

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 289–301
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN DE L'ACTION DE BASES DE LEWIS SUR LE DI-*t*-BUTYLBERYLLIUM

IV *. BASES TRIALKYL-AMINEES ET -PHOSPHINEES

J. MOUNIER, B. MULA et A. POTIER

Laboratoire des Acides Minéraux, associé au CNRS, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex (France)

(Reçu le 20 juillet 1975)

Summary

The Raman and infrared spectra of acid-base complexes 1 : 1 between *t*-Bu₂Be and amines R₃N and phosphines R₃P (R = CH₃, C₂H₅) are given. Assignments are proposed on the basis of "group's method". The shift to lower frequencies for $\nu(\text{NC})$ and higher frequencies for $\nu(\text{PC})$, already known for other acids, is again found to occur.

Résumé

Les spectres d'absorption infrarouge et Raman des complexes 1 : 1 entre *t*-Bu₂Be et les amines R₃N et phosphines R₃P (R = CH₃, C₂H₅) sont présentés. Une attribution des vibrations par la "méthode de groupe" est proposée. On confirme le glissement vers les basses fréquences des vibrations de $\nu(\text{NC})$ et l'élévation des vibrations $\nu(\text{PC})$ lors de la complexation; phénomène déjà constaté pour d'autres acides.

Introduction

Ce mémoire est consacré à une étude vibrationnelle des composés formés entre le di-*t*-butylbéryllium, acide de Lewis et les amines et phosphines triméthylées et triéthylées. Il complète une série où ont été étudiés successivement le di-*t*-butylbéryllium (I) et ses composés d'addition 1 : 1 avec les éthers (II) et les sulfures (III) diméthylés et diéthylés [10].

S'il n'existe rien sur ces composés on a par contre une certaine connaissance des bases utilisées en dehors de la triéthylamine. En effet la triméthylamine a été

* Pour la partie III voir réf. 10.

étudiée successivement par Barceló et Bellanato [1] et par Kress et Guillermet [2], la triméthylphosphine par Bouquet et Bigorgne [3] (Raman du liquide), puis Handra et Park [4] (infrarouge et Raman de la triméthylphosphine non deutériée et totalement deutériée) alors que la triéthylphosphine a fait l'objet de recherches dues à Green [5], Hooge et Christen [6] et enfin Kaesz et Stone [7].

Ici sont étudiés successivement les complexes avec les trialkylamines et trialkylphosphines mais on débute par une réattribution partielle des spectres des bases pures car certains n'ont été que peu étudiés. La discussion sur les complexes avec les amines est, par contre, commune, du fait de l'analogie générale des comportements; il en est de même pour les complexes avec les phosphines.

Représentation générale de l'étude des complexes avec les amines et les phosphines

Ces complexes sont du type $t\text{-Bu}_2\text{Be-XR}_3$ ($X = \text{N}, \text{P}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) dans lequel apparaît le squelette $(\text{C}_3\text{C})_2\text{Be-XC}_3$ de symétrie C_s . Les vibrations ont été analysées à partir du squelette $(\text{C}_3\text{C})_2\text{Be}$ de symétrie D_{3d} et XC_3 de symétrie C_{3v} . Le Tableau 1 représente le passage de ces deux groupes de symétrie, au groupe C_s et permet de donner la représentation des modes normaux de vibration des constituants des complexes. Il faut, bien entendu, y ajouter la vibration métal-ligand et deux déformations d'angle résultant de l'établissement de la liaison de coordination, ce qui fait au total:

$$\Gamma(C_s) = 21 A' + 12 A''$$

Etude des complexes 1 : 1 entre $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ et les triméthyl et triéthyl amines (dans l'état solide)

Observations sur les amines pures

Kress et Guillermet [2] ont proposé une attribution complète pour la triméthylamine. Rappelons que le point délicat est l'attribution de la fréquence

TABLEAU 1
CORRELATION ENTRE LES GROUPES DE SYMETRIE D_{3d} , C_{3v} ET C_s

D_{3d} ($\text{C}_3\text{C})_2\text{Be}$	C_s Complexe 1 : 1	C_{3v} (XR_3)
$3 A_{1g}$	A'	$2 A_1$
$3 E_g$		$3 E$
$1 A_{1u}$	A''	A_2
$3 A_{2u}$		
$4 E_u$		
	$1 \nu \text{ BeX } (A')$	
	$2 \delta \text{ C}_2\text{BeXC}_3 (A' + A'')$	

$\nu_d(\text{NC}_3)$ (E) couplée avec une rotation $r(\text{CH}_3)$ (E) respectivement à 1271 et 1039 cm^{-1} . La vibration $\nu_s(\text{NC}_3)$ (A_1) est par contre très facilement observable à 830 cm^{-1} très intense en Raman. L'écart entre ces deux vibrations est en moyenne de 440 cm^{-1} environ; il est plus important que celui observé pour les vibrations ν_a et $\nu_s(\text{COC})$ dans l'éther méthylique (162 cm^{-1}) [8].

Si le spectre de la triméthylamine est simple, il n'en est pas de même pour la triéthylamine. Le peu de données bibliographiques rend une attribution des vibrations plus difficile.

Outre le problème de la localisation de ν_d et $\nu_s(\text{NC}_3)$, le spectre montre la présence, comme dans le sulfure d'éthyle étudié par Scott [9], de conformères dans l'état liquide. On trouve en Raman deux raies polarisées à 774 et 736 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration $\nu_s(\text{NC}_3)$, (C_{3v} , C_1 ou C_s). Le spectre infrarouge de $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans l'état solide, présente une bande très intense à 1205 cm^{-1} avec un épaulement à 1215 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu_d(\text{NC}_3)$. Cela conduit à un éclatement de l'ordre de 470 cm^{-1} .

Les vibrations ν_d et $\nu_s(\text{CC})$ sont difficiles à attribuer avec certitude car elles interviennent dans le domaine de vibration des rotations des groupements méthyle. Nous proposons respectivement 918 et 1020 cm^{-1} intenses en infrarouge et qui glissent sensiblement vers les basses fréquences sous l'effet de la complexation.

Enfin les domaines voisins de 1300 et de 820 cm^{-1} sont caractérisés par la présence de vibrations supplémentaires de balancement $\omega(\text{CH}_3)$ dans le plan et hors du plan moléculaire C—C—N ainsi que les rotations $r(\text{CH}_2)$.

Analyse des spectres des complexes et discussion

Les spectres infrarouge et Raman des deux complexes dans l'état solide sont reproduits sur la Fig. 1 à côté de ceux de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ et des amines libres. La première remarque est la ressemblance de ces spectres avec ceux des complexes éthers et sulfurés dans l'état liquide [10].

Il est inutile d'insister sur le domaine 3000—1300 cm^{-1} où l'on retrouve les vibrations de valence et de déformation de l'ensemble des groupements CH_3 .

Domaine 1300—700 cm^{-1} . Ce domaine est le plus intéressant puisqu'on y rencontre les vibrations de squelette de l'acide et de la base de Lewis. Pour la triméthylamine la comparaison des spectres Raman, par exemple, du complexe 1 : 1 permet de constater que certaines raies de la base se sont déplacées: les vibrations $\nu_d(\text{NC}_3)$ et $\nu_s(\text{NC}_3)$ glissent à 1240 cm^{-1} et 824 cm^{-1} ; la rotation $r(\text{CH}_3)$ couplée avec $\nu_d(\text{NC}_3)$ est retrouvée à 1020 cm^{-1} . Notons que la raie à 841 cm^{-1} dans le complexe, provient de l'amine car on la retrouve dans le spectre de celle-ci à 850 cm^{-1} .

Si ce spectre est relativement simple, il n'en est pas de même pour le complexe avec la triéthylamine. Dans celui-ci, on retrouve deux raies d'intensité différente en IR et en Raman à 730 et 750 cm^{-1} attribuables encore à $\nu_s(\text{NC}_3)$. Elles ont peu changé et sont explicables soit par la présence de conformères, soit par effet de cristal. La vibration intense à 1205 cm^{-1} $\nu_d(\text{NC}_3)$, dans l'amine libre, s'abaisse et se trouve dans le massif à 1180 cm^{-1} , d'autre part une bande glisse également de 1050 à 1030 cm^{-1} ce qui prouverait le couplage de celle-ci avec $\nu_d(\text{NC}_3)$; ceci est identique au cas du complexe méthylaminé. Les balance-

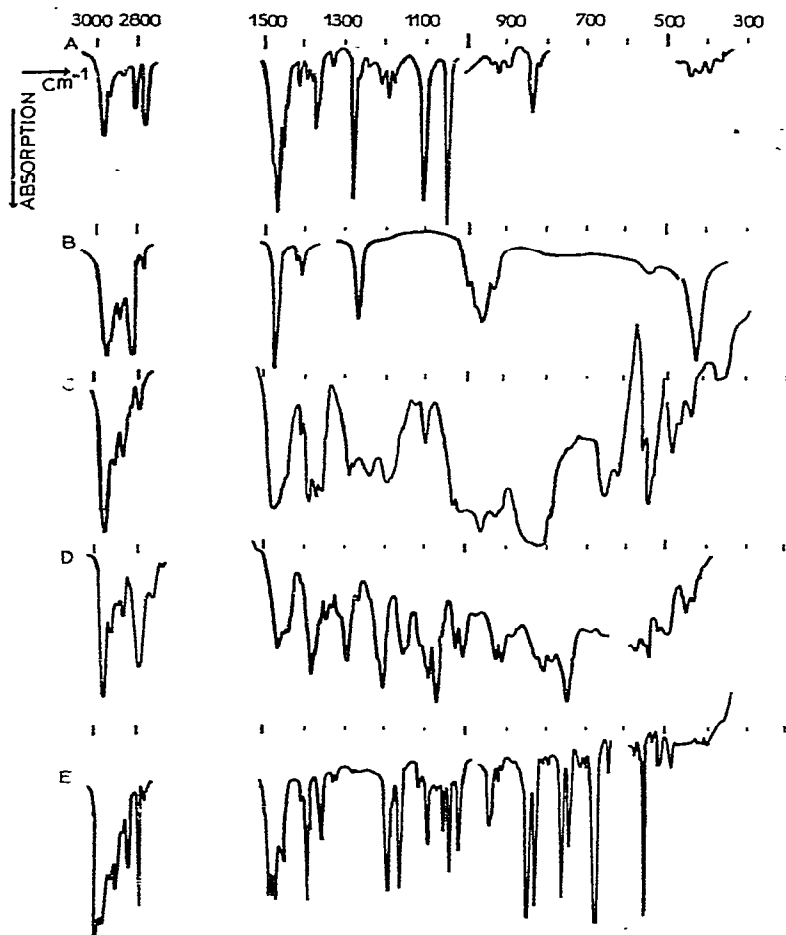


Fig. 1. A: Spectre d'absorption infrarouge de $N(CH_3)_3$ dans l'état solide.
 B: Spectre d'absorption infrarouge de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ dans l'état liquide.
 C: Spectre d'absorption infrarouge du complexe 1 : 1 dans l'état solide.
 D: Spectre d'absorption infrarouge de $N(C_2H_5)_3$ dans l'état solide.
 E: Spectre d'absorption infrarouge du complexe 1 : 1 dans l'état solide.

ments $\omega(\text{CH}_2)$ sont peu perturbés tandis que $r(\text{CH}_2)$ est très intense à 834 et peu intense à 790 cm^{-1} .

On confirme donc que la vibration de valence symétrique $\nu_s(\text{NC}_3)$ varie peu sous l'effet de la complexation tandis que $\nu_a(\text{NC}_3)$, vibration antisymétrique s'abaisse de 20 cm^{-1} environ et est couplée avec une rotation $r(\text{CH}_3)$.

Les vibrations ν_a et $\nu_s(\text{CC}_3)$ de l'acide de Lewis lié à la triméthylamine sont peu perturbées et situées à 1186 et 809 cm^{-1} fortes à la fois en IR et Raman et à 1205 et 870 cm^{-1} d'intensité beaucoup plus faible. Les rotations $r(\text{CH}_3)$ sont retrouvées à 1157 , 1109 , 993 et 928 cm^{-1} pour l'acide de Lewis et 1184 , 1098 et 1020 cm^{-1} pour la triméthylamine, peu perturbées.

Domaine 700–200 cm^{-1} . Dans ce domaine sont attendues les vibrations propres à la liaison de coordination et toutes les déformations des différents

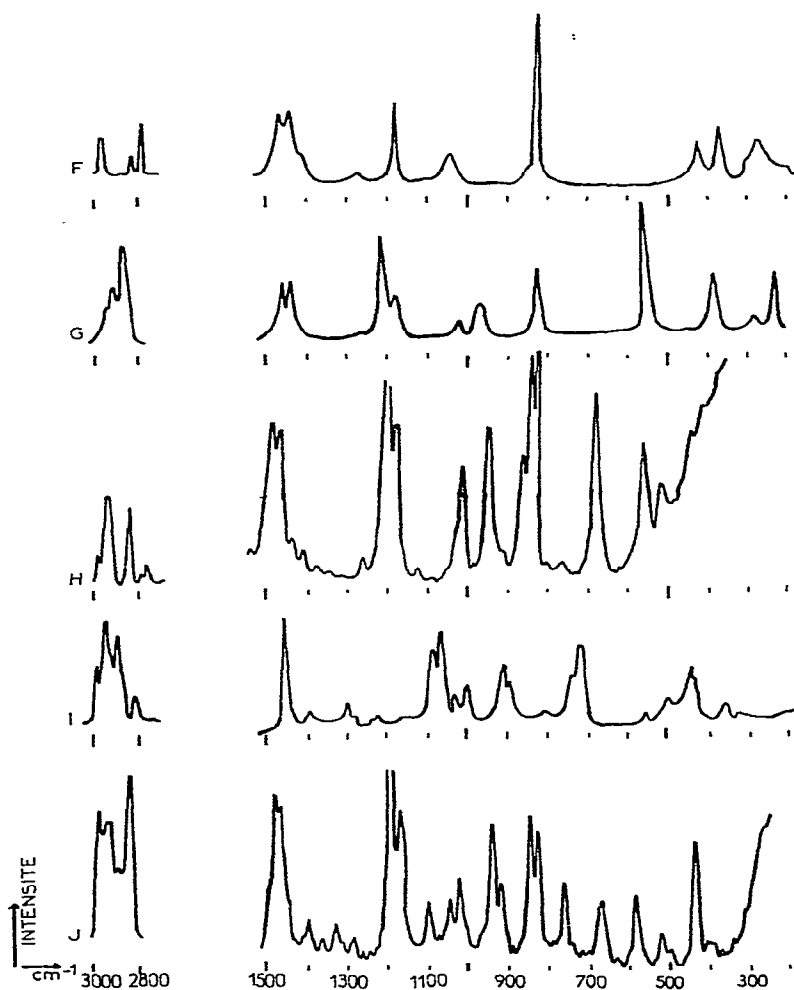


Fig. 1. F: Spectre de diffusion Raman de $N(CH_3)_3$ dans l'état solide.
 G: Spectre de diffusion Raman de $t-Bu_2Be$ dans l'état liquide.
 H: Spectre de diffusion Raman du complexe 1 : 1 dans l'état solide.
 I : Spectre de diffusion Raman de $N(C_2H_5)_3$ dans l'état solide.
 J : Spectre de diffusion Raman du complexe 1 : 1 dans l'état solide.

squelettes. Il apparaît une absorption nouvelle à 658 cm^{-1} très intense en IR et Raman que l'on attribue à la vibration ν_1 , (par comparaison aux travaux précédents [10] et en utilisant les mêmes notations), vibration où doit participer la liaison Be—N tandis que ν_2 et ν_3 , vibrations antisymétrique et symétrique BeC_2 sont à 552 et 543 cm^{-1} , beaucoup plus rapprochées; la première est intense en infrarouge, la deuxième est intense en Raman.

En ce qui concerne le complexe triéthylaminé, interviennent dans le domaine des trois vibrations précédentes, les déformations $\delta(NC_3)$. En effet, si pour les complexes triméthylaminés il est rare de voir la vibration de déformation $\delta_a(NC_3)$ monter au dessus de 500 cm^{-1} , par contre dans la triéthylamine elle peut vibrer dans le domaine $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. On retrouve ce phénomène dans les éthers méthylique et éthylique.

Une raie assez intense en Raman à 572 cm^{-1} peut être attribuée à une déformation du squelette de la base, car il est difficile d'admettre que la vibration symétrique $\nu_3(\text{BeC}_2)$ puisse monter sous l'effet de la complexation; on situe cette

TABLEAU 2

SPECTRES IR ET RAMAN DU COMPLEXE $t\text{-Bu}_2\text{Be-NMe}_3$ (-180°C)

Complexe ^a		Attribution	$t\text{-Bu}_2\text{Be}$		NMe_3^a	
IR	Raman		IR	Raman	IR	Raman
2975 TF	2973 f	} $\nu(\text{CH}_3)$			2971 F	2970 f
2958 m			2950 f			
2944 m	2940 f		2940 F		2944 F	2947 f
					2926 tf	
2907 f	2917 m		2920 f	2920 mF	2911 f	
2875 m	2880 tf		2880 m		2894 tf	
	2869 m			2880 f		
			2850 F	2840 mF	2875 m	
					2871 m	2868 f
					2817 F	2814 f
					2768 TF	2773 m
					2735 m	2734
1490 TF			1485 F			
1480 TF	1471 m		1480 m		1469 ep	1474 F
1460 F			1460 f	1469 F	1463 TF	
1452 m	1446 m	} $\delta(\text{CH}_3)$		1446 F	1453 tf	
1445 m					1446 F	1443 F
1436 f	1418 f				1440 ep	1424 tf
					1424 tf	
					1405 m	1408 f
				1400 f		
1405 f			1380 f			
1365 m	1371 tf	$\nu_a(\text{CC}_3)$ ($A' + A''$) + $\nu_a(\text{NC}_3)^b$	1245 F		1271 TF	1269 f
1240 f	1241 f	$\rho(\text{CH}_3)^c$		1205 F	1197 F	1196 f
1200 m		$\nu_a(\text{CC}_3)$ (A')	1170 tr	1171 mF		
1185 f	1183 TF					
1172 tf						
1150 tf	1157 m	$\nu_a(\text{CC}_3)$ (A'')				
1100 tf	1109 tf	$r(\text{CH}_3)^c$			1100 TF	1097 f
1050 tf	1060 tf	$\rho(\text{CH}_3)$	1050 mF			
1020 tf	1020 tf	$r(\text{CH}_3)^b$			1039 TF	1038 m
990 tf	993 m	$\rho(\text{CH}_3)$	990 F	995 f		
950 f			970			
930 f	928 m	$\rho(\text{CH}_3)$	950 F	936 m		
			930			
880 m	890 tf	$\nu_s(\text{CC}_3)$ (A'')	870 m			
	841 f				850 tf	
820 F	824 F	$\nu_s(\text{NC}_3)$			832 F	829 TF
810 f	809 F	$\nu_s(\text{CC}_3)$ (A')		813 F		
	741 tf				760 tf	
650 m	658 F	$\nu(\text{BeN})$ (ν_1)				
620 f						
575 f	575 tf	$\nu_a(\text{BeC}_2)$ (ν_2)	580 m			
540 m	543 m	$\nu_s(\text{BeC}_2)$ (ν_3)		549 TF		
495 f	495 tf	$\delta_a(\text{CC}_3) + \delta_d(\text{NC}_3)$	490 m			
430 f	430 f	$\delta_s(\text{NC}_3)$	460 TF	450 tf	434 m	432 m
	395 f	$\delta_a(\text{CC}_3)$			389 F	384 f
340 f	390 f			373 F		
300 f		$r(\text{CH}_3)$			293 m	304 m
		$\rho(\text{CC}_3)$		270 m		
		$\delta_s(\text{CC}_3)$		220 mF		
						194 tf

^a Cristal. ^b Vibrations couplées. ^c ρ rotation de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$; r rotation de la base de Lewis.

TABLEAU 3

SPECTRES IR ET R DU COMPLEXE t-Bu₂Be-NEt₃ (-180°C)

Complexe ^a		Attribution	Et ₃ N (-180°C)	
IR	Raman		IR	Raman
3000 f				
2980 f			2975 F	
2960 m	2960 m			2966 m
2950 m				
2900 m		ν(CH ₃)	2931 f	2934 F
			2875 f	2875 F
2860 m				
2810 F	2814 m			
2750 tf	2750 m		2792 F	2798 f
			2749 f	
			2722 f	
1485 m	1482 mF	δ _a (CH ₃)	1475 F	
1475 m			1460 m	
1465 m	1466 F		1450 m	1454 F
1445 f	1450 F		1440 m	
1438 tf				
1400 tf				
1390 m	1385 f	δ _s (CH ₃) + δ(CH ₂)	1385 F	1380 f
1380 f			1370 m	1370 f
1350 f	1350 f		1355 f	
			1345 f	
			1338 f	
1320 tf	1315 f			
			1289 m	
1270 tf	1265 f	τ(CH ₂)	1268 f	
1250 tf		ν _a (CC ₃) (A' + A'')		
1188 m	1180 F	ν _a (NC ₃) ^b + ρ(CH ₃)	1210 F	1206 f
1170 tf	1173 F	ν _a (CC ₃) (A')		
1155 m	1160 m	ν _a (CC ₃) (A'')		
			1148 m	1140 f
			1137 m	
			1105 f	
			1095 f	
1085 f	1085 f	—	1082 m	1082 F
1065 tf		ρ(CH ₃) + r(CH ₃)	1070 m	1069 F
1045 tf				
1030 m	1035 f	r(CH ₃) ^b	1050 f	1048 f
1010 tf	1010 m	ν _s (CC) (NCC ₃)	1018 f	1020 f
990 tf	995 tf	r(CH ₃) + ρ(CH ₃)	999 m	997 m
930 tf	950 f	ρ(CH ₃)		
920 tf	918 F	ν _a (CC) (NCC ₃)	918 m	918 m
910 tf	900 m	r(CH ₃)	904 m	904 m
870 tf	865 f	ν _s (CC ₃) (A'')		
835 F	834 F	r(CH ₂)	830 f	820 f
815 m	816 F	ν _s (CC ₃) (A')		
785 tf		r(CH ₂) (Et ₃ N)	798 f	800 f
750 m		—	745 f	745 m
730 f	745 m	ν _s (NC ₃)	736 m	736 F
660 F	650 m	ν _s (BeN)		
570 tf	570 m	δ _s (NC ₃)	540 f	540 f
550 m	555 f	ν _a (BeC ₂)		
510 f	515 m	ν _s (BeC ₂)		
485 f	490 tf	δ _a (CC ₃)	500 f	
415 tf	420 F	δ(NC ₃)	440 f	439 m
390 f	380 tf	δ _a (CC ₃)	425 f	342 f
		—		280 f

^a Cristal. ^b Vibrations couplées.

dernière plutôt à 520 cm^{-1} . La vibration antisymétrique est retrouvée à 547 cm^{-1} très intense en infrarouge.

En dessous de 500 cm^{-1} apparaissent en général les déformations dues aux groupements CC_3 et NC_3 sans grandes modifications par rapport aux constituants libres, si ce n'est leur intensité. La déformation $\delta_a(\text{NC}_3)$ monte à 495 cm^{-1} pour le complexe triméthylaminé.

Les Tableaux 2 et 3 donnent les attributions complètes proposées dans ce travail.

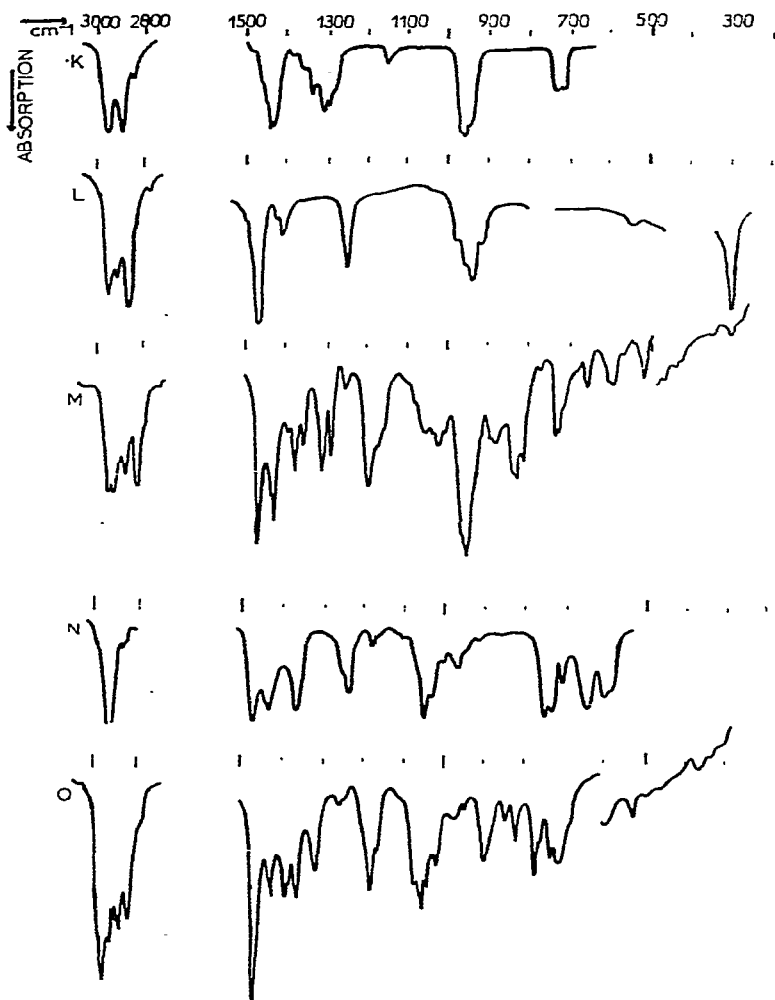


Fig. 2. K: Spectre IR de $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ dans l'état solide.
 L: Spectre IR de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ dans l'état liquide.
 M: Spectre IR du complexe 1 : 1 dans l'état solide.
 N: Spectre IR de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans l'état solide.
 O: Spectre IR du complexe 1 : 1 dans l'état solide.

Etude des complexes 1 : 1 entre $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ et les triméthyl et triéthylphosphines (dans l'état solide)

Observation sur les phosphines libres dans l'état liquide

Les spectres de la triméthylphosphine libre sont relativement simples, en particulier, les vibrations ν_d et $\nu_s(\text{PC}_3)$ sont à 709 et 655 cm^{-1} en Raman et 712 et 656 cm^{-1} en infrarouge; l'éclatement entre ces deux vibrations est faible ($\approx 55\text{ cm}^{-1}$).

Pour la triéthylphosphine, les vibrations sont naturellement plus nombreuses; en effet on observe deux groupes de raies dans le spectre Raman à 662 ,

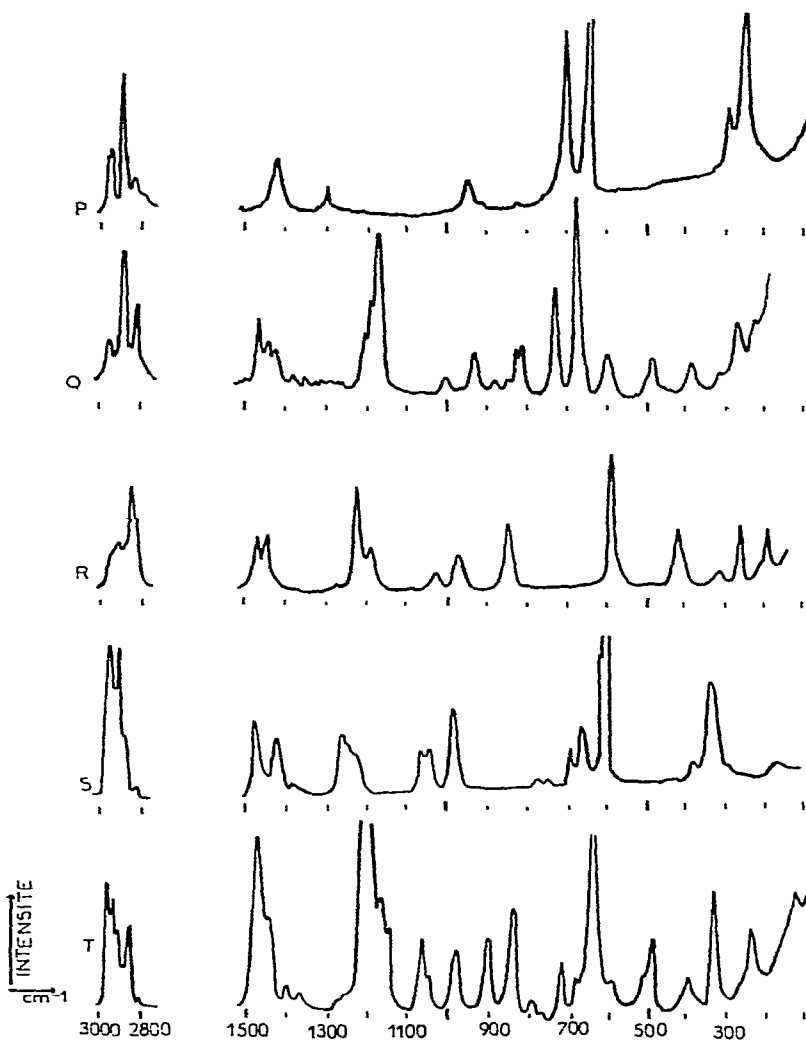


Fig. 2. P: Spectre Raman de $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ dans l'état solide.
 Q: Spectre Raman du complexe 1 : 1 $t\text{-Bu}_2\text{Be}-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ dans l'état solide.
 R: Spectre Raman de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ dans l'état liquide.
 S: Spectre Raman de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans l'état solide.
 T: Spectre Raman du complexe $t\text{-Bu}_2\text{Be}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans l'état solide.

672, 693, faibles et à 600, 612 et 690 intenses. L'existence comme dans le cas du sulfure d'éthyle de différents isomères de rotation à l'état liquide, de symétrie C_{3v} , C_s et C_1 , est donc prouvée. Les vibrations ν_a et $\nu_s(PC_3)$ du conformère

TABLEAU 4

SPECTRES IR ET RAMAN DU COMPLEXE $t\text{-Bu}_2\text{Be-PMe}_3$ (-180°C)

Complexe α		Attribution	Me_3P (-180°C)		
IR	Raman		IR	Raman	
2990 m	2990 f 2980 f	$\nu(\text{CH}_3)$	2978 F	2969 m 2954 m	
2920 F	2920 F		2900 F	2894 TF	
2908 F	2860 f 2810 m				2840 m
2870 F					
2806 F					
1462 F	1458 m	$\delta(\text{CH}_3)$	1441 m	1420 m	
1435 f	1441 f		1430 F		
1424 m	1426 f		1416 f		
1390 f	1380 tf		1350 f		
1370 m			1370 f		
1355 f			1350 f		
1320 f			1325 m		
1310			1312 f	1312 f	1312 tf
				1297 f	1293 f
				1283 f	
1250 tf	1250 tf	$\nu_a(\text{CC}_3)$ ($A' + A''$)			
1192 F	1197 f	$\rho(\text{CH}_3)$			
—	1183 F	$\nu_a(\text{CC}_3)$ (A')			
1170 m	1163 F	$\nu_a(\text{CC}_3)$ (A'')			
1155 m		$r(\text{CH}_3)$	1150 f		
1050 f		$\rho(\text{CH}_3)$			
1020 f		?			
1000 f	1000 f	$\rho(\text{CH}_3)$			
960 F		$\rho(\text{CH}_3) + r(\text{CH}_3)$		973 f	
950 F		$r(\text{CH}_3)$	952 F	948 f	
945 F		$\rho(\text{CH}_3) + r(\text{CH}_3)$	940 F		
930 m	930 f	$\rho(\text{CH}_3)$			
875 f	878 tf	$\nu_s(\text{CC}_3)$ (A'')			
840 f	848 tf	?			
810 f	815 m	$\nu_s(\text{CC}_3)$ (A')			
730 m	728 F	$\nu_a(\text{PC})$	709 m	708 F	
	675 TF	$\nu_s(\text{PC})$		653 TF	
660 f		Phosphine libre			
600 m	598 m	$\nu(\text{BeP})$			
510 m	500 f	$\nu_a(\text{BeC}_2)$			
480 f	489 f	$\nu_s(\text{BeC}_2)$			
450 f		$\delta_a(\text{CC}_3)$			
	389 f	$\delta_a(\text{CC}_3)$			
360 f					
310 f	320 f	$\delta_a(\text{PC}_3)$		305 m	
	272 f	$\delta_s(\text{PC}_3) + r(\text{CC}_3)$		262 F	
	220 f	$\delta_s(\text{CC}_3)$			

 α Cristal.

le plus abondant sont à 672 et 612 cm^{-1} ($\Delta\nu \approx 60 \text{ cm}^{-1}$). Ces spectres sont reproduits sur la Fig. 2.

Green [5] propose 1043 et 975 cm^{-1} pour les vibrations $\nu(\text{CC})$. Si on se

TABLEAU 5

SPECTRES IR ET RAMAN DU COMPLEXE $t\text{-Bu}_2\text{Be-PEt}_3$ (-180°C)

Complexe ^a		Attribution	Et ₃ P (-180°C)	
IR	Raman		IR	Raman
2960 m	2966 m	$\nu(\text{CH}_3 \text{ et } \text{CH}_2)$	2998 f	
	2930 m			2963 F
2925 F	2920 f		2900 F	2926 F
2910				2896 m
2880	2873 m			
2860			2845 f	
2810 F	2814 m			2821 f
2740 f	2746			2736 tf
1462 TF	1465 F		1468 F	1464 m
	1443 m		1458 m	
1425 f		1423 m	1425 m	
1383 f	1383 f	1380 F	1384 f	
1370 f				
1355 f				
1310 tf				
	1270 tf	$\omega(\text{CH}_2)$		
1255 tf	1250 tf	$\tau(\text{CH}_2)$	1245 F	1242 m
	1240 m	$\nu_a(\text{CC}_3) (A' + A'')$		
1190 m	1194 TF	$r(\text{CH}_3)$	1183 f	
	1182 TF	$\nu_a(\text{CC}_3) (A')$		
1172 m	1170 m	$\nu_a(\text{CC}_3) (A'')$		
1065 m	1057 m	$\rho(\text{CH}_3)$		
1050 m				
1042 F	1045 f	$\nu_s(\text{CC}) (\text{PCC}_3)$	1043 F	1041 m
1030 f		$r(\text{CH}_3)$	1023 m	
1010 f			1003 f	
	992 m	$\rho(\text{CH}_3)$		
970 tf	983 m	$\nu_a(\text{CC}) (\text{PCC}_3)$	975 f	982 m
940 tf	935 m	$\rho(\text{CH}_3)$	925 f	934 tf
890 F				
870 tf	869	$\nu_s(\text{CC}_3) (A')$		
812 tf	813 m	$\nu_s(\text{CC}_3) (A'')$		
768 F	770 tf	$r(\text{CH}_2)$	765 F	757 tf
755 f	755 tf	$r(\text{CH}_2)$	748 F	
725 f	718 m		690 f	697 f
705 f	690 m	$\nu_a(\text{PC}_3)$		
			670 F	669 m
630 f	636 F	$\nu_s(\text{PC}_3)$	625 m	
			619 m	619 TF
590 f	590 f	$\nu(\text{BeP})$		
520 f	510 f	$\nu_a(\text{BeC}_2)$		
	485 m	$\nu_s(\text{BeC}_2)$		
455 tf		$\delta_a(\text{CC}_3)$		
	387 m		408 tf	410 tf
360 f		$\delta_a(\text{PC}_3)$	365 tf	368 f
330 f	326 F	$\delta_s(\text{CCP})$		333 F
300 tf		—		306 tf
non vu		—		278 f
non vu		—		249 f
	224 m	$\delta_s(\text{CC}_3)$		

^a Cristal.

rappelle les vibrations correspondantes dans l'éther éthylique (1044 et 940 cm^{-1}), il semble que ces fréquences soient trop élevées par comparaison des domaines de fréquence des vibrations ν_d et $\nu_s(\text{PC}_3)$ (672 et 612 cm^{-1}) et ν_a et $\nu_s(\text{OC}_2)$ (1085 et 842 cm^{-1}). Un tel écart devrait être observé, plus modérément cependant, pour les vibrations $\nu(\text{CC})$. Il est préférable de proposer 975 et 925 cm^{-1} pour celles-ci, la rotation $r(\text{CH}_3)$ étant alors à 1043 cm^{-1} .

Enfin deux vibrations, intenses en infrarouge et faibles en Raman à 772 et 750 cm^{-1} sont attribuées à $r(\text{CH}_2)$, tandis que les balancements dans le plan et hors du plan $\omega(\text{CH}_2)$ et $\tau(\text{CH}_2)$ sont à 1270 et 1250 cm^{-1} .

Attribution et discussion pour les complexes

Le fait fondamental est que l'on retrouve les vibrations de la liaison P—C dans les complexes, à des fréquences plus élevées (respectivement 818 et 675) que dans la triméthylphosphine pure. En ce qui concerne le complexe triéthylphosphiné les deux groupes de raies précédentes sont moins résolus et les intensités ont évolué. En infrarouge on retrouve trois bandes à 725, 705, de moyenne intensité et 680 cm^{-1} en épaulement, qui correspondent à $\nu_d(\text{PC}_3)$; en Raman une raie très intense à 635 cm^{-1} représente $\nu_s(\text{PC}_3)$ du conformère le plus important. Des glissements vers les hautes fréquences, de l'ordre de 30 cm^{-1} sont observés.

Les Tableaux 4 et 5 présentent les attributions proposées dans ce travail.

Le domaine 600—400 cm^{-1} est caractérisé par la présence dans les deux spectres Raman de deux raies à 598 et 480 cm^{-1} avec un épaulement à 510 cm^{-1} . Les couplages sont beaucoup moins importants que dans les composés aminés du fait de l'alourdissement de l'atome donneur, et il doit être possible d'isoler des vibrations plus pures. Nous proposons d'attribuer à 598 cm^{-1} le mode de vibrations $\nu(\text{BeP})$, à 500 et 489 cm^{-1} les modes de vibration $\nu_a(\text{BeC})$ et $\nu_s(\text{BeC})$. En effet, le spectre Raman pris sur un échantillon dans l'état liquide présente deux raies polarisées à 598 et 489 cm^{-1} .

Les déformations sont retrouvées peu changées: pour $\delta_s(\text{PC}_3)$ 272 et 326 cm^{-1} dans les deux complexes triméthylphosphinés et triéthylphosphinés, et pour $\delta_a(\text{PC}_3)$, 310 pour l'un et 360 cm^{-1} pour l'autre respectivement.

Partie expérimentale

Les complexes 1 : 1 ont été synthétisés par addition progressive de quantités stoechiométriques de bases, à froid, sur le di-t-butylbéryllium préparé selon [11] et [12].

La fixation de la base est vérifiée par mesure de la pression dans l'appareillage, après remise à la température ambiante.

Les bases proviennent de Strem Chemicals Inc. pour les phosphines et de Fluka pour les amines et sont distillées immédiatement avant leur utilisation.

Les spectres Raman ont été pris sur le produit distillé dans des tubes scellés sous vide. Les spectres IR sont pris soit par projection sous vide sur une fenêtre (Si) refroidie (complexes aminés) soit entre des fenêtres en KRS5 (complexes phosphinés) après remplissage en sac à gants gonflable.

Nous avons utilisé le spectrographe Perkin—Elmer 180 et les spectrographes Coderg PHO et PH1 à excitation laser He—Ne et Ar⁺.

Bibliographie

- 1 J.R. Barceló et J. Bellanato, *Spectrochim. Acta*, 8 (1956) 35.
- 2 J. Kress et J. Guillermet, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 374.
- 3 G. Bouquet et M. Bigorgne, *Spectrochim. Acta A*, 23 (1967) 1231.
- 4 D.J. Hendra et P.D.J. Park, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 2081.
- 5 J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 137.
- 6 P.J. Hooge et F.N. Christen, *Rec. Trav. Chim.*, 77 (1958) 911.
- 7 H.D. Kaesz et F.G.A. Stone, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 360.
- 8 J.P. Perchard, *Thèse d'Etat*, Paris, 1968.
- 9 D.W. Scott et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4656.
- 10 J. Mounier, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 67 et références citées.
- 11 E.L. Head, C.E. Holley et S.W. Rabideau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3687.
- 12 J. Mounier, *Thèse d'Etat*, Montpellier, 1971, no. CNRS 4731.