

SPECTRES INFRAROUGES ET RAMAN DES ORGANOMAGNESIENS EtMgX·2Et₂O (X = Br, I) CRISTALLISES ET DISSOUS DANS L'ETHER ETHYLIQUE

J. KRESS et A. NOVAK

Laboratoire de Chimie Physique du C.N.R.S., 94320 · Thiais (France)

(Reçu le 5 juillet 1974)

Summary

The infrared and Raman spectra of the low-temperature polycrystalline organomagnesium compounds, C₂H₅MgI·2(C₂H₅)₂O and C₂H₅MgBr·2(C₂H₅)₂O and of some deuterated derivatives, C₂H₅MgBr·2(C₂D₅)₂O, CD₃CH₂MgBr·2(C₂H₅)₂O, CH₃CD₂MgBr·2(C₂H₅)₂O and C₂D₅MgBr·2(C₂H₅)₂O have been investigated in the 4000-100 cm⁻¹ region. An assignment is given for most intramolecular fundamentals of the *gauche-gauche* isomer of coordinated ether molecules and the effect of coordination on ether frequencies is discussed. The fifteen fundamentals of the "isolated" ethyl group are identified and their frequencies are correlated with those of some hydrocarbons and similar organometallic compounds. The magnesium-ligand stretching vibrations, $\nu(\text{Mg}-\text{C})$, $\nu_{\text{asym}}(\text{MgO}_2)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{MgO}_2)$, $\nu(\text{Mg}-\text{Br})$, and $\nu(\text{Mg}-\text{I})$ are observed at 485, 317, 301, 248 and 224 cm⁻¹, respectively; the Mg-C, Mg-O and Mg-Br bond force constants are estimated and correlated with some other structural parameters. The structure of the mixed organomagnesium compound C₂H₅MgBr·2(C₂H₅)₂O in pure liquid state and in ether solution is discussed on the basis of the corresponding Raman spectra. Ethylmagnesium bromide is found to be monomeric in diethyl ether even at high concentrations.

Résumé

Les spectres infrarouges et Raman, de 4000 à 100 cm⁻¹, des organomagnésiens C₂H₅MgI·2Et₂O, C₂H₅MgBr·2Et₂O, C₂H₅MgBr·2Et₂O-*d*₁₀, CD₃CH₂·MgBr·2Et₂O, CH₃CD₂MgBr·2Et₂O et C₂D₅MgBr·2Et₂O cristallisés à 90 K ont été étudiés. Une attribution de la grande majorité des vibrations intramoléculaires est proposée pour l'isomère *gauche-gauche* des molécules d'éther coordonnées et l'effet de coordination sur les fréquences de l'éther est discuté. Les quinze fréquences fondamentales du groupement éthyle "isolé" sont identifiées et comparées à celles du propane et de quelques composés organométal-

liques similaires. Les bandes dues aux vibrations de valence magnésium—ligande $\nu(\text{Mg—C})$, $\nu_a(\text{MgO}_2)$, $\nu_s(\text{MgO}_2)$, $\nu(\text{Mg—Br})$ et $\nu(\text{Mg—I})$ sont observées à 485, 317, 301, 248 et 224 cm^{-1} respectivement; les constantes de force des liaisons Mg—C, Mg—O et Mg—Br sont estimées et corrélées avec d'autres paramètres structuraux. La structure des organomagnésiens mixtes $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ à l'état liquide pur et en solution dans l'éther est discutée en se basant sur les spectres Raman correspondants. Il apparaît ainsi que le bromure d'éthylmagnésium est monomère dans l'éther éthylique même aux fortes concentrations.

Introduction

La structure de quelques organomagnésiens mixtes cristallisés a été déterminée par rayons X au cours de ces dernières années [1-6]; celle des espèces dissoutes reste mal connue, bien que de nombreux travaux aient été réalisés sur la composition des solutions [7-11]. Nous avons donc entrepris une étude par spectroscopie de vibration de quelques organomagnésiens à l'état solide et liquide afin d'établir, d'une part, une corrélation entre la structure connue et les spectres infrarouges et Raman et, d'autre part, d'utiliser cette corrélation à l'étude des liquides et solutions dont la structure n'est pas connue.

Ce mémoire porte sur le bromure d'éthylmagnésium, $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, dont la structure a été déterminée avec précision [3]. Nous avons examiné les spectres infrarouges et Raman des cinq espèces isotopiques, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$ et du composé $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ à l'état liquide à 300 K et cristallisé à 90 K. Nous ne présentons ici que les résultats principaux obtenus sur ces organomagnésiens mixtes et les conclusions; les plus importantes*.

Les travaux spectroscopiques antérieurs relatifs à ces composés sont peu nombreux: Hayes [13] a publié un spectre infrarouge de 1150 à 750 cm^{-1} du bromure $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Jullien et Paillous [14] ont rapporté la fréquence $\nu(\text{CD})$ du composé "CH₃CHDMgBr". Enfin Salinger et Mosher [15] ont étudié la vibration $\nu(\text{MgC})$ des solutions de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ dans l'éther éthylique.

Résultats

Les spectres infrarouges (3000-200 cm^{-1}) des cinq espèces isotopiques de $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ cristallisées à 90 K sont représentés sur la Fig. 1, les spectres Raman (3000-100 cm^{-1}) sur la Fig. 2. Les spectres infrarouge et Raman du composé $\text{EtMgI} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ font l'objet de la Fig. 3. La Fig. 4 présente les spectres Raman du diéthérate $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ à l'état liquide pur et en solution dans l'éther diéthylique à 300 K. Les fréquences et intensités des bandes infrarouges et Raman attribuées aux vibrations fondamentales des ligandes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et C_2H_5 et aux vibrations magnésium—ligande sont rapportées dans les Tableaux 1 et 2.

* Une attribution des spectres très détaillée et approfondie a été proposée par l'un de nous dans sa thèse [12].

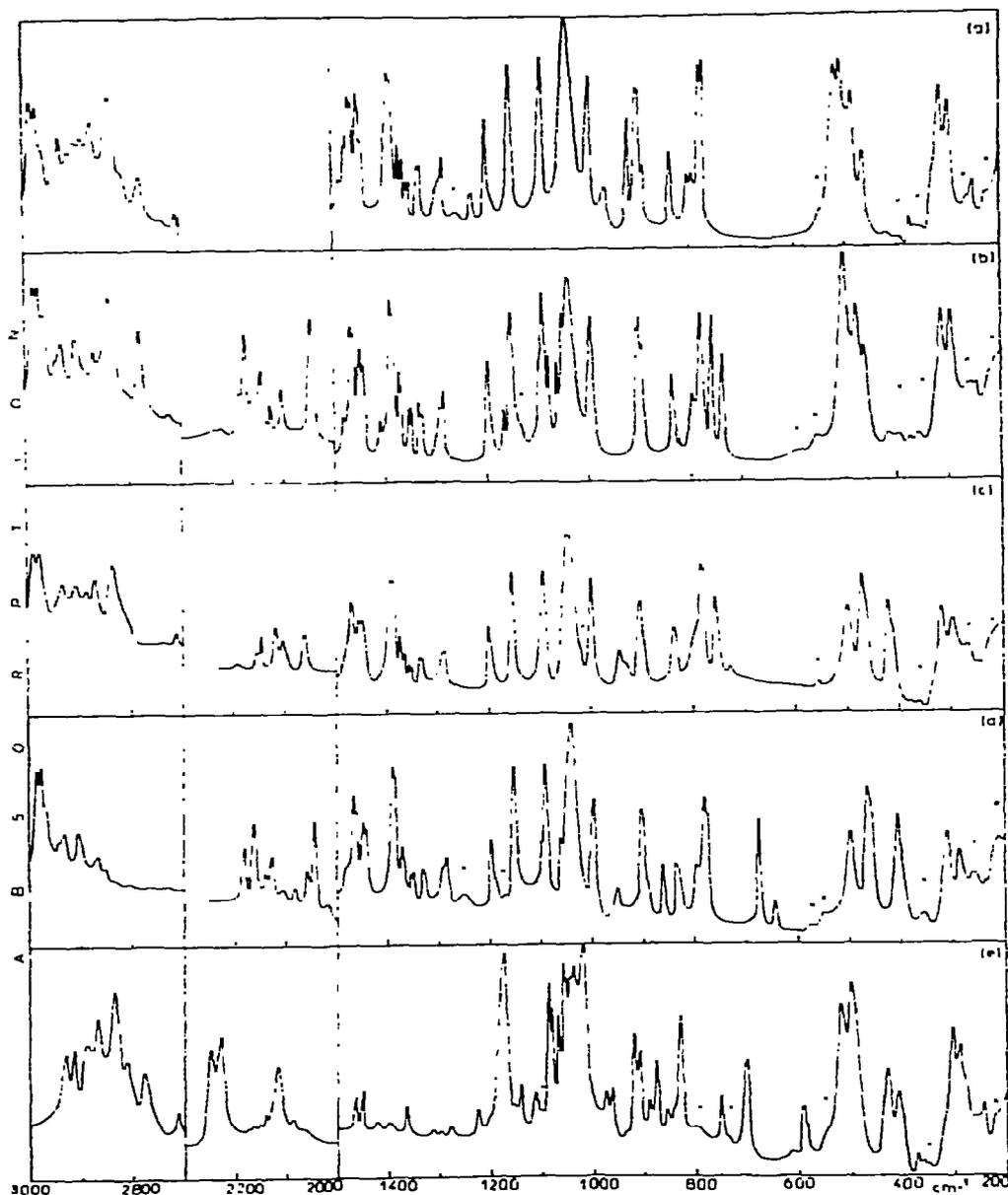


Fig 1. Spectres infrarouges des organomagnésiens à l'état solide à 90 K: (a) $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$; (b) $CD_3CH_2MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$; (c) $CH_3CD_2MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$; (d) $CD_3CD_2MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$; (e) $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2D_5)_2O$. Les bandes désignées par un astérisque proviennent de produits de décomposition. En ordonnée est rapportée l'absorption relative des composés

Discussion

Nous discuterons successivement les spectres de vibration des composés à l'état cristallisé et à l'état liquide.

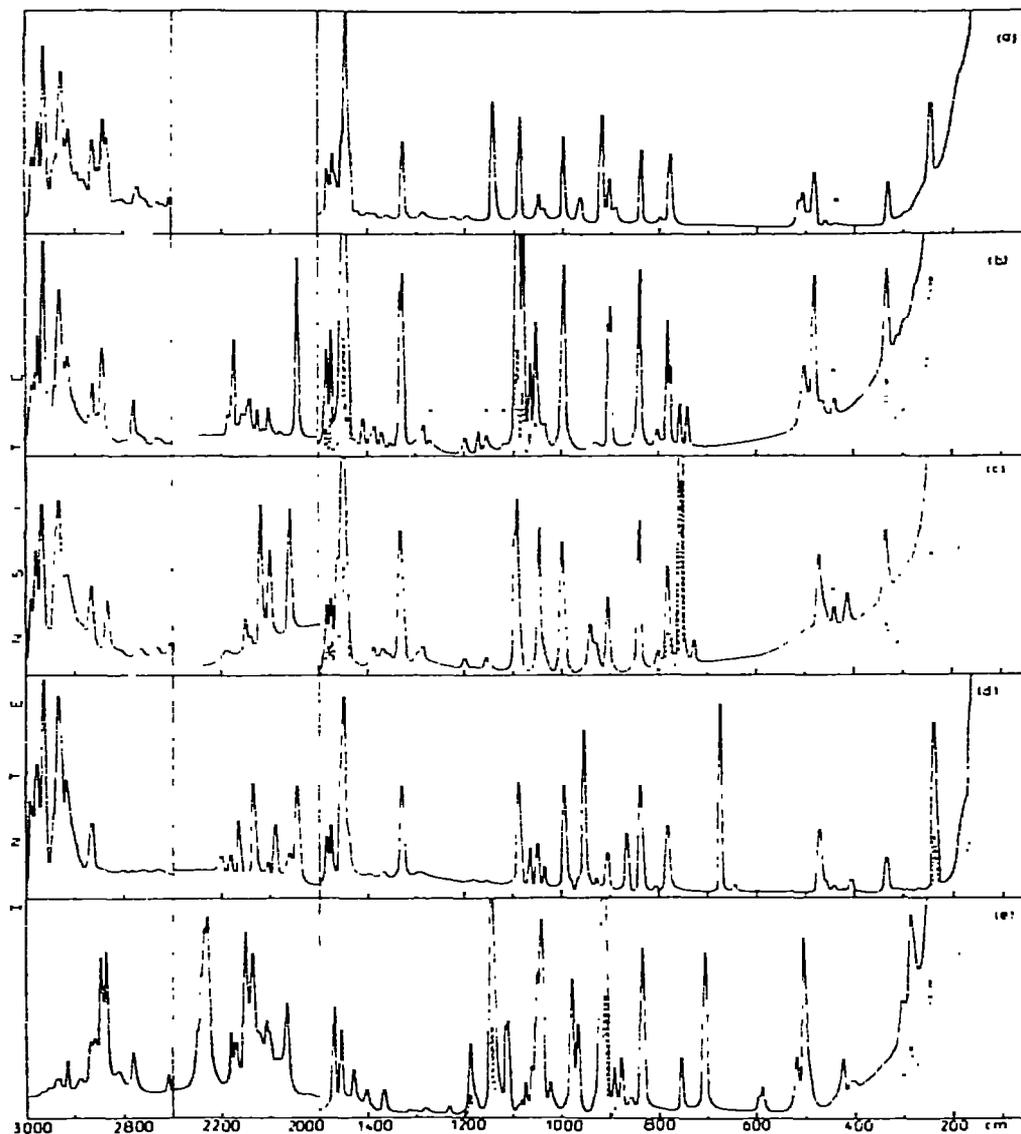


Fig. 2. Spectres Raman des organomagnésiens à l'état solide à 90 K: (a) $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$; (b) $CD_3-CH_2MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$; (c) $CH_3CD_2MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$; (d) $CD_3CD_2MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$. (e) $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2D_5)_2O$. Les bandes surmontées d'un astérisque proviennent de l'éther pur en excès. Les raies représentées en pointilles ont été enregistrées à fente ou amplification réduites. En ordonnée est représentée l'intensité relative des raies.

A. Composés $EtMgX \cdot 2Et_2O$ à l'état cristallisé à 90 K

1. Structure cristalline et classement des vibrations du composé $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$

La structure du composé $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ a été déterminée par Guggenberger et Rundle [3]. Le cristal monoclinique appartient au groupe

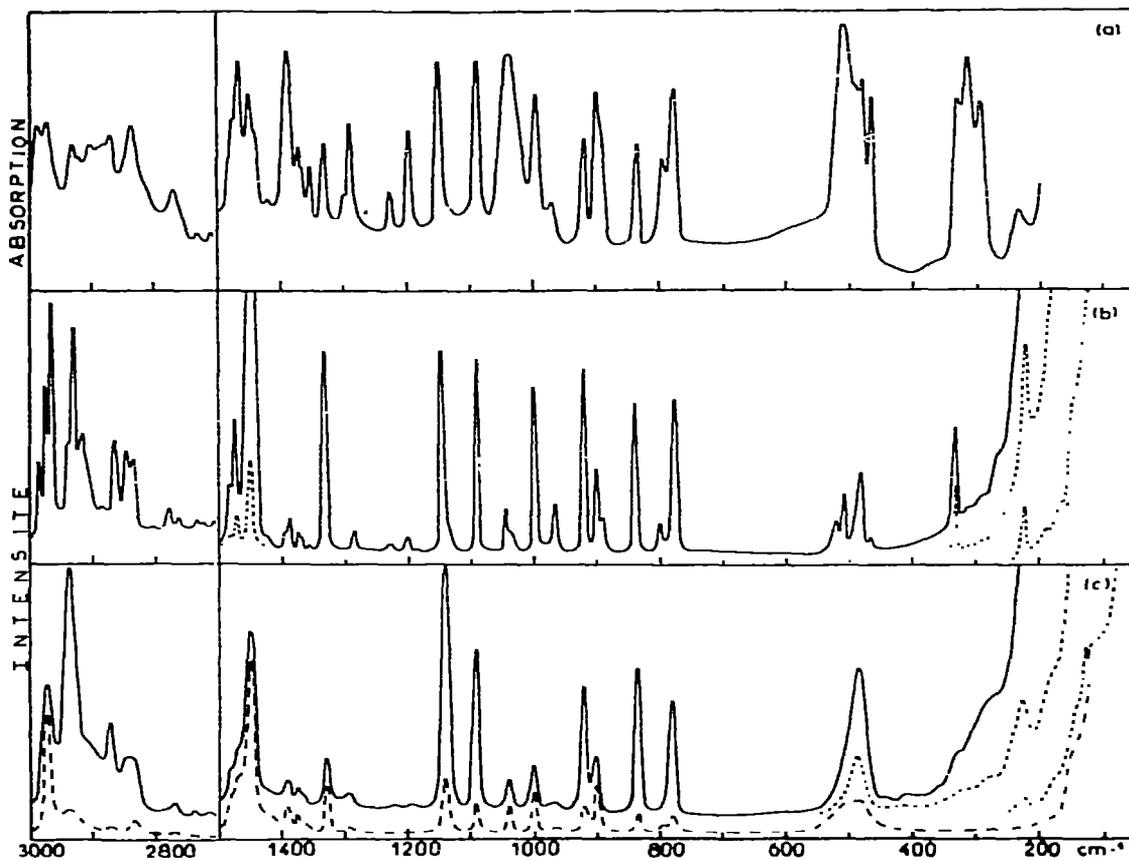


Fig. 3. Spectres de vibration du composé $C_2H_5MgI \cdot 2(C_2H_5)_2O$: (a) spectre infrarouge du solide à 90 K, (b) spectre Raman du solide à 90 K; (c) spectre Raman du liquide à 300 K. Les raies Raman représentées en pointilles ont été enregistrées à fente ou amplification réduites. Le spectre Raman représenté en traits-points correspond à la direction de polarisation parallèle à la raie excitatrice. En ordonnée sont représentées les intensités relatives des bandes infrarouges et Raman.

spatial $P2_1/c (C_{2h}^2)$ et la maille élémentaire contient quatre groupements formulaires. La structure peut être décrite en termes de monomères présentant un arrangement quasi tétraédrique des groupements C_2H_5 , Br et $(C_2H_5)_2O$ autour de l'atome de magnésium. La conformation des molécules d'éther est *gauche-gauche (GG)*.

Nous pouvons distinguer trois types de forces dans le cristal: (1) celles qui existent entre les motifs $EtMgBr \cdot 2Et_2O$ voisins, (2) celles qui correspondent aux interactions métal-ligande et (3) les forces intramoléculaires des ligandes C_2H_5 et $(C_2H_5)_2O$. Les forces intermoléculaires du premier type sont beaucoup plus faibles que les autres et nous pouvons les négliger. Pour un motif isolé, on attend 111 vibrations fondamentales: suivant le rapport des forces intramoléculaires et magnésium-ligande, nous distinguerons les vibrations internes et externes. Parmi les premières on attend 39 vibrations pour chaque molécule d'éther et 15 vibrations pour le groupement C_2H_5 lié au magnésium. Elles sont classées suivant le type de mouvement dominant [12] en utilisant l'approxima-

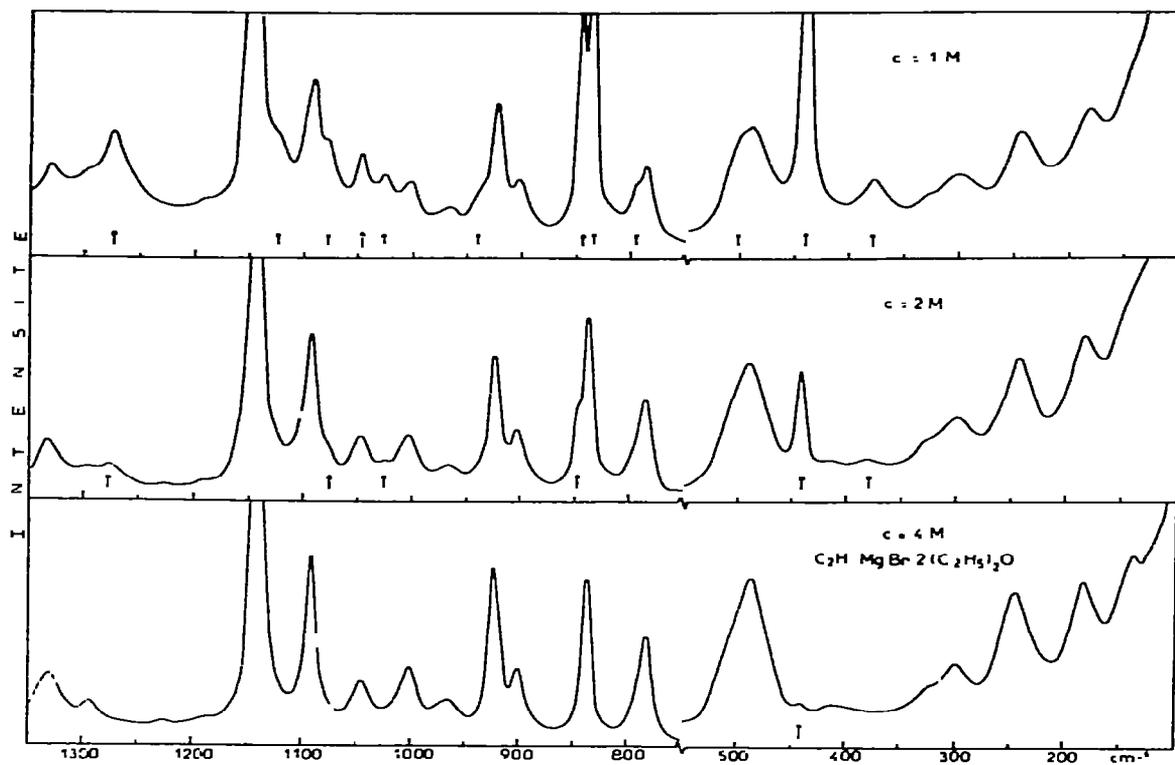


Fig. 4. Spectres Raman du composé $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ en solution dans l'éther diéthylique, aux concentrations de 1 mole/l, 2 moles/l, 4 moles/l (liquide pur) à 300 K. Les flèches designent les raies dues aux molécules de solvant non coordonnées au magnésium. En ordonnée est représentée l'intensité relative des raies.

tion des vibrations de groupe des Tableaux 1 et 2. Les vibrations externes peuvent être divisées approximativement en 9 vibrations métal–ligande, dont 4 vibrations de valence ($\nu(Mg-C)$, $\nu(Mg-Br)$, ν_{asym} et $\nu_{sym}(MgO_2)$) et 5 vibrations de déformation ($\delta(MgO_2)$, $\delta(CMgX)$, $w(MgO_2)$, $r(MgO_2)$ et torsion), et 9 mouvements de rotation R' des groupements Et_2O et Et . Les fréquences externes sont attendues inférieures à 600 cm^{-1} .

2. Interprétation des spectres et corrélations structurales

L'attribution des spectres est basée principalement sur les déplacements de fréquence consécutifs à la substitution isotopique du groupement C_2H_5 lié au magnésium par les groupements CD_3CH_2 , CH_3CD_2 et C_2D_5 , des molécules $(C_2H_5)_2O$ par leurs dérivés deutériés $(C_2D_5)_2O$ et aussi par la substitution chimique du bromure par l'iodure. Nous nous sommes aidés également des considérations d'intensité relative infrarouge et Raman ainsi que des mesures des rapports de dépolarisation des raies Raman des liquides. En effet, on peut admettre que les raies fortement polarisées correspondent habituellement aux vibrations localement les plus symétriques.

TABLEAU 1

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN DES VIBRATIONS DES MOLECULES D'ETHER DES COMPOSES $\text{EtMgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Et = CH_3CH_2 , CD_3CD_2 , CH_3CD_2 , CD_3CD_2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$ a 90 K

Attribution	$\text{EtMgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	2987 F	2989 m	2987 F	2987 m	2249 F	2249 f
$\nu'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2978 F	2977 F	2972 F	2974 F	2244 (ép)	2243 m
	2970 f	2965 TF	2956 (ép)	2966 TF	2230 F	2235 F 2230 TF
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	2946 lf	2943 f	—	2938 m	2177 lf	2179 m
$\nu'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)^a$	2933 m	2932 TF	2931 m	2929 TF	2152 lf 2117 m	2152 TF 2119 f
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)^b$	2904 m	2916 m	2900 m	2915 m	2142 f	2136 F
	2870 f	2867 m	—	2865 m	2068 lf	2067 m
$\delta(\text{CH}_2)$	1484 f	1484 f	1484 (ép)	1481 f	1116 f	1116 m
$\delta(\text{CH}_2)$	1474 m	1475 m	1476 f	1473 m	1110 f	1111 m
$\delta'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1466 F	—	1467 F	—	1061 F	1062 f
	1462 m	—	—	—	1056 m	—
$\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	1448 m	1448 TF	1449 m	1447 TF	1048 m	1050 F
	1444 m	1440 (ép)	1442 (ép)	1441 (ép)	1039 F	1043 TF
$\omega(\text{CH}_2)$	1390 F	1397 f	1389 F	1391 (ép)	—	—
	1386 F	1387 f	1385 (ép)	1387 f	1021 TF	1024 f
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1371 m ^d	1369 f	1371 f	1371 f	1085 F	1086 lf
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1352 f ^d	1353 lf	1352 f	1352 lf	1073 m	1076 f
$l(\text{CH}_2)$	1331 f ^d	1332 F	1332 m	1331 F	978 m	980 F
$l(\text{CH}_2)$	1288 m ^d	1287 f	1289 m	1285 f	966 m	968 m
$\rho(\text{CH}_3)$	1199 m	1200 f	1196 m	1198 f	878 m	879 m
$\rho(\text{CH}_3)$	1153 F	—	1151 F	—	858 f	858 f
$\rho(\text{CH}_3)$	1092 F	1091 F	1090 F	1090 F	912 F	912 TF
$\nu_{\text{asym}}(\text{COC})$	1042 TF	1044 m	1039 F	1040 m	1178 TF	1182 m
$\nu_{\text{sym}}(\text{CC})$	997 F	996 F	994 F	995 F	833 F	836 F
$\nu_{\text{asym}}(\text{CC})$	903 F ^d	905 m	899 F	900 m	752 m	755 m
$\nu_{\text{sym}}(\text{COC})$	838 m	839 F	836 m	838 F	702 F	704 F
$r(\text{CH}_2)$	800 f ^d	802 f	796 m	798 f	616 lf	—
$r(\text{CH}_2)$	780 F ^d	780 F	778 F	777 F	592 m	592 f
$\delta(\text{COC})^c$	508 TF	508 m	508 TF	508 m	429 m	426 m
$\delta(\text{CCO})$	466 m	465 f	464 m	465 lf	410 m	410 f
$\delta(\text{CCO})$	326 (ép)	335 m	328 F	331 m	283 (ép)	288 m

^a La vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{CD}_3)$ est en resonance de Fermi avec une combinaison. ^b Vibration en resonance avec une combinaison. ^c Vibration couplée avec le mode $\nu(\text{MgC})$. ^d Vibrations présentant un effet intermoleculaire.

(a) Molécules $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$

Les bandes infrarouges et Raman dues aux molécules d'éther coordonnées au magnésium sont très peu sensibles à la deutériation partielle ou totale du groupement éthyle lié au magnésium ainsi qu'à la substitution du brome par

TABLEAU 2

FREQUENCES ET INTENSITES DES BANDES INFRAROUGES ET RAMAN CORRESPONDANT AUX LIGANDES DES COMPOSES $\text{EtMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ A 90 K

Attribution	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)^a$	— 2915 f	—	2931 m 2915 m	2930 f 2913 m	— 2918 f	—
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)^a$	2887 f 2869 m	2889 lf —	2888 m 2869 F	2887 f 2867 m	2887 f 2868 m	2885 lf —
$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$	—	2856 f	—	2858 m	—	—
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)^b$	— 2777 m	2844 F 2777 f	— 2778 m	2845 F 2779 m	— 2768 m	2845 m 2778 f
$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	2836 F	2836 m	2837 F	2836 F	2835 F	2835 m
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	—	1466 (ep)	1467 f	1468 m	—	—
$\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	1453 F	1456 (ep)	1453 m	1454 m	—	—
$\delta(\text{CH}_2)^c$	1427 f —	1422 lf —	1426 lf 1402 lf	1428 f 1402 f	1418 lf —	1426 lf —
$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	1363 f	1367 f	1366 f	1367 f	1365 (ép)	1364 (ép)
$t(\text{CH}_2)$	1226 f	1229 lf	1226 f	1231 lf	1226 f	1228 f
$\nu(\text{CC})$	—	1146 F	1145 f	1147 TF	—	1148 F
$\rho_{\parallel}(\text{CH}_3)$	964 f	966 m	—	—	969 f	967 m
$\omega(\text{CH}_2)$	921 F	919 F	922 F	917 F	918 m	920 F
$\rho_{\perp}(\text{CH}_3)$	892 f	891 f	892 f	893 f	892 (ép)	890 f
$r(\text{CH}_2)$	521 TF	519 f	520 F	519 m	508 TF	518 f
$\nu(\text{MgC})^d$	485 F	485 F	500 TF	504 F	481 F	481 m
$\nu_{\text{asym}}(\text{MgO}_2)$	317 F	314 lf	306 F	305 f	314 TF	311 lf
$\nu_{\text{sym}}(\text{MgO}_2)$	301 F	299 lf	293 F	—	295 F	293 lf
$\nu(\text{MgX})$	253 f	248 F	247 f	249 F	233 f	224 F
$\delta(\text{MgCC})^e$	—	183 m	—	179 m	—	179 (ép)
$\delta(\text{MgO}_2)^e$	—	141 f	—	—	—	145 (ép)

^a Les éclatements de bandes peuvent provenir de résonances de Fermi, mais aussi de couplages intermoléculaires. ^d Vibration couplée avec le mode $\delta(\text{COC})$. ^e Fréquences relatives aux liquides à 300 K.

l'iode: elles sont identiques en fréquence et intensité relative pour les quatre espèces isotopiques $\text{EtMgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CD}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CD}_2, \text{C}_2\text{D}_5$) exception faite de la bande $\delta(\text{COC})$ à 508 cm^{-1} qui varie légèrement d'une espèce à l'autre [12]. Par contre, toutes les bandes de l'éther se déplacent plus ou moins après le remplacement des molécules $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ par $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$.

L'attribution proposée dans le Tableau 1 porte sur 30 bandes fondamentales observées sur les spectres. Les quatre vibrations de valence du squelette et trois déformations sur cinq attendues ont été identifiées. Treize bandes des groupements méthyles et dix bandes des groupements méthylènes ont été attribuées. Un couplage intramoléculaire existe pour les vibrations $\delta(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\omega(\text{CH}_2)$, $t(\text{CH}_2)$ et $r(\text{CH}_2)$. Des couplages intermoléculaires sont également mis en évidence sur le spectre infrarouge (Fig. 1), notamment pour les vibrations

VIBRATIONS FONDAMENTALES DU GROUPEMENT ETHYLE ET AUX VIBRATIONS MAGNESIUM—

CD ₃ CH ₂ MgBr·2Et ₂ O		CH ₃ CD ₂ MgBr·2Et ₂ O		C ₂ D ₅ MgBr·2Et ₂ O		CH ₃ CH ₂ CH ₃ [17]
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2185 f	2185 f	—	—	2182 m	2182 f	
2173 F	2173 F	2916 tf	—	2164 F	2164 m	2968
2156 f	2156 f	2882 f	2882 tf	—	—	
2143 m	2141 m	2865 m	2866 f	2142 f	—	
—	—	2116 m	2119 F	2132 m	2136 F	2930
2840 F	2845 F	2101 f	2101 m	2086 f	2089 m	
2780 m	2781 m	2059 m	2061 F	2058 m	2058 f	2883
2045 F	2044 TF	2836 F	2835 m	2044 F	2045 F	2883
1064 m	1064 m	1463 (ép)	1462 m	1062 f	1064 m	1467
1054 m	1054 F	1456 f	—	1048 (ép)	1052 m	
—	1424 tf	—	—	—	—	
1411 f	1408 f	—	—	—	—	1467
1081 m	1081 TF	1363 f	—	1080 tf	—	1382
1167 f	1171 f	726 tf	728 f	645 f	646 f	1292
1089 (ép)	1091 TF	1047 TF	1046 F	953 f	955 TF	895
761 F	761 m	943 m	942 m	862 m	866 m	1134
898 m	899 F	755 F	754 TF	677 F	677 TF	1338
740 m	740 m	933 f	932 f	—	—	1134
503 TF	501 m	419 F	415 f	407 F	406 f	748
480 F	479 F	469 F	471 m	466 TF	468 m	
315 F	311 tf	317 F	312 tf	313 F	312 tf	
299 F	299 tf	295 m	290 tf	289 m	292 tf	
247 f	244 F	245 tf	241 F	239 tf	239 F	
—	173 m	—	182 m	—	173 f	
—	139 m	—	146 f	—	142 f	

culaires. ^b Vibration en résonance avec l'harmonique 2δ(CH₂). ^c Vibration en résonance avec une combi-

$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$, $r(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{asym}}(\text{C}-\text{C})$, $t(\text{CH}_2)$ [12], sans qu'on puisse préciser s'il s'agit des interactions entre les molécules d'un même motif ou de motifs voisins. Dans quelques cas concernant les vibrations $\delta'_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$ et $w(\text{CH}_2)$ la distinction entre un couplage intra- et intermoléculaire semble difficile étant donné le faible éclatement de fréquence entre les composantes des doublets correspondants.

L'analyse des spectres du composé C₂H₅MgBr·2(C₂D₅)₂O, d'autre part, a permis d'identifier [12] pratiquement toutes les bandes infrarouges et Raman dues aux vibrations analogues des molécules (C₂D₅)₂O coordonnées (Tableau 1).

L'ensemble de ces données spectrales présente un excellent moyen d'identification des molécules d'éther diéthylique dans la conformation *gauche-gauche* qui n'est pas connue pour les molécules d'éther pur. C'est ainsi que nous pouvons

affirmer que la même conformation *GG* existe pour les molécules Et_2O dans le composé $\text{EtMgI} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ à l'état cristallisé (Tableau 1). De même, la similitude des bandes infrarouges et Raman dues à l'éther dans le composé $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (phase I à 300 K) avec celles du Tableau 1 nous a permis de mettre en évidence que la conformation *GG* est prépondérante dans cette phase tandis que la phase II à basse température doit contenir d'autres isomères de rotation, *trans-gauche* (*TG*) ou *trans-trans* (*TT*) [12, 16].

Nous avons déjà signalé dans le cas du complexe $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ que la modification du spectre de vibration de l'éther diéthylique par suite de la complexation provient à la fois du changement de conformation de la molécule et de l'effet de coordination sur ce ligande [16]. Ce dernier effet, qui implique un transfert de charge de l'oxygène vers le métal, se traduit principalement par l'élévation des fréquences $\nu(\text{CH}_2)$, $\iota(\text{CH}_2)$ et de déformation du squelette et par l'abaissement des fréquences d'élongation du squelette. Cette tendance est observée aussi dans les composés $\text{EtMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ bien que les déplacements de fréquence ne puissent être chiffrés, étant donné que l'isomère *GG* de l'éther libre n'est pas connu. De toute façon, l'effet de coordination est très peu modifié par rapport au complexe $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Il est de plus peu sensible à la nature de l'halogène; seules certaines fréquences du composé $\text{EtMgI} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ sont de quelques cm^{-1} inférieures à celles de $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (Tableau 1).

(b) Groupements CH_3CH_2 , CD_3CH_2 , CH_3CD_2 et CD_3CD_2 liés au magnésium

Les bandes du groupement CH_3CH_2 se révèlent très peu sensibles à la deutériation des molécules d'éther et à la nature de l'halogène dans les composés $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Nous discuterons successivement les vibrations de valence et de déformation des groupements CH_3 et CH_2 .

Vibrations de valence. Les spectres de 3000 à 2700 cm^{-1} du composé $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$ permettent d'observer seules les bandes dues aux vibrations du groupement C_2H_5 . Celles vers 2915 , 2888 , 2869 et 2836 cm^{-1} proviennent du groupe CH_3 , car elles sont également observées pour le composé $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ et disparaissent des spectres du magnésien $\text{CD}_3\text{CH}_2 \cdot \text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (Fig. 1 et 2). La bande à 2836 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ à cause de son intensité en Raman. Les autres appartiennent aux modes ν'_{sym} et $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$ (Tableau 2); le doublet $2888\text{-}2869 \text{ cm}^{-1}$ s'explique sans doute par une résonance de Fermi.

Les bandes vers 2845 et 2778 cm^{-1} sont dues au groupe CH_2 car elles subsistent sur les spectres de l'espèce $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ et sont absentes de ceux du composé $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (Fig. 1 et 2). Nous les attribuons à la vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ en résonance de Fermi avec l'harmonique $2\delta(\text{CH}_2)$, par analogie avec les spectres du magnésien symétrique $(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ [12]. La vibration $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ donne naissance à une bande Raman à 2858 cm^{-1} (Tableau 2).

Les bandes dues aux vibrations de valence des groupements CD_3 et CD_2 sont également attribuées (Tableau 2), bien que les spectres dans le domaine $2300\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ soient plus compliqués à cause des résonances de Fermi plus nombreuses. Signalons aussi que la région $\nu(\text{CD})$ du composé $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ n'est pas une simple superposition de celles des espèces contenant les groupements CD_3CH_2 et CH_3CD_2 (Fig. 1 et 2). Ceci provient principalement

de la modification des résonances de Fermi résultant de la variation de fréquence des combinaisons entre 2200 et 2000 cm^{-1} . En effet, les fréquences fondamentales inférieures à 1500 cm^{-1} susceptibles d'engendrer ces combinaisons sont différentes pour chacune des espèces isotopiques CH_3CD_2 , CD_3CH_2 et CD_3CD_2 .

Vibrations de déformation. Trois déformations $\delta(\text{CH}_3)$ et une déformation $\delta(\text{CH}_2)$ sont attendues entre 1500 et 1300 cm^{-1} . Sur le spectre du dérivé $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$, nous avons observé cinq bandes; celles à 1467, 1454 et 1367 cm^{-1} apparaissent également pour le composé contenant le groupe CH_3CD_2 et sont donc attribuées aux vibrations δ'_{sym} , δ_{asym} et $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ respectivement. Les deux autres bandes à 1428 et 1402 cm^{-1} sont dues au groupe CH_2 et interprétées en termes d'une résonance entre la vibration $\delta(\text{CH}_2)$ et une combinaison: leur intensité relative est renversée dans le spectre du magnésien $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$.

La comparaison des quatre espèces isotopiques permet de situer les balancements $\rho(\text{CH}_3)$ à 965 et 892 cm^{-1} dans $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Leurs fréquences varient de 20 à 40 cm^{-1} lorsqu'on substitue CH_3CH_2 par CH_3CD_2 , contrairement à ce qui est constaté pour les déformations $\delta(\text{CH}_3)$ et $\delta(\text{CH}_2)$. Il en est de même pour la vibration $\omega(\text{CH}_2)$ dont la fréquence diminue de 920 à 898 cm^{-1} , après la substitution isotopique analogue. Un comportement semblable est observé pour les modes $\rho(\text{CD}_3)$ et $\omega(\text{CD}_2)$. Ceci met en évidence les couplages existant entre différents modes de balancement. Signalons également que la raie Raman $\omega(\text{CH}_2)$ est très forte, ce qui est dû sans doute au couplage vibrationnel avec l'élongation de la liaison C—C dont la raie est attendue très intense en diffusion. La fréquence de cette dernière décroît de 1146 cm^{-1} à 1091, 1046 et 955 cm^{-1} respectivement pour les groupements CD_3CH_2 , CH_3CD_2 et CD_3CD_2 .

La vibration de torsion peut être située vers 1227 cm^{-1} d'après la comparaison avec les spectres des magnésiens symétriques $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ [12]. Elle se couple facilement avec d'autres modes de déformation, comme l'indiquent les rapports des fréquences isotopiques $t(\text{CH}_2)/t(\text{CD}_2)$ supérieurs à $2^{1/2}$. Enfin, la vibration $\tau(\text{CH}_2)$ est identifiée à 521 cm^{-1} grâce à son rapport isotopique de 1.27, le plus élevé des fréquences inférieures à 600 cm^{-1} .

En conclusion, les quinze vibrations fondamentales du groupement C_2H_5 supposé isolé ont été identifiées et attribuées en termes de fréquences de groupe. Cependant, le groupe éthyle n'est pas isolé mais lié à l'atome de magnésium; nous devons donc ajouter trois degrés de liberté vibrationnels: $\nu(\text{Mg—C})$, $\delta(\text{Mg—C—C})$ et une torsion. La première vibration découle d'une translation et les deux autres de rotations. Au lieu de la torsion unique nous en attendons deux: une rotation du groupement méthylène $t(\text{CH}_2)$, déjà attribuée, et une torsion du groupement méthyle qui n'a pas été observée au-dessus de 100 cm^{-1} .

Corrélations. Nous pouvons constater que les fréquences intramoléculaires du groupement C_2H_5 lié au magnésium (Tableau 2) sont assez différentes de celles des hydrocarbures, du propane par exemple [17]. Presque toutes les fréquences $\nu(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH})$ sont inférieures aux fréquences correspondantes du propane, tandis que la fréquence $\nu(\text{C—C})$ est supérieure à la fréquence moyenne de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Tableau 2). Ces variations sont imputables sans aucun doute à la faible électronégativité du magnésium qui rend le groupement éthyle

assez ionique; il s'ensuit une forte densité de charge autour de l'atome de carbone lié au métal se répartissant partiellement au sein des groupements éthyliques.

Dans le cas particulier des vibrations de valence $\nu(\text{CH})$, l'abaissement important de fréquence peut être corrélé à un affaiblissement des liaisons C—H provenant sans doute de la polarité négative de l'hydrogène. Le fait que les atomes d'hydrogène soient chargés négativement est confirmé par les spectres de RMN [12, 18].

D'autre part, la comparaison des fréquences $\nu(\text{CH}_2)$ à celles des composés organométalliques voisins montre que les fréquences des organomagnésiens sont intermédiaires entre celles des dérivés du lithium [19] et de l'aluminium [20, 21], et conduit au classement $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Li}$, ce qui n'est pas inattendu.

Soulignons également que les fréquences des balancements $\omega(\text{CH}_2)$ et $r(\text{CH}_2)$ sont de 400 et 200 cm^{-1} inférieures aux positions habituelles dans les hydrocarbures ou leurs dérivés oxygénés et azotés. Elles peuvent être comparées à celles d'autres composés organométalliques [19-22], ce qui nous permet d'établir la séquence $\text{Al} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Li}$ identique à celle déduite des vibrations $\rho(\text{CH}_3)$ des groupements CH_3 —métal [12].

(c) Vibrations magnésium—ligande

Les fréquences des vibrations magnésium—ligande sont attendues inférieures à 600 cm^{-1} . Leur identification n'est pas facile étant donné que d'autres vibrations peuvent donner naissance à des bandes d'absorption et de diffusion dans la même région. D'une part, il s'agit de quelques vibrations intramoléculaires des ligandes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et C_2H_5 , et d'autre part des vibrations externes qui découlent des rotations des mêmes ligandes. Cependant, l'emploi des dérivés isotopiques et de l'iodure nous permet de distinguer ces différents types de vibrations.

C'est ainsi que nous pouvons identifier trois déformations du squelette de l'éther sur cinq attendues, grâce à la substitution des molécules $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ par $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$: les rapports des fréquences isotopiques varient de 1.14 à 1.18 comme dans le complexe $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [23]. De même, le rapport isotopique élevé de 1.28 de la fréquence à 521 cm^{-1} après la deutériation totale du groupement éthyle trahit son appartenance à la vibration intramoléculaire $r(\text{CH}_2)$.

Par contre, les rapports isotopiques $\nu/\nu' = (\mu'/\mu)^{1/2}$, où μ' et μ respectivement représentent les masses réduites des systèmes magnésium—ligande deutérié et magnésium—ligande. Ces considérations et les résultats obtenus (Tableau 2) nous permettent d'attribuer la bande à 485 cm^{-1} intense en infrarouge et Raman à la vibration $\nu(\text{Mg—C})$, et les deux bandes à 317 et 301 cm^{-1} , fortes en absorption, mais faibles en diffusion, aux vibrations $\nu_{\text{asym}}(\text{MgO}_2)$ et $\nu_{\text{sym}}(\text{MgO}_2)$. La forte bande Raman à 248 cm^{-1} dont l'équivalent infrarouge est faible correspond au mode $\nu(\text{Mg—Br})$, sa fréquence étant la plus sensible à la substitution du brome par l'iode (Tableau 2). Finalement, les bandes à 183 et 141 cm^{-1} observées sur le spectre Raman du liquide (Fig. 4) sont interprétées grâce aux déplacements isotopiques et à la comparaison avec les composés $\text{MeMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [12] comme dues aux vibrations $\delta(\text{Mg—C—C})$ et $\delta(\text{MgO}_2)$.

La comparaison des bandes dues aux vibrations métal—ligande des organomagnésiens $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ nous permet de conclure que

l'arrangement tétraédrique des ligandes autour du magnésium doit être très semblable pour les deux composés.

Constantes de force des liaisons Mg—C, Mg—O et Mg—Br. Malgré le caractère approché des vibrations magnésium—ligande nous pensons que les fréquences correspondantes traduisent convenablement les forces des interactions mises en jeu. Les constantes de force des liaisons magnésium—ligande peuvent être estimées grossièrement à partir du modèle diatomique.

Mg—C. La constante de force de la liaison Mg—C du composé $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ est environ 1.4 mdyne/Å. Elle est donc nettement supérieure à celle des polymères [12] Et_2Mg de valeur $K(\text{Mg—C}) = 0.9$ mdyne/Å. Cette diminution est en bonne corrélation avec les distances Mg—C correspondantes qui augmentent de 2.15 Å à 2.26 Å [3, 24].

La constante de force de la liaison Mg—C semble intermédiaire entre celle des liaisons Al—C [25] et Li—C [26]. Ceci est en bon accord avec les électro-négativités des atomes Li, Mg et Al, et bien corrélé avec les fréquences intramoléculaires du groupe éthyle.

Mg—O. La fréquence moyenne $\nu(\text{Mg—O})$ est de 309 cm^{-1} ; cette valeur varie peu en fonction des autres ligandes portés par le magnésium [12]. La constante de force de la liaison Mg—O est estimée à une valeur voisine de 0.6 mdyne/Å. La valeur est faible comparée à $K(\text{Mg—O}) = 2.34$ mdyne/Å pour MgO à l'état gazeux [27] et souligne le caractère peu covalent de cette liaison de coordination. Elle est compatible avec l'allongement de la liaison Mg—O de 1.749 Å pour la molécule MgO [27] à 2.04 Å pour le composé $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [3].

Mg—Br. La constante de force de la liaison Mg—Br est de 0.85 mdyne/Å, donc considérablement plus faible que la valeur $K(\text{Mg—Br}) = 1.48$ mdyne/Å obtenue pour la molécule MgBr_2 à l'état gazeux [28]. D'autre part, la liaison Mg—Br du composé mixte $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ semble être plus forte que celle du complexe $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [16] comme l'indiquent les constantes de force, respectivement 0.85 et 0.5 mdyne/Å. Une bonne corrélation existe entre ces valeurs de $K(\text{Mg—Br})$ et les distances Mg—Br qui sont de 2.34, 2.48 et 3.06 Å respectivement pour MgBr_2 [29], $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [3] et $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [30].

B. Composés $\text{EtMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ à l'état liquide pur et en solution dans l'éther

Liquides

Les spectres Raman des magnésiens mixtes $\text{EtMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ et de leurs dérivés deutériés ont été étudiés à l'état liquide pur à 300 K [12]. Seuls ceux des composés $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sont reproduits sur les Fig. 3 et 4. Ils se révèlent assez semblables aux spectres des produits cristallisés à 90 K; le spectre du solide est généralement plus riche en bandes qui sont mieux résolues, notamment dans les domaines de 3000 et 500 cm^{-1} , et l'intensité relative de quelques bandes varie lorsqu'on passe du liquide au cristal. Nous pensons que ces différences proviennent surtout de l'abaissement de température et de l'effet de corrélation dans le cristal. De toute façon, elles sont beaucoup trop faibles pour justifier l'hypothèse d'un changement de structure notable. En particulier, la fréquence $\nu(\text{Mg—X})$ n'est que peu déplacée pour l'état liquide. Elle apparaît à 244 cm^{-1} dans le bromure (248 cm^{-1} pour le cristal) et à 227 cm^{-1} dans l'iodure (224 cm^{-1} pour le cristal). Il semble donc

probable que les magnésiens $\text{EtMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ liquides soient constitués comme les composés cristallisés de monomères présentant un arrangement tétraédrique des quatre ligandes Et, X, $2\text{Et}_2\text{O}$ autour du magnésium. La conformation des molécules d'éther coordonnées reste *GG*. Le passage de l'état cristallisé à l'état liquide n'entraîne en effet que des variations de fréquence négligeables des bandes dues à l'éther [12], comparées à celles consécutives à un changement de conformation de cette molécule [12, 16]. Remarquons que ces liquides purs peuvent être considérés comme des solutions de "EtMgX" dans l'éther éthylique de concentration approximative 4*M*.

Solutions

Le spectre Raman du composé $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ à l'état liquide pur est comparé à ceux des solutions dans l'éther diéthylique dans la Fig. 4. Les spectres des solutions $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}/\text{Et}_2\text{O}$ s'interprètent facilement comme une superposition des bandes dues au composé dissolvaté $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ et des bandes de l'éther pur. Un changement de concentration n'entraîne aucune modification spectrale du composé dissous. En particulier, la raie vers 240 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu(\text{Mg}-\text{Br})$ n'est pas déplacée et son intensité par rapport aux autres bandes du diéthérate demeure constante. En outre, aucune raie supplémentaire pouvant provenir d'une espèce associée ou de l'un des composants Et_2Mg ou MgBr_2 n'est observée. La proportion relative de ces derniers composés, s'ils existent en solution, doit donc être faible et certainement inférieure à 3%.

Ceci confirme le fait reconnu actuellement que pour les solutions dans l'éther éthylique, l'équilibre de Schlenk est fortement déplacé vers la forme mixte [31, 32]. Par ailleurs, nous montrons pour la première fois que le bromure d'éthylmagnésium est monomère dans l'éther éthylique même aux fortes concentrations, et possède deux molécules d'éther de solvation. Ce résultat est en désaccord avec l'interprétation avancée par Walker et Ashby à partir des mesures d'association [33]: ces auteurs ont déduit que " $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ " était monomère aux faibles concentrations mais se polymérisait aux concentrations plus élevées correspondant à notre domaine de concentration.

Conclusions

L'ensemble des données infrarouges et Raman (30 vibrations fondamentales identifiées) concernant les molécules d'éther coordonnées dans le complexe $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ cristallisé présente un excellent moyen d'identification de la forme *GG* qui n'est pas connue pour les molécules d'éther pur.

L'effet de coordination du magnésium sur l'éther se traduit principalement par l'élévation des fréquences $\nu(\text{CH}_2)$, $t(\text{CH}_2)$ et de déformation du squelette, et par l'abaissement des fréquences d'élongation du squelette. Ceci implique un transfert de charge, d'ailleurs faible, de l'oxygène vers le métal.

Le groupement C_2H_5 lié au magnésium est relativement anionique comme le témoignent ses fréquences fondamentales assez différentes de celles du propane. L'abaissement notable des fréquences $\nu(\text{CH}_2)$ est imputable à la polarité négative de l'hydrogène. Les fréquences $\nu(\text{CH}_2)$, $w(\text{CH}_2)$ et $r(\text{CH}_2)$ sont les plus sensibles à la structure électronique du ligande et se situent pour les organomagnésiens entre celles des dérivés du lithium et de l'aluminium.

Les constantes de force des liaisons Mg—C, Mg—O et Mg—Br respectivement dans le composé $C_2H_5MgBr \cdot 2Et_2O$ sont estimées à environ 1.4, 0.6 et 0.85 mdyne/Å. La constante $K(Mg—C)$ semble intermédiaire entre celles des liaisons Al—C et Li—C. La faible valeur de $K(Mg—O)$ indique le caractère peu covalent de cette liaison de coordination. Une bonne corrélation existe entre les constantes de force $K(Mg—Br)$ et les distances Mg—Br pour les composés $MgBr_2$, $EtMgBr \cdot 2Et_2O$ et $MgBr_2 \cdot 2Et_2O$.

Les spectres Raman du composé $EtMgBr \cdot 2Et_2O$ à l'état liquide pur et en solution dans l'éther sont semblables à ceux du solide. Ceci montre que l'équilibre de Schlenk doit être fortement déplacé vers la forme mixte " $EtMgBr$ ", que le bromure d'éthylmagnésium est monomère et ne se polymérise pas même aux fortes concentrations, qu'il est disolvaté, qu'il persiste un arrangement tétraédrique des quatre ligandes autour du magnésium et que la conformation des molécules d'éther coordonnées reste *gauche—gauche*.

Partie expérimentale

Tous les composés étudiés, extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'humidité de l'air, ont été préparés et manipulés sous atmosphère inerte (azote ou argon U), à la rampe à gaz ou en boîte à gants. L'éther éthylique Prolabo RP a été distillé sur sodium sous atmosphère d'azote juste avant utilisation et introduit directement dans le ballon réactionnel. Les halogénures d'éthyle ont été distillés de même sous atmosphère inerte, l'éther $(C_2D_5)_2O$ Merk Sharp and Dhome à la rampe à vide. La synthèse et l'enregistrement des spectres de vibration ont été recommencés plusieurs fois pour chaque composé, afin de prouver la reproductibilité des résultats.

1. Préparation des composés

Les solutions organomagnésiennes ont été obtenues selon la méthode classique [34] par addition en présence d'éther éthylique des halogénures d'éthyle C_2H_5Br et C_2H_5I (Prolabo), C_2D_5Br (Merk), CD_3CH_2Br et CH_3CD_2Br synthétisés au laboratoire, sur du magnésium Serlabo chimiquement pur. L'addition a été effectuée indifféremment au goutte à goutte ou en une seule fois. Après décantation et filtration, les solutions finales, de concentration 0.2-0.5 M, sont incolores et parfaitement limpides. Une concentration progressive nous a permis de préparer huit solutions de concentrations différentes comprises entre 0.5 M et 4 M.

La cristallisation des composés est obtenue par refroidissement à $-50^\circ C$ environ et évaporation sous vide de l'éther. Après évaporation totale, les fins cristaux blancs qui se sont formés sont réchauffés sous atmosphère inerte. Leur fusion est observée vers $10^\circ C$ pour les bromures d'éthylmagnésium et vers $20^\circ C$ pour l'iodure. Les liquides obtenus sont visqueux, incolores et limpides. Aucune recristallisation dans l'éther n'a été effectuée.

L'existence des magnésiens $EtMgBr \cdot 2Et_2O$ et $EtMgI \cdot 2Et_2O$ avait déjà été rapportée antérieurement [3, 35]. La composition du premier a été confirmée par l'intensité intégrée des signaux du spectre RMN du liquide pur, qui indique un nombre de 2.25 molécules d'éther par groupement éthyle [12]. La présence de traces d'éther pur en excès a été vérifiée par le spectre Raman.

Par pesée d'un volume connu de liquide, nous avons évalué à 1.09 la densité du magnésien $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Le volume d'une mole est donc d'environ 235 ml, et le solvate peut être considéré comme une solution de EtMgBr dans l'éther de concentration approximative 4 M.

2. Spectres Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Coderg PH-1 équipé d'une source laser à Argon ionisé Coherent Radiation Laboratories Model 52A utilisant la raie excitatrice de longueur d'onde 4880 Å et de puissance 1 W. La précision sur les fréquences est estimée à $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Les composés étaient contenus dans de petits tubes de verre scellés sous vide. Les spectres à basse température ont été obtenus à l'aide d'un cryostat Cryocirc Coderg refroidi par un courant d'azote liquide.

3. Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges de 4000 à 200 cm^{-1} ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin—Elmer 225. L'incertitude sur les fréquences est de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres à 90 K ont été obtenus par refroidissement des films liquides entre deux faces d'iodure de césium dans une cellule à froid de modèle classique.

Bibliographie

- 1 G. Stucky et R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 4825.
- 2 J. Toney et G.D. Stucky, *Chem. Commun.*, (1967) 1168.
- 3 L.J. Guggenberger et R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 5375.
- 4 M. Vallino, *J. Organometal. Chem.*, **20** (1969) 1.
- 5 F.A. Schröder, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 2035.
- 6 J. Toney et G.D. Stucky, *J. Organometal. Chem.*, **28** (1971) 5.
- 7 B.J. Wakefield, *Organometal. Chem. Rev.*, **1** (1966) 131.
- 8 E.C. Ashby, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 2133.
- 9 J. Ducom, *Bull. Soc. Chim. France*, (1971) 3518 et 3523.
- 10 P. Voorbergen, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) 225.
- 11 P. Vink, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) 57.
- 12 J. Kress, Thèse, Paris 1974, enregistrée au C.N.R.S. sous le no. A.O. 9349.
- 13 S. Hayes, Thèse, Paris, 1963, enregistrée au C.N.R.S. sous le no. A.O. 4123.
- 14 J. Julien et A. Pailhous, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 2236.
- 15 R.M. Sabnger et H.S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 1782.
- 16 J. Kress et A. Novak, *J. Mol. Structure*, **23** (1974) 215.
- 17 J.N. Gayles et W.T. King, *Spectrochim. Acta*, **21** (1965) 543.
- 18 G. Fraenkel, D.G. Adams et J. Williams, *Tetrahedron Letters*, **12** (1963) 767.
- 19 A.N. Rodionov, T.V. Talalaeva, D.N. Shugorin, G.N. Rodionova et K.A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **4** (1965) 604.
- 20 O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35** (1962) 619.
- 21 R. Tarao et S. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40** (1967) 650.
- 22 A.N. Rodionov, I.E. Paleeva, D.N. Shugorin, N.I. Sheverdina et K.A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **5** (1967) 1031.
- 23 J. Guillermet et A. Novak, *J. Chim. Phys.*, **67** (1970) 962.
- 24 E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 101.
- 25 T. Onshu et T. Shumanouchi, *Spectrochim. Acta*, **20** (1964) 325.
- 26 L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 4834.
- 27 G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New-York, 1950.
- 28 S.P. Randall, F.T. Greene et J.L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 758.
- 29 P.A. Akisin et V.P. Spiridonov, *Krystallografiya* **2** (1957) 475.
- 30 H. Schibilla et M.T. Lebihan, *Acta Cryst.*, **23** (1967) 332.
- 31 G.E. Parris et E.C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1206.
- 32 M.B. Smith et W.E. Becker, *Tetrahedron*, **22** (1966) 3027.
- 33 F.W. Walker et E.C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3845.
- 34 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, New-York, Prentice Hall, 1954.
- 35 W. Schlenk, Thèse, Charlottenburg, 1929.