

SPECTRES INFRAROUGES ET RAMAN DU DIETHYLMAGNESIUM

J. KRESS et A. NOVAK (avec la collaboration technique de J. HERVIEU)

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge-et Raman, C.N.R.S., 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 21 avril 1976)

Summary

The infrared and Raman spectra of the symmetric organomagnesium compounds $(C_2H_5)_2Mg$, $(CH_3CD_2)_2Mg$ and $(CD_3CH_2)_2Mg$ have been investigated, at 300 K and 90 K in the $4000-50\text{ cm}^{-1}$ range. The room temperature spectra are consistent with the infinite polymer chain structure of C_{4h} factor group symmetry suggested by X-ray diffraction methods. The liquid nitrogen spectra, on the other hand, are significantly different and show that there is a change of chain conformation. An assignment of the observed fundamentals is given and the force constant of the electron deficient magnesium-carbon bond is estimated to be about 1.05 mdyn/\AA . The characteristic frequencies of the bridging ethyl groups are discussed and compared to those of the terminal groups of ethylmagnesium bromide.

Résumé

Les spectres infrarouges et Raman des composés organomagnésiens symétriques $(C_2H_5)_2Mg$, $(CH_3CD_2)_2Mg$ et $(CD_3CH_2)_2Mg$ à 300 K et 90 K ont été analysés de 4000 à 50 cm^{-1} . Les spectres à température ambiante sont compatibles avec la structure en chaîne infinie de groupe facteur de symétrie C_{4h} proposée par diffraction de rayons X. Les spectres à basse température, par contre, sont notablement différents et indiquent un changement de conformation des chaînes. Toutes les bandes dues aux vibrations fondamentales ont été attribuées. La constante de force de la liaison magnésium-carbone électroniquement déficiente est évaluée à 1.05 mdyn/\AA . Les fréquences caractéristiques des groupes éthyle en pont entre atomes de magnésium sont discutées et comparées à celles des groupes terminaux du bromure d'éthylmagnésium.

Introduction

Poursuivant nos recherches portant sur les composés organomagnésiens symétriques [1,2], nous avons entrepris une étude par spectroscopie de vibration du

diéthylmagnésium $(C_2H_5)_2Mg$. Nous nous sommes intéressés principalement à la structure moléculaire et cristalline de ce composé et aux liaisons magnésium-carbone, comme dans le cas du diméthylmagnésium [2] et des halogénures d'éthylmagnésium [3,4] déjà étudiés.

Les spectres infrarouges ($3000-200\text{ cm}^{-1}$) des espèces $(C_2H_5)_2Mg$, $(CD_3CH_2)_2Mg$ et $(CH_3CD_2)_2Mg$ et les spectres Raman ($3000-50\text{ cm}^{-1}$) du composé $(C_2H_5)_2Mg$ à l'état solide ont été examinés à 300 K et 90 K. Seules deux études infrarouges du diéthylmagnésium, limitées à des domaines de fréquence très étroits, ont été publiées antérieurement [5,6].

Résultats et discussion

A. Structure cristalline du diéthylmagnésium et dénombrement des vibrations

La structure cristalline du diéthylmagnésium à la température ambiante a été déterminée par diffraction de rayons X [7]. Le cristal appartient au système tétragonal, le groupe spatial est $P4_2/mcm$ (D_{4h}^{10}) et la maille élémentaire contient deux groupes formulaires $(C_2H_5)_2Mg$. Comme le diméthylmagnésium [8], il est constitué de chaînes infinies formées par l'intermédiaire de ponts carbone entre atomes de magnésium (Fig. 1). L'arrangement des 4 groupements méthylène autour de l'atome Mg est presque tétraédrique et le réseau contient des chaînes anti-parallèles [7].

Si la symétrie statistique établie par rayons X est D_{4h} , la symétrie du groupe facteur d'une chaîne unique considérée comme isolée pour l'analyse vibrationnelle n'est par contre que C_{4h} ; la maille de translation contient deux motifs $(C_2H_5)_2Mg$. On attend donc $3 \times (15 \times 2) - 4 = 86$ vibrations normales qui se répartissent suivant la représentation $\Gamma = 11A_g + 13B_g + 10E_g + 9A_u + 9B_u + 12E_u$. Seules 21 vibrations des types de symétrie A_u et E_u seront actives en infrarouge et seules 34 vibrations des types A_g , B_g et E_g seront actives en Raman, et leurs

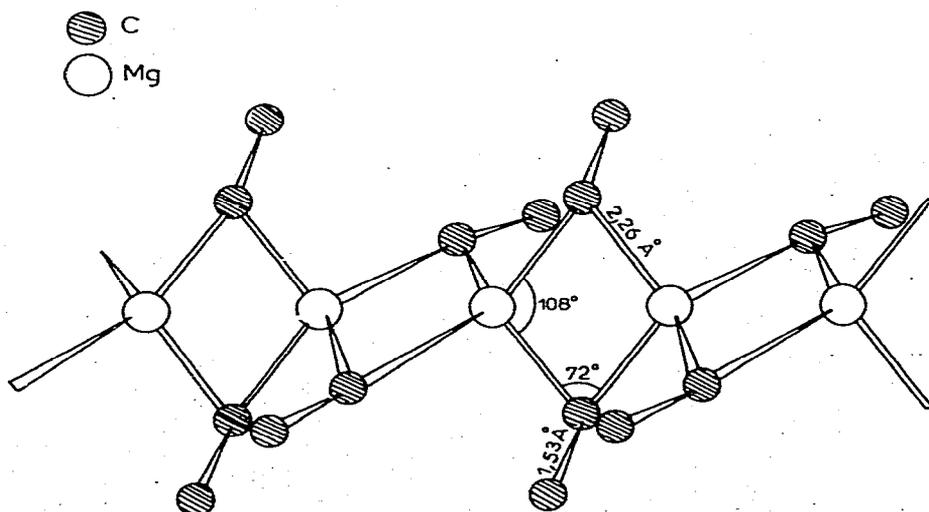


Fig. 1. Structure du diéthylmagnésium à température ambiante, d'après Weiss [7].

TABLEAU 1
CLASSEMENT DES VIBRATIONS DU DIETHYLMAGNESIUM

| Vibrations de groupe | Nombre de vibrations par type de symétrie | | | | | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | A_g | B_g | E_g | A_u | B_u | E_u |
| $\nu(\text{CH}_3)$ | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| $\delta(\text{CH}_3)$ | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| $\rho(\text{CH}_3)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $t(\text{CH}_3)$ | | | 1 | 1 | 1 | |
| $\nu(\text{CH}_2)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\delta(\text{CH}_2)$ | 1 | 1 | | | | 1 |
| $\omega(\text{CH}_2)$ | 1 | 1 | | | | 1 |
| $t(\text{CH}_2)$ | | | 1 | 1 | 1 | |
| $r(\text{CH}_2)$ | | | 1 | 1 | 1 | |
| $\nu(\text{CC})$ | 1 | 1 | | | | 1 |
| $\nu(\text{MgC})$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\delta(\text{MgC})$ | | 2 | 1 | | | 1 |
| $\delta(\text{CCMg})$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

fréquences ne doivent pas coïncider. En termes de vibrations de groupe d'autre part, on peut distinguer 9 vibrations pour chaque groupement CH_3 , 6 vibrations pour chaque groupement CH_2 , 1 vibration $\nu(\text{CC})$ pour chaque groupe éthyle et les vibrations du squelette de la chaîne dont 6 vibrations de valence et 4 de déformation magnésium—carbone. Le Tableau 1 donne la correspondance entre ces deux types de classement.

B. Analyse des spectres

Les spectres infrarouges et Raman des trois espèces étudiées sont représentés sur la Fig. 2. Les fréquences, intensités relatives et attribution des bandes aux vibrations fondamentales sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3. Nous discuterons successivement les spectres des composés à 300 K et à 90 K, puisque le refroidissement entraîne des modifications spectrales importantes.

1. Spectres du diéthylmagnésium à 300 K

Notre interprétation des spectres infrarouges et Raman repose principalement sur les déplacements de fréquence consécutifs à la substitution isotopique des groupes C_2H_5 par les groupes CH_3CD_2 et CD_3CH_2 , et sur la comparaison avec les spectres du diméthylmagnésium [2]. Nous limiterons notre attribution des bandes dues aux vibrations des groupements éthyle aux fréquences de groupe, tandis que pour les vibrations magnésium—carbone, nous proposerons également une attribution aux types de symétrie.

(a) *Vibrations des groupements méthyle.* Les bandes infrarouges dues aux 9 vibrations attendues pour les groupes CH_3 du composé $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ sont celles dont la fréquence diminue fortement dans $(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ et beaucoup moins dans $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$ (Tableau 2). La vibration de valence symétrique $\nu_s(\text{CH}_3)$ possède un rapport de fréquences isotopiques supérieur à celui des autres vibrations de valence ν'_s et $\nu_a(\text{CH}_3)$, il lui correspond de plus une raie Raman intense à 2860

(suite à la p. 13)

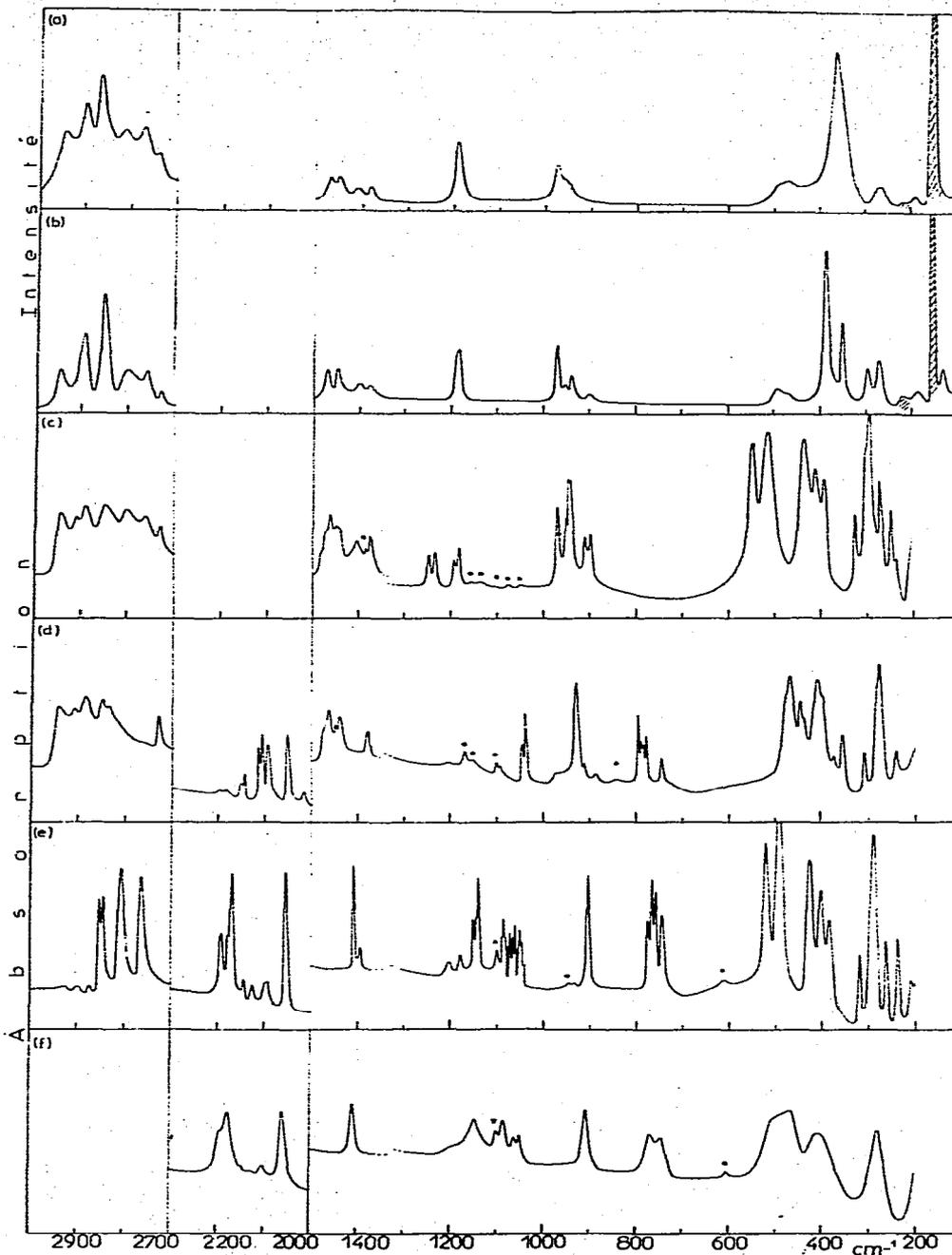


Fig. 2. Spectres de vibration du diéthylmagnésium. Spectres Raman de $(C_2H_5)_2Mg$ à 300 K (a) et 90 K (b); spectres infrarouges de $(C_2H_5)_2Mg$ (c), $(CH_3CD_2)_2Mg$ (d) et $(CD_3CH_2)_2Mg$ (e) à 90 K et de $(CD_3CH_2)_2Mg$ à 300 K (f). Les raies Raman hachurées proviennent du composé $MgBr_2$. Les bandes infrarouges désignées par un astérisque sont dues à des produits de décomposition.

TABLEAU 2

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN DU DIETHYLMAGNESIUM (C₂H₅)₂Mg à 90 K et 300 K

| Raman | | Infrarouge | | ν/ν' ^a | ν/ν'' ^b | Attribution |
|---------|--------|------------|--------|-------------------------|--------------------------|---|
| 90 K | 300 K | 90 K | 300 K | | | |
| 2948 f | 2940 f | 2952 F | | 1.34 | 1.00 | ν'_s et ν_a (CH ₃) |
| 2894 m | 2895 m | 2909 m | | | | |
| | | 2888 F | | 1.33 | 1.00 | |
| 2853 F | 2860 F | 2845 F | | 1.39 | 1.00 | ν_s (CH ₃) |
| | | 2834 ép | | | | |
| 2807 f | 2810 f | 2802 F | | 1.00 | 1.35 | ν_s (CH ₂) et 2 δ (CH ₂) |
| 2760 f | 2767 f | 2758 m | | | | |
| | | 1482 ép | | | | |
| 1471 m | 1468 f | 1470 ép | | 1.38 | 1.00 | δ'_s (CH ₃) |
| | | 1462 F | | | | |
| | | 1452 ép | | | | |
| 1447 m | 1451 f | 1447 m | | 1.38 | 1.00 | δ_a (CH ₃) |
| | | 1440 ép | | | | |
| | | 1413 ép | | | | |
| 1403 f | 1409 f | 1403 f | | 1.00 | 1.345 | δ (CH ₂) |
| | | 1394 ép | | | | |
| 1378 f | 1380 f | 1376 m | | 1.27 | 1.00 | δ_s (CH ₃) |
| | | 1373 m | | | | |
| | | 1246 m | | | | |
| 1231 tf | | 1233 m | 1233 m | 1.04 | 1.66 | ν (CH ₂) |
| | | 1190 f | | | | |
| 1186 m | 1189 m | 1182 m | 1187 m | 1.035 | 1.135 | ν (CC) |
| | | 968 F | 968 ép | 1.26 | 1.04 | ρ (CH ₃) |
| 972 m | 972 m | 965 ép | | | | |
| | | 951 m | | | | |
| 952 f | 955 f | 945 f | 948 F | 1.045 | 1.195 | ω (CH ₂) |
| 939 f | 945 ép | 940 F | | | | |
| | | 908 m | 905 m | 1.21 | 1.00 | ρ (CH ₃) |
| 899 tf | | 896 m | | | | |
| | | 545 F | 525 ép | 1.035 | 1.105 | r (CH ₂) |
| 492 f | 491 f | 513 TF | 485 F | | | |
| 468 f | 470 f | | | | | ν (MgC) (E _g) |
| | | 436 TF | | | | |
| | | 412 F | 415 F | 1.02 | 1.04 | ν (MgC) (E _u) |
| | | 393 F | | | | |
| 383 F | 361 F | | | | | ν (MgC) (B _g) |
| 350 m | 340 ép | | | | | ν (MgC) (A _g) |
| | | 326 m | | | | |
| | | 301 ép | | | | |
| | | 292 TF | 282 F | 1.00 | 1.05 | ν (MgC) (A _u) |
| | | 270 F | | | | |
| | | 247 m | | | | |
| | | 234 f | | | | |
| 294 m | | | | | | δ (MgCMg) (B _g) |
| 271 m | 267 f | | | | | |
| 188 f | 189 f | | | | | δ (CCMg) |
| 131 f | | | | | | δ (CMgC) (B _g) |

^a Rapports des fréquences isotopiques ν (C₂H₅)₂Mg/ ν (CD₃CH₂)₂Mg à 90 K au dessus de 600 cm⁻¹ et à 300 K en dessous de 600 cm⁻¹. ^b Rapports des fréquences isotopiques ν (C¹³H₅)₂Mg/ ν (CH₃CD₂)₂Mg à 90 K au dessus de 600 cm⁻¹ et à 300 K en dessous de 600 cm⁻¹.

TABLEAU 3

FREQUENCES INFRAROUGES DU DIETHYLMAGNESIUM $(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ ET $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$ à 90 K ET 300 K

| $(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ | | Attribution | $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$ | | Attribution |
|---------------------------------------|--------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 90 K | 300 K | | 90 K | 300 K | |
| 2851 F | | $\nu_a(\text{CH}_2)$ | 2938 F | | ν'_s et $\nu(\text{CH}_3)$ |
| 2841 F | | | 2903 m | | |
| 2806 F | | $\nu_s(\text{CH}_2)$ et 2 $\delta(\text{CH}_2)$ | 2886 F | | $\nu_s(\text{CH}_3)$ |
| 2762 F | | | 2877 f | | |
| 2193 ép | | ν'_s et $\nu_a(\text{CD}_3)$ | 2848 F | | $\nu_a(\text{CD}_2)$ |
| 2190 m | 2190 m | | 2832 m | | |
| 2177 f | | | 2113 m | | |
| 2168 F | 2174 F | | 2106 m | 2105 m | |
| 2052 F | 2057 F | | 2093 m | 2096 m | |
| 1408 F | 1408 F | $\delta(\text{CH}_2)$ | 2050 m | 2050 m | $\nu_s(\text{CD}_2)$ et comb. |
| 1396 f | | | 1472 ép | | $\delta'_s(\text{CH}_3)$ |
| 1202 f | | | 1465 ép | | |
| 1181 f | 1190 f | $t(\text{CH}_2)$ | 1459 m | | |
| 1150 m | | $\nu(\text{CC})$ | 1447 f | | $\delta_a(\text{CH}_3)$ |
| 1143 m | 1146 m | | 1442 ép | | |
| 1139 F | | | 1438 m | | |
| | | | 1435 ép | | |
| 1088 f | | $\delta_s(\text{CD}_3)$ | 1382 ép | | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
| 1085 m | 1085 m | | 1379 f | | |
| 1082 f | | | 1376 f | | |
| 1079 f | | | 1372 tf | | |
| 1069 m | | | 1048 m | | |
| 1067 ép | | 1046 m | | $\nu(\text{CC}), \delta(\text{CD}_2)$ | |
| 1063 m | 1063 m | 1040 F | 1044 f | | |
| 1059 m | | 1037 ép | | | |
| 1053 f | | $\delta_a(\text{CD}_3)$ | 933 ép | | $\rho(\text{CH}_3)$ |
| 1051 m | 1051 m | | 930 F | 935 F | |
| 1048 f | | | | | $\rho(\text{CH}_3)$ |
| 1043 f | | | 916 f | 896 tf | |
| | | | 890 f | | |
| 904 F | 907 F | $\omega(\text{CH}_2)$ | | | |
| 777 f | | $\rho(\text{CD}_3)$ | 797 F | | $\omega(\text{CD}_2)$ |
| 774 m | 771 m | | 790 m | 799 m | |
| 765 F | | | 786 f | | |
| 758 F | | | 781 m | | |
| 746 m | | | 744 m | 740 f | |
| 744 m | 746 m | $\rho(\text{CD}_3)$ | 480 ép | | $r(\text{CD}_2)$ |
| 740 ép | | | 471 F | 457 m | |
| | | | 447 F | | |
| 521 F | 505 ép | $r(\text{CH}_2)$ | 439 m | | |
| 493 TF | 472 F | | | | |
| 426 F | | $\nu(\text{MgC}) (E_u)$ | 409 F | | $\nu(\text{MgC}) (E_u)$ |
| 402 F | 408 m | | 399 m | 398 m | |
| 384 m | | | 374 f | | |
| | | | 356 m | | |
| 321 m | | $\nu(\text{MgC}) (A_u)$ | 308 m | | $\nu(\text{MgC}) (A_u)$ |
| 297 ép | | | 282 ép | | |
| 289 TF | 283 F | | 276 TF | 269 m | |
| 262 m | | | 240 m | | |
| 237 m | | | | | |

cm^{-1} . La déformation symétrique $\delta_s(\text{CH}_3)$ possède par contre un rapport isotopique inférieur à celui des autres vibrations de déformation. Remarquons que l'harmonique 2 $\delta_s(\text{CH}_3)$ est également observée vers 2730 cm^{-1} sur les spectres infrarouges et Raman de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ et $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$ (Fig. 2).

Si les vibrations $\nu(\text{CH}_3)$ et $\delta(\text{CH}_3)$ peuvent être considérées comme relativement pures, il n'en est pas de même des balancements $\rho(\text{CH}_3)$ qui semblent plus ou moins couplés avec ceux du groupe CH_2 , puisque le rapport isotopique ν/ν'' * atteint la valeur de 1.04 (tableau 2). La vibration de torsion $t\text{CH}_3$ n'a pas été identifiée.

(b) *Vibrations des groupements méthylène.* Les bandes infrarouges dues aux 6 vibrations attendues pour les groupes CH_2 du composé $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ sont celles dont la fréquence diminue fortement dans $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$ et beaucoup moins dans $(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ (Tableau 2). Les vibrations de valence et de déformation, qui présentent des rapports ν/ν' * égaux à 1.00, sont relativement pures (Tableau 2). Le rapport isotopique ν'/ν'' de 1.35 de la vibration $\nu_a(\text{CH}_2)$ est élevé (Tableau 3) et suggère que la vibration $\nu_a(\text{CD}_2)$ à 2105 cm^{-1} entre en résonance avec la combinaison observée à 2145 cm^{-1} pour $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$ (Fig. 2). De même, la vibration symétrique $\nu_s(\text{CH}_2)$ entre en résonance avec l'harmonique 2 $\delta(\text{CH}_2)$, comme dans le composé $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (3). Cette résonance est amplifiée dans le cas du diéthylmagnésium par suite de l'abaissement de fréquence de la vibration $\nu_s(\text{CH}_2)$. Les deux raies Raman correspondantes à 2807 et 2760 cm^{-1} sont de faible intensité, contrairement à celles des halogénures d'éthylmagnésium [3].

Les vibrations de torsion, de rotation plane et de balancement apparaissent par contre couplées avec d'autres modes vibrationnels. La fréquence de la première diminue très fortement dans $(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ et $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$, indiquant l'existence d'un couplage avec un balancement $\rho(\text{CH}_3)$. Le couplage entre les vibrations w et $r(\text{CH}_2)$ et les balancements $\rho(\text{CH}_3)$, déjà signalé, se manifeste aussi sur les bandes dues plus particulièrement aux vibrations du groupe CH_2 (Tableau 2).

Enfin, des couplages avec les vibrations du squelette de la chaîne sont également mis en évidence pour ces vibrations $w(\text{CH}_2)$ et $r(\text{CH}_2)$. La rotation plane $w(\text{CH}_2)$ est couplée avec la vibration de valence $\nu(\text{CC})$, dont la fréquence est abaissée de 13% dans $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$ et seulement de 4% dans $(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$. Le balancement $r(\text{CH}_2)$ est sans doute couplé avec les modes $\nu(\text{MgC})$ de même symétrie, comme les balancements $\rho(\text{CH}_3)$ du diméthylmagnésium [2], d'après sa valeur ν/ν'' faible par rapport à celle attendue (Tableau 2).

(c) *Vibration de valence carbone-carbone.* La vibration $\nu(\text{CC})$ est donc couplée avec le balancement $w(\text{CH}_2)$, comme dans les organomagnésiens mixtes [3]. L'intensité des deux raies Raman issues de ce couplage est beaucoup plus faible que pour les composés $\text{EtMgX} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ [3].

(d) *Vibrations magnésium-carbone.* Les vibrations magnésium-carbone donnent lieu à des bandes infrarouges et Raman analogues à celles du diméthylmagnésium [2], comme prévu par la structure semblable des deux composés [7,8]. Leurs fréquences sont cependant inférieures d'une trentaine de cm^{-1} , par suite sans doute de la masse supérieure des groupements éthyle. Cette similitude per-

* Les rapports ν/ν' et ν/ν'' désignent respectivement les rapports des fréquences $\nu(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}/\nu(\text{CD}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$ et $\nu(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}/\nu(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{Mg}$.

met de transférer au diéthylmagnésium l'attribution détaillée établie précédemment pour le diméthylmagnésium, et de préciser ainsi le type de symétrie des vibrations dans le groupe C_{4h} et la coordonnée interne principalement mise en jeu (Tableau 2): pour l'espèce $(C_2H_5)_2Mg$ à 300 K, les vibrations de valence $\nu(MgC)$ de type E_g , B_g et A_g donnent naissance aux trois bandes Raman à 470, 361 et 340 cm^{-1} respectivement, celles de type E_u et A_u aux bandes infrarouges à 415 et 282 cm^{-1} . Ces dernières vibrations ne sont que légèrement abaissées dans $(CD_3CH_2)_2Mg$ et $(CH_3CD_2)_2Mg$; elles semblent néanmoins couplées avec les balancements $r(CH_2)$ de même symétrie. Les deux vibrations de déformation $\delta(Mg-C)$ de symétrie B_g donnent lieu aux bandes Raman à 267 et 131 cm^{-1} , correspondant principalement à la déformation des angles $MgCMg$ et $CMgC$ respectivement [2]. La comparaison avec les composés $EtMgX \cdot 2 Et_2O$ [3] conduit enfin à attribuer la raie de diffusion à 189 cm^{-1} à une déformation $\delta(CCMg)$.

La similitude des fréquences amène à supposer que les constantes de force d'élongation et de déformation des liaisons $Mg-C$ du diéthylmagnésium sont proches de celles du diméthylmagnésium [2], en accord avec les distances interatomiques très voisines [7,8]. En particulier, la constante de force d'élongation $K(Mg-C)$ est certainement peu différente de la valeur 1.05 $mdyn/\text{\AA}$ obtenue pour le diméthylmagnésium [2].

(e) *Conclusions.* Le petit nombre de bandes observées sur les spectres à 300 K et la non-coïncidence de certaines fréquences infrarouges et Raman sont compatibles avec la symétrie C_{4h} du groupe facteur des chaînes infinies, et en accord avec la structure établie par rayons X [7].

Pour l'espèce $(CD_3CH_2)_2Mg$, par exemple, le nombre de bandes infrarouges apparaissant entre 2200 et 200 cm^{-1} et attribuées à des vibrations fondamentales est en effet égal au nombre attendu (Tableau 1), c'est-à-dire: 3 $\nu(CD_3)$, 3 $\delta(CD_3)$, 2 $\rho(CD_3)$, 1 $\delta(CH_2)$, 1 $w(CH_2)$, 1 $t(CH_2)$, 1 $r(CH_2)$, 1 $\nu(CC)$, 2 $\nu(MgC)$. Seul le dédoublement de la bande vers 500 cm^{-1} attribuée à une vibration $r(CH_2)$ est inattendu.

Pour l'espèce $(C_2H_5)_2Mg$, on observe en outre le nombre de bandes infrarouges et Raman attendu pour les vibrations $\nu(MgC)$ (Tableau 1), soit 2 bandes infrarouges correspondant aux modes de type A_u et E_u et 3 bandes Raman correspondant aux modes de type A_g , B_g et E_g (Tableau 2).

2. Spectres du diéthylmagnésium à 90 K

Les spectres du diéthylmagnésium à 90 K sont notablement différents de ceux observés à 300 K, surtout les spectres infrarouges (Fig. 2). Ces différences consistent principalement en de nombreux éclatements de bandes en plusieurs composantes. Pour l'espèce $(CD_3CH_2)_2Mg$, par exemple, les bandes uniques à 300 K dues aux vibrations $\nu(CC)$, $\delta(CD_3)$, $\rho(CD_3)$ et $\nu(MgC)$ donnent lieu à des triplets ou à des quadruplets, d'autres à des doublets. Ces éclatements, déjà de l'ordre de 10–20 cm^{-1} pour les vibrations des groupes éthyle, dépassent 40 cm^{-1} pour les vibrations du squelette et atteignent même 80 cm^{-1} pour la vibration $\nu(MgC)$ de type A_u . Sur le spectre Raman de $(C_2H_5)_2Mg$, cependant, seule la raie à 270 cm^{-1} à 300 K due à la déformation $\delta(MgCMg)$ (B_g) se dédouble à 90 K; par ailleurs, les fréquences $\nu(MgC)$ restent sensiblement différentes des fréquences infrarouges correspondantes (Tableau 2).

Ces éclatements de bandes sont tout-à-fait incompatibles avec la structure à

300 K établie par rayons X [7], et montrent donc que la structure cristalline du diéthylmagnésium est différente à 90 K et que sa symétrie est inférieure.

Etant donné que l'existence des chaînes infinies semble conservée, malgré l'augmentation sensible des fréquences $\nu(\text{MgC})$, cet abaissement de symétrie peut provenir soit d'un agrandissement de la maille élémentaire et d'une modification de structure du réseau cristallin, soit d'un changement de conformation de ces chaînes. Dans le premier cas, les couplages interchaînes qui peuvent en résulter sont attendus faibles, et devraient concerner surtout les vibrations des groupes CH_3 et CH_2 ; pour le diméthylmagnésium, en effet, pour lequel la symétrie de la maille contenant 4 groupes formulaires n'est que D_{2h} [8], aucun éclatement de bande n'a été observé à 90 K, excepté le dédoublement de la vibration $\delta_s(\text{CH}_3)$ E_u [2]. L'importance des éclatements observés pour le diéthylmagnésium à 90 K, notamment pour les vibrations $\nu(\text{MgC})$, nous conduit donc à retenir la seconde interprétation.

Le changement de conformation des chaînes résulte sans doute de l'augmentation des forces intermoléculaires à basse température et peut consister, étant donné que les vibrations non dégénérées éclatent également, en une déformation des cycles Mg_2Et_2 ou en un allongement de la maille de translation de la chaîne. La non-coïncidence de certaines fréquences infrarouges et Raman montre cependant qu'il subsiste des centres de symétrie dans la chaîne.

C. Fréquences caractéristiques des groupes éthyle en pont entre atomes de magnésium

L'analyse spectroscopique du diéthylmagnésium a permis de déterminer la grande majorité des fréquences des vibrations internes des groupements éthyle en pont entre atomes de magnésium. Dans le Tableau 4, les plus caractéristiques sont comparées à celles des vibrations correspondantes de ces groupements en position terminale dans le composé mixte monomère $\text{EtMgBr} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ [3]. Le plus souvent, les attributions correspondant aux fréquences moyennes rapportées dans le Tableau 4 ne sont qu'une description approximative des modes de vibration, en raison des nombreux couplages observés. Bien que les couplages puissent être modifiés d'un composé à l'autre, ces fréquences semblent néanmoins susceptibles de renseigner sur la distribution des charges électroniques au sein des groupements éthyle.

Des différences de fréquence relativement importantes sont d'ailleurs observées entre magnésiens mixte et symétrique (Tableau 4), provenant certainement de la déficience électronique des ponts $\text{Mg}-\text{C}$ du diéthylmagnésium et de sa répercussion sur les liaisons internes des groupements éthyle. Les différences structurales existant entre les deux composés [7,9] et la présence des ligandes Br et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ du composé mixte sont cependant susceptibles d'avoir aussi une influence non négligeable sur les fréquences de vibration des groupements éthyle. Remarquons que ces différences de fréquence entre groupements terminaux et en pont ont permis de les distinguer les uns des autres dans les composés $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ et $\text{EtMgCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [1,4].

Les vibrations $t(\text{CH}_2)$, $w(\text{CH}_2)$ et $r(\text{CH}_2)$ des groupes méthylène liés au magnésium ont des fréquences supérieures dans le diéthylmagnésium que dans le bromure d'éthylmagnésium (Tableau 4). Ce phénomène semblable à celui observé pour la vibration $\delta_s(\text{CH}_3)$ des groupes méthyle liés au magnésium [1,2,11]

TABLEAU 4
 VALEURS MOYENNES À 90 K DE QUELQUES FRÉQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN DES
 GROUPEMENTS RME (R = C₂H₅, CD₃CH₂, CH₂CD₂)

| Composés | $\nu_d(\text{CH}_3)$ | $\nu_s(\text{CH}_3)$ | $\delta_s(\text{CH}_3)$ | $2\delta_s(\text{CH}_3)$ | $\rho(\text{CH}_3)$ | $\nu_d(\text{CH}_2)$ | $\nu_s(\text{CH}_2)$ | $\nu_s(\text{CH}_2)^a$ | $\tau(\text{CH}_2)$ | $\omega(\text{CH}_2)^b$ | $r(\text{CH}_2)$ | $\nu(\text{CC})^b$ |
|---|----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|------------------|--------------------|
| (C ₂ H ₅) ₂ Me | 2917 | 2849 | 1376 | 2729 | 935 | 2846 | 2785 | 1239 | 1239 | 945 | 516 | 1186 |
| C ₂ H ₅ MgBr · 2(C ₂ H ₅) ₂ O [3] | 2900 | 2836 | 1366 | 2708 | 928 | 2858 | 2825 | 1227 | 1227 | 920 | 520 | 1146 |
| (CD ₃ CH ₂) ₂ Me | 2182 | 2052 | 1084 | | 756 | | | | | | | 1144 |
| CD ₃ CH ₂ MgBr · 2(C ₂ H ₅) ₂ O [3] | 2164 | 2045 | 1081 | | 750 | | | | | | | 1090 |
| (CH ₃ CD ₂) ₂ Me | | | | | | 2109 | 2065 | 744 | 744 | 788 | 459 | 1044 |
| CH ₃ CD ₂ MgBr · 2(C ₂ H ₅) ₂ O [3] | | | | | | 2119 | 2075 | 727 | 727 | 754 | 415 | 1046 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₃ [10] | 2968 | 2883 | 1382 | | 1134 | 2930 | 2883 | 1292 | 1292 | 1338 | 748 | 895 |

^a Vibration en résonance avec l'harmonique 2 $\delta_s(\text{CH}_2)$. Les fréquences sont estimées en tenant compte des intensités relatives des deux bandes correspondantes. ^b Vibrations couplées entre elles.

résulte sans doute de même du fait que chaque groupe éthyle est entouré dans ce cas de deux atomes de magnésium, et que les répulsions électrostatiques entre électrons des liaisons C—H et électrons de valence du magnésium sont plus fortes que lorsque les groupes méthylène ne sont liés qu'à un seul atome de magnésium.

La plupart des autres différences de fréquence observées entre groupements éthyle terminaux et en pont s'expliquent toutes par le fait que pour ces derniers, la charge négative portée par le carbone lié au magnésium reste davantage localisée sur cet atome, en raison de la déficience électronique des liaisons magnésium—carbone Mg—C—Mg, et que l'effet inductif vers le groupe méthyle est atténué: les fréquences des vibrations $\nu(\text{CH}_2)$ du diéthylmagnésium sont en effet inférieures à celles du bromure d'éthylmagnésium, s'éloignant encore davantage de celles du propane, alors que les fréquences des vibrations $\nu(\text{CH}_3)$, $\delta_s(\text{CH}_3)$ et $\rho(\text{CH}_3)$ des groupes méthyle liés aux méthylènes sont par contre supérieures, se rapprochant de celles du propane (Tableau 4). Cette diminution de l'effet inductif le long des liaisons C—C est compatible avec l'allongement de ces liaisons de 1.45 Å dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [9] à 1.53 Å dans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ [7].

Toutes les différences de fréquence entre groupements éthyle terminaux et en pont entre atomes de magnésium ne peuvent pourtant pas être interprétées comme consécutives à un effet électronique, mais peuvent provenir aussi d'un effet mécanique: la fréquence de la vibration $\nu(\text{CC})$ supérieure pour les groupements en pont ne peut résulter en effet que du couplage avec le balancement $w(\text{CH}_2)$, d'après l'ensemble des données précédentes.

Partie expérimentale

Les poudres blanches de diéthylmagnésium ont été obtenues sous atmosphère inerte soit par la méthode classique d'addition de dioxanne sur une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther éthylique, suivie du prélèvement de la solution et de l'évaporation totale des solvants, soit par la dismutation des composés définis $\text{EtMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ qui conduit à un mélange équimoléculaire de Et_2Mg et MgBr_2 . Les conditions opératoires sont semblables à celles décrites pour le diméthylmagnésium [2]. Les composés de départ étaient $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (Prolabo), $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Br}$ et $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (synthétisés au Laboratoire). Les bandes infrarouges issues de produits de décomposition ont été identifiées grâce à leur augmentation d'intensité à la suite d'une courte exposition des échantillons à l'air.

Les spectres infrarouges des composés en suspension dans le nujol ou le fluorolube ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin—Elmer 225. Les spectres Raman des composés contenus dans un tube scellé ont été enregistrés sur un spectromètre Coderg T 800 équipé d'une source laser à argon ionisé Spectra Physics Model 164 utilisant la raie excitatrice de longueur d'onde 4880 Å et de puissance 500 mW.

Bibliographie

- 1 J. Kress, Thèse, Paris, 1974, enregistrée au C.N.R.S. sous le No. A.O. 9349.
- 2 J. Kress, D. Bougeard et A. Novak, *Spectrochim. Acta*, sous presse.
- 3 J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 281.
- 4 J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 23.

- 5 S. Hayes, Thèse, Paris, 1963, enregistrée au C.N.R.S. sous le No. A 4123.
- 6 J. Jullien et A. Paillous, Bull. Soc. Chim. France, (1965) 2236.
- 7 E. Weiss, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 101.
- 8 E. Weiss, J. Organometal. Chem., 2 (1964) 314.
- 9 L.J. Guggenberger et R.E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5375.
- 10 J.N. Gayles et W.T. King, Spectrochim. Acta, 21 (1965) 543.
- 11 J. Kress et A. Novak, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 199.