

BASICITÉ DES SOLVANTS DES ORGANOMAGNÉSIENS

J. DUCOM (avec la collaboration technique de A. BRODZKY)

*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de réactions sélectives associé au CNRS,
24 rue Lhomond, 75231 Paris-Cédex 05 (France)*

(Reçu le 12 janvier 1973)

SUMMARY

A solvent molecule bound to a Grignard reagent usually presents an NMR spectrum which is different from that observed with the free solvent. These observations allowed a number of solvents to be classified according to their basicity opposite diethylmagnesium. The results were: tetrahydrothiophene < $i\text{-Pr}_2\text{O}$, tris(dimethylamino)phosphine < Et_3N < Bu_2O < Et_2O < N -methylpyrrolidine < dioxane < dimethoxyethane < 2-methyltetrahydrofuran < tetrahydropyran, THF < diglyme < TMED < HMPT.

RÉSUMÉ

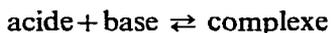
Un solvant lié à un organomagnésien présente, en général, un spectre de RMN différent de celui observé pour le même solvant libre. À partir de cette constatation, il a été possible de développer une méthode de compétition permettant de classer un grand nombre de solvants en fonction de leur basicité vis à vis du diéthylmagnésium. Les résultats ont été les suivants: tétrahydrothiophène < $i\text{-Pr}_1\text{O}$, tris(diméthylamino)-phosphine < Et_3N < Bu_2O < Et_2O < N -méthyl pyrrolidine < dioxanne < diméthoxyéthane < Me-2 THF < tétrahydropyranne, THF < diglyme < TMED < HMPT.

INTRODUCTION

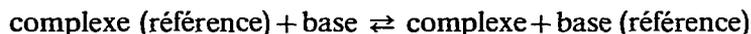
Depuis quelques années, la chimie des organomagnésiens a pris une nouvelle extension grâce à l'élargissement de la gamme de solvants utilisés. Le tétrahydrofurane (THF) et l'héxaméthylphosphotriamide (HMPT), introduits tous deux par Norman^{1,2}, ont conduit aux résultats les plus remarquables. Mais bien d'autres composés ont été envisagés: amines tertiaires^{3,4}, tétraméthyléthylènediamine, (TMED), glymes, etc.

Ces solvants sont des bases au sens de Lewis et réagissent sur les organomagnésiens qui ont un caractère acide. Pour comprendre le rôle des solvants dans les réactions de Grignard, il est donc essentiel de pouvoir les classer selon leur basicité vis à vis du magnésium.

En principe, la basicité d'un composé est définie par la constante de l'équilibre:



Il est souvent plus commode de prendre un système de référence ce qui revient à étudier les équilibres :



On établit ainsi un échelle de basicité au sens thermodynamique du terme.

En pratique on constate que ces échelles dépendent de la nature de l'acide utilisé. Dans notre cas l'acide sera la molécule monomère de diéthylmagnésium, et l'on peut s'attendre à obtenir des résultats différents de ceux obtenus à partir du proton. Il est bien entendu nécessaire de vérifier que l'échelle ne dépend pas du système de référence choisi (relation de transitivité).

L'étude de la basicité des solvants vis à vis des réactifs de Grignard a été entreprise de plusieurs façons. Tout d'abord la réactivité chimique des magnésiens peut apporter certaines indications: il est maintenant admis⁵ que de nombreuses réactions réalisées au moyen d'un organomagnésien commencent par le remplacement d'une molécule de solvant par une molécule de réactif, une cétone par exemple. Lorsqu'on emploie un solvant plus basique, le remplacement devient plus difficile. On a pu ainsi observer une modification de la vitesse de réaction lors de l'action d'un magnésien sur l'1-hexyne⁶, avec l'échelle: $i\text{-Pr}_2\text{O} < \text{Bu}_2\text{O} < \text{THF} < \text{Me-2 THF}$, ou lors de l'hydrolyse d'un magnésien crotylique⁷: benzène < dioxanne < $\text{Et}_2\text{O} < 2\text{-picoline}$, monoglyme, pyridine < THF < HMPT < DMSO.

On observe également des orientations différentes entre réactions chimiques compétitives, par exemple dans l'action d'un magnésien sur le chlorure de cinnamylidène¹²: $i\text{-Pr}_2\text{O}$, Bu_2O , $\text{Et}_2\text{O} < \text{dioxanne}$, méthylal < THP, DME < diglyme, tétraglyme, THF, ou dans l'action d'un magnésien sur une cétone, quand on remplace l'éther par l'HMPT⁹. Malheureusement, par cette méthode on ne peut jamais être sûr que le solvant n'intervienne que par sa basicité vis à vis du magnésium. Des facteurs cinétiques risquent également de masquer le phénomène purement thermodynamique.

D'autres auteurs ont cherché l'influence du solvant sur un paramètre physico-chimique du magnésien. Gross a étudié la vibration IR de la liaison C=C d'un dérivé allylique¹⁰: Et_2O , $\text{Bu}_2\text{O} < \text{dioxanne}$, THF < HMPT.

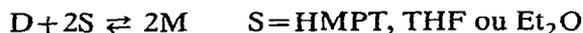
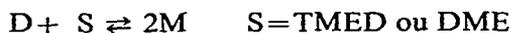
Hayes a utilisé la thermogravimétrie¹¹:



Toutefois il est difficile d'établir une relation simple entre l'effet physique étudié et la basicité telle que nous l'avons définie.

La seule méthode incontestable est celle utilisée par Vink, qui a pris comme base de référence un éther optiquement actif. Il a ainsi pu obtenir l'échelle¹²: $\text{PhOMe} < i\text{-Pr}_2\text{O} < s\text{-BuOEt} < \text{ethoxy-1 méthyl-2 butane} < \text{Bu}_2\text{O} < \text{Et}_2\text{O} < \text{BuOMe} < \text{Et}_3\text{N} < \text{Me-2 THF} < \text{THF}$, mais il n'a pas vérifié la transitivité.

Nous avons pour notre part développé une autre méthode, mais avant de la décrire, il est nécessaire de rappeler certains résultats concernant la solvation du diéthylmagnésium. Nous avons proposé les équilibres suivants^{13,14}



D représente un dimère disolvaté, M un monomère également disolvaté. Pour l'HMPT

ou la TMED la réaction de formation du monomère est totale. Au contraire pour les autres solvants on obtient un équilibre.

Cette remarque est importante car nous avons vu que l'échelle de basicité dépend de la nature de l'acide considéré et la comparaison que nous voulons établir est faite à partir du diéthylmagnésium monomère. Il faudra donc dans certains cas tenir compte de la présence de dimère.

Au cours de l'étude précédente, nous avons remarqué que le solvant lié au magnésium n'avait pas le même déplacement chimique en RMN que le solvant libre. C'est sur cette observation qu'est basée la méthode d'étude de la basicité que nous allons décrire.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode sera exposée à partir de la TMED, solvant pour lequel les résultats sont particulièrement spectaculaires. Le spectre RMN de cette amine est très simple par suite de la symétrie de la molécule : un singulet pour les méthyles, un singulet pour les méthylènes. On peut donc définir un déplacement chimique interne :

$$\Delta = \delta(\text{CH}_2) - \delta(\text{CH}_3)$$

La valeur de ce déplacement chimique n'est pas la même pour une amine libre que pour une amine solvatant un organomagnésien. En effet : $\Delta = 13$ Hz pour l'amine libre (c 0.4 mole \cdot l $^{-1}$, en solution dans le benzène); $\Delta = -10.5$ Hz pour l'amine liée au magnésium (système Et₂Mg-TMED, c 0.4 mole \cdot l $^{-1}$, en solution dans le benzène). On voit que, lorsque la TMED fait partie du complexe, les méthyles sortent à champ plus faible que les méthylènes.

Quand on est en présence d'un mélange d'amine libre et d'amine liée, le déplacement chimique observé est la moyenne pondérée des valeurs indiquées ci dessus. En effet l'échange entre ces deux types de molécules est toujours trop rapide pour que deux signaux distincts puissent être observés.

À partir de ces données, si l'on veut comparer la basicité de divers solvants à celle de la TMED, il suffit d'utiliser une méthode de compétition. A une solution benzénique de diéthylmagnésium (c 0.40 mole \cdot l $^{-1}$) solvaté par la TMED (1.1 TMED/Mg) on ajoute progressivement un deuxième solvant S. Deux cas peuvent se présenter : soit S est plus basique que la TMED, celle-ci est chassée de son complexe et son déplacement chimique varie beaucoup; soit S est moins basique que la TMED, la majorité de l'amine reste complexée et son déplacement chimique varie peu.

C'est bien ce que l'on observe sur la Fig. 1. Deux moles d'HMPT par magnésium suffisent à déplacer entièrement la TMED. Par contre l'addition de THF n'entraîne pratiquement aucun effet. Nous avons également indiqué le résultat d'une addition de TMED. La courbe obtenue trace, en quelque sorte, la frontière entre les solvants plus basiques que l'amine et ceux moins basiques. Pour que la comparaison soit possible, il a été tenu compte du fait que la TMED possède deux pôles solvatants; en conséquence un rapport S/Mg=2 correspond à 1 TMED par magnésium.

Dans cette étude nous avons utilisé des déplacements chimiques internes de préférence à des déplacements chimiques par rapport à une substance de référence, le TMS par exemple. En effet les déplacements chimiques sont influencés par deux phénomènes : premièrement le changement dans l'état du solvant qui passe de l'état

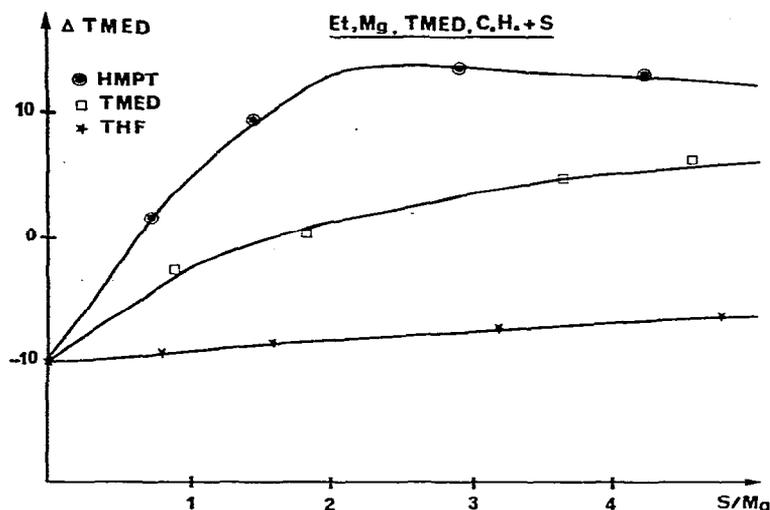


Fig. 1. Comparaison de la basicité d'un solvant S (HMPT ou THF) à celle de la TMED. Voir texte.

complexe à l'état libre ; deuxièmement la modification du milieu provoquée par l'addition du second solvant. Or le déplacement chimique interne est peu sensible¹⁵ au deuxième facteur, contrairement au déplacement chimique pris par rapport à une référence. En utilisant le déplacement chimique interne on a donc beaucoup plus de chances d'atteindre uniquement le phénomène qui nous intéresse.

Nous venons de montrer que la compétition entre les 2 agents solvatants peut être suivie sur le spectre de l'amine. Mais cette compétition doit aussi intervenir sur le spectre de l'organomagnésien et sur celui du deuxième solvant. Ceci offre une possibilité de confirmer les résultats précédents.

Afin de pouvoir suivre commodément l'évolution de l'organomagnésien nous avons toujours utilisé le diéthyl magnésium. C'est un magnésien symétrique, il n'y a donc pas de risques que l'équilibre de Schlenk perturbe les résultats. D'autre part son spectre de RMN permet de définir un déplacement chimique interne, tout en étant simple et interprétable au premier ordre.

Lors de l'addition d'HMPT, le déplacement chimique interne du réactif de Grignard varie sensiblement ; il augmente régulièrement lorsque S/Mg passe de 0 à 2, puis il reste stationnaire ; pour S/Mg=0, $\Delta = 123$ Hz ; pour S/Mg=2, $\Delta = 126.5$ Hz valeur correspondant au système $\text{Et}_2\text{Mg}-2\text{HMPT}$.

Par contre lors de l'addition de THF, $\Delta(\text{Et}_2\text{Mg})$ ne varie pratiquement pas : il diminue de moins d'1 Hz quand S/Mg passe de 0 à 5 et ne prend jamais la valeur correspondant à $\text{Et}_2\text{Mg}-2\text{THF}$.

Nous obtenons donc une confirmation du résultat précédent : remplacement total de l'amine par l'HMPT dès que ce dernier est présent en quantité suffisante pour former le complexe, et par contre incapacité du THF à déplacer la TMED.

En ce qui concerne le solvant ajouté, seul le THF peut être étudié. L'HMPT ne permet pas de définir un déplacement chimique interne et de toutes façons la variation de son déplacement chimique est très faible, les protons étant très éloignés de l'oxygène, atome solvant.

Lors de l'addition de THF, $\Delta(\text{THF})$ reste très voisin de 125 Hz, valeur observée pour le THF libre. Cela montre à nouveau que le THF n'a que peu tendance à remplacer la TMED.

La méthode décrite permet donc bien de classer les solvants en fonction de leur basicité, dans le cas présent: $\text{THF} < \text{TMED} < \text{HMPT}$. Une technique analogue vient d'ailleurs d'être décrite dans la chimie organozincique¹⁶ et a donné le résultat suivant: $\text{Et}_2\text{S} < \text{Et}_2\text{O} < \text{Et}_3\text{N}$.

Il est toutefois évident qu'en partant du système $\text{Et}_2\text{Mg-TMED}$, il sera impossible de classer les solvants peu ou moyennement basiques. Ces solvants, le THF en est l'exemple, n'entraînent que des modifications peu importantes dans le spectre de la TMED. Ces modifications sont trop faibles pour permettre un classement valable. C'est une des raisons pour lesquelles il est nécessaire de faire varier le solvant initial. Mais il en est une autre tout aussi importante: le système de solvation des organomagnésiens est assez complexe; il est donc indispensable de vérifier que, quel que soit le système de départ, on obtient bien la même échelle de basicité.

ÉTABLISSEMENT D'UNE ÉCHELLE DE BASICITÉ

Certains solvants typiques ont donc été choisis dans le but d'effectuer les recouvrements indispensables. Nous avons retenu 4 agents solvatant initiaux: éther éthylique, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane et oxyde de butyle. Ces composés présentent l'avantage de permettre la mesure d'un déplacement chimique interne, paramètre très favorable comme nous l'avons indiqué plus haut.

Dans chaque cas la quantité initiale de solvant a été ajustée de façon à ce que le magnésien se présente essentiellement sous forme monomère. La concentration du diéthylmagnésium est toujours voisine de $0.4 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$.

Éther éthylique

Les résultats obtenus sont indiqués sur la Fig. 2. Cette figure représente la variation du déplacement chimique de l'éther lors de l'addition d'un deuxième solvant

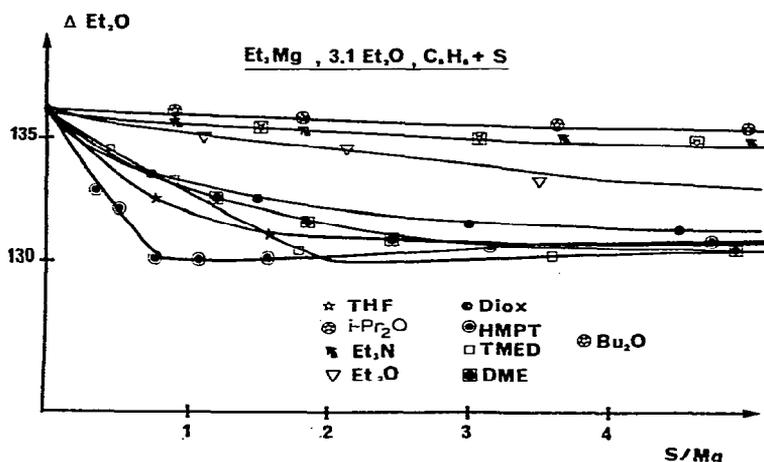
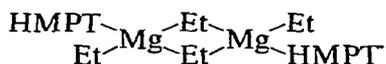


Fig. 2. Variation du déplacement chimique de l'éther lors de l'addition d'un deuxième solvant S (THF, $i\text{-Pr}_2\text{O}$, Et_3N , diox, HMPT, TMED, DME ou Bu_2O).

S. La courbe correspondant au cas où S est l'éther lui-même divise le diagramme en deux parties: en haut $\Delta(\text{Et}_2\text{O})$ varie très peu, ce sont des solvants moins basiques que l'éther, ils se classent dans l'ordre: $i\text{-Pr}_2\text{O} < \text{Bu}_2\text{O}$, $\text{Et}_3\text{N} < \text{Et}_2\text{O}$. En bas, $\Delta(\text{Et}_2\text{O})$ varie de plusieurs Hz et tend vers une valeur correspondant à de l'éther libre. Ces solvants sont plus basiques que l'éther: $\text{Et}_2\text{O} < \text{diox} < \text{DME} < \text{THF} < \text{HMPT}$. Comme plus haut, on tient compte du fait que la TMED et le DME possèdent 2 pôles solvatant. Il n'en est pas de même pour le dioxanne car on ne connaît pas d'exemple où il prenne une forme bateau pour se lier par les 2 oxygènes.

Toutefois, dans la deuxième catégorie, deux courbes présentent une allure remarquable; celle correspondant à la TMED coupe toutes les autres, elle sera interprétée plus loin. Celle correspondant à l'HMPT révèle une cassure nette pour S/Mg 1, cette cassure est suivie d'un palier.

Ceci implique que tout l'éther soit chassé dès que l'on a ajouté une môle d'HMPT par magnésien. Il ne peut alors s'être formé qu'un dimère¹³



Il faut donc admettre que le magnésien passe d'un état essentiellement monomère solvaté par l'éther à une forme dimère solvatée par l'HMPT.

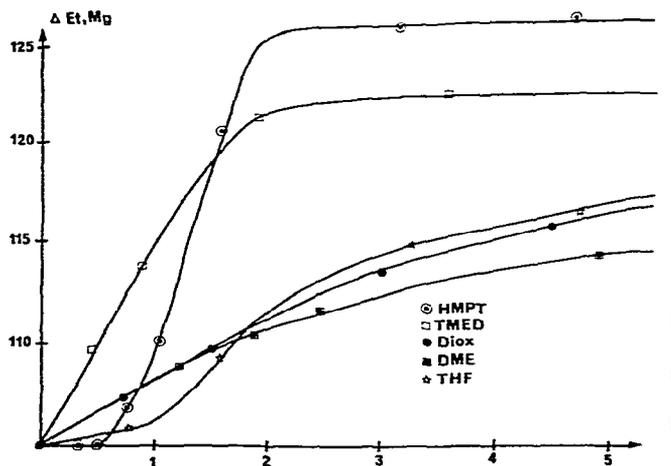


Fig. 3. Déplacement chimique interne du diéthylmagnésium lors de l'addition d'un deuxième solvant S (HMPT, TMED, diox, DME ou THF).

Cette hypothèse doit être confirmée par l'étude du déplacement chimique interne du magnésien (Fig. 3). La courbe traduisant le déplacement chimique du diéthylmagnésium lors de l'addition d'HMPT est en effet tout à fait remarquable: palier pour S/Mg compris entre 0 et 0.6, brusque augmentation jusqu'à S/Mg voisin de 2 puis nouveau palier. Cette allure confirme bien notre hypothèse: formation initiale d'un dimère dont le déplacement chimique est voisin de 105 Hz, puis passage au monomère ($\Delta = 126.5$ Hz).

Avec le THF on observe un phénomène analogue, bien que moins prononcé. Par contre avec le dioxanne ou le DME la variation du déplacement chimique est

régulière. La basicité de ces solvants est trop faible pour que la quantité de dimère augmente de façon appréciable.

Revenons maintenant au cas de la TMED. Il a été montré¹⁴ qu'avec ce solvant on n'obtenait jamais de dimère. C'est la raison pour laquelle, au début de l'addition, cette diamine déplace moins d'éther que le THF. Par contre, dès que le rapport S/Mg est égal à 2 tout l'éther est chassé, alors qu'il faut davantage de THF pour obtenir ce résultat. On doit donc s'attendre à une croissance régulière de la courbe donnant $\Delta(\text{Et}_2\text{Mg})$ en fonction de la quantité de TMED ajoutée. C'est bien ce que l'on observe (Fig. 3).

L'étude des solvants ajoutés est également compatible avec les interprétations précédentes. Par exemple, le déplacement chimique interne de la TMED reste voisin de -10 Hz tant que le rapport S/Mg n'a pas atteint 2, montrant ainsi un remplacement total de l'éther. De même, il est clair que, cette fois, le THF se lie au magnésium : pour S/Mg égal 1, $\Delta(\text{THF})$ 136.5 Hz (pour le THF libre Δ 125 Hz); son déplacement chimique décroît ensuite régulièrement par suite du jeu des équilibres.

Les résultats obtenus en prenant l'éther comme solvant initial s'interprètent donc bien. Ils ont par surcroît permis de mettre en évidence un phénomène inattendu : le déplacement de plus d'une mole d'éther par addition d'une mole de solvant très basique.

Diméthoxyéthane (DME)

Comme dans le cas de la TMED, il faut tenir compte du fait que le diméthoxyéthane possède deux pôles solvatants, 1.6 DME par Mg correspondent donc à un rapport S/Mg 3.2.

La Fig. 4 traduit les résultats obtenus. On retrouve le même ordre de basicité qu'à partir de l'éther: $\text{Et}_3\text{N} < \text{Et}_2\text{O} < \text{Diox} < \text{DME} < \text{THF} < \text{TMED} < \text{HMPT}$.

On retrouve également une cassure de la courbe correspondant à l'HMPT pour une valeur de S/Mg voisine de 1 et un comportement particulier de la TMED. Les interprétations sont les mêmes que celles indiquées plus haut.

En ce qui concerne les variations du diéthylmagnésium, on obtient aussi les

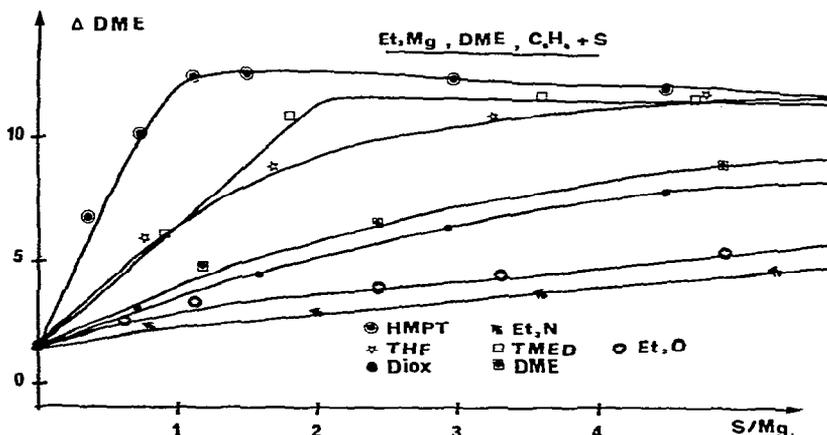


Fig. 4. Déplacement chimique de DME lors de l'addition d'une deuxième solvant S (HMPT, THF, diox, Et₃N, TMED ou Et₂O).

résultats attendus. Lors de l'addition d'HMPT, $\Delta(\text{Et}_2\text{Mg})$ décroît de 112 à 109 Hz, quand S/Mg passe de 0 à 0.7, puis il augmente rapidement pour atteindre 126.5 Hz lorsque S/Mg égal 2. On observe également un point d'inflexion sur la courbe correspondant à l'addition de THF, cela montre une fois encore une augmentation de la proportion de dimère au début de l'addition.

Les courbes obtenues en étudiant les déplacements chimiques des seconds solvants sont conformes à ce que l'on pouvait prévoir et n'apportent pas de renseignements particuliers.

Tétrahydrofuranne (THF)

Avec le THF nous abordons un des solvants les plus basiques de la série. La Fig. 5 présente la même allure que les précédentes, mais une anomalie apparaît dans l'ordre des basicités. En effet on obtient les résultats suivants: $\text{Et}_2\text{O} < \text{DME} < \text{Diox} < \text{THF} < \text{TMED} < \text{HMPT}$.

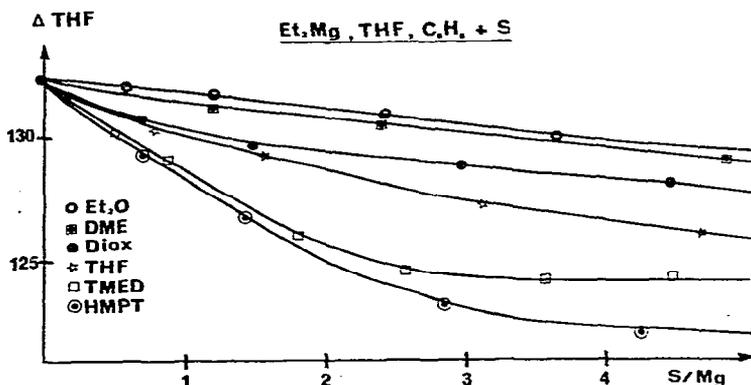


Fig. 5. Déplacement chimique de THF lors de l'addition d'une deuxième solvant S (Et_2O , DME, diox, TMED ou HMPT).

Cette inversion se retrouvera chaque fois que le solvant initial est plus basique que le DME. Il semble que lorsque le DME doit remplacer un solvant peu basique, il s'accroche facilement par ses deux pôles solvatants d'où accroissement de la basicité. Par contre quand il doit déplacer un solvant fortement basique, il n'arrive pas à chasser les 2 molécules à la fois, et sa basicité est beaucoup plus faible.

La basicité relativement forte du THF se retrouve lors de l'action de l'HMPT. Il faut nettement plus d'un HMPT par magnésium pour chasser le THF (même en tenant compte du fait que le THF est très sensible à l'influence du milieu, influence nettement visible vers la fin de la courbe ou Δ est inférieur à 125 Hz).

Lors de l'étude du magnésien, on observe encore un léger point d'inflexion dans la courbe correspondant à l'HMPT. Cela traduit une certaine tendance à l'augmentation de la proportion de dimère, tendance nettement moins marquée que dans les exemples précédents.

Les solvants ajoutés ont aussi un comportement très net. Le déplacement chimique de la TMED varie de moins d'un Hz pour S/Mg compris entre 0 et 2; ($\Delta \approx -10,5$ Hz). Cette valeur correspond tout à fait à celle de l'amine liée. Par contre ceux de

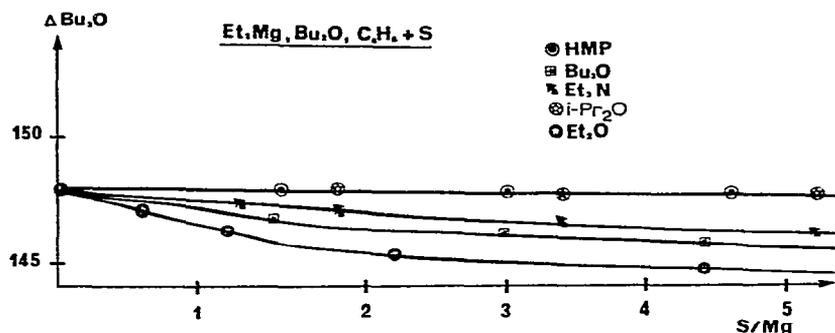


Fig. 6. Déplacement chimique de Bu₂O lors de l'addition d'une deuxième solvant S (HMP, Et₃N, i-Pr₂O ou Et₂O).

l'éther ou du DME gardent des valeurs correspondant au solvant libre (respectivement 131 et 10 Hz).

Oxyde de butyle

L'oxyde de butyle se révèle être un solvant peu basique. Il permettra donc de classer de façon valable les solvants les moins basiques de la série. Toutefois cet éther présente un gros désavantage: la variation de son déplacement chimique est très faible. Les résultats, illustrés par la Fig. 6, sont cependant très clairs; l'ordre de basicité trouvé est exactement le même qu'avec l'éther: i-Pr₂O < HMP < Et₃N < Bu₂O < Et₂O (HMP = tris(diméthylamino)phosphine).

Les courbes obtenues pour le diéthylmagnésium ne présentent pas de point d'inflexion même dans le cas de l'éther. Le déplacement chimique de l'éther montre bien qu'il se lie fortement (Δ 137.5 Hz pour S/Mg 1).

Nous avons donc obtenu le même ordre de basicité quel que soit le solvant initial, à une exception près (inversion DME-dioxanne). Ces résultats cohérents permettent de conclure que l'on peut ainsi définir une échelle de basicité vis à vis de l'atome de magnésium du diéthylmagnésium. Cette échelle est actuellement la suivante: HMP, i-Pr₂O < Et₃N < Bu₂O < Et₂O < Diox < DME < THF < TMED < HMPT. Il reste maintenant à voir comment un peut simplement classer un nouveau solvant par rapport aux précédents. C'est le problème que nous allons aborder maintenant.

ÉTUDE DE LA BASICITÉ DE DIVERS SOLVANTS

Le problème qui se pose est de déterminer simplement et rapidement la basicité d'un solvant S qui n'a pas encore été situé dans l'échelle. Pour ce faire on peut opérer de deux manières: soit en étudiant la façon dont S déplace les autres solvants, soit en étudiant la façon dont S est déplacé par les autres solvants.

Dans le premier cas, on prépare une série de magnésiens solvatés par des solvants de basicité connue (Et₂O, THF, TMED, etc.). Puis on effectue des additions successives de S à ces solutions. On obtient ainsi des courbes donnant le déplacement chimique du solvant initial (Et₂O, THF, etc.) en fonction du rapport S/Mg. Ces courbes sont alors reportées sur les réseaux de courbes précédemment étudiés, ce qui permet d'atteindre la basicité de S. Cette méthode est assez longue et nécessite de préparer à chaque fois des solutions strictement identiques à celles initialement étudiées (en ce

qui concerne la concentration du magnésien et le rapport solvant initial-magnésien). Puisque le déplacement chimique de S n'intervient pas, cette méthode sera utilisée chaque fois que le solvant étudié sera difficilement repérable en RMN.

Dans le deuxième cas, il suffit de préparer une solution benzénique de diéthylmagnésium solvaté par S. À cette solution on additionne les divers solvants à comparer (S puis quelques solvants de basicité connue et voisine de celle de S). On obtient ainsi un réseau de courbes donnant le déplacement chimique de S en fonction de la quantité de 2ème solvant ajouté. Ce réseau est semblable à ceux déjà obtenus avec les solvants de référence (Et_2O , THF, etc.) et permet de déterminer la basicité de S. Cette méthode est très rapide. Si les résultats semblent curieux, ils peuvent être vérifiés par un ou deux essais du type 1. Nous allons illustrer cette technique par quelques exemples.

Diglyme (DG)

Il était intéressant de comparer ce solvant au diméthoxyéthane. Les résultats sont indiqués sur la Fig. 7. On voit nettement que la basicité du DG est très forte.

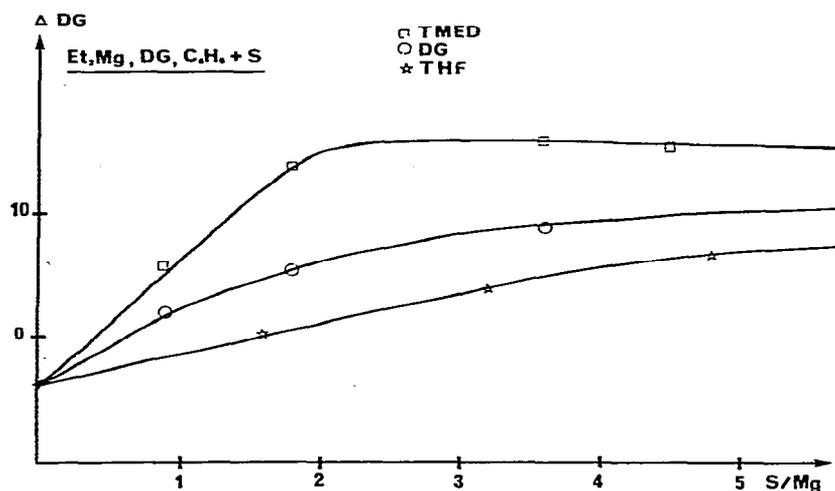


Fig. 7. Comparaison de la basicité du DG à celle du THF et de la TMED.

Elle se situe entre celle du THF et celle de la TMED. Ce résultat est assez surprenant, car on n'attendait pas un comportement aussi différent de celui du DME. Pour vérifier le résultat, nous avons ajouté du DG à du diéthylmagnésium solvaté par la TMED, le THF ou le DME. Chaque fois la courbe obtenue s'est située entre celle du THF et celle de la TMED. Comme dans le cas du DME, il semble que ce solvant voit sa basicité diminuer lorsqu'il est opposé à un solvant fortement basique (la courbe obtenue à partir du système Et_2Mg , TMED est très voisine de celle du THF). Mais les écarts de basicité sont suffisamment grands pour qu'il n'y ait pas d'inversion.

Tétrahydropyranne (THP)

A priori, on pouvait s'attendre à ce que la basicité de ce solvant soit très voisine de celle du tétrahydrofurane, ce qui facilitait le choix des solvants à essayer. C'est d'ailleurs bien ce que l'on observe sur la Fig. 8. L'écart entre le THF et le THP est

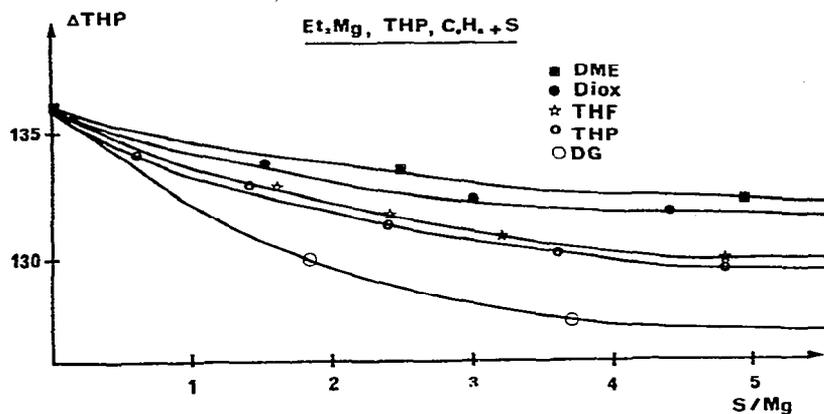


Fig. 8. Comparaison de la basicité du THP à celle du DME, du diox, du THF et du DG.

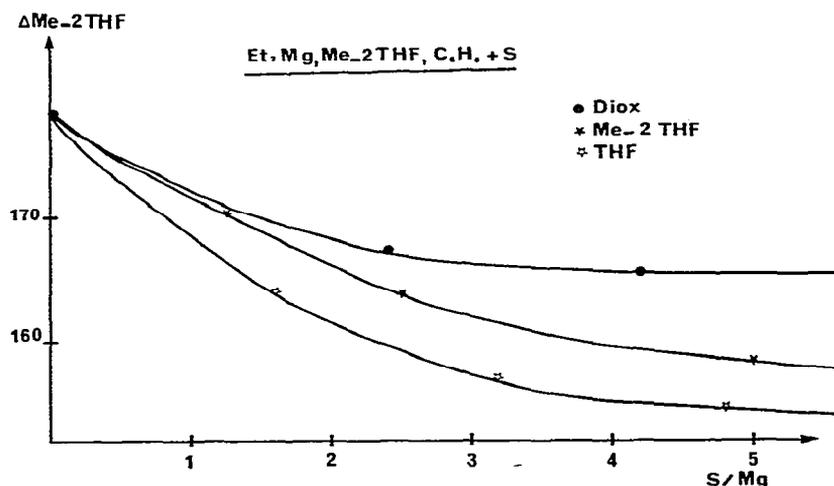


Fig. 9. Comparaison de la basicité du Me-2 THF à celle du diox et du THF.

trop faible pour être significatif. Comme nous l'avions annoncé plus haut, nous observons à nouveau l'inversion dioxanne-DME. Cette expérience permet également de confirmer la forte basicité du diglyme.

Méthyl-2 tétrahydrofuranne (Me-2 THF)

Ce solvant a été choisi pour étudier l'effet de l'encombrement stérique au voisinage du pôle solvatant. Les résultats sont reportés sur la Fig. 9. On observe, pour ce solvant, une basicité inférieure à celle du THF, mais nettement supérieure à celle du dioxanne. La comparaison avec le DME a été faite à partir du système Et_2Mg , DME auquel nous avons ajouté du Me-2 THF. La courbe obtenue se situe entre celle du DME et celle du THF, montrant bien que le Me-2 THF est nettement plus basique que le DME.

N-Méthylpyrrolidine

La basicité de ce solvant sera intéressante à comparer à celle de son analogue

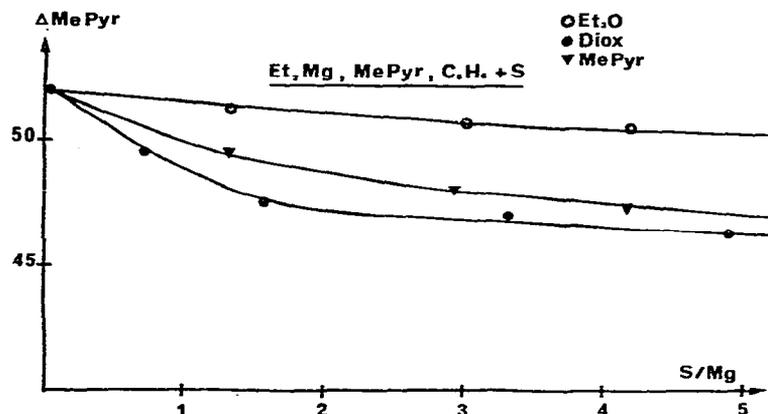


Fig. 10. Comparaison de la basicité de la *N*-méthylpyrrolidine à celle du Et₂O et du diox.

oxygéné. La Fig. 10 montre que cette amine se situe entre l'éther et le dioxanne. A noter que le déplacement chimique interne utilisé pour suivre le phénomène est celui correspondant à la différence entre les 2 types de méthylènes. L'écart entre le méthylène lié à l'azote et le méthyle ne varie que très peu.

Tétrahydrothiophène (THT)

Les essais effectués pour préparer une solution benzénique de diéthylmagnésium solvaté par le THT ont révélé une très mauvaise solubilité du complexe obtenu ($c < 0.1 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$). Les spectres sont alors peu lisibles. Nous avons donc préféré ajouter du THT à une solution de diéthylmagnésium solvaté par l'oxyde de butyle. On n'observe pratiquement aucune variation dans le spectre de Bu₂O. Ceci montre une basicité très faible de cet analogue soufré du tétrahydrofuranne.

CONCLUSION

En regroupant nos divers résultats, nous pouvons proposer l'échelle de basicité suivante: tétrahydrothiophène < *i*-Pr₂O, tris(diméthylamino)phosphine < Et₃N < Bu₂O < Et₂O < *N*-méthylpyrrolidine < dioxane < diméthoxyéthane < Me₂THF < tétrahydropyrane, THF < diglyme < TMED < HMPT. La technique utilisée permet donc de classer pratiquement tous les solvants des organomagnésiens; elle est appli-

TABLE 1

BASICITÉ DES SOLVANTS VIS À VIS DU CHLOROFORME¹⁷⁻¹⁹

Solvant	Δ_x	Solvant	Δ_x
Bu ₂ O	0.47	DG	0.81
Dioxanne	0.64	DME	0.84
HMP	0.68	Et ₃ N	1.22
Et ₂ O	0.70	HMPT	2.03
THF	0.80		

cable aussi bien aux composés très basiques qu'à ceux qui le sont beaucoup moins. Par contre cette méthode ne semble pas pouvoir fournir de déterminations quantitatives; il faudrait pour cela calculer les constantes de tous les équilibres mis en jeu, ce qui semble irréalisable.

Pour comparaison le Tableau 1 indique les résultats obtenus vis à vis du proton par la méthode du chloroforme ou $\Delta_{\infty}(\text{CHCl}_3) = \delta_{\infty} - \delta$, δ_{∞} et δ sont les déplacements chimiques du chloroforme déterminés par extrapolation à dilution infinie respectivement dans le solvant et dans le cyclohexane¹⁶.

On remarque que les deux échelles ne sont pas identiques ce qui n'est pas surprenant. Le fait le plus marquant dans notre cas est la faible basicité des composés azotés: la triéthylamine est moins basique que l'éther éthylique, la *N*-méthylpyrrolidine moins basique que le THF. Coates²¹ avait déjà signalé qu'un excès d'éther était capable de rompre certaines liaisons Mg-dioxanne alors que la triméthylamine en était incapable. De même Vallino²² en comparant la solvation des magnésiens solides est également arrivé à la conclusion que la triéthylamine était moins basique que l'éther.

Pour expliquer ce résultat, il faut admettre que l'encombrement stérique joue un rôle prépondérant pour la basicité du solvant vis à vis du magnésium. Un complexe $\text{Et}_2\text{Mg}, (\text{Et}_3\text{N})_2$ doit être très difficile à former.

Le rôle important de l'encombrement stérique permet également d'interpréter facilement les séquences suivantes: $i\text{-Pr}_2\text{O} < \text{Bu}_2\text{O} < \text{Et}_2\text{O} < \text{Me}_2\text{THF} < \text{THF}, \text{THP}$ ou $\text{Et}_3\text{N} < \text{N-méthylpyrrolidine}$.

On peut aussi remarquer que le phosphore et le soufre sont de très mauvais solvatants puisque l'HMP et le THT sont les produits les moins basiques de la série.

La position du dioxanne dans cette échelle s'interprète facilement. Son encombrement stérique est réduit d'où basicité supérieure à celle de l'éther, mais par suite des effets électroniques du à la présence d'un atome d'oxygène, basicité inférieure à celle du THF.

Les solvants susceptibles de se lier par deux pôles voient leur basicité augmenter de façon considérable: c'est très net dans le cas de la TMED, un peu moins pour le diméthoxyéthane. Le diglyme est nettement plus basique que le DME car statistiquement il a plus de possibilités de solvation.

Enfin on peut remarquer la position extrême de l'HMPT, qui non seulement est le plus basique de tous les solvants mais les déplace tous totalement.

Nos résultats sont en général compatibles avec les classifications déjà indiquées, bien que l'on observe certaines inversions. Ils devraient permettre de savoir si, dans une réaction, la basicité du solvant joue un rôle prépondérant. C'est bien ce que l'on observe dans l'action des magnésiens sur le chlorure de cinnamylidène⁸. Par contre si l'on considère l'énolisation de la diisopropyl cétone par le diéthylmagnésium on trouve l'ordre suivant^{23,24}: $\text{Et}_2\text{O} < \text{Et}_3\text{N} < \text{HMPT}$. Ceci prouve que pour cette réaction mal connue d'autres facteurs sont importants.

Rappelons, pour terminer, que contrairement à ce qui avait été observé avec les dérivés aluminiques²⁵, la mesure du déplacement chimique RMN du diéthylmagnésium ne fournit pas une bonne détermination de la basicité du solvant. On trouve par exemple²⁶: dans le THF, $\Delta(\text{Et}_2\text{Mg})$ 117.7; dans la TMED, $\Delta(\text{Et}_2\text{Mg})$ 117; dans le dioxanne, $\Delta(\text{Et}_2\text{Mg})$ 118.5 Hz. Il semble que les effets de champ électrique induit jouent un rôle très important dans ces variations.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Solvants

Les solvants utilisés étaient des produits commerciaux, sauf en ce qui concerne la *N*-méthylpyrrolidine qui a été préparée par réduction de la *N*-méthylpyrrolidone par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Ces solvants ont été purifiés par distillation sur sodium ou sur $AlLiH_4$, immédiatement avant emploi.

Diéthylmagnesium

Il a été préparé et conservé en boîte à gants sous atmosphère d'azote, selon une méthode déjà indiquée¹⁴.

Spectres RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Jeol JNMC 60 H, stabilisé sur le signal du benzène. Pour calibrer avec précision le spectromètre nous avons passé avant chaque mesure un échantillon scellé contenant du TMS, du cyclohexane, du trichloroéthane, de l'acétone, du dioxanne, du dichlorométhane, du chloroforme. En comparant les déplacements chimiques aux valeurs théoriques, on pouvait déterminer la correction à effectuer sur les mesures réalisées ensuite. On peut considérer que la précision ainsi obtenue est de l'ordre de 0.3 Hz.

Les tubes RMN ont toujours été remplis en boîte à gants. Chaque fois que cela a été possible nous avons vérifié que pour une composition $Et_2Mg, n S, n' S'$, nous obtenions bien les mêmes résultats en partant du magnésien solvate par le solvant S ou du magnésien solvate par le solvant S'.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Normant, *C.R. Acad. Sci.*, 239 (1954) 1510.
- 2 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 791.
- 3 A. Kirmann et J. Rabesiaka, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 2370.
- 4 E. C. Ashby et F. W. Walker, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3821.
- 5 E. C. Ashby, J. Laemmle et H. M. Neuman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5421.
- 6 J. H. Wotiz et G. L. Profitt, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1240.
- 7 G. Agami, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4031.
- 8 D. Brodzki, C. Wakselman et L. Wartzki, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1429.
- 9 J. Fauvarque et J. Ducom, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C.* 273 (1971) 268.
- 10 B. Gross, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3605.
- 11 A. Kirmann, R. Hamelin et S. Hayes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1395.
- 12 P. Vink, *Thèse*, Amsterdam, 1969.
- 13 J. Ducom, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3523.
- 14 J. Ducom, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3529.
- 15 P. Lazlo et A. Speert, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 1732.
- 16 G. Levy, P. de Loth et F. Gallais, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 601.
- 17 M. L. Martin, *Ann. Phys.*, 7 (1962) 35.
- 18 G. J. Martin et M. L. Martin, *J. Chim. Phys.*, (1964) 1222.
- 19 T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2000.
- 20 G. Agami et M. Gaillot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1990.
- 21 G. E. Coates et J. A. Heslop, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 514.
- 22 M. Vallino, *Thèse*, Paris, 1972.
- 23 J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 160.
- 24 J. Rabesiaka, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2493.
- 25 K. Hatada et H. Yuki, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 213.
- 26 J. Ducom, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C.* 267 (1968) 1148.