

Preliminary communication

ÉTUDE DE LA RACÉMISATION D'UN BROMOSILANE

R.J.P. CORRIU et M. HENNER-LEARD

*Laboratoire des Organométalliques, Associé au CNRS No. 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 - Montpellier Cédex (France)*

(Reçu le 21 novembre 1973)

Summary

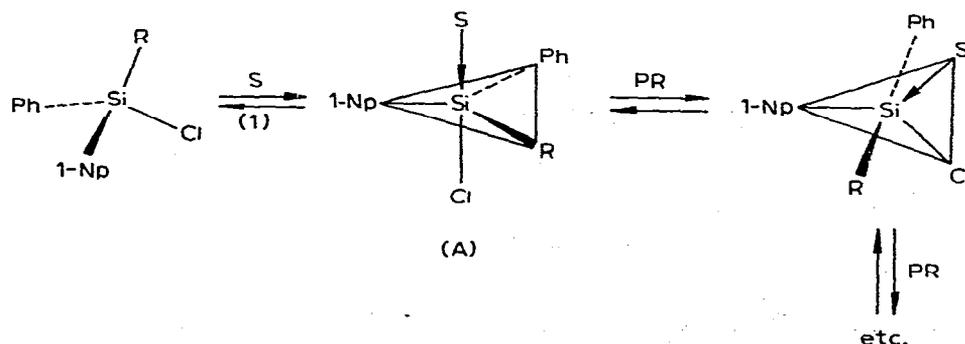
The first results from a kinetic study of bromosilane racemisation indicate that it takes place as for chlorosilanes. The rate is second order in racemising reagent, and the entropy of activation has a high negative value. Bromosilanes are much more reactive than chlorosilanes.

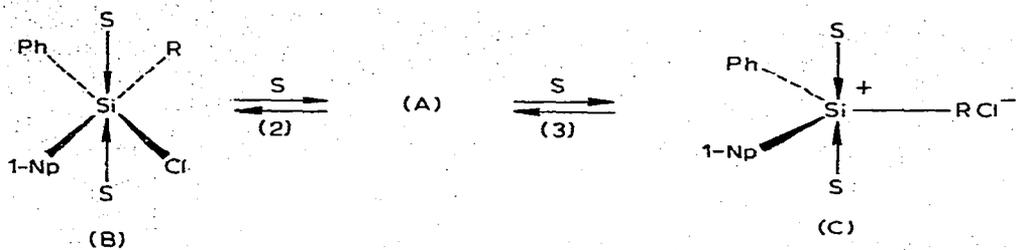
Nous avons montré que la racémisation des chlorosilanes provoquée par les solvants s'effectue par extension de coordination de l'atome de silicium [1].

Trois mécanismes peuvent être envisagés pour ce processus, à partir de l'intermédiaire pentacoordonné (A):

1. (A) subit un processus de pseudo-rotation.
2. Une deuxième molécule de solvant réagit sur (A) pour conduire à un intermédiaire octaédrique (B).
3. L'attaque de cette deuxième molécule provoque la formation d'un ion siliconium pentacoordonné (C).

Schéma 1





Ph = phényle ; 1-Np = 1-naphtyle ; PR = pseudo-rotation ; S = solvant

L'étude cinétique de la réaction a permis de mettre en évidence l'ordre 2 par rapport au réactif racémisant (S) [1]:

$$V = k_3 [S]^2 [R_3Si^*Cl]$$

Nous avons également trouvé des énergies d'activation faibles ( $\Delta H^\ddagger \leq 3$  kcal/mole) alors que les entropies d'activation sont toujours très fortement négatives ( $\Delta S^\ddagger \approx -60$  cal  $\cdot$  mole<sup>-1</sup>  $\cdot$  degré<sup>-1</sup>). Ces résultats nous ont permis d'éliminer le processus de pseudo-rotation de l'intermédiaire pentacoordonné (A). Un tel processus ayant été proposé dans le cas de la racémisation d'un fluorosilane [2], il était intéressant d'étudier le comportement d'autres halogénosilanes. Nous avons commencé à examiner le cas des bromosilanes en nous intéressant d'abord à la racémisation du tert-butylphénylnaphtylbromosilane: (+) t-BuPh-1-NpSiBr ( $[\alpha]_D^{25} + 61.5^\circ$ ) en solvant HMPT/tétrachlorure de carbone.

Comme dans le cas des chlorosilanes, nous avons déterminé la constante de vitesse de "pseudo-ordre 1" pour des concentrations variables de HMPT. La Figure 1 représente la variation de la constante  $k_1$  en fonction du carré de la concentration en réactif racémisant.

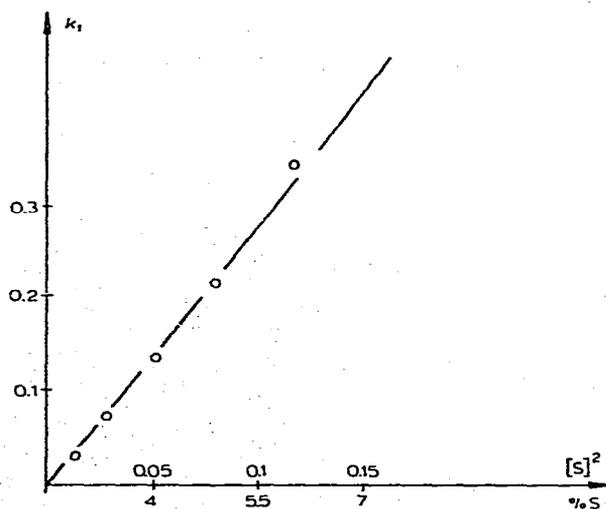


Figure 1. Evolution de la constante de vitesse d'ordre 1  $k_1$  en fonction de  $[HMPT]^2$ , solvant  $CCl_4/HMPT$  0.11 à 0.34 mole/l  $[SiBr] = 0.05$  mole/l.

Cette variation linéaire montre que la racémisation est d'ordre 2 par rapport au réactif racémisant, d'où une équation de vitesse analogue à celle déterminée pour les chlorosilanes [1]:  $V = k_3 [S]^2 [R_3Si^* Br]$ .

Nous avons d'autre part étudié l'influence de la température et déterminé l'enthalpie et l'entropie d'activation de la réaction. Les résultats sont notés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1<sup>a</sup>

	t (°C)		
	12	25	49.8
$10 \times k^3$ ( $\text{sec}^{-1} \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{l}^2$ )	0.320	0.440	0.620
E (kcal/mole)		3.1	
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole)		2.5	
$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mole)		16.8	
$\Delta S^\ddagger$ (cal $\cdot$ mole <sup>-1</sup> $\cdot$ degré <sup>-1</sup> )		-56.5	

<sup>a</sup>[ $\equiv\text{SiBr}$ ] 0.05 mole  $\cdot$  l<sup>-1</sup>; solvant CCl<sub>4</sub>/HMPT 5%.

Les résultats obtenus sont donc analogues pour les chloro- et les bromosilanes: ordre 2 par rapport au réactif racémisant, faible énergie d'activation et entropie d'activation fortement négative. Toutefois, l'ordre de réactivité se révèle très nettement en faveur du dérivé bromé puisqu'il faut 50% de HMPT dans CCl<sub>4</sub> pour observer une racémisation rapide du chlorosilane, alors que celle du bromosilane se produit en présence de 5 à 10% de HMPT. La facilité avec laquelle s'effectue la racémisation varie donc parallèlement à l'augmentation de la polarisabilité de la liaison Si-halogène:  $\equiv\text{SiF} < \equiv\text{SiCl} < \equiv\text{SiBr}$ .

Ce résultat ne permet pas encore de choisir entre les mécanismes (2) et (3). L'intermédiaire octaédrique (B) pourrait être considéré comme plus valable étant donné les valeurs mesurées pour l'enthalpie et l'entropie d'activation. Mais d'un autre côté, l'ordre de réactivité observé parallèle à la facilité de coupure de la liaison Si-X serait à priori favorable à l'ion Si<sub>5</sub><sup>+</sup> (C). En réalité, du fait de l'existence d'un prééquilibre de coordination (étape 1), sur lequel on ne possède aucune information, il n'est pas possible de conclure de façon absolue à l'un ou l'autre de ces 2 processus.

## Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et M. Henner-Leard, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 2 L.H. Sommer et D.L. Bauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7045.