

Journal of Organometallic Chemistry, 107 (1976) 281—286
© 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

V *. CONCLUSION GENERALE: ETUDE DES EVOLUTIONS DE QUELQUES FREQUENCES CARACTERISANT LA FORMATION DU COMPLEXE 1 : 1

J. MOUNIER, B. MULA et A. POTIER

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

(Reçu le 20 juillet 1975)

Summary

A comparative study of results previously obtained on the vibrational spectra of $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ in its tricoordinated complexes with ethers, alkylic amines, sulphides and phosphines ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) is made. It is shown that this beryllium compound is a good "basicity indicator" towards "hard" bases when the mass and chemical effects are taken into account in the analysis of frequency shifts of the $\text{C}_2\text{Be}-\text{X}$ skeleton and of the terminal skeletal group $(\text{CC}_3)_2$.

Résumé

Une étude comparative générale des résultats de spectroscopie de vibration précédemment obtenus concernant les complexes tricoordinés de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ avec des éthers, amines, sulfures et phosphines alcoyliques ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) est faite. On montre que ce béryllien est un bon "indicateur de basicité" pour les bases "dures" à condition de tenir compte à la fois des effets chimiques et de masse dans l'étude des glissements de fréquences propres au squelette $\text{C}_2\text{Be}-\text{X}$ et au groupe squelette terminal $(\text{CC}_3)_2$.

Introduction

L'étude des interactions du di-*t*-butylbéryllium, acide de Lewis avec un certain nombre de bases [1a,b,c] a permis de donner des attributions pour la plupart des bandes infrarouge et des raies Raman des complexes 1 : 1 formés. En

* Pour Partie IV voir réf. 1c.

premier examen on peut penser que cet organobéryllien doit être un bon acide de référence pour classer les bases; en effet les complexes formés ont des spectres relativement voisins de ceux des produits de départ, ce qui en permet l'analyse par la méthode dite "de groupe", mais suffisamment perturbés pour que l'on puisse juger de la force de l'interaction acide-base.

Rappelons que les bases considérés sont les éthers Me_2O et Et_2O , les sulfures correspondants, les amines tertiaires et les phosphines tertiaires correspondantes.

Vis à vis de l'acide "dur" considéré on peut prévoir un ordre des interactions chimiques $\text{O} \approx \text{N} \gg \text{S} > \text{P}$. On doit aussi penser que les dérivés méthylés sont des bases plus fortes que les dérivés éthylés.

La formation des complexes se traduit par des glissements de fréquence à la fois pour l'acide et pour les bases et par l'apparition de la liaison de coordination.

Les glissements de fréquence dépendent de la géométrie, des masses et de la nature des liaisons. On note que les deux premiers facteurs sont indépendants du champ de force alors que le troisième le détermine. Le problème est de juger du rôle relatif de ces facteurs.

Perturbations des spectres des bases

Les glissements de fréquence provoqués sur les bases par le béryllien ne présentent rien de remarquable par rapport à ceux qui ont été observés pour d'autres acides durs [2-6]. On donne dans la Fig. 1 une image de ces effets pour la vibration $\nu_s(\text{XC}_2)$ des bases méthylées, peu couplée aux vibrations de l'acide. Le parallélisme étroit entre les ν_s des composés méthylés et éthylés permet de se limiter aux premiers. L'abscisse est l'électronégativité de Allred-Rochow de l'élément X ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{P}, \text{S}$). Les déplacements par coordination sont respectivement de -35 cm^{-1} pour Me_2O , -10 pour Me_3N , -15 pour Me_2S et enfin $+20$ pour Me_3P . Ceci est à comparer en particulier à -40 cm^{-1} dans Me_2O , AlCl_3 trouvé par Derouault et al. [7], -15 pour Me_3N , MgX_2 donnés par Kress et

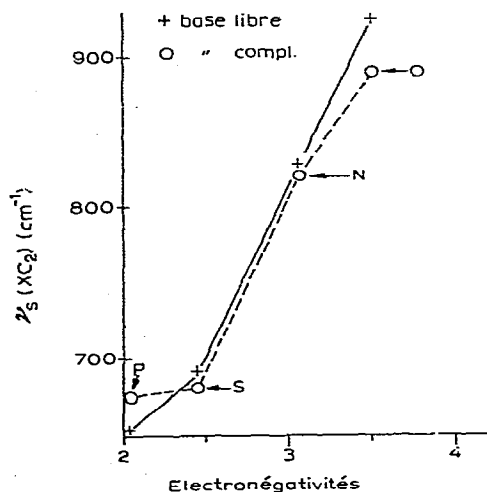


Fig. 1. Evolution de la fréquence de vibration de valence $\nu_s(\text{XC}_2)$ en fonction des électronégativités de X selon Allred-Rochow.

Guillermet [8], +4 dans Me_2S , BF_3 dû à Le Calve [3] et enfin +20 cm^{-1} au minimum obtenus pour Et_3P , PtCl_2 par Green [9].

En bref la perturbation des bases dures par les acides durs considéré semble peu spécifique et l'on n'a fait que confirmer pour le béryllien ce qui avait été constaté pour d'autres acides y compris l'anomalie des phosphines.

Perturbation du spectre de l'acide et liaison de coordination

Les perturbations sur l'acide sont beaucoup plus caractéristiques. L'étude du groupe $\text{X} \rightarrow \text{Be}(\text{CC}_3)_2$, où X est le donneur de paire électronique, est la plus intéressante. On peut étudier séparément le groupe $\text{X}-\text{BeC}_2$ et les deux groupes couplés CC_3 , mais on verra et cela a déjà été dit dans les mémoires précédents qu'il est difficile d'étudier la vibration de valence de la liaison $\text{Be}-\text{X}$ séparément des vibrations BeC_2 du fait du couplage de ces mouvements.

La première remarque à faire est que l'encombrement stérique ne semble pas jouer dans le présent problème; l'ensemble des vibrations de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ relatif aux CH_3 terminaux ainsi que les rotations $\rho(\text{CC}_3)$ n'évoluant pratiquement pas au cours des complexations.

La deuxième remarque est relative à la géométrie en général: pour un même champ de force, l'effet de géométrie angulaire est beaucoup plus faible que celui des masses. Ici plus particulièrement la variation principale de géométrie se produit lorsqu'on passe de l'acide pur à l'acide complexé. Pour la série de complexes considérée elle ne peut pas être très grande, l'angle (CBeC) étant cependant plus proche de 120° pour les complexes phosphorés et sulfurés que pour les complexes azotés et oxygénés.

La troisième remarque est relative à la nature du groupement t-butyle connu pour être sujet à des effets inductifs plus faibles que ceux rencontrés pour les groupements méthyle et éthyle.

Etude du groupement C_2BeX

Soit ν_1 la vibration de valence à laquelle participe essentiellement la liaison $\text{Be}-\text{X}$ [1a]. Elle est d'espèce A' . Soient aussi ν_2 et ν_3 les vibrations de valence antisymétriques, A'' , et symétrique, A' , où participent les liaisons $\text{Be}-\text{C}$ et qui peuvent être couplées à $\nu(\text{CXC})$. La Fig. 2 donne les évolutions de ν_1 , ν_2 et ν_3 ; les ordonnées sont les poids atomiques croissant du donneur X.

Pour ν_2 et ν_3 apparaissent nettement les groupes (O, N) et (S, P). En moyenne on observe un effet de masse qui conduit à une forte diminution des fréquences observées à poids atomique croissant de X. Par contre à l'intérieur des deux groupes il y a un effet radicalement différent beaucoup plus grand pour (N, O) que pour (P, S). On peut rendre compte presque quantitativement de ces résultats concernant les dérivés méthylés par la relation

$$\nu_3 = 320 + \frac{1000}{\sqrt{M}} - 30 \Delta x$$

où M est le poids atomique du donneur X et Δx la différence d'électronégativité ($x_X - x_{\text{Be}}$). Dans cette relation $320 + 1000/\sqrt{M}$ représente l'effet de masse alors que le terme en Δx doit représenter un effet de variation du champ de force. En bref qualitativement, il y a diminution des constantes de force de vibration de

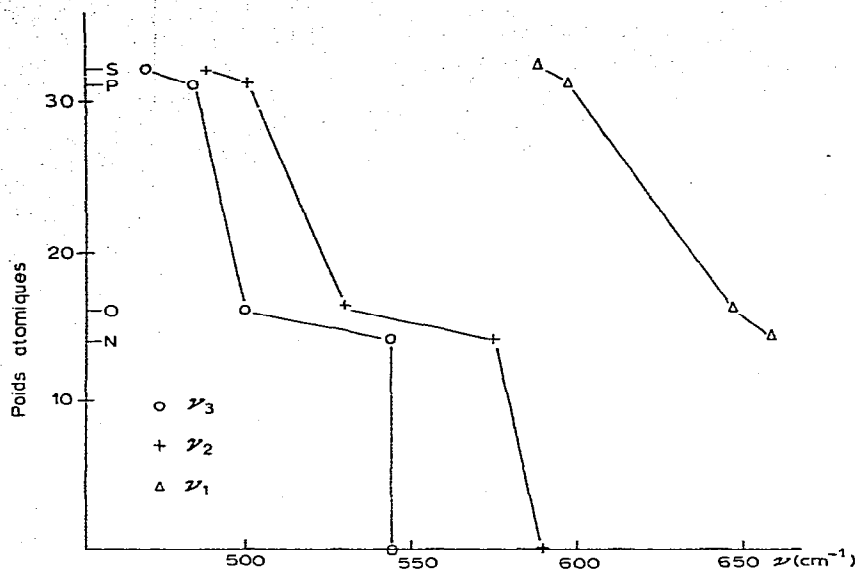


Fig. 2. Evolution des fréquences de vibration de valence du squelette C_2BeX en fonction des poids atomiques des atomes donneurs.

valence, donc des fréquences lorsqu'on passe de N à O et de P à S et ceci doit être attribuable aux caractères donneurs respectifs des atomes avec un classement $O > N$ et $S > P$. Lorsque le donneur fournit des électrons au béryllium ceux-ci circulent vers Be et au delà, par induction vers les deux liaisons Be—C; les liaisons Be—C deviennent moins polaires, leurs constantes de force diminuent et corrélativement leurs fréquences.

En égard aux effets observés l'oxygène de Me_2O est meilleur donneur que l'azote de Me_3N et de même S de Me_2S est meilleur donneur que P de Me_3P . De plus l'écart entre pouvoir donneur est plus grand pour (O, N) que pour (S, P) et on retrouve le classement des différents donneurs de bases "dures" pour un acide "dur" [10]. $(O > N) \gg (S > P)$ différent de l'ordre des masses $N < O < P < S$. Δx est une façon élémentaire de représenter la polarité de la liaison X—Be donc du pouvoir donneur de X.

On observe le même type d'évolution pour ν_1 (Be—X) mais globalement l'effet de masse est dominant.

Les écarts des fréquences des bases éthylées par rapport à l'acide libre suivent la même évolution que les bases méthylées, sauf en ce qui concerne l'azote où le domaine de fréquence étudié se complique par la présence de déformation $\delta(NC_3)$.

Etude des groupements CC_3

Les vibrations des groupements CC_3 de l'acide sont elles aussi influencées par la coordination. On peut penser que les effets de masses de X seront moins importantes mais on ne peut pas préjuger des effets d'induction. Les résultats sont rapportés dans la Fig. 3.

On rappelle que le groupement CC_3 libre est caractérisé par $\nu_a(E)$ et $\nu_s(A_1)$. Dans $t-Bu_2Be$ elles donnent naissance respectivement à $\nu_a(E_u)$ et $\nu_a(E_g)$, $\nu_s(A_{2u})$

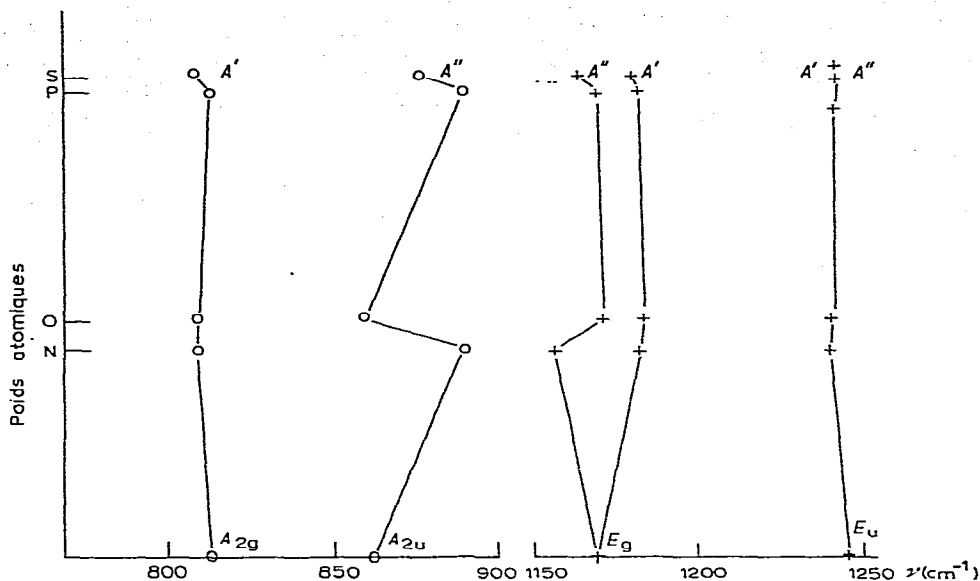


Fig. 3. Evolution des fréquences de vibration de valence des groupements (CC_3) de $t\text{-Bu}_2\text{Be}$ en fonction des poids atomiques des atomes donneurs.

et $\nu_s(A_{1g})$. Enfin dans les complexes considérés $\nu_s(E_u)$ et $\nu_a(E_g)$ donnent chacun naissance à des composantes A' et A'' ; A_{2u} devient A'' et A_{1g} devient A' .

On note tout de suite que les vibrations d'espèce A' issues de A_{1g} de E_g et de E_u sont peu perturbées alors que celles d'espèce A'' le sont assez fortement.

Dans tous les cas l'effet de masse est assez faible par rapport à l'effet d'électronégativité et la différence entre O et N est nettement supérieure à celle entre S et P. Dans ces conditions on peut affirmer que ces bandes sont de très bonnes indicatrices de l'effet de basicité du ligand.

Conclusion

Le di-*t*-butylbéryllium est un bon indicateur de basicité pour les bases pures des types éthers, sulfures, amines et phosphines. Les variations de fréquence du squelette $\text{X}-\text{Be}(\text{CC}_3)_2$ sont interprétables en tenant compte d'un effet de masse et d'un effet de liaison de l'atome donneur. Les vibrations de valence ($\text{Be}-\text{C}$) sont assez également dépendantes de ces deux effets et la vibration ($\text{X}-\text{Be}$) est plutôt soumise à l'effet de masse. Par contre parmi les six vibrations de valence résultant des mouvements des deux groupements CC_3 , trois sont surtout sensibles à l'effet de liaison c'est-à-dire à la variation du champ de force sous l'effet de la base.

Bibliographie

- (a) J. Mounier, *J. Organometal Chem.*, 56 (1973) 67; (b) J. Mounier, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 79; (c) J. Mounier, B. Mula et A. Potier, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 289.
- G.M. Begun, W. Fletcher et A. Palko, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 655.
- J. Le Calve, Thèse Bordeaux, 1966, C.N.R.S. n° A.O. 1213.

- 4 J. Derouault, Thèse de spécialité Bordeaux, 1966.
- 5 R. Tarao, Bull. Chem. Soc. Japan, (1966) 39, 725 et 2126.
- 6 J. Kress, Thèse Paris VI, 1974, C.N.R.S. n° A.O. 9349.
- 7 J. Derouault, M.T. Forel, J. Guillermet, J. Lascombe, J. Le Calve, A. Novak, J.P. Perchard et M.L. Josien, J. Chim. Phys., 65 (1968) 287.
- 8 J. Kress et J. Guillermet, J. Chim. Phys., 70 (1973) 374.
- 9 J.H.S. Green, Spectrochim. Acta, 24 A (1968) 137.
- 10 R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.