel the effects of the Fermi

resonance between the  $v_3 = 1$  and  $v_2 = 2^0$  levels, the equilibrium rotational constants of HCP and DCP were calculated by the following formula (35) :

$$B_e = \frac{1}{2} (5B_0 - B_{100} - B_{001} - B_{02^0_0}) \quad (7)$$

The rotational constants were corrected for electronic contribution using the  $g$ -factor determined by the analysis of the rotational Zeeman effect (15). This contribution (in MHz) 0.470 and 0.337, for HCP and DCP respectively, is not negligible, however it has no significant influence on the derived equilibrium structure.

The  $r_0$  structure is rather far from the equilibrium one, the  $r_{e,I}$  structure is closer, as expected, but it remains significantly different. The equilibrium structure is in good agreement with the previous determinations but it is difficult to estimate its accuracy. The higher order vibrotations terms ( $\gamma$ terms) have been neglected as well as all the possible resonances (except the Fermi resonance between  $v_3 = 1$  and  $v_2 = 2^0$ ). The work of Cabana et al. (7-11) has shown that at least some  $\gamma$ terms might be not negligible. But the most dubious approximation is the neglect of all the resonances (for instance a Fermi resonance between  $v_1 = 1$  and  $v_3 = 2$  seems likely for DCP (11)) which could have a non negligible influence on the structure. However it is possible to estimate the reliability of the experimental structure. It has been found that for a sp carbon,  $r_e - r_0 = 0.005 \text{ \AA}$  (33), so  $r_e$  (C-H) should be near  $1.070 \text{ \AA}$ . The isolated C-H bond stretching frequency,  $\nu_{\text{CH}} = 3217 \text{ cm}^{-1}$  indicates that  $r_e$  (CH) should indeed be near  $1.070 \text{ \AA}$  (33). Furthermore the structure of HCP has been calculated ab initio (36) using different methods and basis sets, see Table V for a selection of results which allow us to see the influence of the basis set and the method on the structure as well as on the dipole moment. The ab initio structures are quite generally affected by errors which are not negligible, but, if the basis set is large enough and if the electron correlation is taken into account (at least at the MP2 level), the errors are largely systematic and can be corrected using offsets empirically determined (37). For instance calculations at the MP2 level using various basis sets (6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\*\*, and 6-311+G\*\*), followed by an offset correction (38) give  $r_e$  (CH) =  $1.071 \text{ \AA}$ . The accuracy of the last two determinations is about  $0.002 \text{ \AA}$

(33). It is still possible to increase it somewhat by using a more sophisticated method (the coupled cluster single-, double-, and perturbative triple-excitation method: CCSD(T)), and a larger basis set: 6-311+G(2p, d). This calculation was performed on HCN and HCP, it shows that the C-H bond length should be 0.0053 Å longer in HCP than in HCN,  $r_e$  (CH) being 1.0650 Å in HCN (26), it follows that it should be 1.070 Å in HCP, in very good agreement with the above estimations. In conclusion, the accurate equilibrium C-H distance, 1.070 Å is significantly longer than the distance obtained from the experimental equilibrium rotational constants, 1.067 Å. It confirms our fear that some resonances are not negligible and that it is necessary to analyze them in order to obtain an accurate structure.

The accuracy of the C≡P bond length may be estimated using the same method. The experimental equilibrium structure of the related molecule ClC≡P has been recently determined (39). Ab initio calculations at the CCSD(T)/6-311+G(2p, d) level indicate that the C≡P bond length should be 0.0074 Å longer in ClC≡P than in HC≡P, it is in good agreement with the experimental value, 0.0058 Å.

The equilibrium structure of FC≡P has also been determined (39, 41), but it has been noted that this structure is not reliable (18, 39, 40), see also Table VI. This structure was calculated by using the rotational constants of F<sup>12</sup>C≡P and F<sup>13</sup>C≡P. The carbon atom is near the center of mass, therefore the system of equations is ill-conditioned and it is not possible to accurately determine both interatomic distances which are fully correlated. However it is possible to improve the conditioning by using the method of predicate observables (42). The C-F and C≡P distances are estimated ab initio (with offset correction) and are used as additional data in the least-squares fit. As the offsets are not constant, but depend on the method and the basis set, we have estimated them from the structurally similar molecules HCP and FCN using the 6-311+G(2d,p) basis set at the CCSD(T) level. The results are gathered in Table VI.

## REFERENCES

1. A.C. Gaumont, and J.M. Denis, Chem. Rev. **94**, 1413-1439 (1994).
2. T.E. Gier, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1769-1770 (1961).
3. J.W.C. Johns, H.F. Shurvell, and J.K. Tyler, Can. J. Phys. **47**, 893-920 (1969).
5. K.K. Lehmann, S.C. Ross, and L.L. Lohr, J. Chem. Phys. **82**, 4460-4469 (1985).
6. Y.T. Chen, D.M. Watt, R.W. Field, and K.K. Lehmann, J. Chem. Phys. **93**, 2149-2151 (1990).
7. J.M. Garneau, and A. Cabana, J. Mol. Spectrosc. **69**, 319-325 (1978).
8. A. Cabana, Y. Doucet, J.-M. Garneau, C. Pépin, and P. Puget, J. Mol. Spectrosc. **96**, 342-350 (1982).
9. J. Lavigne, C. Pépin, and A. Cabana, J. Mol. Spectrosc. **99**, 203-208 (1983).
10. J. Lavigne, C. Pépin, and A. Cabana, J. Mol. Spectrosc. **104**, 49-58 (1984).
11. C. Pépin, and A. Cabana, J. Mol. Spectrosc. **119**, 101-106 (1986).
12. M. Winnewisser, and M. Jung, 13<sup>th</sup> Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Riccione, 13-17 July 1993, paper K29.
13. J.K. Tyler, J. Chem. Phys. **40**, 1170-1171 (1964).
14. J.W.C. Johns, J.M.R. Stone, and G. Winnewisser, J. Mol. Spectrosc. **38**, 437-440 (1971).
15. S.L. Hartford, W.C. Allen, C.L. Norris, E.F. Pearson, and W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. **18**, 153-157 (1973).
16. P. Botschwina, and P. Sebald, J. Mol. Spectrosc. **100**, 1-23 (1983).
17. S.P. Karna, P.J. Bruna, and F. Grein, Can. J. Phys. **68**, 499-507 (1990).
18. H. M. Schmidt, H. Stoll, H. Preuss, G. Becker, and O. Mundt, J. Mol. Struct. (Theochem. ) **262**, 171-185 (1992).
19. K. Jayasurya, Inter. J. Quant. Chem. **44**, 327-336 (1992).
20. L. L. Lohr, J. Mol. Spectrosc. **162**, 300-306 (1993).
21. Y.-T. Chen, and D. P. Chong, J. Chem. Phys. **99**, 8870-8876 (1993).

22. G. Strey, and I. M. Mills, *Mol. Phys.* **26**, 129-138 (1973).
23. J. N. Murrell, S. Carter, and L. O. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 307-316 (1982).
24. B. E. Turner, T. Tsui, J. Bally, M. Guélin, and J. Cernicharo, *Astrophys. J.* **365**, 569-585 (1990).
25. P. Botschwina, 12th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France, 1991, poster H1.
26. S. Carter, I. M. Mills, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **97**, 1606-1607 (1992).
27. P. Palmieri, private communication.
28. J. C. Guillemin, T. Jamati, P. Guénot, and J. M. Denis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 196-198 (1991).
29. J. Burie, D. Boucher, J. Demaison, and A. Dubrulle, *J. Phys. Paris* **43**, 1319-1325 (1982).
30. G. Piau, F. X. Brown, D. Dangoisse, and P. Glorieux, *IEEE J. Quantum Electron.* **23**, 1388-1391 (1987).
31. D. Boucher, R. Bocquet, J. Burie, and W. Chen, *J. Phys. III Paris* **4**, 1467-1480 (1994).
32. G. Amat, H. H. Nielsen, and G. Tarrago, "Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules", Dekker, New York, 1971.
33. J. Demaison, and G. Wlodarczak, *Struct. Chem.* **5**, 57-66(1994).
34. H. D. Rudolph, *Struct. Chem.* **2**, 581-588 (1991).
35. Y. Morino, and C. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 1095-1100 (1967).
36. M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. González, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. Pople, GAUSSIAN 92, Rev. A, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
37. P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, and J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550-2560 (1979).

38. J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, and A. G. Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 400-418 (1994).
39. M. McNaughton, and D. N. Bruget, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 336-350 (1993).
40. R. M. Villamañan, W. D. Chen, G. Wlodarczak, J. Demaison, A.G. Lesarri, J. C. López, and J. L. Alonso, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 223-247 (1995).
41. D. H. Whiffen, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 62-65 (1985).
42. L. S. Bartell, D. J. Romanenko, and T. C. Wang, *in* "Chemical Society Specialist Periodical Report N° 20: Molecular Structure by Diffraction Methods" (G.A. Sim and D.L. Sutton, Eds.), Vol. 3, p. 72, Chemical Society, London, 1975.

J	F <sub>exp.</sub>	e-c	Acc. <sup>a</sup>	Ref.	J	F <sub>exp.</sub>	e-c	Acc. <sup>a</sup>	Ref.
<b>HCP</b>					<b>DCP</b>				
0	39951.910	0.004	30	b	0	33968.730	0.071	100	b
1	79903.310	0.004	30	c	1	67937.070	0.095	100	b
2	119853.670	-0.022	30	c	2	101904.660	0.056	50	c
3	159802.560	0.002	30	c	3	135871.210	0.006	100	c
4	199749.420	0.022	30	c	4	169836.500	0.069	100	c
5	239693.820	0.115	100	c	5	203799.940	-0.003	100	c
6	279634.660	-0.312	300	c	6	237761.200	-0.195	300	c
7	319573.030	0.337	1000	c	7	271720.660	0.214	500	c
8	359506.348	-0.013	30	d	8	305676.460	-0.291	500	c
9	399435.460	-0.012	30	d	9	339629.968	-0.001	30	d
10	439359.527	0.010	30	d	10	373579.753	-0.002	30	d
16	678769.152	0.042	500	d	12	441467.656	-0.008	30	d
19	798364.670	0.082	500	d	18	645012.895	-0.511	500	d
21	878045.614	0.449	500	d	19	678917.464	0.570	500	d
24	997482.745	1.403	1500	d	25	882182.019	0.140	500	d
25	1037268.380	-0.422	500	d	28	983699.088	0.336	500	d
31	1275700.160	0.000	500	d	30	1051327.610	0.021	500	d
40	1632223.910	0.008	500	d	36	1253948.450	-0.126	500	d
<b>H<sup>13</sup>CP</b>					<b>D<sup>13</sup>CP</b>				
0	38278.460	-0.085	300	b	0	32855.000	0.016	100	b
3	153109.499	-0.004	30	d	2	98563.780	0.118	200	d
8	344450.764	-0.006	30	d	5	197118.603	-0.006	30	d
9	382708.277	0.012	30	d	10	361333.829	0.009	30	d
11	459208.755	-0.004	30	d	11	394167.497	-0.006	30	d

a) Accuracy in kHz.

b) Ref. (13). c) Ref. (14). d) This work.

Table I. Measured Rotational Frequencies (MHz) of HCP in the Ground Vibrational State.

	HCP				DCP			
B (MHz)	19 975.99534(95)	1.000			16 984.3581(15)	1.000		
D (kHz)	21.1115(44)	0.839	1.000		14.2995(57)	0.938	1.000	
H (Hz)	0.0178(18)	0.787	0.968	1.000	0.0080(29)	0.886	0.967	1.000
lines	18				18			

	H <sup>13</sup> CP				D <sup>13</sup> CP			
B (MHz)	19 139.31165(89)	1.000			16 427.5191(13)	1.000		
D (kHz)	19.4946(38)	0.956	1.000		13.4500(55)	0.964	1.000	
H (Hz)	0.0178 <sup>b</sup>				0.00797 <sup>b</sup>			
lines	5				5			

a) Standard deviations in parentheses shown in units of the last digit.

b) Fixed to the value of the parent species.

Table II. Ground State Rotational Constants and Correlations Coefficients of HCP<sup>a</sup>.

J	Freq.	e.-c.	J	Freq.	e.-c.
<b>HCP <math>v_2=1^1e</math></b>			<b>DCP <math>v_2=1^1e</math></b>		
3	159716.730	-0.041	2	101967.080 <sup>b</sup>	-0.058
4	199642.203	0.066	4	169940.490 <sup>b</sup>	-0.107
8	359312.953	-0.034	5	203924.968	0.074
9	399220.486	-0.009	9	339837.707	-0.052
10	439122.923	0.022	10	373808.130	-0.027
			12	441737.172	0.033
<b>HCP <math>v_2=1^1f</math></b>			<b>DCP <math>v_2=1^1f</math></b>		
3	160107.506	-0.095	2	102236.320 <sup>b</sup>	0.114
4	200130.697	0.048	4	170388.960 <sup>b</sup>	-0.026
8	360192.065	0.038	5	204462.914	0.001
9	400197.114	0.015	9	340734.000	0.001
10	440197.003	-0.032	10	374793.847	-0.008
			12	442901.612	0.005
<b>HCP <math>v_2=2^0e</math></b>			<b>DCP <math>v_2=2^0e</math></b>		
4	199984.322	-0.017	2	102304.734	0.016
8	359920.476	0.019	5	204596.456	-0.025
9	399892.266	0.006	6	238688.620	0.002
10	439857.936	-0.013	8	306862.323	-0.011
			9	340942.937	-0.018
<b>HCP <math>v_2=2^2f</math></b>			<b>DCP <math>v_2=2^2f</math></b>		
4	199996.770	0.027	10	375018.839	0.061
8	359950.587	-0.026	12	443154.086	-0.023
9	399928.716	-0.001			
10	439901.653	0.013			
			<b>DCP <math>v_2=2^2f</math></b>		
			5	204571.251	0.003
<b>HCP <math>v_2=2^2e</math></b>			6	238661.074	0.005
4	199998.943	0.018	8	306832.887	-0.009
8	359963.676	-0.030	9	340914.182	-0.010
9	399946.715	-0.006	10	374991.930	-0.006
10	439925.664	0.019	12	443135.357	0.010
<b>HCP <math>v_3=1</math></b>			<b>DCP <math>v_2=2^2e</math></b>		
3	158932.064	0.056	5	204575.582	0.042
4	198661.093	0.008	6	238667.939	0.002
8	357545.935	-0.051	8	306847.619	0.007
9	397256.701	-0.043	9	340934.443	0.016
10	436962.324	0.057	10	375018.839	-0.077
			12	443180.019	0.033
			<b>DCP <math>v_3=1</math></b>		
			5	202771.336	-0.002
			9	337915.610	-0.010
			10	371693.993	0.025
			11	405468.523	-0.017
			12	439239.001	0.007

a) All values in MHz.

b) Ref. (14).

Table III. Measured Rotational Frequencies of HCP in Excited Vibrational States<sup>a</sup>.

State	Constant	HCP	DCP
$v_2=1$	B (MHz)	19 989.6631(37)	17 017.1784(22)
	D (kHz)	21.330(19)	14.5678(84)
	$q^{(0)}$ (MHz)	48.8582(74)	44.8479(44)
	$q^{(1)}$ (kHz)	0.140(38)	0.179(17)
$v_2=2^0$	B (MHz)	19 999.6984(22)	17 051.1360(19)
	D (kHz)	20.926(11)	14.8825(78)
	$\delta$ (kHz)	-18.185 <sup>b</sup>	-20.439 <sup>b</sup>
$v_2=2^2$	B (MHz)	20 000.5810(18)	17 048.5512(13)
	D (kHz)	21.5895(98)	14.8001(59)
	$\delta$ (kHz)	-18.185(20)	-20.439(16)
$v_3=1$	B (MHz)	19 867.1989(52)	16 898.6412(17)
	D (kHz)	21.808(27)	14.3009(65)
$v_1 = 1$	B (MHz)	19 880.692(42) <sup>c</sup>	16867.727(54) <sup>d</sup>

a) Standard deviations in parentheses shown in units of the last digit.

b) Fixed at the  $v_2 = 2^2$  value.

c) Ref. (8).

d) Ref. (9).

Table IV. Molecular Constants of HCP in Excited States<sup>a</sup>.

	$r(\text{CH})/\text{\AA}$	$r(\text{CP})/\text{\AA}$	$\mu/\text{D}^a$
<b>ab initio</b>			
MP2/6-31G**	1.0715	1.5619	0.7890
MP2/6-311G(d,p)	1.0755	1.5586	0.4563
MP2/6-311+G(d,p)	1.076	1.559	0.4005
MP2/6-311+G(2d,p)	1.0757	1.5576	0.3615
MP4/6-311+G(d,p)	1.0789	1.5644	0.3899
MP4/6-311+G(2df,p)	1.07756	1.55939	0.3287
MP4/6-311+G(3df,3pd)	1.07488	1.558	0.3675
QCISD(T)/6-311+G(2d,p)	1.07665	1.55389	0.3713
QCISD(T)/6-311+G(3df,3pd)	1.0735	1.54889	0.3541
CCSD(T)/6-311+G(2d,p)	1.0766	1.5534	0.3501
CCSD(T)/6-311+G(2df,p)	1.0761	1.54964	0.3229
<b>Experimental</b>			
$r_0^b$	1.0652	1.5442	
$r_{eI}^b$	1.0666	1.5421	
$r_e^c$	1.0692(8)	1.5398(2)	
$r_e^d$	1.0660(1)	1.54045(2)	
$r_e^b$	1.0670	1.5402	
best $r_e$ value (see text)	1.070(1)	1.540(1)	

a) Experimental ground state value:  $\mu = 0.390(5)$  (13).

b) This work. c) Ref. (22). d) Ref. (10).

Table V. Structure of HCP.

	$r(\text{CF})/\text{\AA}$	offset <sup>a</sup>	$r(\text{CP})/\text{\AA}$	offset <sup>b</sup>
<b>ab initio</b>				
MP2/6-31G*	1.2956	0.0127	1.5693	0.0075
MP2/6-311G(d,p)	1.2833	0.0151	1.5650	0.0064
MP2/6-311+G(d,p)	1.2845	0.0164	1.5642	0.0052
MP2=FULL/6-311+G(d,p)	1.2835	0.0164	1.5634	0.0053
MP2/6-311+G(2d,p)			1.5643	0.0067
MP4/6-311+G(d,p)			1.5714	0.0071
CCSD(T)/6-311+G(2d,p)	1.2867	0.0130	1.5580	0.0050
<b><math>r_e</math></b>				
Ref. (41)	1.272		1.548	
Ref. (39)	1.284		1.538	
This work	1.276		1.544	
<u>Calculated with:</u>				
	Input value <sup>e</sup>		exp-calc	
$B_e(\text{FCP}) / \text{MHz}^c$	5273.178(250)		0.0090	
$B_e(\text{F}^{13}\text{CP}) / \text{MHz}^c$	5265.226(1000)		-0.0812	
$r_e(\text{FC}) / \text{\AA}$	1.2770(20)		0.0009	
$r_e(\text{CP}) / \text{\AA}$	1.5455(20)		0.0010	

a) With respect to the corresponding ab initio value of  $r(\text{FC})$  in FCN.

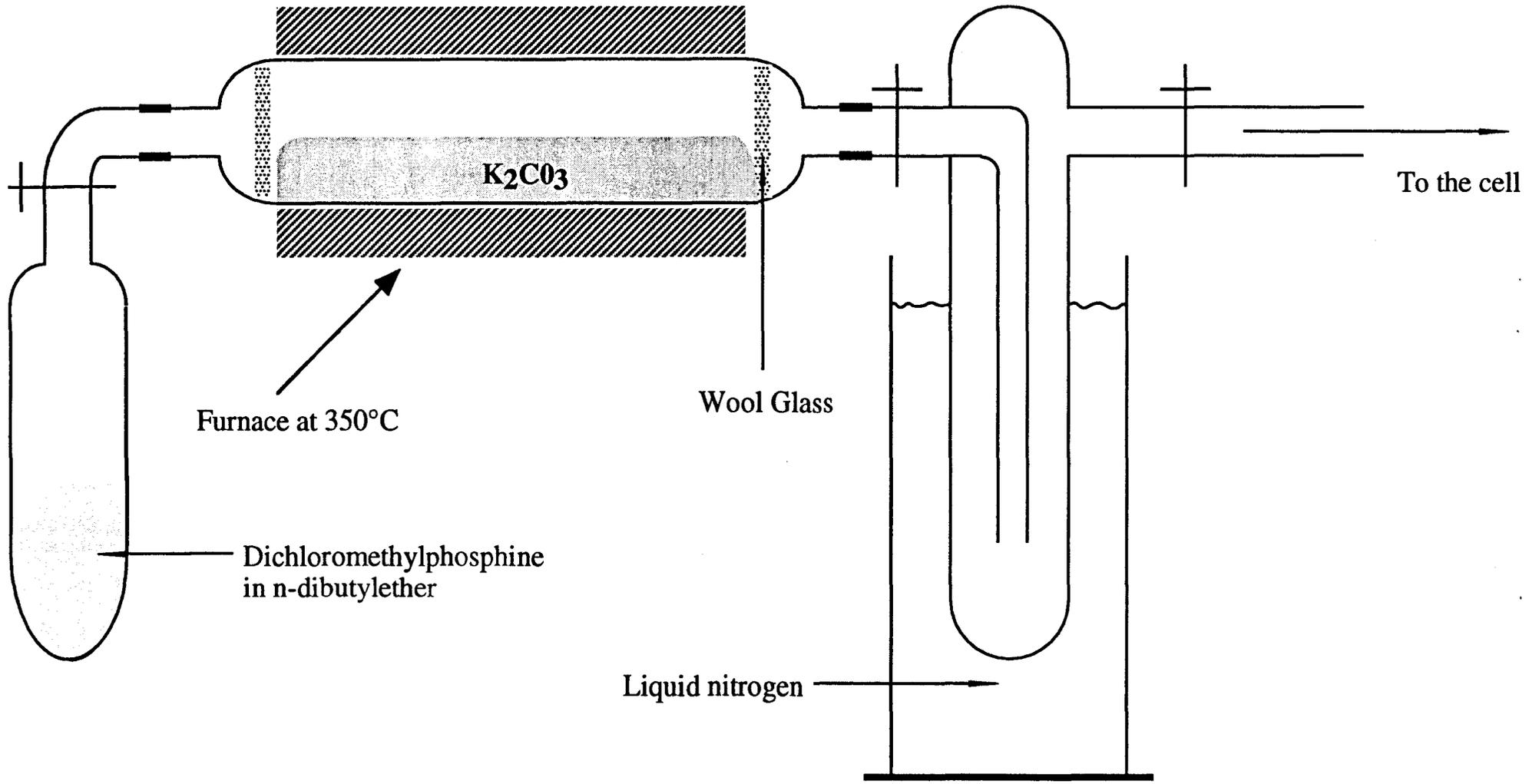
b) With respect to the corresponding ab initio value of  $r(\text{CP})$  in HCP.

c) From Ref. (39).

d) Predicate value from the offset of CCSD(T)/6-311+G(2d,p).

e) For the least-squares fit.

Table VI. Structure of FCP.



### Spectre de rotation et structure de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$

En chimie des molécules contenant une liaison  $\text{C}=\text{X}$  ou  $\text{C}\equiv\text{X}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), on peut établir deux familles :

- Les molécules sont stabilisées, par exemple des groupements très encombrants sont fixés sur la molécule (Figure 1), ce qui a pour but d'empêcher tout réarrangement. L'inconvénient est que ce type de molécule n'a pas d'utilisation en synthèse et ne peut faire l'objet d'une étude spectroscopique en phase gazeuse.

- Les molécules ne sont pas stabilisées : elles comprennent peu d'atomes et sont beaucoup plus réactives.

Ainsi, le premier arsaalcyne observé fut le 2-(2, 4, 6-tri-tertbutylphényl)-1-arsaéthyne (Figure 1). Il fait partie de la première famille.

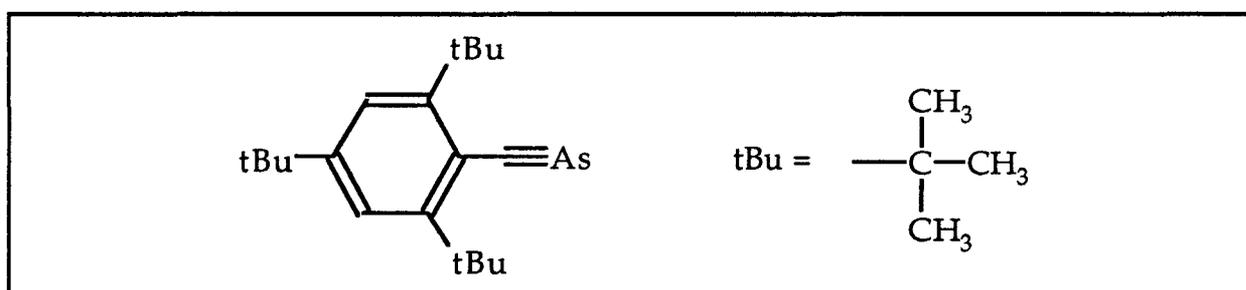


Figure 1. Le 2-(2, 4, 6-tri-tertbutylphényl)-1-arsaéthyne.

Pour notre part, nous avons obtenu le premier arsaalcyne non stabilisé : l'éthylidynearsine  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ . Il s'agit d'une toupie symétrique, dont le spectre est facilement identifiable. Il était intéressant de caractériser la liaison  $\text{C}\equiv\text{As}$ , d'autant plus qu'un article de calculs ab initio sur cette molécule était déjà paru. Pour ce faire, 7 espèces isotopiques ont été étudiées, la distance  $\text{C}\equiv\text{As}$  que nous avons obtenue est ainsi très fiable.

L'étude de  $\text{H-C}\equiv\text{As}$  a été envisagée. Malheureusement, la synthèse chimique de cette molécule n'a pas encore été mise au point. Cependant, la connaissance précise de la distance  $\text{C}\equiv\text{As}$  devrait beaucoup aider à l'identification du spectre.

Enfin, la recherche de  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{Sb}$  a été faite, mais il semble que ce composé soit trop instable, ou que la méthode de préparation soit inadaptée.

Nos résultats sur  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$  figurent dans l'article qui suit.

## Synthesis and Characterization of Ethylidynearsine

Jean-Claude Guillemin,<sup>\*,†</sup> Laurent Lassalle,<sup>†</sup> Pascal Dréan,<sup>‡</sup> Georges Wlodarczak,<sup>‡</sup> and Jean Demaison<sup>\*,‡</sup>*Contribution from the Laboratoire de Physicochimie Structurale, URA CNRS 704, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France, and the Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

Received April 20, 1994\*

**Abstract:** Ethynylarsine (**2a**) is synthesized by reaction of arsenic trichloride with ethynyltributylstannane followed by a chemoselective reduction of the formed ethynylchloroarsine (**1a**). The base-induced rearrangement of compound **2a** on a solid base in VGSR conditions leads to ethylidynearsine (**3a**) characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and by microwave spectroscopy. The rotational spectrum of **3a** is recorded in the frequency range 90–470 GHz. Rotational and centrifugal distortion constants are determined and the quadrupole hyperfine structure is analyzed. The structure of  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$  has been estimated from the rotational constants of eight different isotopic species and from *ab initio* calculations. Compound **3a** exhibits a low stability at 0 °C in deuteriochloroform ( $\tau_{1/2}$  ca. 1 h) or in the gaseous phase at a pressure of 10 Pa ( $\tau_{1/2}$  ca. 30 min).

## Introduction

Although numerous phosphalkynes have been described in the literature,<sup>1</sup> few experimental results have been reported on the corresponding arsenic derivatives, the arsaalkynes. Only the kinetically stabilized 2-(2,4,6-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethyne has been isolated until now.<sup>2</sup> The chemical trapping of *tert*-butylarsaalkyne (*t*-BuC≡As) has recently been described, but all the attempts to spectroscopically characterize this derivative have failed.<sup>3</sup> This is not very surprising since compounds containing an —As≡C bond such as arsinines<sup>4</sup> and arsaalkenes<sup>5</sup> are less stable than the corresponding phosphorus derivatives. In a previous paper, some of us have reported the base-induced rearrangement of ethynylphosphines into the corresponding phosphalkynes.<sup>6</sup> We now report the chemoselective reduction of ethynylchloroarsine (**1a**) into the corresponding ethynylarsine (**2a**) and the base-induced rearrangement of **2a** into ethylidynearsine (**3a**). Spectroscopic characterization of arsaalkyne **3a** was performed by low-temperature  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and by microwave spectroscopy.

## Experimental Section

**Caution:** Arsinines are potentially highly toxic molecules. All reactions and handling should be carried out in a well-ventilated hood.

**Materials.** Arsenic trichloride (Strem), dibutyl ether, and decahydronaphthalene (Janssen) and acetylene ( $\text{H}^{12}\text{C}\equiv^{13}\text{CH}$  (Alphagaz) and  $\text{H}^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{CH}$  (Euriso-Top, CEA)) were used without further purification. Tributylethynylstannane (**4a**),<sup>7</sup> ethynylenebis(triethylstannane), ethynylenebis(tributylstannane),<sup>7</sup> tributylstannane,<sup>8</sup> and tributylstannane-*d*<sup>9</sup> were prepared as previously reported.

**General.**  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Bruker AC-300P spectrometer. The spectra of the parent compounds are fully

described; the chemical shifts of the isotopic species are almost identical with those of the corresponding parent compound and only the  $J_{\text{CD}}$  and  $J_{\text{CC}}$  coupling constants are given. IR spectra were obtained using a Perkin-Elmer 1420 spectrometer and HRMS (high resolution mass spectrometry) experiments were performed on a Varian MAT 311 instrument. Special equipment was used for recording the IR spectrum of **2a** in the gas phase: a small Pyrex tube ( $l = 10$  cm, i.d. = 3 cm) equipped with a stopcock and sealed at each extremity with a KBr window was filled with pure ethynylarsine to a pressure of 100 hPa. To record the mass spectrum, ethynylarsine (**2a**) was directly introduced from a cell into the ionization chamber of the spectrometer.

**Triethyl(ethynyl-*d*)stannane (**4b**).** The procedure of Bogoradovskii *et al.* has been modified.<sup>10</sup> A mixture of 50 mmol of ethynylenebis(triethylstannane)<sup>7</sup> and 55 mmol of 1-butanethiol-*d* (prepared by addition of  $\text{D}_2\text{O}$  on acetyl chloride followed by bubbling of the formed  $\text{DCl}$  in an ethereal solution of 1-butanethiol, sodium salt) was stirred for 3 h at 80 °C. By distillation, compound **4b** was isolated in a 62% yield: bp<sub>0.1</sub> 66 °C ( $^1J_{\text{CD}} = 35.5$  Hz (t)).

**Tributyl(ethynyl- $^{13}\text{C}_2$ )stannane (**4c**).** This compound was prepared by the reported procedure<sup>7</sup> from acetylene- $^{13}\text{C}_2$  ( $^1J_{\text{CC}} = 117.4$  Hz (d)).

**Tributyl(ethynyl- $^{13}\text{C}_2$ -*d*)stannane (**4d**).** This compound was prepared by the procedure given above for **4b** from (ethynylene- $^{13}\text{C}_2$ )bis(tributylstannane) and 1-butanethiol-*d*.

**Ethynylarsinous Dichloride (**1a**).** In a 25-mL two-necked round-bottomed flask equipped with a nitrogen gas inlet was introduced arsenic trichloride (2.0 g, 11 mmol). The reagent was frozen to -40 °C and the ethynyltributylstannane (3.2 g, 10 mmol) was added. The solution was then vigorously stirred and allowed to warm to room temperature over 10 min. Distillation of the volatile compounds gave a mixture containing ethynylarsinous dichloride (**1a**) (yield (crude product): 75%) in the presence of impurities, diethynylarsinous chloride (7%) [ $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.14 (s, H≡);  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  82.0 (d,  $^2J_{\text{CH}} = 44.3$  Hz, ≡C—As), 97.1 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 250.2$  Hz, ≡CH)], triethynylarsine<sup>11</sup> (18%), and arsenic chloride (20%). Purification of arsine **1a** by trap-to-trap distillation led to a significant loss of product. Therefore, the crude mixture was used in the following step without further purification. Crude **1a** must be kept at low temperature (-20 °C):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.43 (s, H≡);  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  87.9 (d,  $^2J_{\text{CH}} = 43.2$  Hz, ≡C—As), 99.9 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 251.5$  Hz, ≡CH).

**(Ethynyl-*d*)arsinous Dichloride (**1b**).** This compound was prepared by the procedure given above from (triethylethynyl-*d*)stannane (**4b**) ( $^1J_{\text{CD}} = 19.3$  Hz (t)).

(10) Bogoradovskii, E. T.; Cherkasov, V. N.; Zavgorodnii, V. S.; Rogozev, B. I.; Petrov, A. A. *J. Gen. Chem. USSR* 1980, 50, 1641–1649.

(11) Voskuil, W.; Arens, J. F. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1964, 83, 1301–1304.

<sup>†</sup> University of Rennes.

<sup>‡</sup> University of Lille.

\* Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, August 15, 1994.

(1) Regitz, M. *Chem. Rev.* 1990, 90, 191–213.

(2) Märkl, G.; Sejkpa, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 264.

(3) Hitchcock, P. B.; Johnson, J. A.; Nixon, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 103–104.

(4) Märkl, G.; Liebl, R.; Baier, H. *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1610–1632.

(5) Klebach, T. C.; Van Dongen, H.; Bickelhaupt, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 395–396. Becker, G.; Gutekunst, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 463–464.

(6) Guillemin, J. C.; Janati, J.; Denis, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 415–416.

(7) Bottaro, J. C.; Hanson, R. N.; Seitz, D. E. *J. Org. Chem.* 1981, 46, 5221–5222.

(8) Kuivila, H. G. *Synthesis* 1970, 499–509.

(9) Neumann, W. P.; Sommer, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1963, 2, 547.

(Ethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)arsinous Dichloride (1c). This compound was prepared by the procedure given above from (tributylethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)stannane (4c) (<sup>1</sup>J<sub>CC</sub> = 146.2 Hz (d)).

(Deuterioethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>,d)arsinous Dichloride (1d). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>,d)tributylstannane (4d).

Ethynylarsine (2a). In a 50-mL two-necked flask were introduced Bu<sub>3</sub>SnH<sup>12</sup> (8.7 g, 30 mmol) and decahydronaphthalene (10 mL). The flask was fitted on a vacuum line equipped with a stopcock, a cold trap, and a cold finger.<sup>13</sup> In another flask, a solution of crude arsine 1a (8.0 mmol) in decahydronaphthalene (5 mL) was degassed and slowly transferred through a flex-needle onto the reducing mixture. To limit oligomerization, ethynylarsine was distilled off in vacuo from the reaction mixture during the course of the addition of 1a. High boiling impurities were selectively trapped in the cold trap (-95 °C) and ethynylarsine (2a) was condensed with a cosolvent on the cold finger (-196 °C). After disconnection from the vacuum line, the apparatus was filled with dry nitrogen and the cold finger was allowed to warm to room temperature. Thus, compound 2a was collected in a Schlenk flask or in a NMR tube and was kept at low temperature (-40 °C) (similar results were obtained using an excess of Bu<sub>3</sub>SnH in absence of solvent or using AlHCl<sub>2</sub><sup>13</sup> diluted in ethoxyethyl ether as reducing agent): 0.28 g, 34%; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30 °C) δ 2.37 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz, H—C≡), 3.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz, H<sub>2</sub>As); <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 71.5 (dt, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 45.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 6.6 Hz, ≡C—As), 92.6 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 245.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 3.8 Hz, ≡C—H); IR (gaseous phase, 100 hPa, cm<sup>-1</sup>) ν<sub>CH</sub> 3318, ν<sub>C≡C</sub> 2180, ν<sub>As—H</sub> 2118; HRMS calcd for C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>As 101.9451, obsd 101.945; MS, m/z (rel intensity) 103 (4), 102 (100), 101 (64), 100 (26), 99 (10), 76 (14), 75 (35); CAD 101, 100; CAD-MIKE 101, 100, 87, 75, 27.

(Ethyne-d)arsine (2b). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-d)arsinous dichloride (1b) using tributylstannane as reducing agent (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 32.1 Hz (t), <sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 7.1 Hz (t)).

Ethynylarsine-d<sub>2</sub> (2c). This compound was prepared by the procedure given above from ethynylarsinous dichloride (1a) and tributylstannane-d.

(Ethyne-d)arsine-d<sub>2</sub> (2d). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-d)arsinous dichloride (1b) and tributylstannane-d as reducing agent.

(Ethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)arsine (2e). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)arsinous dichloride (1c) (<sup>1</sup>J<sub>CC</sub> = 147.2 Hz (d)).

(Ethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>,d)arsine-d<sub>2</sub> (2f). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-d)arsinous dichloride (1d) and tributylstannane-d.

Ethylidynarsine (3a). The reaction was performed under VGSR conditions.<sup>14</sup> Powdered and dried sodium carbonate (15 g) was introduced into a VGSR reactor (l = 30 cm, i.d. = 3.5 cm Pyrex tube) and then horizontally distributed between two pads of glass wool 20 cm distant from each other. This reactor was fitted onto a vacuum line equipped with a cold trap and a cold finger. Ethynylarsine (2a) (0.51 g, 5.0 mmol) diluted in dibutyl ether (30 mL) and cooled at -70 °C was fitted on the vacuum line. Pure ethynylarsine (2a) was slowly vaporized in vacuo through the reactor heated to 80 °C. Ethylidynarsine (3a) and a cosolvent were condensed on the cold finger (-196 °C). After disconnection from the vacuum line, the apparatus was filled with dry nitrogen and the cold finger was allowed to warm to room temperature. Thus, compound 3a was collected in a Schlenk flask or in a NMR tube and was kept at low temperature (-60 °C) (0.15 g, 29%): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30 °C) δ 2.09 (s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30 °C) δ 24.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 132.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 196.4 (q, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 12.5 Hz, C≡As).

Ethylidynarsine-d (3b). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-d)arsine (2b) (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 19.6 Hz (t)).

(12) We already used this reagent for the preparation of vinylarsines starting from chloroarsenic derivatives: Guillemin, J. C.; Lassalle, L. *Organometallics* 1994, 13, 1525-1527.

(13) Similar experiments have already been described to prepare volatile phosphines: Cabioch, J. L.; Denis, J. M. *J. Organomet. Chem.* 1989, 377, 227-233. Guillemin, J. C.; Savignac, P.; Denis, J. M. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2170-2173.

(14) For other vacuum gas-solid reaction (VGSR) experiments, see, for example: De Corte, B.; Denis, J. M.; De Kimpe, N. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 1147-1149. Lacombe, S.; Pellerin, B.; Guillemin, J. C.; Denis, J. M.; Pfister-Guilouzo, G. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 5958-5963. Guillemin, J. C.; Janati, T.; Guenot, P.; Savignac, P.; Denis, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 196-198. Billups, W. E.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5084-5085.

Ethylidynarsine-d<sub>2</sub> (3c). This compound was prepared by the procedure given above from ethynylarsine (2c).

Ethylidynarsine-d<sub>3</sub> (3d). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-d)arsine-d<sub>2</sub> (2d).

Ethylidynarsine-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> (3e). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)arsine (2e) (<sup>1</sup>J<sub>CC</sub> = 41.3 Hz (d)).

Ethylidynarsine-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>,d<sub>3</sub> (3f). This compound was prepared by the procedure given above from (ethyne-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>,d)arsine-d<sub>2</sub> (2f).

Microwave Spectroscopy. Rotational spectra in the frequency range 90-200 GHz were measured with a computer controlled millimeterwave spectrometer using superheterodyne detection.<sup>15</sup> This spectrometer uses klystrons or Gunn diodes followed by Schottky diodes as multiplier or mixer for the source oscillator as well as for the local oscillator. The signal was averaged and filtered and the line frequencies were calculated by a Macintosh II computer using the LabView software. The lines between 200 and 470 GHz were measured with a source-modulated spectrometer using either phase-stabilized submillimeter BWOs (range 340-470 GHz) or harmonics of a Gunn diode as sources and a He-cooled InSb bolometer as detector. This spectrometer uses the same signal processing system as the superheterodyne spectrometer. A Schlenk flask containing a mixture of ethynylarsine in dibutyl ether at -40 °C was adapted at an extremity of a Pyrex tube (l = 8 cm, i.d. = 2 cm) containing solid sodium carbonate and heated to 80 °C. The other extremity of the tube was directly connected to the absorption cell.

Quantum Mechanical Methods. *Ab initio* calculations were performed with the GAUSSIAN 92<sup>16</sup> series of programs. The chemically inert, core electrons were replaced by an effective core potential where relativistic effects are incorporated. For that purpose the LANL1DZ basis set<sup>17</sup> was employed. Electron correlation effects were included at the MP2 level.

Ethylidynarsine was pumped over sodium carbonate heated to 80 °C, and the resultant products were directly introduced in the cell. We did not attempt to purify ethylidynarsine because of its great instability. All spectra were measured at room temperature. The lifetime of the species in the closed cell was more than 30 min. The accuracy of the measurements was better than 50 kHz.

## Results

Few studies have been devoted to functional ethynylarsines<sup>18</sup> and no primary or secondary ethynylarsine has been described up to now. We have prepared ethynylarsinous dichloride (1a) by condensation of ethynyltributylstannane onto arsenic trichloride. After distillation, arsine 1a is obtained in the presence of arsenic trichloride, diethynylarsinous chloride, and triethynylarsine.<sup>11</sup> Purification by trap-to-trap distillation leads to a significant loss of product. The reduction of the crude mixture using tributylstannane (Bu<sub>3</sub>SnH)<sup>12</sup> in decahydronaphthalene leads after purification by trap-to-trap distillation to ethynylarsine (2a) in pure form (yield 34%). The structure is assigned on the basis of IR, HRMS, and low-temperature (-30 °C) NMR spectra. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2a shows a triplet at δ 2.37 and a doublet at δ 3.40 (<sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.8 Hz); these two signals are assigned to ≡C—H and As—H<sub>2</sub>, respectively. The <sup>13</sup>C NMR spectrum shows two signals at δ 71.5 for As—C≡ and δ 92.6 for ≡C—H with coupling constants <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 45.6 Hz and <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 245.3 Hz, respectively, which are characteristic of acetylenic derivatives. The <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C coupling constant of 147.2 Hz has been determined from the NMR spectra of the compound 2e and is consistent with

(15) Burie, J.; Boucher, D.; Demaison, J.; Dubrulle, A. *J. Phys. (Paris)* 1982, 43, 1319-1325.

(16) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. Gaussian92, Revision E.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992.

(17) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270-283. Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 284-298; Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 299-310.

(18) Benaim, J. C. *R. Acad. Sc. (Paris)* 1965, 261, 1996-1999. Yagudiev, T. A.; Dzhakiyev, G. M.; Nurgaliev, A. N.; Godovikov, N. N. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1982, 4, 933-935; *Chem. Abstr.* 1982, 97, 55936. Mitchell, H. L. U.S. Patent 4 522 932, April 23, 1984; *Chem. Abstr.* 1986,



Table 2. Ground-State Molecular Constants for CH<sub>3</sub>C≡As<sup>a</sup>

parameter	value	correlation matrix				
<i>B</i> (MHz)	3515.51730(21)	1.000				
<i>D<sub>J</sub></i> (kHz)	0.507371(25)	0.945	1.000			
<i>D<sub>JK</sub></i> (kHz)	37.9888(48)	0.671	0.551	1.000		
<i>H<sub>JK</sub></i> (Hz)	0.08904(39)	0.702	0.706	0.849	1.000	
<i>H<sub>KJ</sub></i> (Hz)	0.887(22)	0.400	0.256	0.854	0.513	1.000

no. of lines: 53

<sup>a</sup> The errors shown in parentheses are standard errors and are in units of the last digit.

$$E_Q(J,K,F) = eqQ[(3K^2/J(J+1)) - 1]Y(I,J,F) \quad (2)$$

where eqQ is the quadrupole coupling constant and *Y*(*I*,*J*,*F*) the Casimir function. The hyperfine splittings listed in Table 3 are fit to the above formula by using a linear least-squares fit. The derived quadrupole coupling constant is eqQ(<sup>75</sup>As) = -155.41-(45) MHz.

(1) **Excited Vibrational State.** One strong vibrational satellite series extending to the high-frequency side was readily assigned. It obviously belongs to a degenerate vibration  $\nu_1 = 1$  which is very likely the C—C≡As bending mode (by analogy with CH<sub>3</sub>CN and CH<sub>3</sub>CP). The measured transitions are given in Table 4. The molecular parameters have been derived using the perturbation formulation of Amat, Nielsen, and Tarrago:<sup>26</sup>

$$\begin{aligned} \nu = & 2B^*(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)(kl-1)^2 + \\ & 2H_{KJ}(J+1)K^4 + 2\rho^*(J+1)(kl-1) \\ & \pm [q_0(J+1) - 2q_1(J+1)^3] \text{ if } kl = 1 \\ & + \frac{q_0^2(J+1)^3}{4(kl-1)(A-B-A')} \text{ if } kl \neq 1 \end{aligned} \quad (3)$$

The derived constants are listed in Table 5. An approximate value of the vibrational frequency may be calculated from the experimental *l*-type doubling constant using the semiempirical formula of Grenier-Besson:<sup>27</sup>

$$q = \frac{aB^2}{\omega} \quad (4)$$

The *a* parameter is a complicated function of the force field, but it has been found to vary in a very small range near two. In the present case, it has been estimated from the parameters of the similar molecules CH<sub>3</sub>CN<sup>28</sup> and CH<sub>3</sub>CP<sup>29</sup> to be 2.3. This gives  $\omega_3 = 274 \text{ cm}^{-1}$ . To check this result, we have calculated at the MP2 level the harmonic vibrational frequencies for CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>CP, and CH<sub>3</sub>CAs. The results are reported in Table 6. They are compared with the best available experimental frequencies, when they exist. There is no large discrepancy between *ab initio* and experimental frequencies. The average percent difference for the calculated frequencies from the experimental harmonic fundamentals are about 5%. The differences may be explained in part by the imperfect anharmonicity correction and in part by the basis set incompleteness. It is interesting to note that the C—H stretch is well predicted and that

(26) Amat, G.; Nielsen, H. H.; Tarrago, G. In *Rotation-vibration of polyatomic molecules*; Dekker: New York, 1971.(27) Grenier-Besson, M. L. *J. Phys. Radium* 1960, 21, 555-565.(28) (a) Chen, W. D.; Bocquet, R.; Boucher, D.; Demaison, J.; Wlodarczak, G. *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 150, 470-476. (b) Duncan, J. L.; McKean, D. C.; Tullini, F.; Nivellini, G. D.; Perez-Peña, J. *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 69, 123-140.(29) (a) Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 77, 270-285. (b) Ohno, K.; Matsuura, H.; McNaughton, D.; Kroto, H. W. *J. Mol. Spectrosc.* 1985, 111, 415-424.Table 3. Nuclear Quadrupole Hyperfine Splittings of CH<sub>3</sub>C≡As

<i>J</i>	<i>K</i>	<i>F<sub>0</sub></i>	<i>F</i>	$\Delta\nu(\text{exp})^a$	<i>e</i> - <i>c</i>
13	9	29/2	27/2	6.952	0.035
			25/2	6.119	0.023
			23/2	-0.824	-0.004
13	10	29/2	27/2	8.561	0.022
			25/2	7.452	-0.003
			23/2	-1.103	-0.019
13	11	29/2	27/2	10.346	0.014
			25/2	8.940	-0.017
			23/2	-1.735	0.000
13	12	29/2	27/2	12.305	0.009
			25/2	10.581	-0.022
			23/2	-1.684	0.009
20	6	43/2 } 37/2 }	41/2 } 39/2 }	0.908	-0.001
20	7	43/2 } 37/2 }	41/2 } 39/2 }	1.236	0.000
20	8	43/2 } 37/2 }	41/2 } 39/2 }	1.611	-0.003
20	9	43/2 } 37/2 }	41/2 } 39/2 }	2.034	-0.007
21	7	45/2 } 39/2 }	43/2 } 41/2 }	1.075	0.000
21	8	45/2 } 39/2 }	43/2 } 41/2 }	1.405	0.001
21	9	45/2 } 39/2 }	43/2 } 41/2 }	1.775	-0.001
21	10	45/2 } 39/2 }	43/2 } 41/2 }	2.180	-0.011
21	11	45/2 } 39/2 }	43/2 } 41/2 }	2.648	-0.003
21	15	45/2	43/2	4.935	-0.001
			41/2	4.570	0.020
			39/2	-0.346	0.040

<sup>a</sup> Splitting:  $\nu(F_0 + 1 \leftarrow F_0) - \nu(F + 1 \leftarrow F)$  in MHz.

its frequency decreases from N to As, which is in agreement with the corresponding increase of the C—H bond length.<sup>30</sup>

(2) **Molecular Structure.** The rotational spectra of seven isotopomers have been measured in order to determine a structure. The rotational frequencies are listed in Tables 7 and 8 and the rotational constants are given in Table 9. Substitution coordinates of the two carbon atoms were calculated using Kraitchman's equations<sup>31,32</sup> and either CH<sub>3</sub>CAs or <sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>13</sup>CAs as parent species. Both species give almost the same CC distance: 1.4652 and 1.4653 Å. According to the empirical rule of Costain,<sup>33</sup> the error for the substitution coordinate is inversely proportional to the Cartesian coordinate *z*:

$$\sigma(z) = \frac{0.0005}{|z|} \quad (5)$$

where the empirical constant 0.0005 Å<sup>2</sup> was proposed by Van Eijck<sup>34</sup> following a study of many structures. As the smallest Cartesian coordinate is rather large (about 1 Å), the derived *r<sub>s</sub>*(C—C) distance should be fairly accurate: application of eq 5 giving  $\sigma(r) = 0.0005 \text{ Å}$ .

As many isotopomers have been investigated, it should be possible to determine the four independent structural parameters [*r*(C—H), *r*(C—C), *r*(C≡As) and  $\angle(\text{HCC})$ ] by a least-squares fit to the moments of inertia. This gives the effective or *r<sub>0</sub>* structure which is given in Table 10. The value of *r*(C—H) is much too large. This is due to two factors: first, the axial rotational constant *A* could not be determined and, therefore, *r*(C—H) cannot be determined with precision (it is highly correlated with  $\angle(\text{HCC})$ ). Moreover, in the particular case of a C(sp<sup>3</sup>)—H bond, it is well established that the *r<sub>0</sub>* value is about 0.0056 Å larger than the

(30) McKean, D. C. *Chem. Soc. Rev.* 1978, 7, 399-422.(31) Kraitchman, J. *Am. J. Phys.* 1953, 21, 17-24.(32) Costain, C. C. *J. Chem. Phys.* 1958, 29, 864-874.(33) Costain, C. C. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 1966, 2, 157-164.(34) Van Eijck, B. P. *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 91, 348-362.

Table 4. Transition Frequencies (MHz) for the Excited State  $\nu_2 = 1$  of CH<sub>3</sub>C≡As

<i>J</i>	<i>kl</i>	<i>l</i>	<i>F</i> <sub>exp</sub>	<i>e</i> - <i>c</i> <sup>a</sup>	<i>J</i>	<i>kl</i>	<i>l</i>	<i>F</i> <sub>exp</sub>	<i>e</i> - <i>c</i> <sup>a</sup>
20	0	1	148 013.475	-0.012	28	6	1	204 319.554	0.099
20	1	1	148 089.263	-0.023	28	7	1	204 293.970	0.171
20	1	-1	147 943.271	-0.086	31	0	1	225 501.741	0.049
20	-1	-1	148 010.337	0.007	31	1	1	225 620.917	-0.041
20	2	1	148 015.788	-0.043	31	1	-1	225 398.745	-0.015
20	-2	-1	148 003.344	0.032	31	-1	-1	225 498.920	0.029
20	3	1	148 009.192	0.024	31	-3	-1	225 473.528	0.001
20	-3	-1	147 992.998	0.037	31	4	1	225 486.580	-0.035
20	4	1	148 000.122	-0.009	31	-4	-1	225 453.007	-0.027
20	6	1	147 972.570	0.126	31	5	1	225 467.752	-0.033
21	0	1	155 059.639	-0.072	31	-5	-1	225 427.441	0.001
21	1	1	155 139.205	-0.070	31	6	1	225 444.235	0.023
21	1	-1	154 986.223	-0.077	31	-6	-1	225 397.030	-0.049
21	-1	-1	155 056.475	-0.079	31	7	1	225 415.872	0.195
21	2	1	155 062.443	-0.098	42	-1	-1	302 936.988	-0.022
21	-2	-1	155 049.040	0.088	42	1	1	303 104.065	-0.015
21	-3	-1	155 038.250	0.061	42	2	1	302 966.562	0.079
21	4	1	155 045.817	0.022	42	-2	-1	302 924.728	0.038
21	-4	-1	155 023.985	0.077	42	3	1	302 947.088	-0.021
21	5	1	155 033.037	0.062	42	-3	-1	302 904.699	-0.072
21	-5	-1	155 006.359	0.064	42	5	1	302 900.581	-0.125
21	6	1	155 016.975	0.116	42	6	1	302 868.732	-0.167
28	1	1	204 480.039	-0.049	42	7	1	302 830.596	-0.155
28	1	-1	204 278.577	-0.025	42	8	1	302 786.095	-0.098
28	-3	-1	204 346.688	-0.018	42	9	1	302 735.139	0.070
28	4	1	204 357.862	-0.031	42	-9	-1	302 640.931	-0.039
28	-4	-1	204 327.938	0.055	52	1	1	373 487.211	0.013
28	5	1	204 340.926	-0.065	52	-1	-1	373 276.539	0.094
28	-5	-1	204 304.798	0.015	52	3	1	373 299.397	0.116

<sup>a</sup> Calculated with the parameters of Table 5.Table 5. Molecular Constants for the Degenerated Excited State  $\nu_2 = 1$ <sup>a</sup>

parameter	value	correlation matrix							
<i>B</i> <sup>o</sup> (MHz)	3524.65307(45)	1.000							
<i>D<sub>J</sub></i> (kHz)	0.51875(12)	0.800	1.000						
<i>D<sub>JK</sub></i> (kHz)	38.310(25)	0.579	0.206	1.000					
<i>H<sub>KJ</sub></i> (Hz)	2.25(33)	0.525	0.245	0.953	1.000				
<i>ρ</i> <sup>o</sup> (kHz)	-18.060(57)	-0.343	-0.112	-0.648	-0.660	1.000			
<i>q</i> <sub>0</sub> <sup>2</sup> /( <i>A</i> - <i>B</i> - <i>A</i> <sup>2</sup> ) (kHz)	0.8200(23)	0.111	0.092	0.157	0.160	-0.426	1.000		
<i>q</i> <sub>0</sub> (MHz)	3.4824(16)	-0.058	-0.156	0.044	0.023	-0.029	-0.007	1.000	
<i>q</i> <sub>1</sub> (Hz)	5.54(49)	-0.078	-0.311	0.132	0.080	-0.085	-0.011	0.848	1.000

<sup>a</sup> The errors shown in parentheses are standard errors and are in units of the last digits.Table 6. Harmonic Vibrational Frequencies Calculated at the MP2 Level for CH<sub>3</sub>C≡X (with X = N, P, As)<sup>a</sup>

no.	sym	CH <sub>3</sub> C≡N			CH <sub>3</sub> C≡P			CH <sub>3</sub> C≡As
		$\omega$	exptl <sup>b</sup>	% diff	$\omega$	exptl <sup>c</sup>	% diff	$\omega$
1	A <sub>1</sub>	3048	3044	-0.1	3016	3019	0.1	3010
2	A <sub>1</sub>	2065	2294	11.1	1489	1574	5.7	1452
3	A <sub>1</sub>	1475	1418	-3.9	1456	1394	-4.3	1394
4	A <sub>1</sub>	894	929	4.0	689	750	8.9	574
5	E	3157	3135	-0.7	3113	3085	-0.9	3107
6	E	1529	1476	-3.5	1515	1466	-3.2	1512
7	E	1108	1062	-4.1	1071	1008	-5.9	1068
8	E	348	365	5.0	266	302	13.6	262

<sup>a</sup> Frequencies  $\omega$  are in cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Reference 28b. <sup>c</sup> Reference 29b.

*r<sub>e</sub>* value.<sup>35</sup> The C—C and C≡As distances seem to be precisely determined. But, in fact, they are also highly correlated ( $\rho = -0.998$ ). This is due to the fact that the Arsenic atom has no stable isotope and, therefore, cannot be substituted. To circumvent this problem, it is possible to use the *r<sub>i</sub>*(C—C) value as auxiliary information in the least-squares fit. In this method, called the mixed estimation,<sup>36</sup> the data *r*(C—C) = 1.465(2) Å is added directly to the data matrix with a weight inversely proportional to the square of its estimated accuracy. In this way, the correlation between *r*(C—C) and *r*(C≡As) is significantly reduced and the derived value for *r*<sub>0</sub>(C≡As), 1.660(1) Å, is in very good agreement

with that found in the ordinary least-squares fit, 1.661(1) Å. This suggests that this distance is probably accurately determined.

It is not possible to directly compare the experimental results to the *ab initio* calculations because, although the calculated bond angles are generally rather accurate, the bond lengths are computed with errors ranging up to a few hundreds of an angstrom.<sup>37</sup> But it has been noticed that these errors are largely systematic, provided the basis set is of adequate size. So, the *ab initio* calculations may be used to compare similar bond lengths (as long as the same method and the same basis set are used). Geometries for the CH<sub>3</sub>CX molecules (with X = N, P, and As) were fully optimized by the analytical gradient method at the

(35) Demaison, J.; Włodarczyk, G. *Struct. Chem.* 1994, 5, 57–66.(36) Belsley, D. A. *Conditioning Diagnostics*; Wiley, New York, 1991; p 298.(37) Boggs, J. A. In *Accurate Molecular Structures*; Domenicano, A., Hargittai, I., Eds.; Oxford University Press: Oxford, 1992; p 322.

Table 7. Transition Frequencies (MHz) for the Observed Symmetric Isotopic Species of CH<sub>3</sub>C≡As

<i>J</i>	<i>K</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>e - c<sup>a</sup></i>	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>e - c<sup>a</sup></i>	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>F<sub>exp</sub></i>	<i>e - c<sup>a</sup></i>
<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> C≡As				43	1	307107.634	0.005	24	1	149446.451	-0.038
21	0	148472.688	0.001	43	2	307097.746	0.015	24	2	149442.873	-0.038
21	1	148471.150	-0.005	43	3	307081.293	0.005	24	3	149436.955	-0.083
21	2	148466.499	0.014	43	4	307058.229	0.020	24	4	149428.526	-0.003
21	3	148458.782	0.011	43	6	306992.407	-0.012	24	6	149404.644	0.023
21	6	148417.096	0.010	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> <sup>13</sup> C≡As				24	7	149389.146	0.014
22	0	155219.513	-0.010	21	0	147558.086	0.018	24	8	149371.199	0.067
22	1	155217.897	-0.008	21	1	147556.542	0.024	24	9	149350.939	0.046
22	2	155213.092	-0.045	21	2	147551.936	0.018	24	10	149328.280	0.036
22	3	155204.951	0.027	21	3	147544.283	-0.016	24	11	149303.246	0.014
22	6	155161.415	-0.010	21	6	147502.788	0.000	24	12	149275.840	-0.025
32	0	222671.530	-0.008	21	7	147482.840	-0.005	25	0	155423.624	-0.023
32	1	222669.193	0.019	21	8	147459.833	-0.006	25	1	155422.332	0.029
32	2	222662.271	0.011	21	9	147433.779	-0.010	25	2	155418.618	0.022
32	3	222650.715	0.017	21	5	147519.703	-0.022	25	3	155412.431	0.007
32	4	222634.553	0.010	21	4	147533.536	-0.028	32	0	197248.789	0.010
32	5	222613.804	-0.030	22	0	154263.353	0.022	32	1	197247.192	0.033
32	6	222588.366	-0.001	22	1	154261.750	0.018	32	2	197242.490	0.012
33	0	229414.861	0.002	22	2	154256.940	0.006	32	3	197234.636	-0.006
33	1	229412.477	0.007	22	3	154248.921	-0.010	32	4	197223.603	0.006
33	2	229405.337	0.010	22	6	154205.531	0.025	32	5	197209.448	-0.009
33	3	229393.446	0.005	29	0	201192.491	0.003	32	6	197192.162	-0.043
33	4	229376.797	-0.001	29	1	201190.396	0.005	33	0	203222.718	0.038
33	5	229355.372	0.011	29	2	201184.115	0.008	33	1	203221.101	0.033
33	6	229329.202	0.010	29	3	201173.645	0.015	33	2	203216.252	0.016
34	0	236157.841	-0.019	29	4	201159.030	-0.014	33	3	203208.163	-0.005
34	1	236155.375	-0.001	22	4	154237.672	-0.006	33	4	203196.810	-0.007
34	2	236148.056	-0.028	22	5	154223.215	-0.002	33	5	203182.186	0.017
34	3	236135.777	0.009	22	7	154184.749	-2.809	33	6	203164.365	-0.006
34	4	236118.637	0.010	22	8	154160.612	0.039	33	7	203143.369	-0.100
34	5	236096.605	0.005	22	9	154133.390	0.025	33	8	203119.027	-0.093
34	6	236069.698	-0.021	29	5	201140.231	-0.035	33	9	203091.522	-0.171
45	0	310301.834	0.011	29	6	201117.205	-0.002	<sup>13</sup> CD <sub>3</sub> <sup>13</sup> C≡As			
45	1	310298.655	-0.016	29	7	201090.023	0.021	26	0	155529.649	0.088
45	2	310289.035	-0.012	29	8	201058.735	-0.007	26	1	155528.563	-0.038
45	3	310272.980	0.015	29	9	201023.267	-0.006	26	2	155524.908	-0.019
CH <sub>3</sub> <sup>13</sup> C≡As				29	12	200892.067	-0.002	26	3	155518.839	-0.009
21	0	153619.267	0.011	33	0	228002.041	0.007	26	4	155510.340	0.006
21	1	153617.615	0.006	33	1	227999.697	-0.018	39	0	230367.748	0.017
21	2	153612.639	0.009	33	2	227992.575	-0.004	39	1	230365.973	0.003
21	3	153604.378	-0.017	33	3	227980.725	0.002	39	2	230360.627	-0.018
21	6	153559.606	0.001	33	4	227964.142	0.007	39	3	230351.671	-0.007
31	0	223411.709	-0.005	33	6	227916.816	-0.001	39	4	230339.141	0.000
31	1	223409.261	0.038	45	0	308391.627	-0.014	39	5	230323.039	0.001
31	2	223402.094	-0.010	45	1	308388.421	0.000	39	6	230303.349	0.013
31	3	223390.094	-0.034	45	2	308378.844	0.001	40	0	236122.530	-0.018
31	4	223373.194	0.032	45	3	308362.881	0.009	40	1	236120.684	-0.005
31	5	223351.562	0.019	45	4	308340.584	-0.026	40	2	236115.189	-0.010
31	6	223325.121	0.006	45	5	308311.849	0.007	40	3	236106.012	0.002
32	0	230389.062	-0.027	45	6	308276.783	0.008	40	4	236093.187	-0.005
32	1	230386.535	0.021	46	0	315087.704	-0.017	40	5	236076.698	-0.014
32	2	230379.130	-0.012	46	1	315084.443	-0.016	40	6	236056.514	0.006
32	3	230366.703	0.018	46	2	315074.669	-0.022	53	0	310901.302	0.007
32	4	230349.368	-0.002	46	3	315058.331	0.021	53	1	310898.896	0.011
32	6	230299.813	-0.033	46	6	314970.389	0.029	53	2	310891.698	0.003
33	0	237366.005	-0.035	55	0	375327.515	0.015	53	3	310879.685	0.006
33	1	237363.421	-0.005	55	1	375323.634	0.028	53	4	310862.874	0.004
33	2	237355.750	0.006	55	2	375312.067	-0.008	53	5	310841.272	-0.012
33	3	237342.991	-0.004	55	3	375292.742	-0.019	53	6	310814.842	-0.004
33	4	237325.107	0.005	55	6	375188.383	0.004	54	0	316650.748	-0.036
33	5	237302.124	0.005	55	9	375014.787	-0.007	54	1	316648.267	0.000
33	6	237274.038	0.001	CD <sub>3</sub> C≡As				54	2	316640.934	-0.003
43	0	307110.957	-0.025	24	0	149447.652	-0.046	54	3	316628.666	0.038
								54	6	316562.681	-0.002

<sup>a</sup> Calculated with the parameters of Table 9.

MP2 level with the LANL1DZ basis set (DZ for CH<sub>3</sub>CN). Optimized parameters are reported in Table 11. There are three important features of the results to which attention should be drawn. (i) The angle ∠(HCC) slightly increases from X = N to X = As. It is further in good agreement with the experimental structure. (ii) Likewise, the CH distance increases from X = N to X = As. The increase from CH<sub>3</sub>CN to CH<sub>3</sub>CAs is 0.004 Å and the experimental *r<sub>e</sub>*(C-H) value in CH<sub>3</sub>CN is 1.087(2) Å,<sup>38</sup> so the *r<sub>e</sub>*(C-H) distance in CH<sub>3</sub>CAs should be approximately

1.091(3) Å. (iii) Likewise, for the C-C distance, the increase from CH<sub>3</sub>CN to CH<sub>3</sub>CAs is 0.009 Å (in close agreement with the CEPA calculations);<sup>21a</sup> with the *r<sub>e</sub>*(C-C) value in CH<sub>3</sub>CN being 1.457(2) Å, which gives for CH<sub>3</sub>CAs 1.466(3) Å. This result is in close agreement with the *r<sub>s</sub>* value. This gives further confidence in the accuracy of determined structure.

(38) Le Guennec, M.; Włodarczyk, G.; Burie, J.; Demaison, J. *J. Mol. Spectrosc.* 1992, 154, 305-323.

Table 8. Transition Frequencies (MHz) in CH<sub>2</sub>DC≡As and CHD<sub>2</sub>C≡As

<i>J</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>+</sub>	←	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>+</sub>	<i>F</i> <sub>exp</sub>	<i>e</i> - <i>e</i> '	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>+</sub>	←	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>K</i> <sub>+</sub>	<i>F</i> <sub>exp</sub>	<i>e</i> - <i>e</i> '
CH <sub>2</sub> DC≡As									31	2	30		30	2	29	205 580.224	0.001
22	1	21		21	1	20	146 163.178	0.080	31	2	29		30	2	28	205 595.717	0.009
22	1	22		21	1	21	145 674.788	0.027	31	3	28		30	3	27	205 576.100	-0.023
22	2	20		21	2	19	145 921.291	0.040	31	4	27		30	4	26	205 563.015	-0.065
22	3	19		21	3	18	145 911.191	-0.006	31	5	27		30	5	25	205 547.134	0.007
22	4	18		21	4	17	145 902.254	-0.022	39	1	39		38	1	38	258 163.156	-0.034
22	5	17		21	5	16	145 891.056	-0.035	CHD <sub>2</sub> C≡As								
22	6	16		21	6	15	145 877.478	-0.039	24	0	24		23	0	23	150 831.359	0.030
22	7	15		21	7	14	145 861.434	-0.084	24	1	24		23	1	23	150 567.719	0.025
23	0	23		22	0	22	152 546.217	0.103	24	1	23		23	1	22	151 106.543	0.054
23	1	23		22	1	22	152 294.352	0.019	24	2	23		23	2	22	150 834.183	-0.019
23	1	22		22	1	21	152 804.893	0.059	24	2	22		23	2	21	150 843.498	0.036
23	2	21		22	2	20	152 552.613	0.019	24	3	21		23	3	20	150 830.685	-0.049
23	3	20		22	3	19	152 541.697	-0.005	24	5	20		23	5	19	150 810.173	-0.027
23	5	19		22	5	18	152 520.599	-0.037	24	6	19		23	6	18	150 796.471	-0.035
23	6	18		22	6	17	152 506.394	-0.045	24	7	18		23	7	17	150 780.310	-0.084
23	7	17		22	7	16	152 489.631	-0.078	24	8	17		23	8	16	150 761.751	-0.090
23	8	16		22	8	15	152 470.385	-0.045	31	1	31		30	1	30	194 461.962	-0.015
23	9	15		22	9	14	152 448.495	-0.100	31	1	30		30	1	29	195 157.632	0.001
29	1	29		28	1	28	192 005.749	0.014	31	2	29		30	2	28	194 826.695	-0.023
29	1	28		28	1	27	192 649.134	0.014	31	2	30		30	2	29	194 806.766	0.001
29	2	27		28	2	26	192 336.336	0.018	31	3	29		30	3	28	194 804.601	0.063
29	2	28		28	2	27	192 323.639	0.000	31	4	28		30	4	27	194 792.257	-0.004
29	4	25		28	4	24	192 307.187	0.007	31	6	26		30	6	25	194 759.692	0.075
29	6	23		28	6	22	192 274.316	-0.022	33	0	33		32	0	32	207 354.155	0.030
29	7	22		28	7	21	192 253.223	0.016	33	1	33		32	1	32	207 000.382	0.003
29	8	21		28	8	20	192 228.901	0.025	33	1	32		32	1	31	207 740.753	-0.049
29	9	20		28	9	19	192 201.404	0.075	33	2	31		32	2	30	207 391.634	-0.032
30	0	30		29	0	29	198 947.082	0.000	33	2	32		32	2	31	207 367.600	-0.001
30	1	29		29	1	28	199 288.670	-0.031	33	3	31		32	3	30	207 366.154	0.117
30	1	30		29	1	29	198 623.242	0.053	33	4	29		32	4	28	207 352.850	0.033
30	2	28		29	2	27	198 966.155	0.016	33	5	28		32	5	27	207 336.925	-0.014
30	2	29		29	2	28	198 952.117	0.014	33	6	27		32	6	26	207 318.037	0.080
30	3	27		29	3	26	198 947.785	-0.070	33	8	25		32	8	24	207 270.252	0.112
30	4	26		29	4	25	198 935.277	-0.014	41	0	41		40	0	40	257 566.006	0.000
30	5	25		29	5	24	198 919.860	-0.016	41	1	41		40	1	40	257 138.992	-0.052
30	7	23		29	7	22	198 879.442	0.027	41	1	40		40	1	39	258 058.221	-0.040
30	8	22		29	8	21	198 854.301	0.061	41	2	39		40	2	38	257 642.423	-0.008
30	9	21		29	9	20	198 825.831	0.091	41	2	40		40	2	39	257 596.321	-0.026
31	0	31		30	0	30	205 574.198	-0.018	41	3	38		40	3	37	257 599.457	0.027
31	1	31		30	1	30	205 240.296	0.002	41	3	39		40	3	38	257 599.054	0.053
31	1	30		30	1	29	205 927.901	-0.026	41	4	37		40	4	36	257 581.748	0.004

\* Calculated with the parameters of Table 9.

Table 9. Ground-State Rotational and Centrifugal Distortion Constants for All Isotopic Species Observed<sup>a</sup>

	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> C≡As	CH <sub>3</sub> <sup>13</sup> C≡As	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> <sup>13</sup> C≡As	CD <sub>3</sub> C≡As	<sup>13</sup> CD <sub>3</sub> <sup>13</sup> C≡As	CDH <sub>2</sub> C≡As	CD <sub>2</sub> HC≡As
<i>B</i> (MHz)	3374.83399(14)	3491.83067(21)	3354.04126(11)	2989.40321(45)	2880.66848(21)	<i>A</i> (MHz)	121600(175)
<i>D<sub>J</sub></i> (kHz)	0.469724(49)	0.499410(76)	0.462786(24)	0.36060(24)	0.334817(42)	<i>B</i> (MHz)	3327.9462(20)
<i>D<sub>JK</sub></i> (kHz)	35.1701(84)	37.756(13)	35.0255(44)	23.91(10)	22.510(14)	<i>C</i> (MHz)	3305.7345(16)
<i>H<sub>JK</sub></i> (Hz)	0.0791(29)	0.0877(45)	0.07769(64)	0.0356(67)	0.04628(27)	Δ <sub><i>J</i></sub> (kHz)	0.45654(34)
<i>H<sub>KJ</sub></i> (Hz)			0.790(31)			Δ <sub><i>JK</i></sub> (kHz)	27.8948(52)
						δ <sub><i>J</i></sub> (kHz)	0.00362(46)
						δ <sub><i>K</i></sub> (kHz)	0.00233(33)
							15(4)

<sup>a</sup> The errors shown in parentheses are standard errors and are in units of the last digits.Table 10. Experimental *r*<sub>0</sub> structure of CH<sub>3</sub>C≡As<sup>a</sup>

	normal least-squares	mixed estimation <sup>b</sup>
C≡As	1.661(1)	1.660(1)
C—C	1.463(1)	1.465(2)
C—H	1.106(6)	1.105(7)
∠(CCH)	110.55(20)	110.55(22)

<sup>a</sup> Bond lengths in Å and angles in degrees. The errors shown in parentheses are standard errors and are in units of the last digit. <sup>b</sup> See text.

## Conclusion

The first simple arsaalkyne **3a** has been prepared by base-induced rearrangement of the corresponding ethynylarsine and spectroscopically characterized. This result clearly points out that the ethynamine–nitrile<sup>39</sup> and the ethynylphosphine–phos-

(39) Wentrup, C.; Briehl, H.; Lorenca, P.; Vogelbacher, U. J.; Winter, H.-W.; Maquestiau, A.; Flammang, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1337–1343.

Table 11. MP2/LANL1DZ *ab Initio* Structures of CH<sub>3</sub>C≡X (with X = N, P, As)<sup>a</sup>

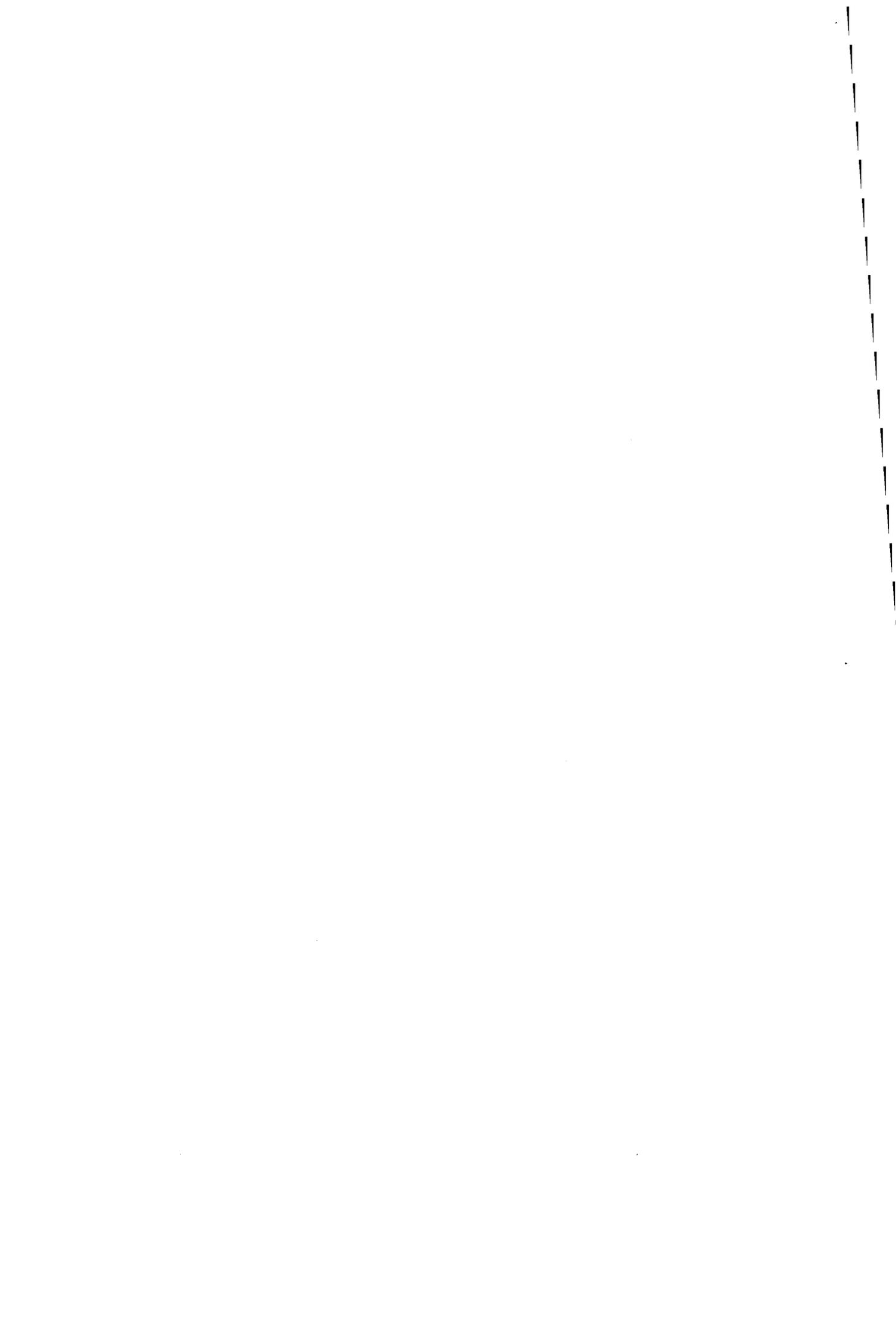
	<i>r</i> (C—C)	<i>r</i> (C—H)	∠(HCC)
CH <sub>3</sub> C≡N	1.491	1.102	110.04
CH <sub>3</sub> C≡P	1.497	1.105	110.78
CH <sub>3</sub> C≡As	1.500	1.106	110.86

<sup>a</sup> Bond lengths in Å and angles in degrees.

phalkyne<sup>6</sup> rearrangements can be generalized to the arsenic derivatives. This work paves the way to the chemistry of unstabilized arsaalkynes.

**Acknowledgment.** We thank Dr. J. Cosléou for his help during the submillimeter wave measurements. This work was supported by the CNRS (GDR Physico-Chimie des Molécules et Grains Interstellaires) and the Programme National de Planétologie (INSU-CNRS).





*Chapitre 5 :*  
*Spectres de rotation*  
*de la vinylphosphine*  
*et*  
*de la vinylarsine*



Les spectres de rotation de la vinylphosphine et de la vinylarsine sont présentés dans les trois articles qui suivent.

Le premier article traite de la forme gauche de la vinylphosphine. Il s'agit d'un des trois conformères possibles de cette molécule. C'est cette forme qui a d'abord été trouvée.

A ce stade, nous avons entrepris de nombreux calculs *ab initio*, et tous concluaient que la forme *syn* était la plus stable. Par conséquent, nous avons repris l'étude des spectres. En établissant la correction qui donne les constantes de rotation expérimentales à partir des constantes du calcul *ab initio*, pour le conformère gauche, puis en conservant cette correction pour la forme *syn* et en utilisant les constantes de distorsion centrifuge du premier conformère (car les constantes de rotation sont du même ordre de grandeur), le spectre de la forme *syn* a pu facilement être identifié. Il convient de remarquer que l'écart calculs/expérience est le même pour les deux conformères au niveau MP2/6-311G(2d, p), alors qu'il n'en est rien au niveau HF/STO-3G.

Le moment dipolaire a été déterminé expérimentalement pour les deux formes. Pour le conformère gauche, il a été observé un phénomène de rotation interne, que nous avons analysé.

Nous avons également étudié le spectre de rotation de l'analogue arsénié de la vinylphosphine : la vinylarsine. Cette molécule fait l'objet du troisième article présenté.

Deux conformères de la vinylarsine ont également été trouvés, mais aucun dédoublement des raies de la forme gauche n'a été remarqué.

## Rotational Spectrum, Molecular Constants, Dipole Moment, and Internal Rotation in Vinylphosphine

P. DRÉAN,<sup>\*1</sup> M. LE GUENNEC,<sup>\*2</sup> J. C. LÓPEZ, J. L. ALONSO,<sup>\*</sup>  
J. M. DENIS,<sup>†</sup> M. KREGLEWSKI,<sup>‡</sup> AND J. DEMAISON<sup>§</sup>

<sup>\*</sup> *Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, E 47005 Valladolid, Spain;* <sup>†</sup> *Groupe de Physico-Chimie Structurale, URA CNRS 704, Université de Rennes I, F 35042 Rennes, France;* <sup>‡</sup> *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 60-780 Poznan, Poland;* and <sup>§</sup> *Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université de Lille I, F 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

The rotational spectra of both  $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$  and  $\text{CH}_2=\text{CHPD}_2$  have been measured from 8 to 320 GHz. Rotational constants, centrifugal distortion constants, and dipole moment components have been determined. Only the gauche form (dihedral angle of  $118.6^\circ$  between the lone pair of phosphorus and the  $\text{C}=\text{C}$  bond) was found. With assumed bond lengths and bond angles for the vinyl part, the remaining structural parameters have been derived by fitting them to the six rotational constants. Structural results are compared with those of other phosphine derivatives. Internal rotation between two equivalent gauche configurations of  $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$  causes splittings of  $\mu_c$  transitions, which have been analyzed using the phenomenological group-theoretical Hamiltonian. © 1994 Academic Press, Inc.

### INTRODUCTION

The unstable compounds ethenylamine  $\text{CH}_2=\text{CHNH}_2$  (1, 2), ethenol  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  (3, 4), and ethenethiol  $\text{CH}_2=\text{CHSH}$  (5) have been the subject of many spectroscopic studies. On the other hand, ethenylphosphine (or vinylphosphine)  $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$  has only recently been synthesized by flash thermolysis (6), and it has been characterized by its photoelectron spectrum (7). In the latter studies, the conformation of the most stable rotamer has been determined both experimentally and theoretically. An ab initio calculation using the 4-31G split valence basis set augmented by one set of *d* polarization functions on the P atom indicates that two stable rotamers should exist corresponding to a dihedral angle  $\tau$  between the lone pair of phosphorus and the  $\text{C}=\text{C}$  bond of  $0^\circ$  and  $127^\circ$ , respectively. For the most stable conformation, the syn form, the P lone pair eclipses the  $\text{C}=\text{C}$  bond ( $\tau = 0$ ). The gauche form ( $\tau = 127^\circ$ ) is  $3.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  less stable and both forms are separated by low rotation barriers ( $8.19$  and  $10.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). These results were confirmed by another ab initio calculation at the MP4/6-31G\* level (8). These predictions indicate that vinylphosphine should have a behavior different from that of the structurally similar molecule vinylamine (1, 2) where only the gauche form has been experimentally found. Although this difference may be explained by a reduction of the lone pair- $\pi$  interaction in phosphine, it would be interesting to determine experimentally the conformation of the most stable rotamer of vinylphosphine.

<sup>1</sup> Permanent address: LSH, Bât. P5, Université de Lille I, F 59655 Villeneuve d'Ascq, France.

<sup>2</sup> Permanent address: Laboratoire de Spectrochimie des ions, Université, F 44072 Nantes Cedex 03, France.

## EXPERIMENTAL DETAILS

Vinylphosphine can be easily prepared according to the procedure described by Cabioch and Denis (9). The dimethylvinylphosphonate precursor  $\text{CH}_2\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  was selectively reduced by dichloroalane  $\text{AlHCl}_2$ , prepared according to Ashby's method (10). The reduction was carried out in tetraglyme at  $0^\circ\text{C}$  in a continuously evacuated flask. The dimethylvinylphosphonate was slowly added to the reducing mixture. Vinylphosphine, which distilled as soon as it was formed, passed through a trap cooled to  $-100^\circ\text{C}$  to remove most of the impurities and was then condensed into a liquid nitrogen cold trap, with *n*-dibutylether as solvent. The mixture was finally collected in a Schlenk flask and stored at  $-15^\circ\text{C}$ . The P-dideuterated compound was obtained using lithium and aluminium deuteride  $\text{LiAlD}_4$ . We didn't attempt removing the small amount of P-monodeuterated vinylphosphine which was also obtained. Vinylphosphine in dibutylether can be kept for several months. Moreover, the solvent can be easily removed before the introduction of vinylphosphine in the microwave cell, by inserting a trap at  $-100^\circ\text{C}$  between the Schlenk flask containing the mixture and the absorption cell. The stability of the sample in the closed brass cell was more than 30 mn at room temperature.

The spectrum in the range 8–100 GHz was observed using a computer-controlled Stark-modulation spectrometer (11). The millimeter-wave spectrum in the range 100–320 GHz was measured with a computer-controlled millimeter-wave spectrometer using superheterodyne detection (12). The accuracy of the frequency measurements is about 50 kHz for both spectrometers.

## AB INITIO CALCULATIONS

Before starting to record the rotational spectrum, we made a new set of ab initio calculations for vinylphosphine in order to obtain additional information on the struc-

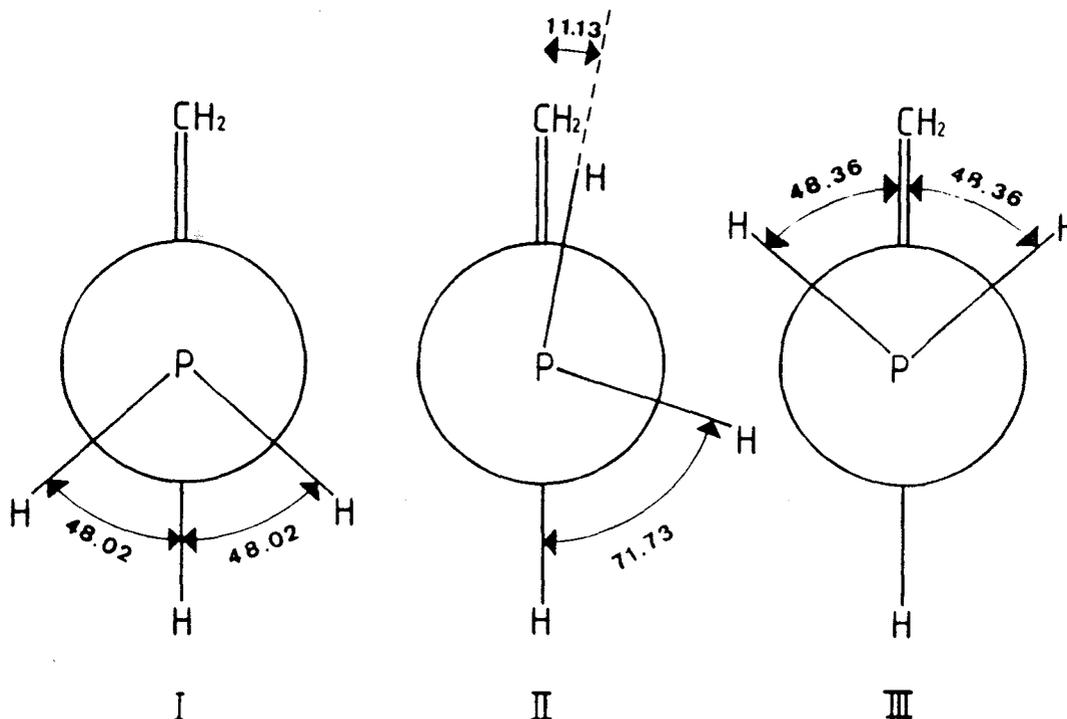


FIG. 1. The three rotamers of vinylphosphine, according to ab initio calculations: the syn form (I), the gauche form (II), and the anti form (III). Bond angles are given in degrees.

ture, rotational constants, and electric dipole moment of the possible stable rotamers. Computations have been carried out using standard STO 3-21G\* and 6-31G\* orbitals and the Gaussian 82 program (13). In these calculations we have found three stable rotamers (see Fig. 1), the syn form (I), the gauche form (II), and the anti form (III). In the first series of calculations we have used the 3-21G\* basis set and the predicted bond angles and distances have been used as input for the 6-31G\* computations. The results obtained using both basis sets are similar and here we only report those for the 6-31G\* orbitals. Full geometry optimization has been used except for the restriction

TABLE I  
Results of ab Initio Calculations of Vinylphosphine  
Using Standard STO 6-31G\* Orbitals

Rotamer	I	IIa	IIb	III
	Syn	Gauche		Anti
C <sub>1</sub> =C <sub>2</sub>	1.3211	1.3200	1.3200	1.3200
C <sub>2</sub> -P	1.8324	1.8330	1.8317	1.8460
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.0764	1.0763	1.0763	1.0765
C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	1.0768	1.0764	1.0764	1.0771
C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	1.0778	1.0788	1.0788	1.0776
P-H <sub>4</sub>	1.4046	1.4046	1.4046	1.4032
P-H <sub>5</sub>	1.4046	1.4021	1.4021	1.4032
∠ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> P	121.42	126.46	126.21	126.46
∠ H <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	121.99	122.41	122.43	122.38
∠ H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	121.56	121.39	121.39	121.46
∠ H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	119.33	118.96	118.92	118.76
∠ H <sub>4</sub> P C <sub>2</sub>	98.75	98.34	98.95	99.26
∠ H <sub>5</sub> PC <sub>2</sub>	98.75	98.42	98.48	99.26
∠ H <sub>4</sub> P C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	48.02	71.73	73.82	-131.64
∠ H <sub>5</sub> P C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	131.98	-11.13	-13.78	-48.36
∠ P C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	0	0	4.48	0
∠ H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> P	180	180	184.83	180
∠ H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	0	0	-0.24	0
E / Hartree	-419.3277223	-419.3256029	-419.32558633	-419.3229219
ΔE /kJ.mol <sup>-1</sup>	0	5.564	4.881	12.603
A /MHz	41382	41502	41489	40463
B /MHz	5483	5430	5440	5393
C /MHz	5049	4965	4971	4961
Δ /m <sub>u</sub> Å <sup>2</sup>	-4.2897	-3.4606	-3.4161	-4.3297
μ <sub>a</sub> /D	0.843	0.962	0.936	1.316
μ <sub>b</sub> /D	0.874	0.146	0.136	0.633
μ <sub>c</sub> /D	0	0.688	0.639	0

Bond lengths in Å and bond angles in degrees.

Conversion factors : 1 hartree = 2625.501047 kJ.mol<sup>-1</sup>; 1 m<sub>u</sub>.Å<sup>2</sup> = 505379.1 MHz.

Δ = I<sub>c</sub> - I<sub>a</sub> - I<sub>b</sub>, is the inertial defect.

of  $C_s$  symmetry for the syn (I) and anti (III) rotamers. For the gauche form the constraint of vinyl group planarity has been imposed in the first step (IIa), and in the subsequent calculation total relaxation has been allowed (IIb). The results obtained for the 6-31G\* basis set are shown in Table I. The atom numbering scheme used in Table I is shown in Fig. 2. The syn form (I) is predicted to be  $4.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  more stable than the gauche form and  $12.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  more stable than the anti form. It can also be observed that for the gauche form a small tilt of the P atom is predicted with respect to the vinyl group plane. Due to the predicted stability differences only the syn and gauche rotamers have been considered in the microwave spectrum analysis.

#### ANALYSIS OF THE GROUND STATE SPECTRUM

According to the ab initio structure, the rotational spectrum of both the syn and gauche rotamers should be characteristic of a prolate top with strong  $\mu_a$  transitions. A spectrum was first predicted for both rotamers using the ab initio rotational constants calculated in the preceding section. The three low- $J$   $2 \leftarrow 1$   $^aR_{0,1}$  transitions were easily found and assigned by their Stark effect. Then higher- $J$   $\mu_a$  transitions were assigned by the "bootstrap" method as described by Kirchhoff (14). Accurate values of the  $B$  and  $C$  rotational constants as well as some centrifugal distortion constants were calculated from a fit to the spectrum. To determine the  $A$  rotational constant, we tried to assign  $\mu_b$  transitions, but without success. Furthermore the values of the  $B$  and  $C$  rotational constants do not allow us to determine which rotamer was found, because both rotamers have similar  $B$  and  $C$  constants. So we decided to determine the components of the dipole moment (see next section). It appeared that the  $\mu_b$  component is nearly zero, which explains our failure to observe  $\mu_b$  transitions. On the other hand, the  $\mu_c$  component is large enough to permit the observation of  $\mu_c$  transitions. After some searching, they could indeed be assigned. They were found split, and this splitting can be explained by the internal rotation of the  $-\text{PH}_2$  group and will be analyzed in a subsequent section. To determine the rotational and centrifugal distortion constants, the mean frequency of the split transitions was used. The rotational spectrum of  $\text{CH}_2=\text{CHPD}_2$  was analyzed in the same way but no splitting was observed. The measured frequencies are given in Tables II and III for  $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$  and in Table IV for  $\text{CH}_2=\text{CHPD}_2$ . In order to derive the rotational and centrifugal distortion constants a least-squares program based on the Hamiltonian of Watson (15) was used. The Hamiltonian matrix was set up in the  $I'$  representation of the  $A$  reduction and was directly diagonalized. The derived parameters are listed in Table V, together with their standard deviations and their correlation coefficients.

#### DIPOLE MOMENT

The Stark lobes of three different  $^aR$  transitions of the ground vibrational state of vinylphosphine were precisely measured using a dc electric field in the absorption cell

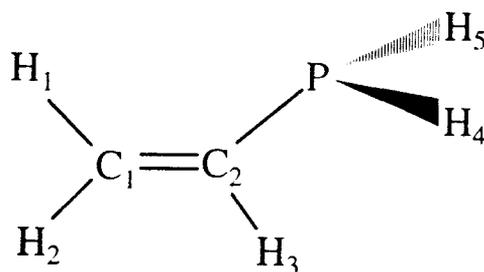


FIG. 2. The atom numbering in vinylphosphine.

TABLE II  
Unsplit Transition Frequencies (MHz) in Vinylphosphine

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>
2	0	2		1	0	1	20859.473	0.000	19	6	13		18	6	12	198346.011	-0.021
2	1	2		1	1	1	20380.641	0.019	19	7	12		18	7	11	198313.871	-0.008
2	1	1		1	1	0	21348.430	-0.047	19	9	10		18	9	9	198295.830	0.339
3	0	3		2	0	2	31276.543	-0.050	19	11	9		18	11	8	198307.670	0.027
3	1	3		2	1	2	30567.799	0.109	19	12	8		18	12	7	198320.307	-0.136
3	1	2		2	1	1	32019.388	-0.004	19	13	7		18	13	6	198336.600	0.028
4	0	4		3	0	3	41678.622	0.025	19	14	6		18	14	5	198355.578	0.056
4	1	3		3	1	2	42686.409	0.133	19	15	5		18	15	4	198377.164	0.230
4	2	2		3	2	1	41774.756	-0.272	20	0	20		19	0	19	203639.456	-0.014
5	0	5		4	0	4	52060.465	-0.054	20	1	20		19	1	19	202464.943	-0.093
5	1	5		4	1	4	50929.077	-0.003	20	2	19		19	2	18	207497.730	0.185
5	1	4		4	1	3	53347.750	0.039	23	0	23		22	0	22	233303.536	-0.023
14	1	13		13	1	12	148776.727	-0.060	23	2	22		22	2	21	238206.765	-0.038
14	2	12		13	2	11	147727.341	-0.048	23	6	17		22	6	16	240150.216	-0.046
14	2	13		13	2	12	145663.080	0.006	23	7	16		22	7	15	240086.853	0.324
15	0	15		14	0	14	153965.614	0.122	23	8	15		22	8	14	240053.292	0.241
15	1	15		14	1	14	152229.231	-0.055	23	10	13		22	10	12	240034.204	-0.013
15	1	14		14	1	13	159283.652	-0.119	23	12	11		22	12	10	240050.335	-0.038
15	2	14		14	2	13	156003.426	-0.038	30	1	29		29	1	28	312203.628	0.047
15	2	13		14	2	12	158478.782	-0.060	30	2	28		29	2	27	318740.995	0.175
15	3	13		14	3	12	156720.612	-0.043	30	3	27		29	3	26	317590.981	-0.005
15	3	12		14	3	11	156914.493	-0.022	30	4	26		29	4	25	314571.547	0.026
15	4	12		14	4	11	156654.238	0.479	30	4	27		29	4	26	313921.797	0.138
15	4	11		14	4	10	156658.587	-0.570	30	5	25		29	5	24	313679.381	0.002
15	5	10		14	5	9	156592.706	-0.051	30	5	26		29	5	25	313638.513	-0.004
15	6	9		14	6	8	156564.007	-0.013	30	6	24		29	6	23	313376.005	-0.312
15	7	8		14	7	7	156551.559	-0.150	30	6	25		29	6	24	313375.160	0.346
15	8	7		14	8	6	156548.599	0.034	30	7	24		29	7	23	313220.404	0.134
15	10	5		14	10	4	156557.962	-0.031	30	8	23		29	8	22	313130.842	-0.053
15	11	4		14	11	3	156567.842	-0.007	30	9	22		29	9	21	313079.915	-0.033
19	1	18		18	1	17	200996.527	-0.057	30	10	21		29	10	20	313053.383	-0.108
19	2	18		18	2	17	197228.238	-0.346	30	11	20		29	11	19	313043.632	-0.149
19	2	17		18	2	16	201596.948	-0.078	30	12	19		29	12	18	313046.184	-0.024
19	4	16		18	4	15	198531.732	0.075	30	13	18		29	13	17	313057.741	-0.129
19	4	15		18	4	14	198560.090	-0.146	30	14	17		29	14	16	313076.798	-0.057
19	5	15		18	5	14	198410.363	0.105	31	0	31		30	0	30	312440.275	-0.020
19	5	14		18	5	13	198410.733	-0.192	31	2	30		30	2	29	319351.213	0.015

<sup>a</sup>) Calculated with the parameters of Table IX.

with a small square wave superposed. Each component was studied for about five different voltages. The measured Stark lobes were chosen so that they had a great dependence on both  $\mu_b$  and  $\mu_c$ . The cell was calibrated with the  $J = 3 \leftarrow 2$  transition of OCS [ $\mu = 0.71529$  D] (16). The observed Stark shifts were found to be proportional to the square of the applied field, and the second-order perturbation theory treatment has been used. We did not fix any of the dipole moment components.  $\mu_b$  was found to be extremely small, while  $\mu_a$  and  $\mu_c$  have the same order of magnitude. The results are listed in Table VI.

As can be seen from Table I there are large differences between the ab initio values and the experimental values. This result is not very surprising. In fact it is well established that it is difficult to calculate accurate ab initio values for the dipole moment. The total dipole moment of  $\text{CH}_2 = \text{CHPH}_2$ ,  $\mu = 0.835$  D, is a little bit smaller than

TABLE III

Split Transition Frequencies (MHz) in Vinylphosphine

			Symmetry A				Symmetry B		
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	← J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a)</sup>	Exp.	e.-c. <sup>a)</sup>
1	1	1	1	0	1	35016.603	-0.147	35034.676	0.087
2	1	2	2	0	2	34537.784	-0.116	34555.833	0.094
3	1	3	3	0	3	33828.912	-0.087	33846.907	0.072
4	1	4	4	0	4	32901.274	-0.043	32919.210	0.065
5	1	5	5	0	5	31769.877	-0.009	31787.720	0.021
6	1	6	6	0	6	30453.473	0.036	30471.222	-0.001
7	1	7	7	0	7	28974.321	0.072	28991.947	-0.044
8	1	8	8	0	8	27357.971	0.114	27375.430	-0.105
7	0	7	6	1	5	32132.625	-0.243	32115.326	0.206
3	1	2	2	0	2	68009.012	-0.071	68026.972	0.051
19	2	18	19	1	18	63707.488	-0.016	63708.632	-0.492
20	2	19	20	1	19	59873.752	-0.019	59875.552	-0.033
21	2	20	21	1	20	56001.320	-0.034	56003.536	0.131
22	2	21	22	1	21	52118.916	-0.102	52121.508	0.153
23	2	22	23	1	22	48256.701	-0.123	48259.605	0.102
24	2	23	24	1	23	44445.606	0.136	44448.927	0.375
25	2	24	25	1	24	40715.250	-0.222	40719.045	0.022
26	2	25	26	1	25	37096.216	-0.019	37100.421	0.092
27	2	26	27	1	26	33615.119	0.041	33619.739	-0.051
28	2	27	28	1	27	30296.432	0.151	30301.453	-0.235
17	1	17	16	2	15	32734.369	-0.360	32733.588	-0.020
18	1	18	17	2	16	38493.456	-0.529	38492.768	-0.065
20	1	20	19	2	18	49226.754	0.634	49225.026	0.122
21	1	21	20	2	19	54209.004	0.188	54207.592	0.023
22	1	22	21	2	20	58944.208	0.029	58942.888	-0.014
24	1	24	23	2	22	67703.392	-0.058	67702.144	0.025
25	1	25	24	2	23	71744.700	-0.118	71743.476	0.011
19	3	17	18	3	16	198575.745	0.031	198575.456	-0.079
19	3	16	18	3	15	199191.356	0.045	199191.008	-0.262
22	2	20	21	2	19	233879.698	-0.495	233879.444	0.092
30	3	28	29	3	27	313149.403	-0.181	313148.973	0.219

<sup>a)</sup> Calculated with the parameters of Table IX.

the value found for  $\text{CH}_2=\text{CHNH}_2$ ,  $\mu = 1.144$  D (1). This result parallels that found for  $\text{CH}_3\text{PH}_2$  where the dipole moment  $\mu = 1.10$  D (17) is also a little bit smaller than that of  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\mu = 1.283$  D (18). It is in agreement with the fact that P is less electronegative than N.

## STRUCTURE

Both the inertial defect and the components of the electric dipole moment show that the observed form is the gauche one. The predicted 6-31G\* *B* and *C* rotational constants for this rotamer have a reasonable agreement with those obtained experimentally. However, the differences between the observed and the predicted *A* rotational constant is about 1 GHz. In order to obtain a structure in agreement with the observed rotational constants we have tried to fit some structural parameters to the six available rotational constants.

In a first series of fits we have assumed a reasonable structure for the vinyl group, taking into account the bond distances and angles reported for ethylene (19) and

TABLE IV  
Transition Frequencies (MHz) in Vinylphosphine- $d_2$

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c.	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c.
3	0	3		2	0	2	29877.945	0.001	15	3	12		14	3	11	150090.652	-0.015
3	1	3		2	1	2	29199.494	0.020	15	3	13		14	3	12	149784.553	-0.040
3	1	2		2	1	1	30598.215	0.008	15	4	11		14	4	10	149736.492	-0.002
4	1	4		3	1	3	38925.282	-0.006	15	4	12		14	4	11	149725.403	0.004
5	0	5		4	0	4	49713.712	0.036	15	6	9		14	6	8	149602.502	-0.062
5	1	4		4	1	3	50975.000	0.021	15	7	8		14	7	7	149578.612	-0.023
5	2	4		4	2	3	49823.560	0.070	15	8	7		14	8	6	149564.770	-0.011
5	2	3		4	2	2	49946.784	0.000	15	9	6		14	9	5	149556.898	0.059
6	0	6		5	0	5	59588.584	0.008	16	1	16		15	1	15	154878.767	-0.006
6	1	6		5	1	5	58357.108	-0.040	20	0	20		19	0	19	193882.347	0.038
6	1	5		5	1	4	61151.404	-0.012	20	2	19		19	2	18	197966.282	-0.006
6	2	5		5	2	4	59776.160	-0.008	20	2	18		19	2	17	203273.277	0.034
6	2	4		5	2	3	59991.276	-0.010	20	3	18		19	3	17	199748.015	0.051
6	3	4		5	3	3	59837.124	0.090	20	4	17		19	4	16	199807.878	0.018
6	3	3		5	3	2	59839.804	-0.099	20	4	16		19	4	15	199891.232	-0.014
7	0	7		6	0	6	69427.432	-0.083	20	6	14		19	6	13	199536.406	-0.064
7	1	7		6	1	6	68060.656	0.030	20	7	14		19	7	13	199476.532	-0.048
7	2	6		6	2	5	69722.356	0.057	20	8	13		19	8	12	199440.237	-0.014
7	2	5		6	2	4	70064.852	0.032	20	9	12		19	9	11	199417.593	0.057
15	0	15		14	0	14	146587.388	0.014	21	0	21		20	0	20	203325.668	-0.059
15	1	14		14	1	13	151960.404	-0.002	21	1	21		20	1	20	202702.197	0.044
15	2	14		14	2	13	148929.449	0.003									

several vinyl derivatives (2, 4, 20). A value of 1.325 Å has been chosen for the C=C distance, of the same order as those reported for vinylalcohol (4, 20) and vinylamine (2). This separation is smaller than those reported for ethylene (1.339 Å) (19) and the halogenated vinyl derivatives (~1.330 Å) (20). For the CH distances and CCH

TABLE V  
Molecular Constants for Vinylphosphine

CH <sub>2</sub> =CHPH <sub>2</sub>									
A (MHz)	40484.147 (16)	1.000							
B (MHz)	5458.08209 (47)	0.103	1.000						
C (MHz)	4974.18534 (44)	-0.105	0.270	1.000					
Δ <sub>J</sub> (kHz)	2.79928 (44)	-0.084	0.476	0.387	1.000				
Δ <sub>JK</sub> (kHz)	-23.949 (12)	0.021	0.285	0.273	-0.151	1.000			
Δ <sub>K</sub> (kHz)	435.2 (3.8)	0.874	-0.024	-0.304	-0.102	-0.177	1.000		
δ <sub>J</sub> (kHz)	0.39464 (22)	0.032	0.594	-0.493	0.207	-0.118	-0.004	1.000	
δ <sub>K</sub> (kHz)	-9.997 (88)	0.006	0.055	-0.015	0.773	-0.217	0.106	0.083	1.000
Φ <sub>KJ</sub> (Hz)	-3.123 (67)	0.002	0.217	0.193	-0.056	0.937	-0.163	-0.099	-0.052
CH <sub>2</sub> =CHPD <sub>2</sub>									
A (MHz)	31366.998 (51)	1.000							
B (MHz)	5216.9275 (30)	0.262	1.000						
C (MHz)	4750.7178 (27)	-0.339	-0.860	1.000					
Δ <sub>J</sub> (kHz)	2.5062 (23)	-0.240	0.473	-0.273	1.000				
Δ <sub>JK</sub> (kHz)	-7.297 (15)	0.071	-0.217	0.306	-0.698	1.000			
δ <sub>J</sub> (kHz)	0.3337 (18)	-0.008	0.884	-0.829	0.371	-0.224	1.000		
δ <sub>K</sub> (kHz)	-18.94 (46)	-0.272	0.329	-0.356	0.872	-0.738	0.273	1.000	

The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digits and are standard errors.

TABLE VI

Observed and Calculated Stark Coefficients and Derived Components of the Electric Dipole Moment for the Ground Vibrational State of Vinylphosphine

J (K <sub>a</sub> , K <sub>c</sub> )	←	J (K <sub>a</sub> , K <sub>c</sub> )	M	$\Delta v / E^2$ (Hz.V <sup>-2</sup> .cm <sup>2</sup> )	
				exp.	calc.
3 (0, 3)		2 (0, 2)	0	-1.0795	-1.0604
3 (0, 3)		2 (0, 2)	1	-0.7670	-0.7483
3 (0, 3)		2 (0, 2)	2	0.1892	0.1881
3 (1, 3)		2 (1, 2)	1	1.8760	1.8713
3 (1, 3)		2 (1, 2)	2	7.6620	7.6426
3 (1, 2)		2 (1, 1)	0	-2.4200	-2.4248
3 (1, 2)		2 (1, 1)	1	-3.9450	-3.9322
3 (1, 2)		2 (1, 1)	2	-8.4765	-8.5036
$\mu_a^2 = 0.4434(10)$ D				$ \mu_a  = 0.6659(7)$ D	
$\mu_b^2 = -0.0022(18)$ D				$ \mu_b  = 0$ D	
$\mu_c^2 = 0.2536(16)$ D				$ \mu_c  = 0.5036(16)$ D	
				$ \mu_T  = 0.8349(9)$ D	

The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digit and are standard errors.

angles we have assumed the values reported for ethylene (19) of 1.087 Å and 121.3°, respectively. Concerning the PH<sub>2</sub> group we have assumed that the P atom lies in the vinyl plane with a value of 1.414 Å for the PH bond length, in agreement with the reported values for different phosphines (21–24). On the basis of these assumed parameters, we have fitted the P–C bond length, the CCP, HPC, and HPH angles, and the dihedral angle between the bisector of the HPH angle and the vinyl plane. The results are collected in Table VII (column a).

In a second series of calculations we have used the ab initio bond lengths and angles (column IIa of Table I) as the starting point to fit the structure. Using the same procedure as before we have fixed the ab initio vinyl group structure and PH distances and fitted the same parameters. The results are collected on Table VII (column b). It can be observed that the main differences between both structures come from the dihedral angles which define the orientation of the PH<sub>2</sub> group with respect to the vinyl plane. The dihedral angle  $\tau$  between the lone pair of phosphorous and the C=C bond (see Fig. 3) take values of 111° for structure (a) and 118.6° for structure (b). These values are smaller than that predicted from ab initio calculations of 120.3°. In both series of fits the structural parameters for the PH<sub>2</sub> group give reasonable values in comparison with those reported for other phosphines (21–24).

#### INTERNAL ROTATION

It has been shown that the structure of vinylphosphine is that of a gauche form. There are two equivalent gauche conformations (Fig. 3). The splittings of  $\mu_c$  transitions show that a tunneling between both gauche configurations is possible. Since the symmetry of the internal rotor (–PH<sub>2</sub> group) is low, it would be impossible to calculate a reliable potential function for internal rotation from the observed splittings in the ground vibrational state. We have decided to derive and apply a phenomenological group-theoretical Hamiltonian which is based on a formalism for slow tunneling be-

TABLE VII

Results of the Fit of Some Structural Parameters (Bond Lengths in Å and Angles in Degrees) of Vinylphosphine to the Rotational Constants of  $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$  and  $\text{CH}_2=\text{CHPD}_2$

	(a)	(b)	
C=C	1.325 <sup>a</sup>	1.320 <sup>b</sup>	
C-H	1.087 <sup>a</sup>	1.076 <sup>b</sup>	
P-H	1.414 <sup>a</sup>	1.404 <sup>b</sup>	
C-P	1.837	1.845	
∠ CCH	121.3 <sup>a</sup>	122.4 <sup>b</sup>	
∠ CPH	97.0	98.7	
∠ CCP	125.1	124.7	
∠ HPH	92.4	94.1	
∠ H <sub>5</sub> PCC	-21.5	-13.67	
∠ H <sub>4</sub> PCH <sub>3</sub>	63.5	70.83	
	Calc.	Calc.	Exp.
<b>CH<sub>2</sub>=CHPH<sub>2</sub></b>			
A /MHz	40487	40487	40484.147
B /MHz	5459	5456	5458.082
C /MHz	4976	4973	4974.185
Δ /m <sub>u</sub> Å <sup>2</sup>	-3.496	-3.486	-3.476
<b>CH<sub>2</sub>=CHPD<sub>2</sub></b>			
A /MHz	31367	31369	31366.998
B /MHz	5218	5215	5216.928
C /MHz	4751	4749	4750.718
Δ /m <sub>u</sub> Å <sup>2</sup>	-6.592	-6.602	-6.605

*Note.* Results assume (i) a reasonable structure for the vinyl group and PH distance (see text), and (ii) ab initio structure IIa for the vinyl group and PH distance.

<sup>a</sup> Assumed values.

<sup>b</sup> Ab initio values. See Table I, conformer IIa.

tween equivalent frameworks described by Dalton (25). The detailed analysis of the formalism applied for internal rotation in  $\text{H}_2\text{O}_2$  has been given by Hougen (26). In Fig. 3 the two nonsuperimposable equilibrium frameworks of vinylphosphine are shown. The second framework can be obtained from the first one by application of a permutation-inversion (PI) operation (45)\*, where (45) means a permutation of the coordinates of hydrogen atoms 4 and 5 and the asterisk means an inversion of all coordinates in the center of mass of the molecule. When the torsional angle  $\tau$  is measured from the double bond of the vinyl group to the electron pair on the phosphine group in the direction given by the positions of atoms  $\text{H}_4$  and  $\text{H}_5$ , then the (45)\* operation changes the sign of the torsional coordinate ( $\tau \rightarrow -\tau$ ). The molecular axis system ( $x, y, z$ ) is so defined that the  $z$  axis is located along the C-P bond and the  $y$

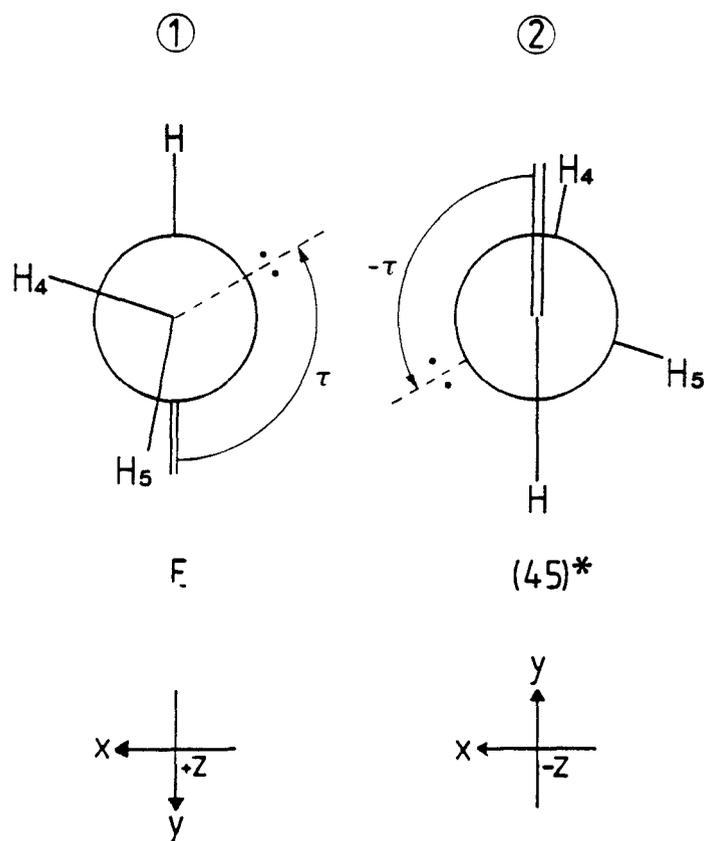


FIG. 3. The two nonsuperimposable equilibrium configurations of vinylphosphine. The second framework can be generated from the first one by the PI operation  $(45)^*$ . This operation is equivalent to the rotation by  $\pi$  about the  $x$  axis of the molecular axis system.

axis lies in the plane of vinyl group, the double bond showing the positive direction of the  $y$  axis. The  $x$  axis is chosen to form a right-handed axis system. Thus, the PI operation  $(45)^*$  is equivalent to the rotation about the  $x$  axis by  $\pi$ . With each equilibrium configuration a localized torsional function can be associated. In framework 1 the torsional function  $\psi_1$  is localized at the minimum  $\tau_e = \tau_o$ , and in framework 2  $\tau_e = -\tau_o$ . Using these functions, a torsional tunneling matrix  $H$  can be generated which is shown in Fig. 4. After diagonalization, the torsional eigenvalues  $G(A)$  and  $G(B)$  are obtained, of symmetry  $A$  and  $B$ , respectively. It should be noted that the off-diagonal tunneling matrix element  $T$  is added to the torsional energy  $E_v$  for the  $A$  species and subtracted for the  $B$  species. Any single equilibrium configuration of vinylphosphine has no symmetry operations. When the effects of Coriolis interaction are neglected, it is well known that one can use the asymmetric rotor Hamiltonian to divide the rotational levels into one of the four types  $K_a K_c = ee, eo, oe, oo$ . If the internal rotation tunneling is possible, each of these levels splits into two components which will be labeled  $A$  or  $B$ . In general, the Coriolis-type perturbations ( $\Delta K = \pm 1$ ) can mix levels with different parities of  $K_a K_c$ . In many cases it is possible to neglect these  $\Delta K = \pm 1$  perturbations (26). Then the rotational energy levels can still be labeled by the quantum numbers  $J, K_a K_c$  appropriate for the asymmetric rotor and a symmetry label  $A$  or  $B$  defining the tunneling component. The functions symmetrical and antisymmetrical under the PI symmetry operation  $(45)^*$  are labeled  $A$  and  $B$ , respectively. We adopt a phenomenological rotational Hamiltonian,

$$\begin{array}{cc}
 & \begin{array}{c} 1 \quad 2 \end{array} \\
 \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} & \begin{bmatrix} E_v & T \\ T & E_v \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} E_v = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle \\ T = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_1 \rangle \end{array}
 \end{array}$$

$$G(A) = E_v + T \quad |A\rangle_t = (\psi_1 + \psi_2) / \sqrt{2}$$

$$G(B) = E_v - T \quad |B\rangle_t = (\psi_1 - \psi_2) / \sqrt{2}$$

FIG. 4. The Hamiltonian matrix  $H_t$  for the internal rotation tunneling problem in vinylphosphine. The diagonal elements  $E_v$  represent the one-framework torsional energy, and the off-diagonal elements  $T$  arise from the tunneling between frameworks. The torsional eigenvalues  $G(A)$  and  $G(B)$ , and eigenfunctions  $|A\rangle_t$  and  $|B\rangle_t$ , are of the species  $A$  and  $B$ , respectively.

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & h_v + h_j \hat{J}^2 + h_k \hat{J}_z^2 + h_{jj} \hat{J}^4 + h_{jk} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 + h_{kk} \hat{J}_z^4 + h_{jjj} \hat{J}^6 + h_{jjk} \hat{J}^4 \hat{J}_z^2 + h_{jkk} \hat{J}^2 \hat{J}_z^4 \\
 & + h_{kkk} \hat{J}_z^6 + f(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + f_j \hat{J}^2 (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + \frac{1}{2} f_k [\hat{J}_z^2 (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \hat{J}_z^2] \\
 & + d(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) + (q + q_j \hat{J}^2 + q_k \hat{J}_z^2) \hat{J}_z + g(\hat{J}_+^2 - \hat{J}_-^2) + p(\hat{J}_+^4 - \hat{J}_-^4), \quad (1)
 \end{aligned}$$

where all parameters are functions of the torsional coordinate  $\tau$ , and  $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$  are ladder operators of angular momentum. Since the (45)\* operation is equivalent to the rotation by  $\pi$  about the  $x$  axis, the angular momentum operators  $\hat{J}_y$  and  $\hat{J}_z$  transform according to the  $B$  species, whereas the  $\hat{J}_x$  operator according to the  $A$  species. Since the Hamiltonian in Eq. (1) must be of species  $A$ , the parameters  $h, f$ , and  $d$  transform as the even functions of  $\tau$  (i.e., as the  $A$  species) and the parameters  $q, g$ , and  $p$  as the odd functions of  $\tau$  (i.e., as the  $B$  species). The PI symmetry operation (45)\* changes the sign of  $\tau$  and in the picture of slow tunneling generates the second framework from the first one (and vice versa). Thus, the parameters  $q, g$ , and  $p$  in the phenomenological Hamiltonian will generate the splittings of the rotational levels.

Since vinylphosphine is almost a prolate symmetric top the rotational basis functions have the form

$$\begin{aligned}
 |J, K^+\rangle &= N[|J, K_a\rangle + (-1)^J |J, -K_a\rangle] \\
 |J, K^-\rangle &= N[|J, K_a\rangle - (-1)^J |J, -K_a\rangle], \quad (2)
 \end{aligned}$$

where  $N$  is a normalization constant. Now the localized torsional-rotational basis functions can be defined for each symmetry species.

Case 1— $A$  symmetry species:

$$\begin{aligned}
 |A(K \geq 0, J)\rangle &= |A\rangle_t |J, K^+\rangle \\
 &= |B\rangle_t |J, K^-\rangle. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Case 2— $B$  symmetry species:

$$\begin{aligned}
 |B(K \geq 0, J)\rangle &= |A\rangle_t |J, K^-\rangle \\
 &= |B\rangle_t |J, K^+\rangle. \quad (4)
 \end{aligned}$$

$|A\rangle_t$  and  $|B\rangle_t$  are the torsional wavefunctions defined in Fig. 4. It should be noted that the number of localized torsional-rotational basis functions for each symmetry species is equal to the number of nonsuperimposable frameworks.

Now the Hamiltonian matrix can be built for  $A$  and  $B$  symmetry species and for four possible values of  $K_a K_c$ . The  $\Delta K = 0, \pm 2, \pm 4$  matrix elements have the general form

$$\begin{aligned} \langle \Gamma(K) | \hat{H} | \Gamma(K) \rangle &= h_1 + \gamma \{ q_2 K + \alpha (-1)^J [\delta_{K1} J(J+1)(f_1 + \gamma g_2) \\ &\quad + \delta_{K2} (J-1)J(J+1)(J+2)(d_1 + \gamma p_2)] \} \\ \langle \Gamma(K) | \hat{H} | \Gamma(K+2) \rangle &= [1 + \alpha (-1)^J \delta_{K0}]^{1/2} \langle J, K | J_+^2 | J, K+2 \rangle (f_1 + \gamma g_2) \\ \langle \Gamma(K) | \hat{H} | \Gamma(K+4) \rangle &= [1 + \alpha (-1)^J \delta_{K0}]^{1/2} \langle J, K | J_+^4 | J, K+4 \rangle (d_1 + \gamma p_2). \end{aligned} \quad (5)$$

The coefficients  $\alpha$  and  $\gamma$  determine signs which depend on the symmetry and on the parity of  $K_a K_c$  and are given in Table VIII. Subscript 1 defines the torsional integrals  $\langle A \| A \rangle_t$  or  $\langle B \| B \rangle_t$ , and subscript 2 the integrals  $\langle A \| B \rangle_t$  or  $\langle B \| A \rangle_t$ . Each of the fitting parameters may be expressed as a polynomial in  $J(J+1)$  and  $K^2$ ,

$$\begin{aligned} h_1 &= h_v + h_j J(J+1) + h_k K^2 + h_{jj} [J(J+1)]^2 + h_{jk} J(J+1)K^2 + h_{kk} K^4 \\ &\quad + h_{jjj} [J(J+1)]^3 + h_{jjk} [J(J+1)]^2 K^2 + h_{jkk} J(J+1)K^4 + h_{kkk} K^6 + \dots \\ f_1 &= f_{1v} + f_{1j} J(J+1) + \frac{1}{2} f_{1k} [K^2 + (K+2)^2] + \dots \\ q_2 &= q_{2v} + q_{2j} J(J+1) + q_{2k} K^2 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

The rotational parameters in Eq. (6) can be easily compared to Watson's  $A$  representation of the asymmetric rotor Hamiltonian,

$$\begin{aligned} h_j &= (B+C)/2, & h_{jk} &= -\Delta_{JK}, & f &= (B-C)/4 \\ h_k &= A - (B+C)/2, & h_{kk} &= -\Delta_K, & f_{ij} &= -\delta_j \\ h_{jj} &= -\Delta_J, & h_{jjj} &= \Phi_J, & f_{iK} &= -\delta_K. \end{aligned} \quad (7)$$

For the parameters responsible for the tunneling splittings, the notations of Eqs. (5) and (6) will be used.

The results of the fit to all observed rotational transitions in the ground vibrational state are given in Table IX. The standard deviation of the fit to 136 microwave and millimeter-wave transitions was 171 kHz. Sixty two of these transitions form doublets due to the torsional tunneling in vinylphosphine.

TABLE VIII

Coefficients in the Matrix Elements Defined in Eq. (5) and the Minimum Values of  $K$

$K_a$	$K_c$	Symmetry	$\alpha$	$\gamma$	$J$ even	$J$ odd
e	e	A	+	+	$K \geq 0$	$K > 0$
e	e	B	-	-	$K \geq 0$	$K > 0$
e	o	A	-	+	$K > 0$	$K \geq 0$
e	o	B	+	-	$K > 0$	$K \geq 0$
o	e	A	-	+	$K > 0$	$K > 0$
o	e	B	+	-	$K > 0$	$K > 0$
o	o	A	+	+	$K > 0$	$K > 0$
o	o	B	-	-	$K > 0$	$K > 0$

TABLE IX

Molecular Parameters for Vinylphosphine

A (MHz)	40484.173 (49)	1.000																	
(B+C)/2 (MHz)	5216.1358 (5)	-0.009	1.000																
B-C (MHz)	483.8996 (11)	0.187	0.032	1.000															
$\Delta_J$ (kHz)	2.80046 (61)	0.078	0.351	0.500	1.000														
$\Delta_{JK}$ (kHz)	-23.9517 (94)	-0.062	0.460	-0.190	-0.313	1.000													
$\Delta_K$ (kHz)	447 (11)	0.913	-0.085	0.393	0.361	-0.260	1.000												
$\delta_J$ (kHz)	0.39540 (38)	0.001	-0.004	0.830	0.099	-0.086	0.079	1.000											
$\delta_K$ (kHz)	-10.04 (17)	0.273	-0.009	0.587	0.853	-0.312	0.584	0.111	1.000										
$\Phi_{KJ}$ (Hz)	-3.212 (44)	-0.031	0.399	-0.008	-0.015	0.903	-0.115	-0.051	0.015	1.000									
$q_{2v}$ (MHz)	-10.330 (47)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000								
$q_{2K}$ (MHz)	1.411 (11)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000							
$p_{2v}$ (Hz)	3.06 (16)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000						

The uncertainties shown in parentheses are in units of the last digits and are standard errors.

Table IX shows that the fit required an introduction of a high-order term in the Hamiltonian (1),  $p(J_+^4 - J_-^4)$ . With the lower-order term  $g(J_+^2 - J_-^2)$  no reasonable fit of torsional splittings could be achieved. We assign this problem to the simplicity of our model: in the formalism no information has been included about the nature of the tunneling between two minima. The tunneling is treated rather as a "flip-flop" motion than as an internal rotation.

#### CONCLUSION

The determination of the dipole moment indicates unambiguously that the assigned spectrum is due to the gauche form. This is further confirmed by the structure determination and the observed internal rotation splittings. Searches for the spectrum of the syn form were unsuccessful. On the other hand ab initio calculations using different basis sets (from 3-21G\* up to 6-311G(2df, p)) and levels of approximations (RHF, MP2, MP4) all predict that the syn form should be more stable.

#### ACKNOWLEDGMENTS

J.-C.L. and J.-L.A. thank the Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Grants PB87-0898 and PB90-0345) for research support. P.D., M.L.G., J.-M.D., and J.D. thank the GDR CNRS Physico-Chimie des Molécules et Grains Interstellaires for support. The authors also acknowledge the exchange program Acción Integrada Hispano-Francesa (Grant 98B, 1992) for financial support. M.K. thanks the Commission of the European Communities for fellowship Grant PECO ERB3510PL920682.

RECEIVED: February 2, 1994

#### REFERENCES

1. F. J. LOVAS, F. O. CLARK, AND E. TIEMANN, *J. Chem. Phys.* **62**, 1925-1931 (1975); R. D. BROWN, P. D. GODFREY, B. KLEIBÖMER, A. P. PIERLOT, AND D. MCNAUGHTON, *J. Mol. Spectrosc.* **142**, 195-204 (1990); D. MCNAUGHTON AND E. G. ROBERTSON, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 80-85 (1994).
2. R. D. BROWN, P. D. GODFREY, AND B. KLEIBÖMER, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 21-33 (1987).
3. S. SAITO, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 399-402 (1976).
4. M. RODLER, *J. Mol. Spectrosc.* **114**, 23-30 (1985).
5. C. PLANT, J. N. McDONALD, AND J. E. BOGGS, *J. Mol. Struct.* **128**, 353-363 (1985).
6. M. C. LASNES, J. L. RIPOLL, AND A. THUILLIER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1428 (1986).
7. D. GONBEAU, S. LACOMBE, M. C. LASNES, J. L. RIPOLL, AND G. PFISTER-GUILLOUZO, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2730-2735 (1988).

8. C. SHADE AND P. V. R. SCHLEYER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1399-1401 (1987).
9. J. L. CABIOCH AND J. M. DENIS, *J. Organomet. Chem.* **377**, 227-233 (1989).
10. E. C. ASHBY AND J. PRATHER, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 729-733 (1966).
11. A. G. LESARRI, M. E. CHARRO, R. M. VILLAMAÑAN, D. G. LISTER, J. C. LOPEZ, AND J. L. ALONSO, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 317-328 (1991).
12. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, AND A. DUBRULLE, *J. Phys (Paris)* **43**, 1319-1325 (1982).
13. J. S. BINKLEY, R. A. WHITESIDE, K. RAGHAVACHARI, R. SEEGAR, D. J. DE FREES, H. B. SCHLEGEL, S. TOPIOL, L. R. KAHN, M. J. FRISCH, E. M. FUDER, AND J. A. POPLE, Gaussian 82, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.
14. W. H. KIRCHHOFF, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333-380 (1972).
15. J. K. G. WATSON, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6, p. 1, Elsevier, Amsterdam, 1977.
16. J. M. L. J. REINARTZ AND A. DYMANUS, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 346-351 (1974).
17. T. KOJIMA, E. L. BREIG, AND C. C. LIN, *J. Chem. Phys.* **35**, 2139-2144 (1961).
18. D. R. LIDE, *J. Chem. Phys.* **27**, 343-352 (1957).
19. E. HIROTA, Y. ENDO, S. SAITO, K. YOSHIDA, I. YAMAGOUCHI, AND K. MACHIDA, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 223-231 (1981).
20. M. RODLER AND A. BAUDER, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4025-4028 (1984).
21. N. W. LARSEN AND T. STEINARSSON, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 405-425 (1987).
22. E. A. COHEN, G. A. MCRAE, H. GOLDWHITE, S. DISTEFANO, AND R. A. BEAUDET, *Inorg. Chem.* **26**, 4000-4003 (1987).
23. P. GRONER, R. D. JOHNSON, AND J. R. DURIG, *J. Chem. Phys.* **88**, 3456-3464 (1988).
24. L. A. DINSMORE, C. O. RITT, AND J. E. BOGGS, *J. Chem. Phys.* **54**, 915-918 (1971).
25. B. J. DALTON, *J. Chem. Phys.* **54**, 4745-4762 (1971).
26. J. T. HOUGEN, *Can J. Phys.* **62**, 1392-1402 (1984).

**Rotational Spectrum, Molecular Constants and Dipole Moment  
of the Syn Form of Vinylphosphine**

Pascal DRÉAN and Jean-Marcel COLMONT

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université de Lille I,*

*F 59655 Villeneuve d'Ascq, France.*

and

Alberto LESARRI and Juan Carlos LÓPEZ

*Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid,*

*E 47005 Valladolid, Spain.*

Number of pages : 7

Number of tables : 6

Number of figures : 1

## ABSTRACT

The rotational spectrum of the syn conformer of vinylphosphine has been measured from 8 to 250 GHz. The assignment was based on ab initio calculations performed at the MP2 level using the 6-311G (2d, p) basis set. Rotational constants and centrifugal distortion constants up to the sextic terms were determined. The dipole moment was measured using the Stark effect. It is noted that the ab initio structure reproduces rather well the experimental data.

## 1. INTRODUCTION

In a previous paper we have reported the assignment of the rotational spectrum of the gauche form of vinylphosphine (*L*). Both the dipole moment and observed splittings indicated that the assigned spectrum was that of the gauche form, and we were not able to find the spectrum of the syn conformer.

In fact ab initio calculations made by Schleyer (*2*) or by us (see section 3), all predicted that the syn conformer should be the most stable one, but by only a few kJ.mol<sup>-1</sup>. Furthermore, Lasnes and coll. (*3*) assigned the photoelectron spectrum of this conformer, but did not find the gauche form .

Considering all these elements, we decided to search again for the syn form. Using the information we obtained for the gauche form and new ab initio calculations, we were able to assign the rotational spectrum of the syn form of vinylphosphine, which is presented below.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

Vinylphosphine can be easily prepared according to the procedure described by Cabioch and Denis (*4*). A brief summary of the synthesis was already given in our previous paper (*L*).

The rotational spectrum in the range 8-100 GHz was observed using a computer-controlled Stark modulation spectrometer (*5*). The millimeter-wave spectrum in the range 100-250 GHz was measured with a computer-controlled millimeter-wave spectrometer using superheterodyne detection (*6*).

Most of the lines have an accuracy of 50 kHz, but the frequencies of some of them were estimated from an interpolation between 2 marks with an accuracy of 200 kHz. These lines have a deviation from the fit of more than 100 kHz (see Table IV).

### 3. AB INITIO CALCULATIONS

We made new ab initio calculations on vinylphosphine to obtain information on the structure, rotational constants and electric dipole moment. The calculations were performed using the Gaussian 92 program (Z). The atom numbering scheme is shown in Fig. 1.

In Table I results obtained at the MP2 level using the 6-311G (2d, p) basis set are listed, and in Table II differences of energy between the syn and gauche conformers calculated at various levels of theory are given. Only two conformers were considered, because the anti form is less stable than the syn form by about 12 kJ.mol<sup>-1</sup>, which means that we cannot observe it (L).

From Table II, we can see that the syn conformer of vinylphosphine is always predicted to be more stable than the gauche form. At the MP2 level, the difference of energy is about 3 kJ.mol<sup>-1</sup>, while at the HF level, it is about 5 kJ.mol<sup>-1</sup>. The error on such calculations is about 4 kJ.mol<sup>-1</sup>, but the difference is always in favour of the syn conformer.

From Table I we note that the syn form should exhibit an a-type and a b-type spectra. Because of the C<sub>s</sub> symmetry of the syn conformer, the component of the dipole moment along the c axis should be 0. On the other hand, the gauche form has a nonzero component of its dipole moment along the c axis, and a zero component along the b axis. Therefore both conformers can be unambiguously distinguished.

### 4. ANALYSIS OF THE GROUND STATE SPECTRUM

For assigning the spectrum of the syn form, we had to predict its rotational constants. First we calculated the offset which had to be applied to the ab initio rotational constants of the gauche form (Table I) in order to reproduce the experimental data (L). Then we reported this offset on the ab initio rotational constants of the syn conformer and we used these corrected constants together (Table III) with centrifugal distortion constants of the gauche form (L), because both forms have close rotational constants, to predict the frequencies of the syn form.

We first searched the transitions  ${}^aR_{0,1} J = 15 \leftarrow 14$  at 160 GHz because the spectrum was available from our study of the gauche form. The reliability of our prediction allowed us to easily find these lines. The assignment was based on the characteristic pattern of the spectrum from  $K_a = 4$  to  $K_a = 7$  because it is well known that predictions are better for these values, and this part of the spectrum is concentrated on 100 MHz. It was also easy to recognize the K-splitting of the  $K_a = 4$  transitions. Then, lines were assigned from  $K_a = 3$  to  $K_a = 0$ , and for lower and higher  $J$  transitions, according to the bootstrap method as described by Kirchhoff (8).

According to *ab initio* calculations, the  $\mu_b$  component of the dipole moment should be strong enough to observe b-type transitions. We first searched the strongest lines, which were easily assigned because they were indeed very intense and for some of them, there were no other lines in the neighbourhood of the right one. Then, all rotational and most of the quartic centrifugal distortion constants were determined, so that the assignment of the rest of the lines was straightforward. All attempts to see c-type transitions failed, as we expected.

Finally a total of 109 lines have been assigned. These transitions are listed in Table IV. They were fitted to a least-squares procedure using Watson's A-type Hamiltonian expressed in the  $I'$  representation. The lines have been provided with weights equal to the inverse square of the estimated uncertainties of the experimental frequencies. All the lines are reproduced within their quoted uncertainties.

All the derived rotational constants and the centrifugal distortion parameters up to the sextic terms are gathered in Table V, together with the correlation matrix coefficients.

## 5. DIPOLE MOMENT

The Stark lobes of three different  ${}^aR_{0,1}$  transitions of the ground vibrational state of vinylphosphine were precisely measured using a DC electric field in the absorption cell with a small square wave superposed. Each component was studied for about six different voltages. The measured Stark lobes were chosen for their great dependence on both  $\mu_a$  and  $\mu_b$ . The cell was calibrated with the  $J = 3 \leftarrow 2$  transition of OCS [ $\mu = 0.71529$  D] (9). The observed Stark shifts were found to be proportional to the square of the applied field and the second-order perturbation theory treatment has been used. We fixed the component  $\mu_c$  to 0 due to the symmetry  $C_s$  of the molecule. The results are listed in Table VI. It is pointed out that  $\mu_a$  and  $\mu_b$  have the same order of

magnitude. It can be seen from Table I that there is a difference of less than 20% between the ab initio and the experimental values, which is very satisfactory since it is well established it is difficult to calculate ab initio accurate values for the dipole moment. Compared to the values of the gauche form (1) ( $\mu_a = 0.6659$  (7) D,  $|\mu| = 0.8349$  (9) D),  $\mu_a$  has a similar value in both conformers, and the total dipole moment is greater by 15% than in the gauche form.

## 6. DISCUSSION

First we can emphasize that ab initio calculations were very useful to assign the rotational spectrum : the gauche form was first found, but in fact the syn form was also present, as expected from ab initio calculations.

The procedure which consists in making an offset on ab initio rotational constants was in this case very efficient to predict the rotational spectrum of the syn form (see Table II). The prediction of the dipole moment was also very efficient, which is due to electron correlation included at the QCISD level with a large basis set.

The derivation of the dipole moment, confirmed by the lack of a c-type spectrum, showed that the assigned spectrum is unambiguously that of the syn form.

Because only one isotopic species was investigated, we were not able to derive an experimental structure. But the ab initio structure seems to be rather well in agreement with the experimental data. The experimental inertial defect is  $-4.21 \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$  which must be compared with the ab initio value of  $-4.24 \text{ amu}\cdot\text{\AA}^2$ .

We tried to measure the intensities of some lines in order to determine which conformer is the most stable. But the precision of the measurements was not good enough to derive a meaningful energy difference, which means that this difference is very small. Ab initio calculations agree with that.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. J.M. Denis and Dr. J.C. Guillemin ( Université de Rennes I), for their help during the synthesis of vinylphosphine. They are also greatly indebted to Dr. Demaison for helpful discussions. This work was supported in part by the European Program Human Capital and Mobility (Network Contract ERBCHRXCT 930157 ).

## REFERENCES

1. P. DRÉAN, M. LE GUENNEC, J. C. LÓPEZ, J. L. ALONSO, J.-M. DENIS, M. KREGLEWSKI, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 210-223 (1994).
2. C. SHADE AND P.V.R. SCHLEYER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1399-1401.
3. D. GONBEAU, S. LACOMBE, M.C. LASNES, J.L. RIPOLL, AND G. PFISTER-GUILLOUZO, *J. Amer. Chem. Soc.* **110**, 2730-2735 (1988).
4. J.L. CABIOCH AND J. M. DENIS, *J. Organomet. Chem.* **377**, 227-233 (1989).
5. A.G. LESARRI, M.E. CIARRO, R.M. VILLAMAÑAN, D.G. LISTER, J.C. LÓPEZ, AND J.L. ALONSO, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 317-328 (1991).
6. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON AND A. DUBRULLE, *J. Phys (Paris)* **43**, 1319-1325 (1982).
7. M.J. FRISCH, G.W. TRUCKS, M. HEAD-GORDON, P.W. GILL, M.W. WONG, J.B. FORESMAN, B.G. JOHNSON, H.B. SCHLEGEL, M.A. ROBB, E.S. REPLOGLE, R. GOMPERS, J.L. ANDRES, K. RAGHAVACHARI, J.S. BINKLEY, C. GONZALES, R.L. MARTIN, D.J. FOX, D.J. DEFREES, J. BAKER, J.J.P. STEWART et J.A. POPE, GAUSSIAN 92, Revision B, Pittsburgh, PA, 1992.
8. W. H. KIRCHHOFF, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333-380 (1972).
9. J. M. L. J. REINARTZ AND A. DYNAMUS, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 346-351 (1974).

	I	II
Rotamer	Syn <sup>a</sup>	Gauche
C <sub>1</sub> =C <sub>2</sub>	1.3362	1.3363
C <sub>2</sub> -P	1.8321	1.8287
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.0851	1.0849
C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	1.0851	1.0848
C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	1.0862	1.0877
P-H <sub>4</sub>	1.4098	1.4100
P-H <sub>5</sub>	1.4098	1.4083
∠ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> P	120.46	125.68
∠ H <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	121.11	121.69
∠ H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	121.53	121.16
∠ H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	119.13	118.56
∠ H <sub>4</sub> P C <sub>2</sub>	97.50	97.60
∠ H <sub>5</sub> PC <sub>2</sub>	97.50	96.76
∠ H <sub>4</sub> P C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	47.13	73.10
∠ H <sub>5</sub> P C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	132.87	-17.86
∠ P C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	0	5.93
∠ H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> P	180	185.89
∠ H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	0	-0.79
E / Hartree	-419.8092250	-419.8079501
ΔE /kJ.mol <sup>-1</sup>	0	3.35
A /MHz	40270	40739
B /MHz	5498	5438
C /MHz	5042	4962
Δ /amu.Å <sup>2</sup>	-4.24	-3.49
μ <sub>a</sub> /D	0.813	0.823
μ <sub>b</sub> /D	0.772	0.073
μ <sub>c</sub> /D	0	0.550

Bond lengths in Å and bond angles in degrees.

Conversion factors : 1 hartree = 2625.501047 kJ.mol<sup>-1</sup>; 1 amu.Å<sup>2</sup> = 505379.1 MHz.

Δ=I<sub>c</sub>-I<sub>a</sub>-I<sub>b</sub>, is the inertial defect.

<sup>a</sup> C<sub>s</sub> restriction has been imposed.

TABLE I. Results of Ab initio Calculations of Vinylphosphine Using the 6-311G (2d, p) Basis Set at the MP2 Level. The Dipole Moment was Obtained with the Same Basis Set at the QCISD Level.

Level	Basis sets	$E_{\text{gauche}} - E_{\text{syn}} / \text{kJ.mol}^{-1}$
HF	6-31G*	4.87
HF	6-311G (2df, p)	5.38
MP2	6-31G*	2.25
MP2	6-311G	1.68
MP2	6-311G**	3.32
MP2	6-311+G**	2.37
MP2	6-311G (2d, p)	3.35

For the gauche form, total relaxation has been allowed.

For the syn form,  $C_s$  symmetry has been imposed.

TABLE II. Differences of Energy Between the Syn and Gauche Conformers of Vinylphosphine, From Ab Initio Calculations at Various Levels of Theory.

	Deviation of the ab initio constants <sup>a</sup> of the gauche form from experimental data <sup>b</sup> (%).	Corrected ab initio constants <sup>a</sup> of the syn conformer	Experimental rotational constants of the syn conformer <sup>c</sup> .	Deviation of the ab initio constants <sup>a</sup> of the syn form from experimental data <sup>c</sup> (%).
A / MHz	+0.63	40016	39899.3060 (38)	+0.68
B / MHz	-0.37	5518	5521.90410 (40)	-0.43
C / MHz	-0.24	5054	5055.03599 (38)	-0.26

<sup>a</sup> From ab initio calculations using the 6-311 G (2d, p) basis set at the MP2 level (see Table I).

<sup>b</sup> Ref. (1).

<sup>c</sup> This work.

TABLE III. Comparison of the Offsets between Ab Initio and Experimental Data for the Gauche and the Syn Conformers of Vinylphosphine.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>
2	1	2		1	1	1	20686.825	-0.040	20	3	17		20	2	18	155497.420	0.173
2	1	1		1	1	0	21620.767	-0.087	20	3	17		20	2	18	155497.237	-0.010
3	0	3		2	0	2	31711.624	0.043	20	4	16		20	3	17	238797.774	0.028
3	1	2		2	1	1	32428.103	0.005	20	7	13		21	6	16	227083.897	0.011
3	2	1		2	2	0	31749.700	-0.163	21	3	18		21	2	19	152923.697	0.002
3	2	2		2	2	1	31731.000	0.047	21	4	17		21	3	18	237923.397	-0.002
5	0	5		4	1	4	20454.124	-0.136	22	1	22		21	0	21	232568.036	-0.032
5	2	3		4	1	4	159209.920	-0.015	22	1	21		21	1	20	235003.159	-0.021
5	2	4		4	1	3	154375.103	-0.004	22	2	20		21	2	19	236869.504	0.035
6	0	6		5	1	5	32052.719	0.007	22	3	20		21	3	19	233079.798	0.006
6	3	4		5	2	3	236394.844	-0.023	22	3	19		21	3	18	234230.293	0.008
6	3	3		5	2	4	236562.653	-0.023	22	3	19		22	2	20	150284.496	-0.015
8	2	6		9	1	9	20357.628	0.005	22	4	19		21	4	18	233114.523	0.013
11	2	9		10	1	10	236339.782	0.040	22	4	18		21	4	17	233187.701	0.026
12	3	10		13	2	11	30934.453	-0.068	22	4	18		22	3	19	236880.800	0.011
13	1	13		12	0	12	154000.330	0.013	22	5	18		21	5	17	232944.426	-0.016
14	1	13		13	1	12	150712.919	0.015	22	5	17		21	5	16	232946.720	-0.025
14	2	13		13	1	12	231002.675	-0.053	22	6	16		21	6	15	232845.046	0.053
14	2	12		13	2	11	149667.268	0.012	22	7	15		21	7	14	232791.347	0.033
14	3	11		13	3	10	148394.482	0.071	22	8	14		21	8	13	232762.544	-0.047
14	3	12		13	3	11	148265.699	-0.081	22	9	13		21	9	12	232748.737	0.009
14	4	10		13	4	9	148207.812	-0.028	22	10	12		21	10	11	232744.553	0.019
14	4	11		13	4	10	148204.765	-0.030	22	11	11		21	11	10	232747.087	-0.003
14	5	10		15	4	11	152350.978	-0.032	22	12	10		21	12	9	232754.576	-0.058
14	5	9		15	4	12	152362.947	0.031	23	0	23		22	0	22	236891.921	0.023
14	5	9		13	5	8	148157.174	-0.030	23	1	23		22	1	22	236072.593	-0.009
14	6	8		13	6	7	148134.986	0.034	23	4	19		23	3	20	235650.488	0.032
14	7	7		13	7	6	148125.327	-0.023	24	3	21		23	4	20	20629.964	-0.181
14	8	6		13	8	5	148122.757	-0.018	24	4	20		24	3	21	234213.820	-0.003
14	9	6		13	9	5	148124.624	-0.006	25	4	21		25	3	22	232554.163	-0.010
14	10	4		13	10	3	148129.588	0.025	26	1	25		25	2	24	235433.043	-0.006
14	11	3		13	11	2	148136.866	0.067	26	1	25		26	0	26	153978.190	-0.010
14	12	2		13	12	1	148145.903	0.040	26	4	22		26	3	23	230657.734	-0.018
15	0	15		14	0	14	156250.284	0.025	26	5	22		27	4	23	21977.664	0.009
15	1	15		14	1	14	154551.148	0.005	27	4	23		27	3	24	228514.930	-0.012
15	2	14		14	2	13	158190.940	0.174	27	7	21		28	6	22	152389.143	-0.003
15	2	14		14	1	13	238480.617	0.027	27	7	20		28	6	23	152390.963	-0.005
15	3	13		14	3	12	158872.780	0.142	32	2	31		32	1	32	228273.208	-0.028
15	3	12		14	3	11	159053.860	-0.069	32	4	29		31	5	26	31157.081	0.171
15	4	12		14	4	11	158807.440	0.092	34	2	32		34	1	33	155925.671	0.006
15	4	11		14	4	10	158812.480	0.158	34	2	32		34	1	33	155925.671	0.006
15	5	10		14	5	9	158748.760	0.164	34	3	32		34	2	33	225460.748	0.009
15	6	9		14	6	8	158720.320	0.067	35	3	33		35	2	34	230382.492	-0.014
15	7	8		14	7	7	158707.540	0.221	38	3	35		37	4	34	225567.496	-0.022
16	0	16		15	1	15	151720.583	-0.024	40	3	37		40	2	38	149465.512	-0.014
16	1	16		15	2	13	21695.730	-0.077	42	2	40		42	1	41	232239.968	0.020
18	2	16		17	3	15	31992.920	-0.111	46	4	42		45	5	41	230969.284	0.003
19	1	19		18	2	16	30207.081	-0.052	50	3	47		50	2	48	225214.732	-0.011
19	2	18		19	1	19	149583.452	-0.011	51	3	48		51	2	49	235293.185	0.027
19	3	16		19	2	17	157960.900	0.117	54	5	49		54	4	50	229683.305	-0.012
19	4	15		20	3	18	29781.533	-0.006	55	5	50		55	4	51	226164.873	0.008
20	1	20		19	2	17	31597.957	-0.005	59	4	55		59	3	56	226403.175	-0.002
20	1	19		19	2	18	151028.865	0.012	60	4	56		60	3	57	235032.117	-0.022
20	2	19		20	1	20	154437.908	-0.019	67	5	62		67	4	63	229440.564	0.007
									68	5	63		68	4	64	234422.070	0.005

<sup>a</sup> Calculated with the parameters of Table IV.

Table IV. Transition Frequencies (MHz) in the Syn Form of Vinylphosphine.

A	MHz	39899.3060	(38)	1.00														
B	MHz	5521.90410	(40)	0.04	1.00													
C	MHz	5055.03599	(38)	0.02	0.95	1.00												
$\Delta_J$	kHz	3.04393	(50)	-0.03	0.91	0.90	1.00											
$\Delta_{JK}$	kHz	-19.2368	(51)	0.54	0.34	0.30	0.26	1.00										
$\Delta_K$	kHz	394.38	(18)	0.79	-0.27	-0.26	-0.27	0.03	1.00									
$\delta_J$	kHz	0.411686	(43)	0.11	0.27	-0.03	0.14	0.16	-0.02	1.00								
$\delta_K$	kHz	-34.8359	(73)	-0.17	-0.09	0.02	-0.00	-0.01	-0.13	-0.56	1.00							
$\Phi_J$	Hz	0.00241	(14)	-0.09	0.82	0.76	0.94	0.15	-0.27	0.30	-0.06	1.00						
$\Phi_{JK}$	Hz	-0.2421	(42)	-0.09	-0.11	0.10	-0.05	0.01	-0.10	-0.87	0.64	-0.25	1.00					
$\Phi_{KJ}$	Hz	-4.713	(45)	0.47	0.17	0.08	0.16	0.81	0.09	0.35	-0.16	0.16	-0.25	1.00				
$\Phi_K$	Hz	19.0	(20)	0.69	-0.29	-0.27	-0.31	-0.07	0.98	-0.04	-0.10	-0.30	-0.10	-0.04	1.00			
$\varphi_J$	mHz	0.9537	(96)	0.06	0.24	-0.02	0.15	0.19	-0.05	0.90	-0.19	0.34	-0.79	0.35	-0.06	1.00		
$\varphi_K$	Hz	-17.64	(46)	0.22	-0.21	-0.00	-0.13	-0.26	-0.10	-0.87	0.57	-0.30	0.96	-0.42	-0.08	-0.83	1.00	

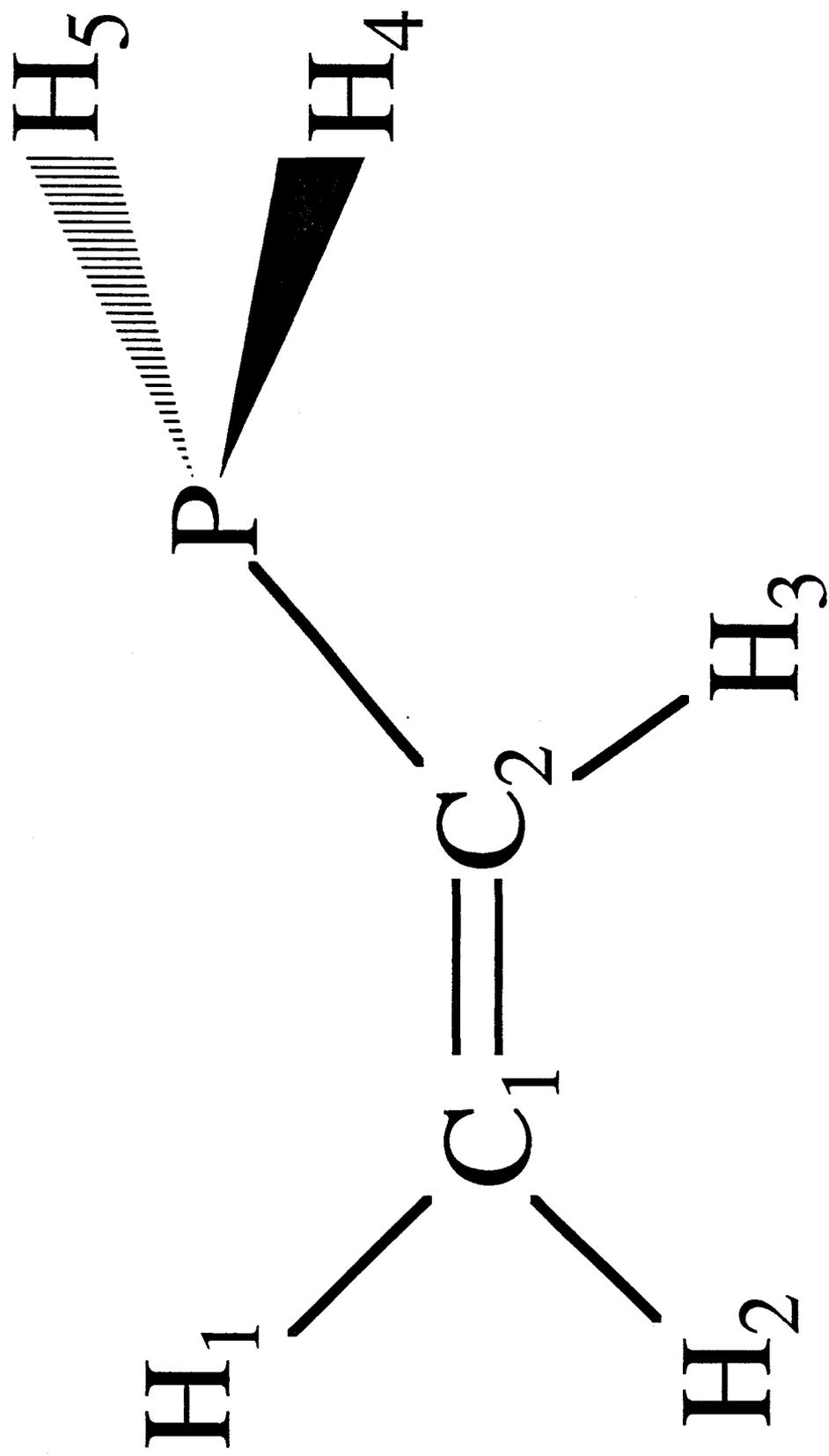
a) Standard deviation in parentheses shown in units of the last digit.

$\varphi_{JK} = 0$  fixed.

TABLE V. Ground State Molecular Constants and Correlation Matrix Coefficients for the Syn Conformer of Vinylphosphine.

J (K <sub>a</sub> , K <sub>c</sub> )	J (K <sub>a</sub> , K <sub>c</sub> )	M	Δv / E <sup>2</sup> (Hz.V <sup>-2</sup> .cm <sup>2</sup> )		
			exp.	unc.	exp-calc.
3 (0,3)	2 (0,2)	0	-1.0266	(64)	0.006
3 (0,3)	2 (0,2)	1	-0.8720	(10)	0.000
3 (0,3)	2 (0,2)	2	-0.3932	(15)	-0.001
3 (1,3)	2 (1,2)	0	-1.494	(12)	-0.004
3 (1,3)	2 (1,2)	1	-0.8852	(44)	-0.004
3 (1,3)	2 (1,2)	2	-0.9067	(53)	-0.004
3 (1,2)	2 (1,1)	1	-0.4345	(21)	-0.004
3 (1,2)	2 (1,1)	2	-1.663	(13)	0.013
μ <sub>a</sub> <sup>2</sup> = 0.4363(12)		μ <sub>a</sub>   = 0.6605(9) D			
μ <sub>b</sub> <sup>2</sup> = 0.5227(6)		μ <sub>b</sub>   = 0.7230(4) D			
μ  = 0.9793 (9) D					

TABLE VI. Observed (exp), Observed - Calculated (exp-calc) Stark Shifts and Derived Components of the Electric Dipole Moment for the Ground Vibrational State of Syn Vinylphosphine. The uncertainty (unc) shown in parentheses is in units of the last digit and is one standard error.



**ROTATIONAL SPECTRUM OF  
VINYLARSINE**

# Rotational Spectrum of Vinylarsine.

## INTRODUCTION

In two previous papers we have reported the rotational spectra of vinylphosphine (1, 2). Three rotamers could exist according to ab initio calculations : the syn rotamer in which the lone pair of the atom of phosphorus eclipses the C=C bond, the gauche rotamer with a dihedral angle of  $127^\circ$  between the lone pair and the C=C bond, and the anti rotamer. The most stable is expected to be the syn one. However, we first unambiguously assigned the rotational spectrum of the gauche rotamer (1) and we recently found the spectrum of the syn one (2). For vinylamine, only the gauche form was found (3).

Vinylarsine has only recently been synthesized, so it is interesting to investigate what happens for it. Ab initio calculations predict the syn form only to be  $1.92 \text{ kJ.mol}^{-1}$  more stable than the gauche one. It should be interesting to assign the spectra of both conformers.

## EXPERIMENTAL

Vinylarsine was prepared according to the procedure described by Guillemin and Lassalle (4). Vinyldichloroarsine was synthesized strictly following ref.(4). Vinyldichloroarsine is then selectively reduced by tributylstannane  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  to give vinylarsine. The experimental procedure is the same as already described in ref.(4), but we carried out the reduction without any solvent in order to prevent further contamination of the sample. Vinylarsine is obtained in a very pure form.

Vinylarsine can be kept a few months if kept at  $-20^\circ\text{C}$  at least. In the waveguides vinylarsine is stable for some hours, and if the cell is refrigerated very little decomposition occurs after a day.

The spectrum in the range 8-100 GHz was observed using a computer-controlled Stark-modulation spectrometer (5). The millimeter-wave spectrum in the range 100-320 GHz was measured with a computer-controlled millimeter-wave spectrometer using superheterodyne detection (6). The accuracy of the frequency measurements is about 50 kHz for both spectrometers.

## AB INITIO CALCULATIONS

Before starting to record the rotational spectrum of vinylarsine, we made some ab initio calculations in order to obtain approximate values for the rotational constants, the dipole moments and the difference of energy between the different conformers. The calculations were performed with the Gaussian 92 program (Z), using the ECP basis set of Wadt and Hay (g) at the MP2 level. Full geometry optimization was used except for the restriction of  $C_s$  symmetry for the syn (I) and anti (III) forms. The results are listed in Table I. The three conformers are represented in Fig. 1 with the same numerotation as in Table I.

The syn form is predicted to be  $1.92 \text{ kJ.mol}^{-1}$  more stable than the gauche one. We should be able to assign the rotational spectra of both conformers. The anti form is  $7.92 \text{ kJ mol}^{-1}$  less stable than the syn form and was not considered in the analysis of the spectrum. It can also be noted that for the gauche form a small tilt of the atom of Arsenic is predicted with respect to the vinylgroup plane ( $0.64^\circ$ ). The dipole moment indicates that both conformers should exhibit an a-type spectrum, the syn conformer should exhibit a b-type spectrum and the gauche conformer a c-type spectrum. This is an easy way to know which spectra are those of the syn and gauche forms.

### ANALYSIS OF THE GROUND STATE SPECTRUM

#### 1. Assignment of the a-type transitions of both conformers.

According to the ab initio structure, the rotational spectrum of both the syn and gauche rotamers should be characteristic of a prolate top with a-type transitions. A first scan at very low resolution between 26 and 40 GHz showed four groups of lines : around 29.8, 30.5, 37.2 and 38 GHz. We assigned these groups of lines to the  $J = 4 \leftarrow 3$  and  $J = 4 \leftarrow 5$   ${}^aR_{0,1}$  transitions of the gauche and syn rotamers. In the next sections, we adopt the following definition : the assignment with lines at 30.5 and 38 GHz is called Assignment Number 1, and the other one, with lines at 29.8 and 37.2 is called Assignment Number 2.

Scanning again these regions at high resolution, we were able to assign the  $K_a = 2$  transitions which exhibited a quadrupole hyperfine structure due to the  ${}^{75}\text{As}$  nucleus. Because of this hyperfine structure, it was not possible to measure higher  $K_a$  transitions, because the pattern was not resolved. Then the  $K_a = 0$  and  $K_a = 1$  were found. Their assignment was confirmed by their Stark effect.

Higher-J a-type transitions were then assigned by the "bootstrap" method as described by Kirchhoff (9). A fit to the spectrum provided the rotational constants B and C with a very good accuracy, as well as most of the quartic centrifugal distortion constants. The rotational constant A had still an error of about 1 MHz, but it is enough to predict the b-type and c-type spectra with a rather good reliability.

## 2. Assignment of the b-type spectrum of the syn conformer.

The syn conformer of vinylarsine has a  $C_s$  symmetry, so that the component of the dipole moment along the principal axis c is zero. From ab initio calculations we expected the Assignment N° 1 to be that of the syn conformer because the rotational constants B and C of the syn form are higher than those of the gauche form.

To confirm that hypothesis, we searched for b-type transitions. We easily found some  ${}^bQ_{1,-1}$  transitions, and the assignment was also checked by the expected quadrupole hyperfine structure. All attempts to observe c-type transitions failed. So we concluded that the assignment 1 corresponded to the syn conformer. All the measured transitions are listed in Table II.

## 3. Assignment of the c-type spectrum of the gauche conformer.

After having found the assignment of the syn form, we expected the other to be that of the gauche conformer. The c-type transitions were not easily assigned because they were very weak. A Stark voltage of approximately 1300 V had to be applied in order to observe these lines, together with an unusual configuration of the synchronic detection. The assignment was checked by the expected hyperfine quadrupole pattern. All the measured transitions are listed in Table III.

Some a-type transitions could not be included in the fit. These lines have a  $K_a$  value just at the limit of an unresolved K-splitting (which means that they are almost degenerate). The perturbation may be due to the internal rotation of the  $-AsH_2$  group between two equivalent gauche forms, as in vinylphosphine (1). But we did not observe any splitting of the c-type spectrum.

## 4. Derivation of molecular constants.

Accurate rotational constants as well as some centrifugal distortion constants were calculated from a fit to the spectra. In the calculation, the central frequencies calculated from a weighted average of the frequencies of the quadrupolar components were used. In order to derive the rotational and centrifugal distortion constants, a least-

squares program based on the Hamiltonian of Watson (*10*) was used (A reduction, Ir representation). The derived parameters are listed in Table IV.

## DISCUSSION

We have studied the rotational spectra of the new molecule vinylarsine. We assigned two different spectra : one is that of the syn conformer and the other one that of the gauche conformer. The assignment was essentially based on the presence of b-type or c-type transitions.

We expected to observe some splitting in the c-spectrum of the gauche form from the internal rotation of the -AsH<sub>2</sub> group like in vinylphosphine (*1*). It was not the case. But the a-type spectrum seems to be rather perturbed compared to that of the syn conformer. We measured almost the same transitions for both conformers, but only approximately half of the transitions could be fitted for the gauche form.

Another point to be discussed is the reliability of ab initio calculations. The error between calculated and experimental rotational constants using the ECP basis set (*9*) is about 2%. It lies in an acceptable limit. Using the LANL1DZ basis set available in the Gaussian program, the deviations reached 6%.

## REFERENCES

1. P. DRÉAN, M. LE GUENNEC, J. L. ALONSO, J. C. LÓPEZ, J. DEMAISON, J. M. DENIS AND M. KREGLEWSKI, *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 210-223 (1994).
2. P. DRÉAN, J. - M. COLMONT, A. G. LESSARI AND J. C. LÓPEZ, to be published.
4. J.-C. GUILLEMIN AND L. LASSALLE, *Organometallics* **13**, 1525-1527 (1994).
5. A. G. LESARRI, M. E. CHARRO, R. M. VILLAMAÑAN, D. G. LISTER, J. C. LÓPEZ, AND J. L. ALONSO, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 317-328 (1991).
6. J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON AND A. DUBRULLE, *J. Phys (Paris)* **43**, 1319-1325 (1982).
7. M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, M. HEAD-GORDON, P. W. GILL, M. W. WONG, J. B. FORESMAN, B. G. JOHNSON, H. B. SCHLEGEL, M. A. ROBB, E. S. REPLOGLÉ, R. GOMPERTS, J. L. ANDRES, K. RAGHAVACHARI, J. S. BINKLEY, C. GONZALES, R. L. MARTIN, D. J. FOX, D. J. DEFREES, J. BAKER, J. J. P. STEWART AND J. A. POPLE, GAUSSIAN 92, REVISION B, PITTSBURGH, PA, 1992.

8. W. R. WADT AND P. J. HAY, *J. Chem. Phys.* **82** (1), 1985, 284-298.
9. W. H. KIRCHHOFF, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 333-380 (1972).
10. J. K. G. WATSON, " VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURE " , J. Durig ED., ELSEVIER, AMSTERDAM 1977, VOL. 6.

	I	II	III
Rotamer	Syn	Gauche	Anti
C <sub>1</sub> =C <sub>2</sub>	1.3390	1.3390	1.3389
C <sub>2</sub> -As	1.9616	1.9605	1.9727
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.0830	1.0828	1.0829
C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub>	1.0830	1.0828	1.0835
C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub>	1.0836	1.0846	1.0838
As-H <sub>4</sub>	1.5065	1.5067	1.5054
As-H <sub>5</sub>	1.5065	1.5051	1.5054
∠ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> As	121.62	125.93	126.45
∠ H <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	121.72	121.94	122.03
∠ H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	121.58	121.35	121.35
∠ H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	119.25	118.75	118.50
∠ H <sub>4</sub> As C <sub>2</sub>	95.74	96.14	96.03
∠ H <sub>5</sub> AsC <sub>2</sub>	95.74	94.95	96.03
∠ H <sub>4</sub> As C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	46.77	75.09	-133.03
∠ H <sub>5</sub> As C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	133.23	-15.45	-46.97
∠ As C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	0 <sup>a</sup>	5.04	0 <sup>a</sup>
∠ H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> As	180 <sup>a</sup>	184.80	180 <sup>a</sup>
∠ H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	0 <sup>a</sup>	-0.64	0 <sup>a</sup>
E / Hartree	-84.8828184	-84.8820867	-84.8798012
ΔE / kJ.mol <sup>-1</sup>	0	1.92	7.92
A / MHz	37213	38072	37692
B / MHz	3849	3779	3738
μ <sub>a</sub> / D	0.82	0.83	1.01
μ <sub>b</sub> / D	0.37	0.09	0.37
μ <sub>c</sub> / D	0.00	0.38	0.00
C / MHz	3608	3540	3515
Δ / m <sub>U</sub> Å <sup>2</sup>	-4.8103	-4.2454	-4.8307

a) Constrained in the calculation.

Bond lengths in Å and bond angles in degrees.

Conversion factors : 1 hartree = 2625.501047 kJ.mol<sup>-1</sup>; 1 m<sub>U</sub>.Å<sup>2</sup> = 505379.1 MHz.

Δ=I<sub>c</sub>-I<sub>a</sub>-I<sub>b</sub>, is the inertial defect.

TABLE I. Results of Ab initio Calculations of Vinylarsine using the ECP basis set of Wadt and Hay (2) at MP2 level.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>
5	1	4		5	0	5	34529.402	-0.001	27	9	18		26	9	17	205729.875	-0.027
5	2	3		4	2	2	38127.652	0.016	29	2	27		28	2	26	224023.064	0.033
5	2	4		4	2	3	38095.782	0.025	29	3	26		28	3	25	222098.359	-0.028
6	0	6		5	0	5	45662.254	0.034	30	1	30		29	1	29	223214.115	0.011
6	1	6		5	1	5	44917.000	-0.034	30	2	29		29	2	28	227256.531	-0.010
6	1	5		6	0	6	35360.864	-0.026	30	2	28		29	2	27	231787.321	0.051
6	2	5		5	2	4	45711.546	0.056	30	3	28		29	3	27	228792.535	0.061
6	2	4		5	2	3	45767.239	0.000	30	3	27		29	3	26	229863.755	0.089
7	1	6		6	1	5	54235.765	0.079	30	4	27		29	4	26	228861.266	0.022
7	1	6		7	0	7	36348.715	0.008	30	4	26		29	4	25	228939.104	0.014
7	2	6		6	2	5	53325.426	0.066	30	5	25		29	5	24	228726.845	0.010
7	2	5		6	2	4	53414.504	0.046	30	5	26		29	5	25	228724.003	-0.051
8	0	8		7	0	7	60822.252	0.018	30	6	24		29	6	23	228641.394	-0.045
8	1	8		7	1	7	59873.513	-0.035	30	7	23		29	7	22	228597.951	0.019
8	1	7		7	1	6	61974.402	0.039	30	8	22		29	8	21	228576.094	-0.018
8	1	7		8	0	8	37500.852	0.016	30	11	19		29	11	18	228573.100	0.007
8	2	7		7	2	6	60937.039	-0.018	30	12	18		29	12	17	228583.653	0.018
8	2	6		7	2	5	61070.451	-0.029	30	14	16		29	14	15	228615.063	0.072
9	0	9		8	0	8	68383.836	-0.006	30	16	14		29	16	13	228656.582	0.016
19	1	18		18	1	17	146708.689	-0.049	30	17	13		29	17	12	228680.294	-0.054
19	2	17		18	2	16	146065.873	-0.035	31	0	31		30	0	30	231105.959	0.012
19	3	16		18	3	15	145027.271	0.009	31	1	31		30	1	30	230583.789	-0.001
20	1	20		19	1	19	149267.274	0.044	31	1	30		30	1	29	237445.005	-0.016
20	1	19		19	1	18	154357.490	0.058	31	2	30		30	2	29	234742.189	0.010
20	2	19		19	2	18	151997.652	0.003	31	3	29		30	3	28	236401.330	-0.017
20	2	18		19	2	17	153859.313	-0.037	31	4	28		30	4	27	236501.814	0.038
20	3	18		19	3	17	152539.821	-0.014	31	4	27		30	4	26	236599.233	-0.001
20	3	17		19	3	16	152695.080	-0.048	31	5	26		30	5	25	236358.286	-0.010
20	4	17		19	4	16	152493.286	-0.018	31	5	27		30	5	26	236354.549	-0.016
20	4	16		19	4	15	152497.916	-0.016	31	6	25		30	6	24	236262.895	-0.058
20	5	16		19	5	15	152447.877	-0.002	31	8	23		30	8	22	236189.079	-0.003
20	5	15		19	5	14	152447.877	-0.073	31	9	22		30	9	21	236178.321	-0.009
20	6	14		19	6	13	152426.820	-0.034	31	10	21		30	10	20	236176.950	-0.003
26	3	24		25	3	23	198319.042	0.028	31	12	19		30	12	18	236192.452	0.026
26	4	22		25	4	21	198333.017	-0.037	31	13	18		30	13	17	236206.612	0.054
26	4	23		25	4	22	198304.095	0.014	31	14	17		30	14	16	236223.935	0.050
26	6	20		25	6	19	198155.500	0.003	31	15	16		30	15	15	236243.934	0.034
26	7	19		25	7	18	198129.714	-0.034	31	16	15		30	16	14	236266.224	-0.001
26	8	18		25	8	17	198118.446	-0.014	31	17	14		30	17	13	236290.457	-0.109
26	9	17		25	9	16	198116.027	-0.004	40	3	38		39	3	37	304625.796	-0.004
26	10	16		25	10	15	198119.562	-0.005	40	3	38		39	3	37	304625.800	0.000
27	2	26		26	2	25	204753.726	0.021	40	3	37		39	3	36	308027.728	0.041
27	3	25		26	3	24	205942.327	0.093	40	4	37		39	4	36	305247.860	-0.026
27	3	24		26	3	23	206602.943	0.010	40	4	36		39	4	35	305784.552	0.002
27	4	23		26	4	22	205980.062	0.043	40	5	36		39	5	35	305052.388	-0.030
27	4	24		26	4	23	205942.327	-0.052	40	5	35		39	5	34	305088.354	-0.009
27	5	23		26	5	22	205835.810	-0.013	40	7	33		39	7	32	304741.204	-0.047
27	5	22		26	5	21	205836.848	-0.053	40	10	30		39	10	29	304621.194	0.097
27	6	21		26	6	20	205776.866	-0.101	40	11	29		39	11	28	304616.004	0.006
27	7	20		26	7	19	205747.283	-0.011	40	12	28		39	12	27	304620.131	-0.024
									41	2	40		40	2	39	309169.992	0.038

a) Calculated with the parameters of Table IV.

Table II. Measured Rotational Transitions (MHz) For the Syn Form of Vinylarsine.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>
3	1	3		3	0	3	32970.987	-0.121 <sup>b</sup>	10	1	10		10	0	10	27347.298	-0.010
4	2	2		3	2	1	29799.329	-0.015	20	1	20		19	1	19	145975.400	-0.039
5	1	4		4	1	3	37853.692	-0.045	20	5	15		19	5	14	148979.057	0.009
5	2	4		4	2	3	37229.553	-0.054	21	1	21		20	1	20	153232.619	0.001
6	0	6		5	0	5	44629.083	-0.031	27	1	27		26	1	26	196676.938	-0.023
6	1	6		6	0	6	31159.743	-0.004	28	1	28		27	1	27	203902.025	0.042
6	2	5		5	2	4	44672.526	-0.014	30	2	29		29	2	28	222219.694	-0.051
7	1	6		6	1	5	52984.026	-0.005	30	4	26		29	4	25	223701.279	0.044
7	1	7		7	0	7	30341.623	0.011	30	4	27		29	4	26	223642.814	-0.034
8	1	8		8	0	8	29427.764	0.017	30	8	22		29	8	21	223392.232	0.007
8	2	7		7	2	6	59553.268	0.022	30	9	21		29	9	20	223386.099	0.014
8	4	5		7	4	4	59583.207	0.023	31	1	31		30	1	30	225552.510	-0.006
8	5	4		7	5	3	59582.391	0.011	31	2	30		30	2	29	229547.687	-0.023
9	0	9		8	0	8	66847.282	-0.046	31	4	27		30	4	26	231182.566	-0.036
9	1	9		8	1	8	65846.133	0.015	32	1	32		31	1	31	232761.659	0.003
9	2	8		8	2	7	66990.532	0.053	32	2	31		31	2	30	236868.711	0.059
9	4	6		8	4	5	67032.553	0.053	32	3	30		31	3	29	238485.712	0.012
9	5	5		8	5	4	67030.729	0.023	41	4	38		40	4	37	305768.760	0.018
9	6	4		8	6	3	67031.457	-0.006	41	5	36		40	5	35	305604.186	0.025
									41	7	34		40	7	33	305279.050	-0.048

a) Calculated with the parameters of Table IV.

b) The accuracy of this line was estimated 200 kHz, because it was very weak and hard to measure.

Table III. Measured Rotational Transitions (MHz) For the Gauche Form of Vinylarsine.

SYN CONFORMER

Parameters				Correlation Matrix													
A	MHz	36323.124	(76)	1.00													
B	MHz	3941.3668	(14)	-0.07	1.00												
C	MHz	3678.5570	(15)	0.07	-0.81	1.00											
$\Delta_J$	kHz	1.82002	(50)	0.25	0.47	0.04	1.00										
$\Delta_{JK}$	kHz	-15.2672	(63)	0.01	-0.08	0.08	-0.26	1.00									
$\Delta_K$	kHz	255	(67)	0.89	0.31	-0.32	0.31	-0.03	1.00								
$\delta_J$	kHz	0.19218	(75)	-0.33	0.86	-0.84	0.17	-0.10	0.04	1.00							
$\delta_K$	kHz	-20.25	(26)	0.76	0.47	-0.48	0.41	-0.06	0.92	0.22	1.00						
$\Phi_J$	Hz	0.00133	(15)	-0.17	0.06	0.42	0.70	-0.32	-0.24	-0.10	-0.29	1.00					
$\Phi_{JK}$	Hz	-0.0310	(23)	0.24	0.12	-0.11	-0.05	0.82	0.27	0.03	0.29	-0.39	1.00				
$\Phi_{KJ}$	Hz	-3.372	(13)	0.02	0.01	0.01	-0.12	0.73	0.02	-0.04	0.02	-0.17	0.34	1.00			
$\phi_J$	Hz	0.00130	(28)	-0.16	0.80	-0.77	0.25	-0.11	0.16	0.95	0.36	-0.13	0.08	-0.04	1.00		

GAUCHE CONFORMER

A	MHz	37438.57	(25)	1.00													
B	MHz	3848.7810	(24)	0.72	1.00												
C	MHz	3597.7995	(23)	-0.63	-0.77	1.00											
$\Delta_J$	kHz	1.52705	(94)	0.36	0.52	-0.14	1.00										
$\Delta_{JK}$	kHz	-15.094	(44)	0.16	0.10	0.29	-0.06	1.00									
$\Delta_K$	kHz	-2755	(241)	0.98	0.60	-0.52	0.35	0.17	1.00								
$\delta_J$	kHz	0.1476	(16)	0.22	0.58	-0.80	0.02	-0.41	0.09	1.00							
$\delta_K$	kHz	-26.98	(62)	0.92	0.64	-0.61	0.54	-0.01	0.94	0.18	1.00						
$\Phi_J$	mHz	-0.94	(25)	0.12	0.25	0.28	0.80	0.30	0.14	-0.34	0.17	1.00					
$\Phi_{KJ}$	Hz	-4.14	(51)	0.23	0.16	0.22	0.03	0.98	0.23	-0.36	0.09	0.34	1.00				
$\phi_J$	mHz	-2.85	(80)	0.25	0.49	-0.74	-0.06	-0.36	0.14	0.97	0.21	-0.43	-0.31	1.00			

Standard deviations are shown in parentheses in units of the last digits.

Table IV. Rotational And Centrifugal Distortion Constants For The Syn And Gauche Conformers Of Vinylarsine.

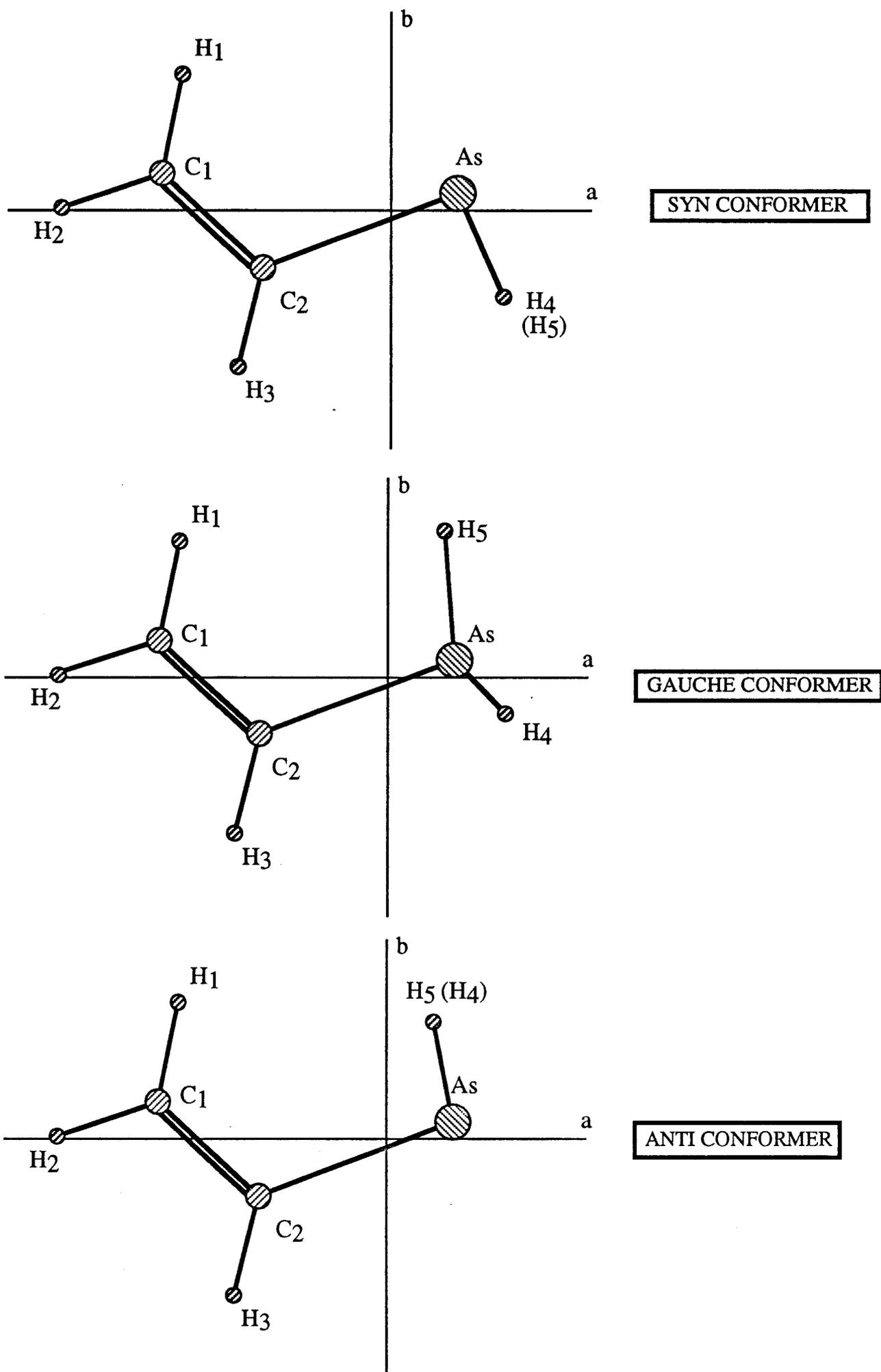
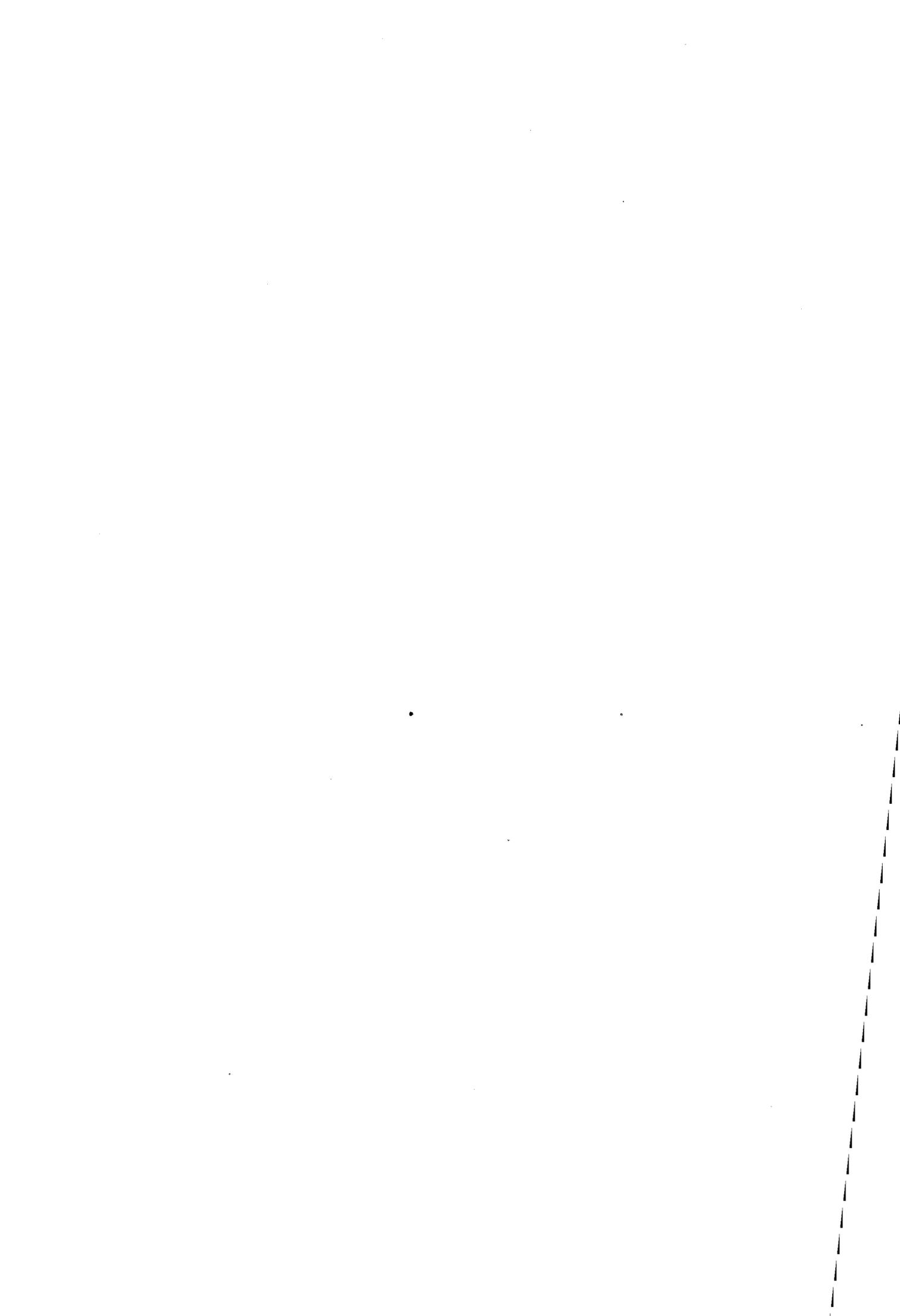


Fig. 1. The Three Rotamers of Vinylarsine, According to Ab Initio Calculations.



*Chapitre 6 :*  
*Spectres de rotation de*  
*l'éthylarsine*  
*et de l'éthynylarsine*



## Spectre de rotation de l'éthylarsine

### I. Introduction

Nous venons de traiter le cas de la vinylarsine dans le chapitre précédent et nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus pour une molécule proche : l'éthylarsine  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsH}_2$ .

En fait, c'est lors de l'identification du spectre de la vinylarsine que nous nous sommes aperçus que certains groupes de raies pouvaient correspondre au spectre d'une molécule de structure voisine de celle de la vinylarsine, la somme des constantes B et C valant aussi approximativement 7500 MHz. Il est utile de préciser à ce stade que l'éthylarsine n'était absolument pas attendue compte tenu de la méthode employée pour synthétiser la vinylarsine<sup>1</sup>. Mais elle apparaissait comme "l'impureté" la plus probable. L'éthylamine et l'éthylphosphine ayant déjà été étudiées, il était intéressant de caractériser l'éthylarsine.

### II. Détails expérimentaux<sup>2</sup>.

Les mesures entre 26 et 72 GHz ont été réalisées à Valladolid avec un spectromètre à modulation Stark. Entre 150 et 250 GHz, nous nous sommes servis du spectromètre à détection superhétérodyne du laboratoire. Les mesures ont été réalisées à température ambiante.

Afin de préciser les structures fines de rotation interne et hyperfine quadrupolaire, le spectromètre à transformée de Fourier de Valladolid a été utilisé dans la gamme 12-18 GHz. Dans ce cas, la cellule guide d'ondes était refroidie à  $-50^\circ\text{C}$  par une circulation d'un mélange eau-éthylèneglycol provenant d'un bain thermostaté.

Pour la préparation des échantillons, on pourra se reporter au chapitre 3.

---

<sup>1</sup>Voir chapitre 3.

<sup>2</sup>Pour la description des spectromètres, se reporter au chapitre 3.

### III. Calculs ab initio.

Nous avons entrepris des calculs ab initio sur l'éthylarsine afin de confirmer notre analyse du spectre et d'obtenir des informations concernant le moment dipolaire et la stabilité des différentes formes.

Pour l'atome d'arsenic, la base ECP décrite par Wadt et coll. [85 WAD] a été utilisée. La base 6-31G\*\* a servi à décrire les atomes d'hydrogène et de carbone. La corrélation électronique a été prise en compte au niveau MP2. Aucune contrainte de symétrie n'a été introduite sur la géométrie de la molécule.

Il n'a pas été procédé à une recherche systématique de tous les conformères. Nous nous sommes basés sur les résultats obtenus pour l'éthylphosphine [76DUR] et l'éthylamine [82FIS, 84FIS] pour en déduire les deux conformères possibles de l'éthylarsine.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Les deux conformères sont représentés l'figures 1a et 1b, dans le système d'axes principaux, avec les atomes numérotés en correspondance avec le Tableau 1.

Il ressort du calcul que la forme trans est plus stable que la forme gauche, ce qui est attendu car il y a moins de contraintes stériques. Cependant, la différence d'énergie est très faible (environ 3 kJ. mol<sup>-1</sup>), d'où la possibilité d'observer les deux conformères.

La différence structurale majeure entre les deux formes (hormis le positionnement différent du groupe -AsH<sub>2</sub>) concerne l'angle  $\angle \text{AsC}_2\text{C}_1$ , celui de la forme trans étant supérieur d'environ 4° à celui de la forme gauche (cette différence est plus faible de 2° que celle déterminée pour l'éthylphosphine [88GRO]). On peut expliquer cela par l'interaction des atomes d'hydrogène portés par l'atome d'arsenic avec ceux portés par les atomes de carbone méthylique et méthylénique. Ces interactions sont plus fortes dans la forme trans (car plus nombreuses), le groupement -AsH<sub>2</sub> s'éloigne donc plus du groupement méthyle.

Le défaut d'inertie de la forme trans est, en valeur absolue, supérieur à celui de la forme gauche de 0,57 uma.Å<sup>2</sup>, cette dernière ayant les constantes de rotation B et C les plus grandes.

On peut remarquer que la forme trans a une composante de son moment dipolaire uniquement selon l'axe a. Seul un spectre de *type a* devrait donc

être observé. Par contre, pour la forme gauche, le moment dipolaire a une composante selon les trois axes principaux, d'où trois types de spectre potentiels.

	FORME TRANS	FORME GAUCHE
r(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1,5217	1,5242
r(As-C <sub>2</sub> )	1,9911	1,9943
r(C <sub>1</sub> -H <sub>méthyle</sub> )	1,09 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>
r(C <sub>2</sub> -H <sub>méthylène</sub> )	1,0909	1,09 <sup>a</sup>
r(As-H)	1,5080	1,508 <sup>a</sup>
∠AsC <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	115,67	111,76
∠H <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	111,01	110,79
∠H <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	111,15 <sup>b</sup>	111,31
∠H <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	111,15 <sup>b</sup>	111,49
∠H <sub>9</sub> AsC <sub>2</sub>	94,99 <sup>b</sup>	95,87
∠H <sub>10</sub> AsC <sub>2</sub>	94,99 <sup>b</sup>	94,95
∠H <sub>7</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	110,45 <sup>b</sup>	110,42
∠H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	110,45 <sup>b</sup>	110,06
∠H <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> As	180,17	177,95
∠H <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> As	60,08 <sup>b</sup>	-62,38
∠H <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> As	60,08 <sup>b</sup>	57,93
∠H <sub>9</sub> AsC <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	47,00	165,67
∠H <sub>10</sub> AsC <sub>2</sub> H <sub>9</sub>	-93,90	-94,16
∠H <sub>7</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> As	121,36 <sup>b</sup>	122,77
∠H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> As	121,36 <sup>b</sup>	-119,00
A / MHz	24645	24280
B / MHz	3512	3588
C / MHz	3295	3342
Δ / uma.Å <sup>2</sup>	-11,05	-10,48
E / Hartree	-86,1063348	-86,1052174
ΔE / kJ.mol <sup>-1</sup>	0	2,93
μ <sub>a</sub> / D	1,15	0,92
μ <sub>b</sub> / D	0,02	0,55
μ <sub>c</sub> / D	0,00	0,37

<sup>a</sup> Le résultat fait apparaître des différences non significatives pour les longueurs de liaison des divers atomes d'hydrogène.

<sup>b</sup> Equivalents pour la forme trans.

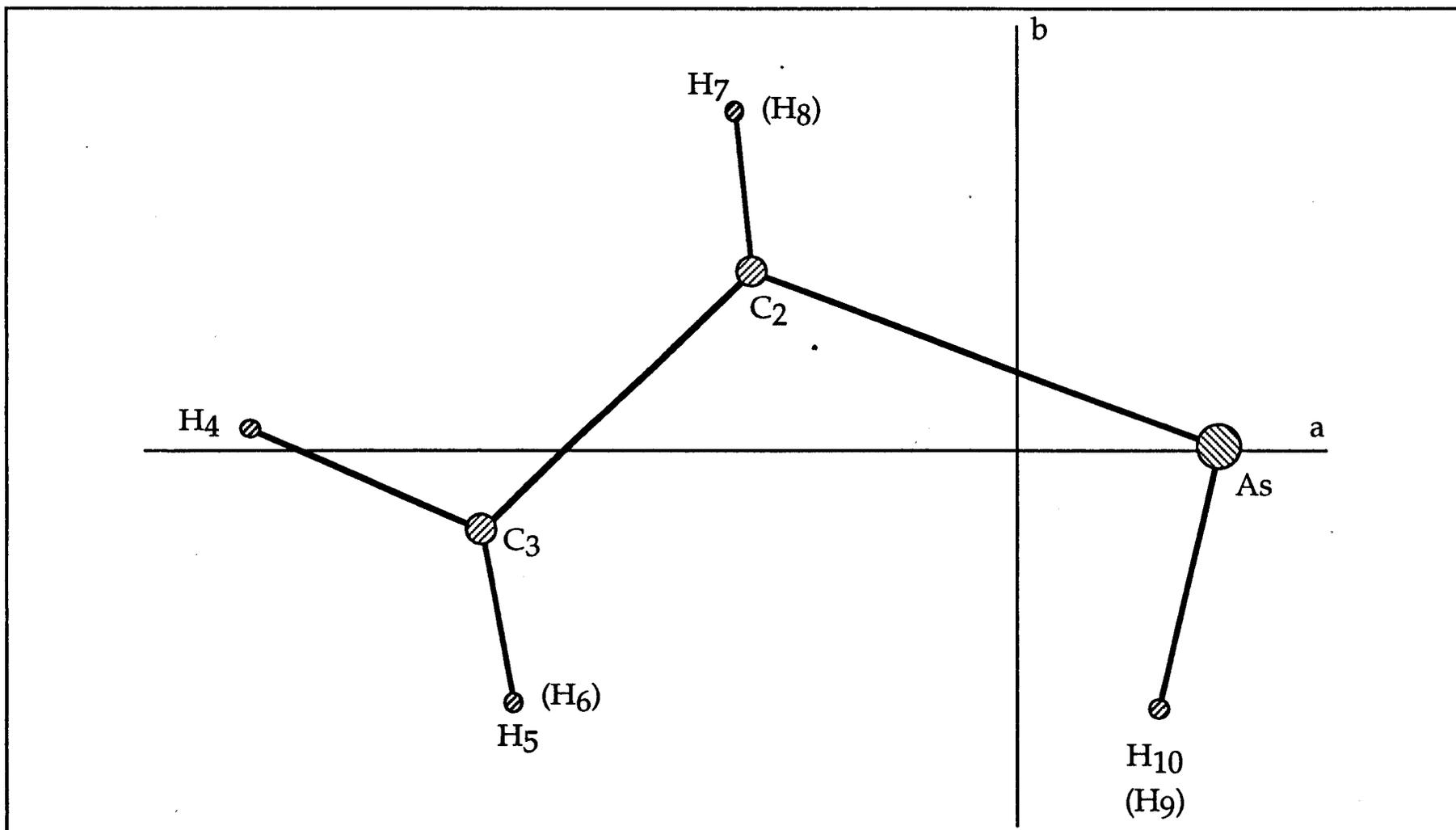
Les longueurs de liaison sont exprimées en Å et les angles en degrés.

Facteurs de conversion : 1 Hartree = 2625,501047 kJ.mol<sup>-1</sup> ; 1 uma.Å<sup>2</sup> = 505379,1 MHz.

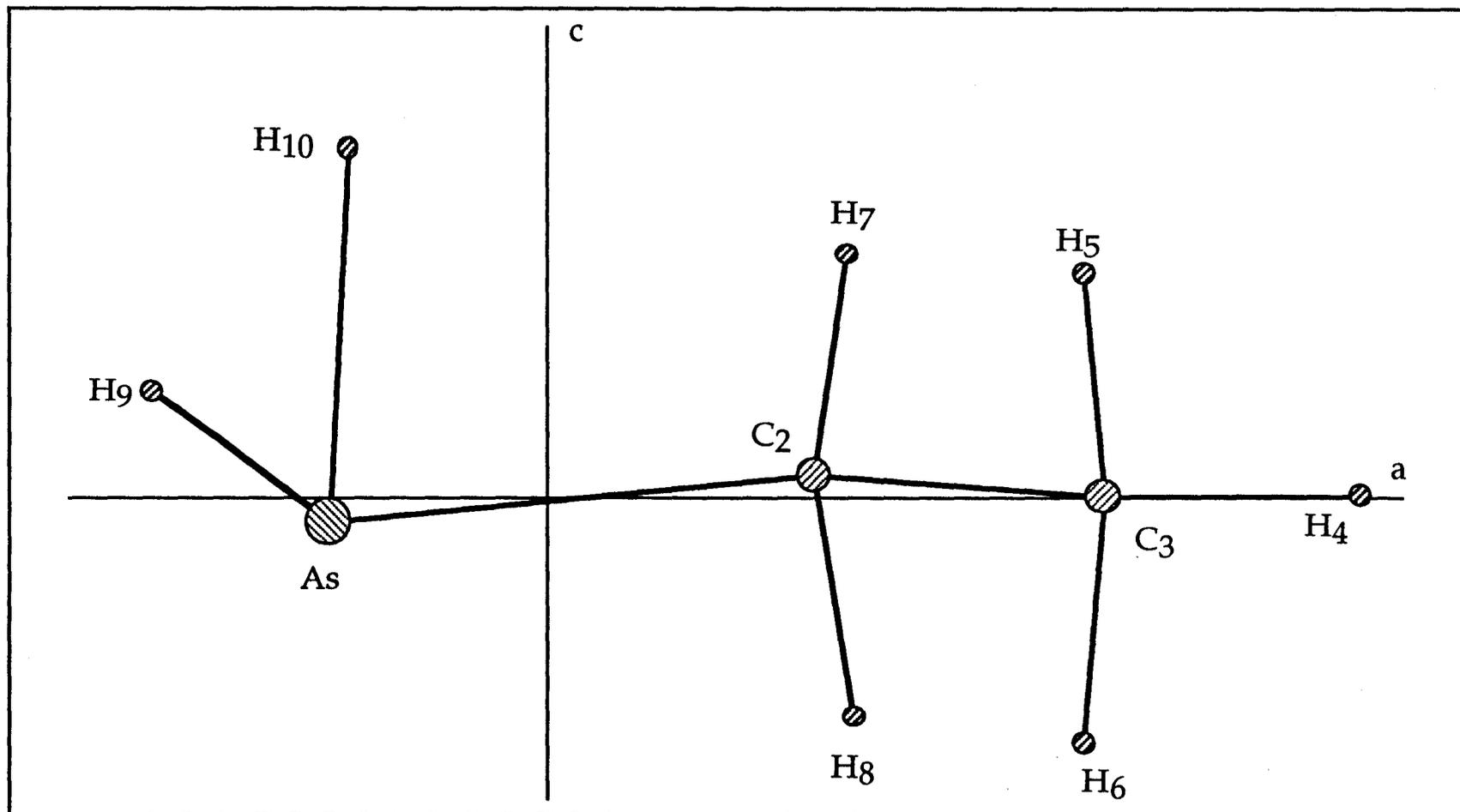
Tableau 1. Calculs Ab Initio sur l'Éthylarsine avec la Base de Wadt et coll. [85WAD] pour l'Arsenic et la base 6-31G\*\* pour les autres atomes, niveau MP2.

#### IV. Identification du spectre.

Les premiers indices de présence de l'éthylarsine nous ont été donnés par le spectre de rotation basse résolution enregistré dans la bande R (26-40 GHz),



**Figure 1a.** Représentation du conformère trans de l'éthylarsine, dans le plan défini par les axes principaux a et b. La numérotation des atomes correspond à celle du Tableau 1. Les atomes d'hydrogène placés entre parenthèses sont au-dessous du plan.



**Figure 1b.** Représentation du conformère gauche de l'éthylarsine, dans le plan défini par les axes principaux  $a$  et  $c$ . La numérotation des atomes correspond à celle du Tableau 1.

avec un échantillon de vinylarsine contenant l'éthylarsine. Après élimination des groupes de raies appartenant à la vinylarsine, il est resté deux groupes de raies, chaque groupe étant lui-même composé de deux massifs distincts. La séparation entre les groupes est d'environ 7500 MHz, ce qui correspond en toute première approximation à B+C si nous supposons qu'elles appartiennent au type  ${}^aR_{0,1}$ . A 28 GHz et 35 GHz, ce seraient donc des transitions " $J = 4 \leftarrow 3$ " et " $J = 5 \leftarrow 4$ ", les deux massifs de raies pouvant faire penser à deux conformères d'une même molécule.

Chaque région où sont apparues des raies a ensuite été enregistrée en moyenne résolution, et on a substitué à la modulation Stark habituelle une radiofréquence dont la fréquence a été choisie par approches successives pour accroître l'intensité des transitions de  $K_a = 2$  (que l'on pensait facilement identifiables : structure hyperfine quadrupolaire entièrement résolue et raies relativement isolées). Après avoir sélectionné la radiofréquence de 9,5 MHz, les raies correspondant à ces transitions sont alors apparues clairement, formées de quatre composantes quadrupolaires, dont les intensités relatives nous ont été précieuses pour identifier chaque composante à l'aide des nombres quantiques F. Après une mesure précise des fréquences de ces transitions, nous avons recherché les raies  $K_a = 0$  et  $K_a = 1$  identifiées grâce à leur effet Stark. Ces premières données ont été utilisées pour prévoir les fréquences d'autres transitions  ${}^aR_{0,1}$  de J plus élevé qui, à leur tour, ont été mesurées. Ce travail a été mené en parallèle pour les deux conformères.

A l'issue de cette série de mesures, nous disposions d'un jeu de constantes de rotation dont la différence essentielle avec celles de la vinylarsine est la constante A. Elle est ici de 23000 MHz environ, alors qu'elle est de 36000 MHz pour la vinylarsine. Il ne pouvait donc pas s'agir de transitions provenant de la vinylarsine. En comparant cette valeur à celle de l'éthylphosphine (25000 MHz [88 GRO]) et à celle des calculs ab initio, nous en avons déduit que la molécule inconnue était probablement l'éthylarsine. Par la suite, le spectre a été obtenu avec une préparation spécifique (voir chapitre 3), ce qui a finalement confirmé notre hypothèse.

Les constantes de rotation sont du même ordre de grandeur pour les deux identifications, qui peuvent donc correspondre à deux conformères de l'éthylarsine. Deux formes ont d'ailleurs été trouvées pour l'éthylamine et l'éthylphosphine et si l'on extrapole à l'éthylarsine, on devrait avoir une forme trans et une forme gauche. La différence d'énergie ab initio entre les deux formes

vient à l'appui de notre interprétation. Nous allons maintenant traiter ces deux cas séparément.

## V. Caractérisation de la forme trans de l'éthylarsine.

La forme trans de l'éthylarsine est la forme qui présente un plan de symétrie : celui passant par les deux atomes de carbone et l'atome d'arsenic (Figure 1a).

Ces considérations de symétrie font que l'une des composantes du moment dipolaire selon un des axes principaux est nulle. Il s'agit de la composante  $\mu_c$ . De plus les calculs ab initio indiquent que la composante  $\mu_b$  est sinon nulle, du moins proche de 0.

Pour ce conformère, on s'attend donc à un spectre de *type a* uniquement. Comme précisé dans la section précédente, nous l'avons effectivement trouvé. Quand les constantes de rotation et de distorsion centrifuge, ainsi que celles du couplage quadrupolaire, sont devenues suffisamment précises, nous avons pu prévoir avec certitude la position des raies de *type b* et *c*. La recherche de ces raies s'est révélée infructueuse, même dans des conditions de détection extrêmes : tension Stark d'environ 1300 V, très grand nombre d'accumulations, grande sensibilité de la détection synchrone.

Bien que l'on n'ait pas mesuré le moment dipolaire (le couplage quadrupolaire rend la mesure difficile pour l'éthylarsine), on peut malgré tout conclure que les composantes selon les axes *b* et *c* sont voisines de 0, ce à quoi nous nous attendions. On peut signaler que le moment dipolaire de l'éthylphosphine a été mesuré [76DUR], aboutissant aux mêmes conclusions.

Dans un premier temps, les raies, ou plus exactement les fréquences obtenues après moyenne pondérée de celles des composantes de la structure quadrupolaire (c'est-à-dire en considérant l'intensité relative des raies) ont été ajustées en utilisant un programme par moindres carrés dans la représentation  $I^r$ , réduction A de l'Hamiltonien de Watson [77WAT]. Les constantes déterminées figurent dans le Tableau 2.

Nous avons également tenté d'ajuster les composantes quadrupolaires. En ne considérant que les éléments diagonaux du tenseur quadrupolaire, nous nous sommes aperçus que cela n'était pas suffisant. Ce sont notamment les tran-

sitions mesurées avec un spectromètre à transformée de Fourier qui posaient problème. Nous avons donc utilisé un programme de calculs mis au point par Pickett [91PIC], qui permet de prendre en compte les éléments non diagonaux. L'élément  $\chi_{ab}$  a pu alors être déterminé. Les constantes figurent dans le Tableau 3, qui se trouve à la fin de la section consacrée à la forme gauche. La liste des raies est placée en annexe.

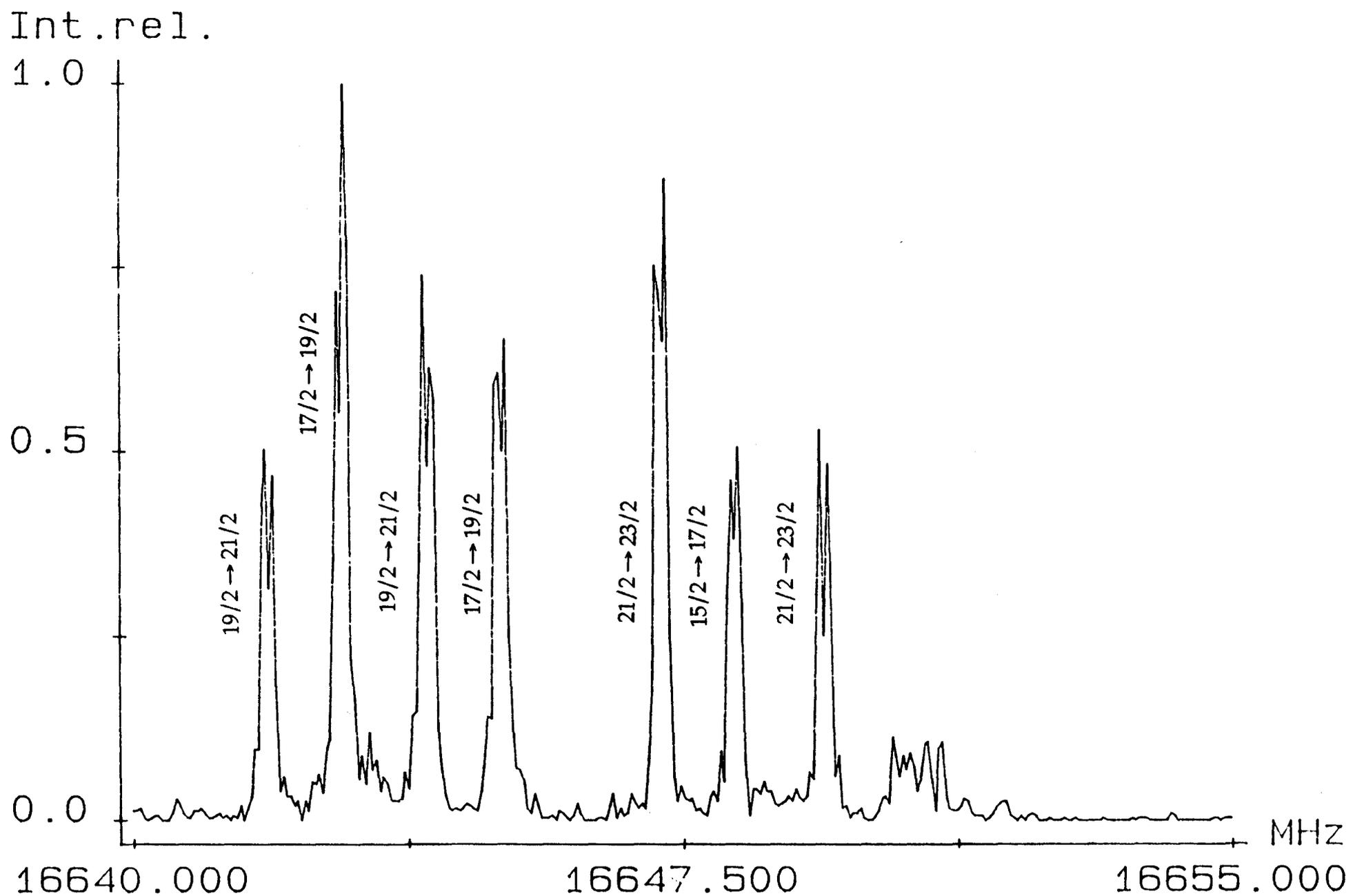
A	MHz	24410,16	(34)	1,00								
B	MHz	3537,6052	(18)	0,31	1,00							
C	MHz	3313,1621	(17)	-0,40	-0,81	1,00						
$\Delta_J$	kHz	1,56520	(62)	-0,43	0,39	-0,05	1,00					
$\Delta_{JK}$	kHz	-10,828	(34)	-0,28	-0,04	0,13	-0,17	1,00				
$\delta_J$	kHz	0,16730	(52)	0,27	0,92	-0,91	0,32	-0,20	1,00			
$\delta_K$	kHz	1,63	(18)	-0,64	0,23	-0,14	0,81	0,06	0,24	1,00		
$\Phi_{KJ}$	Hz	-1,32	(43)	-0,29	-0,01	0,10	-0,08	0,96	-0,15	0,14	1,00	

Tableau 2. Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de la forme trans de l'éthylarsine.

## VI. Caractérisation de la forme gauche de l'éthylarsine.

La forme gauche de l'éthylarsine (Figure 1b) a un spectre de rotation plus intéressant que celui de la forme trans. Selon les calculs *ab initio*, il y a une composante du moment dipolaire selon chacun des axes principaux, d'où trois types de spectre possibles. De plus, de nombreuses interactions qui vont être détaillées plus loin perturbent le spectre.

Le spectre de *type a* a permis de commencer l'identification (voir section IV). Pour certaines transitions, nous avons constaté qu'au lieu de 2 composantes quadrupolaires attendues, il y avait 4 raies de même intensité. Ainsi l'avons-nous observé pour les transitions  $9_{3,6} \leftarrow 8_{3,5}$  et  $9_{3,7} \leftarrow 8_{3,6}$ . La structure hyperfine quadrupolaire attendue était incompatible avec l'observation si l'on supposait que ces 4 composantes étaient dues uniquement au quadrupole. De plus, la fréquence moyenne ne pouvait pas être ajustée avec l'ensemble des nombreuses autres transitions.



**Figure 2.** Transition  $10\ 19 \leftarrow 9\ 28$  de la forme gauche de l'éthylarsine, observée avec un spectromètre à transformée de Fourier, en cellule guide d'ondes (0,1 Pa,  $-40^{\circ}\text{C}$ ). La fréquence de polarisation ne permet pas d'obtenir la totalité des composantes. On devine celle qui manque à droite du dernier doublet visible.

Durig avait observé un tel phénomène pour le spectre de rotation de l'éthylphosphine [88GRO]. L'interprétation est la suivante. La forme gauche existe sous deux formes non équivalentes, qui n'ont pas tout à fait la même énergie. La différence, très faible (quelques MHz), lorsqu'elle correspond à la séparation entre deux niveaux d'énergie de rotation, entraîne une interaction entre ceux-ci, de type Coriolis. Une telle différence d'énergie ne se trouve qu'entre deux niveaux d'énergie de rotation de même  $K_a$  pour un même  $J$ .

### 6.1. Spectre de *type b*.

Nous avons également cherché des raies de *type b* et *c*. Les transitions de *type b* ont été facilement trouvées grâce aux constantes obtenues après ajustement des raies de *type a* (hormis les raies perturbées). En sus de la structure hyperfine quadrupolaire, il a été observé un dédoublement de toutes les raies, que nous avons attribué à la rotation interne du groupe  $-AsH_2$ .

### 6.2. Rotation interne du groupement méthyle.

Durig avait déjà remarqué, pour l'éthylphosphine, un élargissement de certaines raies qu'il avait attribué à la rotation interne du groupement méthyle [88GRO]. Toutefois, il n'avait pu véritablement obtenir un doublet résolu.

C'est grâce à la très bonne résolution du spectromètre à transformée de Fourier que nous avons pu observer, pour l'éthylarsine cette fois, un dédoublement des raies de la transition  $10_{1,9} \leftarrow 9_{2,8}$  (déjà sous forme de multiplets à cause du couplage quadrupolaire et de la perturbation décrite précédemment). Le spectre observé est reproduit Figure 2.

Il n'a été possible d'observer plusieurs dédoublements. L'effet de la rotation interne augmente avec  $J$  : les autres transitions, de  $J$  plus faibles, ne montraient pas de doublet.

Il n'a pas été tenu compte de ce dédoublement dans l'ajustement des raies. C'est la moyenne arithmétique de chaque doublet que nous avons utilisée.

### 6.3. Ajustement des raies.

En utilisant un programme d'ajustement adéquat, on devrait pouvoir ajuster l'ensemble des transitions, y compris le dédoublement des transitions de *type b*, ainsi que celui de certaines transitions de *type a*. Nous avons employé à cet effet le programme CALPGM de Pickett, qui permet d'ajuster l'ensemble des raies.

La distinction entre les raies d'une ou l'autre forme se fait en les indexant "Etat 0" ou "Etat 1". Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge (mis à part  $\Phi_{KJ}$ ) ont été déterminées séparément pour chaque état, de même que les éléments du tenseur quadrupolaire.

		FORME GAUCHE		FORME TRANS
		Etat 0	Etat 1	
A	MHz	23759,2815(79)	23758,4083(77)	24407,85(55)
B	MHz	3650,62614(68)	3650,62297(66)	3537,6018(16)
C	MHz	3390,42844(75)	3390,42835(74)	3313,1719(15)
$\Delta_J$	kHz	2,03325(87)	2,03289(87)	1,5717(10)
$\Delta_{JK}$	kHz	-13,6637(103)	-13,6712(103)	-10,712(11)
$\Delta_K$	kHz	0,1410(14)	0,1221(14)	-
$\delta_J$	kHz	0,23930(31)	0,23935(31)	0,16634(55)
$\delta_K$	kHz	1,06(25)	1,26(25)	-
$\Phi_{KJ}^a$	Hz	-0,726(43)	-0,726(43)	-
$1,5\chi_{aa}$	MHz	94,882(23)	94,840(23)	126,719(25)
$0,25(\chi_{bb}-\chi_{cc})$	MHz	14,7490(95)	14,8237(95)	134,7(1,3)
$\chi_{ab}$	MHz	36,92(95)	39,80(85)	21,96(39)
E(1)-E(0)	MHz		4,12(19)	
iGa(0,1)	MHz		1,424(16)	
$\langle 0   \chi_{bc}   1 \rangle$	MHz		114,65(19)	
$\langle 0   \chi_{ab}   1 \rangle$	MHz		69,59(92)	

<sup>a</sup>Commun aux ajustements des 2 états.

Tableau 3. Constantes des formes Gauche et Trans de l'éthylarsine.

La différence d'énergie entre les deux états et la constante de couplage Ga servent à connecter les deux états. Le Hamiltonien utilisé est de la forme suivante :

$$H = \begin{pmatrix} H_{0^+} & H_{\text{int}} \\ H_{\text{int}} & \Delta E + H_{0^-} \end{pmatrix}$$

où  $H_{\text{int}}$  est le Hamiltonien du couplage de Coriolis de type a :  $H_{\text{int}} = -iG_a P_a$ ,  $\Delta E$  représente la différence d'énergie entre les deux formes équivalentes,  $H_{0^+}$  et  $H_{0^-}$  sont les Hamiltoniens du rotateur non perturbé incluant les termes de distorsion centrifuge.

Les éléments quadrupolaires  $\langle 0 | \chi_{ab} | 1 \rangle$  et  $\langle 0 | \chi_{bc} | 1 \rangle$  ont pu être déterminés grâce aux mesures avec le spectromètre à transformée de Fourier. Ce sont essentiellement les transitions  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ,  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,1}$  et  $12_{1,11} \leftarrow 12_{0,12}$  qui ont contribué à leur détermination.

Le Tableau récapitulatif (Tableau 3) contient toutes les constantes obtenues avec le programme de Pickett [91PIC], telles qu'elles sont déterminées par celui-ci.

Nous avons donc obtenu la différence d'énergie entre les deux états de torsion. Elle est légèrement inférieure à celle de l'éthylphosphine [88GRO].

## Spectre de rotation de l'éthynylarsine

### I. Introduction

L'éthynylarsine  $\text{H-C}\equiv\text{C-AsH}_2$  est le précurseur de l'éthylidynearsine  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ , présentée précédemment. Par conséquent, nous disposons de cette molécule sans préparation supplémentaire. Compte tenu du fait que l'éthynylphosphine  $\text{H-C}\equiv\text{C-PH}_2$  avait déjà fait l'objet d'une étude par spectroscopie de rotation [87COH], il nous a paru intéressant de commencer l'analyse du spectre de rotation de l'éthynylarsine. En effet, on peut supposer que  $\text{C}\equiv\text{C-As}$  n'est pas linéaire, puisque  $\text{C}\equiv\text{C-P}$  ne semble pas l'être [87COH]. Mais encore faut-il le vérifier, et si possible déterminer l'angle  $\angle\text{CCAs}$ .

Or, les multiples possibilités de substitution isotopique dans l'éthynylarsine mises au point pour obtenir les espèces isotopiques de l'éthylidynearsine  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$  pourront être utilisées pour préciser la structure de l'éthynylarsine.

Enfin, le spectre infrarouge haute résolution de l'éthynylarsine a été enregistré. Son analyse devrait prochainement être effectuée à Wuppertal, aussi nos constantes seront-elles utiles pour l'interpréter.

### II. Calculs ab initio.

La base LANL1DZ a été utilisée pour le calcul ab initio sur l'éthynylarsine. L'angle  $\angle\text{CCAs}$  n'a pas été fixé à  $180^\circ$ , afin de vérifier la non-linéarité de ce motif. Par contre, la symétrie  $C_s$  a été imposée. La corrélation électronique a été prise en compte au niveau MP2. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

Selon le calcul, le motif  $\text{C}\equiv\text{C-As}$  n'est pas linéaire, environ  $3^\circ$  le séparent des  $180^\circ$  requis pour la linéarité.

Au vu des constantes de rotation, on en déduit que nous sommes en présence d'une toupie quasi-symétrique de type allongé (*prolate*), le paramètre d'asymétrie de Ray  $\kappa$  valant  $-0,9998$ . L'axe principal  $a$  est quasiment confondu avec l'axe passant par les trois atomes lourds. Le moment dipolaire a une seule composante selon l'axe  $c$ , les deux autres étant nulles. On ne devrait donc pouvoir observer qu'un spectre de *type c*, cette remarque étant suspendue à la fiabilité du calcul.

Structure	Valeurs	Paramètres	Valeurs
$r(\text{C-H}) / \text{Å}$	1,0546	A / MHz	112836
$r(\text{C-C}) / \text{Å}$	1,2059	B / MHz	3625
$r(\text{C-As}) / \text{Å}$	1,9094	C / MHz	3612
$r(\text{As-H}) / \text{Å}$	1,5114	$\Delta / \text{uma.Å}^2$	-3,98
$\angle \text{HAsC} / ^\circ$	96,58	$\mu_a / \text{D}$	0,01
$\angle \text{AsCC} / ^\circ$	176,87	$\mu_b / \text{D}$	0,00
$\angle \text{HAsCC} / ^\circ$	132,16	$\mu_c / \text{D}$	0,61

Facteur de conversion :  $1 \text{ uma.Å}^2 = 505379,1 \text{ MHz}$ .

Tableau 1. Calculs ab initio sur l'éthynylarsine (base LANL1DZ, MP2).

### III. Détails expérimentaux.

La synthèse de l'éthynylarsine est décrite au chapitre 3. L'impureté principale présente dans l'échantillon est l'arsine  $\text{AsH}_3$ . Elle provient de la dégradation de l'éthynylarsine, mais aussi principalement du trichlorure d'arsenic utilisé pour la synthèse. L'arsine est très gênante pour l'enregistrement du spectre infrarouge, puisque toutes les bandes provenant du groupe  $-\text{AsH}_2$  sont polluées par celles de l'arsine.

$\text{AsH}_3$  peut être totalement éliminée par distillation cryogénique de l'échantillon. En le faisant transiter sous vide plusieurs fois, à travers un piège refroidi à  $-115^\circ\text{C}$ , l'éthynylarsine est retenue alors que  $\text{AsH}_3$  est progressivement éliminé.

L'acquisition du spectre infrarouge nécessite plusieurs heures, et on ne peut malheureusement éviter la formation de  $\text{AsH}_3$  dans la cellule de mesure, pourtant refroidie à  $-30^\circ\text{C}$ .

En ce qui concerne la spectroscopie de rotation, le spectromètre millimétrique à détection superhétérodyne a été utilisé. Les mesures ont été faites à la température ambiante. L'arsine n'a pas de raie dans la gamme étudiée, elle ne complique donc pas le spectre de rotation.

#### IV. Identification du spectre.

L'éthynylarsine a un paramètre d'asymétrie  $\kappa$  très voisin de -1. Le spectre de *type a* s'apparente donc à un spectre de toupie symétrique, mis à part le doublet K des transitions  $K_a = 1$  et  $K_a = 2$ .

Les prévisions étant très peu précises, l'enregistrement d'une gamme de plusieurs GHz a été nécessaire avant de trouver les premières raies. Il est apparu dans la région de 227 GHz une série de raies ( $J = 31 \leftarrow 30$ ). Dans le but de s'assurer que ces raies provenaient bien de l'éthynylarsine, le groupe de raies suivant celui que nous avons trouvé ( $J = 32 \leftarrow 31$ ), situé à environ 7237<sup>1</sup> MHz, a été recherché. Nous l'avons effectivement trouvé.

La technique d'identification a consisté à repérer le spectre d'une toupie symétrique, à partir de  $K_a = 3$ . La mesure des transitions  $J = 21 \leftarrow 20$  et  $J = 42 \leftarrow 41$  a complété l'étude. Les mesures figurent dans le Tableau 2.

J	$K_a$	$K_c \leftarrow$	J	$K_a$	$K_c$	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	J	$K_a$	$K_c \leftarrow$	J	$K_a$	$K_c$	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>
21	0	21	20	0	20	153811,860	0,014	32	0	32	31	0	31	234317,827	-0,084
21	1	21	20	1	20	153742,756	-0,018	32	1	31	31	1	30	234421,066	0,026
21	1	20	20	1	19	153879,068	-0,007	32	1	32	31	1	31	234213,321	-0,024
21	2	20	20	2	19	153807,195	0,011	32	2	30	31	2	29	234313,093	-0,079
21	2	19	20	2	18	153807,571	-0,066	32	2	31	31	2	30	234311,573	0,004
21	3	18	20	3	17	153801,060	0,027	32	3	29	31	3	28	234302,464	0,001
31	0	31	30	0	30	227001,938	-0,033	32	4	28	31	4	27	234289,088	0,077
31	1	31	30	1	30	226900,639	0,038	32	5	27	31	5	26	234271,889	0,013
31	1	30	30	1	29	227101,785	-0,021	32	6	26	31	6	25	234251,061	-0,021
31	2	30	30	2	29	226995,814	0,066	32	7	25	31	7	24	234226,717	0,026
31	3	28	30	3	27	226986,932	0,033	32	8	24	31	8	23	234198,716	-0,069
31	4	27	30	4	26	226973,887	0,015	32	9	23	31	9	22	234167,469	0,007
31	5	26	30	5	25	226957,228	-0,047	42	0	42	41	0	41	307438,902	0,008
31	6	25	30	6	24	226937,127	-0,005	42	2	40	41	2	39	307435,462	-0,004

<sup>a</sup> Calculé avec les paramètres du Tableau 3.

Tableau 2. Transitions de l'éthynylarsine (MHz).

<sup>1</sup>(B+C) du calcul ab initio.

L'éthynylarsine étant quasi-symétrique, il est très difficile de déterminer les termes de distorsion centrifuge non diagonaux et  $\Delta_K$ , de même que la constante de rotation A. C'est notamment cela qui nous a empêché de prévoir avec suffisamment de certitude la position des transitions de *type c*, qui sont très peu nombreuses dans la gamme millimétrique dont nous disposons. Les constantes moléculaires obtenues sont rassemblées dans le Tableau 3.

Paramètres				Matrice de corrélation						
A	MHz	111244	(644)	1,000						
B	MHz	3666,16536	(55)	-0,067	1,000					
C	MHz	3659,67482	(55)	-0,132	-0,183	1,000				
$\Delta_J$	kHz	0,81919	(14)	-0,031	0,581	0,581	1,000			
$\Delta_{JK}$	kHz	30,031	(14)	-0,273	0,254	0,253	0,139	1,000		
$\Phi_{KJ}$	Hz	8,60	(20)	-0,229	0,200	0,200	0,112	0,941	1,000	

Les erreurs données entre parenthèses sont exprimées dans l'unité des derniers chiffres et correspondent à un écart-type.

**Tableau 3.** Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'éthynylarsine. Les constantes qui ne figurent pas dans ce Tableau ont toutes été fixées à 0.

Nous avons donc trouvé le spectre de *type a* de l'éthynylarsine et les raies observées étaient intenses. Ceci indique que le moment dipolaire selon l'axe principal n'est pas nul ainsi que le prévoyait le calcul *ab initio*.

La prochaine étape dans notre étude de cette molécule est l'analyse du spectre infrarouge, qui devrait préciser la constante A, et la constante de distorsion centrifuge  $\Delta_K$ . Ceci permettra ensuite de mesurer les transitions de *type c* en spectroscopie de rotation. Après quoi l'identification des spectres des espèces isotopiques sera plus aisée, et autorisera le calcul d'une structure.

*Chapitre 7 :*

*Spectre de rotation et structure des  
monohalogénophosphines*



L'étude en spectroscopie de rotation des monohalogénophosphines  $\text{PH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) fait suite, sauf pour  $\text{PH}_2\text{Br}$ , à leur étude en infrarouge [94BEC, 95BEC, 95PAP1]. Les constantes spectroscopiques obtenues avec cette méthode se devaient en effet d'être précisées, puisque l'on souhaite entre autres établir la structure de chacune de ces phosphines. Ensuite, il sera intéressant d'étudier l'influence de l'halogène, sur la liaison P-H par exemple.

La recherche des transitions des monohalogénophosphines n'a pas été une chose simple. Comme déjà signalé dans le troisième chapitre, les phosphines sont très instables, et des raies extrêmement intenses et nombreuses, dues à des impuretés ayant complètement imprégné la cellule, masquaient le spectre après quelques heures de manipulation. Au départ, c'est la disparition rapide d'une raie, signe de la dégradation de la monohalogénophosphine, qui nous a semblé un bon critère pour la considérer comme appartenant à la phosphine.

Il était cependant indispensable de disposer de prévisions fiables. Pour cette raison, les résultats de l'analyse des spectres infrarouges nous ont été précieux. Si cette analyse a été très délicate compte-tenu des nombreuses impuretés [95PAP1], la technique d'acquisition de l'ensemble du spectre a l'avantage d'être courte. En ce qui concerne la spectroscopie de rotation, l'impossibilité de travailler en flux continu pour  $\text{PH}_2\text{F}$  et  $\text{PH}_2\text{Cl}$  et par conséquent le nombre très élevé de cycles vidange-remplissage de la cellule, ainsi que le rythme du balayage en fréquence, n'auraient pas permis d'analyser le spectre.

Voici donc à présent les résultats que nous avons obtenus. Les préparations chimiques ont déjà été décrites dans le chapitre 3.

## I. La monofluorophosphine $\text{PH}_2\text{F}$ .

Nous présentons ci-après l'analyse du spectre de rotation de  $\text{PH}_2\text{F}$  et  $\text{PD}_2\text{F}$ .

### 1.2. Spectre de l'espèce normale.

Il était intéressant de commencer par cette phosphine pour plusieurs raisons :

- elle avait été très étudiée en infrarouge et nous disposions donc de nombreuses informations sur les constantes spectroscopiques.

- sa stabilité est supérieure à celle des autres phosphines.
- son moment dipolaire est le plus élevé (forte électronégativité de l'atome de fluor), il n'y a pas d'espèces isotopiques<sup>1</sup> et pas d'interaction quadripolaire, d'où des raies attendues très intenses.

Le spectre de *type a* a été prédit à partir des constantes données dans [94BEC], pour les transitions  ${}^aR_{0,1} J = 5 \leftarrow 4$ . Les raies, très proches des fréquences prédites ont alors été facilement trouvées. Les constantes B, C et  $\Delta_{JK}$  ont été légèrement corrigées par rapport aux constantes existantes, ce qui a permis de trouver d'autres transitions. Compte-tenu de l'appareillage en service au moment de notre recherche, il ne nous a été possible que de mesurer les transitions  ${}^aR_{0,1} J = 10 \leftarrow 9$ .

Nous avons pu alors prédire quelques transitions de *type c* avec suffisamment de précision (quelques dizaines de MHz ; l'erreur sur la constante A était de 137 MHz). Nous les avons recherchées et effectivement trouvées. Elles nous sont également apparues intenses. Grâce à ces nouvelles données (une quinzaine de transitions de *type c* au total), toutes les constantes de rotation et de distorsion centrifuge (hormis les constantes sextiques) ont été parfaitement déterminées.

Le spectre de rotation de l'état excité  $v_4 = 1$  (élongation de la liaison P-Cl) a également été analysé.

Les constantes spectroscopiques finales ont été obtenues par ajustement combiné des transitions de rovibration et de rotation pure pour l'état fondamental et l'état  $v_4 = 1$ . Elles sont données dans un Tableau récapitulatif (Tableau 6) dans la section III.

## 1.2. Spectre de l'espèce deutérée.

Pour calculer la structure, l'étude de la phosphine deutérée s'imposait. Nous ne disposions pas de constantes expérimentales préliminaires, mais de calculs *ab initio* sur  $\text{PH}_2\text{F}$  et  $\text{PD}_2\text{F}$  utilisant le même niveau de théorie<sup>2</sup>. Une correction a été établie pour que les constantes *ab initio* de  $\text{PH}_2\text{F}$  reproduisent les constantes expérimentales. On a simplement calculé l'écart calculs-expérience en %. Cette correction a été reportée sur les constantes de  $\text{PD}_2\text{F}$  (éq. 1).

---

<sup>1</sup>Ni le fluor ni le phosphore n'ont d'isotope.

<sup>2</sup>Pour la description précise de la base, se reporter à [94BEC].

$$B_g(\text{PD}_2\text{F})_{\text{cor}} = B_g(\text{PD}_2\text{F})_{\text{calc}}[1 + \alpha] \quad (\text{éq. 1})$$

$$\text{avec : } \alpha = \frac{B_g(\text{PH}_2\text{F})_{\text{exp}} - B_g(\text{PH}_2\text{F})_{\text{calc}}}{B_g(\text{PH}_2\text{F})_{\text{calc}}}$$

$g = a, b, c$  ; calc = ab initio ; cor = constante corrigée, destinée à prévoir la fréquence des raies.

Afin de se rendre compte de l'efficacité de cette méthode, on donne dans le Tableau 1 suivant les constantes avant correction, corrigées et expérimentales.

	Constantes brutes	Constantes corrigées	Const. expérimentales <sup>a</sup>
A / MHz	69239,17	67981,99	68109,25
B / MHz	14086,65	13960,07	13949,1764
C / MHz	13601,88	13536,81	13569,8920
$\Delta_J$ / kHz	14,5	17,1	16,9952
$\Delta_{JK}$ / kHz	156	181,3	180,851
$\delta_J$ / kHz	0,44	0,42	0,4410
$\delta_K$ / kHz	143	258,1	223,5

<sup>a</sup>Voir Tableau 3.

**Tableau 1.** Comparaison entre plusieurs jeux de constantes de  $\text{PD}_2\text{F}$ .

Les premières raies recherchées ont été celles correspondant aux transitions  ${}^a\text{R}_{0,1} J = 11 \leftarrow 10$  à 300 GHz. Elles se situaient à environ 250 MHz des fréquences prédites. L'analyse a ensuite été complétée par la mesure des transitions  ${}^a\text{R}_{0,1} J = 13 \leftarrow 12$  et  $J = 14 \leftarrow 13$ . Des raies de *type c* ont été observées, mais pas en nombre suffisant pour être certain de leur identification.

Les raies ont été ajustées à l'aide d'un programme de moindre carrés utilisant l'Hamiltonien de Watson [77WAT] dans la représentation  $I^r$ , réduction A. Elles figurent dans le Tableau 2, et les paramètres déterminés dans le Tableau 3.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>
11	3	9		10	3	8	302639,416	0,004	13	3	10		12	3	9	357663,277	-0,006
11	3	8		10	3	7	302647,524	-0,010	13	5	8		12	5	7	357517,449	0,005
11	4	7		10	4	6	302589,758	0,002	13	6	7		12	6	6	357455,742	-0,003
11	5	6		10	5	5	302542,642	0,060	13	7	6		12	7	5	357388,456	-0,009
11	2	10		10	2	9	302538,671	-0,039	13	8	6		12	8	5	357313,760	-0,002
11	0	11		10	0	10	302191,257	0,001	13	9	5		12	9	4	357230,840	0,039
11	6	5		10	6	4	302492,636	0,001	13	10	4		12	10	3	357139,160	-0,009
11	7	4		10	7	3	302437,036	0,003	14	1	14		13	1	13	382228,215	-0,009
11	8	4		10	8	3	302374,663	-0,003	14	1	13		13	1	12	387488,521	-0,002
11	9	3		10	9	2	302305,028	-0,006	14	0	14		13	0	13	384209,185	0,022
11	10	2		10	10	1	302227,879	-0,015	14	2	13		13	2	12	384922,975	0,005
11	2	9		10	2	8	302966,672	0,005	14	2	12		13	2	11	385793,897	-0,005
11	1	10		10	1	9	304586,135	-0,006	14	3	12		13	3	11	385142,423	0,018
11	1	11		10	1	10	300436,668	0,002	14	3	11		13	3	10	385169,876	-0,011
13	0	13		12	0	12	356896,973	-0,022	14	5	9		13	5	8	384998,861	-0,004
13	1	13		12	1	12	354974,487	-0,002	14	6	8		13	6	7	384930,808	0,006
13	1	12		12	1	11	359866,890	-0,003	14	7	7		13	7	6	384857,398	0,000
13	2	12		12	2	11	357470,681	0,009	14	8	6		13	8	5	384776,265	-0,080
13	2	11		12	2	10	358172,024	0,001	14	12	2		13	12	1	384361,079	-0,018
13	3	11		12	3	10	357644,372	0,006	14	13	1		13	13	0	384233,320	0,016

<sup>a</sup> Calculé avec les paramètres du Tableau 3.

Tableau 2. Transitions de PD<sub>2</sub>F, en MHz.

Paramètres			Matrice de corrélation									
A	MHz	68109,25	(94)	1,00								
B	MHz	13949,1764	(43)	0,13	1,00							
C	MHz	13569,8920	(42)	-0,12	-0,91	1,00						
Δ <sub>J</sub>	kHz	16,9952	(33)	-0,22	0,54	-0,22	1,00					
Δ <sub>JK</sub>	kHz	180,851	(23)	0,26	-0,17	0,40	0,10	1,00				
δ <sub>J</sub>	kHz	0,4410	(49)	0,41	0,80	-0,79	0,05	0,02	1,00			
δ <sub>K</sub>	kHz	223,5	(1,2)	-0,49	0,58	-0,59	0,60	-0,54	0,04	1,00		
Φ <sub>JK</sub>	Hz	1,904	(68)	0,02	0,24	-0,00	0,59	0,66	0,05	0,16	1,00	
Φ <sub>KJ</sub>	Hz	0,991	(84)	0,10	-0,31	0,27	-0,46	0,10	-0,03	-0,49	-0,60	1,00

Les valeurs données entre parenthèses correspondent à un écart-type, dans l'unité des derniers chiffres.

Tableau 3. Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de PD<sub>2</sub>F.

## II. La monochlorophosphine $\text{PH}_2\text{Cl}$ .

### 2.1. Spectre de l'espèce normale.

Cette phosphine se présente sous deux formes isotopiques :  $\text{PH}_2^{35}\text{Cl}$  et  $\text{PH}_2^{37}\text{Cl}$ . Les spectres infrarouge avaient été analysés lorsque nous avons commencé l'étude en spectroscopie de rotation. Nous disposons donc des constantes de rotation et des constantes quartiques de distorsion centrifuge, bien que pour l'espèce minoritaire,  $\text{PH}_2^{37}\text{Cl}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$  et  $\delta_K$  aient été fixés aux valeurs trouvées pour  $\text{PH}_2^{35}\text{Cl}$ .

La gamme de fréquences dans laquelle nous avons travaillé nous a permis de nous affranchir de l'interaction quadrupolaire, qui ne se manifeste que pour les grandes valeurs de  $K_a$  des transitions  ${}^aR_{0,1}$ . Les prévisions issues du calcul effectué avec les constantes de l'analyse infrarouge se sont révélées excellentes, les raies se situant à quelques MHz des fréquences prédites. Comme pour  $\text{PH}_2\text{F}$ , les paramètres améliorés au fur et à mesure que nous disposons de nouvelles mesures, ont permis l'identification de nouvelles transitions, incluant quelques transitions de *type c*. Seules ces transitions étaient susceptibles d'être utilisées pour déterminer le tenseur quadrupolaire car composées de 4 raies bien séparées. Mais n'étant pas en nombre suffisant, il n'a pas été possible d'obtenir une grande précision sur les constantes de couplage quadrupolaire. Des mesures complémentaires pour de faibles valeurs de  $J$  sont nécessaires et devraient être entreprises dans un laboratoire équipé pour ce type de mesures.

Un travail similaire a été réalisé pour  $\text{PH}_2^{37}\text{Cl}$ , mais très peu de transitions de *type c* ont été trouvées.

Les raies ont été ajustées de la même manière que pour l'espèce fluorée. Les constantes obtenues sont rassemblées dans le Tableau récapitulatif (section III).

### 2.2. Spectre de l'espèce deutérée.

Le spectre de  $\text{PD}_2\text{Cl}$  a également été recherché. Nous avons estimé les constantes spectroscopiques de la manière déjà exposée pour  $\text{PH}_2\text{F}$ , et uniquement pour  $\text{PD}_2^{35}\text{Cl}$ . Les raies ont été identifiées de la façon habituelle, mais aucune transition de *type c* n'a été mesurée.

Les transitions de  $\text{PD}_2^{35}\text{Cl}$  et les constantes de rotation et distorsion centrifuge figurent respectivement dans les Tableaux 4 et 5. Les fréquences ont été ajustées comme pour  $\text{PD}_2\text{F}$ .

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>
28	6	22		27	6	21	352734,177	-0,004	29	7	22		28	7	21	365261,948	0,000
28	7	21		27	7	20	352692,303	-0,005	29	8	21		28	8	20	365212,944	0,003
28	8	20		27	8	19	352645,076	-0,003	29	9	20		28	9	19	365158,099	-0,003
28	9	20		27	9	19	352592,180	-0,007	29	10	19		28	10	18	365097,261	-0,003
28	10	19		27	10	18	352533,513	0,030	30	0	30		29	0	29	377661,169	-0,010
28	11	17		27	11	16	352468,884	-0,007	30	1	29		29	1	28	379047,889	0,007
28	12	17		27	12	16	352398,367	-0,006	30	1	30		29	1	29	376747,482	0,010
29	0	29		28	0	28	365120,013	0,001	30	2	29		29	2	28	377916,362	-0,019
29	1	29		28	1	28	364221,399	0,003	30	2	28		29	2	27	378235,553	-0,004
29	1	28		28	1	27	366446,914	0,007	30	3	28		29	3	27	377990,033	0,015
29	2	28		28	2	27	365350,445	0,013	30	3	27		29	3	26	377998,449	0,021
29	2	27		28	2	26	365639,470	-0,004	30	4	26		29	4	25	377952,094	-0,038
29	3	26		28	3	25	365423,274	-0,001	30	5	25		29	5	24	377914,371	0,016
29	3	27		28	3	26	365416,179	0,005	30	6	24		29	6	23	377873,967	-0,003
29	4	25		28	4	24	365380,212	-0,025	30	7	23		29	7	22	377828,803	0,006
29	5	24		28	5	23	365344,243	0,004	30	8	22		29	8	21	377777,992	-0,010
29	6	23		28	6	22	365305,463	0,000	30	9	21		29	9	20	377721,218	0,008

<sup>a</sup> Calculé avec les paramètres du Tableau 5.

Tableau 4. Transitions de  $\text{PD}_2^{35}\text{Cl}$ , en MHz.

Paramètres			Matrice de corrélation									
A	MHz	67631	(6)	1,00								
B	MHz	6345,8442	(72)	0,87	1,00							
C	MHz	6268,2474	(70)	-0,88	-0,88	1,00						
$\Delta_J$	kHz	4,0954	(10)	0,00	0,31	0,17	1,00					
$\Delta_{JK}$	kHz	54,802	(35)	0,03	0,24	0,15	0,80	1,00				
$\delta_J$	kHz	0,0550	(19)	0,93	0,96	-0,96	0,05	0,05	1,00			
$\delta_K$	kHz	59,99	(52)	-0,16	0,16	-0,15	0,19	0,01	0,02	1,00		
$\Phi_{JK}$	Hz	0,168	(19)	0,02	0,26	0,13	0,81	0,99	0,05	0,11	1,00	
$\Phi_{KJ}$	Hz	0,900	(38)	0,01	0,16	0,10	0,51	0,75	0,04	-0,04	0,69	1,00

Les valeurs données entre parenthèses correspondent à un écart-type, dans l'unité des derniers chiffres.

Tableau 5. Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de  $\text{PD}_2^{35}\text{Cl}$ .

### III. Constantes spectroscopiques de PH<sub>2</sub>F et PH<sub>2</sub>Cl.

Dans le Tableau 6 récapitulatif sont données les constantes spectroscopiques obtenues après un ajustement combiné des transitions de rovibration et de rotation pure. L'Hamiltonien de Watson [77WAT] a été utilisé dans la réduction A, Représentation I<sup>r</sup>.

	PH <sub>2</sub> F v = 0	PH <sub>2</sub> F v <sub>4</sub> = 1	PH <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl	PH <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl
A / MHz	130843,813(36)	130793,00(90)	130494,770(27)	130323,0(1,0)
B / MHz	15126,6850(90)	14991,542(72)	6735,1913(90)	6563,009(12)
C / MHz	14958,495(12)	14822,821(75)	6701,363(12)	6530,841(12)
Δ <sub>J</sub> / kHz	21,6366(63)	21,054(12)	4,9376(12)	4,6891(57)
Δ <sub>JK</sub> / kHz	250,621(81)	296,94(15)	70,409(33)	66,97(21)
Δ <sub>K</sub> / MHz	1,89721(36)	1,87400(27)	1,98939(24)	1,98939 <sup>a</sup>
δ <sub>J</sub> / kHz	0,2530(21)	0,122(12)	0,03130(51)	0,03130 <sup>a</sup>
δ <sub>K</sub> / kHz	391,2(5,4)	165(36)	125,6(4,2)	125,6 <sup>a</sup>
Nb de transitions de rotation pure	35	27	27	24
nb de transitions infrarouge	6129	949	9410	663
J <sub>max</sub> / J <sub>min</sub>	42 / 13	30 / 15	55 / 13	45 / 6

A l'origine, les résultats de l'ajustement était en cm<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> Fixé à la valeur obtenue pour PH<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl.

Tableau 6. Constantes spectroscopiques de PH<sub>2</sub>F et PH<sub>2</sub>Cl.

#### **IV. La monoiodophosphine PH<sub>2</sub>I.**

Quelques remarques permettront ici de comprendre l'utilité de la spectroscopie infrarouge pour la prévision des spectres de rotation. Nous avons pour notre part cherché les transitions de rotation en deux temps : lors de premiers essais avant l'étude du spectre infrarouge, puis après.

L'atome d'iode est la source d'une interaction quadrupolaire gigantesque, dont il fallait absolument s'affranchir pour interpréter le spectre. Cela signifie mesurer des transitions de J élevé, dont l'incertitude sur la fréquence valait plusieurs GHz. On sait bien en effet que les calculs *ab initio* pour des molécules avec un atome lourd tel que l'iode sont très peu fiables. Malgré tout, nous avons exploré la gamme de fréquences où auraient dû se trouver les raies. Nous n'avons obtenu aucun ensemble de raies cohérent.

Lors des seconds essais, nous disposions des constantes de l'infrarouge, et les transitions ont été rapidement trouvées.

Nos résultats sont présentés dans la reproduction d'article qui suit.

# Detection of Short-Lived PH<sub>2</sub>I by High-Resolution Infrared and Millimeter-Wave Spectroscopy: The Ground, $\nu_3$ , $\nu_4$ , and $\nu_6$ Excited States

H. BECKERS,\* H. BÜRGER,\*<sup>1</sup> J. DEMAISON,† P. DRÉAN,†  
J.-M. FLAUD,‡ AND M. PAPLEWSKI\*

\*Anorganische Chemie, FB 9, Universität-Gesamthochschule, D 42097 Wuppertal, Germany;

†Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Bâtiment P5, Université de Lille I, F 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France; and ‡Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications<sup>2</sup> CNRS,

Université Pierre et Marie Curie, Bte 76, 4, Place Jussieu, F 75252 Paris Cedex 05, France

By low-resolution IR spectroscopy the  $\nu_2$  and  $\nu_3$  fundamental vibrations of the hitherto unknown PH<sub>2</sub>I molecule were detected when P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> was reacted with HI in the gas phase. At room temperature and a pressure of 1-4 mbar the half-life of PH<sub>2</sub>I was determined to be ca. 30 sec. High-resolution IR spectra (resolution ca.  $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) were recorded in the  $\nu_3$  and  $\nu_6$  regions near 750 and 340  $\text{cm}^{-1}$ . While rotational  $J$ ,  $K$  lines of the near symmetric top molecule were resolved in the  $\nu_3$  band, the  $\nu_4$  band revealed sharp (although unresolved)  $J$  clusters, which were also found for the hot bands  $2\nu_4-\nu_4$  and  $3\nu_4-2\nu_4$ . Millimeter-wave spectra were recorded in the 350 to 460 GHz range, and ground state constants determined by merging  $\Delta K_a = 0$  pure rotational data with ground state combination differences. For  $A$  reduction and  $I'$  representation the following constants were determined:  $A = B_z$  4.35(5),  $B = B_x$  0.104 876(3), and  $C = B_y$  0.104 646(3)  $\text{cm}^{-1}$ . The analysis of the  $\nu_3$  band revealed a  $c$ -type Coriolis resonance of  $\nu_3$ ,  $\nu_0$  752.525 25(7)  $\text{cm}^{-1}$ , with  $\nu_6$ ,  $\nu_0$  742.684(11)  $\text{cm}^{-1}$ , and  $\xi_{3,6}^-$  (-)0.094 2(1). The  $\nu_4$  level,  $\nu_0 = 337.604 14(5) \text{ cm}^{-1}$ , and its overtones  $n\nu_4$ ,  $n = 2$  and 3, are apparently unperturbed. Very good consistency was found with ab initio predicted molecular parameters, of which several were adopted in our fits when experimental data were not available. © 1995 Academic Press, Inc.

## I. INTRODUCTION

The monohalogen derivatives of phosphine of the general formula PH<sub>2</sub>X, X = F, Cl, Br, and I, have until recently resisted their detection and characterization both in the gas and condensed phase. This is surprising in view of the considerable stability of their isovalent relatives, the silyl halides SiH<sub>3</sub>X.

The molecular species PH<sub>2</sub>F was first detected among the products of the reaction of PH<sub>3</sub> with F<sub>2</sub> in an Ar matrix at 16 K (1) by comparing its fundamental vibrational wavenumbers with their ab initio predictions (2) and by its observed H/D shifts. Following this report we have initiated a systematic search for PH<sub>2</sub>X species in the gas phase. This was performed by low- (3) and high-resolution infrared investigations (4, 5) of the gaseous products formed in the reaction of H<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> and D<sub>3</sub>PH<sub>2</sub> (6) with Lewis acids like BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SiF<sub>3</sub>Br, and TiCl<sub>4</sub>. By comparison of the observed with predicted spectra generated from the ab initio harmonic and anharmonic force fields (4), PH<sub>2</sub>F and PH<sub>2</sub>Cl were unambiguously identified and their ground and excited state rovibrational parameters determined (4, 5).

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed.

<sup>2</sup> Laboratoire associé aux Universités Paris-Sud et P. et M. Curie.

At room temperature and a pressure of <2 mbar the half-lives of PH<sub>2</sub>F and PH<sub>2</sub>Cl under collision-controlled conditions were found to be ca. 10 and 1 min, respectively. The most likely decomposition pathway is the formation of HX ( $X = F, Cl$ ), and polymeric (PH)<sub>x</sub>. On the other hand, PH<sub>2</sub>Br could not be identified when H<sub>3</sub>PF<sub>2</sub> was reacted with BBr<sub>3</sub>.

While there is thus not yet any experimental evidence for the existence for PH<sub>2</sub>Br, the iodide PH<sub>2</sub>I has been postulated in an NMR study as one of the scrambling products of PH<sub>3</sub> and PI<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> solution, and an infrared absorption at 750 cm<sup>-1</sup> has been attributed to this species (7). This reaction has also been studied in CFCl<sub>3</sub> solution (8).

Since the separation of PH<sub>2</sub>I from the mass of the scrambling products did not seem to be a promising strategy for the isolation of PH<sub>2</sub>I, we have studied the reaction of P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> with HI in the gas phase using an IR absorption cell as reactor. When P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and HI were admitted to this cell at room temperature in a 1:1 to 1:2 molar ratio at a total pressure not exceeding 4 mbar, we were able to detect by low-resolution (1 cm<sup>-1</sup>) IR spectroscopy, along with PH<sub>3</sub>, a species which decayed with a half-life of ca. 30 sec and which showed IR absorptions at 2306 and 752 cm<sup>-1</sup>. These were in agreement with scaled ab initio predictions, 2339/2345 ( $\nu$  PH) and 761 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  HPI) for the strongest IR absorptions of PH<sub>2</sub>I (4). Moreover, the *PR* separation of the 752 cm<sup>-1</sup> band, 13 cm<sup>-1</sup>, was in good agreement with that expected for a predominantly *A*-type parallel band with a rotational *B* constant between that of H<sub>3</sub>Sil, 0.1073 cm<sup>-1</sup> (9), and ICl, 0.1142 cm<sup>-1</sup> (10). Such a rotational structure had in fact been predicted by the ab initio calculations (4).

Since the lifetime was just sufficient for one high-resolution ( $6 \times 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup>) scan, we have investigated the reaction products in the region of the fundamental vibrations  $\nu_3/\nu_6$  near 750 cm<sup>-1</sup> and  $\nu_4$  near 380 cm<sup>-1</sup> by FTIR spectroscopy. Hereby we were able to identify the PH<sub>2</sub>I molecule unambiguously. In order to improve its ground state constants determined by means of ground state combination differences (GSCD), we have furthermore studied the millimeter-wave spectrum up to 460 GHz.

The present contribution describes the identification of PH<sub>2</sub>I by rotational and rovibrational spectroscopy, the determination of the ground state parameters, and a rovibrational analysis of the P-I stretching vibration  $\nu_4$  and the Coriolis-coupled H-P-I bending modes  $\nu_3/\nu_6$ . Furthermore, the experimental results are compared with their previously reported ab initio predictions obtained from the harmonic and anharmonic force fields (4).

## II. EXPERIMENTAL

Diphosphane P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> was prepared by hydrolysis of Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub> with dioxygenated water (11) and purified by repeated condensation at -126°C employing a standard vacuum line equipped with PTFE valves. HI was synthesized from tetrahydronaphthalene and I<sub>2</sub> (12). Gas mixtures of P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and HI in ratios ranging from 1:1 to 1:2 were prepared by admitting first 1-2 mbar P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and thereafter an aliquot of HI to a glass tube of 120 cm length and 7 cm inner diameter which was placed in the external parallel beam of the Bruker 120 HR interferometer at Wuppertal. The experimental setup is similar to that described previously (13). Immediately after the components had been mixed, the scanner was started, the velocity of which was adjusted so that an optical path difference (OPD) of 150 cm (corresponding to a resolution of ca.  $6 \times 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> for trapezoidal apodization) was achieved. After the interferogram had been collected the cell was pumped and refilled. Details of the experiment are set out in Table I. The wavenumber accuracy is on the order of  $5 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>.

TABLE I  
Experimental Details for Recording the Spectra

No.	①	②
range (cm <sup>-1</sup> )	320-1000	550-850
beam splitter	3.5 μm Mylar	KBr
detector	Cu:Ge	Cu:Ge
resolution (10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> )	6.0	6.2
no. of scans	7	10
S:N ratio	60	80
path length (cm)	120	120
windows	polyethylene	KBr
pressure (mbar) <sup>a</sup>	2+2	1+2
secondary standard	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>b</sup>

<sup>a</sup>P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + HI. <sup>b</sup>Ref (14).

The rotational spectrum was measured with a computer-controlled source-modulated spectrometer using phase-stabilized submillimeter BWOs (Thomson-CSF) as sources and a He-cooled InSb bolometer as detector. A small quantity of HI was first admitted to the cell, then the same pressure of diphosphine was introduced and the pressure was adjusted by pumping. The sample is sufficiently stable to allow measurements for 1 to 2 min. The accuracy of the measurements is limited by the line broadening due to the unresolved (or partially resolved) quadrupole hyperfine structure. For low-*K* lines, the accuracy is better than 50 kHz. For higher-*K* lines (*K* ≥ 9), the hypothetical unsplit frequencies were calculated using the intensity-weighted means of the multiplets (15). In that case, the accuracy may be somewhat worse, nevertheless it was always found to be better than 100 kHz.

### III. VIBRATIONAL SPECTRA

The scaled ab initio calculations predict the wavenumbers of the vibrations  $\nu_1$ – $\nu_6$  of PH<sub>2</sub>I at 2339, 1100, 761, 314, 2345, and 737 cm<sup>-1</sup>. While  $\nu_1$ – $\nu_5$  should be quite strong in the infrared,  $\nu_6$  is predicted to be weak. In order to detect PH<sub>2</sub>I by IR spectroscopy one should choose a spectral range in which the precursors P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and HI, and the by-product PH<sub>3</sub>, do not absorb. The PH stretching band region near 2330 cm<sup>-1</sup> is strongly concealed by absorptions of PH<sub>3</sub> (2323, 2328 cm<sup>-1</sup>) (16) and P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (2312 cm<sup>-1</sup>) (17). Therefore,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , and  $\nu_4$  are much better suited for this purpose.

Figure 1 displays the low-resolution (1 cm<sup>-1</sup>) spectra in the 500–1300 cm<sup>-1</sup> region of P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, and the reaction products. The bottom trace proves that all P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> has been converted in this particular case, that PH<sub>3</sub> has been formed, and that two strong new bands, one at 1030 cm<sup>-1</sup> with perpendicular (*C*-type) structure and a second one at 752 cm<sup>-1</sup> with parallel (*A*-type) band contour, now appear. The observed *C*- and *A*-type contours, respectively, and the relative intensities are in agreement with the predicted dipole moment derivatives for  $\nu_2$  and  $\nu_3$  (4).

The  $\nu_4$  band at 338 cm<sup>-1</sup> is outside the spectral range shown. This vibration is far removed from any band of PH<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and stands out prominently in the high-

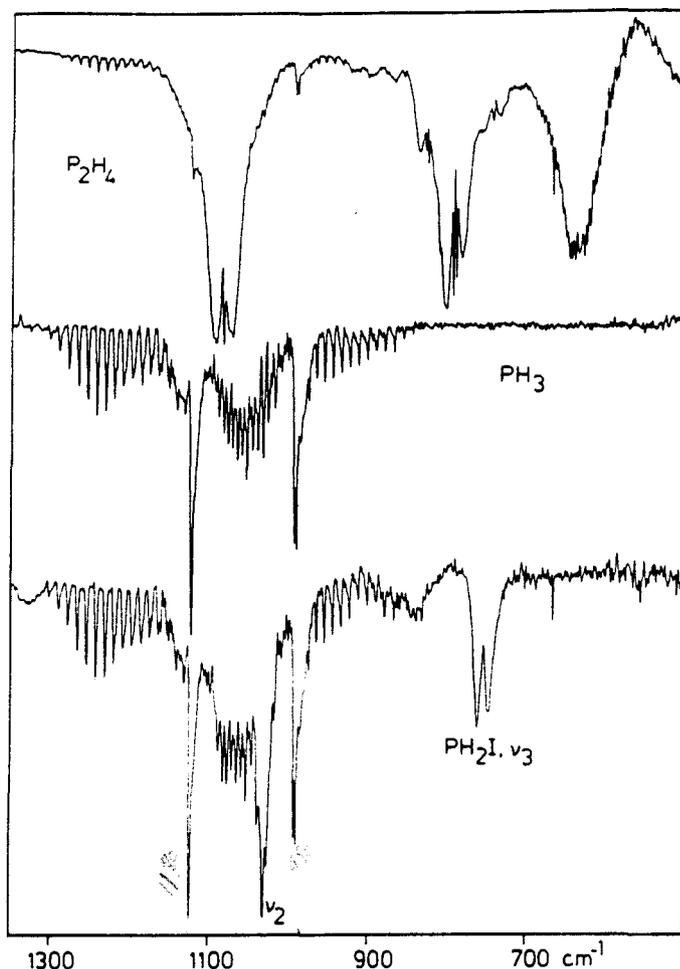


FIG. 1. Low-resolution ( $1\text{ cm}^{-1}$ ) spectra of  $\text{P}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PH}_3$ , and the products of the reaction of  $\text{P}_2\text{H}_4$  with  $\text{HI}$ . Note the absence of any  $\text{P}_2\text{H}_4$  absorption in the lower trace and the appearance of the  $\nu_2$  and  $\nu_3$  bands of  $\text{PH}_2\text{I}$ .

resolution spectrum (Fig. 2). In accord with its P-I stretching character, this band exerts  $A$ -type structure. The cold band is accompanied by hot bands assigned to  $2\nu_4 - \nu_4$  and  $3\nu_4 - 2\nu_4$ , calculated relative intensities 39 and 12%, which are shifted to low wavenumbers by  $-2.36$  and  $-4.73\text{ cm}^{-1}$  in correspondence to  $\chi_{44} = -1.18\text{ cm}^{-1}$ .

We have chosen for the high-resolution study to be reported in the next section for the two parallel bands  $\nu_3$  and  $\nu_4$ .

#### IV. ROTATIONAL ANALYSIS

##### *Rotational Spectrum*

The assignment of the rotational spectrum was easy because we had at our disposal the rotational and centrifugal distortion constants from the analysis of the high-resolution infrared spectrum. The measured lines were found only a few MHz away from the predicted values. Because the  $J$  values of the measured lines are high ( $J \geq 56$ ), the nuclear quadrupole hyperfine structure due to the iodine nucleus was not resolved for low- $K$  lines. For higher  $K$  values ( $K \geq 9$ ), the lines appear as broad doublets or triplets ( $K = 12$ ) instead of the expected sextuplets. This is not sufficient to determine the quadrupole coupling constants, but it allows a rough estimate of  $\chi_{aa}$  as  $\sim 1.76$

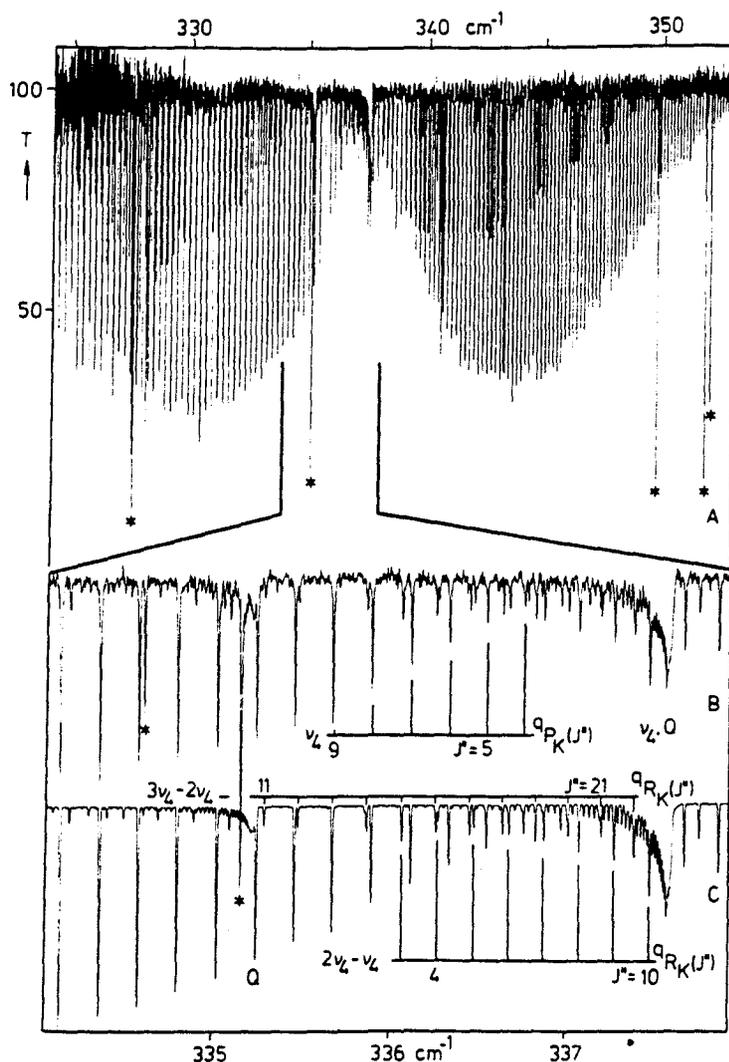


FIG. 2. High-resolution spectrum of  $\text{PH}_2\text{I}$  in the  $\nu_4$  region, resolution  $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ; (A) survey spectrum; (B) experimental spectrum,  $Q$  branch region; (C) simulated spectrum, with parameters of Table V, hot bands  $2\nu_4 - \nu_4$  and  $3\nu_4 - 2\nu_4$  included. Asterisks denote  $\text{H}_2\text{O}$  lines.

GHz and, above all, confirms the assignment of the lines. The unperturbed frequencies of the measured transitions are given in Table II.

### The $\nu_3$ Band

The  $\nu_3$  band is an  $A$ -type parallel band to which the selection rules  $\Delta J = 0$  and  $\pm 1$ ,  $\Delta K_a = 0 (\pm 2)$ , and  $\Delta K_c = \pm 1 (\pm 3)$  with  $K_a + K_c = J$  and  $J + 1$  apply. Starting from the band center near  $752.5 \text{ cm}^{-1}$  with easily discernible though unresolved  ${}^qQ$  branches (Fig. 3), series of  $\Delta J = \pm 1$  lines separated by ca.  $(B + C) = 0.21 \text{ cm}^{-1}$  can be identified and assigned on the basis of attached  ${}^qQ_K$  branches (Fig. 3), asymmetry splittings which were resolved for  $J \geq 6$  for  $K_a = 1$ , and similarities with the corresponding  $\nu_3$  band of  $\text{PH}_2\text{Cl}$  (4). Approximate ground state constants available from the ab initio predictions (Table III), were successively improved when more  ${}^qP$  and  ${}^qR$  transitions were included in the fit. They were determined by means of ground state combination differences (GSCD) formed from pairs of transitions sharing a common upper level. These transitions spanned  $J$  and  $K_a$  values up to 81 and 9, respectively. Altogether,

TABLE II  
Ground State Millimeter-Wave Transitions (MHz) of PH<sub>2</sub>I

upper			lower			$\nu_{\text{obs}}$	$\nu_{\text{obs-calc}}$	weight	upper			lower			$\nu_{\text{obs}}$	$\nu_{\text{obs-calc}}$	weight
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>				J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>			
57	0	57	56	0	56	357 148.040	0.044	1000.0	61	3	58	60	3	57	382 060.677	0.029	1000.0
57	1	56	56	1	55	357 344.440	0.054	1000.0	61	5	58	60	5	55	382 016.700	-0.072	1000.0
57	1	57	56	1	56	356 959.213	0.076	1000.0	61	6	55	60	6	54	381 986.956	-0.119	1000.0
57	2	55	56	2	54	357 153.251	0.015	1000.0	70	0	70	69	0	69	438 050.078	-0.006	1000.0
57	2	56	56	2	55	357 145.085	0.099	1000.0	70	1	69	69	1	68	438 293.474	0.036	1000.0
57	3	54	56	3	53	357 134.816	-0.012	1000.0	70	1	70	69	1	69	437 823.567	-0.003	1000.0
57	4	53	56	4	52	357 116.681	-0.065	1000.0	70	2	68	69	2	67	438 065.738	-0.027	1000.0
57	5	52	56	5	51	357 093.796	-0.141	1000.0	70	2	69	69	2	68	438 050.731	0.091	1000.0
57	6	51	56	6	50	357 065.988	-0.217	1000.0	70	3	67	69	3	66	438 039.593	-0.038	1000.0
57	9	48	56	9	47	356 952.897	-0.176	500.0	70	4	66	69	4	65	438 017.069	-0.030	1000.0
57	10	47	56	10	46	356 905.267	-0.076	500.0	70	5	65	69	5	64	437 988.912	0.041	1000.0
57	11	46	56	11	45	356 852.709	0.111	500.0	70	6	64	69	6	63	437 954.770	-0.052	1000.0
58	0	58	57	0	57	363 381.913	0.065	1000.0	70	7	63	69	7	62	437 914.577	0.027	1000.0
58	1	58	57	1	57	363 190.084	0.094	1000.0	70	8	62	69	8	61	437 868.303	0.044	1000.0
58	1	57	57	1	56	363 581.873	0.062	1000.0	70	9	61	69	9	60	437 815.913	0.142	500.0
59	0	59	58	0	58	369 614.119	0.083	1000.0	71	0	71	70	0	70	444 260.009	-0.060	1000.0
59	1	59	58	1	58	369 419.278	0.082	1000.0	71	1	71	70	1	70	444 030.754	-0.032	1000.0
59	1	58	58	1	57	369 817.653	0.074	1000.0	71	1	70	70	1	69	444 507.093	0.009	1000.0
59	2	57	58	2	56	369 620.586	0.022	1000.0	71	2	69	70	2	68	444 276.709	-0.056	1000.0
59	2	58	58	2	57	369 611.553	0.125	1000.0	71	2	70	70	2	69	444 261.094	0.096	1000.0
59	3	56	58	3	55	369 601.095	0.006	1000.0	71	3	68	70	3	67	444 249.958	0.001	1000.0
59	4	55	58	4	54	369 582.301	-0.033	1000.0	71	4	67	70	4	66	444 227.042	-0.033	1000.0
59	5	54	58	5	53	369 558.616	-0.092	1000.0	71	5	67	70	5	65	444 198.457	-0.059	1000.0
59	6	53	58	6	52	369 529.830	-0.165	1000.0	71	6	65	70	6	64	444 183.833	-0.057	1000.0
59	7	52	58	7	51	369 495.906	-0.226	1000.0	71	7	64	70	7	63	444 123.066	-0.027	1000.0
60	0	60	59	0	59	375 844.578	0.047	1000.0	71	8	63	70	8	62	444 078.134	0.050	1000.0
60	1	60	59	1	59	375 646.833	0.108	1000.0	71	9	62	70	9	61	444 023.023	0.180	500.0
60	1	59	59	1	58	376 051.754	0.094	1000.0	72	0	72	71	0	71	450 467.915	-0.104	1000.0
61	0	61	60	0	60	382 073.357	0.052	1000.0	72	1	72	71	1	71	450 235.915	-0.069	1000.0
61	1	61	60	1	60	381 872.660	0.111	1000.0	72	1	71	71	1	70	450 718.678	-0.022	1000.0
61	1	60	60	1	59	382 284.120	0.094	1000.0	73	0	73	72	0	72	456 673.753	-0.150	1000.0
61	2	59	60	2	58	382 081.297	0.064	1000.0	73	1	73	72	1	72	456 439.021	-0.116	1000.0
61	2	60	60	2	59	382 071.320	0.169	1000.0	73	1	72	72	1	71	456 928.197	-0.062	1000.0

2305 transitions of the  $\nu_3$  band were assigned from which 1052 GSCDs were formed for  $J_{\text{max}} = 80$ . Later, the unit-weighted GSCDs were supplemented by 66 *A*-type millimeter-wave data which were given weights as set out in Table II.

As a theoretical model we have used Watson's *A*-reduced Hamiltonian (18) up to sixth order. This had the conventional form

$$\begin{aligned}
 \langle \nu_i | \mathbf{H} | \nu_i \rangle = & \nu_i + A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 - \Delta_J(\hat{J}^2)^2 - \Delta_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_a^2 \\
 & - \Delta_K\hat{J}_a^4 + \Phi_J(\hat{J}^2)^3 + \Phi_{JK}(\hat{J}^2)^2\hat{J}_a^2 + \Phi_{KJ}\hat{J}^2\hat{J}_a^4 + \Phi_K(\hat{J}_a^2)^3 \\
 & - [\delta_J\hat{J}^2 + \delta_K\hat{J}_a^2 - \phi_J(\hat{J}^2)^2 - \phi_{JK}\hat{J}^2\hat{J}_a^2 - \phi_K(\hat{J}_a^2)^2, \hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2]_+ \quad (1)
 \end{aligned}$$

where  $[X, Y]_+ = XY + YX$ . Sextic coefficients were not determined with significance.

Ground state parameters of PH<sub>2</sub>I are set out in Table III and are compared with their ab initio predictions. Since only *A*-type transitions were measured in the millimeter-wave and IR spectra, the parameters  $\Delta_K$  and  $\delta_K$  cannot be determined, and *A* is only determined with poor significance. We have therefore constrained the two former values to their ab initio predictions (4). The previous investigation of PH<sub>2</sub>F and PH<sub>2</sub>Cl had shown that the experimental  $\Delta_K$  values were about 10% larger than the predicted ones while the experimental  $\delta_K$  values were larger than their ab initio predictions by a factor of 1.6 (PH<sub>2</sub>F) and ca. 2.6 (PH<sub>2</sub>Cl).

The lack of  $\Delta_{K_a} \neq 0$  transitions is responsible for the major deficiency of the ground state constants for PH<sub>2</sub>I. The ambiguity of *A*,  $\Delta_K$ , and  $\delta_K$  is relevant for the treatment of the (weak) *c*-type Coriolis resonance between  $\nu_3$  and  $\nu_6$  whose effects are clearly

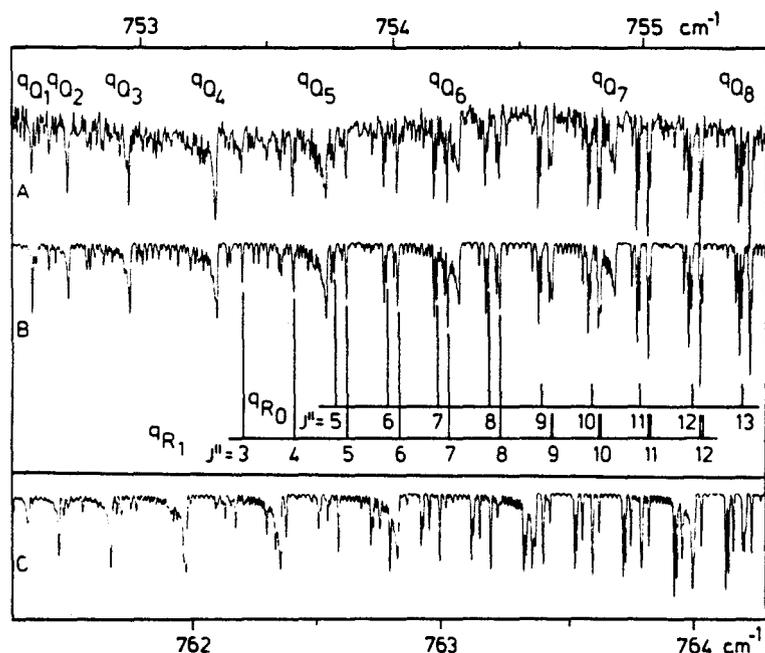


FIG. 3. High-resolution spectrum of  $\text{PH}_2\text{I}$  in the  $\nu_3$  band region, resolution  $6.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ; (A) experimental spectrum, with  ${}^Q Q$  branches assigned; (B) simulated spectrum, with assignments of  ${}^Q R_0$  and  ${}^Q R_1$  lines given; (C) simulated with the parameters of Ref. (4).

evident in the  $K_a = 0$  and 1 series although no  $\nu_6$  transitions were found at all, owing to the weakness of  $\nu_6$  (4). The strength of this resonance may be guessed from the magnitude of  $\xi_{3,6}^c$ , predicted value  $-0.12$  (4).

This resonance had the matrix element

$$\langle \nu_3 | \mathbf{H}_{21} + \mathbf{H}_{23} | \nu_6 \rangle = i \xi_{3,6}^c \hat{J}_c$$

with  $\xi_{3,6}^c = 2C \zeta_{3,6}^c \Omega_{3,6}$  and  $\Omega_{3,6} = 1/2 [(\omega_3/\omega_6)^{1/2} + (\omega_6/\omega_3)^{1/2}]$ .

Iterative programs were employed (19, 20). One of these (20) allowed treatment of a Coriolis resonance between the  $x$  and  $z$  planes in  $I'$  representation.

The effects of the  $c$ -type Coriolis resonance between  $\nu_3$  and  $\nu_6$  are almost restricted to the  $K_a = 0$  and  $K_a = 1$  levels of  $\nu_3$ , which are increasingly shifted to higher and lower energies, respectively, with increasing  $J$ . When the  $J' \geq 11$  transitions of the  $K_a = 0$  and 1 levels were excluded, the data up to  $K_a = 7$  and  $J = 81$  could be fitted without considering any Coriolis resonance effects. The standard deviation was  $0.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , blended lines included which, although assigned a lower weight, deteriorated the fit slightly. The results of this fit are set out in Table IV, model I.

The behavior of the  $K_a = 0$  and 1 lines is such that a Coriolis perturbation by the  $K_a + 1$  levels of a nearby perturber with slightly lower energy is indicated. This can only be  $\nu_6$ , the wavenumber of which was predicted to be  $24 \text{ cm}^{-1}$  smaller than that of  $\nu_3$  (4). The fit of the entire body of data enabled a determination of some of the  $\nu_6$  and interaction parameters in spite of the absence of any  $J$  crossing, as follows from the reduced upper state energy level diagram illustrated in Fig. 4.

The parameters resulting from the Coriolis model II are also set out in Table IV. It can be seen that several of the excited state centrifugal distortion constants of  $\nu_3$  had to be constrained to their ground state values. Furthermore, all centrifugal distortion constants of  $\nu_6$  were similarly constrained while  $\alpha_6^d = -0.036326 \text{ cm}^{-1}$  was

TABLE III  
Ground State Constants of PH<sub>2</sub>I, *A* Reduction, I' Representation  
(*A* = *B<sub>x</sub>*, *B* = *B<sub>y</sub>*, *C* = *B<sub>z</sub>*)

	ab initio <sup>a</sup>	GSCD + mmw	GSCD + mmw
	Ref. (4), cm <sup>-1</sup>	This work, cm <sup>-1</sup>	This work, MHz
<i>A</i>	4.425 2	4.349 8(450)	130.40(140) × 10 <sup>3</sup>
<i>B</i>	0.103 4	0.104 875 791(300)	3.144 097 1(90) × 10 <sup>3</sup>
<i>C</i>	0.103 1	0.104 645 733(300)	3.137 200 0(90) × 10 <sup>3</sup>
$\Delta_J \times 10^6$	0.035 <sup>c</sup>	0.039 521 79(870)	1.184 833(260) × 10 <sup>-3</sup>
$\Delta_{JK} \times 10^6$	0.617 <sup>c</sup>	0.734 361(620)	22.015 9(180) × 10 <sup>-3</sup>
$\Delta_K \times 10^6$	58.931 <sup>c</sup>	58.931 <sup>b</sup>	1.766 7 <sup>b</sup>
$\delta_J \times 10^6$	0.000 1 <sup>c</sup>	0.000 115 3(160)	0.003 46(50) × 10 <sup>-3</sup>
$\delta_K \times 10^6$	0.400 <sup>c</sup>	0.400 <sup>b</sup>	11.98 × 10 <sup>-3b</sup>
No. of mmw data		66	
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^6$		2.87	87 × 10 <sup>-3</sup>
No. of IR data		1052	
<i>J</i> <sub>max</sub>		80	
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$		0.52	

<sup>a</sup>ECP-SCF. <sup>b</sup>Constrained. <sup>c</sup>Equilibrium values.

adopted from the ab initio calculation (4). It was not possible to refine the  $iJ_c$  and  $J_a J_b$  terms at the same time. Therefore the latter was fixed to zero.

There are some transitions specifically with  $J'' > 55$ ,  $K_a = 2$ ,  $K_c = J'' - 2$ , 19 altogether, which did not fit into model II as well as the other ones for reasons which we do not understand at present. It cannot be excluded that there may be a perturbation of the  $K_a = 2$  levels by appropriate levels of  $2\nu_4$ ,  $\nu_0 = 673 \text{ cm}^{-1}$  (see below). For the moment these displaced lines were excluded from the fit.

### The $\nu_4$ Band

The  $\nu_4$  band (Fig. 2) is located near  $338 \text{ cm}^{-1}$  and appears as a parallel band with unresolved *J* clusters in the *P* and *R* branches. The *Q* branch shows some rotational structure. This band corresponds closely to the analogous  $\nu_4$  band of PH<sub>2</sub>Cl (4), differing in that in PH<sub>2</sub>I the  $K_a = 1$  lines do not appear as satellites of  $^qR$  and  $^qP$  peaks.

Since PH<sub>2</sub>I closely approximates a prolate symmetric top, the rotational analysis of these *J* clusters can be done by polynomial methods. For a prolate symmetric rotor, the coefficients of the polynomial with  $m = -J''$  in the *P* and  $m = J'' + 1$  in the *R* branch

$$\nu_{P,R} = a + bm + cm^2 + dm^3 \quad (3)$$

have the meaning

TABLE IV

Parameters ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the Rotational Analysis of  $\nu_3/\nu_6$  Band of  $\text{PH}_2\text{I}$ .  $A$  reduction. I' Representation ( $A = B_z$ ,  $B = B_x$ ,  $C = B_y$ )

	model I		model II	
	$\nu_3$	$\nu_3$	$\nu_3$	$\nu_6$
$\nu_0$	752.524 27(6)	752.525 25(7)	742.684(11)	
$A$	4.398 617 8(30)	4.398 533 67(430)	4.385 9 <sup>b</sup>	
$B$	0.104 510 182(40)	0.104 482 691(170)	0.104 594 96(600)	
$C$	0.104 324 550 <sup>c</sup>	0.104 355 560(180)	0.104 178 83(700)	
$\Delta_J \times 10^6$	0.039 69 9(69)	0.039 756 9(110)	a	
$\Delta_{JK} \times 10^6$	0.784 44(53)	0.805 830(830)	a	
$\Delta_K \times 10^6$	70.297(34)	69.245 8(510)	a	
$\delta_J \times 10^6$	a	a	a	
$\delta_K \times 10^6$	a	a	a	
$\xi_{3,6}^c \times 10^2$		-1.963 71(240)		
No. data	1762	2290(1230 levels)		
$J_{\text{max}}/K_{\text{a max}}$	80/7	80/9		
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	0.69	0.60		
Statistical analysis of the fit				
	$0 < \sigma < 0.3 \times 10^{-3}$	54.1 %		
	$0.3 \times 10^{-3} < \sigma < 0.6 \times 10^{-3}$	22.4 %		
	$0.6 \times 10^{-3} < \sigma < 1.2 \times 10^{-3}$	18.8 %		
	$1.2 \times 10^{-3} < \sigma < 3.5 \times 10^{-3}$	4.7 %		

<sup>a</sup>Constrained to ground state value. <sup>b</sup>From ground state value with

$\alpha_6^A = -36.326 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  from ab initio calculation. <sup>c</sup>Correlated with  $B$

$$a \cong \nu_0$$

$$b \cong \hat{B}' + \hat{B}''$$

$$c \cong \hat{B}' - \hat{B}'' \hat{=} -\alpha^B$$

$$d \cong -4D.$$

With  $\hat{B} = 1/2(B + C)$  and  $D = \Delta_J$  the coefficients  $a - d$  are converted to the molecular parameters of  $\text{PH}_2\text{I}$  as set out in Table V.

The cold  $\nu_4$  band is accompanied by hot bands of which  $2\nu_4 - \nu_4$  and  $3\nu_4 - 2\nu_4$  are most prominent. While the  $Q$  branch of the former near  $335.2 \text{ cm}^{-1}$  could be identified and the  $J$  clusters assigned, the  $J$  assignment of the latter followed from the polynomial analysis with the help of  $\hat{B}''$  determined by combination differences. The coefficients of the polynomial analysis are set out in Table V.

While  $\alpha_4^B$  could be determined by polynomial methods,  $\alpha_4^d$  was deduced from the

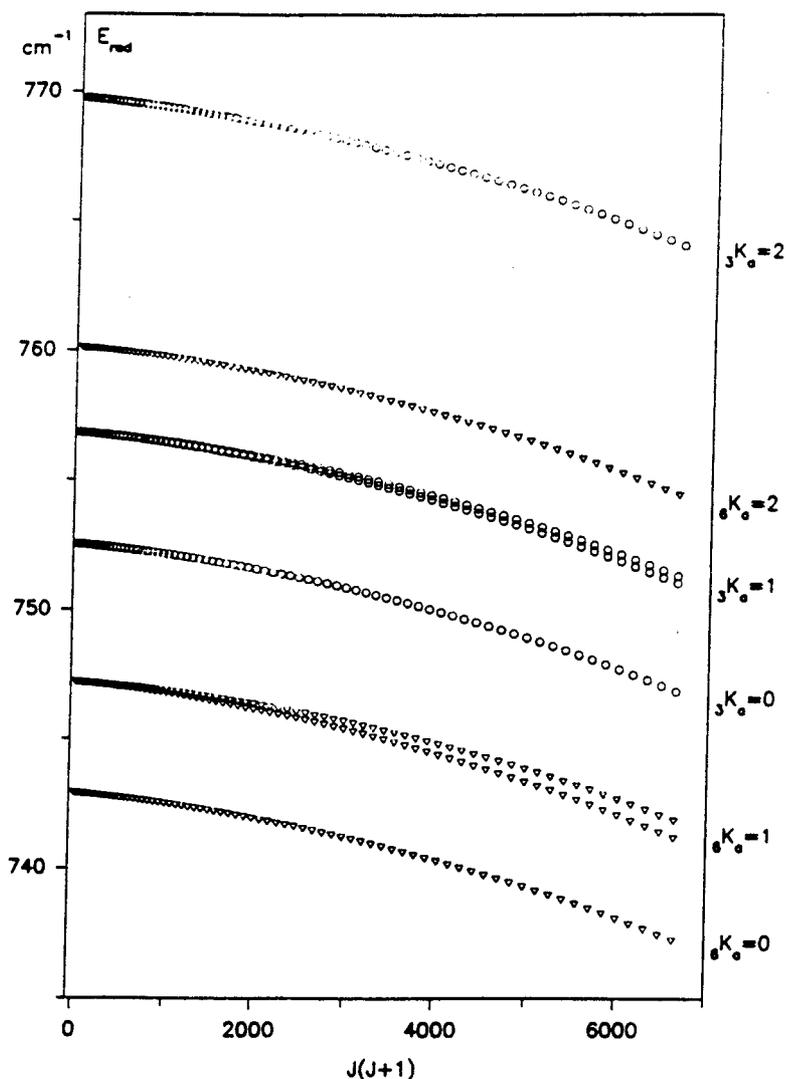


FIG. 4. Reduced upper state energy level diagram for low  $K_a$  levels of  $\nu_3$  (circles) and  $\nu_6$  (triangles).

shape of the  $Q$  branch. The agreement of the observed and simulated  $Q$  branch contour shown in Fig. 2 confirms that  $\alpha_4^A$  is small and close to its ab initio prediction (Table V).

We have also fitted the  $\nu_4$  band using Eq. (1), the  $I^r$  representation and the ground state constants reported in Table III, column 2, and assigned the sharp  $^qP$  and  $^qR$  peaks  $K_a$  values 0 to 5. The results (Table V) are reasonably consistent with those from the polynomial method. They should be given preference because they make use of the information inherent in the  $Q$ -branch structure.

Lists of observed and calculated wavenumbers of rovibrational transitions of the  $\nu_3$  and  $\nu_4$  bands have been deposited as supplementary material.<sup>3</sup>

## V. DISCUSSION

The present investigation, the first to be reported on the PH<sub>2</sub>I molecule, establishes unambiguously its existence and determines its ground state constants. Therefore, a

<sup>3</sup> Lists of observed and calculated transition wavenumbers (59 pp.) have been deposited as supplementary material and may be obtained from Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, on submission of the names of the authors, the literature reference, and the registry number IRD-10074.

TABLE V

Coefficients of the Polynomial  $\nu_{P,R} = a + bm + cm^2 + dm^3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the  $n\nu_4 - (n-1)\nu_4$  Bands of  $\text{PH}_2\text{I}$ . Fit to  $\nu_4$  Excited State Parameters ( $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>a</sup>  $A$  Reduction. I' Representation ( $A = B_x$ ,  $B = B_y$ ,  $C = B_z$ )

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$a$	337.604 07(8)	335.243 00(8)	332.875 9(18)
$b$	0.209 044 4(24)	0.208 081 9(26)	0.207 20(22)
$c \times 10^4$	-4.736 6(4)	-4.745 5(5)	-4.79(8)
$d \times 10^7$	-1.652(7)	-1.624(10)	-1.1(9)
No. of data <sup>b</sup>	152	124	42
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	0.57	0.49	0.77
$\frac{1}{2}(B'+C')$	0.104 759 0(12)	0.104 278 2(13)	0.103 84(11)
$\frac{1}{2}(B'+C)$	0.104 285 4(12)	0.103 803 7(13)	0.103 36(11)
$\Delta_J \times 10^8$	4.129(17)	4.061(25)	2.6(22)
$x_{44}$		-1.180 5	-1.182
$\nu_4^0$	337.604 14(5)		
$A$	4.349 082(3)		
$B$	0.104 399 9(3)		
$C$	0.104 174 6(3)		
$\Delta_J$	0.0396 35(4)		
$\Delta_{JK}$	0.715 9(10)		
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	0.67		

<sup>a</sup>Unquoted parameters were constrained to ground state values. <sup>b</sup>Dimensionless.

structure may be deduced which in view of the excellent consistency of the experimental and ab initio rotational constants. Table VI, should be close to that predicted (4):

$$\begin{aligned}
 r_c(\text{PH}) & 140.1 \text{ pm} \\
 r_c(\text{PI}) & 246.6 \text{ pm} \\
 \alpha_c(\text{HPH}) & 94.6^\circ \\
 \gamma_c(\text{HPI}) & 96.6^\circ.
 \end{aligned}$$

Furthermore, three of the six wavenumbers of the vibrational fundamentals have been determined (Table VI). They agree within  $\leq 24 \text{ cm}^{-1}$  with the predicted ones, the average difference being  $13 \text{ cm}^{-1}$ .

The consistency of the vibration-rotation interaction constants from experiment and theory is very good,  $\alpha_4^4$  being an exception. This discrepancy is however marginal because first, the absolute value is very small and second, it was determined by assigning unresolved  $J$  cluster peaks to several different  $K_a$  values. Therefore, its experimental value should not be taken seriously in spite of its too optimistic standard deviation.

TABLE VI  
Excited State Molecular Parameters (cm<sup>-1</sup>) of PH<sub>2</sub>I  
from Experiment and *ab Initio* Calculations

	Experiment	ab initio (4) <sup>a</sup>
$\nu_3^0$	752.525 25(7)	761 <sup>b</sup>
$\nu_4^0$	337.604 14(5)	314 <sup>b</sup>
$\nu_6^0$	742.68(1)	737 <sup>b</sup>
$\alpha_3^A \times 10^3$	-48.534(4)	-42.028
$\alpha_4^A \times 10^3$	0.495(3)	0.860
$\alpha_6^A \times 10^3$	-36.326 <sup>c</sup>	-36.326
$\alpha_3^B \times 10^3$	0.393 1(2)	0.316
$\alpha_4^B \times 10^3$	0.475 9(3)	0.424
$\alpha_6^B \times 10^3$	0.281(6)	0.277
$\alpha_3^C \times 10^3$	0.290(2)	0.211
$\alpha_4^C \times 10^3$	0.471 1(3)	0.422
$\alpha_6^C \times 10^3$	0.467(7)	0.377
$\zeta_{3,6}^C$	(-0.094 2(1)	-0.120 <sup>d</sup>
$\chi_{44}$	-1.180 5	-1.107 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>ECP-SCF. <sup>b</sup>Scaled. <sup>c</sup>Adopted from ab initio calculation. <sup>d</sup>Ref. (21).

As predicted in (4), the  $\nu_3$  and  $\nu_6$  levels interact by *c*-type Coriolis resonance. Its effects permit the determination of some of the  $\nu_6 = 1$  molecular parameters of PH<sub>2</sub>I. It is pleasing to note that the predicted and experimental interaction constants  $\zeta_{3,6}^C$  are so similar. Furthermore, the experimental anharmonicity constant  $\chi_{44}$  is almost  $\nu$ -independent and in excellent agreement with theory. This is in support of anharmonic perturbations being absent in the  $n\nu_4$  energy ladder up to  $n = 3$ .

Hopefully the investigation of a *b*-type band (e.g.,  $\nu_2$ ) of PH<sub>2</sub>I will supply the data which are required to improve and complete the ground state constants by means of  $\Delta K_a \neq 0$  transitions.

In summary, the study of PH<sub>2</sub>I has shown that ab initio calculations may be favorably combined with experiment when for experimental reasons only a fraction of the data needed to establish the rovibrational energy level pattern of a molecule can be obtained.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemie for financial support. ANRT (France) and DAAD (Germany) have supported the present investigation by means of the PROCOPE program. Professor W. Thiel is thanked for valuable comments.

RECEIVED: December 29, 1994

#### REFERENCES

1. L. ANDREWS AND R. WITHNALL, *Inorg. Chem.* **28**, 494-499 (1989).
2. J. BREIDUNG AND W. THIEL, *J. Phys. Chem.* **92**, 5597-5602 (1988).

3. H. BECKERS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1880–1886 (1993).
4. H. BECKERS, H. BÜRGER, R. KUNA, M. PAPLEWSKI, AND W. THIEL, *J. Chem. Phys.* **101**, 5585–5595 (1994).
5. H. BECKERS, H. BÜRGER, AND M. PAPLEWSKI, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 546–554 (1995).
6. H. BECKERS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1869–1879 (1993).
7. M. SCHMIDT AND H. H. J. SCHRÖDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 192–209 (1970).
8. R. MINKWITZ AND A. LIEDTKE, *Inorg. Chem.* **28**, 4238–4242 (1989).
9. H. BÜRGER AND A. RAHNER, "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 18, Elsevier, Amsterdam, 1990.
10. C. H. TOWNES, F. R. MERRIT, AND B. D. WRIGHT, *Phys. Rev.* **73**, 1334–1337 (1948).
11. G. BRAUER, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie." Vol. 1, Enke, Stuttgart, 1975.
12. M. BAUDLER AND L. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **281**, 217–228 (1957).
13. M. BIRK, M. WINNEWISSER, AND E. A. COHEN, *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 402–445 (1989).
14. G. GUELACHVILI AND K. NARAHARI RAO, "Handbook of Infrared Standards," Academic Press, San Diego, 1986.
15. H. D. RUDOLPH, *Z. Naturforsch. A* **23**, 540–543 (1968).
16. T. SHIMANOCHI, "Tables of Molecular Vibrational Frequencies." NSRDS-NBS 39, Washington, DC, 1975.
17. E. R. NIXON, *J. Phys. Chem.* **60**, 1054–1059 (1956).
18. J. K. G. WATSON, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1977.
19. L. HALONEN AND G. DUXBURY, *J. Chem. Phys.* **83**, 2078–2090 (1985).
20. J.-M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET, AND R. A. TOTH, "Water Vapour Line Parameters from Microwave to Medium Infrared," Pergamon, Oxford, 1981.
21. R. KUNA, Thesis, Wuppertal, Germany, 1994.

## V. La monobromophosphine PH<sub>2</sub>Br.

De nombreuses tentatives pour observer le spectre infrarouge de la monobromophosphine avaient eu lieu, à Wuppertal, mais aucun résultat n'avait été obtenu. Ces échecs avaient été imputés à la trop grande instabilité du produit dans les conditions de la réaction.

Or, en spectroscopie de rotation, la pression à l'intérieur de la cellule de mesure est sensiblement inférieure à celle utilisée pour l'enregistrement des spectres infrarouges. On pouvait alors espérer une stabilité suffisante de PH<sub>2</sub>Br pour observer ses raies.

### 5.1. Estimation des constantes de rotation et de distorsion centrifuge.

D'une part, des calculs ab initio correspondant à l'espèce isotopique la plus abondante, PH<sub>2</sub><sup>79</sup>Br, avaient été faits à Wuppertal [94PAP]. D'autre part, les trois autres monohalogénophosphines étaient connues. Il était alors possible de comparer les résultats ab initio et expérimentaux de ces trois molécules (Tableau 7), et d'essayer d'en déduire une correction pour PH<sub>2</sub><sup>79</sup>Br.

Constante	PH <sub>2</sub> F	PH <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl	PH <sub>2</sub> I
A	-1,81	-2,05	-1,39
B	-0,91	-0,19	1,43
C	-0,49	0,02	1,50
Δ <sub>J</sub>	17,89	14,66	12,49
Δ <sub>JK</sub>	15,81	18,50	19,16

Tableau 7. Ecart Expérience-Calculs ab initio, exprimé en %, pour PH<sub>2</sub>F, PH<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl et PH<sub>2</sub>I.

Comme on peut le constater, les corrections sur les constantes de rotation ne sont pas du tout reproductibles. Nous avons donc décidé d'utiliser celles de PH<sub>2</sub>I pour corriger les constantes de PH<sub>2</sub><sup>79</sup>Br, car le brome et l'iode sont deux atomes lourds que l'on traite de manière similaire, par l'utilisation d'une base ECP<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Pour la description précise de la base, se reporter à [94BEC].

En ce qui concerne les constantes de distorsion centrifuge, les corrections ne sont pas non plus reproductibles d'une espèce à l'autre, mais malgré tout, elles se situent toutes entre 12 et 20% et sont positives. Par conséquent, nous avons corrigé  $\Delta_J$  et  $\Delta_{JK}$  ab initio respectivement de 15 et 18%. Les constantes dont nous nous sommes servis pour commencer l'analyse du spectre figurent dans le Tableau 8.

A / MHz	B / MHz	C / MHz	$\Delta_J$ / kHz	$\Delta_{JK}$ / kHz
131050	4221	4206	2	34

Tableau 8. Constantes ab initio de  $\text{PH}_2^{79}\text{Br}$  corrigées (voir texte).

## 5.2. Recherche des raies de $\text{PH}_2\text{Br}$ .

Selon les calculs ab initio, la somme des constantes B et C valait approximativement 8,5 GHz. Ainsi, en établissant un flux, et en enregistrant une gamme d'environ 8 GHz, les raies de  $\text{PH}_2\text{Br}$  devaient s'y trouver, nos chances étant encore augmentées par la présence de deux espèces isotopiques :  $\text{PH}_2^{79}\text{Br}$  et  $\text{PH}_2^{81}\text{Br}$ .

Nous avons enregistré une gamme de 7 GHz. Ainsi qu'attendu, de très nombreuses raies dues aux impuretés (non identifiées) sont apparues sur les enregistrements. Parmi les raies, il a été possible d'en dégager une dizaine, d'ailleurs les plus intenses, dont l'analyse a produit des constantes tout à fait plausibles.

A partir des paramètres obtenus, nous avons pu prédire les fréquences d'autres transitions. Au total, 64 raies ont été mesurées, entre 353 et 346 GHz (Tableau 9). Leur ajustement a permis de déterminer B, C,  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\delta_J$  et  $\delta_K$  (Tableau 10). Nous n'avons pas trouvé de raies de *type c*, ce qui fait que la constante A notamment n'est pas déterminée.

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	←	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>
42	0	42		41	0	41	353480,164	0,013	44	9	36		43	9	34	370027,015	-0,006
42	1	42		41	1	41	353222,627	0,005	45	1	44		44	1	43	378920,618	0,014
42	1	41		41	1	40	353749,589	-0,008	45	2	43		44	2	42	378645,023	0,039
42	2	41		41	2	40	353478,875	-0,038	45	2	44		44	2	43	378631,186	0,034
42	2	40		41	2	39	353490,183	0,002	45	0	45		44	0	44	378631,186	0,260
42	3	39		41	3	38	353468,157	-0,037	45	3	42		44	3	41	378620,338	0,156
42	4	38		41	4	37	353447,973	-0,005	45	4	41		44	4	40	378598,412	-0,005
42	5	37		41	5	36	353422,603	-0,006	45	5	40		44	5	39	378571,207	0,004
42	6	36		41	6	35	353391,824	-0,004	45	6	39		44	6	38	378538,222	0,010
43	7	36		42	7	35	361738,950	-0,006	45	7	38		44	7	37	378499,367	0,002
43	6	37		42	6	36	361776,082	0,004	45	8	37		44	8	36	378454,664	0,024
43	5	38		42	5	37	361807,591	-0,005	45	9	37		44	9	36	378404,039	0,001
43	4	39		42	4	38	361833,566	-0,014	45	1	45		44	1	44	378356,769	0,020
43	3	40		42	3	39	361854,280	-0,030	45	10	35		44	10	34	378347,586	0,016
43	2	41		42	2	40	361877,226	0,018	45	11	34		44	11	33	378285,250	-0,004
43	1	43		42	1	42	361602,796	0,005	45	12	33		44	12	32	378217,119	0,008
43	1	42		42	1	41	362142,075	-0,001	45	13	32		44	13	31	378143,154	-0,015
43	2	42		42	2	41	361865,133	0,010	53	1	52		52	1	51	445941,706	-0,025
43	0	43		42	0	42	361865,886	-0,021	53	1	53		52	1	52	445280,315	-0,027
44	1	44		43	1	43	369980,845	-0,004	53	2	51		52	2	50	445625,294	0,004
44	0	44		43	0	43	370249,375	-0,140	53	2	52		52	2	51	445602,956	0,126
44	1	43		43	1	42	370532,447	0,019	53	0	53		52	0	52	445597,160	0,043
44	2	42		43	2	41	370262,175	0,016	53	3	50		52	3	49	445591,694	-0,029
44	2	43		43	2	42	370249,375	0,156	53	3	51		52	3	50	445591,694	0,104
44	3	41		43	3	40	370238,283	-0,039	53	4	49		52	4	48	445565,668	-0,047
44	4	40		43	4	39	370217,074	-0,002	53	5	48		52	5	47	445533,515	-0,027
44	5	39		43	5	38	370190,481	0,004	53	6	47		52	6	46	445494,634	-0,017
44	6	38		43	6	37	370158,215	-0,008	53	7	46		52	7	45	445448,924	0,017
44	7	37		43	7	36	370120,247	0,009	53	8	45		52	8	44	445396,237	-0,029
44	8	36		43	8	35	370076,505	0,001	53	9	44		52	9	43	445336,752	0,030

<sup>a</sup> Calculé avec les paramètres du Tableau 10.

Tableau 9. Transitions de PH<sub>2</sub>Br, en MHz.

Paramètres		Matrice de corrélation										
A	MHz	129794	(113)	1,00								
B	MHz	4221,8806	(61)	-0,62	1,00							
C	MHz	4209,0074	(61)	0,62	-0,10	1,00						
$\Delta_J$	kHz	2,044449	(94)	-0,37	0,66	-0,58	1,00					
$\Delta_{JK}$	kHz	33,302	(10)	0,02	-0,01	0,08	0,44	1,00				
$\delta_J$	kHz	0,00795	(12)	0,06	0,19	-0,19	0,02	0,01	1,00			
$\delta_K$	kHz	53,2	(3,0)	-0,65	0,98	-0,98	0,63	-0,05	0,02	1,00		
$\Phi_{JK}$	Hz	0,0608	(42)	-0,55	0,87	-0,83	0,81	0,44	0,02	0,86	1,00	
$\Phi_{KJ}$	Hz	0,988	(25)	0,12	-0,31	0,33	-0,12	0,54	-0,00	-0,33	-0,14	1,00

Les valeurs données entre parenthèses correspondent à un écart-type, dans l'unité des derniers chiffres.

**Tableau 10.** Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de  $\text{PH}_2\text{Br}$ .

Le problème qui s'est alors posé était de savoir à quelle espèce isotopique correspondait notre identification. Nous ne sommes pas en mesure de répondre définitivement à cette interrogation, mais quelques indices permettent de conclure qu'il s'agit de celle de  $\text{PH}_2^{79}\text{Br}$ .

Tout d'abord, la comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs *ab initio*<sup>1</sup> (Tableau 8) sont en bon accord. Mais cela repose sur la correction que nous avons établie, dont nous ne connaissons pas la précision.

La recherche expérimentale de la seconde espèce isotopique n'a pas pour le moment permis l'identification de son spectre. Cependant, il y aurait davantage de raies susceptibles de lui appartenir en basses fréquences par rapport à celles que nous avons analysées (c'est-à-dire des raies dont l'intensité décroît fortement en peu de temps).

### 5.3. Conclusion.

En conclusion, on peut s'apercevoir que la spectroscopie de rotation est un moyen puissant pour détecter de nouvelles espèces. Mais la démarche suivie ici n'est efficace que si la gamme à balayer n'est pas trop grande. Pour  $\text{PH}_2\text{F}$  où  $B+C$  vaut 30 GHz environ, ce travail aurait été très fastidieux.

<sup>1</sup>Nous rappelons qu'il s'agit de calculs *ab initio* sur  $\text{PH}_2^{79}\text{Br}$ .

On peut remarquer aussi que la technique de synthèse s'accorderait mal avec une cellule de mesure en métal, c'est-à-dire un guide d'ondes, usuellement utilisé en basse fréquence (bandes J, X, R...). Une recherche des raies dans ces gammes qui, généralement, facilitent l'identification, était donc a priori exclue.

## VI. Détermination des structures $r_z$ et $r_e$ des monohalogénophosphines.

Pour obtenir les moments d'inertie  $I_z^g$  ( $g = a, b, c$ ) dans la configuration moyenne, nous avons corrigé les constantes de l'état fondamental de la contribution des termes  $\alpha$ . Ces contributions harmoniques calculées par les formules habituelles [93HED] sont rassemblées dans le Tableau 11.

	$\alpha^A$	$\alpha^B$	$\alpha^C$
PH <sub>3</sub>		-1512,6695	-1136,1161
PD <sub>3</sub>		-565,04	-397,22
PH <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl	-804,9274	-10,4052	-11,4734
PH <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl	-802,2822	-9,9909	-11,0033
PD <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl	-331,1941	-9,4738	-11,1773
PH <sub>2</sub> F	-932,539	-34,575	-40,296
PD <sub>2</sub> F	-402,039	-30,119	-38,533
PHF <sub>2</sub>	-112,76	-24,28	-6,87
PDF <sub>2</sub>	-89,73	-22,27	-7,34

Tableau 11. Contributions harmoniques  $\alpha$  en MHz.

La structure  $r_z$  a été obtenue par un ajustement par moindres carrés des moments d'inertie  $I_z^g$ . Il est bien établi que cette structure peut être fortement affectée par les effets isotopiques [77KUC, 72KUC, 80NAK]. La variation de la longueur de liaison en fonction de la substitution isotopique est donnée par la formule de Kuchitsu [68KKU, 69KUC] :

$$r_z = r_e + \frac{3}{2}au^2 - K \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{d'où : } \delta r_z = \frac{3}{2}a\delta u^2 - \delta K \quad (\text{eq. 2})$$

avec :  $u^2$  = moyenne de l'amplitude de vibration dans l'axe de la liaison (z)

$K$  = moyenne de l'amplitude de vibration dans les axes perpendiculaires à la liaison.

$a$  = paramètre d'anharmonicité de Morse.

Cette formule est une approximation parce que l'on y néglige toutes les constantes anharmoniques, sauf celle d'élongation de la liaison concernée. De plus, la constante  $a$  d'une liaison A-B est fréquemment supposée être égale à celle de la molécule diatomique AB, pour laquelle une fonction de potentiel a été déterminée expérimentalement. La plupart des constantes  $a$  ont été tabulées par Kuchitsu et Morino [65KUC]. Le paramètre  $a$  des liaisons PF et PH est inclus dans [65KUC], mais pas celui de la liaison P-Cl. On peut cependant facilement le calculer car celui du radical PCI [85KAN] est connu. On trouve  $a = 1,575 \text{ \AA}^{-1}$ .

Bien qu'il soit connu que la fourchette de variation de  $a$  soit petite (1,3-2,6  $\text{ \AA}^{-1}$ ), il est préférable, si possible, d'évaluer cette constante  $a$  pour chaque molécule, par la différence de la structure moyenne due aux effets isotopiques [82NAK], ou bien par les différences des structures moyennes dans différents états excités [86KUR]. La variation isotopique est particulièrement importante pour la substitution isotopique hydrogène-deutérium. Une première série de calculs en utilisant la valeur tabulée  $a(\text{PH}) = 1,659 \text{ \AA}^{-1}$  donne des résultats incompatibles avec ceux des calculs ab initio. On n'améliore pas le résultat par l'utilisation d'un paramètre plus récent, celui du radical PH [84OHA], puisque la nouvelle valeur est en bon accord avec la précédente (1,674  $\text{ \AA}^{-1}$ ).

Nous avons donc déterminé  $a(\text{PH})$  à partir de la différence  $r_z(\text{PH}) - r_z(\text{PD})$  de  $\text{PH}_3$ , car cette molécule ressemble plus aux monohalogénophosphines que le radical PH. Les structures  $r_z$  et  $r_e$  de  $\text{PH}_3$  ont été déterminées plusieurs fois [74CHU, 77HEL, 86GLE]. La structure à l'équilibre de  $\text{PH}_3$  sera utilisée pour corriger les calculs ab initio. Il est donc important de connaître sa précision.

Les moments d'inertie dans la configuration moyenne de  $\text{PH}_3$  et  $\text{PD}_3$  ont été déterminés à partir des constantes de [86GLE] et du champ de forces harmoniques de [95PAP2]. Ils ont aussi été corrigés de la contribution électronique en utilisant le facteur  $g$  provenant de l'analyse de l'effet Zeeman [70KUK]. La structure  $r_z$  est alors en très bon accord avec les précédentes déterminations.

Il y a trois moyens d'obtenir la structure  $r_e$  à partir de la structure  $r_z$  :

1 - L'approximation diatomique de Oka et Morino [62OKA] où  $r_z$  est fonction linéaire de  $\mu_i^{-1/2}$ ,  $\mu_i$  étant la masse réduite des groupes PH et PD. On a :

$$r_e = \frac{(r_z)_H \sqrt{\mu_H} - (r_z)_D \sqrt{\mu_D}}{\sqrt{\mu_H} - \sqrt{\mu_D}}$$

Le résultat est :  $r_e(\text{PH}) = 1,4114 \text{ \AA}$ .

2 - La méthode de Nakata et Kuchitsu [86NAK] qui utilise la dépendance en masse de  $r_z$ . On obtient :

$$r_e = r_z + \left\{ \frac{m_D + m_H}{m_D - m_H} + \frac{1}{2} \right\} (r_z(\text{PH}) - r_z(\text{PD}))$$

Le résultat est :  $r_e(\text{PH}) = 1,4113 \text{ \AA}$ .

3 - Finalement,  $a$  peut être évalué en utilisant l'équation 2 et  $\delta r_z$ . L'équation 1 est alors utilisée pour calculer la longueur de liaison à l'équilibre. On obtient  $r_e(\text{PH}) = 1,4116 \text{ \AA}$  et  $a = 1,993 \text{ \AA}^{-1}$ .

Les résultats obtenus par ces trois méthodes sont en excellent accord entre eux, mais aussi avec la structure  $r_e$  calculée à partir des constantes  $\alpha$  de  $\text{PD}_3$  déterminées par spectroscopie infrarouge [81KIJ] :  $r_e(\text{PH}) = 1,4118(5) \text{ \AA}$ . La structure  $r_e$  semble donc être fiable.

On constate que le paramètre  $a$  est alors très différent de celui du radical PH. La précision de ce paramètre est l'un des facteurs qui limitent le plus la fiabilité de l'équation 1. Pour la liaison P-Cl, la précision de  $a(\text{P-Cl})$  est moins cruciale car la variation isotopique est de deux ordres de grandeur plus petite que celui hydrogène-deutérium.

Pour l'ajustement, nous avons tenu compte des différences isotopiques primaires et secondaires pour les longueurs de liaison, alors que cet aspect a été complètement négligé pour les angles. En effet, les angles sont peu sensibles aux effets d'anharmonicité et les angles  $\theta_z$  sont en général en bon accord avec la valeur  $\theta_e$ . Les différences estimées par rapport aux espèces normales sont données dans le Tableau 12 et la structure  $r_z$  qui en découle dans le Tableau 15.

Espèce mère	PH <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl		PH <sub>2</sub> F	PHF <sub>2</sub>
Espèce isotopique	PH <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl	PD <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl	PD <sub>2</sub> F	PDF <sub>2</sub>
r(P-H)	-7.10 <sup>-6</sup>	-0,004	-0,003	-0,002
r(P-X <sup>a</sup> )	-6.10 <sup>-5</sup>	-4.10 <sup>-5</sup>	-1.10 <sup>-4</sup>	-6.10 <sup>-5</sup>

<sup>a</sup>X = F ou Cl.

**Tableau 12.** Différences  $r_z(\text{espèce isotopique}) - r_z(\text{espèce normale})$ , en Å.

La détermination de la précision de la structure  $r_e$  n'est pas une chose simple. Les résultats finals sont affectés par des erreurs systématiques dues aux corrections harmoniques des constantes de rotation et des différences isotopiques estimées. Ces deux contributions dépendent de la qualité du champ de forces. Pour calculer les erreurs, nous avons supposés que la correction harmonique est connue avec une précision au plus de 1 MHz pour les constantes  $\alpha^B$  et  $\alpha^C$ , et moins bonne pour les constantes  $\alpha^A$ . De plus, nous avons supposé que l'équation 2 donne les variations isotopiques avec 30% d'erreurs, ce qui est très pessimiste. Nous avons également essayé un ajustement en négligeant les variations isotopiques, la structure ne varie pas beaucoup, par contre, l'écart-type de l'ajustement est bien pire.

Généralement, les angles de liaison moyens sont très proches des valeurs correspondantes à l'équilibre. Pour calculer les liaisons à l'équilibre  $r_e$ , nous avons utilisé l'équation 1, dont nous avons supposé que le résultat était entaché de 30% d'erreur. Cela donne une erreur de 0,004 Å pour la longueur de liaison PH. Mais on peut aussi comparer nos résultats avec ceux des calculs ab initio, et augmenter ainsi la fiabilité de nos résultats.

Il est maintenant bien établi que les angles provenant du calcul ab initio sont fiables pourvu que la base soit suffisamment large [92BOG] et que la corrélation électronique soit prise en compte. Dans le Tableau 13, on peut se rendre compte que ceux des molécules PH<sub>3</sub> et PF<sub>3</sub> sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement. On s'attend donc à ce qu'il en soit de même pour PH<sub>2</sub>F, PH<sub>2</sub>Cl et PHF<sub>2</sub>.

	$\angle_e$ YPY	$\angle_z$ YPY	$\angle_c$ YPY
PH <sub>3</sub>	93,45 [86GLE]		94,0
PF <sub>3</sub>	97,52	97,6 [77KAW]	97,56

Y = H ou F.

$\angle_e$  = angle à l'équilibre ;  $\angle_z$  = angle dans la configuration moyenne ;  $\angle_c$  = angle calculé au niveau MP2/6-311+G(2d,p).

**Tableau 13.** Comparaison des angles déterminés expérimentalement et par les calculs ab initio.

Il est en revanche plus délicat d'estimer la fiabilité de la structure  $r_e$  ab initio. Mais nous avons déjà eu l'occasion de voir<sup>1</sup> que pour une famille de molécules, les erreurs sont systématiques si le niveau de théorie est suffisant. On constate (Tableau 14) que cela est vrai en particulier pour la liaison PH.

	MP2/6-311G**	MP2/6-311+G**	MP2/6-311+G(2d,p)	MP4/6-311+G(2d,p)
PH <sub>3</sub> (1)	1,4094	1,4091	1,4075	1,4116
PH <sub>2</sub> F (2)	1,4123	1,4116	1,4096	1,4140
PH <sub>2</sub> Cl (3)			1,4067	
PHF <sub>2</sub> (4)	1,4141	1,4135	1,4108	
(2)-(1)	0,0029	0,0025	0,0021	0,0024
(1)-(3)			0,0008	
(4)-(3)	0,0018	0,0019	0,0012	

**Tableau 14.** Longueurs de liaisons PH ab initio (en Å) pour différentes phosphines, à différents niveaux de théorie, et différences entre ces longueurs.

Pour les liaisons PF et PCl, il n'en va pas de même. Le facteur de correction n'est en effet pas constant, mais varie avec la longueur de liaison. Un comportement identique a déjà été observé pour les longueurs de liaison CC, CO et CF. Dans ce cas, on applique une régression linéaire des valeurs expérimentales en fonction des valeurs ab initio. Mais ce ne sera possible que lorsque suffisamment de molécules auront été étudiées.

Tous les différents types de structures sont rassemblés dans le Tableau 15 page suivante.

<sup>1</sup>Voir chapitre 2 : Utilisation des calculs ab initio.

Molécule	Structure	r(P-H)	r(P-X <sup>a</sup> )	∠YPY <sup>b</sup>	∠HPX <sup>a</sup>
PH <sub>3</sub>	r <sub>z</sub>	1,4277			
	r <sub>e</sub>	1,4114		93,45(9)	
	calc. <sup>c</sup>	1,4075		94,0	
PF <sub>3</sub>	r <sub>z</sub>		1,561	97,52	
	r <sub>e</sub>		1,565	97,6	
	calc. <sup>c</sup>		1,584	97,56	
	calc. corrigé <sup>d</sup>		1,556	97,56	
PCl <sub>3</sub>	r <sub>0</sub>		2,041	100,36	
	calc. <sup>c</sup>		2,074	100,36	
	calc. corrigé <sup>d</sup>		2,039	100,36	
	r <sub>z</sub>		2,042	100,36	
	r <sub>e</sub> (r <sub>z</sub> )		2,039	100,36	
PHF <sub>2</sub>	r <sub>0</sub>	1,413	1,582	99,0	96,0
	r <sub>z</sub>	1,432	1,584	98,9	95,7
	r <sub>e</sub> (r <sub>z</sub> )	1,421	1,579	98,9	95,7
	calc. <sup>c</sup>	1,411	1,604	99,4	95,4
	calc. corrigé <sup>d</sup>	1,419	1,577		
PH <sub>2</sub> F	r <sub>0</sub>	1,421	1,606	92,2	97,6
	r <sub>ε,l</sub>	1,417	1,610	92,2	97,7
	r <sub>z</sub>	1,429	1,607	92,0	97,7
	r <sub>e</sub> (r <sub>z</sub> )	1,417	1,602	92,0	97,7
	calc. <sup>c</sup>	1,410	1,630	92,6	97,5
	calc. corrigé <sup>e</sup>	1,414	1,607		
PH <sub>2</sub> Cl	r <sub>0</sub>	1,417	2,067	92,9	96,4
	r <sub>ε,l</sub>	1,413	2,065	92,9	96,5
	r <sub>z</sub>	1,424	2,068	92,7	96,5
	r <sub>e</sub> (r <sub>z</sub> )	1,411	2,063	92,7	96,5
	calc. <sup>c</sup>	1,407	2,098	92,9	96,5
	calc. corrigé <sup>f</sup>	1,411			

<sup>a</sup>X = F, Cl ; <sup>b</sup>Y = atome présent plus d'une fois dans la molécule ; <sup>c</sup>calculé au niveau MP2/6-311+G(2d,p) ; <sup>d</sup>corrigé à partir des structures de PH<sub>2</sub>F et PH<sub>2</sub>Cl ; <sup>e</sup> corrigé à partir des structures de PH<sub>3</sub> et PF<sub>3</sub> ; <sup>f</sup> corrigé à partir de la structure de PH<sub>3</sub>.

Tableau 15. Structures des phosphines halogénées (distances en Å ; angles en °).



*Chapitre 8 :*

*Analyse des spectres de  $\text{AsF}_3$*



## Constantes quadrupolaires de $\text{AsF}_3$ .

### I. Introduction.

En 1973, Chikavaishi et coll. [73CHI] ont mesuré les transitions  $J = 1 \leftarrow 0$  des états  $v = 0$ ,  $v_1 = 1$ ,  $v_3 = 1$ ,  $v_2 = 1$  et  $v_2 = 2$  de  $\text{AsF}_3$ . L'état  $v_4 = 1$  a été mesuré jusqu'à  $J = 5 \leftarrow 4$  (mais pas la transition  $J = 1 \leftarrow 0$ ). La précision de leurs mesures étant de 100 kHz, les constantes de couplage quadrupolaire ont été obtenues avec une incertitude d'environ 1,5 MHz.

Plus tard, Smith [78SMI] a analysé le spectre millimétrique de  $\text{AsF}_3$  dans l'état fondamental et tous les états excités. Les constantes quadrupolaires sont plus précises, mais celles de spin-rotation  $C_N$  et  $C_K$  ne sont pas déterminées.

Nous avons eu la possibilité de mesurer à nouveau certaines transitions avec un spectromètre à transformée de Fourier en cellule guide d'ondes, à Kiel. Les résultats que nous avons obtenus pour l'état fondamental et les états excités  $v_2 = 1$  et  $v_4 = 1$  sont présentés ci-après.

### II. Quelques détails expérimentaux.

L'échantillon de trifluorure d'arsenic nous a été gracieusement fourni par M. le Professeur Bürger, et nous l'avons utilisé sans aucune purification ultérieure. Il a toujours été conservé dans un bain d'azote liquide.

Les mesures ont été faites avec deux spectromètres différents, pour les transitions  $J = 1 \leftarrow 0$  et  $J = 2 \leftarrow 1$ . La cellule était refroidie à  $-25^\circ\text{C}$  dans l'unique but d'une plus grande conservation du produit, car sa très grande toxicité oblige à l'utiliser avec parcimonie. La pression à l'intérieur de la cellule était d'environ 0,1 Pa ( $\approx 1\text{mTorr}$ ).

### III. Détermination des constantes quadripolaires et de spin-rotation.

Il a pu être obtenu pour l'état fondamental toutes les composantes quadripolaires des transitions  $J = 1 \leftarrow 0$  et  $J = 2 \leftarrow 1$ . Elles ont été mesurées sans recherche préalable, puisque les prévisions calculées avec les paramètres existants [78SMI] étaient très bonnes.

Pour l'état  $v_2 = 1$ , certaines transitions trop peu intenses ( $\Delta F = 0, -1$ ) n'ont pu être mesurées, justement à cause de leur intensité ou parce que trop près de raies très intenses. Les mesures concernant ces deux états sont regroupées dans le Tableau 1.

				$v = 0$				$v_2 = 1$			
J	K	F	$\leftarrow F$	Exp.	e.-c. <sup>a</sup>	e.-c. <sup>c</sup>	Inc.	Exp.	e.-c. <sup>b</sup>	e.-c. <sup>c</sup>	Inc.
0	0	1,5	0,5	11817,109	-0,001	-0,002	5	11827,090	-0,006	-0,005	5
0	0	1,5	1,5	11710,825	-0,002	-0,003	5	11721,314	-0,001	-0,001	5
0	0	1,5	2,5	11769,866	-0,010	-0,007	10	11780,065	0,000	-0,001	5
1	0	0,5	0,5	23515,854	-0,004	-0,002	5	23536,375	0,004	0,003	5
1	0	0,5	1,5	23456,926	-0,006	-0,003	5	23477,731	0,003	0,001	5
1	0	1,5	0,5	23622,137	-0,002	0,000	5	23642,148	0,002	0,002	5
1	0	1,5	1,5	23563,209	-0,004	-0,001	5	23583,501	0,004	0,003	5
1	0	1,5	2,5	23520,962	-0,026	-0,021	30	23541,462	-0,018	-0,021	20
1	0	2,5	1,5	23504,165	0,008	0,006	5	Pas mesuré			
1	0	2,5	2,5	23461,907	-0,003	-0,003	5	23482,688	0,004	0,002	5
1	0	2,5	3,5	23520,962	0,002	0,008	5	23541,462	0,011	0,007	5
1	1	0,5	0,5	23575,148	-0,003	-0,002	5	23595,373	0,003	0,002	5
1	1	1,5	2,5	23471,329	-0,004	-0,001	5	23492,062	-0,000	-0,003	5
1	1	0,5	1,5	23545,580	-0,002	0,000	5	23565,954	-0,004	-0,006	5
1	1	1,5	1,5	23492,407	0,003	0,004	5	23513,052	-0,002	-0,004	5
1	1	2,5	3,5	23530,297	-0,014	-0,007	10	23550,751	-0,000	-0,004	5
1	1	2,5	2,5	23500,804	-0,005	-0,001	5	Pas mesuré			

<sup>a</sup> Calculé avec les paramètres de la Table 2, avec  $D_J$  fixé à 4,63404 kHz.

<sup>b</sup> Calculé avec les paramètres de la Table 2, avec  $D_J$  fixé à 4,5924 kHz.

<sup>c</sup> Calculé avec les paramètres de la Table 2,  $D_J$  faisant partie de l'ajustement.

L'incertitude sur la mesure (Inc.) est exprimée en kHz.

**Tableau 1.** Composantes quadripolaires (MHz) des transitions  $J = 0 \leftarrow 1$  et  $J = 1 \leftarrow 2$  de l'état fondamental et de l'état excité  $v_2 = 1$ .

Les raies ont été ajustées au premier ordre selon [84GOR, p. 412] (Eq. 1) pour ce qui concerne le quadripole :

$$E_Q = eQq \left[ \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] Y(J, I, F) \quad (\text{Eq. 1})$$

où  $eQq$  est la constante de couplage quadrupolaire exprimée en MHz et  $Y(J, I, F)$  la fonction tabulée de Casimir.

Quant au couplage spin-rotation, il a été ajusté selon la formule donnée dans [84GOR, p. 434] (Eq. 2) en conservant les constantes  $B$  et  $D_{JK}$  que nous avons obtenues après notre étude du spectre millimétrique. Nous avons fait deux ajustements, en fixant  $D_J$  ou en l'incluant dans les paramètres à déterminer.

$$E_M = \frac{1}{2} \left[ C_N + (C_N - C_K) \frac{K^2}{J(J+1)} \right] \cdot [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (\text{Eq. 2})$$

Pour l'état fondamental, les 3 constantes définissant le quadrupole ont pu être obtenues, alors que  $C_K$  n'a pu l'être pour l'état  $v_2 = 1$ . Les constantes sont regroupées dans le Tableau 2.

$v = 0$									
$D_J$ / kHz	4,511(49)	1,00				Fixé <sup>a</sup>			
$eQq$ / MHz	-236,17795(56)	0,24	1,00			-236,1747(63)	1,00		
$C_N$ / kHz	-11,07(69)	0,70	0,38	1,00		-9,86(58)	0,31	1,00	
$C_K$ / kHz	-16,18(31)	-0,16	-0,19	-0,07	1,00	-17,4(3,6)	-0,16	0,06	1,00
$Dev^b$ / kHz	4,218					4,954			
$v_2 = 1$									
$D_J$ / kHz	4,609(46)	1,00				Fixé <sup>a</sup>			
$eQq$ / MHz	-235,0374(59)	0,09	1,00			-235,0384(64)	1,00		
$C_N$ / kHz	-10,55(74)	0,52	0,39	1,00		-11,27(69)	0,40	1,00	
$Dev^b$ / kHz	4,284					4,66			
$v_4 = 1$									
$eQq$ / MHz	-235,0890(60)	1,00							
$C_N$ / kHz	-12,43(53)	0,09	1,00						
$Dev^b$ / kHz	4,910								

a) Fixé à la valeur obtenue après l'étude du spectre submillimétrique.

b) Ecart-type de l'ajustement.

Tableau 2. Constantes quadrupolaires et de spin-rotation de AsF<sub>3</sub> dans l'état fondamental et les états excités  $v_2 = 1$  et  $v_4 = 1$ .

On peut remarquer que pour l'état fondamental, l'ajustement incluant la constante  $D_J$  est meilleur que celui avec  $D_J$  fixé. Pour l'état  $v_2 = 1$ , les deux ajustements sont de qualité identique.

F	$\leftarrow F$	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	$I^b$	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	$I^b$	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	$I^b$	Fréq.	e.-c. <sup>a</sup>	$I^b$
<b>J = 1<math>\leftarrow</math>0 K<math>\ell</math> = 0</b>													
1,5	0,5	11817,357	0,001	3									
1,5	1,5	11711,562	0,004	3									
1,5	2,5	11770,331	0,003	3									
<b>J = 2<math>\leftarrow</math>1</b>													
		K $\ell$ = 0			K $\ell$ = 1 ( $\ell$ = 1)			K $\ell$ = -1			K $\ell$ = 1 ( $\ell$ = -1)		
0,5	0,5	23516,544	0,005	5	23596,587	0,007	5	23555,045	0,002	5			
0,5	1,5	23457,888	0,005	5	23567,332	-0,004	5	23525,447	0,000	5	23546,585	-0,007	5
1,5	0,5	23622,378	-0,037	50				23502,461	-0,023	30			
1,5	1,5	23563,683	0,002	5	23514,129	-0,010	10				23493,671	-0,002	5
1,5	2,5	23521,651	-0,033	50	23493,250	-0,004	5	23451,751	-0,024	30	23472,692	-0,015	30
2,5	1,5							23502,044	-0,010	5			
2,5	2,5	23462,851	-0,001	5	23522,746	0,030	50	23480,918	0,005	5	23502,035	0,005	5
2,5	3,5	23521,652	-0,004	5	23551,945	0,007	5	23510,433	0,001	5	23531,389	-0,005	5

<sup>a</sup> Calculé avec les paramètres du Tableau 2.

<sup>b</sup> Incertitude sur la mesure, en kHz.

Tableau 3. Composantes quadrupolaires de  $AsF_3$  dans l'état  $v_4 = 1$  (MHz).

### Analyse de l'état fondamental

Nous avons mesuré le spectre de l'état fondamental de  $\text{AsF}_3$  jusqu'à 1050 GHz, ce qui nous a permis de déterminer avec précision toutes les constantes, en particulier celles de distorsion centrifuge jusqu'aux termes sextiques.

Le dédoublement des transitions  $K = 3$  est apparu dès 457 GHz. Il a été mesuré pour six  $J$  différents, bien répartis puisqu'allant de  $J = 38$  à  $J = 89$ . Ces données ont permis de déterminer les constantes de dédoublement  $h_3^0$  et  $h_3^I$ .

Nos résultats sont présentés dans l'article qui suit.

# Splitting of the $K = 3$ transitions in $C_{3v}$ Symmetric Tops : The Case of $AsF_3$ and $CH_3SiF_3$ .

P. DRÉAN\*, J.-M. COLMONT\*, AND J. DEMAISON\*

L. DORE†, AND C. DEGLI ESPOSTI†

\* Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Bât. P5, Université de Lille I, 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France

† Dipartimento de Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna, Via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy

Number of pages: 9

Number of tables: 4

Number of figures: 0

## ABSTRACT

The millimeter-wave and submillimeter-wave rotational spectra of  $\text{AsF}_3$  and  $\text{CH}_3\text{SiF}_3$  were measured in their ground state. These measurements allow us to determine accurate molecular constants, including the three sextic centrifugal distortion constants:  $H_J$ ,  $H_{JK}$ , and  $H_{KJ}$ . For high- $J$  values, the splitting of the  $K = 3$  lines was observed and analyzed.

## INTRODUCTION

Recently submillimeterwave spectroscopy has proven useful to study the  $K = 3$  splitting in  $C_{3v}$  symmetric tops (1-7). A collaboration between Bologna and Lille was started whose aim is a systematic study of this effect in the submillimeterwave range. The molecules studied so far indicate that this effect is larger (hence easier to observe) for molecules where  $B_z - B_x$  is small ( $A - B$  for a prolate top and  $B - C$  for an oblate top). We report here the study of two such molecules where  $B_z - B_x$  is small and where the  $K = 3$  could indeed be easily observed.

The microwave spectrum of arsenic trifluoride ( $\text{AsF}_3$ ) was first measured in the late forties by Dailey et al. (8, 9) who determined the  $B$  rotational constant, the electric dipole moment,  $\mu = 2.815(25)$  D and the quadrupole coupling constant of As. Later, Kisliuk and Geschwind (10) measured the  $J = 2 \leftarrow 1$  transitions of the vibrational states  $\nu_2 = 1$  and  $\nu_4 = 1$ . These measurements were extended by Chikaraishi and Hirota (11) who observed the rotational spectra in the excited states of all the normal vibrations. Mirri (12) measured the millimeterwave spectrum of the ground state and obtained the harmonic force field by combined use of the vibrational frequencies and the centrifugal distortion and Coriolis coupling constants. More recently, Smith (13) measured the millimeterwave spectra up to 250 GHz for all four fundamental vibrationally excited states. He determined a harmonic and anharmonic force field as well as an equilibrium structure. The structure of  $\text{AsF}_3$  was also investigated by electron diffraction (14, 15).

The harmonic force field was calculated ab initio using effective core potentials and polarized double-zeta basis sets (16). AsF<sub>3</sub> is a C<sub>3v</sub> oblate top with  $B - C \approx 1.7$  GHz.

The first studies of the microwave spectrum of methyltrifluorosilane (CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub>) dates back to the same period as those of AsF<sub>3</sub> (17-20). More recently the microwave spectrum was remeasured in the ground and the first three excited states of the torsional vibration and a structure has been determined (21). The avoided-crossing molecular-beam method (22) has been applied to the ground torsional state allowing to determine the dipole moment,  $\mu = 2.33938(14)$  D, the effective rotational constant  $A = 4059.522(22)$  MHz, and the effective height of the barrier. The structure of the methyl top has also been more accurately determined. CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> is a C<sub>3v</sub> prolate top with  $A - B \approx 0.34$  GHz.

## EXPERIMENTAL DETAILS

AsF<sub>3</sub> was prepared by adding As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to an excess of HSO<sub>3</sub>F. Subsequent distillation b. p. 57°C yielded 78% AsF<sub>3</sub> (23). CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> was prepared by reacting CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (3.4 g ; 22.3 mmol) for 30 mn. at room temperature. Volatile products were fractionated in a standard vacuum line, yield 2.1 g (92%) (24).

The measurements in the region of 340 to 470 GHz were recorded using phase-locked submillimeter-wave backward-wave oscillators (Thomson-CSF) and a He-cooled bolometer detection. The frequency measurements have an estimated uncertainty of about 30 kHz for the low- $K$  lines, it is worse for high- $K$  lines when the non-resolved quadrupole hyperfine structure broadens the lines. Above 500 GHz a far-infrared sidebands spectrometer similar to that described in Ref. (1) has been used. The accuracy of the measurements varies between 500 kHz and 1 MHz.

## ANALYSIS OF THE SPECTRUM

The assignment of a rotational spectrum of a  $C_{3v}$  symmetric top in its ground vibrational state is straightforward. If the  $K = 3$  splitting is neglected, the frequency of a ground state rotational transition  $J+1, K, F' \leftarrow J, K, F''$  may be written as:

$$\begin{aligned} \nu = & 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \\ & + H_J(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3K^2 + 2H_{KJ}(J+1)K^4 \\ & + E_Q(J+1, K, F') - E_Q(J+1, K, F'') \end{aligned} \quad (1)$$

$E_Q$  is the quadrupole interaction energy. For the analysis of the quadrupole hyperfine structure, the perturbation theory up to second order was used. The resulting formula is

(25) :

$$E_Q(J, K, F) = \left[ \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] Y(I, J, F) eQq + \frac{E_Q^{(2)}}{B} \quad (2)$$

$Y(I, J, F)$  is the Casimir function, where the quantum number  $F = J + 1, F = J, F = J - 1$ .  $E_Q^{(2)}$  is the second-order perturbation contribution. The hypothetical unsplit frequencies of  $AsF_3$  were calculated by adding the hyperfine splitting calculated with Eq. (2) to the experimental multiplet components. A weighted least-squares program was used to fit the experimental frequencies of Tables I ( $AsF_3$ ) and II ( $CH_3SiF_3$ ) to the parameters of Eq. (1). In the fit the mean frequency of the split  $K = 3$  lines was used. The derived parameters are given in Table III, together with their standard deviation and their correlation matrix. All the determinable sextic centrifugal distortion constants are well determined. For  $AsF_3$ ,  $H_{JK} < 0$  while both  $H_J$  and  $H_{KJ} > 0$ . This behaviour is typical of an oblate top. For  $CH_3SiF_3$ , both  $H_J$  and  $H_{JK} > 0$  while  $H_{KJ} < 0$ . This is expected for a prolate top with  $A/B < 4$  (26). The absolute values of the three sextic constants are of the same order of magnitude, it is due to the fact that the two rotational constants ( $A$  and  $B$ , or  $B$  and  $C$ ) are also of the same order of magnitude.

## ANALYSIS OF THE $K = 3$ SPLITTINGS

It is generally assumed that the rotational Hamiltonian of a symmetric top in its ground vibrational state is diagonal in  $J$  and  $K$ . But, actually the rotation of the molecule about the  $b$  axis produces a small distortion moment perpendicular to the symmetry axis and a new term appears in the Hamiltonian (27):

$$H_{spiu} = \varepsilon[(J_+^3 + J_-^3)J_z + J_z(J_+^3 + J_-^3)] + h_3'(J_+^6 + J_-^6) \quad (3)$$

The first term has  $\Delta K = \pm 3$  matrix elements and the second one  $\Delta K = \pm 6$  matrix elements.  $\varepsilon = \tau_{xxx} / 4$  is a quartic centrifugal distortion constant and  $h_3'$  a sextic one. Aliev and Watson (28) have shown that in reducing the Hamiltonian, the  $\Delta K = \pm 3$  matrix elements are eliminated :

$$\tilde{H}_{spiu} = e^{-iS} H_{spiu} e^{iS} = h_3(J_+^6 + J_-^6) \quad (4)$$

$$\text{with } h_3 = h_3' - \frac{\varepsilon^2}{B_z - B_x} \quad (5)$$

The reduced Hamiltonian contributes in first order to the  $A_1/A_2$  splitting of the  $K = 3$  levels :

$$E_{-3,+3} = h_3 J(J+1)[J(J+1) - 2][J(J+1) - 6] \quad (6)$$

The effect of this term was first seen on  $\text{NH}_3$  by Good in 1947 (29) and explained by Nielsen and Dennison (30). Actually it was only observed as a shift because the levels with  $A_1$  symmetry have zero spin statistical weights. Later the splitting was observed in  $\text{AsH}_3$  (31),  $\text{CDF}_3$  (32) and  $\text{NF}_3$  (33) by high resolution infrared spectroscopy. But as it increases quite rapidly with  $J$ , it is obvious that submillimeter-wave spectroscopy is the best method to observe it and, quite recently, much work has been devoted to its measurement. In Bologna the spectra of several molecules were analyzed :  $\text{CHCl}_3$  (1),  $\text{CCl}_3\text{CN}$  (2),  $(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$  (3), and  $\text{CHF}_3$  (4), and, in Lille, a few other molecules were measured :  $\text{CDF}_3$  (5),  $\text{CH}_3\text{CF}_3$  (6) and  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (7). Cazzoli et al. (3) also found a strong correlation between  $h_3$  and  $B^4/(B_z - B_x)$ , the result being (in MHz) :

$$h_3 = 2.3 \times 10^{-21} \frac{B^4}{B_z - B_x} \quad (7)$$

This relation was established using the  $h_3$  of 6 different molecules of  $X_3Y$  type. For these molecules, the difference between the experimental and calculated values is less than 20%. Actually it was noted that for molecules of the  $X_3YZ$  type (with Z a substituent on the symmetry axis), the experimental value of  $h_3$  is about an order of magnitude smaller than the value calculated with Eq. (7) (34). The success of the empirical correlation of Cazzoli et al. is due to the fact that the  $K = 3$  splitting was mainly observed for molecules near the spherical top limit ( $B_z - B_x$  small) where the second term is prevailing in Eq. (5). From that point of view,  $AsF_3$  should be a favourable molecule to observe the  $K = 3$  splitting, because it is an oblate top with a relatively small  $B - C \approx 1.7$  GHz and a large  $B \approx 5$  GHz. It could indeed be easily observed. See Table IV. There is a large uncertainty (500 kHz or more) in the measurement of the frequency of the submillimeter-wave lines ; on the other hand, the frequency of the splittings may be measured with an accuracy comparable to that of conventional millimeterwave spectroscopy (about 30 kHz). For this reason, the splittings were analyzed independently rather than to directly fit the frequencies of the transitions to a many-parameters model. The  $K = 3$  levels are of  $A_1$  and  $A_2$  symmetry and the selection rule is  $A_1 \leftrightarrow A_2$ , so the splitting of a  $J+1 \leftarrow J, K = 3$  transition is given by :

$$\Delta\nu = 12h_3(J-1)J(J+1)(J+2)(J+3) \quad (8)$$

Because of higher order contributions, the coefficient  $h_3$  was found  $J$ -dependent for  $AsF_3$ . Therefore it was replaced by

$$h_3 = h_3^0 + h_3^J J(J+1) \quad (9)$$

Table IV gathers the observed splittings and the least-squares fitted parameters. The determined values confirm the fact that Eq. (7) is useful to predict the order of magnitude of the  $h_3$  splitting constant. It may further be noted that there is also a strong correlation between the values of  $h_3$  and of  $H_J$ .

## ACKNOWLEDGMENTS

This work is part of the programme of the European Community Human Capital and Mobility Network SCAMP (contract number : CHRXCT 930157). We thank Prof. H. Bürger and Dr. H. Beckers (university Wuppertal) for the samples of AsF<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub>. Mr. L. Poteau is acknowledged for his help during some measurements.

## REFERENCES

1. G. CAZZOLI, G. COTTI, AND L. DORE, Chem. Phys. Lett. **203**, 227-231 (1993).
2. G. CAZZOLI AND Z. KISIEL, J. Mol. Spectrosc. **159**, 96-102 (1993).
3. G. CAZZOLI, G. COTTI, L. DORE, AND Z. KISIEL, J. Mol. Spectrosc. **162**, 467-473 (1993).
4. G. CAZZOLI, L. CLUDI, G. COTTI, L. DORE, C. DEGLI ESPOSTI, M. BELLINI, AND P. DE NATALE, J. Mol. Spectrosc. **163**, 521-528 (1994).
5. R. BOCQUET, D. BOUCHER, W.D. CHEN, D. PAPOUSEK, G. WLODARCZAK, AND J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. **163**, 291-299 (1994).
6. R. BOCQUET, J. BURIE, W.D. CHEN, G. WLODARCZAK, AND J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. **165**, 494-499 (1994).
7. X. LI, R. BOCQUET, D. PETITPREZ, D. BOUCHER, L. POTEAU, AND J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. in press.
8. B.P. DAILEY, K. RUSINOW, R.G. SHULMAN, AND C.H. TOWNES, Phys. Rev. **74**, 1245A-1246 (1948).
9. R.G. SHULMAN, B.P. DAILEY, AND C.H. TOWNES, Phys. Rev. **78**, 145-148 (1950).
10. P. KISLIUK AND S. GESCHWIND, J. Chem. Phys. **21**, 828-829 (1953)
11. T. CHIKARAISHI AND E. HIROTA, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 2314-2316 (1973).
12. A.M. MIRRI, J. Chem. Phys. **47**, 2823-2828 (1967).
13. J.G. SMITH, Mol. Phys. **35**, 461-475 (1978).
14. S. KONAKA AND M. KIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 1693-1703 (1970).
15. S. KONAKA, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 3107-3115 (1970).

16. W. SCHNEIDER, W. THIEL, AND A. KOMORNICKI, *J. Phys. Chem.* **94**, 2810-2814 (1990).
17. J. SHERIDAN AND W. GORDY, *Phys. Rev.* **77**, 719-719 (1950) ; *J. Chem. Phys.* **19**, 965-970 (1951).
18. H.T. MINDEN, J.M. MAYS, AND B.P. DAILEY, *Phys. Rev.* **78**, 347-347 (1950).
19. H.T. MINDEN AND B.P. DAILEY, *Phys. Rev.* **82**, 338-338 (1951).
20. L.F. THOMAS, J.S. HEEKS, AND J. SHERIDAN, *Z. Elektrochem.* **61**, 935-937 (1957).
21. J.R. DURIG, Y.S. LI, AND C.C. TONG, *J. Mol. Struct.* **14**, 255-260 (1972).
22. W.L. MEERTS AND I. OZIER, *Chem. Phys.* **71**, 401-415 (1982).
23. G. BRAUER, *Handbook der Anorganischen Chemie*, Vol. I, p. 215, Enke, Stuttgart, 1975.
24. K.G. SHARP, *Inorg. Chem.* **14**, 1241-1244 (1975).
25. W. GORDY AND R.L. COOK,
26. J. DEMAISON, R. BOCQUET, W.D. CHEN, D. PAPOUSEK, D. BOUCHER, AND H. BÜRGER, *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 147-157 (1994).
27. J.K.G. WATSON, in "Vibrational Spectra and Structure" (J.R. Durig, Ed.), Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1977.
28. M.R. ALIEV AND J.K.G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29-52 (1976).
29. W.E. GOOD *Phys. Rev.* **72**, 157-157 (1947).
30. H.H. NIELSEN AND D.M. DENNISON, *Phys. Rev.* **72**, 1101-1108 (1947).
31. W.B. OLSON, A.G. MAKI, AND R.L. SAMS, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 252-270 (1975).
32. J. SAKAI, A. MITO, AND M. KATAYAMA, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 600-603 (1985).
33. W. HÖHE AND W.A. KREINER, *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 28-32 (1991).
34. R. BOCQUET, W.D. CHEN, D. PAPOUSEK, G. WLODARCZAK, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 456-472 (1994).

## List of Tables

- Table I. Observed Frequencies<sup>a</sup> and Residuals of the Fit of AsF<sub>3</sub> in the Ground State (All Values in MHz).
- Table II. Observed Frequencies<sup>a</sup> and Residuals of the Fit of CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> in the Ground State (All Values in MHz).
- Table III. Ground State Molecular Constants for AsF<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub>.
- Table IV. Splitting of the K = 3 Rotational Transitions in AsF<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub>.

J	K	Fexp.	e-c	$\sigma^b$	J	K	Fexp.	e-c	$\sigma^b$	J	K	Fexp.	e-c	$\sigma^b$
0	0	11758.32	0.33	1	19	2	235013.13	0.05	0.1	38	12	457536.72	0.00	0.05
1	0	23515.88	0.01	0.1	19	3	235014.34	0.03	0.1	38	15	457575.15	0.00	0.05
1	1	23515.91	0.02	0.1	19	4	235016.07	0.03	0.1	38	18	457622.25	0.04	0.05
2	0	35273.52	-0.01	0.1	19	5	235018.27	0.02	0.1	38	21	457677.92	-0.02	0.05
2	1	35273.55	-0.01	0.1	19	6	235020.98	0.02	0.1	52	2	620444.15	0.16	1
2	2	35273.69	0.01	0.1	19	7	235024.16	-0.01	0.1	52	3	620447.34	0.19	1
9	2	117562.16	0.11	0.1	19	8	235027.90	0.04	0.1	52	4	620451.65	0.09	1
9	3	117562.79	0.12	0.1	19	9	235032.14	0.09	0.1	52	6	620465.10	0.91	1
9	4	117563.62	0.08	0.1	19	10	235036.90	0.16	0.2	52	9	620493.54	0.93	1
9	5	117564.76	0.11	0.1	19	11	235041.86	-0.07	0.1	52	12	620532.80	0.35	1
9	6	117566.08	0.07	0.1	19	12	235047.51	-0.10	0.1	65	6	770807.25	0.41	1
9	7	117567.69	0.07	0.1	19	13	235053.79	0.02	0.1	65	9	770841.59	0.13	1
9	8	117569.60	0.12	0.1	19	14	235060.35	-0.10	0.1	65	12	770889.86	-0.12	1
9	9	117571.67	0.09	0.1	19	15	235067.46	-0.16	0.1	67	6	793838.38	1.26	1
10	2	129313.99	0.01	0.1	21	9	258501.10	0.01	0.1	67	9	793873.54	0.89	1
10	3	129314.71	0.04	0.1	21	10	258506.14	-0.10	0.1	67	12	793923.60	1.16	1
10	4	129315.65	0.03	0.1	21	11	258511.85	-0.08	0.1	75	2	885638.04	1.56	1
10	5	129316.87	0.03	0.1	21	12	258518.14	-0.03	0.1	75	3	885642.02	1.21	1
10	6	129318.35	0.02	0.1	22	1	270208.78	-0.59	1	75	4	885648.04	1.16	1
10	7	129320.13	0.03	0.1	24	1	293661.18	-0.35	1	75	5	885655.97	1.29	1
10	8	129322.14	0.00	0.1	24	9	293685.86	-0.23	1	76	3	897085.31	0.95	1
10	9	129324.46	0.00	0.1	24	11	293697.87	-0.52	1	76	4	897091.30	0.81	1
10	10	129327.06	0.01	0.1	24	12	293704.93	-0.54	1	76	5	897099.30	0.93	1
11	6	141069.42	-0.01	0.1	24	15	293730.07	-0.34	1	76	6	897108.06	0.04	1
11	7	141071.39	0.02	0.1	30	2	363949.44	0.04	0.05	76	7	897120.50	1.09	1
11	8	141073.63	0.05	0.1	30	3	363951.32	0.01	0.05	76	9	897148.55	1.08	1
11	9	141076.15	0.04	0.1	30	6	363961.53	0.00	0.05	77	2	908515.83	0.34	1
11	10	141078.98	0.05	0.1	31	2	375652.55	-0.05	0.05	77	3	908520.12	0.21	1
11	11	141082.17	0.12	0.1	31	3	375654.55	0.01	0.05	77	4	908526.14	0.03	1
12	8	152823.74	0.04	0.1	31	4	375657.27	-0.02	0.05	77	6	908543.44	-0.39	1
12	9	152826.55	0.12	0.1	31	5	375660.73	-0.07	0.05	77	9	908582.85	-0.86	1
12	10	152829.58	0.09	0.1	31	6	375665.07	-0.03	0.05	87	2	1022412.73	0.30	1
12	11	152832.99	0.13	0.1	31	7	375670.17	-0.02	0.05	87	3	1022416.98	-0.32	1
12	12	152836.60	0.03	0.1	31	9	375682.67	-0.03	0.05	87	4	1022423.41	-0.71	1
14	0	176307.68	0.06	0.1	31	12	375707.35	0.00	0.05	87	5	1022432.40	-0.49	1
14	1	176307.73	-0.09	0.1	31	15	375739.11	0.00	0.05	87	6	1022443.58	-0.03	1
14	4	176310.64	0.06	0.1	31	18	375778.01	0.02	0.05	87	8	1022470.47	-0.45	1
14	5	176312.27	0.01	0.1	31	21	375824.05	0.02	0.05	87	9	1022487.85	0.35	1
14	6	176314.32	0.03	0.1	31	24	375877.28	-0.02	0.05	87	12	1022548.98	-0.03	1
14	7	176316.71	0.01	0.1	31	27	375937.81	-0.02	0.05	87	15	1022628.06	-0.17	1
14	8	176319.44	-0.04	0.1	31	30	376005.71	0.01	0.05	89	2	1045086.76	-0.68	1
14	9	176322.65	0.02	0.1	38	3	457472.80	-0.01	0.05	89	3	1045091.94	-0.46	1
14	10	176326.17	0.02	0.1	38	4	457476.10	-0.01	0.05	89	5	1045107.74	-0.51	1
14	11	176330.15	0.10	0.1	38	5	457480.37	0.00	0.05	89	6	1045118.41	-0.75	1
14	12	176334.34	0.02	0.1	38	6	457485.57	-0.01	0.05	89	9	1045163.20	-0.60	1
19	1	235012.29	-0.05	0.1	38	9	457506.86	-0.01	0.05	89	11	1045203.08	-0.43	1

a) The transition  $J = 0$  is taken from Ref. (11), the measurements between 20 and 240 GHz from Ref. (13) and the measurements between 250 and 300 GHz from Ref. (12).

b) Accuracy in MHz.

Table I.

J	K	Fexp.	e-c	$\sigma^b$	J	K	Fexp.	e-c	$\sigma^b$
0	0	7431.323	0.009	15	48	9	363714.173	-0.040	50
1	0	14862.540	-0.067	100	48	12	363698.811	-0.022	50
2	0	22293.860	0.000	100	48	15	363679.041	-0.009	50
3	0	29725.020	-0.031	100	48	18	363654.846	-0.013	50
4	0	37156.130	-0.030	100	48	21	363626.239	-0.013	50
12	5	96597.995	-0.006	50	48	24	363593.242	0.021	50
12	6	96597.278	-0.002	50	48	27	363555.729	-0.027	50
12	7	96596.435	0.007	50	48	30	363513.852	0.005	50
12	8	96595.445	0.001	50	48	33	363467.427	-0.052	50
12	9	96594.343	0.013	50	48	36	363416.611	-0.030	50
12	10	96593.100	0.016	50	48	39	363361.309	-0.007	50
12	11	96591.725	0.018	50	48	42	363301.480	-0.008	50
12	12	96590.185	-0.013	50	48	45	363237.196	0.057	50
14	3	111457.568	-0.013	100	53	6	400745.428	0.012	50
14	4	111457.042	-0.010	50	53	9	400733.363	0.016	50
14	5	111456.364	-0.007	50	53	12	400716.446	0.000	50
14	6	111455.527	-0.012	50	53	15	400694.725	0.018	50
14	7	111454.569	0.013	50	53	18	400668.132	0.008	50
14	8	111453.428	0.006	50	53	21	400636.701	0.012	50
14	9	111452.133	-0.003	50	53	24	400600.424	0.032	50
14	10	111450.707	0.008	50	53	27	400559.241	0.018	50
14	11	111449.116	0.005	50	53	30	400513.139	-0.031	50
46	6	348909.977	0.007	50	53	33	400462.232	0.015	50
46	9	348899.427	0.003	50	53	36	400406.339	-0.012	50
46	12	348884.646	-0.009	50	53	39	400345.564	0.009	50
46	15	348865.648	-0.012	50	53	42	400279.852	0.041	50
46	18	348842.424	-0.007	50	53	45	400209.065	-0.033	50
46	21	348814.959	-0.003	50	53	48	400133.388	-0.009	50
46	24	348783.283	0.037	50	53	51	400052.092	-0.592	500
46	27	348747.263	-0.009	50	58	4	437744.043	0.091	50
46	30	348707.058	0.028	50	60	6	452526.857	-0.057	50
46	33	348662.496	-0.012	50	60	9	452513.308	-0.034	50
46	36	348613.705	0.013	50	60	12	452494.300	-0.036	50
46	39	348560.558	-0.010	50	60	15	452469.905	0.015	50
46	45	348440.960	-0.374	1000	60	18	452440.004	0.008	50
48	3	363731.873	0.088	200	60	21	452404.661	0.015	50
48	6	363725.200	0.004	50					

a) The transitions  $J = 0, 12$  and  $14$  are taken from Ref. (22) and the transitions from  $J = 1$  to  $4$  from Ref. (21).

b) Accuracy in kHz.

Table II.

AsF <sub>3</sub>								
B	(MHz)	5879.00458(35)	1.000					
D <sub>J</sub>	(kHz)	4.63405(16)	0.920	1.000				
D <sub>JK</sub>	(kHz)	-6.1892(24)	0.502	0.334	1.000			
H <sub>J</sub>	(Hz)	0.010599(13)	0.779	0.909	0.112	1.000		
H <sub>JK</sub>	(Hz)	-0.04230(75)	0.498	0.450	0.880	0.204	1.000	
H <sub>KJ</sub>	(Hz)	0.0609(16)	0.278	0.068	0.766	-0.036	0.406	1.000
CH <sub>3</sub> SiF <sub>3</sub>								
B	(MHz)	3715.65859(26)	1.000					
D <sub>J</sub>	(kHz)	0.85163(10)	0.857	1.000				
D <sub>JK</sub>	(kHz)	2.52308(43)	0.165	-0.182	1.000			
H <sub>J</sub>	(Hz)	0.000126(14)	0.671	0.948	-0.364	1.000		
H <sub>JK</sub>	(Hz)	0.006963(79)	0.179	-0.057	0.889	-0.245	1.000	
H <sub>KJ</sub>	(Hz)	-0.006898(98)	-0.006	-0.190	0.232	-0.178	-0.219	1.000

Table III.

AsF <sub>3</sub>		
J <sup>a</sup>	Δν(MHz)	e-c(MHz)
38	0.679	0.029
52	3.017	0.025
75	17.782	-0.045
77	20.278	0.017
87	36.708	0.052
89	40.887	-0.037
$h_3^0$ (Hz)	6.076(38)10 <sup>-4</sup>	
$h_3^J$ (Hz)	-2.75(38)10 <sup>-9</sup>	
CH <sub>3</sub> SiF <sub>3</sub>		
53	1.231	0.047
54	1.211	-0.087
55	1.508	0.087
56	1.574	0.022
57	1.634	-0.059
$h_3^0$ (Hz)	2.153(49)10 <sup>-4</sup>	

a) J value of the lowest level.

Table IV.

*Conclusion*



Le but de ce travail était de caractériser des molécules phosphorées et arséniées par spectroscopie de rotation, avec l'aide des calculs ab initio.

Certains composés ont été étudiés juste après leur découverte en laboratoire de chimie. C'est surtout le cas de l'éthylidynearsine  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ , qui est le premier exemple d'arsaalcyne non stabilisé. Nous avons pu obtenir la constante de rotation B et les constantes de distorsion centrifuge quartiques et sextiques de l'état fondamental. Sept espèces isotopiques ont été analysées, dont l'espèce enrichie à 99% en carbone 13, ce qui a permis la détermination d'une structure fiable.

Nous avons repris l'analyse des spectres de la méthylidynephosphine  $\text{HC}\equiv\text{P}$ . Nous avons utilisé pour la première fois une synthèse fournissant ce composé avec un très bon degré de pureté (supérieur à 98%). Ceci a permis de mesurer les raies de l'état fondamental jusqu'à 1800 GHz, ce qui est nécessaire pour déterminer la constante sextique de distorsion centrifuge. Les espèces isotopiques contenant un atome de carbone 13 ont été étudiées en abondance naturelle. Les états excités  $v_3 = 1$ ,  $v_2 = 1$  et  $v_2 = 2$  ont été analysés. L'espèce isotopique  $\text{DC}\equiv\text{P}$  (enrichie en deutérium) a fait l'objet des mêmes mesures. Grâce à ces nouvelles données, nous avons calculé une nouvelle structure à l'équilibre. Nous avons également déterminé une structure à l'équilibre fiable de  $\text{FC}\equiv\text{P}$  en combinant les constantes de rotation expérimentales et les calculs ab initio.

Une série de phosphines et d'arsines ont été caractérisées. Tout d'abord, la vinylphosphine a été étudiée. Deux conformères ont été identifiés, dont l'un présente un mouvement de rotation interne que nous avons analysé. Cette étude fut l'occasion de montrer l'utilité des calculs ab initio pour l'analyse des spectres, en ce qui concerne notamment la prévision de stabilité de différents conformères.

La vinylarsine, analogue arsénié de la molécule précédente, venait d'être synthétisée et a été caractérisée. Les résultats obtenus sont comparables à ceux de la vinylphosphine, mais aucun effet de mouvement interne n'a été trouvé.

Le spectre de rotation de l'éthylarsine n'était pas connu. Nous avons eu l'occasion de l'analyser. Deux conformères ont été trouvés, dont l'un présente un mouvement interne qui est la torsion du groupement  $-\text{AsH}_2$ . Ce phénomène donne lieu à de multiples perturbations du spectre que nous avons analysées. Le couplage quadrupolaire est entièrement caractérisé, notamment grâce aux mesures effectuées avec un spectromètre à transformée de Fourier.

La série complète des monohalogénophosphines a été étudiée. Nos mesures ont servi à améliorer les constantes obtenues après analyse du spectre infrarouge, par un ajustement combiné des raies, ceci pour  $\text{PH}_2\text{F}$ ,  $\text{PH}_2\text{Cl}$  et  $\text{PH}_2\text{I}$ . Nous avons ainsi confirmé la complémentarité des deux techniques spectroscopiques. Les espèces deutérées  $\text{PD}_2\text{F}$  et  $\text{PD}_2\text{Cl}$  ont seulement été caractérisées par spectroscopie de rotation, dans le but de déterminer la structure de ces molécules.

Notre contribution essentielle à cette étude des monohalogénophosphines est l'identification du spectre de l'espèce bromée  $\text{PH}_2\text{Br}$ . Elle n'avait pu être caractérisée ni en phase liquide (RMN), ni par spectroscopie infrarouge, probablement à cause d'une grande instabilité dans les conditions de réaction. Cependant l'analyse doit être poursuivie car seule une espèce isotopique du brome a été trouvée.

Enfin, nous avons présenté les résultats obtenus avec  $\text{AsF}_3$ . Les raies de l'état fondamental ont été mesurées jusqu'à 1050 GHz, ce qui a permis de déterminer les constantes de distorsion sextiques et d'observer le dédoublement des transitions  $K = 3$ .

L'ensemble de nos résultats est destiné à permettre l'identification de nouvelles molécules instables par spectroscopie de rotation par l'intermédiaire de prévisions fiables. Par exemple, nous prévoyons la détection de  $\text{HC}\equiv\text{As}$ . Certaines molécules phosphorées et arséniées sont susceptibles d'être présentes dans certaines atmosphères planétaires et peut-être certains nuages interstellaires, aussi nos constantes pourraient-elles être utiles pour leur détection interstellaire.

Nous avons également montré l'utilité des calculs *ab initio*, que nous avons utilisés à toutes les étapes de l'analyse : prévision des spectres, détermination des structures.

*Références*

*Bibliographiques*



*Les références bibliographiques sont classées par ordre chronologique et par ordre alphabétique croissants. On trouvera dans l'ordre les auteurs, les livres ou périodiques, le numéro de volume (ou les titres et éditeurs) suivi de l'année de parution et enfin, les premières et dernières pages. Si un livre est souvent cité, les numéros de page se référant aux besoins précis du contexte sont donnés dans le texte. Les références des articles reproduits dans la partie expérimentale ne sont pas reprises dans cette liste.*

- 34 MØL C. MØLLER et M. S. PLESSET, Phys. Rev. **46**, 1934, 618-622.
- 60 BAR1 L. S. BARTELL et L. O. BROCKWAY, J. Chem. Phys. **32**, 1960, 512-515.
- 60 BAR2 L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. **32**, 1960, 832-834.
- 61 GIE T. E. GIER, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, 1769-1770.
- 61 KOJ T. KOJIMA, E. L. BREIG et C. C. LIN, J. Chem. Phys. **35**, 1961, 2139-2144.
- 62 OKA T. OKA et Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc. **8**, 1962, 300-314.
- 65 KUC K. KUCHITSU et Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1965, 806-813.
- 68 KKU K. KUCHITSU, J. Chem. Phys. **49**, 1968, 4456-4462.
- 68 KUC R. L. KUCZKOWSKI, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1968, 1705-1708.
- 68 WAN I. Y. M. WANG, C. O. BRITT, A. H. COWLEY, et J. E. BOGGS, J. Chem. Phys. **48**, 1968, 812-817.
- 69 KUC K. KUCHITSU, T. FUKUYAMA et Y. MORINO, J. Mol. Struct. **4**, 1969, 41-50.
- 70 KUK S. G. KUKOLICH et W. H. FLYGARE, Chem. Phys. Lett. **7**, 1970, 43-46.
- 70 SCH M. SCHMIDT et H. H. J. SCHRÖDER, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 1970, 192-209.
- 71 DIN L. A. DINSMORE, C. O. BRITT et J. E. BOGGS, J. Chem. Phys. **54**, 1971, 915-918.
- 71 HEL P. HELMINGER, E. L. BEESON et W. GORDY, Phys. Rev. **3A**, 1971, 122-126.

- 72 KUC K. KUCHITSU et S. J. CYVIN, " Molecular Structures and Vibrations " , S. J. CIVYN Ed., Elsevier, Amsterdam, 1972.
- 72 LEE P. L. LEE, K. COHN et R. H. SCHWENDEMAN, *Inorg. Chem.* **11**, 1972, 1917-1920.
- 72 WOL S. WOLFE, *Acc. Chem. Res.* **5**, 1972, 102-111.
- 73 CHI T. CHIKAVAISHI et E. HIROTA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 1973, 2314.
- 74 CHU F. Y. CHU et T. OKA, *J. Chem. Phys.* **60**, 1974, 4612-4618.
- 74 COD E. G. CODDING, R. A. CRESWELL et R. H. SCHWENDEMAN, *Inorg. Chem.* **13**, 1974, 856-859.
- 74 WON T. C. WONG et L. S. BARTELL, *J. Chem. Phys.* **61**, 1974, 2840-2849.
- 75 LAT R. P. LATTIMER, R. L. KUCZKOWSKI, A. J. ASHE, III et A. L. MEINZER, *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 1975, 428-435.
- 75 WON T. C. WONG, A. J. ASHE, III et L. S. BARTELL, *J. Mol. Struct.* **25**, 1975, 65-74.
- 76 BAS J. BASTIDE, E. HEILBRONNER, J. P. MAIER et A. J. ASHE III, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 411-414.
- 76 DUR J. R. DURIG et A. W. COX, Jr., *J. Chem. Phys.* **64**, 1976, 1930-1933.
- 76 HOP1 M. J. HOPKINSON, H. W. KROTO, J. F. NIXON et N. P. C. SIMMONS, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 1976, 460-461.
- 76 HOP2 M. J. HOPKINSON, H. W. KROTO, J. F. NIXON et N. P. C. SIMMONS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513-515.
- 77 KAW Y. KAWASHIMA et A. P. COX, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 1977, 319-329.
- 77 KUC K. KUCHITSU et K. OYANAGI, *Faraday Discussions* **62**, 1977, 20-28.
- 77 HEL D. A. HELMS et W. GORDY, *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 1977, 206-218.
- 77 WAT J. K. G. WATSON, " Vibrational Spectra and Structure " , J. DURIG Ed., Elsevier, Amsterdam, 1977, vol. 6.
- 78 CAZ C. CAZZOLI, P. FORTI et B. LUNELLI, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 1978, 71-78.



- 78 FON G. D. FONG, R. L. KUCZKOWSKI et A. J. ASHE III, *J. Mol. Spectrosc.* **70**, 1978, 197-208.
- 78 KRO H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS et N. P. P. WESTWOOD, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1978, 446-448.
- 78 LI Y. S. LI, A. W. COX et J. R. DURIG, *J. Mol. Spectrosc.* **70**, 1978, 34-40.
- 78 SMI J. Y. SMITH, *Mol. Phys.* **35**, 1978, 461-478.
- 79 KRO H. W. KROTO, J. F. NIXON et N. P. C. SIMMONS, *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 1979, 270-285.
- 80 COO T. A. COOPER, H. W. KROTO, J. F. NIXON et O. OHASHI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 333-334.
- 80 DUR J. R. DURIG, B. J. STREUSAND et Y. S. LI, *J. Chem. Phys.* **73**, 1980, 5564-5567.
- 80 NAK M. NAKATA, K. KOHATA, T. FUKUYAMA et K. KUCHITSU, *J. Mol. Spectrosc.* **83**, 1980, 105-117.
- 81 FON G. D. FONG et R. L. KUCZKOWSKI, *Inorg. Chem.* **20**, 1981, 2342-2343.
- 81 KIJ K. KIJIMA et T. TANAKA, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 1981, 62-75.
- 80 KRO H. W. KROTO, J. F. NIXON et N. P. C. SIMMONS, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 1980, 185-192.
- 81 KRO H. W. KROTO, J. F. NIXON et K. OHNO, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 1981, 367-373.
- 81 OBE H. OBERHAMMER, G. BECKER et G. GRESSER, *J. Mol. Struct.* **75**, 1981, 283-289.
- 82 BUR 1 J. C. T. R. BURCKETT-ST. LAURENT, H. W. KROTO, J. F. NIXON et K. OHNO, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 1982, 158-161.
- 82 BUR 2 J. C. T. R. BURCKETT-ST. LAURENT, T. A. COOPER, H. W. KROTO, J. F. NIXON, O. OHASHI et K. OHNO, *J. Mol. Struct.* **79**, 1982, 215-220.
- 82 BUR3 J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON et A. DUBRULLE, *J. Phys. (Paris)* **43**, 1982, 1319-1325.

- 82 FIS E. FISCHER et I. BOTSKOR, *J. Mol. Spectrosc.* **91**, 1982, 116-127.
- 82 NAK M. NAKATA, T. FUKUYAMA et K. KUCHITSU, *J. Mol. Struct.* **81**, 1982, 121-129.
- 83 BLO R. BLOM, A. HAALAND et R. SEIP, *Acta Chem. Scand. A* **37**, 1983, 595-599.
- 83 OHN K. OHNO, H. MATSUURA, H. MURATA et H. W. KROTO *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 1983, 403-415.
- 84 FIS E. FISCHER et I. BOTSKOR, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 1984, 226-247.
- 84 GOR W. GORDY et R. L. COOK, "Microwave Molecular Spectra. 3<sup>rd</sup> Edition.", John Wiley & Sons 1984.
- 84 KRO H. W. KROTO, J. F. NIXON, O. OHASHI, K. OHNO et N. P. C. SIMMONS, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 1984, 113-124.
- 84 OHA N. OHASHI, K. KAWAGUCHI et E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 1984, 337-349.
- 85 DUR M. C. DURRANT, H. W. KROTO, D. Mc NAUGHTON et J. F. NIXON, *J. Mol. Spectrosc.* **109**, 1985, 8-14.
- 85 GRO P. GRONER, J. S. CHURCH, Y. S. LI et J. R. DURIG, *J. Chem. Phys.* **82**, 1985, 3894-3902.
- 85 KAN H. KANAMORI, C. YAMADA, T. EGAWA et K. KUCHITSU, *J. Chem. Phys.* **83**, 1985, 4945-4948.
- 85 OHN K. OHNO et H. MATSUURA, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 1985, 415-424.
- 85 WAD W. R. WADT et P. J. HAY, *J. Chem. Phys.* **82**, 1985, 284-298.
- 86 DRE H. DREIZLER, *Mol. Phys.* **59**, 1986, 1-28.
- 86 GLE G. McRAE, M. C. L. GERRY et E. A. COHEN, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 1986, 58-70.
- 86 KUR H. KURIMURA, S. YAMAMOTO, T. EGAWA et K. KUCHITSU, *J. Mol. Struct.* **140**, 1986, 79-86.

- 86 LAS M. - C. LASNE, J. - L. RIPOLL et A. THUILLIER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1428.
- 86NAK M. NAKATA et K. KUCHITSU, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1986**, 1446-1450.
- 86 POP W. J. HEHRE, L. RADOM, P. V. R. SCHLEYER et J. A. POPLE, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons, 1986, 324-336 (Bibliographie correspondante à ces pages : 341-344).
- 87 CHR D. CHRISTEN, R. MINKWITZ et R. NASS, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1987, 7020-7024.
- 87 COH E. A. COHEN, G. A. Mc RAE, H. GOLDWHITE, S. DI STEFANO et R. A. BEAUDET, *Inorg. Chem.* **26**, 1987, 4000-4003.
- 87 DUR M. C. DURRANT, H. W. KROTO et D. R. M. WALTON, *J. Mol. Spectrosc.* **121**, 1987, 304-308.
- 87 MCR G. A. Mc RAE, M. C. L. GERRY, M. WONG, I. OZIER et E. A. COHEN, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 1987, 321-339.
- 87 OHN1 K. OHNO, H. MATSUURA, D. Mc. NAUGHTON et H. W. KROTO, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 1987, 82-91.
- 87 OHN2 K. OHNO, H. MATSUURA, D. Mc. NAUGHTON et H. W. KROTO, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 1987, 245-254.
- 87 PIA G. PIAU, F. X. BROWN, D. DANGOISSE et P. GLORIEUX, *IEEE J. Quant. Electronics QE-23*, 1987, 1388-1391.
- 87 SCH L. SCHÄFER, K. SIAM, J. D. EWBANK, W. CAMINATI et A. C. FANTONI, "Modelling of Structures and Properties of Molecules", Ellis Horwood Ltd, Chichester, Angleterre, 1987, 79-90.
- 88 GEI H. GEISE et W. PICKHOUT, "Stereochemical Applications of Gas-phase Electron Diffraction. Part A : "The Electron Diffraction Techniques", I. M. HARGITTAI ed., VCH Publishers, 1988, 321-346.
- 88 GRO P. GRONER, R. D. JOHNSON et J. R. DURIG, *J. Chem. Phys.* **88**, 1988, 3456-3464.
- 88 REG M. REGITZ et P. BINGER, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **27**, 1988, 1484-1508.

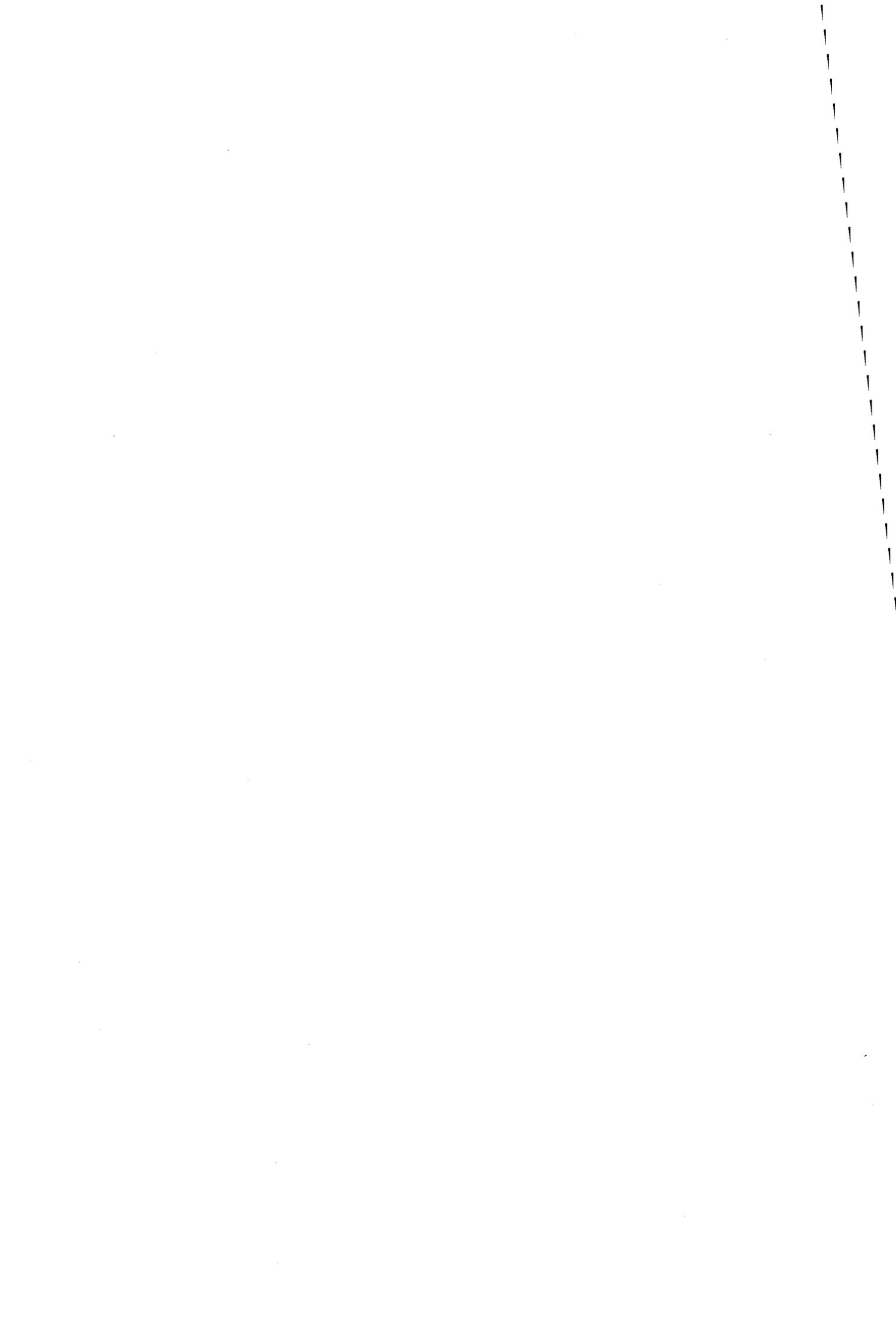
- 88 SCH L. SCHÄFER, J. D. EWBank, K. SIAM, N-S CHIU et H. L. SELLERS, "Stereochemical Applications of Gas-phase Electron Diffraction. Part A : "The Electron Diffraction Techniques", I. M. HARGITTAI ed., VCH Publishers, 1988, 301-319.
- 89 BIR M. BIRK, M. WINNEWISSER, et E. A. COHEN, *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 1989, 402-445.
- 89 CAB J. - L. CABIOCH et J. - M. DENIS, *J. Organomet. Chem.* **377**, 1989, 227-233.
- 89 DUR1 J. R. DURIG, M. - S. CHENG, Y. S. LI, P. GRONER, et A. E. STANLEY, *J. Phys. Chem.* **93**, 1989, 3492-3503.
- 89 DUR2 J. R. DURIG, R. J. HARLAN et P. GRONER, *J. Phys. Chem.* **93**, 1989, 3041-3050.
- 89 OSM O. I. OSMAN, B. J. WHITAKER, N. P. C. SIMMONS, D. R. M. WALTON, J. F. NIXON et H. W. KROTO, *J. Mol. Spectrosc.* **137**, 1989, 373-380.
- 90 COS J. COSLÉOU, Thèse de l'Université de Lille I, 1990, a)49 b)51-53.
- 90 DEN T. J. DENNIS, S. FIRTH, H. W. KROTO, D. R. M. WALTON et C. - Y. MOK, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1430-1431.
- 90 WAN E. C. WANG, Y. S. LI et R. A. BEAUDET, *J. Mol. Struct.* **223**, 1990, 15-32.
- 91 COU A. D. COUCH et A. P. COX, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 1991, 9-13.
- 91 GUI J. - C. GUILLEMIN, T. JANATI, P. GUENOT et J. - M. DENIS, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1991, 196-198.
- 91 LEG A. C. LEGON et D. STEPHENSON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1991, 3325-3326.
- 91 LES A. G. LESARRI, M. E. CHARRO, R. M. VILLAMAÑAN, D. G. LISTER, J. C. LÓPEZ et J. L. ALONSO, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 1991, 317-328.
- 91 PIC H. M. PICKETT, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 1991, 371-377.
- 92 BOG J. E. BOGGS, "Accurate Molecular Structures. Their Determination and Importance", A. DOMENICANO et I. HARGITTAI ed., Oxford University Press, 1992, 322-335.

- 92 FIR S. FIRTH, S. KHALAF et H. W. KROTO, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, **88**, 3393-3395.
- 92 FRI M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, M. HEAD-GORDON, P. W. GILL, M. W. WONG, J. B. FORESMAN, B. G. JOHNSON, H. B. SCHLEGEL, M. A. ROBB, E. S. REPLOGLE, R. GOMPERS, J. L. ANDRES, K. RAGHAVACHARI, J. S. BINKLEY, C. GONZALES, R. L. MARTIN, D. J. FOX, D. J. DEFREES, J. BAKER, J. J. P. STEWART et J. A. POPLE, *GAUSSIAN 92*, Revision B, Pittsburgh, PA, 1992.
- 92 GUI J. - C. GUILLEMIN, T. JANATI et J. - M. DENIS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 415.
- 93 FOR J. B. FORESMAN et Eileen FRISCH, "Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods. A guide to Using Gaussian", 1993, a) 59 b) 105-119 c) 78 d) 31-36.
- 93 HED L. HEDBERG et I. M. MILLS, *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 1993, 117-142.
- 93 MAC D. Mc NAUGHTON et D. N. BRUGET, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 1993, 336-350
- 94 BEC H. BECKERS, H. BÜRGER, R. KUNA, M. PAPLEWSKI et W. THIEL, *J. Chem. Phys.* **101**, 1994, 5585-5595.
- 94 BOU D. BOUCHER, R. BOCQUET, J. BURIE et W. CHEN, *J. Phys. III France* **4**, 1994, 1467-1480.
- 94 DEM J. DEMAISON et G. WLODARCZAK, *Struct. Chem.* **5**, 1994, 57-66.
- 94 GAU A. C. GAUMONT et J. - M. DENIS, *Chem. Rev.* **94**, 1994, 1413-1439.
- 94 GUI J. - C. GUILLEMIN et L. LASSALLE, *Organometallics* **13**, 1994, 1525-1527.
- 94 PAP M. PAPLEWSKI, communication personnelle.
- 94 REG M. REGITZ, *J. Heterocyclic Chem.* **31**, 1994, 663-677.
- 94 SZE L. SZEPE, A. NAGY et L. ZANATHY, " The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds ", Saul Patai Ed., John Wiley & Sons 1994, 265-313.

- 95 BEC H. BECKERS, H. BÜRGER et M. PAPLEWSKI, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 1995, 546-554.
- 95 DOR L. DORE, G. COTTI, C. DEGLI ESPOTI, G. CAZZOLI et J. - M. COLMONT, soumis à *J. Mol. Spectrosc.*
- 95 LES A. G. LESARRI, J. COSLÉOU, X. LI, G. WLODARCZAK et J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 1995, 520-535.
- 95 LÖW P. - O. LÖWDIN, *Int. J. Quantum Chem.* **55**, 1995, 77-102.
- 95PAP1 M. PAPLEWSKI, Thèse de l'Université de Wuppertal, 1995.
- 95PAP2 M. PAPLEWSKI, communication personnelle.
- 95 PIE K. PIERLOOT, B. DUMÉZ, P. - O. WIDMARK et B. O. ROOS, *Theor. Chim. Acta.* **90**, 1995, 87-114.



*Resumen en castellano  
(Résumé en langue  
espagnole)*



La espectroscopía de rotación puede ser utilizada con varios fines :

- 1- detectar nuevas especies, sobre todo inestables.
- 2- asignar el espectro de una molécula para que pueda buscarse por medios astronómicos.
- 3- determinar la geometría precisa de una molécula.
- 4- obtener datos sobre la distribución electrónica (momento dipolar, cuadrúpolo), o sobre los movimientos internos (barreras de rotación, análisis conformacional).

En nuestro trabajo se presentan datos obtenidos por espectroscopía de rotación sobre varias moléculas que contienen un átomo de fósforo o de arsénico. Las aminas y los nitrilos son bien conocidas hoy en día, y en los últimos quince años la química de los compuestos análogos con fósforo se ha desarrollado mucho, como lo demuestra la referencia [94GAU]. Resultaba interesante estudiar algunos de estos compuestos para obtener nuevos datos. Asimismo hemos estudiado algunas moléculas con arsénico, con el mismo fin.

Los cálculos ab initio han sido de gran ayuda para resolver los siguientes problemas : estimar las constantes de rotación y el momento dipolar de las moléculas bajo estudio, y saber si éstas pueden existir bajo diferentes conformeros. El primer capítulo de la memoria está dedicado a presentar los métodos de cálculo así como sus aplicaciones.

Con una teoría suficiente es posible predecir la estructura con gran precisión, sobre todo si puede establecerse una corrección ya que los errores son siempre los mismos para una familia de moléculas. De este modo puede alcanzarse una precisión de  $0,0005\text{\AA}$  para las distancias y  $0,1$  grado para los ángulos de enlace.

Sin embargo los átomos pesados necesitan una base muy grande para describir sus orbitales, y generalmente los ordenadores no tienen memoria suficiente para tal base. Este problema puede eliminarse utilizando la aproximación de dejar fijos los electrones vecinos al núcleo de modo que solamente los electrones de los orbitales externos cuentan en el cálculo. Se conoce el potencial en el que se mueven (este potencial incluye perturbaciones debidas a la relatividad por ejemplo), por lo que los cálculos utilizando una base ECP (Electron Core Potential) son tan precisos como los con una base más completa.

Se muestra también en este capítulo que los cálculos son muy útiles para conocer la estabilidad de los diferentes conformeros, lo que permite buscar todos los que pueden observarse en el espectro.

El momento dipolar generalmente no está bien predicho, y el cálculo sólo nos da el orden de su valor. El error alcanza 0,5D (como media). Para moléculas con un momento dipolar muy pequeño o átomos con una electronegatividad muy fuerte (por ejemplo el átomo de flúor), los resultados del cálculo no son de fiar.

A continuación se presenta la parte experimental de nuestro trabajo. En primer lugar hemos estudiado la metilidinfosfina  $\text{HC}\equiv\text{P}$ , encontrada por Gier en 1961. La preparación descrita por Gier tiene la desventaja de que la muestra obtenida contiene una parte de metilidinfosfina por tres partes de acetileno, y no es posible purificarla. Por eso, hasta nuestro trabajo, las líneas en micro-ondas o infrarojo resultaban débiles o estaban escondidas por las líneas del acetileno.

Hasta el presente, por espectroscopía de rotación sólo se había estudiado el estado fundamental de  $\text{HC}\equiv\text{P}$  y  $\text{DC}\equiv\text{P}$ , habiéndose observado también algunas líneas de las especies isotópicas con carbono 13 y de la molécula en el estado excitado de bending  $\nu_2 = 1$ .

Nosotros hemos empleado un nuevo método de síntesis que proporciona  $\text{HC}\equiv\text{P}$ , o  $\text{DC}\equiv\text{P}$ , casi puros. Así, hemos podido medir las líneas del estado fundamental hasta 1800 GHz, lo que nos permitió determinar la constante de distorsión centrífuga H. También asignamos tanto los estados  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu_2 = 2$ ,  $\nu_3 = 1$ , como las especies isotópicas  $\text{H}^{13}\text{C}\equiv\text{P}$  y  $\text{D}^{13}\text{C}\equiv\text{P}$ . Estos datos, más precisos que los del infrarojo, nos permitieron calcular una nueva estructura de equilibrio (Tabla 1). Mediante cálculos ab initio, pudimos también obtener una nueva estructura de equilibrio de  $\text{FC}\equiv\text{P}$  (Tabla 1).

	$\text{HC}\equiv\text{P}$	$\text{FC}\equiv\text{P}$
$r_e (\text{X}^a\text{-H})$	1,070(1)	1,276
$r_e (\text{C}\equiv\text{P})$	1,540(1)	1,544

<sup>a</sup>X = H o F.

Tabla 1. Estructura de equilibrio de  $\text{HC}\equiv\text{P}$  y  $\text{FC}\equiv\text{P}$ , en Å.

A continuación, tuvimos la oportunidad de estudiar una molécula similar, pero con arsénico en vez de fósforo, es decir la etilidinarsina  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ . Por primera vez se ha conseguido obtener tal molécula con un triple enlace entre

el arsénico y el carbono. Hemos obtenido la constante de rotación B y las constantes de distorsión centrífuga hasta los términos séxticos (Tabla 2). El estudio de 7 especies isotópicas nos permitió calcular una estructura muy precisa. También se estudió el estado de vibración degenerado de menor energía  $v_8 = 1$  para esta molécula.

Constante	Valor	Matriz de correlación				
B (MHz)	3515,51730(21)	1,000				
D <sub>J</sub> (kHz)	0,507371(25)	0,945	1,000			
D <sub>JK</sub> (kHz)	37,9888(48)	0,671	0,551	1,000		
H <sub>JK</sub> (Hz)	0,08904(39)	0,702	0,706	0,849	1,000	
H <sub>KJ</sub> (Hz)	0,887(22)	0,400	0,256	0,854	0,513	1,000
Número de líneas : 53						

a) Errores estándar entre paréntesis en unidades del último dígito.

Tabla 2. Constantes de rotación y de distorsión centrífuga de la etilidinarsina.

Hubiéramos querido observar el espectro de  $\text{HC}\equiv\text{As}$ , pero la síntesis no es conocida por el momento. Tampoco fue posible estudiar  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{Sb}$  debido a que es demasiado inestable.

Nuestro trabajo se orientó, por otra parte, al estudio de varias fosfinas y arsinas, para obtener datos sobre el enlace P-H y As-H.

En primer lugar estudiamos la vinilfosfina. Esta molécula se presenta bajo dos formas: una forma *syn* y una forma *gauche*. El espectro de rotación fue registrado con un espectrómetro de modulación de Stark en Valladolid, y sólo fue encontrado el conformero *gauche*, a pesar de que todos los cálculos *ab initio* predecían que la forma *syn* era más estable. Las constantes de distorsión centrífuga fueron determinadas con medidas en la región milimétrica. Las líneas de tipo c se observaron desdobladas, y este desdoblamiento se analizó en base a la torsión del grupo  $-\text{PH}_2$ .

Confiando en los cálculos *ab initio* intentamos buscar el conformero *syn*. Corregimos las constantes *ab initio* del conformero *syn*, basándonos en la corrección que había que aportar a las de la forma *gauche* para que reprodujesen las constantes experimentales. Fue entonces posible asignar el espectro de la forma *syn*, que consta un espectro de tipo a y de tipo b.

Determinamos el momento dipolar de ambas formas, lo que nos permitió verificar que nuestra interpretación era correcta.

Para seguir con el estudio sistemático de los compuestos con átomo del grupo V, estudiamos la vinilarsina. De la misma manera encontramos dos confórmeros, pero ningún desdoblamiento fue observado en el espectro de la forma gauche. Tampoco fue posible determinar el momento dipolar cuya medida viene dificultada por la perturbación debida al cuadrúpolo del núcleo  $^{75}\text{As}$ . Sería interesante medir en un futuro próximo el espectro de algunas especies isotópicas, entre las cuales  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsD}_2$  es la más importante para precisar la distancia As-H. La magnitud del momento dipolar no nos ha permitido estudiar las especies con carbono 13 en abundancia natural.

La vinilestibina es también conocida, pero el espectro de rotación es de difícil asignación por los siguientes motivos :

- la presencia de dos confórmeros
- la existencia de dos isótopos de antimonio :  $^{121}\text{Sb}$  y  $^{123}\text{Sb}$ , cada uno con un espín muy elevado.
- líneas débiles por la magnitud del momento dipolar aún más pequeño que en la arsina.

En la muestra de vinilarsina se encontró una impureza, de estructura muy semejante a la de la vinilarsina, con constantes de rotación casi iguales, excepto la constante A que valía 24000 MHz en vez de 36000 MHz. Esta impureza se identificó como etilarsina, que se compone de dos confórmeros : uno trans con una simetría  $\text{C}_s$ , y uno gauche. El confórmero trans tiene un espectro que puede calificarse como clásico, mientras que el gauche presenta los efectos de perturbaciones muy interesantes.

Estas perturbaciones son debidas a la existencia de dos confórmeros gauche equivalentes. Ella provoca un desdoblamiento del espectro debido a la existencia de dos estados de torsión muy próximos en energía asociados a dicho confórmero. El desdoblamiento pudo observarse claramente en las líneas de tipo b y en algunas líneas de tipo a que vienen afectadas por la existencia de un acoplamiento de Coriolis entre ambos estados. Asimismo, se observó que otras líneas presentaban perturbaciones en sus componentes de cuadrúpolo que son debidos a los efectos de los elementos no diagonales del tensor de cuadrúpolo nuclear, dos de los cuales ( $\chi_{ab}$  y  $\chi_{bc}$ ), son antisimétricos con respecto a la torsión del grupo  $-\text{AsH}_2$ . Todos los componentes medidos han sido analizados utilizando el programa CALPGM de Pickett que permite ajustar las constantes de rotación y distorsión centrífuga así como el tensor de cuadrúpolo para dos estados de vibración conectados por diferentes términos de acoplamiento.

Por último cabe destacar que el registro de la línea  $10_1, 9 \leftarrow 9_2, 8$  con un espectrómetro de transformación de Fourier permitió observar un desdoblamiento más pequeño que en principio hemos atribuido a la rotación interna del grupo  $-\text{CH}_3$ .

A continuación, hemos estudiado la serie completa de las fosfinas con un átomo de halogeno, es decir  $\text{PH}_2\text{F}$ ,  $\text{PH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PH}_2\text{I}$  y  $\text{PH}_2\text{Br}$ . Las tres primeras moléculas ya habían sido estudiadas en espectroscopía de infrarojo, lo que había proporcionado constantes de rotación y de distorsión centrífuga muy buenas. Nuestro estudio sólo ha permitido mejorar estas constantes. Con objeto de determinar la estructura de esas moléculas, hemos analizado los espectros de rotación de  $\text{PD}_2\text{F}$  y  $\text{PD}_2^{35}\text{Cl}$ .

Pero el resultado más interesante es la detección por primera vez de  $\text{PH}_2\text{Br}$ . Parece que este compuesto es el más inestable de la serie en las condiciones de reacción. Por eso, fue imposible encontrarlo en espectroscopía de infrarojo debido a la presión demasiado fuerte en la celda.

Por fin, hemos registrado de nuevo los espectros del trifluoruro de arsénico  $\text{AsF}_3$  con objeto de mejorar las constantes espectroscópicas ya conocidas y de tener nuevos datos para calcular el campo de fuerzas anarmónico.

Presentamos el estudio del estado fundamental. Hemos observado y analizado el desdoblamiento de las transiciones  $K = 3$ . Las líneas fueron medidas hasta 1050 GHz.



*Résumé en français*



On utilise la spectroscopie de rotation à plusieurs fins :

- 1 - détecter de nouvelles molécules, principalement instables.
- 2 - identifier le spectre d'une molécule pour la détecter ensuite dans le milieu interstellaire.
- 3 - déterminer la structure d'une molécule.
- 4 - obtenir des données sur la distribution électronique (moment dipolaire, quadrupole), ou sur les mouvements internes (barrières de rotation, analyse conformationnelle).

Nous présentons dans ce mémoire les résultats obtenus par spectroscopie de rotation sur plusieurs molécules contenant un atome de phosphore ou d'arsenic. Les amines et les nitriles sont bien connus de nos jours et, ces quinze dernières années, la chimie des composés phosphorés analogues s'est beaucoup développée, ainsi qu'en témoigne la référence [94GAU]. Il nous a paru intéressant d'en étudier quelques uns afin d'obtenir de nouvelles données. De même nous avons étudié quelques molécules contenant un atome d'arsenic.

Les calculs *ab initio* ont été d'une grande utilité pour résoudre les problèmes suivants : estimer les constantes de rotation et le moment dipolaire des molécules, savoir sous combien de conformères se présentent les molécules. Les méthodes de calcul et leurs applications sont présentées dans le second chapitre, le premier étant consacré à une revue des études antérieures relatives aux composés phosphorés essentiellement.

Avec un niveau de théorie suffisant, il est possible de prévoir la structure d'une molécule avec beaucoup de précision, surtout s'il est possible d'établir une correction car les erreurs sont systématiques pour une famille de molécule donnée. On peut ainsi atteindre une précision pour les longueurs de liaison de quelques millièmes d'angström (pouvant aller jusqu'à 0,0005Å dans les cas favorables) et de 0,1° pour les angles de liaison.

Cependant les atomes lourds doivent être décrits par une base très étendue, et généralement les ordinateurs n'ont pas la capacité suffisante pour l'utilisation d'une telle base. C'est pourquoi l'on emploie une base, dite ECP (pour Electron Core Potential), qui ne fait pas intervenir les électrons de coeur dans le calcul. Par contre, les électrons de valence continuent à être décrits, en prenant en compte le potentiel créé par les électrons de coeur. Des effets dus à la relativité par exemple n'y sont pas négligés. Un calcul avec une base ECP est aussi précis qu'un calcul avec une base complète.

On montre aussi dans ce chapitre que les calculs sont très utiles pour connaître l'échelle de stabilité de différents conformères. Cela permet de rechercher tous ceux que l'on peut observer.

Le moment dipolaire n'est généralement pas très fiable, le calcul n'en donnant qu'un ordre de grandeur. L'erreur peut atteindre 0,5D. Le calcul du moment dipolaire des molécules très peu polaires ou comprenant des atomes très électronégatifs est souvent très imprécis.

Les résultats de notre travail sont répartis en 5 chapitres. En premier lieu nous présentons l'étude sur la méthylidynephosphine  $\text{HC}\equiv\text{P}$ , que Gier avait découverte en 1961. La préparation décrite par Gier a l'inconvénient de fournir un mélange gazeux riche en acétylène, ce qui diminue l'intensité des raies de  $\text{HC}\equiv\text{P}$ .

Pour notre part, nous avons utilisé une nouvelle synthèse qui fournit  $\text{HC}\equiv\text{P}$ , ou  $\text{DC}\equiv\text{P}$ , quasiment purs. Nous avons ainsi pu mesurer les raies de l'état fondamental jusqu'à 1800 GHz, ce qui nous a permis de déterminer la constante sextique de distorsion centrifuge H. Nous avons aussi identifié, ou complété l'identification, des états excités  $v_2 = 1$ ,  $v_2 = 2$ ,  $v_3 = 1$  et des espèces isotopiques  $\text{H}^{13}\text{C}\equiv\text{P}$  et  $\text{D}^{13}\text{C}\equiv\text{P}$ . Ces nouvelles données, plus précises que celles issues des analyses infrarouge, nous ont permis de calculer une nouvelle structure à l'équilibre de  $\text{HC}\equiv\text{P}$  (Table 1). En combinant les résultats expérimentaux et les calculs ab initio, nous avons pu également proposer une structure à l'équilibre de  $\text{FC}\equiv\text{P}$  (Table 1).

	$\text{HC}\equiv\text{P}$	$\text{FC}\equiv\text{P}$
$r_e (\text{X}^a\text{-H})$	1,070(1)	1,276
$r_e (\text{C}\equiv\text{P})$	1,540(1)	1,544

<sup>a</sup>X = H ou F.

Table 1. Structure à l'équilibre de  $\text{HC}\equiv\text{P}$  et  $\text{FC}\equiv\text{P}$ , en Å.

Nous avons eu ensuite l'opportunité d'étudier l'éthylidynearsine  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{As}$ , qui est le quasi analogue arsénié de la molécule précédente, et qui constitue le premier exemple de molécule de liaison  $\text{C}\equiv\text{As}$  non stabilisée. Nous avons obtenu sa constante de rotation B et ses constantes de distorsion centrifuge jusqu'aux termes sextiques (Table 2). L'étude de 7 espèces isotopiques nous a permis de calculer une structure très précise. L'état excité d'énergie la plus basse  $v_8 = 1$  a également été identifié.

Constante	Valeur		Matrice de corrélation			
B (MHz)	3515,51730(21)	1,000				
D <sub>J</sub> (kHz)	0,507371(25)	0,945	1,000			
D <sub>JK</sub> (kHz)	37,9888(48)	0,671	0,551	1,000		
H <sub>JK</sub> (Hz)	0,08904(39)	0,702	0,706	0,849	1,000	
H <sub>KJ</sub> (Hz)	0,887(22)	0,400	0,256	0,854	0,513	1,000
Nombre de raies : 53						

a) Erreurs standard entre parenthèses dans l'unité des derniers chiffres.

Table 2. Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'éthylidynearsine.

Nous aurions souhaité observer le spectre de HC≡As, mais sa synthèse n'est pas connue pour le moment. Des essais pour observer CH<sub>3</sub>C≡Sb ont échoué à cause de la très grande instabilité de cette molécule.

Notre étude s'est orientée d'autre part vers plusieurs phosphines et arsines, afin d'obtenir des renseignements sur les liaisons P-H et As-H.

Nous avons d'abord caractérisé la vinylphosphine. Cette molécule se présente sous deux formes : une forme syn et une forme gauche. Le spectre de rotation a été enregistré à Valladolid avec un spectromètre à modulation Stark et seul le spectre du conformère gauche fut alors identifié. Les constantes de distorsion centrifuge ont été déterminées grâce aux mesures dans la région millimétrique. Les raies de type c sont toutes dédoublées, effet que nous avons attribué à la rotation interne du groupement -PH<sub>2</sub>. Ce phénomène a été analysé.

Cependant, tous les calculs ab initio prévoyaient que la forme syn était plus stable que la forme gauche. Nous avons donc repris l'analyse des spectres. En effectuant une correction pour que les constantes de rotation ab initio de la forme gauche reproduisent les constantes expérimentales, et en reportant cette correction sur les constantes de la forme syn, nous avons pu alors identifier le spectre de la forme syn qui présente un spectre de type a et un spectre de type b.

Nous avons déterminé expérimentalement le moment dipolaire de chaque forme, ce qui nous a permis de confirmer notre interprétation.

Pour continuer notre étude systématique des composés contenant un atome du groupe V, nous avons étudié la vinylarsine. Nous avons également identifié le spectre de 2 conformères, mais aucun dédoublement des raies n'a été observé pour la forme gauche. Il ne nous a pas été possible de déterminer le moment dipolaire à cause du couplage quadrupolaire dû au noyau <sup>75</sup>As. Il serait in-

téressant de mesurer le spectre de quelques espèces isotopiques, entre lesquelles  $C_2H_5AsD_2$  est la plus importante pour caractériser la liaison As-H.

La vinylstibine est connue, mais il est difficile d'identifier son spectre pour les raisons suivantes :

- la présence de deux conformères
- l'existence de deux isotopes de l'antimoine :  $^{121}Sb$  et  $^{123}Sb$ , chacun avec un spin très élevé (5/2 et 7/2 respectivement)
- raies d'intensité faible à cause d'un faible moment dipolaire prévisible.

Dans l'échantillon de vinylarsine se trouvait une impureté, de structure voisine de celle de la vinylarsine, avec des constantes de rotation presque identiques, excepté la constante A qui valait 24000 MHz au lieu de 36000 MHz. Il s'est avéré que cette impureté était l'éthylarsine, qui se présente sous deux conformères : une forme trans de symétrie  $C_s$ , et une forme gauche. Le conformère trans a un spectre que l'on peut qualifier de classique, alors que celui de la forme gauche présente de nombreuses perturbations.

Ces perturbations sont essentiellement dues à l'existence de deux conformères gauche équivalents, ce qui provoque un dédoublement des raies, que l'on peut expliquer par deux états de torsion d'énergie très voisines associés à chacun des conformères. Le dédoublement est bien visible sur le spectre de type b, et sur quelques raies du spectre de type a à cause d'une interaction de Coriolis entre les deux états. D'autres raies ont des composantes quadrupolaires perturbées, ce qui est dû aux éléments non diagonaux du tenseur quadrupolaire, parmi lesquels  $\chi_{ab}$  et  $\chi_{bc}$  sont antisymétriques par rapport à la torsion du groupe  $-AsH_2$ . Toutes les raies mesurées ont été analysées en utilisant le programme CALPGM de Pickett, qui permet d'ajuster les constantes de rotation et de distorsion centrifuge ainsi que le tenseur quadrupolaire des 2 états connectés par différents termes de couplage.

On peut enfin noter que l'observation de la transition avec un spectromètre à transformée de Fourier a permis de mettre en évidence un dédoublement plus faible que les autres, que nous avons attribué à la rotation interne du groupement méthyle.

La série complète des monohalogénophosphines ( $PH_2F$ ,  $PH_2Cl$ ,  $PH_2I$  et  $PH_2Br$ ) a été étudiée. Les trois premières molécules avaient déjà été étudiées par spectroscopie infrarouge, ce qui avait fourni des constantes de rotation et de distorsion centrifuge très bonnes. Notre étude a permis d'améliorer la précision de

ces constantes. Dans le but de déterminer la structure de ces molécules, le spectre des espèces deutérées  $PD_2F$  et  $PD_2Cl$  ont été identifiées.

Mais le résultat le plus intéressant est la détection pour la première fois de  $PH_2Br$ . Il semble que cette molécule soit la plus instable de la série dans les conditions de réaction. C'est pourquoi elle n'avait jamais pu être observée par spectroscopie infrarouge.

Enfin nous avons enregistré le spectre du trifluorure d'arsenic  $AsF_3$  afin d'améliorer les constantes spectroscopiques existant déjà, et de disposer de nouvelles données pour calculer le champ de forces anharmonique. Nous présentons le spectre de l'état fondamental mesuré jusqu'à 1050 GHz et l'analyse du dédoublement des transitions  $K = 3$ .



# *Annexes*



Cette annexe regroupe les transitions des deux formes de l'éthylarsine utilisées pour obtenir les constantes spectroscopiques du Tableau 3 du chapitre 6 (page 153).



## Transitions de l'éthylarsine, forme trans

J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F	fréq.	e.-c.	J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F	fréq.	e.-c.	J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F	fréq.	e.-c.
2	0	2	0,5	1	0	1	0,5	13699,707	0,002	7	1	6	6,5	6	1	5	5,5	48714,135	0,015	28	2	26	26,5	27	2	25	25,5	194444,414	-0,027
2	0	2	1,5	1	0	1	0,5	13678,521	-0,006	7	1	6	7,5	6	1	5	6,5	48714,306	0,009	28	2	26	27,5	27	2	25	26,5	194444,414	-0,066
2	0	2	1,5	1	0	1	1,5	13716,532	-0,002	7	1	6	8,5	6	1	5	7,5	48714,806	0,005	28	2	26	28,5	27	2	25	27,5	194444,414	-0,089
2	0	2	2,5	1	0	1	1,5	13701,373	-0,009	7	2	6	5,5	6	2	5	4,5	47940,564	0,055	28	2	26	29,5	27	2	25	28,5	194444,414	-0,052
2	0	2	2,5	1	0	1	2,5	13680,243	-0,006	7	2	6	6,5	6	2	5	5,5	47939,031	0,082	29	0	29	27,5	28	0	28	26,5	194386,532	-0,020
2	0	2	3,5	1	0	1	2,5	13701,568	0,019	7	2	6	7,5	6	2	5	6,5	47939,139	0,020	29	0	29	28,5	28	0	28	27,5	194386,307	0,096
2	0	2	1,5	1	0	1	2,5	13695,377	-0,023	7	2	6	8,5	6	2	5	7,5	47940,710	0,003	29	0	29	29,5	28	0	28	28,5	194386,307	0,051
2	0	2	0,5	1	0	1	1,5	13737,704	-0,009	7	2	5	5,5	6	2	4	4,5	48040,656	-0,016	29	0	29	30,5	28	0	28	29,5	194386,532	-0,066
4	0	4	2,5	3	0	3	1,5	27384,765	-0,048	7	2	5	6,5	6	2	4	5,5	48039,645	0,059	29	1	29	27,5	28	1	28	26,5	194086,484	0,014
4	0	4	3,5	3	0	3	2,5	27383,250	-0,007	7	2	5	7,5	6	2	4	6,5	48039,645	-0,086	29	1	29	28,5	28	1	28	27,5	194086,484	0,193
4	0	4	4,5	3	0	3	3,5	27386,133	-0,009	7	2	5	8,5	6	2	4	7,5	48040,962	-0,007	29	1	29	29,5	28	1	28	28,5	194086,484	0,137
4	0	4	5,5	3	0	3	4,5	27385,433	-0,004	8	0	8	6,5	7	0	7	5,5	54652,736	0,019	29	1	29	30,5	28	1	28	29,5	194086,484	-0,042
4	1	4	2,5	3	1	3	1,5	26949,657	0,029	8	0	8	8,5	7	0	7	7,5	54652,736	-0,008	29	1	28	27,5	28	1	27	26,5	199298,542	0,019
4	1	4	3,5	3	1	3	2,5	26947,480	0,020	8	0	8	7,5	7	0	7	6,5	54652,256	-0,012	29	1	28	28,5	28	1	27	27,5	199297,922	0,050
4	1	4	4,5	3	1	3	3,5	26949,815	-0,010	8	0	8	9,5	7	0	7	8,5	54653,224	0,016	29	1	28	29,5	28	1	27	28,5	199297,922	0,051
4	1	4	5,5	3	1	3	4,5	26952,003	0,003	8	1	8	6,5	7	1	7	5,5	53870,624	-0,006	29	1	28	30,5	28	1	27	29,5	199298,542	0,019
4	1	3	2,5	3	1	2	1,5	27849,240	0,161	8	1	8	7,5	7	1	7	6,5	53870,292	0,011	29	2	28	27,5	28	2	27	26,5	197373,270	-0,146
4	1	3	3,5	3	1	2	2,5	27846,936	-0,084	8	1	8	8,5	7	1	7	7,5	53870,984	0,000	29	2	28	28,5	28	2	27	27,5	197373,270	0,122
4	1	3	4,5	3	1	2	3,5	27846,771	0,020	8	1	8	9,5	7	1	7	8,5	53871,352	-0,004	29	2	28	29,5	28	2	27	28,5	197373,270	0,093
4	1	3	5,5	3	1	2	4,5	27849,000	0,034	8	1	7	9,5	7	1	6	8,5	55663,628	-0,007	29	2	28	30,5	28	2	27	29,5	197373,270	-0,177
4	2	3	2,5	3	2	2	1,5	27407,670	-0,007	8	1	7	6,5	7	1	6	5,5	55663,224	-0,155	29	2	27	27,5	28	2	26	26,5	201387,585	-0,018
4	2	3	3,5	3	2	2	2,5	27399,277	0,057	8	1	7	7,5	7	1	6	6,5	55663,224	0,133	29	2	27	28,5	28	2	26	27,5	201387,585	-0,012
4	2	3	4,5	3	2	2	3,5	27396,512	0,014	8	1	7	8,5	7	1	6	7,5	55663,224	0,034	29	2	27	29,5	28	2	26	28,5	201387,585	-0,031
4	2	3	5,5	3	2	2	4,5	27405,135	-0,019	8	2	7	6,5	7	2	6	5,5	54782,000	-0,011	29	2	27	30,5	28	2	26	29,5	201387,585	-0,038
4	2	2	2,5	3	2	1	1,5	27425,513	-0,016	8	2	7	7,5	7	2	6	6,5	54780,952	-0,001	29	3	27	27,5	28	3	26	26,5	198830,354	-0,095
4	2	2	3,5	3	2	1	2,5	27417,301	-0,005	8	2	7	8,5	7	2	6	7,5	54781,176	-0,026	29	3	27	28,5	28	3	26	27,5	198830,354	-0,015
4	2	2	4,5	3	2	1	3,5	27414,323	0,001	8	2	7	9,5	7	2	6	8,5	54782,292	-0,024	29	3	27	29,5	28	3	26	28,5	198830,354	-0,044
4	2	2	5,5	3	2	1	4,5	27422,548	-0,005	8	2	6	6,5	7	2	5	5,5	54931,936	0,032	29	3	27	30,5	28	3	26	29,5	198830,354	-0,128
4	3	2	2,5	3	3	1	1,5	27422,908	0,062	8	2	6	9,5	7	2	5	8,5	54931,936	-0,051	29	3	26	27,5	28	3	25	26,5	200089,209	0,063
4	3	2	3,5	3	3	1	2,5	27403,944	0,041	8	2	6	8,5	7	2	5	7,5	54931,616	0,021	29	3	26	28,5	28	3	25	27,5	200089,517	-0,016
4	3	2	4,5	3	3	1	3,5	27394,210	0,031	8	3	6	6,5	7	3	5	5,5	54826,108	-0,029	29	3	26	29,5	28	3	25	28,5	200089,517	-0,062
4	3	2	5,5	3	3	1	4,5	27413,182	0,048	8	3	6	9,5	7	3	5	8,5	54826,108	0,089	29	3	26	30,5	28	3	25	29,5	200089,209	0,014
4	3	1	2,5	3	3	0	1,5	27422,908	0,008	8	3	5	7,5	7	3	4	6,5	54826,108	-0,101	29	4	26	27,5	28	4	25	26,5	198972,553	0,044
4	3	1	3,5	3	3	0	2,5	27403,944	-0,013	8	3	5	8,5	7	3	4	7,5	54826,108	0,024	29	4	26	28,5	28	4	25	27,5	198972,553	-0,030
4	3	1	4,5	3	3	0	3,5	27394,210	-0,024	8	3	6	7,5	7	3	5	6,5	54823,872	-0,061	29	4	26	29,5	28	4	25	28,5	198972,553	0,010

Transitions de l'éthylarsine, forme trans

4	3	1	5,5	3	3	0	4,5	27413,182	-0,006	8	3	6	8,5	7	3	5	7,5	54823,872	0,067	29	4	26	30,5	28	4	25	29,5	198972,553	-0,066
5	0	5	3,5	4	0	4	2,5	34216,130	-0,043	8	3	5	6,5	7	3	4	5,5	54828,304	-0,095	29	4	25	27,5	28	4	24	26,5	199090,802	0,079
5	0	5	4,5	4	0	4	3,5	34215,990	0,027	8	3	5	9,5	7	3	4	8,5	54828,304	0,020	29	4	25	28,5	28	4	24	27,5	199090,802	-0,065
5	0	5	5,5	4	0	4	4,5	34217,358	0,022	9	0	9	8,5	8	0	8	7,5	61438,216	-0,005	29	4	25	29,5	28	4	24	28,5	199090,802	-0,036
5	0	5	6,5	4	0	4	5,5	34217,700	0,011	9	0	9	9,5	8	0	8	8,5	61438,656	0,072	29	4	25	30,5	28	4	24	29,5	199090,802	-0,026
5	1	5	3,5	4	1	4	2,5	33683,755	-0,001	9	0	9	7,5	8	0	8	6,5	61438,656	-0,068	29	5	25	27,5	28	5	24	26,5	198845,229	0,013
5	1	5	4,5	4	1	4	3,5	33682,634	0,019	9	0	9	10,5	8	0	8	9,5	61439,116	0,018	29	5	25	28,5	28	5	24	27,5	198845,229	0,054
5	1	5	5,5	4	1	4	4,5	33684,339	0,002	9	1	9	7,5	8	1	8	6,5	60593,000	-0,009	29	5	25	29,5	28	5	24	28,5	198845,229	0,045
5	1	5	6,5	4	1	4	5,5	33685,448	-0,020	9	1	9	8,5	8	1	8	7,5	60592,776	0,030	29	5	25	30,5	28	5	24	29,5	198845,229	-0,035
5	1	4	4,5	4	1	3	3,5	34805,959	-0,017	9	1	9	9,5	8	1	8	8,5	60593,293	0,009	29	5	24	27,5	28	5	23	26,5	198850,467	0,017
5	1	4	5,5	4	1	3	4,5	34805,683	0,021	9	1	9	10,5	8	1	8	9,5	60593,616	0,005	29	5	24	28,5	28	5	23	27,5	198850,467	0,053
5	1	4	6,5	4	1	3	5,5	34806,843	0,032	9	1	8	8,5	8	1	7	7,5	62607,720	-0,018	29	5	24	29,5	28	5	23	28,5	198850,467	0,043
5	2	4	3,5	4	2	3	2,5	34252,048	0,103	9	1	8	9,5	8	1	7	8,5	62608,156	0,047	29	5	24	30,5	28	5	23	29,5	198850,467	-0,032
5	2	4	4,5	4	2	3	3,5	34247,611	-0,079	9	1	8	7,5	8	1	7	6,5	62608,156	-0,194	29	6	24	27,5	28	6	23	26,5	198758,218	0,076
5	2	4	5,5	4	2	3	4,5	34246,880	-0,184	9	1	8	10,5	8	1	7	9,5	62608,156	-0,026	29	6	24	28,5	28	6	23	27,5	198758,218	0,209
5	2	4	6,5	4	2	3	5,5	34251,378	0,035	9	2	8	7,5	8	2	7	6,5	61620,996	-0,111	29	6	24	29,5	28	6	23	28,5	198758,218	0,195
5	2	3	3,5	4	2	2	2,5	34287,679	-0,060	9	2	8	8,5	8	2	7	7,5	61620,996	0,050	29	6	24	30,5	28	6	23	29,5	198758,218	0,052
5	2	3	4,5	4	2	2	3,5	34283,840	0,063	9	2	8	9,5	8	2	7	8,5	61620,496	0,013	29	6	23	27,5	28	6	22	26,5	198758,218	-0,062
5	2	3	5,5	4	2	2	4,5	34283,274	0,079	9	2	8	10,5	8	2	7	9,5	61621,720	-0,001	29	6	23	28,5	28	6	22	27,5	198758,218	0,071
5	2	3	6,5	4	2	2	5,5	34287,145	-0,041	9	2	7	7,5	8	2	6	6,5	61834,424	-0,065	29	6	23	29,5	28	6	22	28,5	198758,218	0,054
5	3	3	3,5	4	3	2	2,5	34266,890	0,097	9	2	7	10,5	8	2	6	9,5	61834,788	0,015	29	6	23	30,5	28	6	22	29,5	198758,218	-0,089
5	3	2	3,5	4	3	1	2,5	34266,890	-0,091	9	2	7	8,5	8	2	6	7,5	61834,424	0,067	29	7	23	27,5	28	7	22	26,5	198709,806	0,024
5	3	3	4,5	4	3	2	3,5	34257,462	0,112	9	2	7	9,5	8	2	6	8,5	61834,424	0,030	29	7	23	28,5	28	7	22	27,5	198709,806	0,242
5	3	2	4,5	4	3	1	3,5	34257,462	-0,079	9	3	7	7,5	8	3	6	6,5	61682,844	0,021	29	7	23	29,5	28	7	22	28,5	198709,806	0,224
5	3	3	5,5	4	3	2	4,5	34254,282	0,119	9	3	7	10,5	8	3	6	9,5	61682,884	0,047	29	7	23	30,5	28	7	22	29,5	198709,806	0,003
5	3	2	5,5	4	3	1	4,5	34254,282	-0,072	9	3	7	8,5	8	3	6	7,5	61681,334	0,034	29	7	22	27,5	28	7	21	26,5	198709,806	0,021
5	3	3	6,5	4	3	2	5,5	34263,697	0,068	9	3	7	9,5	8	3	6	8,5	61681,334	0,028	29	7	22	28,5	28	7	21	27,5	198709,806	0,240
5	3	2	6,5	4	3	1	5,5	34263,697	-0,120	9	3	6	7,5	8	3	5	6,5	61686,966	-0,005	29	7	22	29,5	28	7	21	28,5	198709,806	0,221
5	4	2	3,5	4	4	1	2,5	34271,474	0,028	9	3	6	10,5	8	3	5	9,5	61686,966	-0,021	29	7	22	30,5	28	7	21	29,5	198709,806	0,001
5	4	1	3,5	4	4	0	2,5	34271,474	0,028	9	3	6	8,5	8	3	5	7,5	61685,442	-0,026	29	8	22	27,5	28	8	21	26,5	198682,969	-0,044
5	4	2	4,5	4	4	1	3,5	34254,629	0,033	9	3	6	9,5	8	3	5	8,5	61685,442	-0,035	29	8	22	28,5	28	8	21	27,5	198682,757	0,049
5	4	1	4,5	4	4	0	3,5	34254,629	0,033	10	0	10	8,5	9	0	9	7,5	68209,316	-0,017	29	8	22	29,5	28	8	21	28,5	198682,757	0,034
5	4	2	5,5	4	4	1	4,5	34247,823	0,016	10	0	10	9,5	9	0	9	8,5	68208,792	0,010	29	8	22	30,5	28	8	21	29,5	198682,969	-0,060
5	4	1	5,5	4	4	0	4,5	34247,823	0,016	10	0	10	10,5	9	0	9	9,5	68209,080	0,014	29	8	21	27,5	28	8	20	26,5	198682,969	-0,044
5	4	2	6,5	4	4	1	5,5	34264,663	0,003	10	0	10	11,5	9	0	9	10,5	68209,644	0,017	29	8	21	28,5	28	8	20	27,5	198682,757	0,049
5	4	1	6,5	4	4	0	5,5	34264,663	0,003	10	1	10	9,5	9	1	9	8,5	67311,356	0,021	29	8	21	29,5	28	8	20	28,5	198682,757	0,034

## Transitions de l'éthylarsine, forme trans

6	0	6	4,5	5	0	5	3,5	41039,928	-0,017	10	1	10	10,5	9	1	9	9,5	67311,356	0,005	29	8	21	30,5	28	8	20	29,5	198682,969	-0,061
6	0	6	5,5	5	0	5	4,5	41039,628	0,005	10	1	10	11,5	9	1	9	10,5	67312,080	0,009	29	9	21	27,5	28	9	20	26,5	198669,084	0,003
6	0	6	6,5	5	0	5	5,5	41040,543	0,009	10	1	9	8,5	9	1	8	7,5	69547,456	-0,079	29	9	21	28,5	28	9	20	27,5	198668,674	-0,007
6	0	6	7,5	5	0	5	6,5	41040,894	-0,008	10	1	9	9,5	9	1	8	8,5	69547,456	0,086	29	9	21	29,5	28	9	20	28,5	198668,674	-0,025
6	1	6	4,5	5	1	5	3,5	40415,685	-0,006	10	1	9	10,5	9	1	8	9,5	69547,456	0,068	29	9	21	30,5	28	9	20	29,5	198669,084	-0,015
6	1	6	5,5	5	1	5	4,5	40415,049	0,016	10	1	9	11,5	9	1	8	10,5	69547,756	-0,022	29	9	20	27,5	28	9	19	26,5	198669,084	0,003
6	1	6	6,5	5	1	5	5,5	40416,180	0,005	10	2	9	8,5	9	2	8	7,5	68457,012	-0,031	29	9	20	28,5	28	9	19	27,5	198668,674	-0,007
6	1	6	7,5	5	1	5	6,5	40416,870	0,003	10	2	9	11,5	9	2	8	10,5	68456,656	0,004	29	9	20	29,5	28	9	19	28,5	198668,674	-0,025
6	1	5	4,5	5	1	4	3,5	41761,791	-0,030	10	2	9	10,5	9	2	8	9,5	68456,656	0,032	29	9	20	30,5	28	9	19	29,5	198669,084	-0,015
6	1	5	5,5	5	1	4	4,5	41760,987	0,001	10	2	8	8,5	9	2	7	7,5	68748,888	-0,006	30	0	30	28,5	29	0	29	27,5	200980,107	-0,103
6	1	5	6,5	5	1	4	5,5	41761,632	0,024	10	2	8	9,5	9	2	7	8,5	68748,888	0,024	30	0	30	29,5	29	0	29	28,5	200980,085	0,189
6	1	5	7,5	5	1	4	6,5	41762,331	0,014	10	2	8	10,5	9	2	7	9,5	68749,092	0,000	30	0	30	30,5	29	0	29	29,5	200980,085	0,146
6	2	5	4,5	5	2	4	3,5	41096,892	0,012	10	2	8	11,5	9	2	7	10,5	68749,092	-0,072	30	0	30	31,5	29	0	29	30,5	200980,107	-0,147
6	2	5	7,5	5	2	4	6,5	41096,892	-0,002	10	3	8	8,5	9	3	7	7,5	68540,888	0,059	30	1	29	28,5	29	1	28	27,5	205958,590	-0,011
6	2	5	5,5	5	2	4	4,5	41094,438	0,016	10	3	8	11,5	9	3	7	10,5	68540,888	-0,018	30	1	29	29,5	29	1	28	28,5	205957,922	-0,015
6	2	5	6,5	5	2	4	5,5	41094,438	0,023	10	3	8	9,5	9	3	7	8,5	68539,792	0,050	30	1	29	30,5	29	1	28	29,5	205957,922	-0,013
6	2	4	4,5	5	2	3	3,5	41159,604	0,061	10	3	8	10,5	9	3	7	9,5	68539,792	-0,018	30	1	29	31,5	29	1	28	30,5	205958,590	-0,010
6	2	4	7,5	5	2	3	6,5	41159,604	-0,009	10	3	7	8,5	9	3	6	7,5	68547,960	0,024	30	2	29	28,5	29	2	28	27,5	204091,825	-0,103
6	2	4	5,5	5	2	3	4,5	41157,450	0,006	10	3	7	11,5	9	3	6	10,5	68547,960	-0,058	30	2	29	29,5	29	2	28	28,5	204091,825	0,167
6	2	4	6,5	5	2	3	5,5	41157,450	-0,022	10	3	7	9,5	9	3	6	8,5	68546,908	0,031	30	2	29	30,5	29	2	28	29,5	204091,825	0,139
6	5	2	4,5	5	5	1	3,5	41121,462	-0,077	10	3	7	10,5	9	3	6	9,5	68546,908	-0,041	30	2	29	31,5	29	2	28	30,5	204091,825	-0,132
6	5	1	4,5	5	5	0	3,5	41121,462	-0,077	10	4	7	9,5	9	4	6	8,5	68526,836	-0,064	30	3	28	28,5	29	3	27	27,5	205662,543	-0,025
6	5	2	6,5	5	5	1	5,5	41101,473	-0,008	10	4	7	10,5	9	4	6	9,5	68526,836	0,137	30	3	28	29,5	29	3	27	28,5	205662,543	0,062
6	5	1	6,5	5	5	0	5,5	41101,473	-0,008	10	4	6	9,5	9	4	5	8,5	68526,836	-0,129	30	3	28	30,5	29	3	27	29,5	205662,543	0,035
7	0	7	5,5	6	0	6	4,5	47852,622	-0,013	10	4	6	10,5	9	4	5	9,5	68526,836	0,072	30	3	28	31,5	29	3	27	30,5	205662,543	-0,055
7	0	7	6,5	6	0	6	5,5	47852,253	0,008	10	4	7	8,5	9	4	6	7,5	68528,816	-0,089	30	4	26	28,5	29	4	25	27,5	205995,323	0,077
7	0	7	7,5	6	0	6	6,5	47852,865	-0,020	10	4	7	11,5	9	4	6	10,5	68528,816	0,120	30	4	26	29,5	29	4	25	28,5	205995,323	-0,035
7	0	7	8,5	6	0	6	7,5	47853,303	0,004	10	4	6	8,5	9	4	5	7,5	68528,816	-0,153	30	4	26	30,5	29	4	25	29,5	205995,323	-0,054
7	1	6	5,5	6	1	5	4,5	48714,570	-0,007	10	4	6	11,5	9	4	5	10,5	68528,816	0,056	30	4	26	31,5	29	4	25	30,5	205995,323	0,025

Transitions de l'éthylarsine, forme gauche

ETAT 0				ETAT 1				ETAT 0				ETAT 1											
J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F	fréq.	e.-c.	fréq.	e.-c.	J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F	fréq.	e.-c.	fréq.	e.-c.
2	0	2	0,5	1	0	1	0,5	14079,373	-0,020	14079,373	-0,011	22	2	21	23,5	21	2	20	22,5	154109,568	0,072	154109,568	0,083
2	0	2	0,5	1	0	1	1,5	14050,921	-0,005	14050,921	-0,008	22	3	19	20,5	21	3	18	19,5	155692,367	-0,136	155692,367	-0,117
2	0	2	1,5	1	0	1	0,5	14095,306	-0,022	14095,306	-0,008	22	3	19	21,5	21	3	18	20,5	155692,367	0,027	155692,367	0,044
2	0	2	1,5	1	0	1	1,5	14066,861	-0,001	14066,861	0,002	22	3	19	22,5	21	3	18	21,5	155692,367	0,093	155692,367	0,110
2	0	2	1,5	1	0	1	2,5	14082,650	-0,021	14082,650	-0,011	22	3	19	23,5	21	3	18	22,5	155692,367	-0,101	155692,367	-0,083
2	0	2	2,5	1	0	1	1,5	14078,260	0,032	14078,260	0,038	22	3	20	20,5	21	3	19	19,5	155106,835	-0,004	155106,835	0,011
2	0	2	2,5	1	0	1	2,5	14094,016	-0,021	14094,016	-0,007	22	3	20	21,5	21	3	19	20,5	155106,835	-0,085	155106,835	-0,074
2	0	2	3,5	1	0	1	2,5	14078,138	-0,019	14078,138	-0,013	22	3	20	22,5	21	3	19	21,5	155106,835	-0,035	155106,835	-0,023
2	1	1	1,5	1	1	0	1,5	14351,944	-0,020	14352,508	-0,009	22	3	20	23,5	21	3	19	22,5	155106,835	0,022	155106,835	0,035
2	1	1	2,5	1	1	0	1,5	14353,109	0,017	14353,493	0,009	22	4	18	20,5	21	4	17	19,5	155150,786	0,014	155150,786	0,060
2	1	1	2,5	1	1	0	2,5	14340,225	0,078	14339,951	0,139	22	4	18	21,5	21	4	17	20,5	155150,786	-0,051	155150,786	-0,007
2	1	1	3,5	1	1	0	2,5	14338,957	-0,005	14338,820	-0,056	22	4	18	22,5	21	4	17	21,5	155150,786	-0,008	155150,786	0,036
2	1	2	1,5	1	1	1	1,5	13823,864	-0,028	13824,417	-0,009	22	4	18	23,5	21	4	17	22,5	155150,786	0,046	155150,786	0,092
2	1	2	2,5	1	1	1	1,5	13834,538	0,015	13834,902	-0,025	22	4	19	20,5	21	4	18	19,5	155115,812	-0,094	155115,812	-0,049
2	1	2	2,5	1	1	1	2,5	13832,461	0,079	13832,119	-0,014	22	4	19	21,5	21	4	18	20,5	155115,812	-0,181	155115,812	-0,139
2	1	2	3,5	1	1	1	2,5	13817,435	0,066	13817,293	-0,008	22	4	19	22,5	21	4	18	21,5	155115,812	-0,140	155115,812	-0,098
4	0	4	3,5	3	0	3	2,5	28139,892	-0,045	28139,892	-0,023	22	4	19	23,5	21	4	18	22,5	155115,812	-0,062	155115,812	-0,018
4	0	4	4,5	3	0	3	3,5	28138,048	-0,007	28138,048	0,020	22	5	17	20,5	21	5	16	19,5	155026,007	0,006	155026,007	0,137
4	0	4	5,5	3	0	3	4,5	28138,048	-0,029	28138,048	-0,016	22	5	17	21,5	21	5	16	20,5	155026,007	-0,178	155026,007	-0,047
4	1	3	2,5	3	1	2	1,5	28678,080	-0,048	28678,080	0,014	22	5	17	22,5	21	5	16	21,5	155026,007	-0,138	155026,007	-0,007
4	1	3	3,5	3	1	2	2,5	28679,867	-0,056	28679,867	-0,036	22	5	17	23,5	21	5	16	22,5	155026,007	0,041	155026,007	0,173
4	1	3	4,5	3	1	2	3,5	28679,867	0,023	28679,867	0,011	22	5	18	20,5	21	5	17	19,5	155025,541	-0,049	155025,541	0,082
4	1	3	5,5	3	1	2	4,5	28678,312	-0,026	28678,312	0,004	22	5	18	21,5	21	5	17	20,5	155025,541	-0,229	155025,541	-0,099
4	1	4	2,5	3	1	3	1,5	27639,087	-0,099	27639,087	-0,060	22	5	18	22,5	21	5	17	21,5	155025,541	-0,184	155025,541	-0,054
4	1	4	3,5	3	1	3	2,5	27640,631	-0,003	27640,631	-0,004	22	5	18	23,5	21	5	17	22,5	155025,541	-0,008	155025,541	0,123
4	1	4	4,5	3	1	3	3,5	27639,087	0,031	27639,087	0,007	22	6	16	20,5	21	6	15	19,5	154973,842	-0,046	154973,842	-0,046
4	1	4	5,5	3	1	3	4,5	27637,352	-0,019	27637,352	-0,002	22	6	16	21,5	21	6	15	20,5	154974,169	-0,011	154974,169	-0,011
4	2	2	2,5	3	2	1	1,5	28182,480	0,018	28182,480	0,084	22	6	16	22,5	21	6	15	21,5	154974,169	0,006	154974,169	0,006
4	2	2	3,5	3	2	1	2,5	28188,584	0,034	28188,584	-0,031	22	6	16	23,5	21	6	15	22,5	154973,842	-0,030	154973,842	-0,030
4	2	2	4,5	3	2	1	3,5	28190,769	0,086	28190,769	-0,088	22	6	17	20,5	21	6	16	19,5	154973,842	-0,042	154973,842	-0,042

Transitions de l'éthylarsine, forme gauche

4	2	2	5,5	3	2	1	4,5	28184,670	0,047	28184,670	-0,003	22	6	17	21,5	21	6	16	20,5	154974,169	-0,007	154974,169	-0,007
4	2	3	2,5	3	2	2	1,5	28157,957	-0,103	28157,957	-0,037	22	6	17	22,5	21	6	16	21,5	154974,169	0,010	154974,169	0,010
4	2	3	3,5	3	2	2	2,5	28164,355	-0,013	28164,355	-0,078	22	6	17	23,5	21	6	16	22,5	154973,842	-0,026	154973,842	-0,027
4	2	3	4,5	3	2	2	3,5	28166,630	0,041	28166,630	-0,132	22	7	15	20,5	21	7	14	19,5	154947,200	0,047	154947,200	0,058
4	2	3	5,5	3	2	2	4,5	28160,279	-0,041	28160,279	-0,088	22	7	15	21,5	21	7	14	20,5	154947,592	0,035	154947,592	0,048
5	0	5	3,5	4	0	4	2,5	35154,740	-0,018	35154,740	0,000	22	7	15	22,5	21	7	14	21,5	154947,592	-0,058	154947,592	-0,052
5	0	5	4,5	4	0	4	3,5	35154,965	-0,044	35154,965	-0,028	22	7	15	23,5	21	7	14	22,5	154947,200	-0,036	154947,200	-0,029
5	0	5	5,5	4	0	4	4,5	35153,920	-0,037	35153,920	-0,021	22	7	16	20,5	21	7	15	19,5	154947,200	0,047	154947,200	0,058
5	0	5	6,5	4	0	4	5,5	35153,735	-0,003	35153,735	0,013	22	7	16	21,5	21	7	15	20,5	154947,592	0,036	154947,592	0,048
5	0	5	3,5	4	1	4	2,5	16189,181	-0,018	16190,052	0,055	22	7	16	22,5	21	7	15	21,5	154947,592	-0,058	154947,592	-0,052
5	0	5	4,5	4	1	4	3,5	16184,643	0,006	16185,432	-0,029	22	7	16	23,5	21	7	15	22,5	154947,200	-0,035	154947,200	-0,029
5	0	5	5,5	4	1	4	4,5	16182,050	0,025	16182,806	-0,055	22	12	10	20,5	21	12	9	19,5	154941,994	0,056	154941,994	0,060
5	0	5	6,5	4	1	4	5,5	16186,396	-0,006	16187,234	0,025	22	12	10	21,5	21	12	9	20,5	154943,279	0,064	154943,279	0,069
5	1	4	3,5	4	1	3	2,5	35843,170	-0,124	35843,170	-0,080	22	12	10	22,5	21	12	9	21,5	154943,279	-0,018	154943,279	-0,014
5	1	4	4,5	4	1	3	3,5	35844,164	-0,048	35844,164	-0,025	22	12	10	23,5	21	12	9	22,5	154941,994	-0,027	154941,994	-0,023
5	1	4	5,5	4	1	3	4,5	35843,950	-0,011	35843,950	-0,001	22	12	11	20,5	21	12	10	19,5	154941,994	0,056	154941,994	0,060
5	1	4	6,5	4	1	3	5,5	35843,170	0,004	35843,170	0,035	22	12	11	21,5	21	12	10	20,5	154943,279	0,064	154943,279	0,069
5	1	5	3,5	4	1	4	2,5	34543,725	-0,042	34543,725	-0,023	22	12	11	22,5	21	12	10	21,5	154943,279	-0,018	154943,279	-0,014
5	1	5	4,5	4	1	4	3,5	34544,555	-0,023	34544,555	-0,025	22	12	11	23,5	21	12	10	22,5	154941,994	-0,027	154941,994	-0,023
5	1	5	5,5	4	1	4	4,5	34543,325	-0,014	34543,325	-0,021	22	13	9	20,5	21	13	8	19,5	154952,042	0,065	154952,042	0,066
5	1	5	6,5	4	1	4	5,5	34542,455	-0,016	34542,455	-0,002	22	13	9	21,5	21	13	8	20,5	154953,536	0,058	154953,536	0,060
5	2	3	3,5	4	2	2	2,5	35247,430	-0,098	35247,430	-0,027	22	13	9	22,5	21	13	8	21,5	154953,536	-0,047	154953,536	-0,045
5	2	3	4,5	4	2	2	3,5	35250,397	-0,061	35250,397	-0,069	22	13	9	23,5	21	13	8	22,5	154952,042	-0,041	154952,042	-0,039
5	2	3	5,5	4	2	2	4,5	35250,814	-0,045	35250,814	-0,092	22	13	10	20,5	21	13	9	19,5	154952,042	0,065	154952,042	0,066
5	2	3	6,5	4	2	2	5,5	35247,844	-0,105	35247,844	-0,072	22	13	10	21,5	21	13	9	20,5	154953,536	0,058	154953,536	0,060
5	2	4	3,5	4	2	3	2,5	35197,667	0,122	35197,667	0,194	22	13	10	22,5	21	13	9	21,5	154953,536	-0,047	154953,536	-0,045
5	2	4	4,5	4	2	3	3,5	35200,828	0,116	35200,828	0,108	22	13	10	23,5	21	13	9	22,5	154952,042	-0,041	154952,042	-0,039
5	2	4	5,5	4	2	3	4,5	35201,242	0,102	35201,242	0,055	22	14	8	20,5	21	14	7	19,5	154964,112	0,010	154964,112	0,009
5	2	4	6,5	4	2	3	5,5	35198,082	0,103	35198,082	0,136	22	14	8	21,5	21	14	7	20,5	154965,855	0,011	154965,855	0,010
6	2	4	4,5	5	2	3	3,5	42320,664	-0,024	42320,664	0,027	22	14	8	22,5	21	14	7	21,5	154965,855	-0,119	154965,855	-0,120
6	2	4	5,5	5	2	3	4,5	42322,194	-0,053	42322,194	-0,048	22	14	8	23,5	21	14	7	22,5	154964,112	-0,120	154964,112	-0,122
6	2	4	6,5	5	2	3	5,5	42322,194	0,000	42322,194	-0,014	22	14	9	20,5	21	14	8	19,5	154964,112	0,010	154964,112	0,009

Transitions de l'éthylarsine, forme gauche

6	2	4	7,5	5	2	3	6,5	42320,664	0,008	42320,664	0,039	22	14	9	21,5	21	14	8	20,5	154965,855	0,011	154965,855	0,010
6	2	5	4,5	5	2	4	3,5	42233,103	-0,011	42233,103	0,040	22	14	9	22,5	21	14	8	21,5	154965,855	-0,119	154965,855	-0,120
6	2	5	5,5	5	2	4	4,5	42234,975	0,020	42234,975	0,025	22	14	9	23,5	21	14	8	22,5	154964,112	-0,120	154964,112	-0,122
6	2	5	6,5	5	2	4	5,5	42234,975	0,034	42234,975	0,020	22	15	7	20,5	21	15	6	19,5	154978,147	0,095	154978,147	0,090
6	2	5	7,5	5	2	4	6,5	42233,103	-0,020	42233,103	0,012	22	15	7	21,5	21	15	6	20,5	154980,154	0,100	154980,154	0,096
8	0	8	6,5	7	0	7	5,5	56115,644	-0,023	56115,644	0,004	22	15	7	22,5	21	15	6	21,5	154980,154	-0,056	154980,154	-0,060
8	0	8	7,5	7	0	7	6,5	56115,996	-0,041	56115,996	-0,016	22	15	7	23,5	21	15	6	22,5	154978,147	-0,062	154978,147	-0,067
8	0	8	8,5	7	0	7	7,5	56115,644	-0,038	56115,644	-0,013	22	15	8	20,5	21	15	7	19,5	154978,147	0,095	154978,147	0,090
8	0	8	9,5	7	0	7	8,5	56115,292	-0,030	56115,292	-0,003	22	15	8	20,5	21	15	7	19,5	154978,147	0,095	154978,147	0,090
8	0	8	6,5	7	1	7	5,5	39275,802	0,000	39276,590	0,013	22	15	8	21,5	21	15	7	20,5	154980,154	0,100	154980,154	0,096
8	0	8	7,5	7	1	7	6,5	39270,587	-0,017	39271,366	-0,004	22	15	8	22,5	21	15	7	21,5	154980,154	-0,056	154980,154	-0,060
8	0	8	8,5	7	1	7	7,5	39269,136	0,014	39269,861	-0,026	22	15	8	23,5	21	15	7	22,5	154978,147	-0,062	154978,147	-0,067
8	0	8	9,5	7	1	7	8,5	39274,327	0,023	39275,088	0,011	28	1	27	26,5	27	1	26	25,5	197474,574	-0,003	197474,574	0,043
8	1	8	6,5	7	1	7	5,5	55236,104	-0,036	55236,104	-0,024	28	1	27	27,5	27	1	26	26,5	197475,036	-0,036	197475,036	0,008
8	1	8	7,5	7	1	7	6,5	55236,368	-0,045	55236,368	-0,038	28	1	27	28,5	27	1	26	27,5	197475,036	-0,033	197475,036	0,010
8	1	8	8,5	7	1	7	7,5	55235,884	-0,021	55235,884	-0,015	28	1	27	29,5	27	1	26	28,5	197474,574	-0,003	197474,574	0,043
8	1	8	9,5	7	1	7	8,5	55235,616	-0,017	55235,616	-0,006	28	2	26	26,5	27	2	25	25,5	200166,454	0,027	200166,454	0,067
8	3	5	6,5	7	3	4	5,5	56356,592	-0,108	56356,092	0,036	28	2	26	27,5	27	2	25	26,5	200166,454	-0,040	200166,454	0,000
8	3	5	7,5	7	3	4	6,5	56358,244	-0,108	56357,696	0,020	28	2	26	28,5	27	2	25	27,5	200166,454	-0,020	200166,454	0,020
8	3	5	8,5	7	3	4	7,5	56358,244	-0,206	56357,696	-0,073	28	2	26	29,5	27	2	25	28,5	200166,454	0,034	200166,454	0,075
8	3	5	9,5	7	3	4	8,5	56356,592	-0,210	56356,092	-0,063	28	2	27	26,5	27	2	26	25,5	195550,957	0,088	195550,957	0,053
8	3	6	6,5	7	3	5	5,5	56354,832	-0,045	56354,428	0,195	28	2	27	27,5	27	2	26	26,5	195550,957	-0,117	195550,957	-0,153
8	3	6	7,5	7	3	5	6,5	56356,592	0,041	56356,092	0,218	28	2	27	28,5	27	2	26	27,5	195550,957	-0,092	195550,957	-0,128
8	3	6	8,5	7	3	5	7,5	56356,592	-0,060	56356,092	0,121	28	2	27	29,5	27	2	26	28,5	195550,957	0,112	195550,957	0,077
8	3	6	9,5	7	3	5	8,5	56354,832	-0,151	56354,428	0,093	28	3	25	26,5	27	3	24	25,5	198975,380	0,019	198975,380	0,011
9	0	9	7,5	8	0	8	6,5	63067,164	0,020	63067,164	0,050	28	3	25	27,5	27	3	24	26,5	198975,045	-0,034	198975,045	-0,041
9	0	9	8,5	8	0	8	7,5	63067,472	-0,084	63067,472	-0,056	28	3	25	28,5	27	3	24	27,5	198975,045	0,004	198975,045	-0,003
9	0	9	9,5	8	0	8	8,5	63067,164	-0,116	63067,164	-0,088	28	3	25	29,5	27	3	24	28,5	198975,380	0,054	198975,380	0,047
9	0	9	10,5	8	0	8	9,5	63066,864	-0,018	63066,864	0,012	28	3	26	26,5	27	3	25	25,5	197296,803	0,055	197296,803	0,024
9	1	8	7,5	9	0	9	7,5	26717,717	0,050	26716,762	-0,007	28	3	26	27,5	27	3	25	26,5	197296,803	-0,024	197296,803	-0,056
9	1	8	8,5	9	0	9	8,5	26708,172	-0,024	26707,255	0,017	28	3	26	28,5	27	3	25	27,5	197296,803	0,001	197296,803	-0,032
9	1	8	9,5	9	0	9	9,5	26706,705	-0,035	26705,805	0,032	28	3	26	29,5	27	3	25	28,5	197296,803	0,078	197296,803	0,047

Transitions de l'éthylarsine, forme gauche

9	1	8	10,5	9	0	9	10,5	26716,138	0,032	26715,202	0,004	28	4	24	26,5	27	4	23	25,5	197708,472	0,022	197708,472	0,008
9	1	8	7,5	8	1	7	6,5	64457,920	0,270	64457,920	0,194	28	4	24	27,5	27	4	23	26,5	197708,472	0,055	197708,472	0,040
9	1	8	8,5	8	1	7	7,5	64458,168	-0,098	64458,168	-0,060	28	4	24	28,5	27	4	23	27,5	197708,472	0,112	197708,472	0,097
9	1	8	9,5	8	1	7	8,5	64458,168	0,184	64458,168	0,116	28	4	24	29,5	27	4	23	28,5	197708,472	0,021	197708,472	0,007
9	1	8	10,5	8	1	7	9,5	64457,920	0,002	64457,920	0,048	28	4	25	26,5	27	4	24	25,5	197525,449	0,026	197525,449	0,003
9	1	9	7,5	8	1	8	6,5	62124,644	-0,175	62124,644	-0,163	28	4	25	27,5	27	4	24	26,5	197525,449	0,005	197525,449	-0,020
9	1	9	8,5	8	1	8	7,5	62124,988	-0,077	62124,988	-0,070	28	4	25	28,5	27	4	24	27,5	197525,449	0,039	197525,449	0,014
9	1	9	9,5	8	1	8	8,5	62124,644	0,000	62124,644	0,008	28	4	25	29,5	27	4	24	28,5	197525,449	0,042	197525,449	0,018
9	1	9	10,5	8	1	8	9,5	62124,460	0,024	62124,460	0,035	28	6	22	26,5	27	6	21	25,5	197270,937	0,049	197270,937	0,048
9	2	8	7,5	8	2	7	6,5	63319,084	-0,186	63319,084	-0,152	28	6	22	27,5	27	6	21	26,5	197270,937	-0,073	197270,937	-0,073
9	2	8	8,5	8	2	7	7,5	63319,696	-0,145	63319,696	-0,121	28	6	22	28,5	27	6	21	27,5	197270,937	-0,035	197270,937	-0,038
9	2	8	9,5	8	2	7	8,5	63319,696	-0,006	63319,696	0,010	28	6	22	29,5	27	6	21	28,5	197270,937	0,085	197270,937	0,082
9	2	8	10,5	8	2	7	9,5	63319,084	-0,015	63319,084	0,018	28	6	23	26,5	27	6	22	25,5	197270,937	0,097	197270,937	0,096
9	3	6	7,5	8	3	5	6,5	63409,876	-0,088	63409,420	-0,011	28	6	23	27,5	27	6	22	26,5	197270,937	-0,024	197270,937	-0,024
9	3	6	8,5	8	3	5	7,5	63410,964	-0,128	63410,516	-0,029	28	6	23	28,5	27	6	22	27,5	197270,937	-0,080	197270,937	-0,078
9	3	6	9,5	8	3	5	8,5	63410,964	-0,121	63410,516	-0,023	28	6	23	29,5	27	6	22	28,5	197270,937	0,038	197270,937	0,038
9	3	6	10,5	8	3	5	9,5	63409,876	-0,086	63409,420	-0,009	28	7	21	26,5	27	7	20	25,5	197209,914	0,137	197209,914	0,134
9	3	7	7,5	8	3	6	6,5	63404,684	-0,051	63404,292	0,091	28	7	21	27,5	27	7	20	26,5	197209,914	-0,048	197209,914	-0,051
9	3	7	8,5	8	3	6	7,5	63405,848	-0,039	63405,300	-0,040	28	7	21	28,5	27	7	20	27,5	197209,914	-0,033	197209,914	-0,037
9	3	7	9,5	8	3	6	8,5	63405,848	-0,038	63405,300	-0,040	28	7	21	29,5	27	7	20	28,5	197209,914	0,150	197209,914	0,147
9	3	7	10,5	8	3	6	9,5	63404,684	-0,055	63404,292	0,086	28	7	22	26,5	27	7	21	25,5	197209,914	0,139	197209,914	0,136
10	1	9	8,5	9	2	8	7,5	16648,205	-0,004	16650,430	0,035	28	7	22	27,5	27	7	21	26,5	197209,914	-0,046	197209,914	-0,049
10	1	9	9,5	9	2	8	8,5	16642,841	0,005	16645,015	-0,015	28	7	22	28,5	27	7	21	27,5	197209,914	-0,032	197209,914	-0,035
10	1	9	10,5	9	2	8	9,5	16641,846	-0,007	16644,008	-0,040	28	7	22	29,5	27	7	21	28,5	197209,914	0,152	197209,914	0,149
10	1	9	11,5	9	2	8	10,5	16647,214	0,003	16649,424	0,025	28	8	20	26,5	27	8	19	25,5	197175,997	0,159	197175,997	0,142
10	1	9	8,5	10	0	10	8,5	28316,147	0,063	28315,166	-0,002	28	8	20	27,5	27	8	19	26,5	197175,997	-0,097	197175,997	-0,113
10	1	9	9,5	10	0	10	9,5	28306,350	-0,051	28305,430	0,003	28	8	20	28,5	27	8	19	27,5	197175,997	-0,089	197175,997	-0,105
10	1	9	10,5	10	0	10	10,5	28305,025	-0,034	28304,079	0,002	28	8	20	29,5	27	8	19	28,5	197175,997	0,167	197175,997	0,150
10	1	9	11,5	10	0	10	11,5	28314,696	0,055	28313,755	0,039	28	8	21	26,5	27	8	20	25,5	197175,997	0,159	197175,997	0,143
11	1	10	9,5	11	0	11	9,5	30135,818	0,004	30134,860	-0,018	28	8	21	27,5	27	8	20	26,5	197175,997	-0,097	197175,997	-0,113
11	1	10	10,5	11	0	11	10,5	30125,827	-0,022	30124,842	-0,014	28	8	21	28,5	27	8	20	27,5	197175,997	-0,089	197175,997	-0,105
11	1	10	11,5	11	0	11	11,5	30124,601	-0,026	30123,881	0,254	28	8	21	29,5	27	8	20	28,5	197175,997	0,167	197175,997	0,150

Transitions de l'éthylarsine, forme gauche

11	1	10	12,5	11	0	11	12,5	30134,486	0,053	30133,482	-0,008	29	0	29	27,5	28	0	28	26,5	198918,250	0,072	198918,250	0,037
12	1	11	10,5	12	0	12	10,5	32190,930	-0,007	32189,996	0,001	29	0	29	28,5	28	0	28	27,5	198918,250	-0,128	198918,250	-0,165
12	1	11	11,5	12	0	12	11,5	32179,747	-0,045	32178,790	0,010	29	0	29	29,5	28	0	28	28,5	198918,250	-0,093	198918,250	-0,129
12	1	11	12,5	12	0	12	12,5	32179,420	-0,047	32178,486	0,026	29	0	29	30,5	28	0	28	29,5	198918,250	0,107	198918,250	0,072
12	1	11	13,5	12	0	12	13,5	32188,711	0,018	32187,730	-0,001	29	2	27	27,5	28	2	26	26,5	207267,530	0,095	207267,530	0,132
13	1	12	11,5	13	0	13	11,5	34490,672	0,214	34489,445	-0,037	29	2	27	28,5	28	2	26	27,5	207267,530	-0,022	207267,530	0,014
13	1	12	12,5	13	0	13	12,5	34479,942	-0,163	34478,861	-0,211	29	2	27	29,5	28	2	26	28,5	207267,530	0,013	207267,530	0,048
13	1	12	13,5	13	0	13	13,5	34478,861	-0,005	34477,752	-0,074	29	2	27	30,5	28	2	26	29,5	207267,530	0,082	207267,530	0,119
13	1	12	14,5	13	0	13	14,5	34489,445	0,071	34488,453	0,061	29	2	28	27,5	28	2	27	26,5	202425,515	0,147	202425,515	0,102
14	1	13	12,5	14	0	14	12,5	37047,516	0,018	37046,477	-0,023	29	2	28	28,5	28	2	27	27,5	202425,515	-0,059	202425,515	-0,105
14	1	13	13,5	14	0	14	13,5	37036,793	-0,029	37035,711	-0,054	29	2	28	29,5	28	2	27	28,5	202425,515	-0,036	202425,515	-0,082
14	1	13	14,5	14	0	14	14,5	37035,711	0,041	37034,627	0,020	29	2	28	30,5	28	2	27	29,5	202425,515	0,169	202425,515	0,124
14	1	13	15,5	14	0	14	15,5	37046,477	0,052	37045,499	0,078	29	3	26	27,5	28	3	25	26,5	206232,244	-0,156	206232,244	-0,168
15	1	14	13,5	15	0	15	13,5	39868,075	-0,037	39867,053	-0,036	29	3	26	28,5	28	3	25	27,5	206232,244	0,128	206232,244	0,117
15	1	14	14,5	15	0	15	14,5	39857,106	-0,049	39856,046	-0,027	29	3	26	29,5	28	3	25	28,5	206232,244	0,163	206232,244	0,152
15	1	14	15,5	15	0	15	15,5	39856,046	-0,013	39854,986	0,015	29	3	26	30,5	28	3	25	29,5	206232,244	-0,123	206232,244	-0,135
15	1	14	16,5	15	0	15	16,5	39867,053	-0,020	39866,021	-0,024	30	0	30	28,5	29	0	29	27,5	205665,276	0,096	205665,276	0,050
22	0	22	20,5	21	0	21	19,5	151709,280	-0,059	151709,280	-0,036	30	0	30	29,5	29	0	29	28,5	205665,276	-0,088	205665,276	-0,134
22	0	22	21,5	21	0	21	20,5	151709,636	-0,075	151709,636	-0,054	30	0	30	30,5	29	0	29	29,5	205665,276	-0,054	205665,276	-0,100
22	0	22	22,5	21	0	21	21,5	151709,636	-0,026	151709,636	-0,005	30	0	30	31,5	29	0	29	30,5	205665,276	0,130	205665,276	0,084
22	0	22	23,5	21	0	21	22,5	151709,280	-0,012	151709,280	0,011	30	1	30	28,5	29	1	29	27,5	205478,821	0,051	205478,821	-0,012
22	2	21	20,5	21	2	20	19,5	154109,568	0,033	154109,568	0,044	30	1	30	29,5	29	1	29	28,5	205478,821	-0,067	205478,821	-0,131
22	2	21	21,5	21	2	20	20,5	154109,568	-0,164	154109,568	-0,155	30	1	30	30,5	29	1	29	29,5	205478,821	-0,029	205478,821	-0,093
22	2	21	22,5	21	2	20	21,5	154109,568	-0,123	154109,568	-0,114	30	1	30	31,5	29	1	29	30,5	205478,821	0,089	205478,821	0,026

