

ESTIMATION DES ENTHALPIES DE VAPORISATION DES COMPOSES ORGANIQUES LIQUIDES. PARTIE 4. APPLICATION AUX COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

M. DUCROS et H. SANNIER

Groupe de Recherche en Combustion et Thermochimie, Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Centre de l'Yvette, Chemin de la Hunière, 91120 Palaiseau (France)

(Reçu le 22 novembre 1983)

ABSTRACT

In our previous publications it has been shown that the enthalpies of vaporization of organic compounds can be estimated by the method of Benson's group. In the present paper we have applied this method for some organometallic compounds for which values were published recently by G. Pilcher and H.A. Skinner.

RESUME

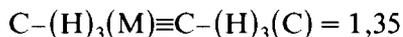
Nous avons précédemment montré [1–3] qu'une extension de la méthode de groupe de Benson permettait l'estimation des enthalpies de vaporisation à 300 K des composés organiques. Le présent travail s'applique essentiellement aux composés organométalliques pour lesquels Pilcher et Skinner ont publié récemment certaines données thermochimiques.

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans les Tableaux 1 à 4 figurent les valeurs des enthalpies de vaporisation calculées et celles de la littérature [4].

Toutes les données numériques sont exprimées en kilocalories en prenant 1 calorie = 4,1840 Joules.

Par analogie avec les travaux de Benson [5] nous avons, par définition, posé



où M = Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, PO, P : N, As, Sb, Bi.

Composés organométalliques du groupe IIB

A partir des dérivés diméthylés et diéthylés de chacun des métaux, on

définit les valeurs de groupe ci-dessous qui sont ensuite appliquées éventuellement au calcul de l'enthalpie de vaporisation des molécules homologues.

$$\text{Zn}-(\text{C})_2 = 4,35 \quad \text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{Zn}) = 1,28 - 0,22(n - 4)$$

$$\text{Cd}-(\text{C})_2 = 6,36 \quad \text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{Cd}) = 0,97$$

$$\text{Hg}-(\text{C})_2 = 5,57 \quad \text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{Hg}) = 1,22$$

Dans la relation caractérisant le groupe $\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{Zn})$, n représente le nombre d'atomes de carbone lié directement à l'atome de métal; ainsi pour le diéthylzinc, on prendra

$$\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{Zn}) = 1,28$$

Aucune donnée expérimentale n'étant disponible pour les homologues du diéthylcadmium et du diéthylmercure, il n'a pas été possible d'établir une relation analogue à celle utilisée pour les n -alkylzinc.

Ce type de relation, que nous avons antérieurement proposé [2] pour le groupe $\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) pose parfois quelques difficultés d'application. Par exemple, dans le cas de la molécule $(\text{Et})_3\text{MN}(\text{Et})_2$ on considère uniquement les six atomes des chaînes hydrocarbonées liés directement à l'atome de métal, en conséquence

$$\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{M}) = \text{A} - \text{B}(6 - 8)$$

De plus dans un composé du type $(\text{Me})_3\text{M}\text{Et}$ les atomes de carbone des groupements méthyl ne sont pas pris en compte.

TABLEAU 1

Enthalpies de vaporisation des composés organométalliques du groupe IIB

Composés	ΔH_v^0		Δ^a	$\Delta\%^b$
	Littérature	Calculée		
$(\text{Me})_2\text{Zn}$	$7,05 \pm 0,1$	7,05	^c	
$(\text{Et})_2\text{Zn}$	$9,61 \pm 0,5$	9,61	^c	
$(n\text{-Pr})_2\text{Zn}$	$10,90 \pm 0,6$	11,11	-0,21	1,9
$(n\text{-Bu})_2\text{Zn}$	$13,00 \pm 0,8$	12,61	0,39	3,1
$(\text{Me})_2\text{Cd}$	$9,06 \pm 0,1$	9,06	^c	
$(\text{Et})_2\text{Cd}$	$10,99 \pm 0,5$	10,99	^c	
$(\text{Me})_2\text{Hg}$	$8,27 \pm 0,19$	8,27	^c	
$(\text{Et})_2\text{Hg}$	$10,71 \pm 0,41$	10,71	^c	
$(n\text{-Pr})_2\text{Hg}$	$13,19 \pm 0,31$	13,09	0,10	0,8
$(i\text{-Pr})_2\text{Hg}$	$12,81 \pm 0,41$	12,81	^c	

^a Δ représente la différence entre la valeur de la littérature et la valeur calculée.

^b $\Delta\% = 100|\Delta|/\text{valeur calculée}$.

^c Composé utilisé pour le calcul d'une valeur de groupe.

Composés organométalliques du groupe III

Une démarche analogue à celle décrite précédemment conduit à

$$B-(C)_3 = 0,78 \quad C-(C)(H)_2(B) = 1,32 - 0,05(n - 6)$$

$$C-(C)_2(H)(B) = 0,37 + 0,03(n - 9)$$

TABLEAU 2

Enthalpies de vaporisation des composés organométalliques du groupe IIIB

Composés	ΔH_v^0		Δ^a	$\Delta\%^b$
	Littérature	Calculée		
(Me) ₃ B	4,83 ± 0,02	4,83	c	
(Et) ₃ B	8,80 ± 0,01	8,80	c	
(<i>n</i> -Pr) ₃ B	9,99 ± 0,3	11,91	-1,92	16,1
(<i>n</i> -Bu) ₃ B	14,79 ± 0,5	15,03	-0,24	1,6
(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₃ B	21,20 ± 0,7	21,27	-0,07	0,3
(<i>n</i> -C ₇ H ₁₅) ₃ B	24,40 ± 0,7	24,39	0,01	0,04
(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃ B	27,60 ± 0,7	27,51	0,10	0,4
(<i>i</i> -Pr) ₃ B	9,99 ± 0,3	9,99	c	
(<i>i</i> -Bu) ₃ B	14,29 ± 0,5	14,10	0,19	1,3
(<i>i</i> -Am) ₃ B	17,21 ± 0,6	17,22	-0,01	0,06
(<i>s</i> -Bu) ₃ B	14,51 ± 0,5	13,83	0,68	4,9
(<i>s</i> -C ₈ H ₁₇) ₃ B	27,01 ± 1,0	29,19	-2,18	7,5
(<i>n</i> -Bu) ₂ BOH	15,01 ± 2,0	15,01	c	
(<i>n</i> -Bu) ₂ BCl	12,00 ± 0,3	12,00	c	
(<i>n</i> -Bu) ₂ BBr	12,50 ± 0,3	12,50	c	
(<i>n</i> -Bu) ₂ BI	13,00 ± 0,6	13,00	c	
(Ph) ₂ BCl	9,89 ± 0,5	9,89	c	
(Ph) ₂ BBr	14,41 ± 0,5	14,41	c	
PhBCl ₂	8,10 ± 0,2	8,10	c	
PhBBr ₂	10,49 ± 0,5	10,49	c	
(Me) ₃ Al	15,11 ± 0,4	15,11	c	
(Et) ₃ Al	17,50 ± 0,5	17,50	c	
(<i>n</i> -Pr) ₃ Al	10,16 ± 0,3	21,08	10,92	
(<i>n</i> -Bu) ₃ Al		24,65		
(Et) ₂ AlH	13,79 ± 0,5	13,79	c	
(<i>n</i> -Pr) ₂ AlH		16,17		
(<i>n</i> -Bu) ₂ AlH		18,55		
(<i>i</i> -Bu) ₂ AlH	10,11 ± 0,5	17,93	7,82	
(Et) ₂ AlOEt	11,62 ± 0,2	11,62	c	
(Et) ₂ AlO- <i>n</i> -Pr	12,17 ± 0,2	12,8	-0,64	5,0
(Et) ₂ AlO- <i>i</i> -Bu		14,00		
(Me) ₃ Ga	7,91 ± 0,2	7,91	c	
(Et) ₃ Ga	9,20 ± 0,1	9,20	c	
(<i>n</i> -Bu) ₃ Ga		16,34		
(<i>i</i> -Bu) ₃ Ga		15,41		

a,b,c Cf. Tableau 1.

TABLEAU 3

Enthalpies de vaporisation des composés organométalliques du groupe IVB

Composés	ΔH_v^0		Δ^a	$\Delta\%^b$
	Littérature	Calculée		
(Me) ₄ Si	6,26 ± 0,1	6,26	c	
(Et) ₄ Si	9,49 ± 0,5	9,49	c	
(Et) ₂ SiH ₂	7,17 ± 0,1	7,17	c	
(Et) ₃ SiH	8,70 ± 0,3	8,70	c	
[(Me) ₃ Si] ₂	8,94 ± 0,1	8,94	c	
(Me) ₂ Si[Si(Me) ₃] ₂	10,99 ± 0,2	10,99	c	
(Me) ₃ Si[Si(Me) ₂] ₂ Si(Me) ₃	12,5 ± 0,4	13,04	-0,54	4,1
(Me) ₃ SiOH	10,90 ± 0,4	10,90	c	
[(Me) ₃ Si] ₂ O	8,89 ± 0,4	8,89	c	
(Me) ₃ SiOSi(Me) ₂ OSi(Me) ₃	9,49 ± 0,5	10,18	-0,69	6,8
(Me) ₃ Si[OSi(Me) ₂] ₂ OSi(Me) ₃	11,5 ± 0,5	11,47	0,03	0,3
(Me) ₃ Si[OSi(Me) ₂] ₃ OSi(Me) ₃	12,69 ± 0,5	12,76	-0,07	0,5
(Me) ₃ SiNHMe	8,60 ± 0,5	8,60	c	
(Me) ₃ SiN(Me) ₂	7,60 ± 0,41	7,60	c	
(Me) ₃ SiN(Et) ₂	—	8,24	c	
[(Me) ₃ Si] ₂ NH	9,89 ± 0,5	9,89	c	
[(Me) ₃ Si] ₂ NMe	9,30 ± 0,5	9,30	c	
[(Me) ₃ Si] ₃ N	13,00 ± 2,0	13,00	c	
MeSiCl ₃	7,41 ± 0,5	7,41	c	
MeSiHCl ₂	6,69 ± 0,4	6,69	c	
(Me) ₂ SiHCl	6,81 ± 0,5	6,81	c	
(Me) ₂ SiCl ₂	8,20 ± 0,4	8,20	c	
(Me) ₃ SiCl	7,19 ± 0,4	7,19	c	
(Me) ₃ SiBr	7,79 ± 0,5	7,79	c	
(Ph) ₂ SiCl ₂	16,61 ± 1	16,61	c	
(Me) ₄ Ge	6,60 ± 0,5	6,60	c	
(Et) ₄ Ge	10,71 ± 0,31	10,71	c	
(<i>n</i> -Pr) ₄ Ge	14,7 ± 1,0	15,48	-0,78	5,0
[(Et) ₃ Ge] ₂	15,01 ± 0,5	15,01	c	
[(Et) ₃ Ge] ₂ O	14,01 ± 1,0	14,01	c	
(Et) ₃ GeN(Et) ₂	10,99 ± 1,15	10,99	c	
(Me) ₄ Sn	7,91 ± 0,41	7,91	c	
(Et) ₄ Sn	12,19 ± 0,3	12,19	c	
(<i>n</i> -Pr) ₄ Sn	15,99 ± 0,3	15,99	0,0	0,0
(<i>n</i> -Bu) ₄ Sn	19,79 ± 0,3	19,79	0,0	0,0
(Me) ₃ SnEt	9,01 ± 0,41	9,34	-0,33	3,5
(<i>i</i> -Pr) ₄ Sn	15,51 ± 1,0	15,51	c	
(Me) ₃ Sn- <i>i</i> -Pr	9,70 ± 0,5	9,81	-0,11	1,1
(<i>i</i> -Bu) ₄ Sn	—	18,55		
(Me) ₃ Sn- <i>t</i> -Bu	12,91 ± 1,0	12,91	c	
[(Me) ₃ Sn] ₂	12,00 ± 1,0	10,30	1,70	16,5
[(Et) ₃ Sn] ₂	15,01 ± 1,0	16,72	-1,71	10,2
(Me) ₃ SnCH=CH ₂	8,89 ± 0,5	8,89	c	
(Et) ₃ Sn-CH=CH ₂	—	12,10		
Sn(CH=CH ₂) ₄	—	11,99		

TABLEAU 3 (continué)

Composés	ΔH_v^0		Δ^a	$\Delta\%^b$
	Littérature	Calculée		
(Me) ₃ SnPh	12,72 ± 1,0	12,72	c	
(Me) ₃ SnCH ₂ Ph	13,50 ± 1,0	13,50	c	
(Et) ₃ SnN(Et) ₂	12,00 ± 1,0	12,00	c	
[(Et) ₃ Sn] ₂ O	12,50 ± 1,0	12,50	c	
(Me)SnCl ₃	6,30	6,30	c	
(Me) ₂ SnCl ₂	9,54	9,54	c	
(Me) ₃ SnCl	10,91	10,91	c	
(Me) ₃ SnBr	11,30 ± 1,00	11,30	c	
(Me) ₃ SnI	11,50 ± 1,00	11,50	c	
(<i>n</i> -Bu) ₃ SnBr	20,00 ± 3,01	20,93	-0,93	4,4
(Me) ₄ Pb	9,11 ± 0,1	9,11	c	
(Et) ₄ Pb	13,60 ± 0,6	13,60	c	

a,b,c Cf. Tableau 1.

En ce qui concerne les dérivés halogénés, on ne possède qu'une seule donnée pour déterminer chaque groupe, il n'est donc pas possible de confronter les valeurs obtenues (cf. Tableau 5).

Par ailleurs, le triphénylbore étant un composé solide, nous avons dû assigner une valeur au groupe C_b-(B) pour les halogénoarylborés.

$$C_{b}-(B) = 2,00$$

TABLEAU 4

Enthalpies de vaporisation des composés organométalliques du groupe VB

Composés	ΔH_v^0		Δ^a	$\Delta\%^b$
	Littérature	Calculée		
(Me) ₃ P	6,69 ± 0,5	6,69	c	
(Et) ₃ P	9,49 ± 0,5	7,49	c	
(<i>n</i> -Bu) ₃ P	—	16,62		
MePO(OEt) ₂	13,50 ± 1,0	13,50	c	
MePO(<i>O-i</i> -Pr) ₂	14,51 ± 1,0	14,94	-0,43	2,9
(Me) ₃ P:NEt	14,7 ± 1,0	14,7	c	
(Me) ₃ As	6,91 ± 0,31	6,91	c	
(Et) ₃ As	10,30 ± 1,0	10,30	c	
(Me) ₃ Sb	7,50 ± 0,31	7,50	c	
(Et) ₃ Sb	10,40 ± 1,0	10,40	c	
(Me) ₃ Bi	8,60 ± 0,31	8,60	c	
(Et) ₃ Bi	10,99 ± 1,0	10,99	c	

a,b,c Cf. Tableau 1.

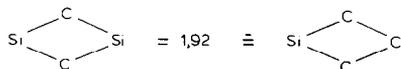
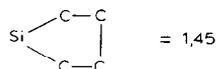
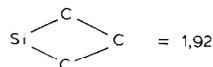
TABLEAU 5

Valeurs de groupe pour l'estimation des enthalpies de vaporisation

$C-(H)_3(Zn)$	=	1,35	$C-(H)_3(Zn)\equiv C-(C)(H)_3$
$C-(C)(H)_2(Zn)$	=	1,28 - 0,22 (n - 4)	
$Zn-(C)_2$	=	4,35	
$C-(H)_3(Cd)$	=	1,35	$C-(H)_3(Cd)\equiv C-(C)(H)_3$
$C-(C)(H)_2(Cd)$	=	0,97	
$Cd-(C)_2$	=	6,36	
$C-(H)_3(Hg)$	=	1,35	$C-(H)_3(Hg)\equiv C-(C)(H)_3$
$C-(C)(H)_2(Hg)$	=	1,22	
$C-(C)_2(H)(Hg)$	=	0,92	
$Hg-(C)_2$	=	5,57	
$C-(H)_3(B)$	=	1,35	$C-(H)_3(B)\equiv C-(C)(H)_3$
$C-(C)(H)_2(B)$	=	1,32 - 0,05 (n - 6)	
$C-(C)_2(H)(B)$	=	0,37 + 0,03 (n - 9)	
$B-(C)_3$	=	0,78	
$C_b-(B)$	=	2,00 (valeur assignée)	
$B-(C)_2(Cl)$	=	2,10	
$B-(C)_2(Br)$	=	2,60	
$B-(C)_2(I)$	=	3,10	
$B-(C_b)_2(Cl)$	=	-7,61	
$B-(C_b)_2(Br)$	=	-3,09	
$B-(C_b)(Cl)_2$	=	-0,65	
$B-(C_b)(Br)_2$	=	1,74	
$B-(C)_2(O)$	=	1,30	$B-(C)_2(O)\equiv N-(C)_2(N)$
$O-(B)(H)$	=	3,81	
$O-(B)(C)$	=	25,13 + 0,58 (n - 1)	
$C-(BO_3)(H)$	=	1,35	$C-(BO_3)(H)\equiv C-(C)(H)_3$
$B-(O)_3$	=	1,21	$B-(O)_3\equiv N-(C)_3$
$B-(N)_3$	=	1,21	$B-(N)_3\equiv N-(C)_3$
$C-(H)_3(Al)$	=	1,35	$C-(H)_3(Al)\equiv C-(C)(H)_3$
$C-(C)(H)_2(Al)$	=	0,80	
$Al-(C)_3$	=	11,06	
$Al-(C)_2(H)$	=	9,49	
$Al-(C)_2(O)$	=	1,30	$Al-(C)_2(O)\equiv N-(C)_2(N)$
$O-(Al)(C)$	=	3,57	
$C-(H)_3(Ga)$	=	1,35	$C-(H)_3(Ga)\equiv C-(C)(H)_3$
$C-(C)(H)_2(Ga)$	=	0,43	
$Ga-(C)_3$	=	3,86	
$C-(H)_3(Si)$	=	1,35	$C-(H)_3(Si)\equiv C-(C)(H)_3$
$C-(C)(H)_2(Si)$	=	0,81	
$C-(H)_2(Si)_2$	=	0,76	
$Si-(C)_4$	=	0,86	
$Si-(C)_2(H)_2$	=	2,85	
$Si-(C)_3(H)$	=	2,22	
$Si-(C)_3(Si)$	=	0,42	
$Si-(C)_2(Si)_2$	=	-0,65	

TABLEAU 5 (continué)

O-(Si) ₂	=	2,29
O-(Si)(H)	=	7,60 O-(Si)(H)≡O-(C)(H)
Si-(O)(C) ₃	=	-0,75
Si-(C) ₂ (O) ₂	=	-3,70
N-(Si)(H)(C)	=	3,37 N-(Si)(H)(C)≡N-(C) ₂ (H)
N-(Si) ₂ (C)	=	0,19
N-(Si) ₃	=	1,36
N-(Si) ₂ (H)	=	2,13
N-(Si)(C) ₂	=	1,02
Si-(C) ₃ (N)	=	-0,17
Si-(C)(Cl) ₃	=	6,06
Si-(C)(Cl) ₂ (H)	=	5,34
Si-(C) ₃ (Cl)	=	3,14
Si-(C) ₂ (H)(Cl)	=	4,11
Si-(C) ₂ (Cl) ₂	=	5,50
Si-(C) ₃ (Br)	=	3,74
C _b -(Si)	=	0,98 C _b -(Si)≡C _b -(C)
Si-(C _b) ₂ (Cl) ₂	=	1,15

Correction de cycle

C-(H) ₃ (Ge)	=	1,35 C-(H) ₃ (Ge)≡C-(C)(H) ₃
C-(C)(H) ₂ (Ge)	=	1,03
Ge-(C) ₄	=	1,20
Ge-(C) ₃ (Ge)	=	0,37
Ge-(O)(C) ₃	=	0,75 Ge-(O)(C) ₃ ≡Si-(O)(C) ₃
O-(Ge) ₂	=	1,23
Ge-(N)(C) ₃	=	-0,17 Ge-(N)(C) ₃ ≡Si-(N)(C) ₃
N-(C) ₂ (Ge)	=	0,68

C-(H) ₃ (Sn)	=	1,35 C-(H) ₃ (Sn)≡C-(C)(H) ₃
C-(C)(H) ₂ (Sn)	=	1,07 -0,06 (n-8)
C-(C) ₂ (H)(Sn)	=	0,55
C-(C) ₃ (Sn)	=	2,30
C _d -(H)(Sn)	=	1,22 C _d -(H)(Sn)≡C _d -(C)(H)
C _b -(Sn)	=	0,98 C _b -(Sn)≡C _b -(C)
C-(C _b)(H) ₂ (Sn)	=	-0,79
Sn-(C _d) ₄	=	2,51 Sn-(C _d) ₄ ≡Sn-(C) ₄
Sn-(C) ₃ (C _d)	=	2,47
Sn-(C) ₃ (C _b)	=	0,94
Sn-(C) ₃ (N)	=	-1,42 Sn-(C) ₃ (N)≡C-(C) ₃ (N)

TABLEAU 5 (continué)

Sn-(C) ₃ (O)	= -0,43	Sn-(C) ₃ (O)≡C-(C) ₃ (O)
N-(Sn)(C) ₂	= 2,46	
O-(Sn) ₂	= -1,88	
Sn-(C)(Cl) ₃	= 4,95	
Sn-(C) ₂ (Cl) ₂	= 6,84	
Sn-(C) ₃ (Cl)	= 6,86	
Sn-(C) ₃ (Br)	= 7,25	
Sn-(C) ₃ (I)	= 7,45	
Sn-(C) ₄	= 2,51	
Sn-(C) ₃ (Sn)	= 1,10	
C-(H) ₃ (Pb)	= 1,35	C-(H) ₃ Pb≡C-(C)(H) ₃
C-(C)(H) ₂ (Pb)	= 1,12	
Pb-(C) ₄	= 3,71	
C-(H) ₃ (P)	= 1,35	C-(H) ₃ (P)≡C-(C)(H) ₃
C-(C)(H) ₂ (P)	= 0,93	
P-(C) ₃	= 2,64	
O-(PO)(C)	= 2,00	O-(PO)(C)≡O-(CO)(C)
PO-(O) ₂ (C)	= 3,25	
C-(PO)(H) ₃	= 1,35	C-(PO)(H) ₃ ≡C-(C)(H) ₃
C-(P:N)(H) ₃	= 1,35	C-(P:N)(H) ₃ ≡C-(C)(H) ₃
O-(P:N)(C)	= 2,00	O-(P:N)(C)≡O-(CO)(C)
P:N-(C) ₃ (C)	= 0,00	P:N-(C) ₃ (C)≡C-(C) ₄
C-(P:N)(H) ₂ (C)	= 9,30	
C-(H) ₃ (As)	= 1,35	C-(H) ₃ (As)≡C-(C)(H) ₃
C-(C)(H) ₂ (As)	= 1,13	
As-(C) ₃	= 2,86	
C-(H) ₃ (Sb)	= 1,35	C-(H) ₃ Sb≡C-(C)(H) ₃
C-(C)(H) ₂ (Sb)	= 0,97	
Sb-(C) ₃	= 3,45	
C-(H) ₃ (Bi)	= 1,35	C-(H) ₃ (Bi)≡C-(C)(H) ₃
C-(C)(H) ₂ (Bi)	= 0,80	
Bi-(C) ₃	= 4,55	

Dans le cas des dérivés oxygénés nous avons repris l'hypothèse de Benson [5] en posant $B-(C)_2(O) \equiv N-(C)_2(N)$.

Le groupe $N-(C)_2(N)$ peut être déterminé en utilisant d'une part la valeur de l'enthalpie de vaporisation de la 1,1-diméthylhydrazine et d'autre part, la valeur du groupe $N-(N)(H)_2$ obtenue à partir des données relatives à l'hydrazine *. On en déduit

* Bien que non utilisée dans les calculs nécessaires à cette publication, nous mentionnons ci-dessous la valeur du groupe $N-(C)(N)(H)$ calculée à partir de la monométhylhydrazine $N-(C)(N)(H) = 2,90$.

$$\text{N}-(\text{N})(\text{H})_2 = 5,40$$

$$\text{B}-(\text{C})_2(\text{O})\equiv\text{N}-(\text{C})_2(\text{N}) = 1,30$$

Cette dernière valeur utilisée conjointement avec l'enthalpie de vaporisation de $(n\text{-Bu})_2\text{B-OH}$ permet d'obtenir

$$\text{O}-(\text{B})(\text{H}) = 3,81$$

Après avoir vérifié que, pour l'ensemble des composés borés, les valeurs de groupe données dans la réf. 5 conduisaient à des enthalpies de formation en phase gazeuse, $\Delta H_f^0(\text{g})$, en accord avec celles de la réf. 4, nous avons estimé les $\Delta H_f^0(\text{g})$ des molécules $(n\text{-Bu})_2\text{B-OCH}_3$ et $(n\text{-Bu})_2\text{BO-}n\text{-Bu}$ et ensuite déduit leur enthalpie de vaporisation

$$(n\text{-Bu})_2\text{B-OCH}_3 \quad \Delta H_f^0(\text{g}) = -94,50 \quad \Delta H_v^0 = 37,48$$

$$(n\text{-Bu})_2\text{B-On-Bu} \quad \Delta H_f^0(\text{g}) = -112,46 \quad \Delta H_v^0 = 42,70$$

Les valeurs de ΔH_v^0 ainsi obtenues permettent d'accéder au groupe $\text{O}-(\text{B})(\text{C})$ pour lequel on peut établir la relation

$$\text{O}-(\text{B})(\text{C}) = 25,13 + 0,58(n - 1)$$

Dans ce cas n représente le nombre de carbone de la chaîne hydrocarbonée liée à l'atome d'oxygène.

Les études expérimentales en calorimétrie de combustion et en calorimétrie de réaction des dérivés de l'aluminium conduisent à des résultats anormalement dispersés des valeurs de l'enthalpie de formation. Corrélativement un même phénomène s'observe pour les enthalpies de vaporisation. Par exemple, la valeur de 15,11 kcal correspondant à l'enthalpie de vaporisation du triméthylaluminium apparaît trop élevée par comparaison aux données relatives au triméthylbore et au triméthylgallium. En revanche, l'enthalpie de vaporisation du tri- n -propylaluminium se trouve être sensiblement inférieure à celle de ses homologues de masses moléculaires plus petites.

Dans l'impossibilité de choisir les valeurs les plus exactes, nous avons adopté le principe de calcul utilisé pour les composés du groupe IIB. Les valeurs de groupe ainsi obtenues ne peuvent être mentionnées qu'à titre indicatif dans l'attente de données expérimentales exactes.

En prenant

$$\text{Al}-(\text{C})_3 = 11,06 \quad \text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{Al}) = 0,80$$

$$\text{Al}-(\text{C})_2(\text{H}) = 9,49$$

on observe (Tableau 2) que les valeurs de ΔH_v^0 estimées diffèrent anormalement de celles de la littérature pour le tri- $(n\text{-propyl})$ aluminium et la di- $(i\text{-butyl})$ hydrogenoaluminium.

A partir du diéthyléthoxyaluminium et en posant

$$\text{Al}-(\text{C})_2(\text{O})\equiv\text{N}-(\text{C})_2(\text{N}) = 1,30$$

On définit

$$O-(Al)(C) = 3,57$$

ce qui permet d'estimer les enthalpies de vaporisation des dialkylalkoxyaluminium homologues.

Les données relatives au triméthyl et au triéthyl gallium conduisent à

$$Ga-(C)_3 = 3,86 \quad C-(C)(H)_2(Ga) = 0,43$$

Ces valeurs de groupe permettent l'estimation des enthalpies de vaporisation du tri-(*n*-butyl)- et du tri-(*i*-butyl)-gallium pour lesquels les valeurs expérimentales ne sont pas mentionnées.

$$(n-Bu)_3Ga \quad \Delta H_v^0 \approx 16,3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$(i-Bu)_3Ga \quad \Delta H_v^0 \approx 15,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Un calcul rigoureux nécessiterait l'utilisation d'une relation du type $C-(C)(H)_2(Ga) = 0,43 \pm x(n-6)$.

Par ailleurs il est possible d'accéder à l'enthalpie de vaporisation en considérant la relation

$$\Delta H_v^0 = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_f^0(l)$$

A partir des enthalpies de formation en phase gazeuse des dérivés triméthylé et triéthylé, on déduit

$$Ga-(C)_3 = 20,30 \quad C-(C)(H)_2(Ga) = -1,58$$

en assignant préalablement

$$C-(H)_3(Ga) \equiv C-(H)_3(C) = -10,20$$

En combinant les valeurs ci-dessus et les enthalpies de formation en phase liquide de réf. 4 on a

$$(n-Bu)_3Ga \quad \Delta H_v^0 = 23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$(i-Bu)_3Ga \quad \Delta H_v^0 = 19,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

L'importance des écarts observés entre les valeurs calculées directement à partir des valeurs de groupe et celles résultant de la différence des enthalpies de formation, laisse supposer qu'une ou plusieurs valeurs des enthalpies de formation en phase liquide sont erronées.

Composés organométalliques du groupe IVB

L'absence de données pour des séries homologues de composés conduit fréquemment à déterminer les valeurs de groupes à partir d'une molécule unique. Dans les quelques cas où l'enthalpie de vaporisation a pu être estimée, on observe que, le plus souvent, l'erreur absolue est inférieure à l'incertitude sur la valeur de la littérature.

En ce qui concerne le bis triméthylétain et le bis triéthylétain, la valeur proposée pour le groupe Sn-(Sn)(C)₃ résulte de la moyenne obtenue à partir des deux molécules. Les écarts importants observés (Tableau 3) laissent supposer qu'au moins une des valeurs de l'enthalpie de vaporisation de la littérature est entachée d'une erreur importante.

Par ailleurs, après avoir vérifié qu'un accord satisfaisant pouvait être obtenu entre les valeurs de l'enthalpie de formation en phase gazeuse calculées par la méthode Benson et les données de la littérature en ce qui concerne le bromure et l'iodure de triméthylétain, nous avons à nouveau appliqué la méthode de Benson au calcul de $\Delta H_f^0(g)$ des mono-, di- et trichlorure de méthylétain. En utilisant les valeurs ainsi obtenues conjointement avec les données de $\Delta H_f^0(l)$ de la réf. 4, on accède aisément aux enthalpie de vaporisation qui permettent le calcul des groupes Sn-(C)₃(Cl), Sn-(C)₂(Cl)₂ et Sn-(C)(Cl)₃ portés dans le Tableau 5.

Composés organométalliques du groupe VB

Là encore, le petit nombre de données expérimentales ne permet pas la vérification de l'exactitude des valeurs de groupes proposées.

En ce qui concerne les groupes O-(PO)(C), O-(P:N)(C) et P:N-(C)₃(C) leur valeur a été assignée par analogie aux propositions de Benson [5] pour le calcul des enthalpies de formation.

CONCLUSION

Bien que pour un grand nombre de molécules le peu de données expérimentales ne permet pas de confirmer avec exactitude les valeurs de groupe proposées, il semble cependant qu'une estimation de l'enthalpie de vaporisation des composés organométalliques peut être actuellement obtenue avec une erreur maximale d'environ 5%.

Par exemple des données correspondant aux molécules du type (R)_xM permettraient de généraliser les formules

$$C-(C)(H)_2(M) = A + B(n - C)$$

$$C-(C)_2(H)(M) = A' + B'(n - C')$$

Par ailleurs, ce mode de calcul présente l'avantage de mettre parfois en évidence des valeurs expérimentales erronées, comme nous l'avons constaté dans le cas des dérivés de l'aluminium et du gallium.

REMERCIEMENT

Nous remercions Monsieur le Professeur S.W. Benson pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les conseils qu'il a bien voulu nous prodiguer.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Ducros, J.F. Gruson et H. Sannier, *Thermochim. Acta*, 36 (1980) 39.
- 2 M. Ducros, J.F. Gruson, H. Sannier et I. Velasco, *Thermochim. Acta*, 44 (1981) 131.
- 3 M. Ducros et H. Sannier, *Thermochim. Acta*, 54 (1982) 153.
- 4 G. Pilcher et H.A. Skinner, dans F.R. Hartley et S. Patai (Eds.), *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Chap. 2, Wiley, Londres, 1982.
- 5 S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, Londres, 1976.