

Journal of Organometallic Chemistry, 111 (1976) 1–15
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTRES RAMAN DE SOLUTIONS DE DIETHYLMAGNESIUM DANS L'ETHER ETHYLIQUE. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE MONOMERE—DIMERE

J. KRESS

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

(Reçu le 22 octobre 1975)

Summary

The Raman spectra of diethylmagnesium in diethyl ether solutions of different concentrations and at different temperatures have been investigated. The respective amounts of solvent, monomer and dimer present in these solutions and the thermodynamic values of the monomer—dimer equilibrium have been calculated from the relative intensities of three characteristic bands. Two different crystallisation procedures have been detected and discussed.

Résumé

Les spectres Raman de solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique à différentes concentrations et températures ont été analysés. La mesure des intensités relatives de trois bandes caractéristiques du solvant et des espèces monomère et dimère a permis de déterminer les proportions respectives de chacun des constituants et d'atteindre les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre monomère—dimère. Deux processus de cristallisation distincts ont été mis en évidence et discutés.

Introduction

Nous avons entrepris une étude systématique par spectrométrie infrarouge et Raman des composés organomagnésiens qui a déjà donné lieu à quelques publications [1–4], notamment en ce qui concerne les dérivés mixtes $\text{RMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) et $(\text{EtMgCl} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ cristallisés et dissous dans l'éther éthylique [2–4]. Les composés symétriques Et_2Mg , $(\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ et $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ à l'état cristallisé ont été analysés également [1,5].

Dans ce mémoire nous appliquons la spectrométrie Raman à laser à l'identi-

cation et au dosage des espèces présentes dans les solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique, ainsi qu'à la détermination des grandeurs thermodynamiques qui les caractérisent.

La constitution des solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique a déjà fait l'objet de quelques études par ébulliométrie, RMN et infrarouge [6-9]; leurs résultats sont compatibles avec l'existence d'un équilibre entre un dimère et un monomère prépondérant aux faibles concentrations. La spectrométrie Raman n'a jamais été utilisée.

Résultats expérimentaux

Quatre solutions de concentration $c_1 = 3.1 M$, $c_2 = 2.55 M$, $c_3 = 1.8 M$ et $c_4 = 1.6 M$ ont été étudiées à diverses températures comprises entre 30 et $-115^\circ C$. Les spectres Raman ont été enregistrés de 0 à 3000 cm^{-1} , mais seule la région $300-550\text{ cm}^{-1}$ donnant les informations les plus intéressantes sera discutée. Sur la Fig. 1 sont représentés les spectres des trois premières solutions à température ambiante, auxquels nous avons joint celui obtenu antérieurement pour le composé défini $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à l'état liquide ($c = 5.1 M$) [1,5]. La Fig. 2 montre les spectres de la solution de concentration $3.1 M$ à différentes températures. La Fig. 3 rapporte les variations des rapports des intensités intégrées des bandes I, II et III en fonction de la température.

Discussion

A. Description des spectres et identification des espèces présentes

Nos études antérieures sur les composés définis $(\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ et $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ et sur les solutions organomagnésiennes mixtes [1-5] attribuent d'une façon certaine les trois raies bien résolues observées entre 300 et 500 cm^{-1} pour les solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique, dont les intensités relatives varient en fonction de la concentration et de la température (Fig. 1 et 2). Celle à 440 cm^{-1} (I) est due à la déformation $\delta(\text{COC})$ du solvant éther éthylique non lié au magnésium [10]. Celle à 360 cm^{-1} (II) provient d'une vibration $\nu(\text{Mg}_2\text{C}_2)$ du dimère * $(\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ isolable à partir des solutions [1,5]. Celle à 410 cm^{-1} (III) correspond à la vibration $\nu_s(\text{MgC}_2)$ du monomère * $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [5].

Par ailleurs, le massif vers 500 cm^{-1} résulte de la superposition de plusieurs bandes de l'éther pur, du monomère et du dimère, et les bandes faibles observées à 380 et 325 cm^{-1} sont dues respectivement à des vibrations de l'éther pur et de l'éther coordonné au dimère et au monomère [1-5,10]. Les autres régions spectrales permettent de distinguer d'une part les raies dues aux groupements éthyle en pont du dimère et celles dues aux groupes terminaux, et d'autre part les raies dues aux molécules de solvant non perturbées et celles dues aux molécules coordonnées au magnésium. La conformation de ces dernières est gauche-gauche

* Les termes dimère et monomère désigneront toujours les entités solvatées $(\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ et $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ respectivement. Le dimère est associé par ponts éthyle entre les atomes de magnésium [1,5].

comme dans les solutions d'organomagnésiens mixtes [1-4], d'après la grande similitude des bandes correspondantes.

La caractérisation des deux espèces monomère et dimère conduit à décrire les solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique par l'équilibre déjà proposé précédemment [9]:



Il faut remarquer cependant que l'existence d'espèces plus associées, dont le spectre ne pourrait sans doute pas être distingué de celui du dimère, ne peut pas être exclue. Il semble au contraire que de telles entités soient présentes en faibles proportions aux concentrations élevées, d'après l'intensité inattendue des raies I et III de la solution de concentration 5.1 M (Fig. 1) et de composition globale $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 1.03\text{Et}_2\text{O}$ [1,5] devant correspondre pratiquement au dimère isolé. Un autre indice est la possibilité d'obtenir des solutions contenant moins d'une mole d'éther par mole de diéthylmagnésium [9]. Nous admettrons que ces espèces plus associées sont négligeables aux concentrations étudiées et que l'équilibre précédent est une description satisfaisante des solutions. Cette hypothèse sera confirmée dans la partie B et dans la partie expérimentale.

B. Composition des solutions

Les intensités relatives des bandes I, II et III peuvent être considérées comme représentatives de la concentration partielle des solutions en éther, dimère et monomère respectivement. Leur mesure permet de déterminer quantitativement la composition réelle des solutions.

1. Méthode de calcul. En utilisant comme Ducom [9] la notation suivante: γ = nombre de molécules d'éther par molécule de diéthylmagnésium (composition globale $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \gamma\text{Et}_2\text{O}$); c = concentration totale en diéthylmagnésium (molarité); $[M]$, $[D]$ et $[S]$ = concentrations partielles en monomère, dimère et solvant: $m = [M]/c$, $d = [D]/c$, $s = [S]/c$ et en désignant de plus les rapports des intensités intégrées des bandes I, II et III par $\rho' = i_{\text{III}}/i_{\text{I}}$, $\rho'' = i_{\text{III}}/i_{\text{II}}$, $\rho''' = i_{\text{II}}/i_{\text{I}} = \rho'/\rho''$ on peut écrire le système d'équations suivant:

$$m + 2d = 1 \quad (\text{a})$$

$$m + s = \gamma - 1 \quad (\text{b})$$

$$m/s = k' \rho' \quad (\text{c})$$

$$m/d = k'' \rho'' \quad (\text{d})$$

k' et k'' sont deux constantes indépendantes de c , mais variant avec la température.

Ce système de quatre équations à cinq inconnues (m , d , s , k' , k'') ne peut être résolu, mais la combinaison de deux systèmes correspondant à deux compositions globales différentes (γ_1 et γ_2 par exemple) conduit à un nouveau système de huit équations à huit inconnues (m_1 , d_1 , s_1 , m_2 , d_2 , s_2 , k' , k'') dont la résolution est possible et permet de déterminer les concentrations respectives du solvant, du dimère et du monomère dans les deux solutions considérées, ainsi que les valeurs de k' et k'' .

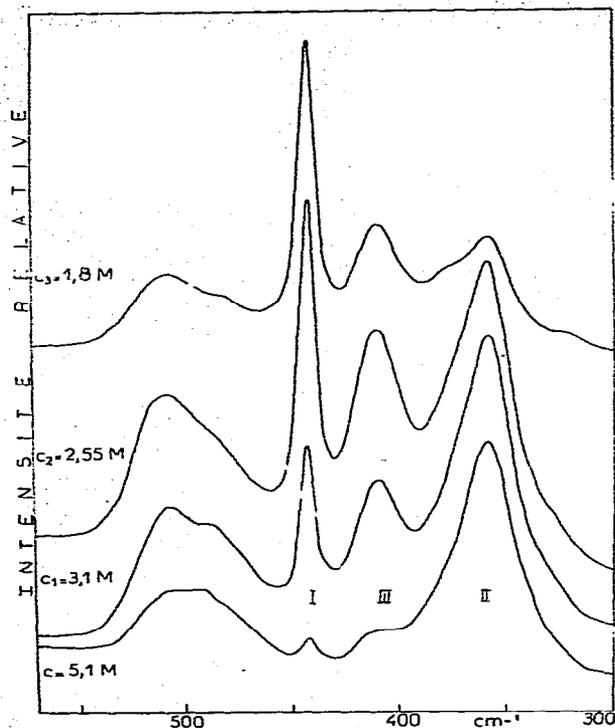


Fig. 1. Spectres Raman de quatre solutions de d.éthylmagnésium dans l'éther éthylique à température ambiante.

Cependant, cette méthode rigoureuse n'a pu être appliquée qu'aux solutions à température ambiante, car la précision de mesure des températures inférieures est insuffisante pour permettre la comparaison de deux systèmes différents (partie expérimentale). Pour l'étude des solutions à basse température, nous avons préféré adopter une méthode par itération: pour chacune des solutions 1 à 3 (Tableau 1), nous avons cherché à ajuster pour chaque température les valeurs de h' et k'' , en partant de celles obtenues à température ambiante par la méthode précédente, de manière à ce que les équations a et d conduisent à la même valeur de m que les équations b et c. Le résultat a été estimé atteint lorsque les deux valeurs de m différaient de moins de 0.5%.

Les détails de résolution des équations à partir des résultats expérimentaux rassemblés sur la Fig. 3 sont décrits dans la partie expérimentale.

2. *Résultats.* La plupart des valeurs de m , s et d calculées pour les quatre solutions étudiées (Tableau 1) sont rapportées sur les Fig. 4 et 5, en fonction de la concentration et de la température des solutions. Les courbes définies par l'alignement des différents points expérimentaux permettent de connaître assez précisément la teneur en monomère, dimère et solvant de toute solution de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique à toute température comprise entre -80 et 25°C . L'arrêt ou la discontinuité de ces courbes correspond à la cristallisation des solutions (partie D).

La Fig. 4 montre que l'espèce monomère est favorisée aux faibles concentra-

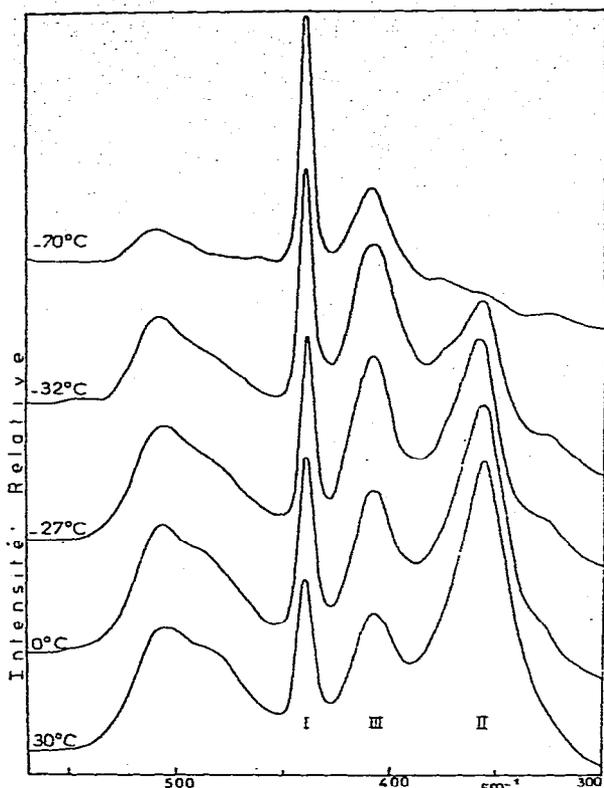


Fig. 2. Spectres Raman d'une solution 3.1 M de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique à différentes températures.

tions qui déplacent l'équilibre vers la droite. A la température ambiante, le rapport de la concentration partielle du monomère sur celle du dimère passe par exemple de 1 pour $c = 3 M$ à 5 pour $c = 5 M$ environ. L'extrapolation des courbes aux concentrations élevées a été réalisée en admettant, suivant l'hypothèse de l'équilibre monomère—dimère, que la solution de concentration totale 5.1 M à laquelle correspond d'après la RMN la composition globale $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 1.03\text{Et}_2\text{O}$ [1,5] est équivalente au dimère isolé. En fait, les rapports ρ' et ρ'' mesurés pour cette solution et les valeurs moyennes déterminées précédemment pour k' et k'' conduisent, à l'aide des relations a à d, aux valeurs de m , d et s rapportées sur la Fig. 4 et à un nombre $\gamma = 1.25$ différent de 20% de la mesure de RMN. Ces écarts confirment l'existence d'espèces plus associées que le dimère dans les solutions très concentrées, et montrent que leur proportion est faible, surtout aux molarités inférieures à 3 M pour lesquelles l'équilibre monomère—dimère constitue donc une bonne approximation.

La Fig. 5 montre que s , m et d varient linéairement en fonction de la température, et que le refroidissement des solutions entraîne le déplacement de l'équilibre 1 vers la forme monomère. Pour la solution 3, le rapport m/d passe par exemple de 2.5 à 23°C à 5.5 à -40°C, et le rapport m/s de 0.19 à 0.26. La réaction de formation du monomère est donc exothermique.

La composition des solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique

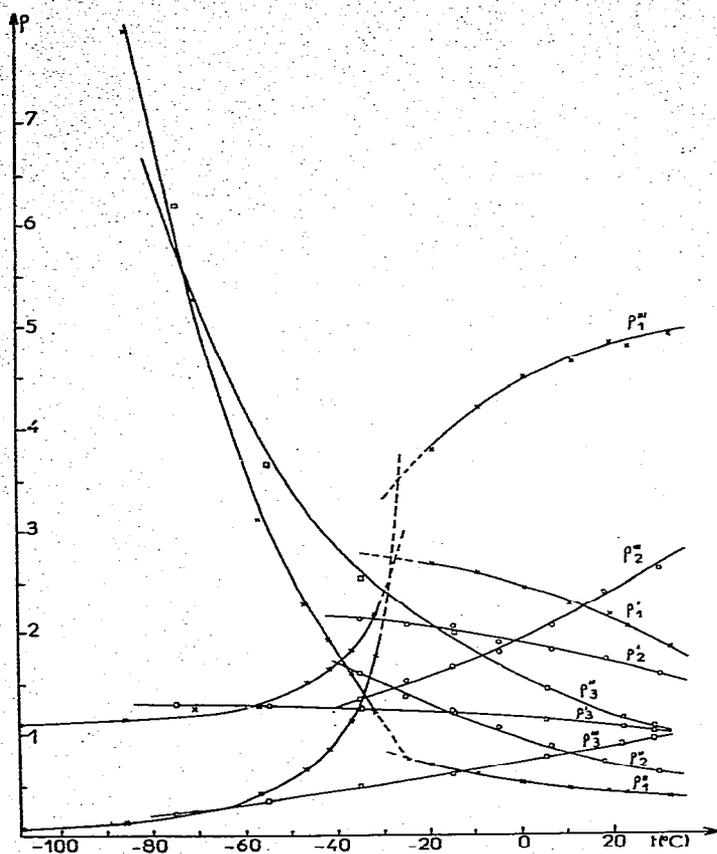


Fig. 3. Rapports des intensités intégrées des bandes I, II et III (ρ' , ρ'' , ρ''') de trois solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique à différentes températures.

peut aussi être décrite sous la forme du diagramme ternaire représenté sur la Fig. 6. Quatorze points correspondant à différentes molarités et températures ont été situés à l'aide des valeurs précédentes de m , s et d . Ceux correspondant à une même température sont alignés suivant des courbes joignant les deux sommets caractéristiques du solvant et du dimère purs. L'arrêt de ces courbes donne approximativement la composition des solutions juste avant la cristallisation. Les points correspondant à une même molarité sont alignés sur des droites

TABLEAU 1

COMPOSITION ET TEMPERATURE DE DEBUT DE CRISTALLISATION DES SOLUTIONS ETUDIÉES

	Solutions				
	dimère	1	2	3	4
c (M)	5.1	3.1	2.55	1.8	1.6
γ	1	2.2	2.85	4.5	5
N	50	31.2	26	18.2	16.7
t_c (°C)	0	-30	-55	-95	-110

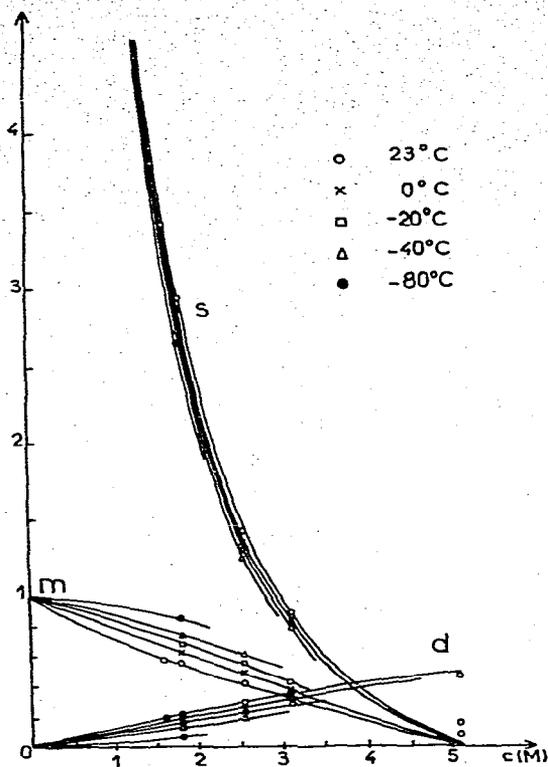


Fig. 4. Variations en fonction de la concentration de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique des proportions relatives en monomère (*m*), dimère (*d*) et solvant (*s*) à différentes températures.

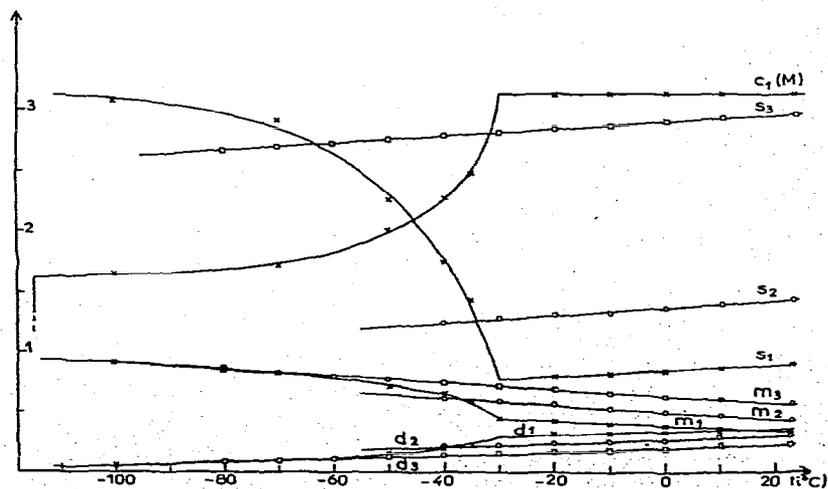


Fig. 5. Variations en fonction de la température de la teneur en monomère (*m*), dimère (*d*) et solvant (*s*) de trois solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique. Variation de c_1 en fonction de la température.

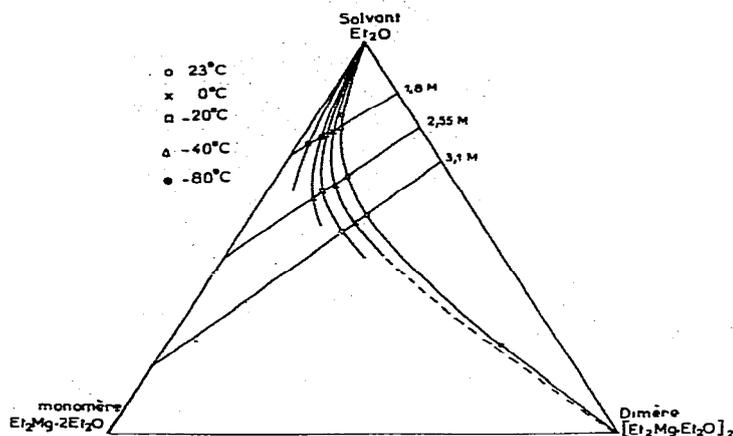


Fig. 6. Composition des solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique à différentes concentrations et températures.

dont les intersections avec les côtés du triangle coïncident avec la composition qu'auraient les solutions si, outre l'éther, elles ne contenaient que du monomère ou du dimère purs.

Remarquons enfin que le degré d'association du diéthylmagnésium déduit des valeurs de d et m est en assez bon accord avec les mesures ébullioscopiques [8]. A la température ambiante, il varie en effet de 1.15 pour $c = 0.5 M$ à 1.28 pour $c = 1 M$ et 1.39 pour $c = 1.5 M$. La concordance des résultats diminue cependant aux concentrations supérieures en raison sans doute de la non idéalité des solutions [8]: alors que d'après les mesures ébullioscopiques le degré d'association n'augmente pratiquement plus, nous observons qu'il monte au contraire à 1.49 pour $c = 2 M$ et 1.67 pour $c = 3 M$. Par ailleurs, le degré d'association diminue avec l'abaissement de la température et passe par exemple à 1.26 à -20°C et à 1.11 à -80°C pour $c = 1.5 M$.

C. Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre monomère—dimère

1. Variations de K_c en fonction de c . *Enthalpie libre standard.* Sur la Fig. 7 sont rapportées les valeurs de la constante d'équilibre de la réaction 1, $K_c = m^2/ds^2c$, calculées pour les quatre solutions étudiées à température ambiante. Celle-ci diminue sensiblement avec la molarité, en raison des fortes concentrations totales en diéthylmagnésium qui rendent les concentrations partielles des trois entités très différentes de leurs activités. Il est en effet probable que l'influence des espèces plus associées est faible.

De toute façon, ces espèces peuvent certainement être négligées pour les solutions infiniment diluées pour lesquelles les concentrations partielles peuvent de plus être considérées comme égales aux activités. L'ordonnée à l'origine des droites $K = f(c)$ et $-\log K = f(c)$ (Fig. 7) permet donc d'évaluer la constante $K_c = K_a$ correspondant effectivement à l'équilibre monomère—dimère et à l'activité des constituants. On obtient la valeur moyenne $K_a = 0.05 \text{ l/mole} \pm 0.01$.

Ce résultat est considérablement inférieur à celui déterminé précédemment par RMN [9]. La grande différence observée provient peut-être du fait que pour

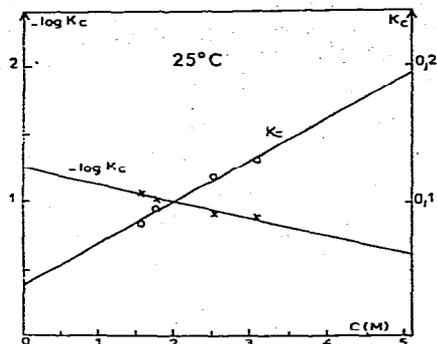


Fig. 7. Variation en fonction de la concentration de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique de la constante d'équilibre K_c à température ambiante, et du logarithme correspondant.

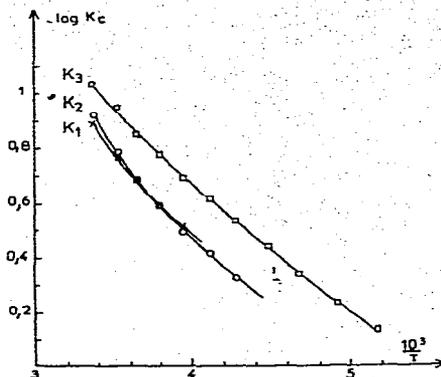


Fig. 8. Variation en fonction de l'inverse de la température absolue du logarithme des constantes d'équilibre K_c correspondant à trois solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique.

la détermination par RMN, K_c a été supposée indépendante de c , alors que dans l'intervalle des concentrations analysées (5 M — 2 M) nous montrons sur la Fig. 7 qu'elle varie du simple au double.

Enfin, l'enthalpie libre standard de l'équilibre 1 déduite de la valeur de K_a est égale à $\Delta G_{296}^0 = +1750$ cal/mole ± 150 et montre que l'affinité de formation du monomère est faible.

2. Variations de K_c en fonction de la température. Enthalpie standard. La Fig. 8 reporte pour différentes températures les logarithmes décimaux des trois constantes K_1 , K_2 et K_3 correspondant aux solutions 1 à 3. On observe que les constantes K augmentent avec l'abaissement de la température et que l'équilibre est déplacé vers la forme monomère, comme nous l'avons déjà signalé dans la partie précédente.

La constante K_3 relative à la solution la plus diluée peut être considérée comme proche de K_a ; quelques valeurs à différentes températures ont été rapportées dans le Tableau 2, ainsi que celles des ΔG^0 correspondantes. La diminution de

TABLEAU 2

VARIATIONS DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE (K_3), DE L'ENTHALPIE LIBRE STANDARD ($\Delta G_{T,3}^0$) ET DE L'ENTROPIE STANDARD ($\Delta S_{T,3}^0$) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ^a

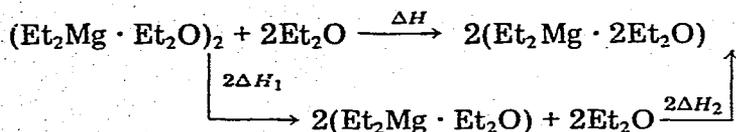
t (°C)	K_3 (l/mole)	$\Delta G_{T,3}^0$ (cal)	$\Delta S_{T,3}^0$ (cal/degé)
23	0.093	1400	-12.5
0	0.141	1060	-12.3
-20	0.205	800	-12.2
-40	0.296	560	-12.3
-60	0.458	330	-12.4
-80	0.747	110	-12.5

^a L'indice 3 rappelle que ces valeurs sont relatives à la solution 3.

ces dernières avec la température confirme que le monomère est thermodynamiquement favorisé aux basses températures.

Pour une même solution, les courbes de variation de $-\log K$ en fonction de $1/T$ (Fig. 8) apparaissent approximativement linéaires, montrant que la différence entre les capacités calorifiques des deux membres de l'équilibre est faible. De plus, les pentes des trois courbes sont voisines. L'enthalpie standard ΔH^0 de l'équilibre 1 peut donc être estimée constante dans l'intervalle de température étudié, et sa valeur peut être tirée directement de la pente moyenne des courbes observées. A partir de la courbe $-\log K_3 = f(10^3/T)$ relative à la solution la plus diluée et devant donc donner le meilleur résultat (Fig. 8), nous avons obtenu $\Delta H^0 = -2300 \text{ cal/mole} \pm 500$.

Le dégagement de chaleur correspondant à la formation du monomère est donc relativement faible. Ceci signifie que l'énergie ΔH_1 , nécessaire à la rupture d'un pont Mg—C—Mg est légèrement inférieure en valeur absolue à celle (ΔH_2) dégagée lors de la fixation de la seconde molécule d'éther du monomère:



Si l'on néglige les effets de réarrangement des molécules, l'énergie et la stabilité des ponts Mg—C—Mg du dimère semble donc légèrement inférieure à celles des liaisons de coordination Mg—O.

3. Entropie standard de l'équilibre. A partir des valeurs précédentes de ΔG_{296}^0 et ΔH^0 , nous avons calculé l'entropie standard de l'équilibre 1 à 296K: $\Delta S_{296}^0 = -13.7 \text{ cal}/(\text{degré} \times \text{mole}) \pm 2$. Cette valeur négative et relativement importante est compatible avec l'équilibre envisagé et les différentes masses molaires mises en jeu, et montre que c'est le terme entropique qui est responsable de la faible affinité de formation du monomère déduite de la valeur positive de ΔG^0 .

Nous avons cherché aussi à préciser la variation de l'entropie standard en fonction de la température, en calculant à partir de $\Delta G_{T,3}^0$ et ΔH^0 les valeurs $\Delta S_{T,3}^0$ relatives à la solution 3 (Tableau 2). Ces valeurs ne dépendent que très peu de la température, en accord avec la faible différence entre les capacités calorifiques des deux membres de l'équilibre.

D. Cristallisation des solutions

L'étude de l'évolution des solutions avec l'abaissement de la température a été poursuivie jusqu'à la cristallisation du soluté. Les températures de début de cristallisation sont rapportées dans le Tableau 1, avec les fractions molaires $N = \% \text{ Et}_2\text{Mg}$ (moles) correspondant à chaque concentration. La cristallisation a pu être analysée de deux manières: d'une part, en dirigeant le faisceau du laser sur les cristaux formés, nous avons pu identifier sans l'isoler le composé cristallisé, d'après son spectre Raman; d'autre part, en dirigeant le faisceau laser sur la solution mère, nous avons pu déterminer comme précédemment sa composition et suivre la diminution de sa concentration en fonction de la température. Deux processus de cristallisation ont ainsi été mis en évidence.

Pour les solutions 3 et 4, les plus diluées, c'est le monomère $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ qui cristallise massivement aux températures données. On peut remarquer que

dans la solution 3 par exemple, 12% environ du diéthylmagnésium se trouve encore sous forme de dimère juste avant la cristallisation (Fig. 5).

Pour les solutions 1 et 2, plus concentrées, c'est par contre le dimère $(Et_2Mg \cdot Et_2O)_2$ qui cristallise, et seuls quelques cristaux sont formés au début. La quantité de diéthylmagnésium cristallisé augmente progressivement au fur et à mesure que la température est abaissée, jusqu'à ce que molarité et température de la solution mère soient telles que le soluté restant précipite massivement sous forme de monomère suivant le premier processus décrit (vers $-110^\circ C$ pour la solution 1). La formation de cristaux de monomère a cependant été observée aussi aux températures supérieures (à partir de $-70^\circ C$ environ pour la solution 1); ils peuvent provenir soit de la cristallisation des monomères dissous, soit de la transformation lente des dimères cristallisés en monomères. Remarquons enfin que dans la solution 2 par exemple, 65% du diéthylmagnésium se trouve encore sous forme de monomère juste avant la cristallisation (Fig. 5).

Rappelons par ailleurs que si la cristallisation est effectuée par évaporation de l'éther à $-50^\circ C$, c'est le dimère seul qui est obtenu [1,5].

L'ensemble de ces observations semble en faveur du diagramme des équilibres liquide—solide du système binaire Et_2O/Et_2Mg reproduit sur la Fig. 9. Le monomère $Et_2Mg \cdot 2Et_2O$ y apparaît comme un composé défini à fusion non congruente. Le point T correspondant à la réaction de transition "dimère cristallisé \rightarrow monomère cristallisé" peut être défini grossièrement par $t = -70^\circ C$ et $N = 24$ ($\gamma = 3.2$).

En outre, nous avons suivi la diminution de la concentration de la solution mère au cours du second processus de cristallisation. Les résultats détaillés ont été rapportés pour la solution 1 (Fig. 2, 3 et 5). La Fig. 2 montre l'évolution des spectres de cette solution en cours de cristallisation à -32 et $-70^\circ C$. La Fig. 3 donne pour toute température comprise entre -30 et $-110^\circ C$ les rapports des surfaces intégrées des trois bandes I, II et III ($\rho'_1, \rho''_1, \rho'''_1$). Ces mesures ont permis de calculer, à l'aide des équations a, c, d et des valeurs k' et k'' déterminées pour chaque température dans la partie B, les concentrations partielles m_1, d_1 et

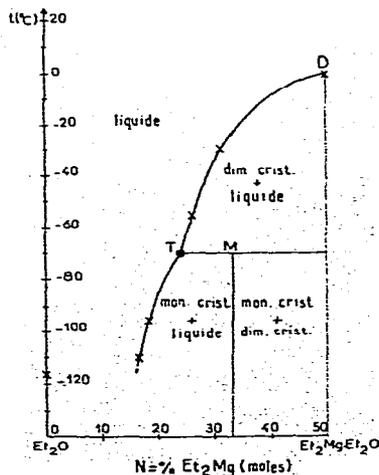


Fig. 9. Diagramme des équilibres liquide—solide dans le système binaire Et_2O/Et_2Mg .

s_1 de la solution en cours de cristallisation (Fig. 5). La relation b donne alors par l'intermédiaire des nombres γ la concentration totale c en diéthylmagnésium à chaque température (Fig. 5). La courbe de variation de c_1 en fonction de la température présente une discontinuité correspondant au début de la cristallisation, et un palier montrant que c_1 tend vers une limite de l'ordre de $1.6 M$ aux basses températures. Cependant, cette variation ne semble pas compatible avec le diagramme de la Fig. 9, car les fractions molaires N correspondant à chaque température inférieure à -30°C ne se situent pas sur la courbe DT de ce diagramme. On trouve par exemple des valeurs N égales à 23 à -40°C , 19 à -55°C , 18 à -70°C et 17 à -100°C , valeurs notablement différentes de celles de 29, 26 (solution 2), 24 (point T) et 18 relevées pour ces températures sur la Fig. 9. Ces différences traduisent sans doute le fait que la solution perd son homogénéité par suite de la cristallisation.

Conclusion

Les solutions de diéthylmagnésium dans l'éther éthylique contiennent, outre le solvant, deux espèces monomère $\text{Et}_2\text{Mg} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ et dimère $(\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ en équilibre. Des espèces plus associées n'existent qu'en faibles proportions aux concentrations supérieures à 3 moles par litre.

La composition des solutions à toute concentration et toute température a pu être déterminée quantitativement. La forme monomère est favorisée aux faibles concentrations et basses températures.

A la température ambiante, les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre monomère—dimère 1 sont: $\Delta G^0 = +1750 \text{ cal/mole} \pm 150$; $\Delta H^0 = -2300 \text{ cal/mole} \pm 500$; $\Delta S^0 = -13.7 \text{ cal/(deg} \times \text{mole)} \pm 2$.

Enfin, une ébauche du diagramme des équilibres liquide—solide du système binaire $\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{Mg}$ a pu être établie. Le monomère disolvaté apparaît comme un composé défini à fusion non congruente.

Partie expérimentale

A. Préparation des solutions

Le diéthylmagnésium a été préparé par addition d'une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther éthylique dans un mélange de dioxanne et d'éther. La solution surnageante a été prélevée et évaporée à sec par chauffage sous vide à 120°C . Le diéthylmagnésium non solvaté ainsi obtenu a ensuite été redissous dans l'éther éthylique. L'évaporation sous vide à -50°C de cette solution a permis d'isoler des cristaux de $(\text{Et}_2\text{Mg} \cdot \text{Et}_2\text{O})_2$ fondant vers 0°C . Les solutions finales sont obtenues en rajoutant de l'éther sur ce dimère liquide, leur concentration c et le nombre γ de molécules d'éther par molécule de diéthylmagnésium étant déterminés à l'aide de la mesure des volumes relatifs de dimère pur et d'éther rajouté. Les résultats obtenus ainsi concordent bien avec les valeurs de γ déterminées à partir de l'intensité intégrée des signaux RMN des protons des groupes éthyle liés au magnésium et de l'éther. L'incertitude sur les valeurs de γ et c est estimée inférieure à 5%.

Les précautions expérimentales rendues nécessaires par la grande réactivité du composé sont semblables à celles déjà décrites [1,2]. Certaines solutions

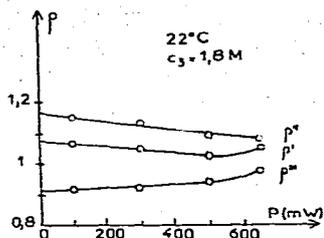


Fig. 10. Variations de ρ' , ρ'' et ρ''' en fonction de la puissance du laser.

présentaient néanmoins une faible coloration jaune donnant lieu à de la fluorescence, mais disparaissant après une exposition prolongée dans le faisceau du laser.

B. Spectres RMN et Raman

Les solutions étaient contenues dans des tubes RMN scellés sous vide, de manière à ce qu'un même échantillon puisse être analysé à la fois par RMN et par spectrométrie Raman.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Jéol C60H de 60 MHz.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Coderg T 800 équipé d'une source laser à Argon ionisé Spectra Physics Modèle 164 utilisant la raie excitatrice de longueur d'onde 4880 Å et de puissance stabilisée à 500 mW au plus. Les spectres à basse température ont été obtenus à l'aide d'un cryostat Cryocirc Coderg refroidi par un courant d'azote liquide. Les températures désirées ont pu être atteintes par thermostatation à l'aide d'une régulation "tout ou rien" de la circulation d'azote liquide.

La température des solutions a été mesurée à l'aide d'un thermocouple fixé sur le support de l'échantillon. Les erreurs de lecture du voltmètre pouvant être considérées comme négligeables, il existe deux principales sources d'erreur: les mauvais contacts thermiques entre l'échantillon et son support et l'échauffement local de la solution sur le trajet du laser. La première n'intervient que pour les basses températures, et a pu être réduite en déterminant parallèlement la température de cristallisation des solutions plongées dans un bain d'acétone ou de pentane refroidi, et en rectifiant en conséquence la mesure correspondante du thermocouple. La seconde difficulté est illustrée par la Fig. 10, qui montre l'influence de la puissance du laser sur l'intensité relative des bandes I, II et III de la solution 3 à température ambiante (22°C). La comparaison avec les courbes de la Fig. 3 montre qu'une élévation de puissance entraîne un échauffement déplaçant l'équilibre 1 vers la formation de dimère, et permet de conclure qu'à 500 mW, la température de la portion de solution située dans le faisceau du laser est montée à 28°C environ. Pour les puissances supérieures, ces courbes montrent que l'échauffement devient tel que la proportion relative d'éther éthylique présente dans le faisceau diminue, entraînant une augmentation de la concentration totale en diéthylmagnésium par rapport au reste de la solution.

En conséquence, il s'est avéré nécessaire de corriger toutes les lectures de température en fonction des deux facteurs précédents. Les valeurs obtenues

ainsi, bien que plus exactes, sont trop imprécises pour permettre la comparaison entre les températures de deux échantillons de concentration différente, comparaison qui n'a pu être réalisée qu'à température ambiante.

C. Détermination de l'intensité relative des bandes I, II et III

Pour chaque concentration et chaque température, l'enregistrement du spectre Raman de 300 à 550 cm^{-1} a été répété trois fois. Chaque enregistrement a ensuite été décomposé graphiquement en tenant compte non seulement des bandes I à III mais aussi de celles à 325 et 380 cm^{-1} et du massif vers 500 cm^{-1} . La surface de chacune des bandes I, II et III a été mesurée à l'aide d'un planimètre. Enfin, les rapports ρ' , ρ'' et ρ''' de la Fig. 3 ont été obtenus à partir de la moyenne des différentes mesures effectuées pour une concentration et une température données, et permettent de tracer les courbes de variation de ρ' et ρ'' en fonction de la température (Fig. 3). Les valeurs utilisées pour notre calcul sont en effet celles déduites de ces courbes et non les mesures expérimentales car la précision obtenue ainsi est meilleure. Elle peut être estimée en moyenne à 3%.

D. Résolution des équations a, b, c et d

Nos deux méthodes de résolution ont déjà été exposées dans la partie B. Précisons qu'à la température ambiante, la méthode de résolution du système de huit équations a été appliquée aux quatre couples de solutions $\gamma_1-\gamma_3$, $\gamma_1-\gamma_4$, $\gamma_2-\gamma_3$ et $\gamma_2-\gamma_4$. Pour chaque concentration, nous avons obtenu ainsi deux valeurs de m , s et d différant de moins de 4%. L'incertitude sur les valeurs moyennes peut donc être estimée à 2%. La moyenne des quatre valeurs obtenues pour les constantes k' et k'' est 0.181 et 2.24 respectivement; les écarts entre les quatre calculs permettent d'estimer l'incertitude à 3-4% environ. Ces faibles écarts entre les différentes valeurs de m , s , d , k' et k'' obtenues pour une même solution constituent une excellente confirmation de la validité de l'équilibre monomère-dimère aux concentrations étudiées.

Aux températures inférieures, la solution 4 n'a pas été étudiée et la méthode d'itération ne conduit par ailleurs qu'à une seule valeur de m , s et d pour une concentration et une température données. La moyenne des trois valeurs de k' et k'' obtenues pour chaque température varie régulièrement en fonction de la température. Par exemple, k' monte à 0.201 à -20°C et 0.230 à -60°C et k'' baisse à 2.00 à -20°C et 1.80 à -60°C . Les incertitudes sur m , s , d , k' et k'' sont du même ordre de grandeur que pour les résultats obtenus à température ambiante.

Remerciements

Nous remercions Mlle M.L. Josien et M.A. Novak pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et les conseils dont ils nous ont fait profiter.

Bibliographie

1. J. Kress, Thèse, Paris 1974, enregistrée au CNRS sous le n°. AO 9349.
2. J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 281.
3. J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 23.

- 4 J. Kress et A. Novak, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 199.
- 5 J. Kress et A. Novak, à paraître.
- 6 A.D. Vreugdenhil et C. Blomberg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 453.
- 7 R.M. Salinger et H.S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1782.
- 8 F.W. Walker et E.C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3845.
- 9 J. Ducôm, *Bull. Soc. Chim. France*, (1971) 3529.
- 10 H. Wieser, W.G. Laidlaw, P.J. Krueger et H. Fuhrer, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 1055.