

COMPORTEMENT DE LiAlH_4 EN FONCTION DE LA DILUTION DANS LA RACEMISATION D'UN SILANE OPTIQUEMENT ACTIF EN MILIEU THF

F. MEGANEM, A. JEAN et M. LEQUAN

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, E.N.S.C.P., 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 — Paris Cedex 05 (France).

(Reçu le 29 janvier 1974)

Summary

The optically active methylphenyl- α -naphthylsilane racemises quickly in tetrahydrofuran in the presence of LiAlH_4 .

Kinetic results show a different behaviour of the hydride depending on its concentration. Activation parameters have been obtained and mechanisms proposed.

Résumé

Le méthyl phényl α -naphtyl silane optiquement actif se racémise dans le THF en présence de LiAlH_4 . L'étude cinétique de cette racémisation a mis en évidence un comportement différent de l'hydrure suivant sa concentration dans le THF.

Les paramètres cinétiques ont été obtenus et les mécanismes proposés.

Introduction

Il est connu que les silanes optiquement actifs se racémisent rapidement en milieu THF en présence de LiAlH_4 [1, 2]. Toutefois, le mécanisme d'une telle racémisation n'a pas été expliqué, sans doute à cause de la complexité d'une étude quantitative utilisant LiAlH_4 .

Le présent travail contribue à la détermination du mécanisme réactionnel par l'étude cinétique de la racémisation du (+)-méthyl phényl α -naphtyl silane par LiAlH_4 dans le THF à plusieurs températures et, en particulier, l'étude du comportement de LiAlH_4 à des degrés de dilution différents.

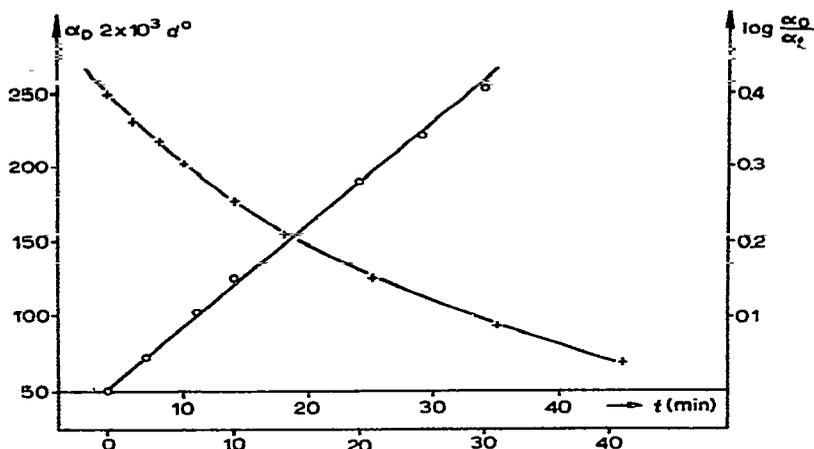


Fig. 1. Racémisation de R_3Si^*H (3×10^{-2} mole l^{-1}) par $LiAlH_4$ (6×10^{-2} mole l^{-1}) à $8.5^\circ C$.

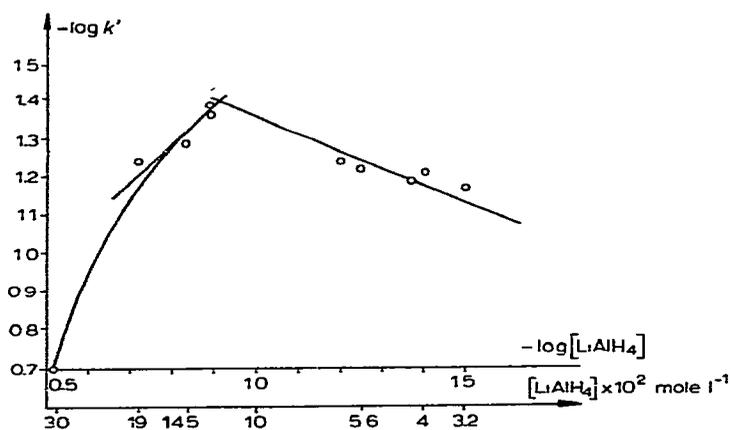


Fig. 2. Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en $LiAlH_4$ à $18^\circ C$ (voir Tableau 1).

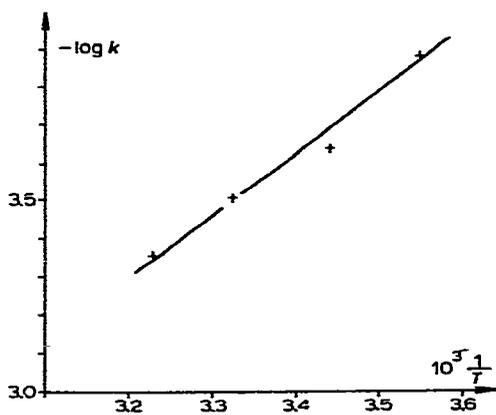


Fig. 3. $\Delta E^\ddagger = 4.57 \times 1.63 \times 10^3 = 7440$ cal mole $^{-1}$; $\log A = -3.886 + (7.44/4.57 \times 3.55) = 1.90$; $\Delta S^\ddagger = (4.57 \times 1.90) + (4.57 \log T) - 49 = -51.6$ u.e.

TABLEAU 1

VARIATION DE LA CONSTANCE DE VITESSE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION ^a EN LiAlH₄ A 18°C

No.	[LiAlH ₄] (mole l ⁻¹)	log. [LiAlH ₄]	k' (min ⁻¹)	log. k'
1	3.2 × 10 ⁻²	-1.495	6.6 × 10 ⁻²	-1.180
2	4.0 × 10 ⁻²	-1.398	5.85 × 10 ⁻²	-1.233
3	4.25 × 10 ⁻²	-1.372	6.45 × 10 ⁻²	-1.190
4	5.6 × 10 ⁻²	-1.252	5.83 × 10 ⁻²	-1.234
5	6.4 × 10 ⁻²	-1.194	5.65 × 10 ⁻²	-1.248
6	13 × 10 ⁻²	-0.886	4.1 × 10 ⁻²	-1.387
7	13 × 10 ⁻²	-0.886	3.94 × 10 ⁻²	-1.404
8	14.5 × 10 ⁻²	-0.838	5.12 × 10 ⁻²	-1.290
9	19 × 10 ⁻²	-0.721	5.65 × 10 ⁻²	-1.248
10	30 × 10 ⁻²	-0.523	20 × 10 ⁻²	-0.7

^a [(+)-R₃Si*H] = 3 × 10⁻² mole l⁻¹.

Résultats expérimentaux

Le (+)-méthyl phényl α -naphthyl silane est obtenu par réduction du dérivé menthoxylé correspondant dans l'oxyde de butyle [4].

La cinétique de la racémisation est effectuée en suivant au polarimètre la décroissance du pouvoir rotatoire en fonction du temps. Les expériences ont été effectuées à plusieurs températures et à des concentrations différentes en LiAlH₄. En présence d'un excès de LiAlH₄, la réaction est du pseudo premier ordre par rapport au silane. En fait, LiAlH₄ n'intervient que dans l'étape intermédiaire, il est régénéré à la fin de la réaction. A titre d'exemple, nous donnons la courbe de racémisation d'une solution de silane dans le THF en présence de LiAlH₄ (Fig. 1). L'équation cinétique est du type $v = k'[\text{Si}^*\text{H}]$.

Afin d'étudier l'influence de LiAlH₄ sur la racémisation, nous avons fait varier la concentration en hydrure en gardant la même concentration en silane. Les résultats montrent que la vitesse de la racémisation ne varie pas de façon monotone avec la concentration en hydrure. La courbe de la Fig. 2 présente un changement de pente très net aux environs de 1.3×10^{-1} mole l⁻¹ en LiAlH₄. Dans la zone de concentration inférieure à ce point limite, la vitesse de racémisation augmente linéairement avec la dilution et l'ordre par rapport à l'hydrure est $-1/2$.

$$v = k[\text{Si}^*\text{H}][\text{LiAlH}_4]^{-\frac{1}{2}}$$

En revanche, dans le domaine des concentrations supérieures à 1.3×10^{-1} , les phénomènes semblent être beaucoup plus complexes. Les points figuratifs ne sont plus alignés.

Les résultats obtenus pour quatre températures à la même concentration en silane et en hydrure sont groupés dans le Tableau 2.

Par ailleurs, une étude qualitative de la vitesse d'échange H-D entre Si*—H et LiAlD₄ a été effectuée en suivant en spectrographie IR la disparition de la fréquence $\nu(\text{Si—H})$ à 2110 cm⁻¹.

Cet échange est extrêmement rapide pour une concentration en silane 5×10^{-2} mole l⁻¹ et en LiAlD₄ de l'ordre de 10^{-1} mole l⁻¹. La réaction d'échange est terminée au bout de trois à quatre minutes alors que dans les mêmes conditions la racémisation totale dure environ une heure.

TABLEAU 2

PARAMETRES CINETIQUES DE LA RACEMISATION DU (+)-METHYL PHENYL α -NAPHTYL SILANE ^a DANS LE THF A DIFFERENTES TEMPERATURES

T (°C)	10 ² k' (min ⁻¹)	10 ⁴ k (sec ⁻¹) ^b	
36.5	10.6	4.32	ΔE^\ddagger 7.5 kcal mole ⁻¹
28.0	7.5	3.06	ΔG^\ddagger 22 kcal mole ⁻¹
18.0	5.6	2.28	ΔS^\ddagger -51 u.e.
8.5	3.2	1.30	

^a $[R_3Si^*H] = 3 \times 10^{-2}$ mole l⁻¹; $[LiAlH_4] = 6 \times 10^{-2}$ mole l⁻¹. ^b $k = (k'/60)[LiAlH_4]^{1/2}$.

Discussion des résultats

Les résultats précédents démontrent sans ambiguïté l'existence d'un échange frontal rapide avec rétention de la configuration du silane [8]; la racémisation n'est qu'un phénomène relativement lent par rapport à l'échange.

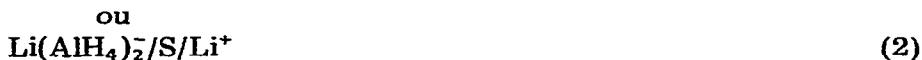


La racémisation doit donc passer par un état intermédiaire ordonné (ΔS^\ddagger -51 u.e.) qui sera vraisemblablement un complexe pentacoordiné du silicium formé par addition de "l'ion hydrure" sur le (+)-silane.

A l'origine, le (+)-énantiomère prédomine, le processus d'addition élimination conduit à l'inverse optique (-) contribuant ainsi à la racémisation. Lorsque les concentrations des deux énantiomères deviennent égales, le même processus continue pour les deux espèces à la même vitesse: le produit reste racémique.

Le comportement de l'hydrure suivant sa concentration dans le milieu réactionnel laisse supposer un changement de mécanisme, ou plutôt dans le cas présent, un changement de l'espèce "ion hydrure" intervenant dans l'étape cinétique. Des études basées sur la conductivité électrique des solutions de LiAlH₄ dans le THF [3] ont démontré que les ions libres $[Li^+][AlH_4^-]$ n'existent qu'en solution très diluée, cette quantité d'ions libres diminue avec une concentration croissante en LiAlH₄, dans la zone de 10⁻⁷ à 10⁻² mole l⁻¹; parallèlement, les paires d'ions augmentent dans les mêmes proportions.

Nos expériences ont été effectuées avec des solutions dont la concentration est comprise entre 10⁻² et 10⁻¹ mole l⁻¹. On peut envisager une coexistence des paires d'ions solvatées (1) ou (2) avec les espèces non dissociées.



Lorsque la solution est relativement diluée, les ions hydrures du type (1) ou (2) sont en quantité prépondérante. D'autre part, ils sont plus réactifs que l'espèce non dissociée. On peut, en première approximation, négliger la contribution de ce dernier et ne tenir compte que de l'espèce réactive. L'ordre par rapport à l'hydrure est alors égal à -0.5 trouvé expérimentalement, ce qui correspond à un hydrure dimère non dissocié. La vitesse de racémisation étant inversement proportionnelle à la concentration en LiAlH₄ dans la zone étudiée,

c'est-à-dire proportionnelle à la concentration en (LiAlH_4), présent dans le milieu.

A concentration plus élevée, l'hydrure non dissocié devient prépondérant et la vitesse de racémisation augmente avec sa concentration. La notion d'ordre ici n'a plus de sens parce qu'en fait, tout au moins dans la zone limite, on a une compétition entre les deux espèces réagissantes. Les points figuratifs ne sont plus alignés comme le montre la Fig. 2. On doit assister à un phénomène d'association plus complexe.

Il faut signaler que le silane ne se racémise pas en milieu THF seul, dès lors on ne peut faire intervenir, dans ce cas particulier, le mécanisme de racémisation par extension de la coordination à 6 par addition de deux molécules de solvant comme pour le chloro méthyl phényl α -naphtyl silane [5, 6]. Cette racémisation est très comparable avec celle du chloro silane optiquement actif signalée par Prince qui a démontré un échange rapide intermoléculaire de chlore parallèlement à une attaque nucléophile de l'ion Cl^- sur le silane [7].

Conclusion

Ce travail montre que le méthyl phényl α -naphtyl silane, optiquement actif en présence de LiAlH_4 dans le THF, procède à un échange H—H avec rétention de configuration. Cet échange ne semble pas être responsable de la racémisation du produit. Un mécanisme d'addition élimination est proposé pour cette racémisation. Le comportement particulier de l'hydrure de lithium aluminium suivant la concentration est mis en évidence.

Partie expérimentale

Le (+)-méthyl phényl α -naphtyl silane a été préparé d'après réf. 4 et recristallisé deux fois dans le pentane; $[\alpha]_D^{22} + 28.4^\circ$ (cyclohexane).

Le THF pré-distillé et gardé sur sodium est redistillé sur hydrure de lithium aluminium avec dégazage simultané à l'argon et utilisé immédiatement.

La solution d'hydrure est préparée en dissolvant 0.6 g de LiAlH_4 (Merck) dans 50 cm^3 de THF fraîchement distillé sous agitation pendant une heure. La solution est ensuite abandonnée au repos pendant la nuit. La solution claire surnageante est prélevée au moyen d'une seringue et injectée dans un erlenmeyer à travers son bouchon à jupe rabattable. Cette solution constitue la solution mère d'hydrure pour deux mesures, elle est exempte de précipité pendant quelques heures.

2 cm^3 de cette solution sont prélevés à l'aide d'une seringue et mélangés à 3 cm^3 de la solution de 124 mg de (+)-silane dissous dans exactement 10 cm^3 de THF. Le mélange est prélevé, de la même façon, et injecté dans une cellule polarimétrique de 5 cm de longueur optique réfrigérée par circulation d'eau et préalablement purgée à l'argon. Le temps zéro est pris entre 2 et 4 min, temps nécessaire pour un équilibre thermique.

L'hydrure est dosé après 60% de la réaction par volumétrie. Le dosage par volumétrie présente des écarts de 10—12% avec les résultats obtenus par acidimétrie.

TABLEAU 3

CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION (A) ET DE L'ENTROPIE

T (°C)	$\frac{10^3}{273 + T}$	$10^4 k$ (sec ⁻¹)	- log k
36	3.23	4.32	3.364
28	3.32	3.06	3.514
18	3.44	2.28	3.642
8.5	3.55	1.30	3.886

pente = $\frac{3.886 - 3.364}{10^{-3} (3.55 - 3.23)} = 1.63 \times 10^3$ (Fig. 3)

fonction de la droite: $\log k = \log A - \frac{\Delta E^\ddagger}{2.3 R} \frac{1}{T}$

Les calculs de l'énergie d'activation et de l'entropie sont donnés dans le Tableau 3.

Les expériences sont reproductibles à 5%; la température est mesurée directement dans la cellule et le pointage est effectué toutes les quinze secondes.

Détermination de l'ordre par rapport à l'hydrure

$$\log k' = \log k + n \log [\text{LiAlH}_4]$$

n est donné, dans la zone de concentration 10^{-2} à 10^{-1} mole l⁻¹, par la pente de la droite (Fig. 2) égale à -0.43 ± 0.09 .

Détermination des paramètres cinétiques

Réaction de pseudo 1er ordre par rapport au silane. La Fig. 1 montre que: $\log \alpha_0 / \alpha_t = f(\text{temps})$ est une droite passant par l'origine (décalée de 4 min par rapport au temps réel dû au temps de mise en équilibre thermique). Les points sont alignés jusqu'à plus de 70% de la réaction.

Bibliographie

- 1 L.H. Sommer, W.D. Korte et C.L. Frye, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 3163.
- 2 G.J.D. Peddle, J.M. Shafir et S.M. McGeachin, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 505.
- 3 E.C. Ashby, F.R. Dobbs et H.P. Hopkins Jr., J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 2823.
- 4 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 3271.
- 5 J.P. Corriu et M. Henner-Leard, Chem. Commun., (1971) 1086.
- 6 J.P. Corriu et M. Henner-Leard, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 351.
- 7 M.W. Grant et R.H. Prince, Chem. Commun., (1968) 1076.
- 8 L.H. Sommer, G.D. Homer, A.W. Messing, J.L. Kutschinski, F.O. Stark et K.W. Michael, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 2093.