

Journal of Organometallic Chemistry, 99 (1975) 199—212
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**SPECTRES INFRAROUGES ET RAMAN DES ORGANOMAGNESIENS
 $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (X = Br, I); STRUCTURE A L'ETAT SOLIDE ET
 EN SOLUTION DANS L'ETHER ETHYLIQUE; DISMUTATION**

J. KRESS et A. NOVAK

*Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman, C.N.R.S., 2, rue Henri Dunant,
 94320 Thiais (France)*

(Reçu le 4 avril 1975)

Summary

The infrared and Raman spectra of the organomagnesium compounds $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ and $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in solid state at 90 K and in liquid state at 300 K have been investigated in the 4000 to 100 cm^{-1} region. Most of the magnesium—ligand vibrations and of the intramolecular vibrations of ether and methyl group ligands have been identified and interpreted. The basic structure of these compounds and the magnesium—ligand forces appear to be similar to those of $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ derivatives. However, two crystalline forms of the low temperature $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ solid have been identified and the difference between the two is due to a different conformation of coordinated ether molecules. Raman spectra of methylmagnesium bromide in diethyl ether solution show that the dominant species is the dissolvated monomer. Dismutation of the mixed organomagnesium compounds into magnesium halides and dimethylmagnesium is discussed.

Résumé

Les spectres infrarouges et Raman de 4000 à 100 cm^{-1} des organomagnésiens $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ cristallisés à 90 K et liquides à 300 K ont été analysés. La grande majorité des vibrations magnésium—ligande et des vibrations intramoléculaires de l'éther et du groupement méthyle liés au magnésium a été identifiée. La structure des composés et la force des liaisons caractéristiques sont comparées à celles des magnésiens $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Pour le dérivé $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ cristallisé à 90 K, l'existence de deux formes distinctes se différenciant principalement par la conformation des molécules d'éther est mise en évidence et discutée. Les spectres Raman des solutions de bromure de méthylmagnésium dans l'éther éthylique montrent la présence prépondérante de monomères disolvatés à toutes concen-

trations. La faculté de dismutation de ces composés mixtes en halogénures de magnésium et diméthylmagnésium est discutée.

Introduction

La constitution et la réactivité des composés organomagnésiens dépendent de la nature du groupement organique lié au magnésium, c'est pourquoi nous avons entrepris une étude par spectrométrie infrarouge et Raman ($4000-100\text{ cm}^{-1}$) de différents halogénures d'alkylmagnésium. Les résultats concernant les halogénures d'éthylmagnésium ont fait l'objet d'une première publication [1]. Ce mémoire porte sur les diéthérate d'halogénures de méthylmagnésium $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) et sur leur dérivé deutérié $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Nous les avons étudiés cristallisés à 90 K, à l'état liquide et en solution dans l'éther éthylique à 300 K.

L'existence du magnésien $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ a été signalée par Stucky et Rundle [2], mais sa structure n'est pas connue. Salinger et Mosher [3] ont analysé l'absorption infrarouge due à la vibration $\nu(\text{MgC})$ du bromure de méthylmagnésium en solution dans l'éther éthylique. Les spectres infrarouges publiés par Holm [4] et Jullien et Paillous [5] comme dus aux composés " $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot \text{éther}$ " et " CH_2DMgBr " correspondent en fait à ceux de mélanges de diméthylmagnésium et d'halogénures de magnésium, comme nous le montrerons.

Résultats et discussion

Nous analyserons d'abord les spectres de vibration et la structure des composés à l'état cristallisé, à l'état liquide et en solution; nous discuterons ensuite la faculté de dissociation de ces magnésiens mixtes en diméthylmagnésium et halogénures de magnésium.

A. Composés cristallisés à 90 K

Les spectres Raman montrent que le composé $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ peut cristalliser à 90 K sous deux formes distinctes: une recristallisation permet de passer d'une forme I à une forme II (Fig. 1). Cette dernière n'a cependant pas pu être observée en absorption infrarouge (Fig. 2), ce qui s'explique sans doute par le fait que pour cette technique les liquides sont analysés sous forme de films entre deux faces, et que la cristallisation in situ apparaît moins aisée que celle d'un liquide contenu dans le tube scellé utilisé pour l'étude Raman.

Pour le composé $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ une seule forme correspondant à la forme I du bromure a été mise en évidence (Fig. 3).

1. Hypothèse de structure et classement des vibrations

La structure des composés n'a pas été déterminée par rayons X. Nous admettons que leur structure moléculaire est semblable à celle du dérivé analogue $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [6] et qu'ils sont constitués de monomères avec, autour de l'atome de magnésium, un arrangement tétraédrique des quatre groupements CH_3 , X et $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Pour un tel monomère, isolé, de symétrie maximale C_s , on attend 102 vibrations de représentation $\Gamma = 53 A' + 49 A''$. Nous utiliserons ce-

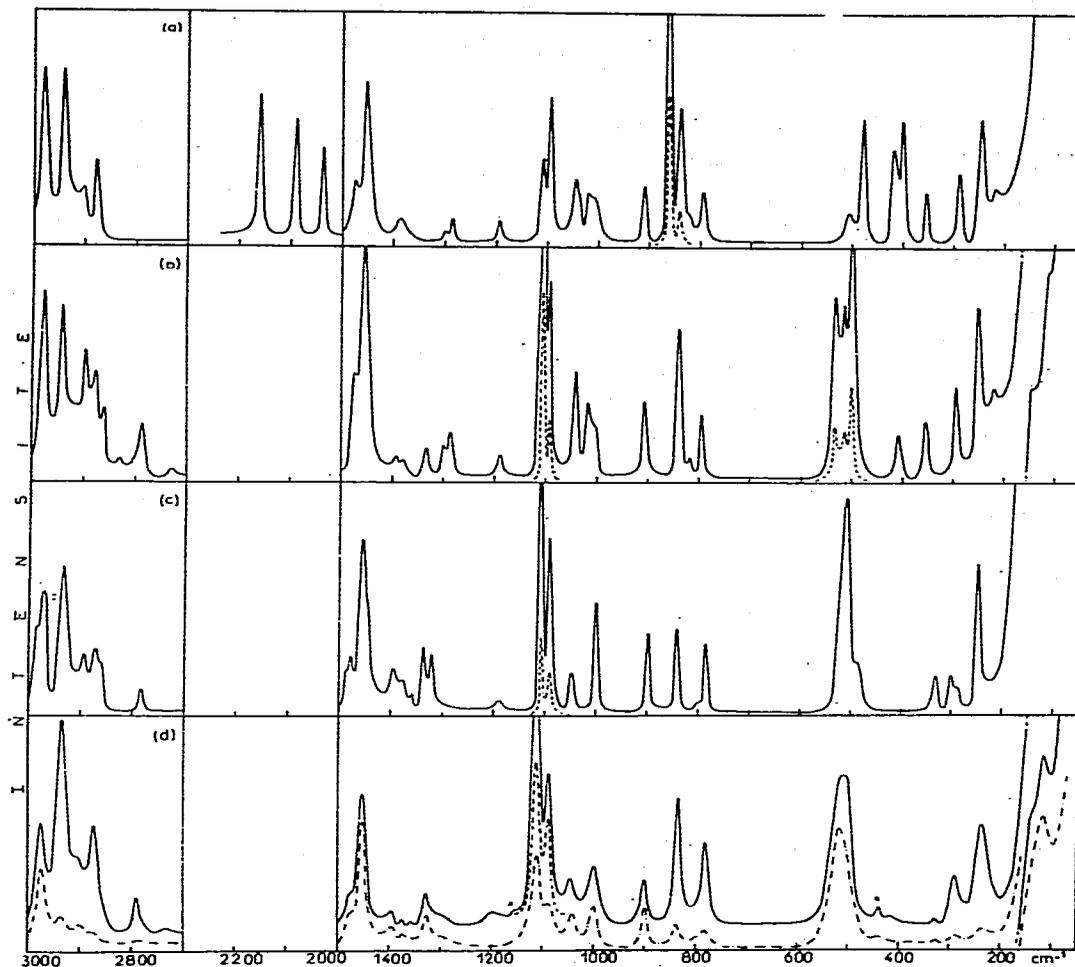


Fig. 1. Spectres Raman du composé $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ cristallisé à 90 K dans sa forme II (a) et du composé $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ cristallisé à 90 K dans sa forme II (b) et dans sa forme I (c), et liquide à 300 K (d). Les raies Raman surmontées d'un astérisque proviennent de l'éther libre en excès. Les raies représentées en pointillé ont été enregistrées à fente ou amplification réduites. Le spectre représenté en traits-points correspond à la direction de polarisation parallèle à la raie excitatrice.

pendant, comme pour les composés $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [1], le classement par vibrations de groupe, en distinguant les 39 vibrations internes [7] et les 3 modes de rotation de chaque molécule d'éther, les 9 vibrations du groupement méthyle lié au magnésium habituellement désignées comme vibrations de valence (ν'_{sym} , ν_{asym} , ν_{sym}), de déformation (δ'_{sym} , δ_{asym} , δ_{sym}), de balancement (ρ_{\parallel} , ρ_{\perp}) et de torsion (t), et enfin les 9 vibrations magnésium—ligande [1].

2. Interprétation des spectres de la forme I

Notre interprétation a été établie à l'aide de la substitution isotopique du groupement CH_3 lié au magnésium par le groupe CD_3 , à l'aide de la substitution chimique du brome par l'iode, du groupe éthyle [1] par le groupe méthyle, et grâce à l'examen des intensités infrarouges et Raman et des rapports de dépola-

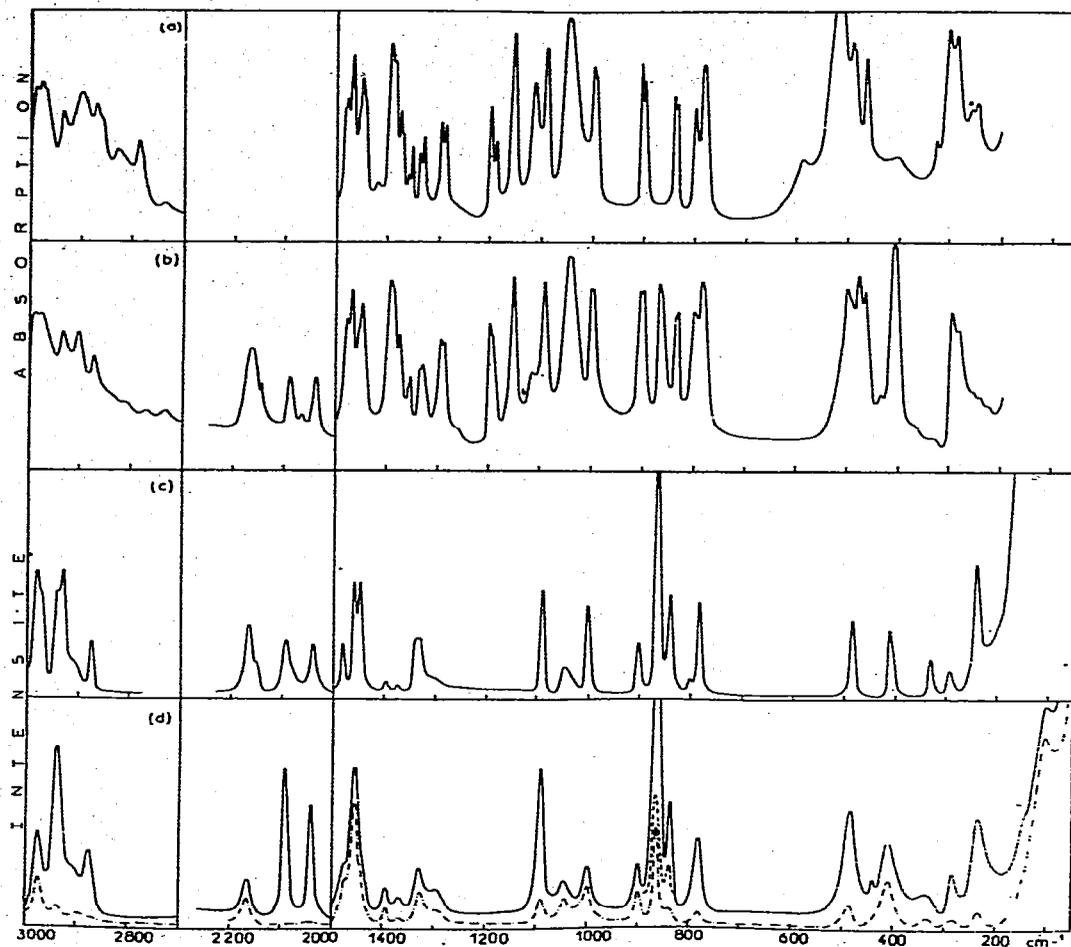


Fig. 2. Spectres infrarouges des composés $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (a) et $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (b) à 90 K, spectres Raman du composé $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ cristallisé à 90 K dans sa forme I (c) et liquide à 300 K (d). Mêmes remarques que pour la Fig. 1. Les bandes infrarouges désignées par un astérisque proviennent de produits de décomposition.

risation des raies Raman des liquides. Seules les conclusions les plus importantes seront discutées ici, une analyse plus détaillée des spectres a été effectuée ailleurs [8]. Les fréquences, intensités relatives et attributions des bandes infrarouges et Raman dues aux vibrations fondamentales des trois composés sont rapportées dans les Tableaux 1 et 2.

(a) *Vibrations intramoléculaires de l'éther éthylique.* Les fréquences et intensités des bandes infrarouges et Raman des molécules $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ coordonnées aux trois organomagnésiens CH_3MgBr , CD_3MgBr et CH_3MgI sont très voisines. Elles sont également très proches de celles du magnésien $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ dont l'attribution (Tab. 1) paraît acquise [1,8]. Les variations de fréquence plus importantes de la déformation $\delta(\text{COC})$ (Tab. 1) proviennent des modifications de couplage de cette vibration avec le mode $\nu(\text{MgC})$ [8]. Seuls certains éclatements de bandes semblent différents par suite sans doute de modifications des

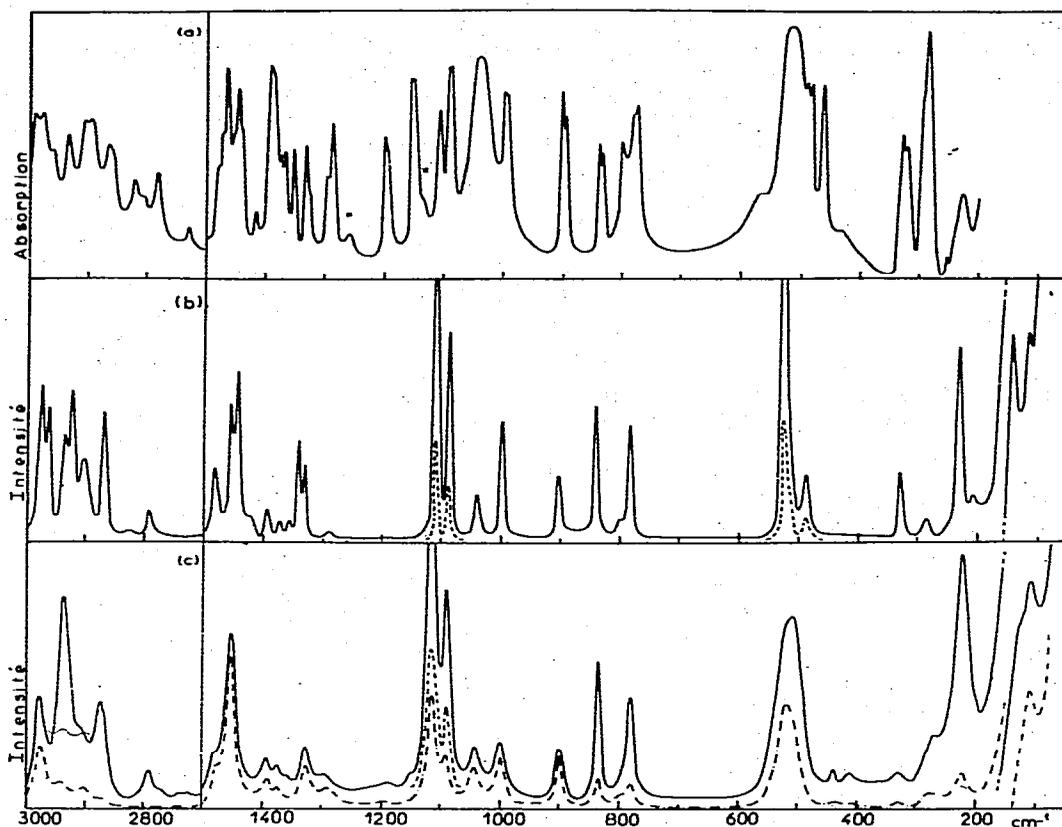


Fig. 3. Spectres de vibration du composé $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. (a) spectre infrarouge des cristaux à 90 K. (b) spectre Raman des cristaux à 90 K. (c) spectre Raman du liquide à 300 K. Mêmes remarques que pour la Fig. 2.

forces intermoléculaires. Les molécules d'éther éthylique des composés $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ à 90 K (forme I) possèdent donc une conformation *gauche-gauche* (GG) (Fig. 4); le remplacement du groupe éthyle lié au magnésium par un groupe méthyle n'entraîne qu'une très faible perturbation électronique des molécules d'éther.

(b) *Vibrations internes des groupements CH_3 et CD_3 liés au magnésium.* Les trois raies de diffusion du composé $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ à 2892, 2861 et 2784 cm^{-1} qui passent à 2164, 2092 et 2039 cm^{-1} dans le dérivé deutérié $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Fig. 1 et 2) proviennent des vibrations du groupement CH_3 . Les deux dernières, auxquelles correspondent des bandes polarisées à l'état liquide, possèdent des rapports isotopiques élevés (ρ 1.37); nous les attribuons donc à la vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ en résonance avec une harmonique ou la combinaison des deux déformations $\delta'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ et $\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$. La première possède par contre un rapport de fréquences isotopiques de 1.345 caractéristique d'une vibration ν'_{sym} ou $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$, la bande correspondante du liquide n'étant de plus que faiblement polarisée.

La vibration $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ du composé $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ est localisée avec certitude à 1109 cm^{-1} . Les bandes infrarouges et Raman correspondantes passent

TABLEAU 1

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DES MOLECULES D'ETHER DES COMPOSES $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^a$ ET $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Vibrations	$\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$				$\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	
	IR (90 K)	Raman (90 K) forme I	Raman (90 K) forme II	Raman (300 K)	IR (90 K)	Raman (90 K)
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	2989 F	2985 ép.			2989 F	
$\nu'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2976 F	2971 F	2976 F	2976 m	2975 F	2976 F
	2956 ép.				2958 f	2962 F
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2934 m	2933 F	2939 F	2936 F, P	2932 m	2934 m 2923 F
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)^b$	2902 m	2897 tf	2899 f	2900 ép.	—	—
	2870 m	2870 m	2876 m	2873 m, P	2866 m	2868 F
$\delta(\text{CH}_2)$	1482 ép.	1487 ép.			1481 f	1480 m
	1477 m	1478 m	1473 m	1480 m	1473 m	
$\delta'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1468 F				1466 F	
$\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	1455 ép.	1455 F	1456 F	1453 F	1456 f	1456 F
	1449 F	1443 ép.	1447 ép.		1446 F	1446 F
	1444 ép.				1440 ép.	
$\omega(\text{CH}_2)$	1392 F				1390 F	1392 f
	1386 F	1395 f	1388 f	1395 f	1386 ép.	
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1372 m ^c	1376 tf	1376 tf	1376 tf	1371 f ^c	1373 tf
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1354 f ^c	1358 tf		1359 tf	1353 m	1356 tf
$t(\text{CH}_2)$	1332 m ^c	1329 m	1298 f	1328 m	1330 m ^c	1335 m ^c
$t(\text{CH}_2)$	1289 m ^c	1292 tf	1287 f	1289 f	1292 m ^c	1290 tf
$\rho(\text{CH}_3)$	1193 m ^c	1193 tf	1192 f	1197 f, P	1196 m ^c	
$\rho(\text{CH}_3)$	1153 F				1152 F ^c	
$\rho(\text{CH}_3)$			1109 m			
$\rho(\text{CH}_3)$	1090 F ^c	1091 F	1094 F	1090 F, P	1091 F ^c	1088 F
$\nu_{\text{asym}}(\text{COC})$	1044 TF	1046 f	1044 m	1045 m	1039 TF	1043 m
$\nu_{\text{sym}}(\text{CC})$	996 F ^c	999 F	1019 m	1000 m	995 F ^c	997 F
$\nu_{\text{asym}}(\text{CC})$	900 F ^c	899 m	907 m	900 m	898 F ^c	902 m
$\nu_{\text{sym}}(\text{COC})$	837 F ^c	842 m	839 F	837 F, P	836 m ^c	839 F
$r(\text{CH}_2)$	798 m	805 tf	818 f	800 ép.	800 m	800 f
$r(\text{CH}_2)$	782 F ^c	784 m	795 m	783 m, P	778 F ^c	782 F
$\delta(\text{COC})^d$	491 m ^c	488 f	507 f		488 m ^c	487 m
$\delta(\text{CCO})$	464 m		407 m		462 F	
$\delta(\text{CCO})$	326 f	332 f	355 m	329 tf	325 F	331 m

^a Les fréquences de $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sont très voisines de celles du composé non deutérié [8]. ^b Vibration en résonance avec une combinaison. La fréquence supérieure est celle du composé $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

^c Fréquence moyenne des deux composantes provenant d'un effet intermoléculaire. ^d Vibration couplée avec le mode $\nu(\text{MgC})$.

en effet à 864 cm^{-1} lorsqu'on remplace CH_3 par CD_3 , avec un rapport isotopique de 1.284; de plus les raies Raman des liquides à 1113 et 867 cm^{-1} sont polarisées. L'identification des vibrations $\delta'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ et $\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$ est plus difficile, la seule bande susceptible de leur correspondre est située vers 1420 cm^{-1} (Tab. 2).

Enfin, nous avons situé les balancements $\rho(\text{CH}_3)$ à 518 cm^{-1} sur les spectres de $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Tab. 2). La très forte bande infrarouge et la raie de diffusion intense observées à cette fréquence s'abaissent en effet à 408 cm^{-1} sur

TABLEAU 2

FREQUENCES ET INTENSITES RELATIVES DES BANDES INFRAROUGES ET RAMAN CORRESPONDANT AUX VIBRATIONS FONDAMENTALES DU GROUPEMENT METHYLE ET AUX VIBRATIONS MAGNESIUM—LIGANDE DES COMPOSES $\text{CH}_3\text{MgBr}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{MgBr}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ET $\text{CH}_3\text{MgI}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Vibrations	$\text{CH}_3\text{MgBr}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$				$\text{CD}_3\text{MgBr}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$				$\text{CH}_3\text{MgI}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	
	IR (90 K)	Raman (90 K) forme I	Raman (90 K) forme II	Raman (300 K)	IR (90 K)	Raman (90 K) forme I	Raman (90 K) forme II	Raman (300 K)	IR (90 K)	Raman (90 K)
$\nu_{\text{sym}}, \nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	2898 F	2892 m	2895 m	2901 ép.	2162 F	2164 m	2159 F	2164 m	2902 F	2903 m
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3) + \text{comb.}$	2858 ép. 2787 m	2861 f 2784 f	2861 f 2785 m	2863 ép, P 2788 f, P	2089 m 2038 m	2092 m 2039 m	2089 F 2037 F	2091 F, P 2040 F, P	2858 ép. 2782 m	2789 f
δ'_{sym} ou $\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	1419 tf								1418 f	1420 f
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1109 m	1108 TF	1106 TF	1113 TF, P	864 F	864 TF	862 TF	867 TF, P	1107 m	1108 TF
$\rho(\text{CH}_3)$	518 TF	515 ép.	532 F 514 F	516 F	408 TF	410 F	420 F 402 F	409 m	520 TF	524 TF
$\nu(\text{MgC})^a$		508 TF	499 TF	506 F, P	478 F	482 F	481 F	486 F, P	510 TF	515 ép.
$\nu_{\text{asym}}(\text{MgO}_2)$	304 F	303 f	294 m	293 m, P	293 F	292 m	290 m	285 m, P	295 ép.	
$\nu_{\text{sym}}(\text{MgO}_2)$	289 F	288 tf			280 m				287 TF	286 f
$\nu(\text{MgX})$	246 f	248 F	249 F	238 m, P	239 tf	240 F	247 F	234 m, P	229 m	231 F
$\delta(\text{MgO}_2)$			144 F	145 ép., P				150 ép.		140 F
$\delta(\text{CMgX})$			114 F	115 F				103 F		113 m

^aVibration couplée avec la déformation $\delta(\text{COC})$ de l'éther.

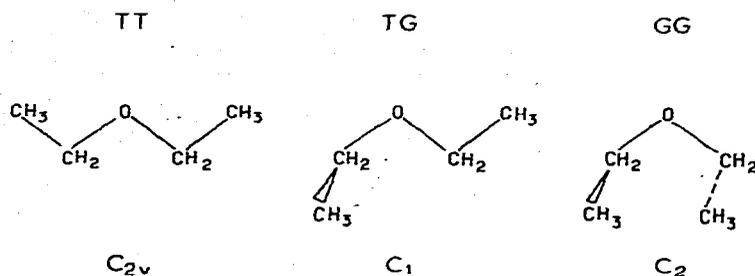


Fig. 4. Types de conformères connus pour la molécule d'éther éthylique.

les spectres de $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (ρ 1.27) et la raie Raman correspondante du liquide n'est que faiblement polarisée.

Les bandes dues aux groupes CH_3 liés au magnésium sont pratiquement identiques pour le bromure et l'iodure de méthylmagnésium (Tab. 2).

Nous relevons donc pour les vibrations ν , δ_{sym} et $\rho(\text{CH}_3)$ des composés $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ des fréquences très inférieures à celles des vibrations correspondantes des groupes $\text{CH}_3\text{—C}$ tels que ceux du propane [9]. Ces différences doivent être attribuées au caractère fortement électropositif de l'atome de magnésium qui rend le groupement méthyle partiellement ionique en créant une forte densité de charge sur l'atome de carbone lié au magnésium [8].

La fréquence basse des vibrations de valence $\nu(\text{CH}_3)$ qui traduit la faible constante de force des liaisons C—H s'explique par les charges négatives portées à la fois par les atomes de carbone et d'hydrogène des liaisons C—H , charges confirmées par le champ élevé correspondant au signal RMN dû aux protons du groupement CH_3 [8,10]. La fréquence basse des vibrations $\delta(\text{CH}_3)$ (surtout le mode symétrique δ_{sym}) et $\rho(\text{CH}_3)$ provient quant à elle de la faible intensité des répulsions électrostatiques intervenant entre les électrons des liaisons C—H et les électrons de valence de l'atome métallique, comme l'a déjà affirmé Andrews [11] pour le méthyllithium; le fait que les fréquences $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ et $\rho(\text{CH}_3)$ des composés $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ soient inférieures d'environ 80 cm^{-1} à celles du magnésien $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ [8] dans lequel chaque groupe méthyle est lié à deux atomes de magnésium [12] est compatible avec cette interprétation.

Remarquons enfin que, comme pour le groupement éthyle [1,8], les fréquences des magnésiens sont intermédiaires entre celles des composés CH_3Li [11] et $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ [13], $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ [14] ou $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ [15], en bon accord avec l'électronegativité respective [16] des éléments métalliques considérés.

(c) *Vibrations magnésium—ligande.* Les vibrations magnésium—ligande sont attendues en dessous de 600 cm^{-1} , région dans laquelle ont déjà été identifiées trois déformations du squelette des molécules d'éther et les balancements du groupe méthyle lié au magnésium. Les quatre vibrations de valence $\nu(\text{MgC})$, $\nu_{\text{asym}}(\text{MgC}_2)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{MgO}_2)$ et $\nu(\text{MgBr})$ ont été localisées respectivement à 508, 304, 289 et 247 cm^{-1} sur les spectres de $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Tab. 2): la vibration $\nu(\text{MgC})$ donne naissance à une raie Raman intense et polarisée à l'état liquide, qui s'abaisse à 480 cm^{-1} pour le composé $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (ρ 1.06); aux vibrations ν_{asym} et $\nu_{\text{sym}}(\text{MgO}_2)$ correspondent des bandes infrarouges intenses et des raies Raman relativement faibles, leur diminution de fréquence à 293 et 280 cm^{-1} dans le composé deutérié a été imputée au couplage avec les balance-

ments $\rho(\text{CH}_3)$ du groupement méthyle lié au magnésium [8]; la vibration $\nu(\text{MgBr})$ est identifiée grâce à sa diminution de fréquence à 230 cm^{-1} dans le composé $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, il lui correspond une raie Raman intense et une bande infrarouge faible. Deux autres bandes observées vers 145 et 115 cm^{-1} sur les spectres Raman à l'état liquide ont été attribuées aux vibrations $\delta(\text{MgO}_2)$ et $\delta(\text{CMgX})$ respectivement [8].

La comparaison entre les spectres des magnésiens $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [1] et $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ montre que les fréquences et les intensités infrarouges et Raman des bandes dues aux vibrations magnésium—ligande sont très proches dans les deux types de composés. Exception faite de la fréquence $\nu(\text{MgC})$ supérieure dans $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ en raison de la masse plus faible du groupe méthyle, les différences les plus sensibles concernent les vibrations $\nu(\text{MgO}_2)$. Leur abaissement de fréquence d'une dizaine de cm^{-1} dans $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et leur intensité Raman plus grande provient sans doute d'un couplage avec les balancements des groupements méthyle liés aux magnésium, et non d'une diminution de constante de force due à une perturbation électronique. De telles différences n'ont en effet pas été observées pour le complexe $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [7,8].

Ces observations nous conduisent à conclure que les composés $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) sont effectivement formés, suivant l'hypothèse envisagée, de monomères de structure semblable à celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [6], et que les constantes de force des liaisons magnésium—ligande $\text{Mg}-\text{C}$, $\text{Mg}-\text{O}$, $\text{Mg}-\text{X}$ sont très voisines de celles de ce composé [1,8]. L'observation de la vibration $\delta(\text{CMgX})$ permet de plus d'affirmer que les constantes de force de déformation, contrairement à celles de $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ [8], sont faibles.

3. Spectres Raman de la forme II du composé $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Les spectres Raman des composés $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{CD}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ enregistrés à 90 K après recristallisation de la forme I présentent de nombreuses modifications (Fig. 1), montrant clairement le passage à une forme II de structure moléculaire différente. Les déplacements de fréquence observés concernent principalement les bandes dues aux vibrations intramoléculaires de l'éther, notamment les douze vibrations suivantes: $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $t(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{CC})$, $\nu_{\text{asym}}(\text{CC})$, $r(\text{CH}_2)$, $r(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{COC})$, $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CCO})$ (Tab.1). Des variations d'intensité sont observées également (Fig. 1).

Toutes ces modifications sont analogues à celles du complexe solide $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ lors du refroidissement de 300 K à 90 K ; pour ce complexe, nous avons mis en évidence une transition réversible entre une forme I prédominante à 300 K et contenant des isomères *GG* de l'éther éthylique et une forme II subsistant seule à 90 K et contenant des isomères *trans—gauche (TG)* ou *trans—trans (TT)* [7] (Fig. 4). Nous pensons que dans ce nouveau cas, il y a de même passage des molécules d'éther coordonnées d'une conformation *GG* dans la forme I à une conformation *TG* ou *TT* dans la forme II. Sur le spectre Raman de la forme II de $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ réchauffée à une température légèrement inférieure au point de fusion d'environ 270 K (non représenté ici), les fréquences et intensités des bandes de l'éther redeviennent voisines de celles de la forme I; le refroidissement à 90 K reconduit au spectre initial. L'existence d'un équilibre entre les deux conformères *gauche* et *trans* de l'éther analogue à celui observé pour le complexe $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [7] nous semble donc probable.

Cette possibilité d'isomérisation de rotation des molécules d'éther dans les cristaux de $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ peut être attribuée au fait que la force des interactions internes aux motifs monomères favorisant la forme *GG* est voisine de celle des interactions entre les motifs favorisant les formes *TG* et *TT*. Pour les deux composés, c'est l'isomère *TG* ou *TT* qui est favorisé à basse température en raison de l'augmentation des forces intermoléculaires. Les analogies structurales entre ces deux composés proviennent certainement des volumes voisins occupés par les ligandes Br et CH_3 .

Il faut remarquer cependant que certaines bandes dues aux vibrations magnésium—ligande et aux vibrations du groupé méthyle lié au magnésium sont légèrement perturbées par le changement de forme moléculaire de $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Tab. 2). Ces petites modifications peuvent être interprétées aussi comme consécutives au changement de conformation de l'éther éthylique: l'abaissement de fréquence de la vibration $\nu(\text{MgC})$ s'explique par l'élévation de la fréquence $\delta(\text{COC})$ de l'éther et la modification de couplage qui en résulte [8]; la diminution de fréquence de la vibration $\nu_{\text{asym}}(\text{MgO}_2)$ traduit sans doute l'affaiblissement des liaisons Mg—O par suite d'un encombrement stérique autour de l'oxygène supérieur pour les isomères *TG* ou *TT* que pour les isomères *GG*, une différence analogue a été observée d'ailleurs pour les deux formes du complexe $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ à 210 K [7]; cette différence d'encombrement est aussi susceptible d'expliquer l'élévation de fréquence de l'un des balancement ρ_{\parallel} ou $\rho_{\perp} \text{CH}_3$ (Tab. 2).

B. Composés liquides et en solution dans l'éther éthylique à 300 K

L'examen des spectres à 300 K nous conduit à des observations analogues à celles relevées pour les halogénures d'éthylmagnésium [1].

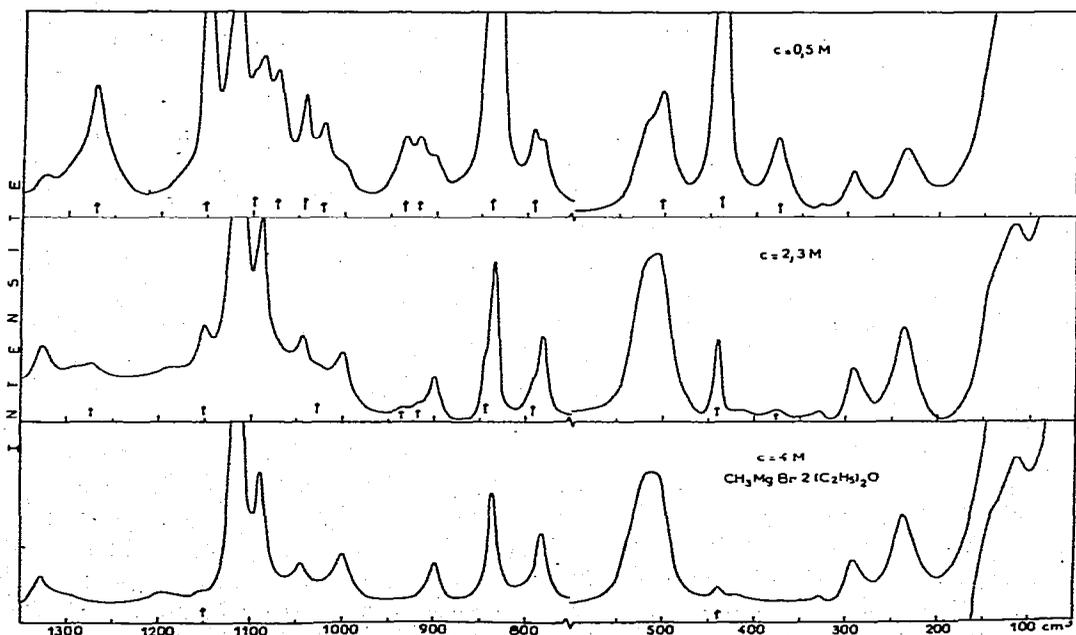


Fig. 5. Spectres Raman du composé $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ en solution dans l'éther éthylique à 300 K. Les flèches désignent les raies dues aux molécules de solvant non coordonnées au magnésium.

Le spectre Raman du composé $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ liquide est proche de celui de l'état cristallisé, ceux du magnésien $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sont semblables à ceux de la forme I à 90 K (Fig. 1 à 3); les petites différences observées proviennent principalement de la variation de température et du changement d'état physique. En outre, les fréquences, intensités et rapports de dépolarisation des raies dues aux vibrations des molécules d'éther et aux vibrations magnésium—ligande sont voisins de ceux des liquides $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [1,8]. Les magnésiens $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (X = Br, I) à l'état liquide sont donc constitués, comme les cristaux, de monomères présentant un arrangement tétraédrique des quatre ligandes CH_3 , X, $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ autour du magnésium. La conformation des molécules d'éther coordonnées est GG dans les deux composés; pour le bromure, ceci résulte de l'affaiblissement important des forces intermoléculaires qui favorisaient les isomères *trans* dans le cristal à basse température.

Les liquides $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ correspondent à des solutions de " CH_3MgX " dans l'éther éthylique de concentration approximative 4 M, mais dont toutes les molécules de solvant sont coordonnées au magnésium. Sur la Fig. 5, le spectre Raman du magnésien $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ est comparé à ceux de solutions plus diluées: la grande similitude des spectres* des composés dissous et du solvate qui peut être isolé à partir des solutions montre que le bromure de méthylmagnésium en solution dans l'éther éthylique est constitué principalement de molécules monomères disolvatées pour les concentrations comprises entre 0.5 M et 4 M; l'équilibre de Schlenk est donc fortement déplacé vers la forme mixte, la proportion d'autres espèces est estimée inférieure à 3%.

C. Dismutation des composés en diméthylmagnésium et halogénures de magnésium

Les composés $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ont été préparés par refroidissement à 220 K de solutions de CH_3MgX dans l'éther éthylique et évaporation du solvant à la rampe à vide (partie expérimentale, 1); les cristaux isolés à cette température, réchauffés sous la pression atmosphérique, fondent vers 270 et 290 K respectivement. Cependant, si le réchauffement est effectué sous vide, la fusion ne se produit pas et l'on obtient une poudre blanche. Les spectres infrarouges de cette poudre en suspension dans le nujol à 90 K, différents de ceux des Fig. 2 et 3, sont semblables à ceux publiés par Holm [4]. Ils sont en fait la superposition de ceux du diméthylmagnésium non solvaté $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ [4,8] et des diéthérate des halogénures de magnésium $\text{MgX}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [7, 17] (Fig. 6). Une dissociation thermique des magnésiens se produit donc avant la fusion des composés; les températures de dissociation sont évaluées à 250 K pour le bromure et 280 K pour l'iodure. A la pression atmosphérique, la dismutation des liquides survient respectivement vers 300 K et 340 K environ pour $\text{CH}_3\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, elle conduit à un solide de spectre et de composition identiques aux précédents. Ces observations confirment et précisent celles déjà rapportées par Weiss [18]: notamment, la dissociation ne provient pas de la désolvatation totale des composés.

* La seule raie sensible à la concentration des solutions est celle due à la vibration $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$. Sa fréquence monte en effet de 1113 cm^{-1} pour la concentration 4 M à 1120 cm^{-1} pour la concentration 0.5 M.

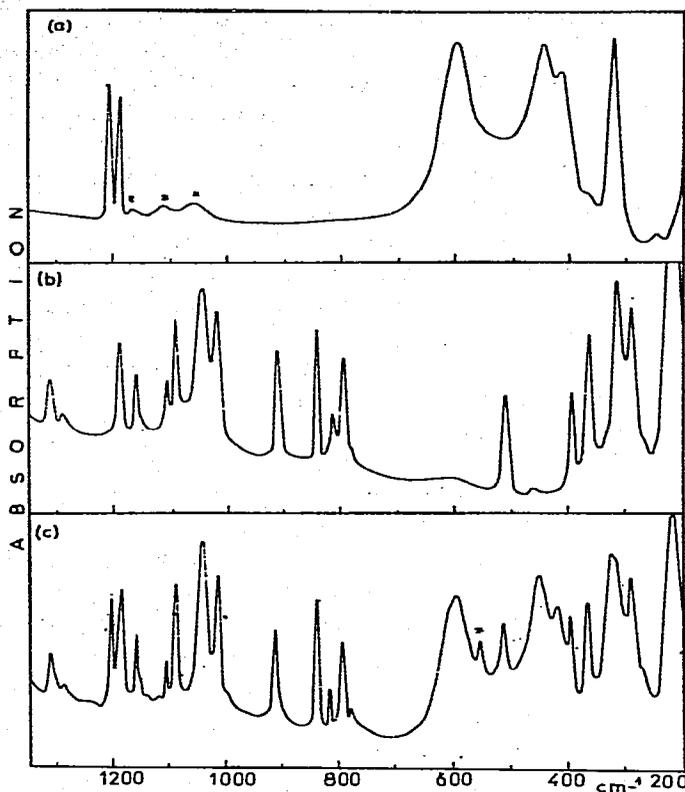


Fig. 6. Spectres infrarouges à 90 K des composés $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ (a) et $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (b), et du solide obtenu à partir des solutions de bromure de méthylmagnésium dans l'éther éthylique (c). Les bandes surmontées d'un astérisque proviennent de produits de décomposition.

Cette dismutation sous vide des solides monomères $\text{CH}_3\text{MgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ appelle deux remarques. D'une part, elle suppose la contribution d'au moins deux motifs moléculaires et le passage par un composé associé intermédiaire de courte durée d'existence possédant à la fois des ponts méthyle et halogène entre atomes de magnésium tel que celui déjà imaginé par Ashby et Smith [19] pour préciser la réaction d'équilibre de Schlenk [20] relative aux organomagnésiens dissous. D'autre part, la réaction de dismutation se produit à l'état solide et de manière irréversible. L'apparition de dialkylmagnésium et d'halogénures de magnésium dans les solutions organomagnésiennes mixtes ne peut donc pas toujours être interprétée comme due à un déplacement de l'équilibre de Schlenk, elle peut provenir aussi de l'instabilité thermique des composés.

Remarquons enfin que la facilité de dissociation des magnésiens mixtes dépend de la nature de l'halogène et du groupement organique: les observations précédentes et le fait que MgCl_2 précipite des solutions de CH_3MgCl dans l'éther éthylique [21], que $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ se décompose lentement à la température ambiante [8,22] et que $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ est stable jusqu'à 390 K environ [8,18,23] permettent en effet d'établir les séquences $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ et $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5$, ce qui est en très bon accord avec l'état de transition envisagé ci-dessus. La for-

mation de celui-ci, qui constituerait la première étape de la dissociation, doit être favorisée en effet pour les groupements halogène et alkyle les plus susceptibles de former des liaisons en pont entre atomes de magnésium, soit Cl et CH₃.

Conclusion

Les composés isolés à partir des solutions de bromure et d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther éthylique possèdent la composition CH₃MgX · 2(C₂H₅)₂O (X = Br, I). Leurs spectres infrarouges et Raman sont compatibles avec l'existence à l'état cristallisé comme à l'état liquide de motifs mixtes présentant un arrangement tétraédrique des quatre ligandes CH₃, X, 2(C₂H₅)₂O autour de l'atome de magnésium. Ces monomères disolvatés subsistent comme espèces dominantes en solution dans l'éther éthylique, à toute concentration comprise entre 0.5 M et 4 M.

La perturbation électronique des molécules d'éther par suite de la coordination et les constantes de force des liaisons magnésium—ligande sont voisines de celles des halogénures d'éthylmagnésium. Les fréquences des vibrations du groupement méthyle lié au magnésium traduisent la caractère partiellement ionique de la liaison Mg—C, et sont intermédiaires entre celles du méthyllithium et du triméthylaluminium.

La conformation des molécules d'éther coordonnées au magnésium est *GG* à l'état liquide et dissous. Elle reste *GG* pour le composé CH₃MgI · 2(C₂H₅)₂O cristallisé à 90 K, mais le magnésien CH₃MgBr · 2(C₂H₅)₂O peut former à cette température deux phases cristallines distinctes se différenciant principalement par la conformation de l'éther, alors que l'arrangement des ligandes autour du magnésium est semblable. Une forme métastable contient des isomères *GG* identiques à ceux du liquide, l'autre des isomères *TG* ou *TT* analogues à ceux observés pour le complexe MgBr₂ · 2(C₂H₅)₂O à 90 K.

Enfin, les halogénures de méthylmagnésium sont peu stables et se dissocient par suite d'une élévation de température en diméthylmagnésium et halogénure de magnésium. Cette dismutation survient dès 300 K pour le dérivé CH₃MgBr · 2(C₂H₅)₂O.

Partie expérimentale

Les conditions de préparation des composés et d'enregistrement des spectres infrarouges et Raman sont identiques à celles déjà décrites pour les halogénures d'éthylmagnésium [1]. Nous avons utilisé les halogénures de méthyle CH₃Br Matheson, CH₃I Prosynor et CD₃Br Merck Sharp and Döhme. Les points de fusion des halogénures de méthylmagnésium semblent très légèrement inférieurs à ceux des halogénures d'éthylmagnésium [1], aucune mesure précise n'a cependant été réalisée. Remarquons que six solutions CH₃MgBr/Et₂O de concentration différente ont été préparées et étudiées, bien que seuls les spectres Raman de trois d'entre elles aient été rapportés sur la Fig. 4.

La composition des magnésiens isolés a été établie à l'aide des dosages du magnésium basique et du magnésium salin et de la détermination de l'intensité intégrée des signaux RMN des liquides purs [8]. Pour le dérivé CH₃MgBr · 2(C₂H₅)₂O, nous avons obtenue un nombre de 2.01 molécules d'éther par groupement méthyle, confirmant les résultats de Stucky et Rundle [2]. Pour l'iodure de méthyl-

magnésium, le nombre de 2.40 molécules d'éther par groupement méthyle nous a permis de prouver sa stoechiométrie $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. La présence d'un excès d'éther non lié au magnésium a été vérifiée en effet sur le spectre Raman du même échantillon.

Remerciements

Nous remercions vivement Mme J. Hervieu pour sa collaboration dans la préparation des composés et l'enregistrement des spectres infrarouges.

Bibliographie

- 1 J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 281.
- 2 G. Stucky et R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 4825.
- 3 R.M. Salinger et H.S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 1782.
- 4 T. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **19** (1965) 1819.
- 5 J. Jullien et A. Paillous, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 2236.
- 6 L.J. Guggenberger et R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 5375.
- 7 J. Kress et A. Novak, *J. Mol. Structure*, **23** (1974) 215.
- 8 J. Kress, Thèse, Paris, 1974, enregistré au C.N.R.S. sous le no. A.O. 9349.
- 9 J.N. Gayles et W.T. King, *Spectrochim. Acta*, **21** (1965) 543.
- 10 G. Fraenkel, D.G. Adams et J. Williams, *Tetrahedron Lett.*, **12** (1963) 767.
- 11 L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 4834.
- 12 E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **2** (1964) 314.
- 13 R.J. O'Brien et G.A. Ozin, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1136.
- 14 R.A. Kovar et G.L. Morgan, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 1099.
- 15 H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **17** (1949) 128.
- 16 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960.
- 17 J. Guillermet et A. Novak, *J. Chim. Phys.*, **67** (1970) 962.
- 18 E. Weiss, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 2805.
- 19 E.C. Ashby et M.B. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 4363.
- 20 W. Schlenk et W. Schlenk Jr., *Ber.*, **62** (1929) 920.
- 21 T.D. Waugh et R.C. Waugh, *Metal-Organic Compounds*, Amer. Chem. Soc., Washington, 1959, p. 73.
- 22 J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 23.