

Preliminary communication

HYDROLYSE DE LIAISONS SILICIUM—CARBONE, DANS DES ALKYL- ET ARYL-SILANES, CATALYSEE PAR LE COMPLEXE $[Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2]$

D. MANSUY et J.F. BARTOLI

*Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de chimie associé au CNRS no. 32, 24 rue Lhomond, 75231 Paris cedex 05 (France)**

et J.C. CHOTTARD

Université Paris V, UER Etudes médicales et biologiques, Paris (France)

(Reçu le 3 juillet 1974)

Summary

The complex $[Pt_2Cl_4(CH_2=CH_2)_2]$ catalyses the hydrolysis of silanes $(CH_3)_3SiR$ ($R = CH_3, C_6H_5$) to the corresponding hydrocarbon RH and hexamethyldisiloxane. Data are provided concerning the influence of solvent and the transient formation of σ -platinum complexes.

Introduction

La réaction que nous avons décrite récemment [1] de coupure d'une liaison Si—C dans des silanes tétrasubstitués, par le complexe *trans*- $\{PtCl_2(H_2C=CH_2)-[(CH_3)_3C_2H_5N]\}$ (I), en présence d'acide trifluoroacétique, conduisant à la formation stoechiométrique d'un complexe σ du platine, pose le problème de la nature du complexe qui est l'intermédiaire réactif. Ceci nous a amenés à étudier la réaction de ce type de silanes avec d'autres complexes du platine(II).

Résultats et discussion

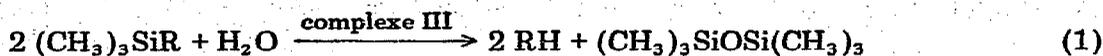
Le traitement de $(CH_3)_3SiR$, (II) ($R = CH_3$ ou C_6H_5) par le complexe $[Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2]$ ** (III), en présence d'eau (rapport molaire II/III/ H_2O 2/1/1) dans $CDCl_3$, à température ambiante, conduit uniquement à l'hydrolyse du silane en carbure RH correspondant et hexaméthylidisiloxane (IV)***, identifiés par

* Où ont été effectuées les recherches. Nous remercions Monsieur le Professeur M. Julia pour les facilités déterminantes qu'il nous a accordées lors de la réalisation de ce travail. Adresser toute correspondance à M. D. Mansuy.

** Préparé selon Chatt et coll. F 160° (dec.), recristallisé [2].

*** L'hexaméthylidisiloxane est lui-même lentement hydrolysé dans ces conditions pour conduire à divers polysiloxanes (mis en évidence par CPV-SM).

RMN, CPV et couplage CPV-SM:



Nous avons montré que la réaction 1 est en fait catalytique en dimère III (rapport molaire II/III/H₂O 20/1/10) (Fig. 1). Les courbes de la Fig. 1 indiquent, de plus, que la réaction dépend de façon remarquable de la nature du solvant.

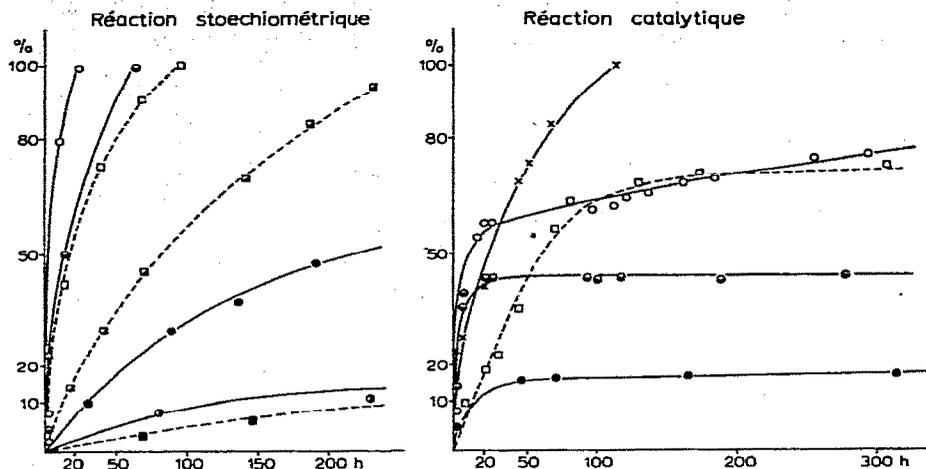


Fig. 1. Réaction 1: taux de conversion du silane (%) en fonction du temps. (5 mg de complexe III dans 0.5 ml de solvant).

Réaction stoechiométrique: rapports molaires II/III/H₂O 2/1/1; ○, R = CDCl₃; —, C₆H₆; ◐, C₆D₆; ●, CD₃COCD₃ (60% après 20h); ◑, CD₃OD (20% après 37h). ---, R = CH₃; □, CDCl₃; ◒, C₆D₆; ■, CD₃COCD₃.

Réaction catalytique: rapports molaires II/III/H₂O 20/1/10*
—, R = C₆H₆; ○, CDCl₃; ◐, C₆D₆; ●, CD₃COCD₃ (dans ce solvant l'arrêt de la réaction s'accompagne d'un défaut en benzène formé par rapport au silane converti), x, CDCl₃, sans addition d'eau au départ, mais expérience réalisée en tube ouvert à l'atmosphère ambiante. ---, R = CH₃; □, CDCl₃.

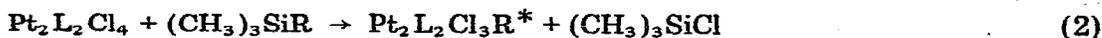
A notre connaissance, dans des conditions aussi douces, une réaction analogue est décrite seulement pour la coupure de liaisons Si—C(sp) ou Si—C(sp²). C'est le cas de la coupure de liaisons (CH₃)₃Si—(C≡CR) par le dimère III dans le benzène, réaction qui devient catalytique en complexe III lorsqu'elle est réalisée dans l'éthanol à reflux, conditions dans lesquelles le dimère peut être remplacé par le sel de Zeise [PtCl₃(C₂H₄)]⁻K⁺ [3]. De même ce dernier complexe dans l'acétone, non anhydre, permet la coupure catalytique de la liaison (CH₃)₃Si—(CH=CH₂) [4]. Pour notre part, avec le sel de Zeise dans l'acétone, nous avons observé une conversion du silane II (rapport molaire II/sel de Zeise 1) inférieure à 15% pour R = C₆H₅ et non décelable pour R = CH₃, après un mois.

L'étude en RMN de notre réaction sans addition d'eau, et dans des conditions rigoureusement anhydres dans CDCl₃, permet de mettre en évidence l'apparition simultanée du singulet de (CH₃)₃SiCl (δ 0.43 ppm) et d'un signal que nous

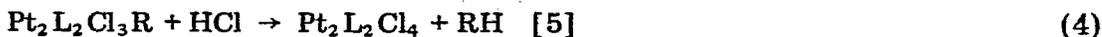
* La conversion du silane atteint un palier qui dépend de la quantité initiale de dimère III: ce phénomène est probablement dû à une dénaturation du catalyseur, une nouvelle addition de complexe III fait repartir la réaction. Il est possible de ralentir beaucoup cette dénaturation en n'ajoutant pas l'eau au début de la réaction: voir courbe x.

attribuons au groupe R coordiné au platine dans un complexe σ (obtenu en proportion 1/1 avec le chlorosilane) R = CH₃: triplet δ 0.62 ppm, $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 81 Hz; R = C₆H₅: multiplet δ 7.06 ppm [1].

Nos résultats pourraient s'interpréter par les équations 3—5.



en présence d'eau



Nous avons vérifié que les silanes étudiés, dans CDCl₃, restent inchangés après une semaine au contact d'un excès de HCl 12N [6].

Lorsque l'on passe du chloroforme au méthanol, le ralentissement notable de la réaction 2 paraît lié à l'aptitude des divers solvants à s'associer au complexe III [7]** et donc à entraver l'addition oxydante du silane sur le platine.

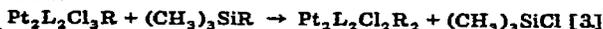
Des expériences en cours devraient permettre d'interpréter l'influence remarquable, décrite ici, de la nature du complexe du platine(II) de départ ainsi que de celle du solvant sur la réaction d'hydrolyse de liaisons Si—C: III > sel de Zeise >>> I et CDCl₃ > benzène > acétone >> méthanol.

Cette étude devrait aider au choix de systèmes catalytiques efficaces pour réaliser des réactions analogues. Nous étudions actuellement l'hydrolyse catalytique de (CH₃)₃SiOR; dans le cas où R = C₆H₅, on obtient le phénol et l'hexaméthylsiloxane.

Bibliographie

- 1 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C32.
- 2 J. Chatt et M.L. Searle, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 210.
- 3 J.E. Poist et C.S. Kraihanzel, *Chem. Commun.*, 1 (1968) 607.
- 4 E.M. Haschke et J.W. Fitch, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C93.
- 5 U. Belluco, G. Deganello, R. Pietropaolo et P. Uguagliati, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1970) 16.
- 6 H. Gilman et F.J. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2066.
- 7 P. Haake et R.M. Pfeiffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5243.

* Aussi



** D'après Haake et Pfeiffer, une seule molécule de solvant s'associe au métal, sauf dans le cas du méthanol où deux molécules s'associent au platine [7].