

OBTENTION DE MAGNESIENS A PARTIR D'ESPECES ANIONIQUES.

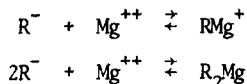
A. CAILLET, D. BAUER

Laboratoire de Chimie Analytique générale - ESPCI 10, rue Vauquelin
75231 PARIS CEDEX 05 - France.

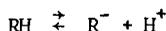
(Received in France 27 September 1973; received in UK for publication 8 October 1973)

I - INTRODUCTION.

On étudie la formation des complexes magnésiens de différents composés selon :



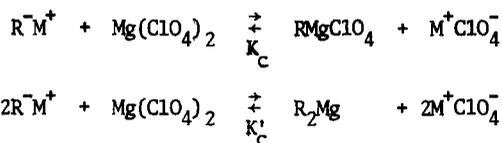
L'évolution des réactions est suivie par la mesure du pH des solutions à l'aide de l'électrode à hydrogène : l'anion R^- et son complexe magnésien RMg^+ (ou R_2Mg) présentent des propriétés basiques différentes (1,2). En effet la dissociation ionique de l'acide RH selon :



est favorisée par la présence d'un cation métallique en solution qui complexe R^- . En présence du sel de magnésium, l'acide RH apparaît donc plus fort ou encore l'espèce RMg^+ (ou R_2Mg) est une base moins forte que le carbanion R^- .

Inversement, la mesure des différences de basicité des différents milieux permet de suivre la formation d'un complexe organomagnésien au sein de la solution.

Le solvant utilisé est le diméthoxy-1,2 éthane. Sa très faible acidité permet d'atteindre des milieux très basiques par addition de bases comme les amidures ou les hydrures (3). De plus, le solvant ainsi traité est anhydre (4). Cependant il s'agit d'un solvant peu dissociant et dans ce cas particulier les équilibres envisagés précédemment doivent être transposés en équilibres faisant intervenir les paires d'ions à la place des ions (3) :

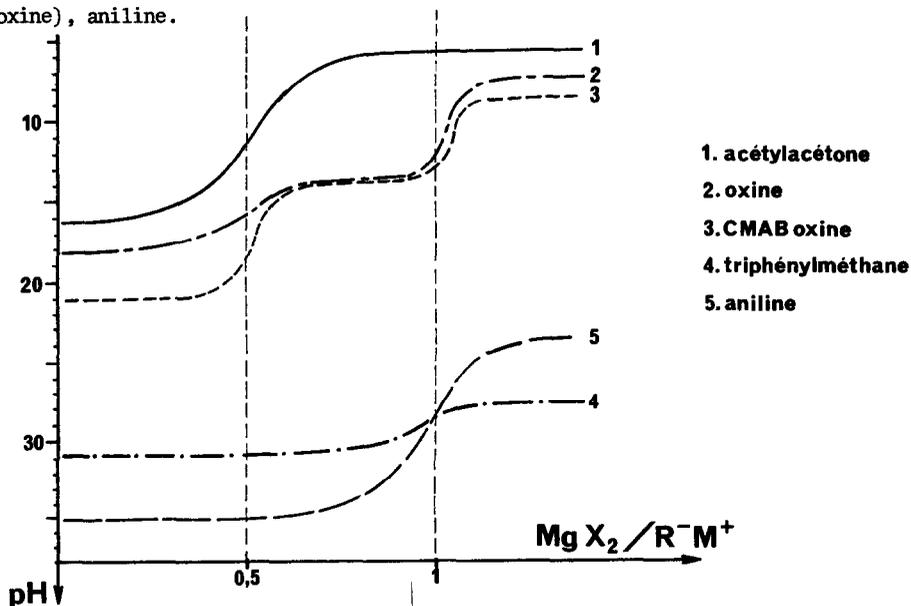


II - OBTENTION DE MAGNESIENS A PARTIR D'ANIONS ET DE SEL DE MAGNESIUM.

1 - pH-métrie à l'aide de l'électrode à hydrogène.

On ajoute à la paire d'ions R^-M^+ ($M \equiv Na$ ou NBu_4) un excès de son acide conjugué RH ne participant pas à la réaction chimique mais nécessaire pour fixer le pH des solutions à des valeurs définies. On suit l'évolution du pH lors d'addition de sel MgX_2 ($X \equiv ClO_4$ ou Cl) à ce mélange. Le couple acide-base RH/R^-M^+ impose le pH tant que R^-M^+ est en solution. Après le point équivalent (MgX_2 ajouté en quantité stoechiométrique) R^-M^+ est entièrement transformé en R_2Mg (puis $RMgX$) ; c'est le couple RH/R_2Mg (puis $RH/RMgX$) qui impose le pH. On observe alors une brusque variation de celui-ci pour les rapports $MgX_2/R^-M^+ = 0.5$ et 1, caractéristique de la formation de complexes de type R_2Mg et $RMgX$ et lié à la stabilité de ces derniers.

Cette réaction de formation de complexe a été expérimentée dans le cas du triphénylméthylsodium et de divers complexants connus du magnésium : forme basique des composés acétylacétone (5), hydroxy-8, quinoléine (oxine)(6), carbométhoxy-anilino-7 α , benzyloxine (CMAB oxine), aniline.



2 - Résultats.

Pour chacun des couples acide-base on détermine une constante moléculaire d'acidité, en se référant à l'acide perchlorique considéré comme acide fort. Ainsi K_A est la constante de l'équilibre : $R\bar{M}^+ + M^+ClO_4^- \rightleftharpoons RH + M^+ClO_4^-$

K_A^I est relative au couple $RH/RMgX$, K_A^{II} est relative au couple RH/R_2Mg .

Les constantes de dissociation des complexes K_c et K'_c s'en déduisent par les relations :

$$pK_c = pK_A - pK_A^I$$

$$pK'_c = 2pK_A - pK_A^{II}$$

Acide RH	Cste d'acid. du couple RH/RM $pK_A = -\log k_A$	Cste d'acid. du couple RH/RMgX pK_A^I	Cste de diss. du complexe RMgX pK_c	Cste d'acid. du couple RH/R ₂ Mg pK_A^{II}	Cste de diss. du complexe R ₂ Mg pK'_c
Acétyl- acétone	16,6 ± 0,5			6 ± 1	28 ± 2
Oxine	18,8 ± 0,5	7 ± 1	12 ± 1,5	15 ± 1	23 ± 2
CMAB Oxine	21,5 ± 0,5	8 ± 1	14 ± 1,5	15 ± 1	28 ± 2
Triphényl- méthane *	31 ± 1	28 ± 1	3 ± 2		
Aniline *	35 ± 1	23 ± 1	12 ± 2		

* dans le cas de l'aniline et du triphénylméthane, le complexe R_2Mg s'il existe, a des propriétés très voisines de celles de $RMgX$ et, de ce fait, ne peut être différencié.

Les sels $R\bar{M}^+$ sont obtenus par réaction acide-base de l'acide RH sur l'hydroxyde de tétrabutylammonium ou sur l'amidure de sodium selon des réactions déjà étudiées par ailleurs (3).

Le triphénylméthylsodium est obtenu en rampe à vide par action du triphénylméthane sur miroir de sodium.

Le chlorure de magnésium est également préparé en rampe à vide par action du dichloroéthane sur le magnésium. Sa solubilité dans le diméthoxy-1,2 éthane est intimement liée à la quantité d'eau résiduelle. Lorsque celle-ci est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} M$, nous obtenons une solubilité de $1,2 \cdot 10^{-2} M$.

III - CONCLUSION.

Nous avons mis en évidence l'existence de complexes magnésiens de divers anions dans le diméthoxy-1,2 éthane, le triphénylméthylsodium donne des résultats analogues à ceux de complexants plus classiques, et conduit ainsi à la synthèse d'un organomagnésien par un simple processus de formation de complexes.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) - C. CHEVROT, J. PERICHON, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 32, 69, (1971).
- (2) - C. CHEVROT, J.C. FOLEST, M. TROUPEL, J. PERICHON,
C.R. Acad. Sci. Paris, 273, 613, (1971).
- (3) - A. CAILLET, D. BAUER, (à paraître).
- (4) - Ph. GAILLOCHET, A. CAILLET, D. BAUER,
Analisis (sous presse).
- (5) - R.M. IZATT, W.C. FERNELIUS, B.P. BLOCK,
J. Phys. Chem. 59, 235, (1955).
- (6) - W.D. JONHSTON, H. FREISER,
J. Amer. Chem. Soc. 74, 5239, (1952).
- (7) - A. CAILLET, G. DEMANGE-GUERIN,
J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 40, 69, (1972).