

## ESSAIS DE CHLORATION DIRIGEE

### XXII\*. PHOTOCHLORATION COMPETITIVE D'ALKYLTRICHLOROSILANES ET DE TRICHLORO-1,1,1 ALCANES EN PRESENCE DE TOLUENE

Th. BURTON et A. BRUYLANTS

*Laboratoire de chimie générale et organique, Université de Louvain, Naamsestraat, 96, B-3000 Leuven (Belgique)*

(Reçu le 8 Septembre 1973)

#### Summary

Competitive photochlorination of alkyltrichlorosilanes,  $\text{RSiCl}_3$  (R = ethyl, propyl, i-propyl, butyl and amyl), 1,1,1-trichloroalkanes,  $\text{RCCl}_3$  (R = propyl and butyl) and toluene has been carried out. Relative reactivities of hydrogen atoms were correlated by means of a reactivity-structure relationship to separate inductive and resonance effects.

Both trichlorosilyl and trichloromethyl groups were found to exert a positive mesomeric effect upon the adjacent radical. Participation of silicon *d* orbitals is discussed. An activating  $\beta$  mesomeric effect from  $\text{SiCl}_3$  is assumed.

#### Résumé

Les auteurs ont étudié la photochloration compétitive d'alkyltrichlorosilanes ( $\text{RSiCl}_3$  avec R = éthyl, propyl, i-propyl, butyl et amyl), de trichloro-1,1,1 alcanes ( $\text{RCCl}_3$  avec R = propyl et butyl) et de toluène. Les réactivités relatives d'hydrogène vis-à-vis du chlore atomique sont corrélées par la relation structure-réactivité de Taft de manière à séparer les effets inducteurs et mésomères.

L'application de cette relation révèle un effet mésomère positif sur les positions situées en  $\alpha$  des groupements trichlorosilyle et trichlorométhyle. La participation des orbitales *d* du silicium ne semble pas être un élément de première importance pour expliquer le phénomène. Un effet mésomère positif est également envisagé en  $\beta$  du groupement  $\text{SiCl}_3$ .

---

La chloration d'alkylhalogénosilanes a fait l'objet de nombreuses publications mais rares sont celles où l'étude a porté sur les effets de substituants et de solvants. Dans ce domaine, seuls Nagai et al. ont déterminé quelques réactivités relatives

---

\* Pour la partie XXI voir ref. 1, pour la partie XIX voir ref. 2.

TABLEAU 1

RR D'HYDROGENE D'ALKYLTRICHLOROSILANES ET D'UN HYDROGENE DU TOLUENE  
 T 20°. Taux de conversion en chloroalkyltrichlorosilanes: 15-20%. CCl<sub>4</sub> 6 mol/l. Toluène 1 mol/l.

SiCl <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.07	0.1		
SiCl <sub>3</sub> -CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.9	0.2		
SiCl <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.06	0.46	0.18	
SiCl <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.05	0.47	1.3	0.25
SiCl <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.4	1.5	1.6	0.4

d'hydrogène d'alkylhalogénosilanes vis-à-vis du chlore atomique en utilisant le chlorure de sulfuryle comme agent chlorant [3]. Dans un premier article, nous avons étudié les effets de solvant liés à la chloration photochimique d'alkyltrichlorosilanes [4] et nous nous proposons maintenant d'étudier les effets de substituants d'une manière quantitative à l'aide de la relation de Taft telle qu'elle a déjà été utilisée pour l'étude de la chloration photochimique des acétates d'alcyles et des chlorures d'alkyles [5].

Les résultats issus de la chloration compétitive d'alkyltrichlorosilanes et du toluène nous ont conduits tout naturellement à l'étude parallèle de photochloration compétitive de trichloro-1,1,1 alcanes et du toluène de manière à comparer l'influence des groupements trichlorosilyle et trichlorométhyle sur la réactivité des hydrogène adjacents.

La cinétique du système de réactions compétitives jumelles a déjà été discutée dans un article précédent [5].

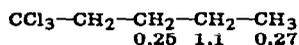
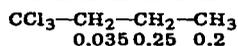
## Résultats

Les réactivités relatives (RR) d'hydrogène d'alkyltrichlorosilanes et de trichloro-1,1,1 alcanes vis-à-vis du chlore atomique sont reprises dans les Tableaux 1 et 2. Les résultats se rapportant au trichloro-1,1,1 propane n'ont pu être retenus vu la trop faible réactivité de ses hydrogènes par rapport à un hydrogène du toluène, tout au moins dans nos conditions opératoires: le maximum de formation du chlorure de benzyle est atteint lorsque commencent à apparaître, à l'analyse chromatographique, les premiers pics correspondant aux deux isomères chlorés du trichloro-1,1,1 propane.

Les résultats présentés ci-dessus confirment le caractère électrocapteur des groupements CCl<sub>3</sub> et SiCl<sub>3</sub> vu la plus grande réactivité des hydrogène secondaires les plus éloignés de ces substituants; le groupement trichlorométhyle se révèle plus électrocapteur que le groupement trichlorosilyle. A première vue les résultats semblent normaux mais l'application de la corrélation de Taft va nous donner une idée plus précise du rôle joué par ces substituants sur la réactivité des hydrogène vis-à-vis du chlore atomique.

TABLEAU 2

RR D'HYDROGENE DE TRICHLORO-1,1,1 ALCANES ET D'UN HYDROGENE DU TOLUENE  
Conditions opératoires: cf. Tableau 1



### Correlation structure-réactivité

Les réactivités relatives obtenues ont été traitées par la corrélation de Taft mise sous la forme (1) telle qu'elle a déjà été présentée pour des études analogues [5].

$$\log k_a/k_b = \rho^*(\Sigma\sigma_a^* - \Sigma\sigma_b^*) + h(N_a - N_b) + \Psi_a - \Psi_b \quad (1)$$

$\rho^*$  est la sensibilité de la réaction aux effets inducteurs,  $\sigma^*$  la constante d'effet inducteur d'un substituant et  $h$  la constante d'hyperconjugaison.  $N$  représente le nombre d'hydrogène hyperconjugués avec le centre réactionnel;  $\Psi_a$  et  $\Psi_b$  représentent l'effet mésomère dû aux substituants greffés sur les centres réactionnels a et b. Nous envisagerons successivement les résultats obtenus pour les alkyltrichlorosilanes et les trichloro-1,1,1 alcanes.

### Les alkyltrichlorosilanes

La corrélation des RR figurant au Tableau 1 n'est pas possible directement; en effet, la constante d'effet inducteur du groupement  $\text{SiCl}_3\text{---CH}_2$  est inconnue, de même d'ailleurs que l'éventuel effet mésomère du groupement trichlorosilyle. Si dans une première étape on néglige les réactivités des hydrogène situés en  $\alpha$ , par rapport au groupement trichlorosilyle, on élimine l'éventuelle mésomérie  $\alpha$ , et l'équation (1) peut, dès lors, s'écrire sous sa forme linéaire (2).

$$\frac{\log k_a/k_b}{N_a - N_b} = \rho^* \frac{\Sigma\sigma_a^* - \Sigma\sigma_b^*}{N_a - N_b} + h \quad (2)$$

Il est clair que la méthode des moindres carrés peut, par approches successives, nous fournir la valeur du sigma du groupement  $\text{SiCl}_3\text{---CH}_2$ . Les résultats sont les suivants:  $\sigma^*(\text{CH}_2\text{---SiCl}_3) = 0.7$  (avec  $\rho^* = 1.10$ ,  $h = 0.1$ ,  $r = 0.98$ ). Dans une seconde étape, appliquant la règle d'additivité:  $\sigma^*(\text{CH}_2\text{---X}) 2.8 = \sigma^*(\text{---X})$  nous avons utilisé les RR d'hydrogène situés en  $\alpha$  du groupe  $\text{SiCl}_3$  de manière à compléter la corrélation. Nous avons dès lors observé un net écart des réactivités  $\alpha$  par rapport à la corrélation initiale; les hydrogène  $\alpha$  sont moins désactivés que ne le laissait prévoir l'effet inducteur du groupement trichlorosilyle; celui-ci exerce donc un effet mésomère positif, activant, qui se traduit par la constante de mésomérie  $\Psi$  0.66. La Fig. 1 rend compte des résultats obtenus; la droite de base comprend 24 points correspondant à des réactivités relatives d'hydrogène d'alkyltrichlorosilanes; les points cerclés correspondent à des réactivités relatives faisant intervenir un hydrogène  $\alpha$ . En ramenant ces points sur la droite de base on obtient ainsi la constante de mésomérie. La Fig. 1 englobe également les résultats de la chloration des trichloro-1,1,1 alcanes dont il sera question ci-dessous.

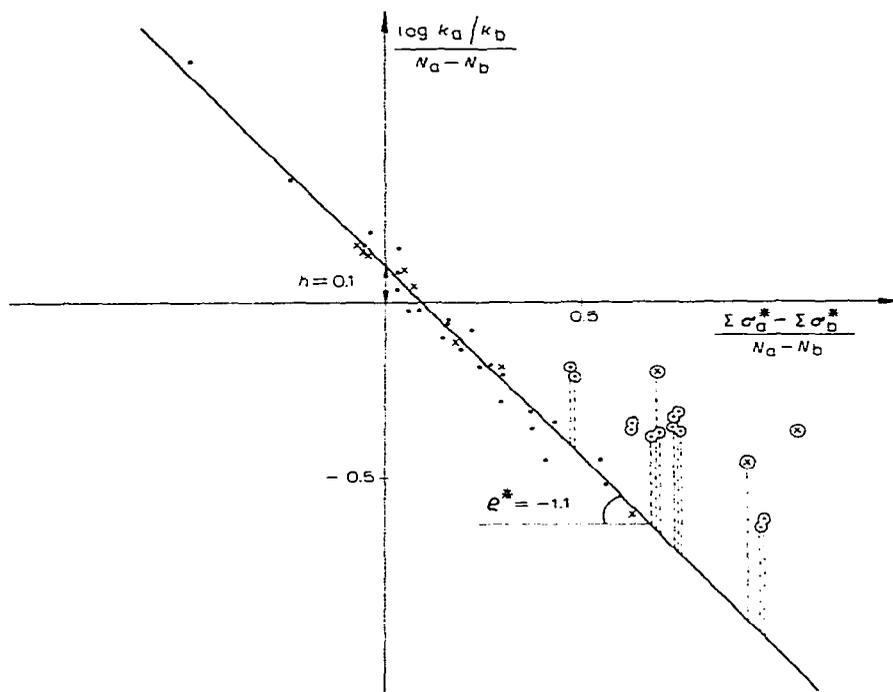
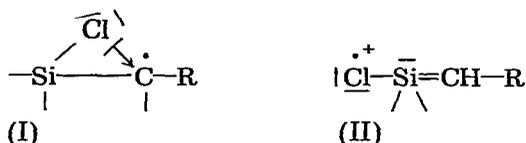


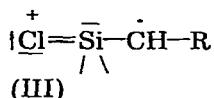
Fig. 1. Corrélation structure-réactivité dans la photochloration d'alkyltrichlorosilanes (·) et de trichloro-1,1,1 alcanes (X) en compétition avec le toluène. Les points et croix cerclés représentent les réactivités d'hydrogène  $\alpha$ .

Il est bon de noter que les réactivités d'hydrogène de l'éthyl- et de l'isopropyl-trichlorosilane n'ont pas été reprises dans la corrélation; ces réactivités sont beaucoup plus élevées que prévu et si une mauvaise additivité des effets polaires peut être invoquée pour une molécule ramifiée [6], il semble plus logique d'interpréter cette anomalie à partir de la cinétique du système de réactions compétitives-jumelles; en effet, dans les conditions expérimentales adoptées, le toluène se chlorure trop rapidement par rapport à ces deux composés et ne peut donc plus servir de terme de comparaison pour toute la famille des alkyltrichlorosilanes. Notre corrélation n'en demeure pas moins valable car les trois termes utilisés dans la famille des alkyltrichlorosilanes (propyl, butyl, amyl) peuvent être analysés en maintenant le taux de chloration du toluène à un niveau suffisamment bas (20–25%).

La mésomérie activante en  $\alpha$  du groupement trichlorosilyle peut s'interpréter de deux manières; d'une part, on peut penser que l'activation provient de la différence d'électronégativité entre le silicium (1.8) et le carbone (2.5) [7] mais, d'autre part, il semble plus logique de considérer l'effet global du groupement trichlorosilyle et d'envisager la mésomérie en provenance des chlore, substituant le silicium, soit par une interaction directe entre le radical et une paire électronique libre du chlore (I), soit par l'intermédiaire des orbitales  $d$  du silicium (II):



Une structure telle que (II) a été récemment envisagée pour expliquer la bromation favorable en  $\alpha$  pour quelques alkyltrichlorosilanes [8]. On a toutes les raisons de croire maintenant que le lien Si-Cl possède un caractère de double liaison (23% dans  $\text{SiCl}_4$ ) [9] et qu'une structure telle que (III) qui mène automatiquement à (II) peut être envisagée:



Des structures telles que (II) et (III) mettent en question la participation des orbitales  $d$  du silicium. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la photochloration compétitive de trichloro-1,1,1 alcanes et du toluène.

### Les trichloro-1,1,1 alcanes

Les résultats expérimentaux relatifs à la photochloration compétitive de trichloro-1,1,1 alcanes et du toluène ont été traités de la même manière que ci-dessus de façon à mettre en évidence une éventuelle mésomérie en  $\alpha$  du groupement trichlorométhyle.

Tout comme pour les alkyltrichlorosilanes, l'étude s'est effectuée en deux étapes en traitant d'abord par l'équation (2) les réactivités relatives des hydrogène  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  ( $\sigma_{\text{CH}_2-\text{CCl}_3}^*$  0.95) [10] et ensuite toutes les réactivités, y compris celles des hydrogène en  $\alpha$  du groupement  $\text{CCl}_3$ . Les paramètres  $\rho^*$  et  $h$  de l'équation de Taft sont identiques à ceux trouvés pour les alkyltrichlorosilanes et, comme le montre la Fig. 1, toutes les RR faisant intervenir un hydrogène  $\alpha$  (croix cerclées) s'écartent nettement de la droite de base et laissent ainsi apparaître un effet activant dont l'aspect quantitatif est donné par le paramètre  $\Psi_{\text{CCl}_3}$  1.18.

### Discussion

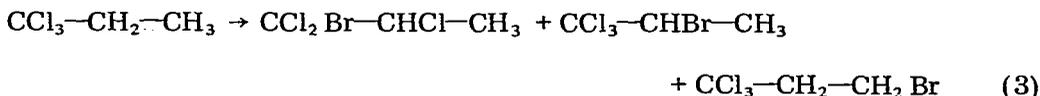
On pouvait s'attendre en réalité à une mésomérie activante du groupement trichlorométhyle à la lumière des résultats décrits dans la littérature et concernant la chimie du groupement trichlorométhyle [11]. Alors que les réarrangements 1,2 du brome sont bien connus dans la littérature et ont été étudiés au laboratoire [12], les migrations 1,2 du chlore sont bien plus rares et ne se déroulent que dans des cas bien particuliers et notamment pour des molécules du type  $\text{CCl}_3-\text{CX}=\text{CH}_2$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) ou  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ .

Dans chaque exemple de réarrangement, il s'agit de la migration d'un chlore sur un site déficient en électrons et il est bien évident que celle-ci ne peut se réaliser qu'avec un gain énergétique pour le système: le radical réarrangé doit être plus stabilisé que le non-réarrangé; le radical  $\text{CCl}_2\text{CHClR}$  est donc plus stabilisé que le radical  $\text{CCl}_3\text{CHR}$ . Un réarrangement ne peut se produire par exemple lors de la bromation radicalaire du dichloro-1,1 propène car le radical

produit par réarrangement ( $\dot{\text{C}}\text{HClCHClR}$ ) serait moins stabilisé que le radical initial ( $\text{CHCl}_2\dot{\text{C}}\text{HR}$ ).

Lors de la photochloration des trichloro-1,1,1 alcanes on pouvait s'attendre si pas à un réarrangement 1,2 du chlore, du moins à une assistance  $\alpha$ ; le réarrangement pouvant être considéré comme l'assistance optimale. Sans l'aide de molécules marquées, il est impossible de mettre un réarrangement 1,2 du chlore en évidence puisque les produits réarrangés ou non réarrangés sont identiques. D'après les résultats de photochloration, on confirme, sans plus, l'assistance  $\alpha$ , chiffrée par la valeur du paramètre  $\Psi_{\text{CCl}_3}$ .

A titre d'indication, nous avons réalisé la bromation radicalaire de l'éthyltrichlorosilane et du trichloro-1,1,1 propane; alors que dans le premier cas on n'observe pas de produits réarrangés, confirmant ainsi les résultats de la littérature [8], on observe dans le second cas l'apparition d'un produit de réarrangement 1,2 du chlore (3).



Sans rejeter l'hypothèse d'une intervention possible des orbitales  $d$  du silicium pour expliquer la mésométrie activante en  $\alpha$  du groupement trichlorosilyle, nous pensons, à la lumière des résultats obtenus pour la photochloration des trichloro-1,1,1 alcanes, que la mésométrie proviendrait essentiellement d'une interaction impliquant une paire électronique libre du chlore et l'électron célibataire  $\alpha$ . L'interaction doit être alors plus élevée pour le groupement trichlorométhyle si on envisage le réarrangement 1,2 du chlore, possible pour les trichloro-1,1,1 alcanes et beaucoup moins probable pour les alkyltrichlorosilanes où la rupture du lien Si—Cl est plus énergétique et la balance thermodynamique peu favorable au réarrangement.

La corrélation structure-réactivité appliquée à la photochloration d'alkyltrichlorosilanes nous a permis de détecter une faible mésométrie activante en  $\beta$  du groupement trichlorosilyle; cette mésométrie, inexistante semble-t-il pour les trichloro-1,1,1 alcanes, peut aussi bien s'interpréter comme une hyperconjugaison Si—C ou comme une interaction  $p \rightarrow d$  impliquant ici l'électron célibataire  $\beta$  et une orbitale " $d$ " du silicium. La mésométrie  $\beta$  dans les dérivés silylés a déjà été mise en évidence dans la littérature par RPE [13], potentiels d'oxydation [14] et cinétique d'addition de  $\text{CCl}_3\text{Br}$  [15] et  $\text{HSiCl}_3$  [16] aux oléfines.

Il ne nous a pas été possible d'évaluer avec précision l'importance de cette mésométrie  $\beta$  mais, en première estimation sur la base de la corrélation structure-réactivité, elle serait environ dix fois plus faible que la mésométrie  $\alpha$ .

## Techniques expérimentales

### Photochloration en phase liquide

Les expériences sont menées à des températures voisines de 20° par addition lente de chlore (15 ml/min), entraîné par un courant d'azote (60 ml/min) sous irradiation ultraviolette (lampe BIOSOL Philips 500 W;  $\lambda_{\text{max}}$  365 nm) et en limitant le taux de chloration à un maximum de 25%. Dans les réactions compétitives il est parfois nécessaire de dépasser les 25% de chloration de l'éta-

TABLEAU 3

CONDITIONS DE SEPARATION DES PRODUITS DE CHLORATIONS COMPETITIVES PAR CGL;  
REFERENCE INTERNE

Substrat	Phase stationnaire	Référence interne
$C_2H_5SiCl_3$	Si D.C. 550	Trichloro-1,2,3 propane
$n-C_3H_7SiCl_3$	QF 1	Benzonitrile
$i-C_3H_7SiCl_3$	Si D.C. 550	Trichloro-1,2,3 propane
$n-C_4H_9SiCl_3$	Versilube	Trichloro-1,2,3 propane
$n-C_5H_{11}SiCl_3$	Si D.C. 550	Chlorobenzène
$n-C_3H_7CCl_3$	Dinoylphthalate	Nitrobenzène
$n-C_4H_9CCl_3$	Si D.C. 550	<i>para</i> -Nitroéthylbenzène

Ion interne (toluène) de manière à pouvoir procéder à l'analyse de substances peu réactionnelles (le trichloro-1,1,1 propane p.ex.) mais il faut alors s'assurer que la présence de composés dichlorés ne modifie en rien les équations cinétiques utilisées. La solution, d'un volume variable suivant les disponibilités est composée de  $CCl_4$  et de toluène aux concentrations respectives de 6 et 1 mole par litre; elle est complétée par le substrat étudié.

#### Analyse des produits

Les analyses CGL sont effectuées au moyen de chromatographes Aerograph du type 90 P (alkyltrichlorosilanes) et 1840 (trichloroalcanes). La phase stationnaire utilisée est celle qui donne la meilleure séparation des constituants du mélange réactionnel et de la référence interne. Les conditions de séparation sont reprises dans le Tableau 3.

#### Mesure des concentrations relatives

Nous avons adopté la méthode de la référence interne [17]. Les surfaces d'analyse chromatographique sont corrigées par le facteur de réponse de chaque composé; pour des isomères chlorés, nous considérons que les facteurs de réponse sont voisins de l'unité.

#### Réactifs, synthèses et identification des produits [4]

$CCl_4$  : produit U.C.B. p.a., toluène: produit U.C.B. p.a. L'analyse des produits de bromation du trichloro-1,1,1 propane a été effectuée par R.M.N.:  $CCl_3CHBrCH_3$ , 2.07 ppm (doublet du  $CH_3$ ) et 4.65 (quadruplet du CH).  $CCl_2BrCHClCH_3$ , 1.9 (doublet du  $CH_3$ ) et 4.6 (quadruplet du CH).  $CCl_3CH_2-CH_2Br$ , 3.15 (triplet du  $CH_2-CCl_3$ ) et 3.95 (triplet du  $CH_2Br$ ).

#### Bibliographie

- 1 P. Gouverneur et A. Bruylants, Bull. Cl. Sci., Acad. Roy. Belg., 58 (1972) 187.
- 2 T. Burton et A. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg., à paraître.
- 3 Y. Nagai, N. Machida, H. Kono et T. Migita, J. Org. Chem., 40 (1967) 920.
- 4 T. Burton et A. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belg., 81 (1972) 639.
- 5 J.Ph. Soumillion, A. Bruylants, B. de Wolf et B. Cuvelier, Bull. Soc. Chim. Belg., 81 (1972) 629.
- 6 P. Gouverneur, Thèse de doctorat, Louvain, 1970.
- 7 L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 3e édition, 1960.
- 8 K. Michael, H. Bank et J. Speier, J. Org. Chem., 34 (1969) 2832.

- 9 C. Eaborn, *Organosilicon compounds*, Butterworths and Co Ltd., London, 1960, p. 96.
- 10 R.W. Taft, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley and sons, N.Y., 1956, ch. 13.
- 11 A. Nesmeyanov, R. Freidlina et L. Zakharkin, *Quart. Rev.* (1956) 330.
- 12 Références 1 et 6.
- 13 P. Krusic et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6161.
- 14 B.E. Cooper et W.J. Owen, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 33.
- 15 H. Sakurai, A. Hosomi et M. Kumada, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1764.
- 16 T. Sellin et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1860.
- 17 J. Tranchant, *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse*, Masson et Cie, Paris, 1964, p. 375.