

ÉTUDES PHYSICOCHIMIQUES DES ORGANOMAGNÉSIENS I. DISSOCIATION DANS L'HEXAMÉTHYLPHOSPHOTRIAMIDE (HMPT)

J. DUCOM ET B. DENISE

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Mécanismes Réactionnels associé au C.N.R.S., 24 rue Lhomond, Paris Vè (France)

(Reçu le 10 août 1970)

SUMMARY

Cryoscopic and conductometric measurements demonstrated that magnesium bromide in HMPT is completely ionic, as also are to a large extent alkylmagnesium bromides. On the contrary the ionisation of alkylmagnesium or magnesium chlorides is low and symmetrical compounds are monomeric.

RÉSUMÉ

Une étude par cryoscopie et par conductimétrie dans l'HMPT a montré que le bromure de magnésium était entièrement ionisé et que les organomagnésiens bromés l'étaient très fortement. Par contre l'ionisation du chlorure de magnésium ou des organomagnésiens chlorés est faible et celle des dérivés symétriques est quasiment nulle.

INTRODUCTION

Ces dernières années de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'association de dérivés organomagnésiens dans divers solvants. Après quelques résultats contradictoires^{1,2}, on trouve ensuite dans la littérature de nombreuses données cohérentes, qui ont déjà été longuement analysées^{3,4}. Les faits essentiels sont les suivants :

(a). Dans le THF^{5,6}, la triéthylamine⁷ et le dioxanne⁸ les organomagnésiens étudiés sont monomères.

(b). Dans l'éther éthylique^{6,9,10} les organomagnésiens chlorés sont dimères, les magnésiens symétriques ou bromés sont monomères à faible concentration (0.3 M) mais ont tendance à se polymériser pour des concentrations supérieures.

(c). Dans l'éthoxy-1 méthyl-2 butane¹¹, même à très faible concentration (10^{-2} , 10^{-3} M), il existe un équilibre monomère-dimère.

On voit donc que la tendance à l'association augmente lorsque la basicité du solvant diminue et que ce sont les dérivés chlorés qui se dimérisent le plus facilement.

Pour notre part, nous avons voulu étudier le comportement des organomagnésiens dans l'HMPT, solvant beaucoup plus basique que ceux envisagés jusqu'alors et dont l'intérêt en chimie organométallique n'est plus à démontrer¹². On peut s'attendre à ce que dans ce solvant les phénomènes d'association soient négligeables.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'HMPT a été purifié selon une technique déjà indiquée¹³.

Les halogénures de magnésium ont été préparés dans le THF par échange avec le dérivé mercurique correspondant, selon une technique préconisée par Ashby¹⁴. On ajoute ensuite de l'HMPT aux solutions ainsi obtenues et on chasse le THF par chauffage deux heures sous pression réduite (0.1 mm), à la température d'ébullition de l'HMPT. En soumettant au même traitement un mélange de THF et d'HMPT, nous avons vérifié, par cryoscopie, qu'ainsi tout le THF était bien éliminé.

Les organomagnésiens mixtes ont été préparés dans l'éther éthylique, selon la méthode classique. Après décantation, les solutions obtenues étaient parfaitement limpides. Un chauffage à 120° sous pression réduite (0.1 mm) élimine complètement l'éther des dérivés magnésiens chlorés. Il suffit ensuite de les redissoudre dans l'HMPT. Par contre, dans le cas des dérivés bromés, il est impossible d'éliminer l'éther sans décomposer l'organomagnésien (> 180°). Il est également impossible d'opérer de la même façon qu'avec les halogénures, car il se produit une réaction partielle entre l'HMPT et l'organomagnésien, avec formation d'un complexe de l'acide tétraméthyl-diamidophosphoreux comme dans le cas des organolithiens¹⁵. Nous avons donc été amenés à ajouter à la solution éthérée 2 moles d'HMPT par mole d'organomagnésien et à évaporer l'éther sous pression réduite (0.1 mm), mais sans chauffer. L'éther, qui ainsi n'est plus lié au magnésium s'élimine facilement et nous avons vérifié par RMN qu'il en restait une quantité toujours négligeable par rapport à l'organomagnésien (< 5%).

Les organomagnésiens symétriques sont obtenus par précipitation de Schlenk à partir des dérivés bromés correspondant. Les solvants sont éliminés par chauffage 3 heures sous pression réduite (0.1 mm). La redissolution dans l'HMPT est aisée.

Les dosages des réactifs ainsi obtenus ont été effectués, après hydrolyse, selon des méthodes classiques: Le magnésium basique par addition d'un excès d'une solution 0.1 N d'acide sulfurique et dosage en retour par une solution 0.1 N de soude. Le magnésium salin, par précipitation au moyen d'une solution 0.1 N de nitrate d'argent. La fin de réaction était observée à l'aide d'un potentiographe Metrohm E 336 A.

Pour les organomagnésiens mixtes l'écart entre magnésium basique et magnésium salin variait de 0 à 5%.

Techniques d'étude utilisées

Deux techniques furent utilisées la cryoscopie et la conductimétrie.

(a). Les cryoscopies ont été effectuées selon une technique déjà décrite¹³. Le vase cryoscopique a toujours été rempli en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Nous caractériserons le degré d'association par le paramètre i , masse molaire observée sur masse molaire théorique. Dans les calculs nous avons tenu compte de la solvata-tion des dérivés étudiés: bien que les degrés de solvata-tion soient souvent très mal connus, on a pu montrer que dans les cas du diéthylmagnésium¹⁶ et de certains magnésiens halogénés¹⁷ le magnésium était coordonné à 2 HMPT. C'est ce degré que nous adopterons d'une façon générale, bien qu'à l'état solide on ait pu isoler les deux espèces $MgBr_2 \cdot 2 HMPT$ et $MgBr_2 \cdot 4 HMPT$ ¹⁸

(b). Les conductimétries ont été réalisées au moyen d'un conductimètre Philips GM4249. Divers auteurs¹⁹⁻²² ont montré qu'il était possible d'effectuer des conducti-

métries dans l'HMPT. Ce solvant est particulièrement difficile à purifier et se conserve très mal²². Pratiquement nos expériences ont été faites avec un HMPT de conductivité voisine de $2 \cdot 10^{-6}$ ohm · cm.

RÉSULTATS

(A). Halogénures de magnésium

Le Tableau 1 indique les résultats obtenus par cryoscopie avec le bromure et le chlorure de magnésium (l'iode est insoluble). On remarque immédiatement une grande différence de comportement entre le chlorure et le bromure. Comme on pouvait le supposer le chlorure est monomère, mais par contre le bromure est totalement dissocié. La précision des mesures est assez médiocre aux faibles concentrations pour lesquelles le bromure est soluble, mais les différences observées sont suffisantes pour que le résultat soit significatif.

Cette dissociation ne peut provenir que d'une ionisation. On peut donc s'attendre à ce que les solutions de bromure de magnésium soient fortement conductrices, beaucoup plus que celles du chlorure de magnésium. C'est bien ce que montre la Fig. 1.

Ces deux courbes appellent quelques remarques:

(a). Aux faibles concentrations les deux courbes augmentent brusquement. Comme ce phénomène ne se produit pas avec les autres dérivés étudiés, on peut penser qu'il est dû à une deuxième dissociation des halogénures, plutôt qu'à l'effet d'impuretés résiduelles présentes dans l'HMPT.

(b). Aux concentrations étudiées, le bromure de magnésium est presque un électrolyte fort. Par suite des deux dissociations successives il est difficile d'obtenir une conductibilité équivalente limite correspondant à la première, elle est de l'ordre de $30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur habituelle dans l'HMPT¹⁹⁻²².

(c). Le chlorure de magnésium, au contraire, se présente comme un électrolyte faible, sa conductibilité équivalente augmente fortement aux faibles concentrations. Toujours par suite de la deuxième dissociation, il est impossible de déterminer la valeur de la constante d'ionisation.

TABLEAU 1

RÉSULTATS AVEC LE BROMURE ET LE CHLORURE DE MAGNÉSIUM

τ : concentration en mole par kg de solution déterminée par dosage; Δt : abaissement cryoscopique (en °C); n_s : concentration en mole par kg de solvant (compte tenu de la solvation); n_c : concentration déterminée par cryoscopie, $n_c = \Delta t/K$. K : constante cryoscopique, $6,93^{13}$.

Produit	τ	Δt	n_s	n_c	i
MgCl ₂	0.050	0.370	0.051	0.053	0.96
	0.077	0.560	0.080	0.081	0.99
	0.100	0.765	0.105	0.110	0.96
	0.134	1.050	0.143	0.151	0.95
MgBr ₂	0.013	0.170	0.013	0.024	0.54
	0.018	0.260	0.018	0.037	0.49
	0.019	0.250	0.019	0.036	0.53
	0.021	0.290	0.022	0.042	0.52
	0.029	0.385	0.029	0.055	0.52

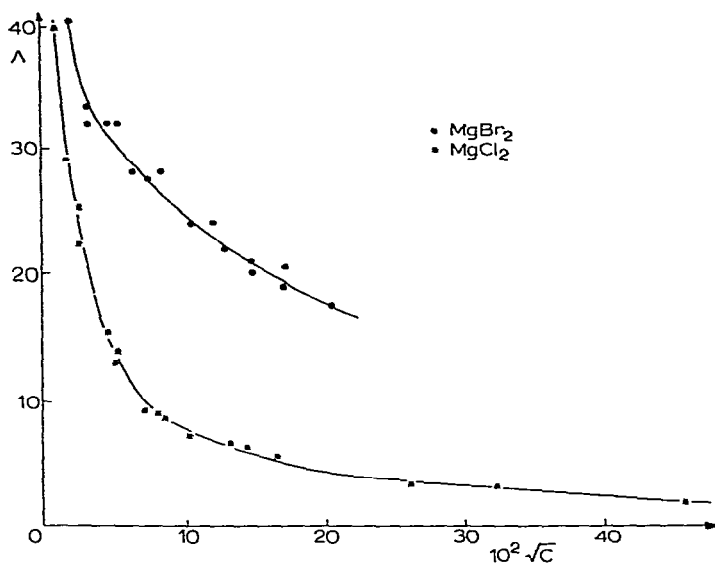


Fig. 1. Conductimétric des halogénures de magnésium. Λ : conductibilité équivalente ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

(B). Organomagnésiens symétriques

Nous avons étudié le diéthyl- (Et_2Mg) et le dibutylmagnésium (Bu_2Mg). Les résultats de la cryoscopie sont portés sur le Tableau 2. On observe que le dérivé de butyle est monomère. Un problème se pose en ce qui concerne le diéthylmagnésium. La valeur de i semble être supérieure à 1. Si l'on admet une précision de l'ordre de 10%, on ne peut pas affirmer que le diéthylmagnésium est entièrement monomère. Le résultat est bien reproductible, mais vue la fragilité extrême de ce produit et la difficulté de purification de l'HMPT, nous ne pouvons pas affirmer que l'écart observé a une signification physique.

La Fig. 2 montre la conductibilité, du diéthylmagnésium (échelle des ordonnées dilatée 100 fois par rapport à celle utilisée pour les halogénures). On remarque que l'ionisation est négligeable, ce qui est en accord avec les résultats de cryoscopie.

TABLEAU 2

RÉSULTATS AVEC LE DIÉTHYL- ET LE DIBUTYLMAGNÉSIMUM

Produit	τ	Δt	n_s	n_c	i
Bu_2Mg	0.087	0.610	0.091	0.088	1.03
	0.154	1.120	0.167	0.162	1.03
	0.210	1.450	0.231	0.238	0.97
Et_2Mg	0.087	0.560	0.091	0.081	1.13
	0.092	0.590	0.096	0.085	1.12
	0.136	0.900	0.145	0.130	1.11
	0.156	1.035	0.167	0.149	1.12
	0.180	1.255	0.195	0.182	1.07

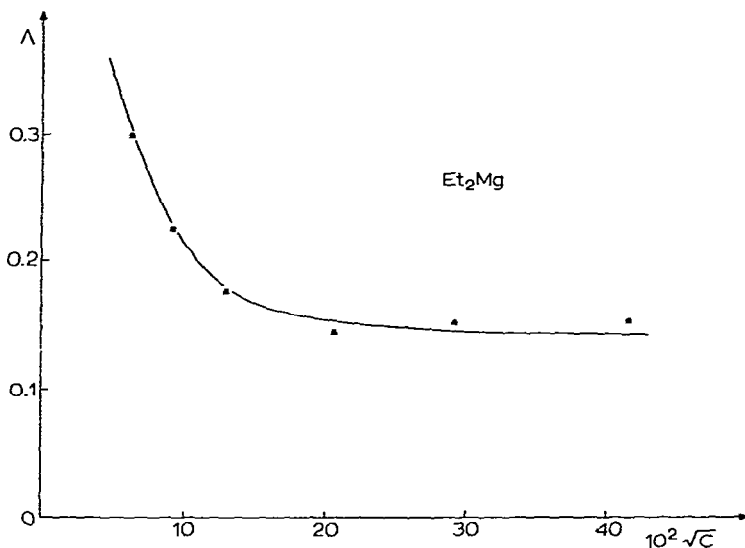


Fig. 2. Conductimétrie du diéthylmagnésium.

(C). *Organomagnésiens mixtes*

Le Tableau 3 indique les résultats obtenus par cryoscopie avec le chlorure et le bromure d'éthylmagnésium (EtMgCl, EtMgBr) ainsi qu'avec le chlorure et le bromure de butylmagnésium (BuMgCl, BuMgBr). Les chlorures sont nettement monomères, avec peut-être une légère tendance à la dissociation. Les bromures, aussi bien celui d'éthyle que celui de butyle sont dissociés de façon assez forte. Dans ce cas également les valeurs sont suffisamment différentes de celles correspondant aux monomères pour être significatives. Comme dans le cas des halogénures de magnésium, il doit y avoir ionisation.

TABLEAU 3

RÉSULTATS AVEC LES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES

Produit	τ	Δt	n_s	n_c	i
EtMgCl	0.082	0.610	0.085	0.088	0.97
	0.100	0.770	0.105	0.111	0.95
	0.172	1.260	0.186	0.182	1.02
BuMgCl	0.035	0.285	0.036	0.041	0.89
	0.072	0.540	0.074	0.078	0.96
	0.093	0.705	0.097	0.102	0.96
	0.139	1.045	0.149	0.151	0.99
EtMgBr	0.157	1.140	0.169	0.164	1.03
	0.054	0.560	0.056	0.081	0.69
	0.084	0.810	0.088	0.117	0.75
	0.092	0.850	0.096	0.122	0.79
	0.096	0.930	0.101	0.134	0.75
BuMgBr	0.099	0.920	0.104	0.132	0.79
	0.050	0.510	0.051	0.073	0.70
	0.082	1.010	0.085	0.118	0.72
	0.115	1.110	0.122	0.160	0.76
	0.178	1.770	0.196	0.255	0.77

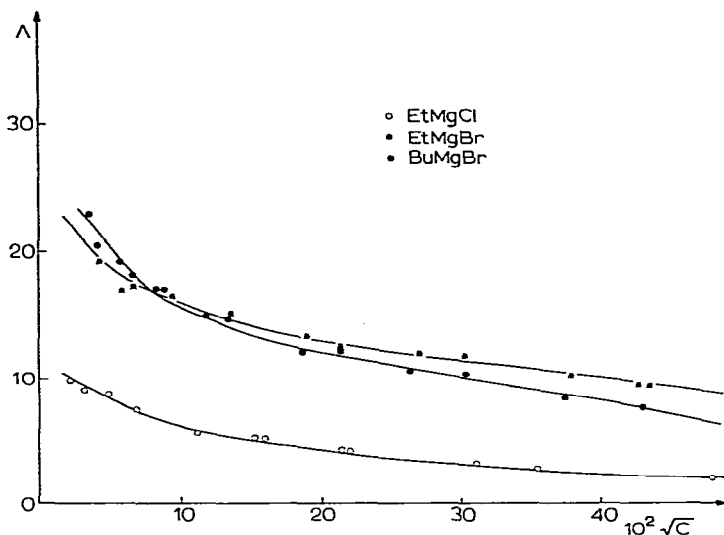


Fig. 3. Conductimétrie des organomagnésiens mixtes.

La Fig. 3 montre les résultats de conductimétrie. Comme on pouvait s'y attendre d'après les données de cryoscopie les bromures sont meilleurs conducteurs que les chlorures, mais moins bons que le bromure de magnésium. Les chlorures sont des composés peu ionisés les bromures le sont beaucoup plus.

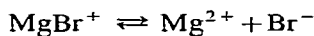
DISCUSSION

Il est connu depuis longtemps²³ que les organomagnésiens sont susceptibles de s'ioniser. Mais dans l'éther la conductibilité est très faible et les mesures sont difficilement reproductibles^{24,25}; dans l'HMPT le phénomène prend une extension considérable puisque la conductibilité équivalente passe de 10^{-5} à $20 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le bromure de magnésium est entièrement ionisé, les organomagnésiens bromés le sont à 30% environ. Signalons que l'équilibre de Schlenk est entièrement déplacé vers la forme RMgX^{17} , c'est donc bien l'organomagnésien lui-même qui est dissocié.

Le problème se pose de savoir quelles sont les espèces ioniques. Pour les halogénures de magnésium, il ne semble pas y avoir de difficulté:



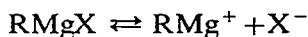
suivie probablement par:



En ce qui concerne les organomagnésiens, la question est moins évidente. Des travaux, malheureusement anciens²⁶, ont montré que, lors de l'électrolyse d'organomagnésiens, le magnésium était transporté aussi bien à l'anode qu'à la cathode. Ceci avait conduit à proposer, parmi beaucoup d'autres solutions envisageables, une dissociation selon le schéma:



Dans notre cas une telle ionisation ne rendrait pas compte des résultats de cryoscopie. Mais nos résultats permettent de proposer la dissociation :



Il n'est pas étonnant que, dans l'HMPT, RMgX n'ait pas tendance à fixer X^- car dans ce solvant les associations sont fortement défavorisées. Nous n'avons pas encore réalisé d'électrolyse d'organomagnésiens dans l'HMPT, expérience qui permettrait de confirmer notre hypothèse. Ce problème est actuellement à l'étude.

Un résultat reste quand même surprenant : la différence de comportement entre les chlorures, non dissociés, et les bromures très fortement dissociés. Toutefois, on sait que l'HMPT solvate très mal les anions¹²; en conséquence le facteur déterminant pour l'ionisation sera la facilité de rupture de la liaison Mg-X , car les états finaux seront assez voisins. Or la liaison Mg-Br est beaucoup plus polarisable que la liaison Mg-Cl , et dans ce solvant assez fortement polaire, on peut comprendre qu'elle se coupe plus facilement. En tous cas des expériences préliminaires montrent que dans l'action sur les cétones encombrées, les organomagnésiens chlorés se rapprochent beaucoup plus des symétriques que des bromés²⁷, ce qui est en accord avec nos résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. P. TERENTJEW, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156 (1926) 73.
- 2 J. MEISENHEIMER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 81 (1928) 720.
- 3 B. J. WAKEFIELD, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 131.
- 4 E. C. ASHBY, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, 21 (1967) 159.
- 5 A. D. VREUGDENHIL ET C. BLOMBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 461.
- 6 F. W. WALKER ET E. C. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3845.
- 7 E. C. ASHBY ET F. W. WALKER, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3821.
- 8 J. DUCOM ET S. HAYES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 621.
- 9 S. HAYES, *Ann. Chim. (Paris)*, [13] 8 (1963) 545.
- 10 A. D. VREUGDENHIL ET C. BLOMBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 453.
- 11 P. VINK, C. BLOMBERG, A. D. VREUGDENHIL ET F. BICKELHAUPT, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 273.
- 12 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 791.
- 13 J. DUCOM, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 264 (1967) 722.
- 14 E. C. ASHBY ET R. C. ARNOTT, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 1.
- 15 M. LARCHEVEQUE, Thèse, Paris, 1968.
- 16 J. DUCOM, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 268 (1969) 1259.
- 17 J. DUCOM, à paraître.
- 18 J. FAUVARQUE, Thèse Paris 1969.
- 19 J. MARTIN, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 268 (1969) 152.
- 20 C. ATLANI, J. C. JUSTICE, M. QUINTIN ET J. E. DUBOIS, *J. Chim. Phys.*, 66 (1969) 180.
- 21 J. F. NORMANT ET H. DESHAYES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1001.
- 22 H. BRUSSET, P. DELVALLE, J. GARCIN ET P. RAJAONERA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3800.
- 23 P. JOLIBOIS, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 155 (1912) 353.
- 24 R. E. DESSY ET R. M. JONES, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1685.
- 25 A. D. VREUGDENHIL ET C. BLOMBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83 (1964) 1096.
- 26 W. EVANS ET R. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2865.
- 27 J. FAUVARQUE ET J. F. FAUVARQUE, communication personnelle.