

ACTION DES MOLECULES ORGANIQUES SUR LES COMPOSES D'INSERTION DE METAUX ALCALINS DANS LE GRAPHITE

I. CAS DES BASES DE LEWIS

G. MERLE, J. M. LÉTOFFÉ*, I. B. RASHKOV** et P. CLAUDY*

Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires L.A. 199 Institut National des Sciences Appliquées, Bâtiment 403, 20, Avenue Albert Einstein 69621 — Villeurbanne Cedex, France

**Laboratoire de Chimie Minérale L.A. 116, 401, INSA.*

***Laboratoire Central des Polymères Académie Bulgare des Sciences, Sofia 13 Bulgarie*

(Reçu le 1 juillet 1977)

Lewis bases (tetrahydrofuran, 2,5-dimethyltetrahydrofuran, dimethoxyethane, triethyleneglycol dimethyl ether, dioxane, triethylamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) penetrate into graphite inclusion compounds of alkali metals (LiC_{12} , KC_{36}).

Stage changes and new interlayer distances are inferred from the X-ray diffraction data. Generally these lamellar compounds have several phases. They are similar to those made by direct synthesis.

These solvates can contain up to two solvent molecules for one cation and the complexing powers of the solvents can be inferred from their thermal stabilities.

Les propriétés des composés d'insertion des métaux alcalins sont dues à leur double nature [1–4]:

a) les plans graphitiques portent une forte densité électronique, provenant du don d'électrons par le métal. De fortes interactions π - π avec les molécules aromatiques sont donc prévisibles [2–4].

b) le métal, ayant cédé son électron, est un cation qui, bien qu'inséré, conserve son caractère acide et la possibilité d'être solvaté par les bases de Lewis (par les donneurs « n ») [2–4].

Dans la présente publication, nous étudierons l'obtention de nouveaux composés d'insertion ternaires avec certaines bases de Lewis; leurs structures et leurs stabilités seront examinées. L'étude de leurs stabilités nous permettra en outre d'obtenir des informations sur les interactions entre les cations alcalins insérés et les bases de Lewis considérées.

L'ensemble de ces phénomènes devra nous permettre de mieux comprendre les mécanismes des polymérisations amorcées par les composés d'insertion, soit avec des monomères polaires, soit dans des solvants basiques [5, 6].

Les composés d'insertion « CI » du lithium et du potassium (LiC_{12} , KC_{36}) ont été choisis à cause de leur intérêt en polymérisation [5, 6].

Le composé KC_{36} a été retenu, car sa teneur en potassium est proche de celle des composés d'insertion ternaires obtenus selon la méthode de Golé [9].

Les bases de Lewis choisies comprennent les solvants les plus courants en polymérisation anionique: tétrahydrofuranne (THF), diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne (DM 2 5 THF), diméthoxyéthane (DME), éther diméthylque du triéthylène glycol (triglyme TG), 1-4 dioxanne (DOX), triéthylamine (TEA), NNN'N' tétraméthyléthylène diamine (TMEDA).

Partie expérimentale

Le graphite de Madagascar utilisé a été purifié et moulu (particules de 100 à 125 μm). Les composés d'insertion sont préparés selon les méthodes de Herold [7, 8]. Les clichés de diffraction des rayons X (Debye Scherrer) sont obtenus en chambre de 360 mm avec une anticathode en cuivre, avec une puissance de 600 W.

Les échantillons de composé d'insertion binaire ont été trempés pendant 1 à 4 mois (pour permettre la réorganisation cristalline), à température ambiante, dans les réactifs cités ci-dessus.

Le composé d'insertion modifié a été isolé et séché sous vide à température ambiante. Ces opérations ont été effectuées dans un appareillage en verre entièrement scellé, dégazé sous vide (10^{-2} Pa), et muni de joints fragiles pour les transferts. Les capillaires de Lindemann ont été généralement remplis dans une boîte à gants à atmosphère d'argon régénérée en permanence, puis scellés.

Les teneurs en métal alcalin ont été déterminées après combustion par spectrophotométrie de flamme. Les stabilités thermiques, les quantités de solvant sont déterminées par analyse thermogravimétrique suivie de l'analyse des gaz émis par microsublimation [10].

Résultats, discussion

Cas des éthers

Dioxanne

Le dioxanne est un solvant fortement associé aux cations alcalins, y compris au potassium [11]. Après son action sur un composé d'insertion (KC_{36}) on observe effectivement une modification de structure de celui-ci. Le produit obtenu diffère très peu de celui résultant de la synthèse directe d'un ternaire: les deux phases solvatées du premier stade se retrouvent (les distances interplanaires sont respectivement de 8.9 et 7.3 Å [tableau 1]). Les différences portent sur la faible persistance, dans le produit ternaire, de la phase solvatée la plus stable des deuxième et troisième stades.

De façon symétrique, par décomposition du composé ternaire de formule KC_{37} DOX obtenu directement [11], la phase solvatée ayant une distance interplanaire de 8.9 Å disparaît la première par chauffage sous vide vers 180°, alors que persiste celle dont la distance est 7.3 Å et qu'apparaissent alors les raies caractéristiques du composé binaire de troisième stade (formule théorique KC_{36}).

La solvataion d'un composé binaire conduit au composé ternaire obtenu en solution par la méthode de Golé. De même la désolvataion du composé ternaire conduit au binaire. Il subsiste cependant dans l'un et l'autre cas des phases en faible concentration, provenant de la structure initiale.

Le seul mécanisme permettant d'expliquer des changements de stade aussi systématiques, en particulier le passage au stade 1 provoqué par le dioxanne, est

Tableau 1

Etude par diffraction des rayons X du solvate $KC_{36} + DOX$.

- (1) Nouvelles raies après l'action du DOX sur KC_{36}
- (2) Nouvelles raies après insertion du potassium par l'ion radical naphthalène dans le DOX ($KC_{37} DOX$)
- (3) Phase 1 solvatée du premier stade, décomposée par chauffage du composé ternaire (2) à 180° sous vide
- (4) Phase 2 solvatée du premier stade, stable
- (5) Phase 2 solvatée du deuxième stade, apparaissant après chauffage du composé ternaire (2)
- (6) Phase 2 solvatée du troisième stade

(1)		(2)		(3)	(4)	(5)	(6)
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>c</i> = 8.9 <i>hkl</i>	<i>c</i> = 7.3 <i>hkl</i>	<i>c</i> = 10.65 <i>hkl</i>	<i>c</i> = 14 <i>hkl</i>
f	13.1						001
f	11.05					001	
		fff	8.8	001			
m	7.2	fff	7.2		001		(001)
m	5.13					002	
m	4.38	m	4.38	002			(003)
f	3.60				002	(003)	(004)
ff	2.91	fff	2.98	003			
f	2.68					004	(005)
		f	2.43		003		
f	2.30			(004)			006
		m	1.486	006			
fff	2.07					005	
fff	1.97						007
		f	1.35			008	

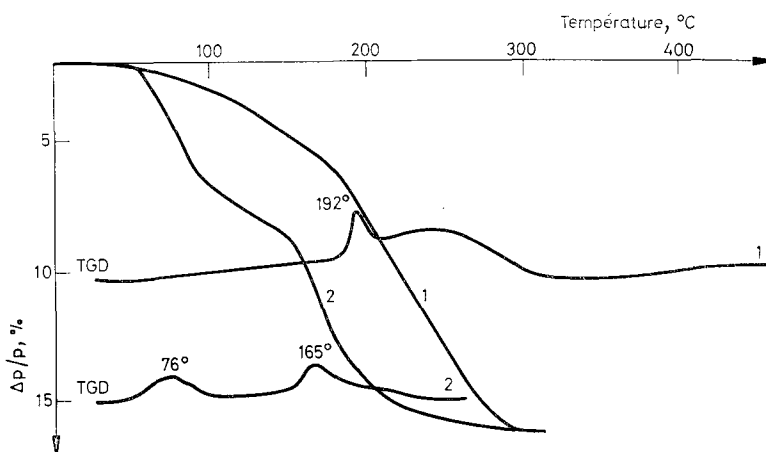


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques directes et dérivées des solvates: 1. $KC_{37} DOX$, masse d'échantillon 12.30 mg; 2. $KC_{36} + DOX$, masse d'échantillon 11.15 mg. Atmosphère: vide, 1 Pa; vitesse de chauffage: $2^\circ/mn$; TGD: échelle arbitraire

l'hypothèse des couches plissées émise par Herold [12]. En effet, le potassium n'est pas soluble dans le dioxanne et ne pourrait pas quitter le composé d'insertion pour revenir s'y distribuer dans tous les intervalles interplanaires. De plus, cette hypothèse implique des zones d'accès difficiles, lorsque le réactif inséré est scellé entre les couches plissées. C'est ainsi que peut être gardée la mémoire de la structure initiale du produit (modifiant ses propriétés: figure 1).

Un essai de ternarisation d'un composé d'insertion de lithium (LiC_{12}) a montré que dans les mêmes conditions (4 mois de contact), la réaction était très incomplète: on retrouve les raies de diffraction du composé initial, avec quelques faibles raies dont la plupart ont été observées également après action du dioxanne sur KC_{36} . Il semble que dans ce cas la réaction soit extrêmement lente, à cause de la très mauvaise accessibilité du CI dans le cas du lithium, ou parce que les intervalles entre les plans graphitiques ont leurs accès bloqués par un complexe DOX-Li^+ très peu labile. Cependant, il semble que la solvatation du lithium puisse conduire à un composé ternaire analogue à celui du potassium.

2,5 diméthyle tétrahydrofuranne

Ce solvant est très comparable au dioxanne [11, 13]. De même, il conduit à un «solvate» de KC_{36} . Le diagramme de diffraction X indique une modification totale de ce composé binaire. Les nouvelles raies semblent appartenir à deux phases, l'une de période 16.7 Å, l'autre de 7.5 Å (tableau 2). La première phase

Tableau 2

Etude par diffraction des rayons X du solvate $\text{KC}_{36} + \text{DM 25 THF}$

I	d	1		2	
		hkl	d calc.	hkl	d calc.
F	15.9			001	16.7
fff	7.44	001	7.5		
m	5.60			003	5.57
F	4.15			004	4.18
F	3.71	002	3.75		
f	2.79			006	2.78
ff	2.13	G 100		G 100	
ff	1.99			008	2.09
m	1.89	004	1.88		
fff	1.84			009	1.86
ff	1.66			0010	1.67
fff	1.23	G 110		G 110	

correspond à une augmentation de la période d'identité du composé binaire de 4.6 Å. La deuxième est comparable à la phase solvatée du premier stade observée par Co-Minh-Duc avec le DME (7.3 Å). Dans cette hypothèse, l'épaisseur du

DM 2.5 THF est alors de 4.15 Å (sur un modèle moléculaire à l'échelle, on mesure 4.8 Å environ).

Le composé binaire a été entièrement solvaté, et par analyse thermogravimétrique, on observe le départ de 1.4 molécule environ par atome de potassium.

Diméthoxyéthane

Par synthèse directe en solution, Co-Minh-Duc [14] a obtenu les composés d'insertion ternaires graphite-métal-DME (contenant aussi du naphthalène).

L'action du DME sur KC_{36} conduit à la formation d'un composé ternaire montrant les deux mêmes phases cristallines solvatées, du premier stade, avec comme distances interplanaires 11.9 et 7.3 Å. Une phase différente est cependant apparue, elle correspond au troisième stade de la phase solvatée dont la distance interplanaire est 11.9 Å. En effet, le composé binaire utilisé est plus pauvre en potassium (C_{37}) que le composé ternaire obtenu par Co-Minh-Duc (C_{31}). La présence d'un troisième stade compense le manque de potassium. Le composé initial est en effet complètement modifié, et la réaction est achevée en 5 jours.

Avec LiC_{12} , le composé binaire est entièrement modifié, avec changement de stade, et montre les mêmes phases que le ternaire obtenu par Co-Minh-Duc. Il semble que soit présent de plus un troisième stade de la phase solvatée dont la distance interplanaire est 7.3 Å. Le complexe $DME-Li^+$, plus labile qu'avec le DOX, n'empêche pas la progression de la réaction entre les plans graphitiques.

Triglyme

Le triglyme modifie KC_{36} de façon visible. Le produit obtenu s'exfolie considérablement au chauffage. Selon Co-Minh-Duc [14], le composé ternaire aurait une seule phase cristalline, du premier stade, avec une distance interplanaire de 12.2 Å. On observe effectivement les raies correspondantes, mais qui sont aussi celles du composé de départ, binaire du 3^e stade avec une période d'identité de 12.10 Å. Seule l'analyse thermogravimétrique permet alors d'affirmer que le composé obtenu est le ternaire (figure 2).

Tétrahydrofuranne

Beguïn [16] a préparé des composés d'insertion ternaires par action d'une solution d'hydrocarbure aromatique dans le THF sur des composés d'insertion de potassium dans le graphite. Cette réaction combine un échange d'oxydo-réduction (symétrique de la méthode d'insertion en solution selon Golé) avec un phénomène de synergie que nous avons également observé [2, 3] lors de l'action simultanée d'un donneur n et d'un donneur π sur le composé d'insertion. La pénétration du THF est possible même en l'absence de molécule aromatique, en particulier avec KC_{36} nous avons obtenu un composé contenant plus de 2 moles de THF

par atome de potassium (après 4 mois de contact). L'analyse thermogravimétrique montre deux décompositions (figure 3). Nous avons donc opéré la diffraction des rayons X sur l'échantillon initial et après traitement à 60° sous vide dynamique. Les deux diagrammes montrent des raies 001 correspondant respectivement à

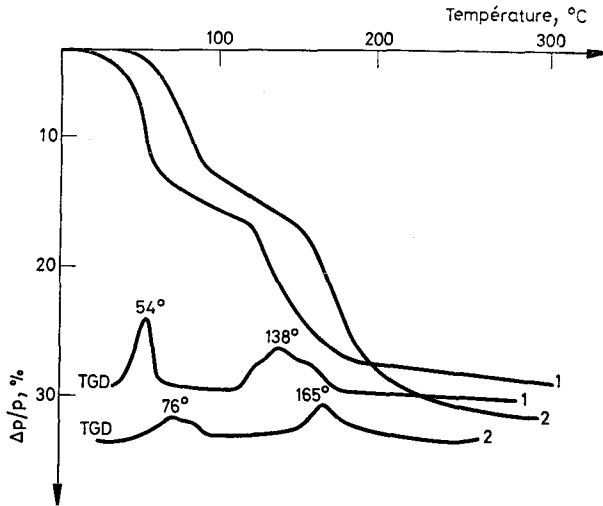


Fig. 2. Courbes thermogravimétriques directes et dérivées des solvates: 1. KC_{36} + triglyme, masse d'échantillon 8.88 mg; 2. KC_{36} + DOX, masse d'échantillon 11.15 mg. Atmosphère: vide, 1 Pa; vitesse de chauffage: $2^\circ/\text{mn}$; TGD: échelle arbitraire

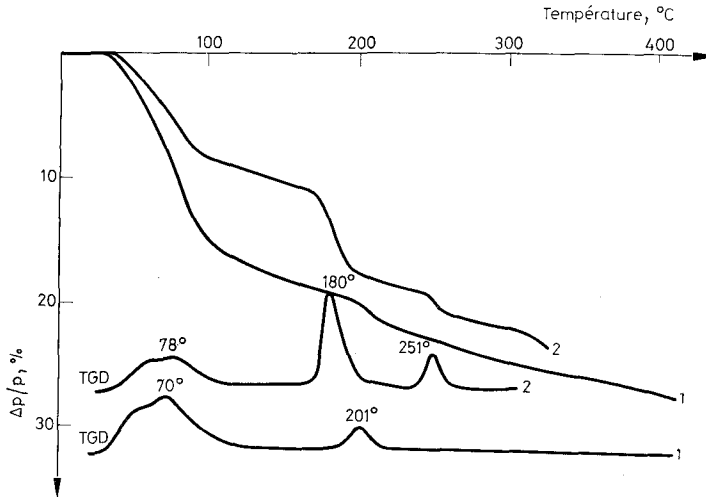


Fig. 3. Courbes thermogravimétriques directes et dérivées des solvates: 1. KC_{36} + THF, masse d'échantillon 9.20 mg; 2. KC_{36} + DM 2-5 THF, masse d'échantillon 9.88 mg. Atmosphère: vide, 1 Pa; vitesse de chauffage: $2^\circ/\text{mn}$; TGD: échelle arbitraire

des périodes de 12.15 et 10.7 Å. La valeur de 10.7 est pratiquement celle trouvée par Beguin (10.56 Å) pour KC_{48}THF , composé de stade II, de distance interplanaire 7.2 Å [16]. La valeur de 12.15 Å peut correspondre à un deuxième stade, de distance interplanaire 8.8 Å, celle des composés connus ternaires de premier stade [14, 15].

Les réseaux cristallins les plus simples correspondant à la formule chimique sont orthorhombiques à base centrée ($a = 7.38$, $b = 12.80$ Å) ou hexagonaux ($a = 7.38$) [20]. L'indexation de toutes les raies est possible seulement pour le système orthorhombique (avec cependant des raies interdites). L'empilement correspondant est extrêmement dense compte tenu des dimensions des espèces insérées. Une autre hypothèse serait de considérer les composés comme étant de stade I, dont le réseau serait soit orthorhombique ($a = 7.38$, $b = 12.80$) soit hexagonal ($a = 14.76$). L'indexation est alors possible (tableaux 5 et 6). Nos diagrammes de poudre ne permettent pas une interprétation plus complète.

Cas des amines tertiaires

Les premiers composés d'insertion ternaires ont été préparés par pénétration d'une amine primaire ou secondaire dans un CI binaire [17]. Aucune application n'a suivi, sinon une fois une polymérisation par du graphite-potassium en présence d'amines [18]. La littérature n'indique rien de l'interaction entre les composés d'insertion binaires et les amines tertiaires. Pourtant celles-ci sont des composés non protoniques intéressants pour des polymérisations anioniques, et également de fortes bases de Lewis susceptibles de solvater les cations insérés. Deux amines ont été choisies: la triéthylamine, et la N,N,N',N' tétraméthyle éthylène diamine (TMEDA), bien connue en polymérisation anionique.

Les deux réagissent avec KC_{36} , le composé obtenu dans les deux cas s'exfolie fortement au chauffage, et montre un diagramme de diffraction des rayons X modifié.

La triéthylamine conduit à un composé ternaire, la persistance des raies de KC_{36} (très faibles) indique que la réaction est incomplète en 4 mois. Le nouveau composé obtenu présente une période d'identité de 12.4 Å, proche de celle du composé initial (12.10) mais bien distincte à partir des deux raies d'indice 006 (tableau 3). La TMEDA conduit également à un composé ternaire, la réaction est incomplète en 4 mois comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X (les raies du composé initial qui persistent sont cependant extrêmement faibles). Les nouvelles raies les plus intenses correspondent à une famille 001 de paramètre $c = 8.94$. Pour indexer l'ensemble du diagramme, l'hypothèse que seules des diffractions d'indice 001 sont observées obligerait à définir trois phases cristallines. Par contre les mailles les plus simples correspondant à la formule chimique permettent l'indexation, avec en particulier pour le système orthorhombique des indices hkl simples (cf. tableau 4). Ce qui signifie que le composé obtenu ne contient pas plusieurs phases, et est organisé de façon tridimensionnelle. Or l'analyse thermogravimétrique montre effectivement une seule étape de décomposition.

Tableau 3

Etude par diffraction des rayons X du solvate $KC_{36}+TEA$

<i>d</i>	Int.	001	<i>d</i> _{calc}	Hexagonal		Orthorhombique	
				<i>hkl</i> <i>a</i> = 14.76	<i>d</i> _{calc} <i>c</i> = 12.4	<i>hkl</i> <i>a</i> = 7.38	<i>d</i> _{calc} <i>b</i> = 12.8 <i>c</i> = 12.4
12.19	F	001	12.4				
4.14	F	003	4.14				
3.12	F	004	3.10				
2.49	fff	005	2.48				
2.137	m	(G 100)		440	2.130	330	2.131
2.069	m	006	2.067				
1.983	fff			613	1.977	106	1.990
1.953	fff			710	1.955	340	1.950
1.781	f	007	1.77				
1.551	f	008	1.55				
1.234	m	(G 110)		1200	1.230	390	1.231
1.183	f			1040	1.182	630	1.182

Paramètre *c* déterminé par la famille de raies 001Paramètres *a* et *b* calculés pour une maille en C_{36} du premier stade.

L'existence de raies *hkl* à température ambiante signifie une mobilité faible du cation solvate — ce qui est inhabituel pour un composé ternaire — et lui confère une plus grande stabilité. La TEA montre un comportement comparable. De plus, le fait que la réaction soit incomplète est compatible avec l'hypothèse d'une grande immobilité du cation solvate qui « bouche » l'accès des espaces interplanaires.

Analyse thermogravimétrique

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré que de nouveaux composés cristallisés étaient obtenus après action de divers solvants sur les composés d'insertion. On peut considérer ces produits ternaires comme des solvates, et les étudier par analyse thermogravimétrique pour doser le solvant d'une part et en comparer les stabilités d'autre part.

Cas du dioxanne

Il est possible d'obtenir un composé ternaire de même formule $KC_{37}DOX$ par synthèse directe [11] ou par formation du solvate; la comparaison par diffraction des rayons X a montré des différences (tableau 1), de stades en particulier. L'analyse thermogravimétrique montre un comportement très différent (figure 1) entre les deux produits. La formule brute est largement insuffisante pour caractériser un composé d'insertion ternaire, et les diagrammes de diffraction des rayons X, voisins, ne laissaient pas supposer une grande différence de stabilité. Il est probable

Tableau 4
Etude par diffraction des rayons X du solvate $KC_{36}+TMEDA$

<i>d</i>	Int.	001	<i>d</i> _{calc.}	Hexagonal		Orthorhombique	
				<i>hkl</i> <i>a</i> =14.76	<i>d</i> _{calc.} <i>c</i> =8.94	<i>hkl</i> <i>a</i> =7.38	<i>d</i> _{calc.} <i>b</i> =12.8 <i>c</i> =8.94
8.84	m	001	8.94				
6.29	fff			111	6.17	110	6.393
4.48	F	002	4.47				
3.55	fff			400	3.69	210	3.546
2.98	m	003	2.98				
2.23	fff	004	2.235				
2.137	f	(G 100)		440	2.13	330	2.131
2.07	fff			441	2.072	160	2.049
1.845	f			800	1.845	400	1.845
1.765	fff	005	1.788				
1.647	fff			900	1.640	422	1.648
1.224	m	(G 110)		1200	1.230	600	1.230

Paramètre *c* déterminé par la famille de raies 001

Paramètres *a* et *b* calculés pour une maille en C_{36} du premier stade.

Tableau 5
Etude par diffraction des rayons X du solvate $KC_{36}+THF$

Intens.	<i>d</i> observé	Phase <i>c</i> = 12.15				
		Orthorhombique <i>a</i> = 7.38 <i>b</i> = 12.80		Hexagonal <i>a</i> = 14.76		
		<i>d</i> calculé	<i>hkl</i>	<i>d</i> calculé	<i>hkl</i>	
F	12.0	12.15	001	12.15	001	phase <i>c</i> = 10.7 (001)
fff	10.2					
ff	6.04	6.075	002	6.075	002	
ff	4.76	4.835	120	4.83	210	
FF	4.08	4.05	003	4.05	003	
ff	3.82	3.69	200	3.69	220	
fff	3.55	3.546	210	3.545	310	
FF	3.051	3.037	004	3.037	004	
ff	2.79	2.791	230	2.790	410	
ff	2.44	2.430	005	2.430	005	
m	2.127	2.131	330	2.130	600	
f	2.006	2.025	006	2.025	006	
f	1.889	1.845	400	1.845	440	
m	1.750	1.735	007	1.735	007	
ff	1.527	1.519	008	1.519	008	
m	1.230	1.230	600	1.230	660	

que le mode de préparation du composé, par les traces qu'il laisse dans la structure obtenue, influe sur les propriétés. Dans le solvate il reste des zones moins organisées, comportant des défauts résultant des modifications successives du réseau cristallin, pouvant amorcer la décomposition; le ternaire obtenu directement peut, lui, conserver des traces de naphthalène ayant un effet stabilisant.

Comparaison des solvants

Les solvates obtenus entre KC_{36} et sept solvants ont été analysés par thermogravimétrie. Tous montrent un comportement de composés d'insertion ternaires, se décomposant en deux étapes au moins.

Les températures de décomposition étant une indication de la stabilité du composé, conséquence de l'interaction entre le solvant et le cation K^+ , ces comparaisons apportent des informations sur la « solvation » de K^+ .

En particulier, entre le triglyme et le dioxanne — solvants très différents selon des critères de conductivités de solutions ioniques ou de cinétiques de réactions [19], le DOX étant considéré alors comme un « mauvais » solvant — on constate que c'est le solvate avec le DOX qui est le plus stable (figure 2). Ceci peut être dû soit à une plus forte association avec le cation dans le cas du DOX, soit à une moins bonne stabilité du composé ternaire qui a ses plans écartés par une molécule plus volumineuse dans le cas du TG (ce que montrent les rayons X).

Tableau 6

Etude par diffraction des rayons X du solvate $KC_{36} + THF$ (phase stable à 60°)

Intens.	d observé	Phase $c=10.70$			
		Orthorhombique $a=7.38$ $b=12.80$		Hexagonal $a=14.76$	
		d calculé	hkl	d calculé	hkl
F	10.77	10.70	001	10.70	001
f	4.57	4.835	120		
fff	4.44				
ff	3.80	3.694	130	3.69	220
F	3.538	3.567	003	3.567	003
m	3.14	3.197	220	3.196	400
f	2.919	2.936	140	2.932	320
m	2.677	2.675	004	2.675	004
fff	2.299	2.296	320	2.296	510
f	2.130	2.131	330	2.130	600
fff	2.092	2.140	005	2.140	005
f	1.969	1.950	340	1.949	610
fff	1.826	1.826	410	1.826	700
f	1.763	1.783	006	1.783	006
m	1.231	1.230	600	1.230	660
ff	1.162	1.148	640	1.134	760

Deux autres solvants vont permettre de compléter les informations relatives à l'influence de l'encombrement et de l'interaction solvant-cation: le tétrahydrofuranne et le 2,5 diméthyltétrahydrofuranne; celui-ci étant le plus «mauvais» solvant et le plus encombrant, le solvate obtenu devrait être moins stable. Or il n'en est rien (figure 3). La seule explication possible remet en cause la «qualité» des solvants: le dioxanne est un solvant difficile à dissocier du cation potassium, ainsi que le DM 2 5 THF, comparativement au triglyme ou au THF (nous avons déjà mis cela en évidence par un autre moyen [11]).

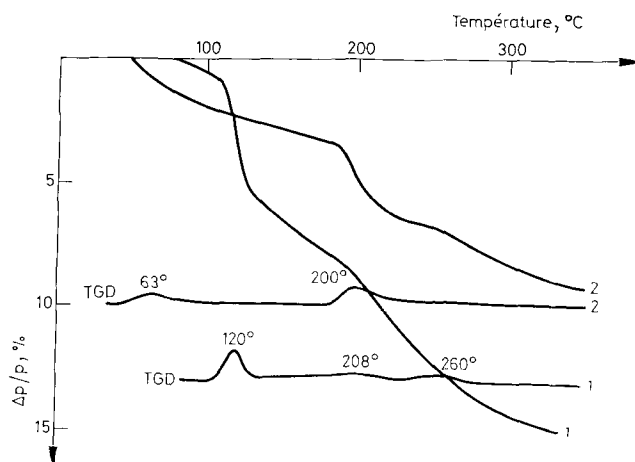


Fig. 4. Courbes thermogravimétriques directes et dérivées des solvates: 1. KC_{36} + TMEDA, masse d'échantillon 7.37 mg; 2. KC_{36} + TEA, masse d'échantillon 10.74 mg. Atmosphère: vide, 1 Pa; vitesse de chauffage: $2^\circ/\text{mn}$; TGD: échelle arbitraire

La comparaison entre des amines tertiaires (figure 4) montre que la TEA donne un complexe plus stable que la TMEDA, celle-ci étant un complexant adapté plutôt au cation lithium qu'au potassium.

L'ensemble des résultats obtenus, groupés dans le tableau 7, permet de comparer les solvants entre eux:

- les labiles, dont la moitié a été perdue vers 110° et les 3/4 à 150° (THF, DME, TG)
- les complexants, dont il reste la moitié à 160° (DM 2 5 THF, DOX, TMEDA)
- la triéthylamine, très fortement associée.

L'analyse des effluents par microsublimation montre que les solvants ne subissent pas de décomposition notable, sauf pour ceux qui sont très fortement associés: TEA et DM 2 5 THF (celui-ci ayant, avec un seul atome donneur, des propriétés complexantes).

Cette comparaison est relative à KC_{36} , avec l'hypothèse que les stabilités observées ont des raisons thermodynamiques plus que cinétiques. Il est clair que

Tableau 7
Analyse thermogravimétrique des solvates de KC_{36}

Solvant	Perte de masse, (%) à 300°	Moles de solvant par atome de K	Température de demi-décomposition	Fraction de la perte totale à 150°
THF	25.4	2.28	88	0.72
DME	28.1	2.04	126	0.74
TG	25.3	0.92	110	0.79
DM 2 5 THF	22.4	1.39	170	0.47
DOX	14.2	0.91	156	0.47
TMEDA	14.4	0.70	166	0.45
TEA	8.25	0.43	193	0.35

des mesures d'énergie de formation ou de décomposition des solvates seraient utiles, ainsi que l'emploi d'autres cations.

Conclusion

Les bases de Lewis pénètrent dans les composés binaires d'insertion de métaux alcalins dans le graphite. La modification du réseau cristallin est totale ou presque dans le cas de KC_{36} (elle peut être très faible avec LiC_{12} et le dioxanne).

Les composés ternaires obtenus sont généralement polyphasés, de stades inférieurs, et l'on retrouve éventuellement les mêmes valeurs de distances interplanaires que dans les insertions ternaires réalisées en solution.

L'analyse thermogravimétrique montre que la quantité de solvant fixé peut atteindre deux molécules par cation. En outre, les différences de stabilité thermiques permettent de classer les solvants selon leur pouvoir complexant (pour KC_{36}): TG, DME, THF < DOX, TMEDA, DM 2 5 THF < TEA.

Bibliographie

1. I. RASHKOV, I. PANAYOTOV et J. GOLÉ, Int. Symp. "Polymer 75", Octobre 1975, Varna, Bulgarie.
2. G. MERLE et I. RASHKOV, GFEC "Composés lamellaires" Paris, 28 Janvier 1975.
3. I. RASHKOV, G. MERLE, CH. MAÏ, J. GOLÉ et I. PANAYOTOV, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, C 339 (1976).
4. I. RASHKOV, G. MERLE et J. GOLÉ, GFEC journées annuelles, Vitrolles, 1976.
5. Brevet bulgare 30-292 14 Juin 1975; Brevet français 76-18-731 11 Juin 1976.
6. G. MERLE, J. P. PASCAULT, Q. T. PHAM, C. PILLOT, R. SALLE, J. GOLÉ, I. RASHKOV, I. PANAYOTOV, D. GUÉRARD et A. HEROLD, J. Polymer Sc., Pol. Chem. 15 (1977) 2067.
7. A. HÉROLD, Bull. Soc. Chim. Fr., 999 (1955).
8. D. GUÉRARD, Thèse, Nancy (1974).
9. C. STEIN, J. POULENARD, L. BONNETAIN et J. GOLÉ, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris 261 (1965) 1294.

10. E. C. ASHBY, P. CLAUDY, J. BOUSQUET et J. ETIENNE, *J. Chem. Educ.*, **52** (1975) 618.
11. G. MERLE et J. GOLÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1082 (1976).
12. N. DAUMAS et A. HÉROLD, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 268 C, (1969) 373.
13. A. ESSEL, B. GRAVERON, G. MERLE et C. PILLOT, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 275 C, (1972) 925.
14. Co-MINH-DUC, Thèse, Lyon n° 34 (1971).
15. M. NOMINÉ, Thèse, Grenoble (1967).
16. F. BEGUIN et R. SETTON, *Carbon*, **13** (1975) 293.
17. W. RUDOFF, *Angew. Chem.*, **71** (1959) 487.
18. T. NOGUCHI, M. ICHIKAWA et K. TAMARU, *J. Pol. Sci.*, B 10 (8) (1972) 615.
19. M. SZWARC, *Ions and ion Pairs in Organic reactions vol. 1*, Interscience, New York, 1972.
20. R. SETTON, *Carbon*, **5** (1967) 435.

RESUME — Les bases de Lewis (Tétrahydrofuranne, Diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne, Diméthoxyéthane, Diméthyl éther du triéthylène glycol, Dioxanne, Triéthylamine, N,N,N',N' tétraméthyl éthylène diamine) pénètrent dans les composés d'insertion de métaux alcalins dans le graphite (LiC_{12} , KC_{36}).

Des changements de stades et de nouvelles distances interplanaires sont observées par diffraction des rayons X. En général, les nouveaux composés lamellaires obtenus comportent plusieurs phases, et sont comparables aux composés ternaires obtenus par synthèse directe.

Ces solvates peuvent contenir jusqu'à deux molécules de solvant par cation, leurs stabilités thermiques peuvent donner des informations sur les pouvoirs complexants des solvants basiques.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Lewis-schen Basen (Tetrahydrofuran, Dimethyl-2,5-Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan, Triäthylenglykol Dimethyläther, Dioxan, Triäthylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-Äthylendiamin) dringen in die Insertionsverbindungen der Alkalimetalle des Graphits ein (LiC_{12} , KC_{36}).

Phasenveränderungen und neue interplanare Entfernungen wurden mittels Röntgendiffraktion beobachtet. Im allgemeinen bestehen die erhaltenen neuen lamellaren Verbindungen aus verschiedenen Phasen und können mit den durch direkte Synthese erhaltenen Ternärverbindungen verglichen werden.

Diese Solvate können je Kation bis zu zwei Molekülen Lösungsmittel enthalten, ihre Thermostabilitäten können Informationen über das Komplexierungsvermögen der basischen Lösungsmittel geben.

Резюме — Основания Льюиса (тетрагидрофуран, 2,5-диметилтетрагидрофуран, диметоксизтан, диметилловый эфир триэтиленгликоля, диоксан, триэтиламин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин) проникают на графит-включенные соединения щелочных металлов (LiC_{12} , KC_{36}). Из рентгено-дифракционных данных установлены стадийные изменения и новые межслоистые расстояния. В общем, эти ламеллярные соединения имеют несколько фаз и они подобны тем, которые были получены прямым синтезом. Эти сольваты могут соедиржать до двух молекул растворителя на один катион. Энергия комплексообразования растворителей может быть установлена из термической стабильности этих сольватов.