

SPECTRES INFRAROUGE ET RAMAN DU COMPOSE $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$; STRUCTURE A L'ETAT CRISTALLISE ET EN SOLUTION DANS L'ETHER ETHYLIQUE

J. KRESS et A. NOVAK

*Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman CNRS, 2, rue Henri Dunant, 94320 - Thiais
(France)*

(Reçu le 4 avril 1975)

Summary

A monoetherate of the general formula $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ has been prepared from ethylmagnesium chloride in diethyl ether solution and its infrared and Raman spectra have been investigated in the 4000 to 150 cm^{-1} region. The structure of this compound in liquid state at 300 K can be described in terms of cyclic dimers containing two chlorine atoms forming bridges between magnesium atoms. Much the same applies to ether solutions, the cyclic dimers being the dominant species. The low temperature (90 K) crystalline solid, on the other hand, appears to have a different structure characterised by the presence of two types of ethyl groups, one bridging, the other terminal.

Résumé

Un monoéthérate de formule globale $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ a été isolé à partir des solutions de chlorure d'éthylmagnésium dans l'éther éthylique et ses spectres infrarouges et Raman de 4000 à 150 cm^{-1} ont été analysés. Ce composé semble formé à l'état liquide à 300 K de dimères possédant deux atomes de chlore en pont entre les atomes de magnésium. Ces dimères sont également prépondérants dans les solutions dans l'éther éthylique, mais les cristaux à 90 K présentent une structure différente caractérisée par l'existence simultanée de groupements éthyle terminaux et en pont entre atomes de magnésium.

Introduction

La constitution des composés organomagnésiens dépend de la nature de l'halogène lié au magnésium. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude par spectrométrie infrarouge et Raman des solutions de chlorure d'éthylmagnésium dans l'éther éthylique et du composé isolé à partir de ces solutions, afin de

comparer leur composition et leur structure à celles des autres halogénures d'éthylmagnésium $C_2H_5MgX \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ($X = Br, I$) déjà analysés antérieurement [1,2].

Le monoéthérate $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ que nous avons identifié (voir partie expérimentale) n'avait jamais été isolé à notre connaissance. Nous avons analysé son spectre Raman à l'état liquide et en solution dans l'éther éthylique à 300 K, et à l'état cristallisé à 90 K; en infrarouge, seul le spectre à l'état vitreux à 90 K a pu être obtenu.

Résultats et discussion

Modèle de structure et classement des vibrations

Le modèle de structure le plus probable est celui de dimères cycliques formés par l'intermédiaire de ponts chlore entre les deux atomes de magnésium (Fig. 1), par analogie avec la structure des composés semblables $C_2H_5MgBr \cdot (C_2H_5)_3N$ et $C_2H_5MgBr \cdot (i-C_3H_7)_2O$ déterminée par rayons X [3,4]. Si l'on suppose ponctuels les molécules d'éther et les groupes éthyle liés au magnésium et qu'on les désigne respectivement par O et C, la symétrie du squelette $C_2Mg_2Cl_2O_2$ est C_{2h} , et ses 8 atomes laissent attendre 18 vibrations magnésium—ligande se répartissant suivant la représentation $\Gamma = 6 Ag + 3 Bg + 3 Au + 6 Bu$, et dont 9 ($Ag + Bg$) sont actives en Raman et 9 autres ($Au + Bu$) en infrarouge. En principe, les fréquences infrarouges et Raman ne doivent donc pas coïncider. Les vibrations les plus caractéristiques sont les 8 vibrations de valence $\nu(MgO(Ag \text{ et } Bu))$, $\nu(MgC(Ag \text{ et } Bu))$ et $\nu(Mg_2Cl_2(Ag, Bg, Au \text{ et } Bu))$ qui devraient nous permettre de vérifier si le modèle choisi est compatible avec les spectres observés. Les ligandes $(C_2H_5)_2O$ et C_2H_5 , cependant, ne sont pas ponctuels, chacun d'eux engendre en réalité 3 librations R' , chaque molécule d'éther 39 vibrations internes, et chaque groupe éthyle 16 vibrations internes [1].

Structure à l'état liquide et vitreux

Nous admettons que le solide vitreux à 90 K et le liquide à 300 K possèdent une structure analogue. Les spectres infrarouge et Raman (Fig. 2) montrent que cette structure est certainement très proche du modèle envisagé ci-dessus.

Vibrations magnésium—ligande

Les vibrations de valence magnésium—chlore donnent naissance en absorption au massif très intense situé entre 290 et 270 cm^{-1} (Tab. 1), non observé en effet pour le composé $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ [2]. En diffusion, les raies correspon-

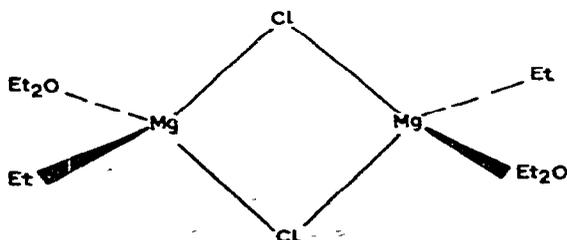


Fig. 1. Modèle de structure du composé $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$.

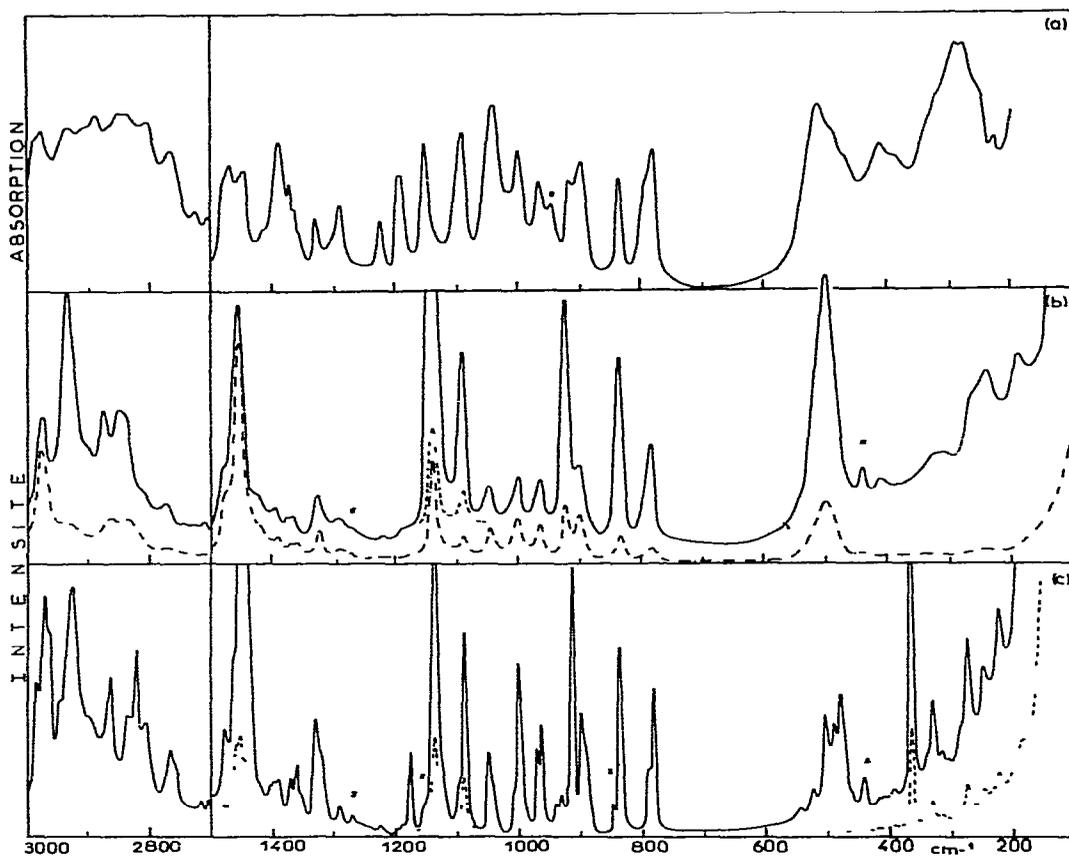


Fig. 2. Spectres de vibration du composé $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$. (a) spectre infrarouge à l'état vitreux à 90 K, (b) spectre Raman du liquide à 300 K; (c) spectre Raman des cristaux à 90 K. Les raies Raman désignées par un astérisque, proviennent de l'éther libre en excès, la bande infrarouge d'un produit de décomposition. Les raies Raman représentées en pointillé ont été enregistrées à fente ou amplification réduites. Le spectre en traits-points correspond à la direction de polarisation parallèle à la raie excitatrice.

dantes apparaissent à 263 et 241 cm^{-1} . La non-coïncidence des fréquences infrarouges et Raman ne peut pas provenir à notre avis de la seule différence de température, et la faible différence entre la fréquence moyenne de 265 cm^{-1} et celle de 244 cm^{-1} de la vibration $\nu(MgBr)$ du composé $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ [2] ne peut s'expliquer que par une constante de force des liaisons $Mg-Cl$ inférieure à celle des liaisons $Mg-Br$. Ces observations sont bien en faveur du modèle de dimère envisagé au départ (Fig. 1); elles sont en effet compatibles avec un groupe de symétrie C_{2h} qui prévoit 2 vibrations $\nu(Mg_2Cl_2(Au\text{ et }Bu))$ actives en infrarouge et 2 autres (Ag et Bg) en Raman, et avec l'existence de ponts chlore entre atomes de magnésium.

Par ailleurs, les bandes provenant des vibrations $\nu(MgC)$, $\nu(MgO)$ et $\delta(CCMg)$ (Tab. 1) sont peu modifiées par rapport aux bandes correspondantes du composé $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ [2], ce qui n'est pas surprenant dans notre hypothèse de structure, qui ne prévoit pas en effet une variation importante des constantes de force des liaisons $Mg-C$ et $Mg-O$. Remarquons que les différences de fréquence

TABLEAU 1

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN INFERIEURES A 600 cm^{-1} DU COMPOSE $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

IR 90 K vitreux	Raman 300 K liquide	Raman 90 K cristallisé	Attribution
510 TF	502 m	543 tf 525 f 505 m 491 m	$\nu(\text{CH}_2)$ (term. et pont) et $\delta(\text{COC})$
486 (ép) 464 f	498 TF, P	479 m 461 (ép)	$\nu(\text{MgC})$ (term.) $\delta(\text{CCO})$
410 f 385 tf	409 f, P	417 tf 409 tf 393 tf	
		364 TF	$\nu(\text{MgCMg})$ (pont)
338 (ép)	322 f, P	339 (ép) 330 m	$\delta(\text{CCO})$
322 (ép)		314 tf 304 tf	$\nu(\text{MgO})$
288 TF 278 TF			$\nu_a(\text{Mg}_2\text{Cl}_2)$
	263 (ép), P 241 m, P		$\nu_s(\text{Mg}_2\text{Cl}_2)$
		289 (ép) 274 m 248 f	$\delta(\text{MgCMg})$ (pont) $\delta(\text{MgCMg})$ (pont)
228 tf		225 m	$\nu(\text{MgClMg})$ (pont)
	188 m, P	187 (ép)	$\delta(\text{CCMg})$ (term. et pont)

entre le spectre infrarouge à 90 K et le spectre Raman à 300 K (Tab. 1) proviennent sans doute davantage de la règle d'exclusion du groupe C_{2h} que de la différence de température.

Vibrations internes

Les bandes dues aux vibrations internes des molécules d'éther et des groupes éthyle liés au magnésium sont elles aussi très proches de celles des composés $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [1,2], même celles dues aux vibrations de basses fréquences telles que $\delta(\text{COC})$ et $\nu(\text{CH}_2)$ (Tab. 1), ce qui est en bon accord avec la faible différence observée pour les vibrations $\nu(\text{Mg}-\text{O})$ et $\nu(\text{Mg}-\text{C})$ correspondantes. Les fréquences exactes et l'attribution des bandes observées entre 3000 et 700 cm^{-1} ont été rapportées ailleurs [1]. On peut en conclure d'une part que la conformation de ces ligandes est semblable à celle qu'ils possèdent dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et notamment que l'éther éthylique possède une conformation *gauche-gauche* (GG), d'autre part que le remplacement du brome par le chlore et le changement de degré de solvation et de structure n'entraînent qu'une perturbation faible des molécules d'éther et des groupes éthyle liés au magnésium.

Structure des solutions dans l'éther éthylique

Sur la Figure 3, les spectres Raman de solutions de chlorure d'éthylmagnésium dans l'éther éthylique de deux concentrations différentes sont comparés à celui du monoéthérate à l'état liquide, celui-ci pouvant être considéré comme une solution de concentration approximative 6 M dans laquelle toutes les molécules de solvant sont coordonnées au magnésium. Comme pour les solutions de bromure d'éthyl- et de méthylmagnésium [1,2,5], on constate aisément la très grande similitude des spectres du composé dissous et du composé isolé à partir des solutions, aussi bien en ce qui concerne les bandes dues aux molécules d'éther et aux groupements éthyle liés au magnésium que pour celles dues aux vibrations magnésium-chlore. Un changement de concentration n'entraîne aucune modification spectrale du composé dissous, et ne fait apparaître aucune raie supplémentaire pouvant provenir d'une entité différente.

Ceci montre que l'équilibre de Schlenk est fortement déplacé vers la forme mixte, et que cette forme mixte est constituée principalement aux concentrations comprises entre 1 M et 6 M de dimères semblables à ceux du monoéthérate du chlorure d'éthylmagnésium à l'état liquide (Fig. 1). Ce résultat est en accord avec les conclusions déduites des mesures d'association moléculaire [6]; nous montrons en outre que dans ces dimères l'association s'effectue par l'intermédiaire de ponts chlore entre les atomes de magnésium et que la conformation des deux molécules d'éther éthylique coordonnées est GG.

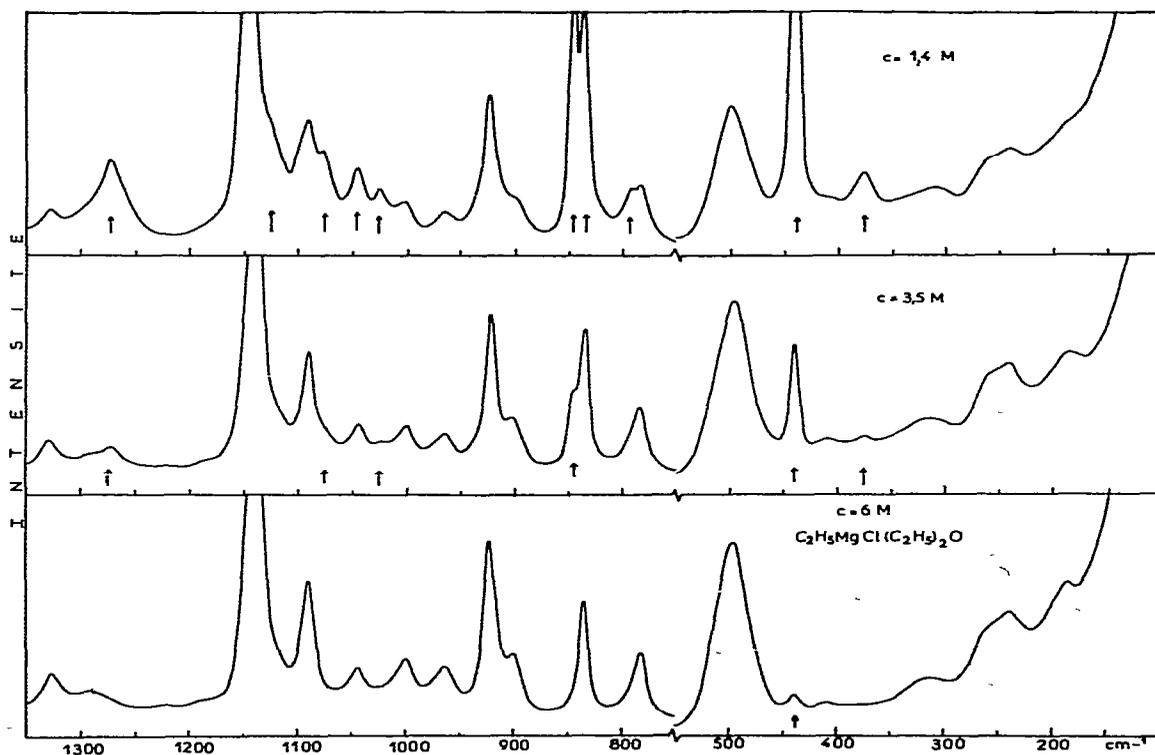


Fig. 3. Spectre Raman du composé $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ en solution dans l'éther éthylique à 300 K. Les flèches désignent les raies dues aux molécules de solvant non coordonnées au magnésium.

Structure à l'état cristallisé

Si la structure de l'entité présente en solution dans l'éther éthylique est analogue à celle du composé isolé à l'état liquide, celle du composé cristallisé à 90 K est par contre différente. En effet, des variations notables et inattendues, comparées à celles observées pour $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ [2], apparaissent sur le spectre Raman lors de la cristallisation de $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ (Fig. 2). Elles consistent d'une part dans le déplacement de fréquence de certaines bandes, notamment celles dues aux vibrations $\nu_s(CH_2)$, $\nu_s(CH_3)$, $\nu(CC)$, $w(CH_2)$ et $\nu(MgC)$ des groupes éthyle liés au magnésium qui passent respectivement [1] de 2852, 2840, 1142, 922 et 498 cm^{-1} à 2832, 2823, 1135, 913 et 479 cm^{-1} , d'autre part dans l'apparition de nouvelles bandes comme celles à 1178, 971, 935 [1], 364 et 225 cm^{-1} (Tab. 1). Ce spectre Raman n'est pas modifié par l'élévation de température des cristaux jusqu'au point de fusion, mais la fusion reconduit au spectre initial (Fig. 2b).

Les différences de fréquence observées entre liquide et cristaux concernent donc principalement les raies dues aux groupements éthyle liés au magnésium, et non celles dues aux molécules d'éther éthylique. D'après la comparaison avec les composés Et_2Mg et $Et_2Mg \cdot Et_2O$ [1], les raies supplémentaires doivent également être interprétées comme dues à des groupements éthyle, mais sont caractéristiques d'une position en pont entre atomes de magnésium. Il est d'ailleurs remarquable de constater que toutes les fréquences Raman du composé $(C_2H_5)_2Mg \cdot (C_2H_5)_2O$ sont très proches de celles du composé $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ à l'état cristallisé [1]. Il nous est donc possible à l'aide de cette comparaison d'attribuer les bandes à 2807, 1178, 971, 935 et 364 cm^{-1} non observées pour l'état liquide aux vibrations $\nu_s(CH_2)$, $\nu(CC)$, $\rho(CH_3)$, $w(CH_2)$ et $\nu(MgCMg)$ de groupements éthyle en pont entre atomes de magnésium. Celles à 274 et 248 cm^{-1} proviennent certainement de déformations des ponts $\delta(MgCMg)$, et non de vibrations $\nu(MgCl_2)$ comme les raies à 263 et 241 cm^{-1} du liquide. Les vibrations de valence magnésium—chlore donnent sans doute lieu à la raie à 225 cm^{-1} , non observée pour $(C_2H_5)_2Mg \cdot (C_2H_5)_2O$ [1] ni pour $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ [2]. Sa fréquence basse par rapport à celle du liquide suggère que les atomes de chlore restent situés en pont entre atomes de magnésium.

En définitive, les spectres Raman nous permettent d'affirmer pour le composé $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ à l'état cristallisé l'existence simultanée de groupements éthyle terminaux et en pont entre atomes de magnésium, la conformation GG des molécules d'éther éthylique et la faible modification des liaisons Mg—O par rapport au liquide. De plus, la présence de ponts chlore paraît probable. L'hypothèse d'une dissociation du composé mixte en $(C_2H_5)_2Mg \cdot (C_2H_5)_2O$ et $MgCl_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ devant être écartée en raison des différences de fréquence et surtout d'intensité relative existant entre les spectres des deux composés $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$ et $(C_2H_5)_2Mg \cdot (C_2H_5)_2O$ à 90 K [1], nous concluons que le changement de structure moléculaire du monoéthérate du chlorure d'éthylmagnésium lors de la cristallisation consiste en la formation d'une association plus complexe entre deux ou plusieurs dimères par l'intermédiaire de ponts éthyle entre atomes de magnésium. Cette association est détruite lors de la fusion des cristaux.

Conclusion

Le composé isolé à partir des solutions de chlorure d'éthylmagnésium dans l'éther éthylique est un monoéthérate de formule générale $C_2H_5MgCl \cdot (C_2H_5)_2O$. Il se distingue donc des dérivés isolés dans des conditions analogues à partir de solutions de bromure et d'iodure d'éthylmagnésium qui possèdent deux molécules d'éther de solvatation et dont la structure peut être décrite en termes de monomères [2,7]. En outre, sa structure à l'état liquide est différente de celle de l'état cristallisé.

A l'état liquide, il est constitué de dimères formés par l'intermédiaire de ponts chlore entre atomes de magnésium, dimères qui subsistent de façon prépondérante en solution dans l'éther éthylique. A l'état cristallisé, l'apparition de ponts éthyle entre atomes de magnésium suggère une association plus complexe comportant vraisemblablement plusieurs motifs moléculaires.

La conformation des molécules d'éther coordonnées, par contre, ne dépend pas de l'état physique, et reste *gauche-gauche* comme dans le composé $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$. La substitution du brome par le chlore et les changements de structure n'ont que peu d'influence sur ces molécules, ainsi que sur les groupements éthyle terminaux liés au magnésium.

Partie expérimentale

Une solution de chlorure d'éthylmagnésium Baker dans l'éther éthylique de concentration minimale 1 M est ajoutée en une seule fois sur un excès de magnésium. La réaction démarre lentement, puis se poursuit avec échauffement et ébullition de l'éther. La suite des opérations est identique à celle déjà détaillée pour le bromure d'éthylmagnésium [2]. La cristallisation du magnésien est toutefois plus difficile, et il est préférable de refroidir la solution à une température inférieure à 210 K. Remarquons d'ailleurs que la cristallisation du composé isolé (liquide à température ambiante) contenu dans un tube scellé n'a pu être obtenue par refroidissement à 90 K que pour certains échantillons, et après plusieurs recristallisations, et n'a pas pu être obtenue lorsque le liquide formait un film entre deux faces pour l'étude par spectrométrie infrarouge. Signalons aussi que le composé isolé se décompose lentement à la température ambiante, le liquide limpide et incolore se transformant progressivement en une masse gélatineuse blanche, par suite sans doute de la dissociation du composé en diéthylmagnésium et chlorure de magnésium.

Le chlorure d'éthylmagnésium n'avait jamais été isolé jusqu'à présent de ses solutions dans l'éther éthylique. La composition du produit obtenu a été analysée par dosage du magnésium salin et du magnésium basique, et par résonance magnétique du proton [1]. La première méthode a conduit à la formule globale $C_2H_5MgCl \cdot 1.35(C_2H_5)_2O$. Le spectre RMN à l'état liquide a permis quant à lui, par la mesure de l'intensité intégrée des signaux dus à l'éther et au groupe méthylène lié au magnésium, de montrer la présence de 1.65 molécules d'éther éthylique par groupement éthyle (chacune de ces analyses n'a été réalisée qu'une seule fois et sur deux préparations distinctes). Le fait que le nombre de molécules d'éther par atome de magnésium ne soit pas entier provient sans doute de la présence de quantités non négligeables d'éther éthylique libre. Celui-ci est en effet apparu très

difficile à éliminer, plus difficile encore que pour les autres magnésiens étudiés [1], et les raies de diffusion propres aux molécules d'éther non complexées ont été observées pour tous les échantillons analysés par spectrométrie Raman, le plus souvent plus intenses que sur la Figure 2. En particulier, le spectre Raman de l'échantillon étudié par RMN montre la présence d'une quantité relativement importante d'éther non coordonné, l'intensité de la raie à 440 cm^{-1} y atteignant approximativement celle de la bande à 240 cm^{-1} due au magnésien. Il nous semble donc très probable que le composé isolé possède la composition stoechiométrique $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Les conditions d'enregistrement des spectres sont semblables à celles décrites précédemment [2].

Bibliographie

- 1 J. Kress, Thèse, Paris 1974, enregistrée au CNRS sous le no AO 9349.
- 2 J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 281.
- 3 J. Toney et G.D. Stucky, *Chem. Comm.*, 22 (1967) 1168.
- 4 A.L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 147.
- 5 J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 6 F.W. Walker et E.C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3845.
- 7 L.J. Guggenberger et R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5375.