

MÉCANISME DE LA RACÉMISATION DES CHLOROSILANES. ÉTUDE CINÉTIQUE: DÉTERMINATION DE L'ORDRE ET DE L'ENTROPIE D'ACTIVATION

R. CORRIU et M. HENNER-LEARD*

Laboratoire des Organométalliques - Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34 - Montpellier (France)

(Reçu le 14 mai 1973)

Summary

The solvent-induced racemization of chlorosilanes takes place by an increase in coordination of the silicon atom. The rate-equation and activation parameters have been determined in a kinetic study: the equation is first order in chlorosilane and second order in solvent.

The results obtained suggest that pseudo-rotation of a pentacoordinated intermediate does not take place, but they do not allow distinction between two other possible intermediates: a hexacoordinated octahedral intermediate or a pentacoordinated bipyramidal siliconium ion.

Résumé

La racémisation des chlorosilanes par les solvants se fait par extension de coordination de l'atome de silicium. L'étude cinétique de la réaction a permis de déterminer les paramètres d'activation et l'équation de vitesse (2 moles de solvant sont mises en jeu par mole de chlorosilane).

Les résultats obtenus permettent d'écarter la possibilité d'un processus de pseudorotation d'un intermédiaire pentacoordonné. Deux autres intermédiaires peuvent être envisagés: soit un intermédiaire hexacoordonné octaédrique, soit un ion siliconium pentacoordonné.

Introduction

Nous avons montré précédemment que la racémisation des chlorosilanes s'effectue par extension de la coordination de l'atome de silicium [1 - 2]. Un tel

* Ce mémoire fait partie de la Thèse de Doctorat d'État de Madame Henner, enregistrée au C.N.R.S. sous le No. A.O. 7997.

mécanisme a d'ailleurs été également proposé pour la racémisation des chloro-germanes [3] et celle des aminosilanes [4].

Pour rendre compte de la racémisation, on peut faire appel essentiellement à 3 hypothèses:

(1) On peut en premier lieu supposer la coordination d'une molécule de réactif racémisant pour former un complexe pentacoordonné (II) qui subit ensuite un réarrangement intramoléculaire par pseudorotation (pr) (Schéma 1).

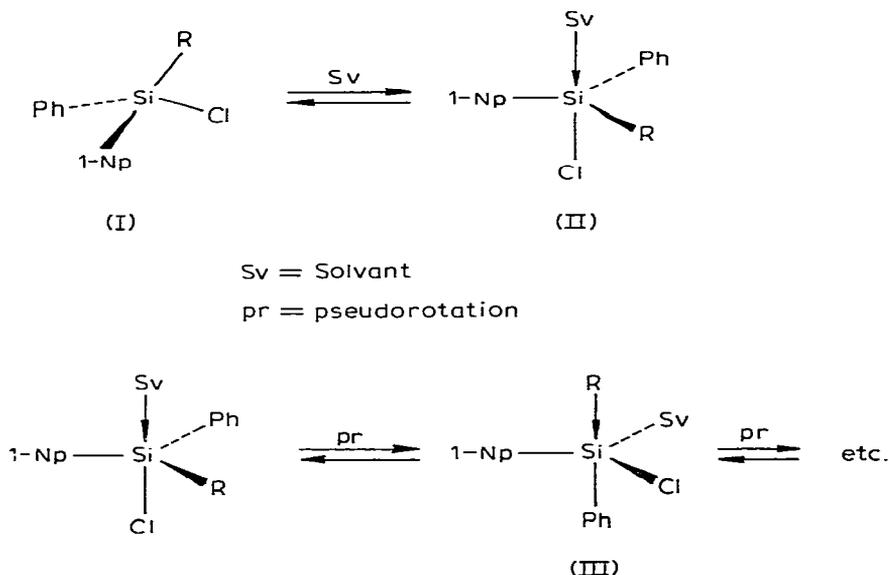


SCHÉMA 1

Le mécanisme du processus de pseudorotation n'est pas précisé puisqu'il peut en être proposé plusieurs conduisant au même résultat. Trois pseudorotations successives sont nécessaires pour que la racémisation soit effective, en supposant que l'attaque et le départ de la molécule de solvant se font en position axiale; ceci est raisonnable étant donné la tendance des chlorosilanes à réagir avec inversion de la configuration.

Le phénomène de pseudorotation peut se produire dans le cas des composés pentacoordonnés du silicium. Ceci a été mis en évidence par Muetterties avec les anions SiF_5^- , RSiF_4^- , R_2SiF_3^- [6]. Les résultats sont analogues à ceux qui ont été observés pour les dérivés phosphorés correspondants [7], et il semble que l'on puisse appliquer au silicium les règles établies dans le cas du phosphore. Les groupements les plus électronégatifs occupent préférentiellement les positions axiales et la pseudorotation ne peut être observée à basse température, que dans les cas où 2 groupements électronégatifs au moins occupent des positions équatoriales.

Le processus de pseudorotation a d'ailleurs été utilisé par Kumada et Sommer pour expliquer respectivement l'isomérisation *cis-trans* de difluorodisilacyclohexanes [8] et la racémisation des fluorosilanes dans le méthanol [9]. Toutefois, lorsqu'on applique ce processus pour expliquer la racémisation des chlorosilanes, la règle d'électronégativité n'est pas respectée. En effet, comme

on peut le voir dans le Schéma 1, les groupements les plus électronégatifs Cl et Sv sont amenés en position équatoriale, ce qui est en contradiction avec les observations de Muetterties, aussi bien sur Si que sur P [6 - 7].

Un résultat analogue pourrait être obtenu par un réarrangement bimoléculaire entre 2 intermédiaires pentacoordonnés analogue à celui suggéré récemment par Musher [5b].

(2) L'intervention d'une 2ème molécule de solvant, donnant un intermédiaire octaédrique (IV) symétrique, constitue la seconde hypothèse qui peut rendre compte de la racémisation (Schéma 2).

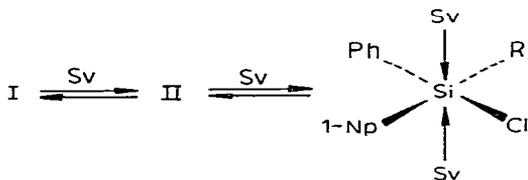


SCHÉMA 2

(IV)

(3) On peut enfin expliquer la réaction en faisant intervenir un ion silicium pentacoordonné (V). La racémisation par l'intermédiaire de cet ion implique que les 2 molécules de solvant occupent les positions axiales (ce qui est en accord avec les règles d'électronégativité) (Schéma 3).

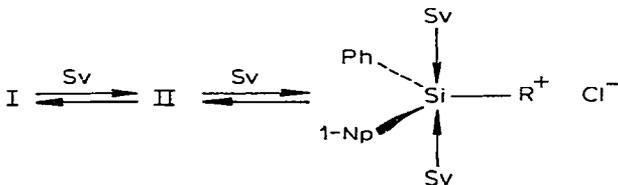
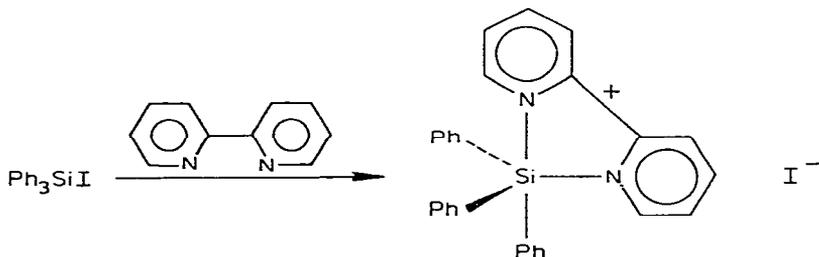


SCHÉMA 3

(V)

L'attaque nucléophile de la seconde molécule de solvant provoque la coupure de la liaison $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$. Cette possibilité doit être examinée puisque de tels ions complexes sont susceptibles d'être formés par attaque nucléophile sur Si [10 - 14]. Ainsi Corey et West [10] ont effectué la réaction suivante et caractérisé l'ion complexe obtenu:



Notons que d'autres auteurs ont obtenu des ions pentacoordonnés par attaque nucléophile sur des organosilanes [11 - 14].

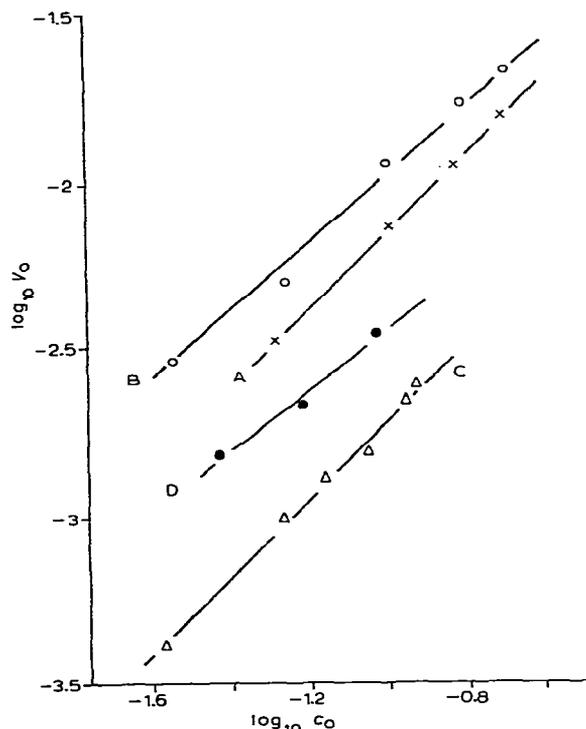


Fig. 1. Détermination de l'ordre par rapport au chlorosilane (A) EtPh-1-NpSi*Cl, 0.05 à 0.2 M/l DMF/CCl₄; (B) (OMent)Ph-1-NpSi*Cl, 0.03 à 0.2 M/l HMPT/CCl₄; (C) i-PrPh-1-NpSi*Cl, 0.025 à 0.118 M/l HMPT/CCl₄; (D) Composé VII, 0.035 à 0.072 M/l DMF/PhMe.

Ce résultat va donc à l'encontre de la première hypothèse, c'est à dire la formation d'un intermédiaire pentacoordonné subissant un phénomène de pseudorotation. Il implique en outre que la coordination de la 2ème molécule de solvant est l'étape lente de la réaction.

Un autre argument est fourni par la détermination des énergies et entropies d'activation.

Nous avons mesuré à différentes températures la vitesse de racémisation de 3 chlorosilanes et déterminé la pente de la droite représentant la variation de $\log_{10} k_3$ en fonction de $(1/T)$.

A partir des valeurs de p obtenues, nous avons calculé l'énergie ΔH^\ddagger et l'entropie ΔS^\ddagger d'activation, de la façon habituelle. Les valeurs obtenues sont notées dans le Tableau 1. De ce tableau il se dégage 2 points fondamentaux:

(1) L'entropie d'activation dans tous les cas fortement négative ($-\Delta S^\ddagger > 50$) reflète la grande importance des contraintes d'ordre stérique d'une part, et de l'organisation des réactifs dans l'état de transition d'autre part.

(2) L'énergie d'activation est très faible; elle peut même être nulle. Dans un cas nous avons en effet observé une diminution de la vitesse de réaction quand on augmente la température, ce qui correspondrait à une énergie d'activation négative. Ce comportement ressemble à celui de réactions trimoléculaires (en phase gazeuse) [17]. Nous préférons toutefois rejeter un processus

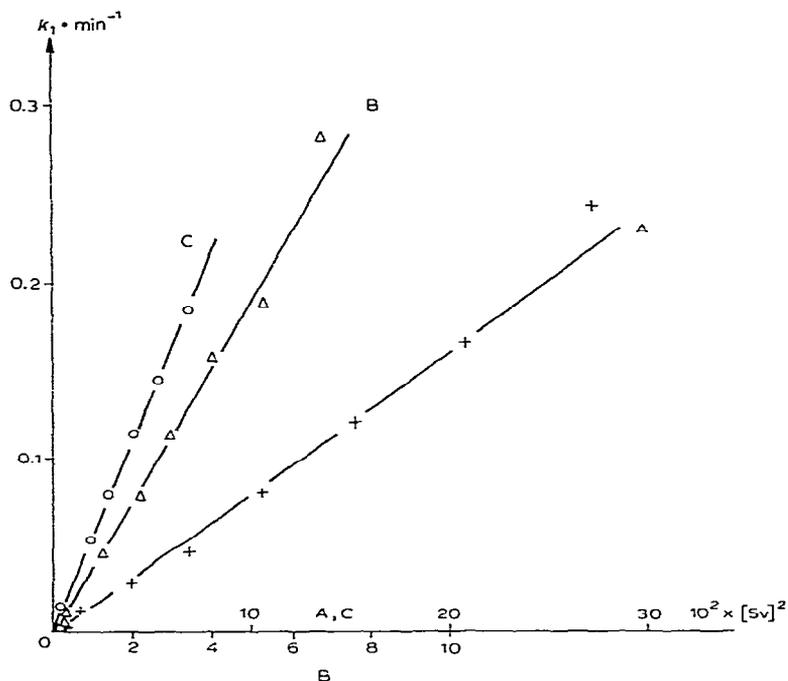


Fig. 2. Détermination de l'ordre par rapport au réactif racémisant. (A) EtPh-1-NpSi*Cl, 0 à 3.5% DMF/CCl₄; (B) (Oment)Ph-1-NpSi*Cl, 0 à 4.5% HMPT/CCl₄; (C) Composé VII, 0 à 2% DMF/PhMe.

Des droites analogues ont été observées dans les cas suivants: EtPh-1-NpSi*Cl, 0 à 2% HMPT/CCl₄; 0 à 2% DMSO/CCl₄; 0 à 3% DMSO/PhMe; MePh-1-NpSi*Cl, 0 à 2% DMF/PhMe; i-PrPh-1-NpSi*Cl, 0 à 6% HMPT/CCl₄; (Oment)(*p*-MeOph)-1-NpSi*Cl, 0 à 4% HMPT/CCl₄; neo-PentPh-1-NpSi*Cl, 0 à 4% HMPT/CCl₄.

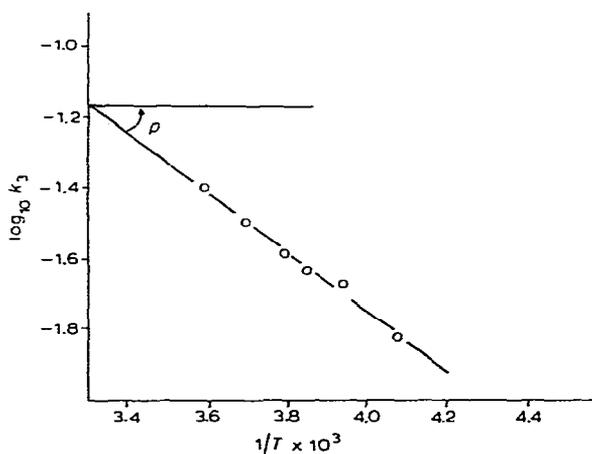


Fig. 3. Variation de la constante k_3 en fonction de la température. i-PrPh-1-NpSi*Cl, 2.5% HMPT/CCl₄; 15 à 50°C.

TABLEAU 1
DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES D'ACTIVATION

	$p \cdot 10^{-3}$	E_a (kcal/mole)	ΔH^\ddagger (kcal/mole) ^a	ΔG^\ddagger (kcal/mole) ^a	$-\Delta S^\ddagger$ (cal·mole ⁻¹ ·K ⁻¹)
i-PrPh-I-NpSiCl, HMPT/CCl ₄	-0.84	3.75	3.15	19.6	55
EtPh-I-NpSiCl, HMPT/CCl ₄	-0.21	0.98	0.39	17.3	57
EtPh-I-NpSiCl, DMF/CCl ₄	+0.25	0	0	20.6	≈ 70
(OMent)(p-MeOPh)- I-Np SiCl HMPT/CCl ₄	-0.24	1.096	0.5	19	62

^aLes calculs sont effectués pour une température de 25°C.

trimoléculaire. En effet, dans les milieux étudiés, des espèces nucléophiles (solvant racémisant) et électrophiles (organosilane) se trouvent en présence. Il semble donc peu probable qu'il n'existe aucune association entre ces espèces affines en solution. L'existence d'associations moléculaires entre composés organiques des éléments de la colonne IV (Si, Ge, Sn) et des solvants nucléophiles est bien connue; citons en particulier le cas d' α -silylcétones cycliques [20]. Ceci correspond au premier équilibre écrit dans les processus 2 et 3.

L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation est en parfait accord avec un processus limité par l'entropie.

Par contre cette dernière observation est à notre avis incompatible avec un processus de pseudorotation; des valeurs de barrières d'énergie de 8 à plus de 20 kcal/mole peuvent en effet être relevées dans la littérature pour divers organophosphoranes dans lesquels ce phénomène a pu être mis en évidence [16].

En définitive, les résultats de notre étude cinétique sont favorables à un processus faisant intervenir la coordination de 2 molécules de solvant racémisant, qui peut conduire à 2 intermédiaires différents: soit un intermédiaire hexacoordonné octaédrique (Schéma 2), soit un ion siliconium pentacoordonné (Schéma 3). Dans l'état actuel de l'expérimentation, il n'est pas possible d'effectuer un choix entre ces 2 schémas de racémisation. On serait tenté de comparer les valeurs de ΔS^\ddagger aux valeurs généralement obtenues pour une substitution de type S_N1 sur le carbone. Ainsi dans la solvolysé du chlorure de t-butyle, l'énergie d'activation est en moyenne de 22 à 25 kcal/mole, ΔS^\ddagger pouvant varier de +12 à -18.5 suivant le solvant [17].

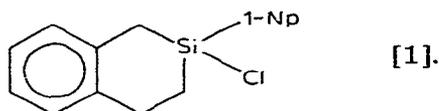
Cependant dans le cas du silicium (Schéma 3), le phénomène est différent puisque la rupture de la liaison Si-Cl serait provoquée par l'attaque nucléophile sur Si, attaque qui devrait s'accompagner du gain de l'énergie de formation de la liaison Si-Sv. Il serait intéressant de voir ce qui se passe lors de la formation des ions Si⁺ pentacoordonnés qui ont pu être isolés. Nous nous proposons donc de déterminer dans l'avenir les caractéristiques de ce type de réactions.

Partie expérimentale

(A) Synthèse des chlorosilanes

Les différents chlorosilanes ont été synthétisés suivant des méthodes déjà

décrites dans la littérature: MePh-1-NpSiCl [18]; Et, i-Pr et neo-Pent-Ph-1-NpSiCl [19]; Oment(*p*-XPh)1-NpSiCl avec X = H, OMe [20]; et



(B) Purification des solvants

Les solvants utilisés doivent être parfaitement anhydres. CCl_4 est séché et distillé sur P_2O_5 . Le toluène est agité avec H_2SO_4 concentré, passé sur une colonne de silica-gel, et distillé sur sodium immédiatement avant usage. Le HMPT est soumis successivement à un passage sur colonne de tamis 13X, une distillation sur sodium et une distillation sur hydrure de calcium (Eb. 55 - 60°/0.1 mm. Le DMF (Baker-Instra Analyzed G.C. Spectrophotometric quality) a été utilisé directement sans traitement préalable. Le DMSO après séjour sur tamis 4Å est cristallisé plusieurs fois et distillé sous pression réduite. Les solvants sont conservés sous azote, à l'abri de la lumière, et prélevés à la seringue.

(C) Mesures cinétiques

(1) *Généralités.* Les mesures sont effectuées dans une micro-cellule de 1 cm^3 thermostatée à 25°C (à 0.5° près) à 589 ou 365 nm. Les mélanges réactionnels sont d'un volume de 5 cm^3 . Le réactif racémisant est ajouté sous forme d'une solution dans le solvant utilisé, au chlorosilane précédemment dissous dans ce solvant. La reproductibilité des mesures est vérifiée à 15% près.

(2) *Détermination de V_0 .* On note la variation de α et on trace la courbe α° en fonction du temps t , et la tangente à l'origine. La pente de cette droite conduit à la valeur de V_0 , compte tenu de la relation de proportionnalité entre le pouvoir rotatoire α et la concentration c .

(3) *Détermination des constantes k_1 .* Etant donné qu'il n'y a pas de réaction chimique la racémisation est considérée comme étant "pseudo-monomoléculaire" et les calculs sont effectués à l'aide de l'équation intégrée d'ordre 1:

$$\log_e \frac{c}{c_0} = -k_1 t$$

soit puisque α est proportionnel à la concentration c

$$\log_e \frac{\alpha}{\alpha_0} = -k_1 t$$

La pente p des droites $\log_{10} \alpha/\alpha_0$ en fonction de t conduit à k_1 :
 $k_1 = -2.3 p$.

Dans le cas de l'épimérisation de (Oment)Ph-1-NpSiCl, on mesure la valeur α_∞ correspondant au mélange "racémisé" et on utilise l'équation suivante:

$$\log_e \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = -k_1 t$$

(4) *Détermination des énergies d'activation.* Les constantes de vitesse k_3 ont été déterminées à différentes températures, d'après l'équation de vitesse $V = k_3 [R_3Si^*Cl] [Sv]^2$

$$k_3 = \frac{k_1}{[Sv]^2} l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

On détermine la pente p des droites représentant $\log_{10} k_3$ en fonction de $1/T$, ce qui conduit par le calcul habituel aux valeurs de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger .

Bibliographie

- 1 R. Corriu, M. Leard et J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2555.
- 2 F. Carre, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 101.
- 3 F.H. Carre, R.J.P. Corriu et R.B. Thomassin, *Chem. Commun.*, (1968) 560.
- 4 K.D. Kaufman et K. Ruhlmann, *Z. Chem.* 7 (1967) 391.
- 5 (a) J.I. Musher, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 5662;
(b) J.I. Musher, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1093.
- 6 F. Klanberg et E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 155.
- 7 E.L. Muetterties, W. Mahler, et R. Schmiltzer, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 613.
- 8 K. Tamao, M. Ishikawa et M. Kumada, *Chem. Commun.*, (1969) 73.
- 9 L.H. Sommer et D.L. Bauman, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7045.
- 10 J.Y. Corey et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 4034.
- 1 B.J. Aylett et J.M. Campbell, *Chem. Commun.*, (1967) 159.
- 2 G.A. Ozin, *Chem. Commun.*, (1969) 104.
- 3 I.R. Beattie et G.A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* (1968) 2373.
- 4 I.R. Beattie, T.R. Gilson et G.A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* (1968) 1092, 2772.
- 5 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 6 (a) E.L. Muetterties, *Accounts Chem. Res.* 3 (1970) 266;
(b) D. Gorenstein, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 644;
(c) C.G. Moreland, G.O. Doak, L.B. Littlefield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 255;
(d) A. Kläbe, J.F. Brazier, F. Mathis et R. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4367.
- 7 (a) K.J. Laidler, *Reaction Kinetics*, Vol. 1, Pergamon-Press, Oxford, (1963);
(b) A.A. Frost et R.G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York, 2nd ed., 1962.
- 8 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3271.
- 9 (a) R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G.L. Royo, *J. Organometal. Chem.* 35 (1972) 35;
(b) R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2771;
(c) R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, M. Leard, *Chem. Commun.*, (1971) 1365.
- 10 R.J.P. Corriu et J.P. Masse, *Chem. Commun.*, (1969) 589.