

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

III*. BASES SULFURÉES: SULFURES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE

JEAN MOUNIER

Laboratoire des Acides Minéraux associé au C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier-Cédex (France)

(Reçu le 6 décembre 1972)

SUMMARY

An assignment of the vibrational frequencies in the region $3000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ is proposed for the complexes $t\text{-Bu}_2\text{Be-SMe}_2$ and $t\text{-Bu}_2\text{Be-SEt}_2$, in the light of the IR and Raman spectra of the complexes and their constituent groups. A comparison is made with the etherated complexes. No significant frequency shift characteristic of the Lewis base is observed. Only the region $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ is modified by the effect of increasing the mass when sulphur is substituted for oxygen; the highly characteristic Be-S vibration appears at 590 cm^{-1} as an intense absorption in the IR and is polarised in the Raman while the two characteristic Be-C vibrations are found in the IR at 490 cm^{-1} (intense) and at 470 cm^{-1} (intense). The former is depolarised, and the latter polarised in the Raman.

RÉSUMÉ

Une attribution des fréquences de vibration des complexes $t\text{-Bu}_2\text{Be-SMe}_2$ et $t\text{-Bu}_2\text{Be-SEt}_2$ est proposée dans le domaine $3000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, au vue des spectres IR et Raman de ces complexes et de leurs constituants. Une continuelle comparaison avec les complexes étherés est faite. Aucun glissement de fréquence significatif n'est observé, notamment pour le squelette de la base de Lewis. Seul le domaine $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ est modifié par l'effet de masse introduit lorsqu'on passe de l'oxygène au soufre: la vibration à fort caractère Be-S apparaît à 590 cm^{-1} intense en IR et en Raman et polarisée, tandis que les deux vibrations à fort caractère Be-C sont retrouvées à 490 cm^{-1} dépolarisée, intense en IR, et à 470 cm^{-1} , polarisée et intense en IR également.

INTRODUCTION

L'étude systématique de la liaison de coordination de différentes bases de Lewis avec des acides de Lewis déficients électroniquement, est moins avancée que

* Le deuxième mémoire de cette série est l'article précédent.

l'on pourrait le croire, sauf en ce qui concerne les halogénures du groupe IIIB, notamment de bore, d'aluminium et de gallium¹⁻³.

Ce mémoire, consacré à l'action des sulfures de méthyle et d'éthyle sur le ditertiobutylbéryllium (t-Bu₂Be), est la suite d'une étude systématique de l'action des bases à atomes donneurs O, S, N et P et des composés à béryllium accepteur. Il a pour but, non pas de tenter une corrélation totale prématurée entre les propriétés vibrationnelles de cette série, mais plutôt de mettre en évidence les ressemblances et différences dans l'effet d'un atome léger fortement électronégatif (O) et d'un atome assez lourd, moins électronégatif (S).

En particulier, dans le précédent mémoire⁴, la vibration à fort caractère Be-O a été placée à 650 cm⁻¹, fréquence élevée par rapport à celles signalées dans des composés voisins: B-O à 390 cm⁻¹ (réf. 1,5), Al-O vers 540 cm⁻¹ (réf. 6) et 470 cm⁻¹ (réf. 7) et enfin Mg-O à 440 cm⁻¹ (réf. 8).

On rappelle que les travaux existants dans le domaine de la liaison S:→Be sont ceux de Coates⁹ qui a mis en évidence que Me₂S réagit sur Me₂Be pour former les composés 1/1 et 1/2. Enfin, rappelons également que l'analyse est faite en se basant sur l'hypothèse des vibrations de groupes, et que la notation est la même que celle utilisée dans le précédent mémoire.

ANALYSE DES SPECTRES

La Fig. 1 présente les spectres d'absorption IR de tous les composés intervenant dans les complexes entre le t-Bu₂Be et les sulfures de méthyle et d'éthyle tandis que la Fig. 2 en donne les spectres de diffusion Raman. Les spectres IR des sulfures sont ceux proposés par Perchard¹⁰ et Scott¹¹. La similitude des spectres des complexes méthylés et éthylés est telle qu'il a été jugé préférable de les analyser simultanément; cependant pour le complexe éthylé il intervient des vibrations supplémentaires, liées aux groupements CH₂.

Domaine 3000-1250 cm⁻¹

Il est très difficile de séparer les vibrations de valence et de déformation des groupes méthyl de t-Bu₂Be et du sulfure. Les raies à 2840 et 2920 cm⁻¹ dans le t-Bu₂Be sont retrouvées à 2820 et 2930 cm⁻¹; ce sont les plus intenses. Le massif d'absorption où pointent les bandes à 2865, 2880 et 2910 cm⁻¹, est attribué aux vibrations de valence symétrique des groupements CH₃. La raie la plus haute en Raman, vers 3000 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations ν_a(CH₃) ou ν'_s(CH₃) du sulfure.

Les absorptions vers 2750 cm⁻¹ sont probablement dues à des harmoniques comme pour les éthers (2δ_s(CH₃) = 2 × 1375 cm⁻¹). Les vibrations de déformation δ_a(CH₃) apparaissent à 1458 et 1440 cm⁻¹, alors qu'en Raman pour le t-Bu₂Be elles étaient d'égale intensité, dans le complexe, celle à 1458 cm⁻¹ est nettement plus importante; ceci avait déjà été observé pour les éthers. Les composantes symétriques δ_s(CH₃) sont retrouvées à 1350 et 1335 cm⁻¹ dans les complexes: elles ont glissé de 15 cm⁻¹ environ vers les hautes fréquences par rapport au sulfure libre; tandis que ces mêmes déformations sont attribuées à 1380 et 1370 cm⁻¹ en ce qui concerne le groupement t-Bu₂Be.

Ces deux dernières fréquences sont identiques à celles observées dans les éthers correspondants. En outre, à 1280 et 1257 cm⁻¹, seulement dans le complexe avec le sulfure d'éthyle, apparaissent deux bandes de moyenne intensité en IR, faibles

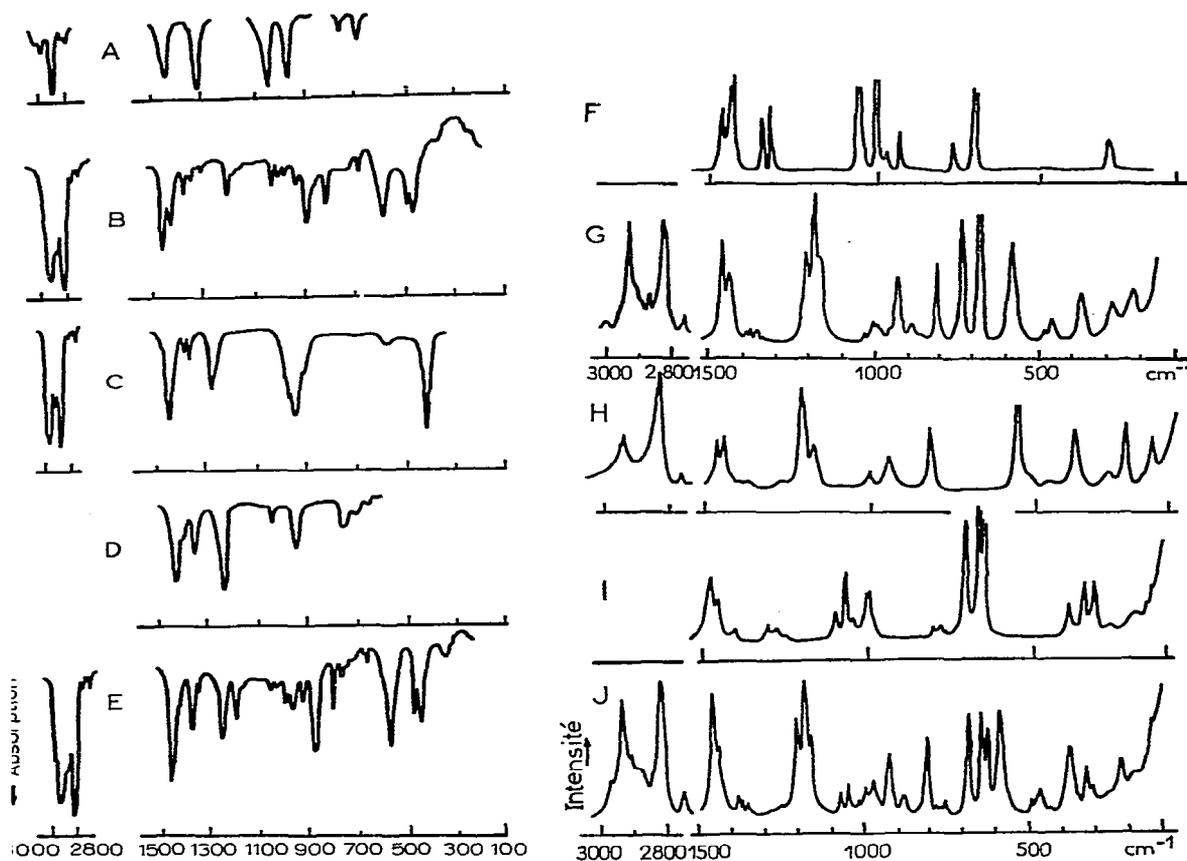


Fig. 1. (A) Spectre IR à l'état liquide de SMe₂. (B) Spectre IR à l'état liquide du complexe t-bu₂Be-SMe₂. (C) Spectre IR à l'état liquide de t-bu₂Be. (D) Spectre IR à l'état liquide de SEt₂. (E) Spectre IR à l'état liquide du complexe t-bu₂Be-SEt₂.

Fig. 2. (F) Spectre Raman à l'état liquide de SMe₂. (G) Spectre Raman à l'état liquide du complexe t-bu₂Be-SMe₂. (H) Spectre Raman à l'état liquide de t-bu₂Be. (I) Spectre Raman à l'état liquide de SEt₂. (J) Spectre Raman à l'état liquide du complexe t-bu₂Be-SEt₂.

en Raman, attribuables à des mouvements de balancement hors du plan $\omega(\text{CH}_2)$ et de torsion $t(\text{CH}_2)$. Il faut remarquer que dans le sulfure d'éthyle, elles sont observées à la même fréquence. Les Tableaux 1 et 2 donnent toutes les attributions proposées.

Domaine 1250–600 cm⁻¹

Dans ce domaine sont attendues les vibrations de valence des squelettes CC₃ et CSC ainsi que les rotations des groupes CH₃ et CH₂.

Une première remarque peut être faite en ce qui concerne l'intensité très différente, faible en IR, forte en Raman, des bandes à 1205, 1183 et 1164 cm⁻¹. La première est attribuée à une rotation CH₃ d'espèce A', les deux suivantes correspondent probablement aux composantes de la vibration $\nu_2(\text{CC}_3)$ d'espèce E_g dans le t-Bu₂Be, tandis que celle d'espèce E_u est pratiquement inexistante à 1250 cm⁻¹. Les

TABLEAU 1

SPECTRES IR ET RAMAN DU COMPLEXE t-Bu₂Be-SMe₂

Complexe		Attribution	Me ₂ S ¹⁰		t-Bu ₂ Be ¹⁴ IR + Raman	
IR	Raman		IR	Raman		
3000 f	3000 f	ν(CH ₃)	2989	2980	2950 2940 2930	
2920 TF	2929 F		2968			2880
2890 m	2905 f		2919	2911		2850
			2857		2830	
2850 m	2865 f	δ _a (CH ₃)	2838		2880	
2810 F	2820 F			2832	2850	
					1485	
					1480	
1463 m	1458 m	δ _a (CH ₃)	1432		1460	
1431 m	1440 m				1426	1400
1378 f	1380 f	δ _s (CH ₃)	1331 1309		1380	
1362 f	1370 f					
1350 f	1350 f					
1335 f	1335 f				1325	1245
1240	1240	ν _a (CC ₃)(A' + A'')				
1205 m	1205 m	ρ(CH ₃)		1224	1205	
1179 f	1180 F	ν _a (CC ₃)(A')			1171	
1160 tf	1164	ν _s (CC ₃)(A'')				
1029 m	1030 f	r(CH ₃)	1028		1050	
1004 f	1000 f					
990 tf	985 f	ρ(CH ₃)	972		995	
970 f	960 f	ρ(CH ₃)			955	
928 f	929 m	ρ(CH ₃)			930	
909 f		r(CH ₃)	906			
890 F	889 f	ν _s (CC ₃)(A'')			870	
860 tf	855 tf					
809 m	810 F(P)	ν _s (CC ₃)(A')			813	
	750 f					
730 f	736 F	ν _a (CSC)	742	742		
682 f	683 TF(P)	ν _s (CSC)	692	690		
587 F	587 F(P)	ν _s (BeS)				
488 m	490 f	ν _a (BeC ₂)(A'')		480	580	
467 m	472 f(P)	ν _s (BeC ₂)(A')			549	
					460	
					373	
370 f	381 f	δ _a (CC ₃)				
	285 f	δ _s (CSC)(A')		285		
	270 f	ρ(CC ₃)			270	
	225 f(P)	δ _s (CC ₃)(A')			220	

fréquences de vibration ν_s(CC₃) sont retrouvées à 809 et 885 cm⁻¹, l'une forte en Raman, l'autre intense en infrarouge, elles ont glissé respectivement de 4 et 15 cm⁻¹ (813 et 870 dans le t-Bu₂Be), évolution du même ordre de grandeur que pour les éthers.

Dans le domaine 1100-900 cm⁻¹ apparaissent les rotations des groupes méthyle, plus précisément à 1000 et 929 cm⁻¹ pour celles du t-Bu₂Be et à 1030, 985,

TABLEAU 2

SPECTRES IR ET RAMAN DU COMPLEXE t-Bu₂Be-SEt₂

Complexe		Attribution	Et ₂ S ¹¹		t-Bu ₂ Be IR + R	
IR	Raman		IR	Raman		
2970 f	2970 f	ν(CH ₃)			2950	
2940 F	2934 F				2940	
2922 F	2910 f				2930	
2880 m	2880 f				2880	
	2865 f				2850	
2817 F	2820 TF	2 δ _s (CH ₃)				
2760	2750 f					
2690 f	2687 f					
		δ _a (CH ₃)			1485	
1463 TF	1458 TF				1480	
1450 m	1442 m			1451	1450	
1422 f				1427	1400	
1377 m	1380 f	δ _s (CH ₃)	1377	1382	1380	
1360 f	1370 f					
1348 f	1355 f					
1280 f		ω(CH ₃)				
1257 m	1250 tf	ν ₂ (CC ₃)(A' + A'')	1259	1249		
	1240 tf				1245	
1205 m	1204 m	ρ(CH ₃)			1205	
1195 tf	1183 F	ν ₂ (CC ₃)(A')				
1155 tf	1170 m	ν ₂ (CC ₃)(A'')			1171	
	1164 m					
1068 f	1076 f	r(CH ₃)	1074	1074		
1050 tf	1052	r(CH ₃)	1047	1047	1050	
1002 f	1000 f	ρ(CH ₃)			995	
980 tf	978 f	ν(CC)	973	975		
873					955	
931 f	930 m	ρ(CH ₃)			930	
885 F	886 f	ν ₂ (CC ₃)(A'')			870	
810 m	810 m	ν ₂ (CC ₃)(A')			813	
778 f	780 f	r(CH ₂)	781	778		
	760 f	ν ₂ (CSC)(A'')	764	764		
760	755 f					
687 f	683 F(P)	ν ₂ (CSC)(A')	693	693		
	646 F(P)			660	657	
	629 F(P)			640	639	
590 TF	591 TF(P)	ν ₂ (BeS)(A')				
491 m	490 f	ν ₂ (BeC ₂)(A'')			580	
467 F	470 m(P)	ν ₂ (BeC ₂)(A')			549	
	440 tf	δ _a (CC ₃)			460	
365 m	380 F	δ(CCS) + δ _a (CC ₃)			373	
	330 f(P)	δ(CCS)	379	334		
	310 tf	δ _a (CC ₃)	345	305	270	
	229 f(P)	δ _s (CC ₃)		256	220	
				187		

960 et 909 cm^{-1} pour celles des sulfures dans les complexes qui n'ont que peu glissé par rapport à celles des sulfures à l'état libre : on retrouve une fois encore les faits analogues à ceux rencontrés pour les éthers.

Les vibrations de valence $\nu_a(\text{CSC})$ et $\nu_s(\text{CSC})$ sont retrouvées à 736 et 683 très faibles en IR, très fortes en Raman, la dernière est entièrement polarisée; ces fréquences ont peu glissé vers les basses fréquences par rapport à la molécule libre du sulfure de méthyle : 6 et 10 cm^{-1} respectivement, à comparer à l'effet obtenu dans les complexes éthers où les glissements atteignent 30 cm^{-1} et plus.

En ce qui concerne le dérivé éthyli, ce domaine est plus complexe; on peut y distinguer une première bande à 755 cm^{-1} très faible en IR et en Raman; elle correspond à la vibration de valence antisymétrique $\nu_a(\text{CSC})$ (764 cm^{-1} dans le sulfure libre). Scott et coll.¹¹ signalent trois composantes pour la vibration $\nu_s(\text{CSC})$ à 693, 657 et 639 cm^{-1} ; elles sont intenses en Raman, faibles en infrarouge. Elles correspondent aux trois conformères de symétrie C_{2v} , C_1 et C_2 .

Si la complexation modifie peu ces fréquences observées ici à 683, 646 et 629 cm^{-1} et leur polarisation (les deux dernières sont entièrement polarisées alors que la première a un facteur de dépolarisation égal à 0.40), elle modifie davantage leurs intensités. Les deux dernières raies deviennent les plus faibles, alors que dans le sulfure libre, à température ambiante, elles étaient les plus intenses. Il semblerait donc, que la complexation tendrait à diminuer la probabilité d'existence des conformères de symétrie C_2 et C_1 , au profit du plus symétrique C_{2v} , comme pour le sulfure libre à basse température¹¹; (il n'est question ici que de la symétrie du seul groupement $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Avec l'éther éthylique, aucun conformère n'a été observé.

Domaine 600–200 cm^{-1}

Ce domaine retiendra plus particulièrement l'attention puisque la fréquence de la liaison Be–S y est attendue. On dénombre trois bandes de forte intensité en IR à 587, 488 et 467 cm^{-1} , la première étant très intense en Raman, la deuxième seule n'étant pas polarisée.

La première bande présente le même aspect que dans les complexes éthers à 650 cm^{-1} ; elle est donc attribuée au mode de vibration ν_1 mettant en jeu une forte participation de la liaison Be–S. Le glissement observé, du fait de l'alourdissement des masses est de 65 cm^{-1} .

La seconde (ν_2) vers 490 cm^{-1} correspond à la vibration antisymétrique $\nu_a(\text{BeC})$, pour 530 dans le complexe étheré, tandis que la troisième (ν_3) vers 470 cm^{-1} sera attribuée à la vibration symétrique où participe essentiellement la liaison Be–C; cette dernière est vue à 503 cm^{-1} dans l'éthérate. L'évolution des différentes fréquences ainsi que les glissements observés lorsqu'on passe de l'oxygène au sulfure, 65 cm^{-1} pour ν_1 , 40 pour ν_2 et 33 pour ν_3 , mettent en évidence le couplage de ces trois vibrations, puisque pour ν_2 et ν_3 l'effet de la substitution de l'oxygène par le soufre se fait également sentir.

Le domaine des basses fréquences est peu perturbé avec les déformations $\delta_a(\text{CC}_3)$ et $\delta_s(\text{CC}_3)$ à 460, 381 et 225 cm^{-1} . A la fréquence 285 cm^{-1} , nous retrouvons la déformation $\delta(\text{CSC})$ symétrique et à 270 cm^{-1} la rotation $\rho(\text{CC}_3)$, il intervient, en plus, dans le complexe avec le sulfure d'éthyle, à 330 et 310 cm^{-1} , les déformations $\delta(\text{CCS})$ et $\delta(\text{CSC})$, ces raies sont polarisées. Le comportement est analogue à celui des complexes éthers, mais pour les sulfures, les déformations intervenant à plus basse

fréquence, n'interfèrent pas avec les vibrations BeC_2X du squelette. Il faut signaler que l'ensemble de ces différentes fréquences ne bouge pratiquement pas par rapport à celles des produits de départ.

DISCUSSION

Il est difficile de mettre en évidence l'élévation attendue¹² des fréquences $\nu(\text{CH})$ des sulfures par la complexation, parce que ce domaine est compliqué par la présence des vibrations des groupes méthyl de $\text{t-Bu}_2\text{Be}$. La présence d'une bande de faible intensité à une fréquence supérieure à 3000 cm^{-1} indique cependant que ce glissement se produit. Les fréquences de vibration des déformations symétriques $\delta_s(\text{CH}_3)$ montent de 15 cm^{-1} environ, tandis que les rotations $r(\text{CH}_3)$ ne bougent pratiquement pas. Enfin, toujours pour la base de Lewis, les fréquences des vibrations du squelette ν_a et $\nu_s(\text{CSC})$ sont légèrement abaissées (7 cm^{-1} environ) pour 50 cm^{-1} environ pour les éthers, ce qui dénote un léger affaiblissement de la liaison C-S. De plus, elles sont très faibles en IR.

En ce qui concerne le $\text{t-Bu}_2\text{Be}$, l'activité à la fois en IR et Raman de la majeure partie des vibrations prouve que le centre de symétrie disparaît. Les groupements t-butyle sont peu perturbés par la complexation. Par contre les vibrations $\nu(\text{BeC}_2)$ subissent une importante modification, et un abaissement significatif des fréquences est observé, du fait de la formation de la liaison de coordination et de l'alourdissement de la molécule donneuse. En fait, la vibration Be-S est à une fréquence élevée par rapport à celles proposées par différents auteurs pour des éléments voisins, notamment le bore où la fréquence de la vibration B-S est vue à 310 cm^{-1} dans le complexe $\text{BF}_3 \cdot \text{SMc}_2$ ¹². Ici comme dans les éthers ceci souligne le rôle particulier du béryllium.

CONCLUSION

Les spectres IR et Raman des complexes formés entre le $\text{t-Bu}_2\text{Be}$ et les sulfures d'alkyles s'interprètent bien dans l'hypothèse des vibrations de groupes. Nous observons, comme dans le cas des éthers, une diminution d'intensité des bandes, surtout en IR. Le domaine $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ où apparaissent les trois vibrations appelées ν_1 , ν_2 et ν_3 n'est plus perturbée par la présence des vibrations de déformation du squelette XR_2 qui se situent dans une région inférieure à 400 cm^{-1} ; cela se traduit dans les spectres, par une rigoureuse superposition pour les deux complexes. Notons que le sulfure d'éthyle continue d'exister, même complexé, sous plusieurs conformères, comme le montre le spectre Raman du complexe 1/1 dans la région $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ où apparaissent les trois raies relatives aux vibrations $\nu_s(\text{CSC})$; cependant il faut rappeler que c'est le conformère le plus symétrique qui prédomine.

Enfin, la fréquence, relativement haute, de la vibration de la liaison à fort caractère Be-S, met en évidence une liaison de coordination assez forte.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le $\text{t-Bu}_2\text{Be}$ a été synthétisé par la méthode de Head¹³.

Les sulfures en provenance de Fluka sont séchés sur tamis moléculaire. Les complexes 1/1 sont préparés par action directe, puis distillés. Les spectres infrarouge

ont été pris sur des appareils Perkin-Elmer 337 et 180, la cellule utilisée pour ces produits liquide, a été décrite dans un précédent mémoire¹⁴.

Les spectres Raman ont été pris sur le spectromètre pH1 ou pH0 à excitation Laser He-Ne et Laser Ar⁺.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Le Calve, *Thèse*, Bordeaux, 1966, C.N.R.S. AO 1213.
- 2 M. M. Greenwood, *Adv. Inorg. Radionucl. Chem.*, 5 (1963) 91.
- 3 G. A. Olah, *Friedels-Crafts and Related Reactions*, Interscience, New York, 1963.
- 4 J. Mounier, *J. Organometal. Chem.*, (en cours d'impression).
- 5 M. T. Forel, J. Lascombe, A. Novak et M. L. Josien, *La Nature et les Propriétés des Liaisons de Coordination*, Colloque C.N.R.S., 1970, p. 167.
- 6 J. Derouault et M. T. Forel, *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 67.
- 7 S. Takeda et R. Tarao, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, (1965) 1567.
- 8 J. Guillermet, *Thèse*, Paris, 1970.
- 9 G. E. Coates et N. D. Huck, *J. Chem. Soc.*, (1952) 4501.
- 10 J. P. Perchard, M. T. Forel et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 645.
- 11 D. W. Scott et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4656.
- 12 J. Le Calve et J. Lascombe, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 737.
- 13 E. L. Head, C. E. Holley et S. W. Rabideau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3687.
- 14 J. Mounier, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 7.