

ÉTUDE THÉORIQUE DES RÉACTIONS DE COUPURE DE QUELQUES COMPOSÉS MAGNÉSIENS TYPIQUES

MAURICE ASTIER

Laboratoire de Minéralogie, 9 Quai Saint-Bernard, Paris 5^e (France)

PHILIPPE MILLIÉ*

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5^e (France)

(Reçu le 21 juin 1972)

SUMMARY

Theoretical calculations of enthalpy variations for bond breaking in CH_3MgF , CH_3MgCl , $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ and $(\text{CH}_3\text{MgF}_3)^{2-}$ are carried out. The radical mechanism appears to be energetically more favourable than the ionic mechanism, except in the case of the solvated magnesium compound.

RÉSUMÉ

Les enthalpies des réactions de coupure des édifices CH_3MgF , CH_3MgCl , $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ et $(\text{CH}_3\text{MgF}_3)^{2-}$ sont calculées théoriquement. On montre que la coupure radicalaire est toujours nettement favorisée par rapport à la coupure ionique sauf dans le magnésien solvato.

Dans un travail précédent¹, nous avons déterminé la structure électronique, la conformation et l'énergie de formation de quelques composés magnésiens typiques.

Cet article présente le calcul non empirique des variations d'enthalpie correspondant aux différentes réactions de coupure possibles des mêmes composés.

La méthode, les bases d'orbitales atomiques et les géométries sont identiques à celles de la référence 1.

Nous avons déjà signalé, à ce sujet, les deux causes d'erreurs principales dans l'évaluation théorique des bilans énergétiques des réactions. La première est due au choix des orbitales atomiques de base, la deuxième résulte du choix même de la méthode de calcul.

C'est pourquoi, nous présenterons, dans une première partie, les résultats obtenus et nous montrerons dans une deuxième partie que les conclusions auxquelles on arrive ne sont pas affectées sensiblement, ni par le choix des orbitales atomiques, ni par les erreurs dues à la méthode elle-même.

MÉCANISMES DE COUPURES: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les réactions étudiées, ainsi que les variations d'enthalpie correspondantes

* Adresse pour toute correspondance.

TABLEAU 1

Réactions	ΔH kcal/mole
CH_3MgF	$\rightarrow \text{MgF}^\cdot + \text{CH}_3$ 39
	$\rightarrow \text{MgCH}_3 + \text{F}^\cdot$ 84
	$\rightarrow \text{MgF}^- + \text{CH}_3^+$ 244
	$\rightarrow \text{MgCH}_3^+ + \text{F}^-$ 254
	$\rightarrow \text{MgF}^+ + \text{CH}_3^-$ 265
CH_3MgCl	$\rightarrow \text{MgCl}^\cdot + \text{CH}_3$ 39
	$\rightarrow \text{MgCH}_3 + \text{Cl}^\cdot$ 78
	$\rightarrow \text{MgCH}_3^+ + \text{Cl}^-$ 182
	$\rightarrow \text{MgCl}^- + \text{CH}_3^+$ 235
	$\rightarrow \text{MgCl}^+ + \text{CH}_3^-$ 267
$(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$	$\rightarrow \text{MgCH}_3 + \text{CH}_3$ 40
	$\rightarrow \text{MgCH}_3^+ + \text{CH}_3^-$ 224
	$\rightarrow \text{MgCH}_3^- + \text{CH}_3^+$ 255
$\text{CH}_3\text{MgF}_3^{2-}$	$\rightarrow \text{MgF}_3^- + \text{CH}_3^-$ - 39
	$\rightarrow \text{MgF}_3^{2-} + \text{CH}_3^+$ 63
	$\rightarrow \text{MgF}_3^{3-} + \text{CH}_3^+$ 504

sont rassemblées dans le Tableau 1. Un certain nombre de remarques s'imposent :

(a) La grande similitude des enthalpies des réactions faisant intervenir la coupure radicalaire de la liaison Mg-C (39 kcal dans CH_3MgF , 39 kcal dans $\text{CH}_3\text{-MgCl}$ et 40 kcal dans $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$) montre que cette liaison a une énergie qui ne dépend pas de l'autre liaison formée par l'atome de magnésium.

(b) On voit, d'après les énergies de coupure radicalaire, que l'on a $E(\text{Mg-F}) > E(\text{Mg-Cl}) > E(\text{Mg-C})$, résultat déjà trouvé par un autre raisonnement dans la référence 1.

(c) Pour les trois premiers composés, les coupures radicalaires sont toujours très nettement favorisées par rapport aux coupures ioniques (la coupure $\text{MgCH}_3^- + \text{F}^+$ n'ayant même pas été envisagée tellement elle est invraisemblable et la réaction la plus facile est toujours celle donnant le radical CH_3^\cdot).

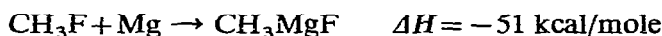
Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, la coupure radicalaire est favorisée par rapport à la coupure ionique à partir du moment où le potentiel d'ionisation d'un des motifs est plus grand que l'électroaffinité de l'autre. Or, ceci est vrai même dans un cas extrême comme celui de RbF , où $(\text{Rb}^+ + \text{F}^-)$ est moins stable que $\text{Rb}^\cdot + \text{F}^\cdot$ de 6 kcal/mole. Ceci explique que toutes les coupures des liaisons soient homolytiques en phase gazeuse, même si celles-ci ont un caractère ionique très marqué.

Ceci met en évidence le rôle prépondérant du solvant dans la chimie des organomagnésiens. D'ailleurs, une estimation de l'énergie de solvatation des différentes espèces selon une méthode proposée par Hoijtink², conduit effectivement à la conclusion que la coupure $\text{MgX}^+ + \text{CH}_3^-$ est alors la plus favorable.

(d) Ce dernier résultat est corroboré par le fait que le complexe $(\text{CH}_3\text{MgF}_3)^{2-}$ pris comme modèle de magnésien solvaté donne préférentiellement CH_3^- . On retrouve ainsi le mécanisme de réaction classique des organomagnésiens.

(e) Enfin, il n'y a aucune différence fondamentale au point de vue thermodyna-

mique entre les magnésien fluorés et chlorés. D'ailleurs les énergies de formation sont très similaires puisque on obtient théoriquement les résultats suivants:



La différence de comportement très grande est donc à attribuer à des facteurs cinétiques.

VALIDITÉ THÉORIQUE DES RÉSULTATS

(1) Effet de base

Pour rendre les différences entre le résultat SCF et la limite Hartree-Fock similaires pour tous les composés, nous avons utilisé une base optimisée pour F^{-1} .

Le Tableau 2 compare les énergies de coupure de CH_3MgF dans les deux bases ainsi employées. Il est clair que les principaux résultats obtenus, à savoir notamment la très nette prépondérance de la coupure radicalaire, sont conservés.

TABLEAU 2

Réaction	Base 1 (kcal/mole)	Base 2 (kcal/mole)	Après perturbation
CH_3MgF	→ $\text{MgF} \cdot + \text{CH}_3$	39	48
	→ $\text{MgCH}_3 + \text{F} \cdot$	84	94
	→ $\text{MgF}^- + \text{CH}_3^+$	244	230
	→ $\text{MgF}^+ + \text{CH}_3^-$	265	273
	→ $\text{MgCH}_3^+ + \text{F}^-$	254	211

(2) Les effets de corrélation

Les énergies de corrélation sont de l'ordre du centième de l'énergie totale, c'est-à-dire comparables aux énergies de liaisons. Il peut en résulter des erreurs importantes sur les enthalpies de réaction. C'est pourquoi, nous avons calculé pour tous les édifices fluorés, une partie de cette énergie, en utilisant la méthode des perturbations au second ordre proposée par Malrieu et coll².

Ce procédé conduit à une amélioration importante de l'accord avec l'expérience, comme le montre les résultats que nous obtenons pour l'électroaffinité du fluor (Tableau 3).

TABLEAU 3

	$E(\text{F})$ (u.a.)	$E(\text{F}^-)$ (u.a.)	$E_{\text{Aff.}}$ (kcal)
Energie SCF	-99.39218	-99.44067	30.0
Energie au second ordre	-99.50879	-99.63890	81.5
Exp.			90.1

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2. On voit là encore que les corrections, bien qu'importantes, ne modifient pas l'ensemble de nos résultats.

En conclusion, nous pouvons donc affirmer que la solvatation des magnésiens est indispensable pour interpréter théoriquement la coupure ionique de la liaison Mg-C.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Astier et P. Millié, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 139.
- 2 G. J. Hoijtink, E. de Boer, Ph. van der Neij et W. P. Weijland *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 75 (1956) 487.
- 3 P. Claverie, S. Diner et J. P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chem.*, 1 (1967) 751. S. Diner, J. P. Malrieu et P. Claverie, *Theor. Chim. Acta*, 8 (1967) 390.