

MÉCANISME DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE ENTRE LES ALCOXY-ÉTAINS ET LES HYDROGÉNOSILANES*

JOËL PIJSELMAN et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405, Talence (France)

(Reçu le 9 avril 1973)

SUMMARY

Several experimental results have been gathered about the exchange reaction between silanes and alcoxytin compounds: retention of configuration at the asymmetric silicon atom; second-order kinetics with a high activation entropy and a primary isotope effect $k(\text{SiH})/k(\text{SiD})$; reaction rate enhancement with electron-withdrawing groups on the silane and electron-releasing groups on the organotin compound; important steric effect of alcoxy groups; reactivity-basidity correlation for tin alcoxydes.

These results support a $S_{\text{N}}i\text{-Si}$ mechanism in which the O-Si bond is more developed than the H-Sn bond, or a two-step mechanism via an unstable pentacovalent silicon intermediate between two transition states of comparable energy.

RÉSUMÉ

Différentes données expérimentales ont été recueillies sur la réaction d'échange des triorganosilanes avec les alcoxytriorganoétains; rétention de configuration au niveau d'un atome de silicium asymétrique; cinétique du deuxième ordre avec une forte entropie d'activation et un effet isotopique primaire $k(\text{SiH})/k(\text{SiD})$; augmentation de la vitesse de réaction par les groupes attracteurs d'électrons sur le silane et les groupes donneurs d'électrons sur l'alcoxyétain; importance de l'effet stérique des groupes alcoyles; corrélation réactivité-basidité pour les alcoxyétains.

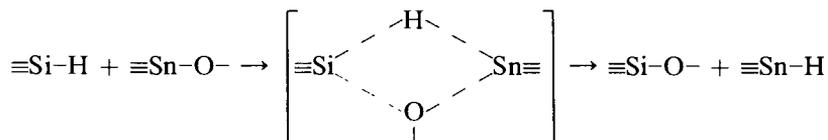
Ces résultats sont en accord avec un mécanisme $S_{\text{N}}i\text{-Si}$ dans lequel la liaison O-Si est plus développée que la liaison H-Sn, mais également avec un mécanisme en deux étapes faisant intervenir un intermédiaire silicié pentacoordonné instable et deux états de transition d'énergie similaire.

INTRODUCTION

La réaction d'échange entre les hydrogénosilanes et les alcoxyétains (ou les oxydes organostanniques) a fait l'objet de quelques études qui ont abouti à la mise au point d'une très intéressante méthode d'obtention d'hydrures organostanniques

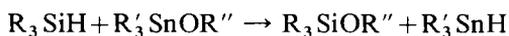
* Ce travail a déjà fait l'objet de notes préliminaires^{1,2} et a été présenté au 3ème Symposium International sur la Chimie des Composés organiques du Silicium, Madison (U.S.A.) août 1972.

à partir de polymères contenant des liaisons Si-H^{3,4}. Si d'autres résultats ont précisé le domaine d'application de ce type de réaction⁵⁻⁸, aucune étude générale n'a été consacrée à son mécanisme. On peut seulement noter les travaux d'auteurs japonais^{6,7}, qui émettent l'hypothèse, sans la vérifier, d'un mécanisme à quatre centres.



D'autre part, bien que la réactivité comparée de plusieurs hydrogénosilanes, ou composés à liaison Sn-O, soit décrite, les résultats ne donnent aucune information sur la nature des états de transition par suite de la superposition des effets stériques et électroniques des substituants.

Il nous a donc semblé qu'une étude approfondie du mécanisme de l'échange restait à effectuer et nous avons choisi comme modèle, l'action des triorganosilanes sur les alcoxytrioranoétains :



La réalisation de cet objectif nous a conduit à acquérir de nouvelles données expérimentales, notamment dans le domaine de la stéréochimie, de la cinétique et des effets de substituant

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Stéréochimie

L'étude de la stéréochimie a pu être réalisée grâce à l'utilisation d'hydrogénosilanes optiquement actifs, accessibles après les travaux de Sommer et collaborateurs^{9,10}, et notamment l' α -naphtylphénylméthylsilane. Ce silane, noté R₃Si*H, a été opposé à divers alcoxyétains et l'étude polarimétrique des alcoxysilanes obtenu a permis de déterminer la stéréochimie et le degré de stéréospécificité de la réaction d'échange.

La plupart des réactions ont été réalisées sans solvant et avec un léger excès d'alcoxyétain. Nous avons cependant vérifié que les résultats stéréochimiques sont identiques si on effectue la réaction dans le tétrahydrofurane, le diméthylformamide ou le toluène. L'évolution de la réaction est suivie en infrarouge et on associe la fin de la réaction à la disparition de la bande $\nu(\text{SiH})$ du spectre IR du milieu réactionnel. Compte-tenu des résultats décrits par Sommer et collaborateurs concernant, d'une part, les pouvoirs rotatoires maximum des silanes ou alcoxysilanes et, d'autre part, les relations de configuration entre les différents stéréoisomères¹¹, il est facile de déterminer la stéréochimie de l'échange et d'évaluer le degré de stéréospécificité.

Nos résultats sont consignés dans le Tableau 1.

Dans le cas des réactions III, IV et V, l'alcoxysilane obtenu est souillé par 3 à 6% d'oxyde de tributylétain (hydrolyse accidentelle de l'alcoxyétain de départ) qui abaisse le pouvoir rotatoire mesuré.

Si l'alcoxysilane est obtenu chimiquement pur, on observe donc une rétention

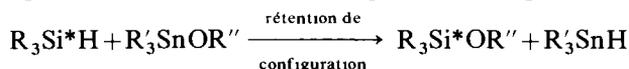
TABLEAU 1

STÉRÉOCHIMIE DE L'ÉCHANGE Si-H/Sn-O

	Silane	Alcoxyétain	Conditions	Alcoxysilane	Rdt (%)	Stéréospécificité ^a
I	(+)R ₃ Si*H, [α] _D + 33.7°	Bu ₃ SnOMe	12h 100°	(+)R ₃ Si*OMe, [α] _D + 16.1°	92	rétenion > 99%
II	(-)R ₃ Si*H, [α] _D - 31.1°	Bu ₃ SnOMe	12h 100°	(-)R ₃ Si*OMe, [α] _D - 15.9°	90	rétenion > 99%
III	(+)R ₃ Si*H, [α] _D + 29.9°	Bu ₃ SnOEt	12h 100°	(+)R ₃ Si*OEt, [α] _D + 7.6°	92	rétenion > 95%
IV	(-)R ₃ Si*H, [α] _D - 30.0°	Bu ₃ SnOEt	12h 100°	(-)R ₃ Si*OEt, [α] _D - 7.5°	89	rétenion > 94%
V	(+)R ₃ Si*H, [α] _D + 29.9°	Bu ₃ SnO- cyclo-C ₆ H ₁₁	88h 120°	(-)R ₃ Si*O-cyclo-C ₆ H ₁₁ , [α] _D - 5.6	79	rétenion > 87%
VI	(+)R ₃ Si*H, [α] _D + 33.7°	Me ₃ SnOEt	12h 100°	(+)R ₃ Si*OEt, [α] _D + 9.8°	94	rétenion > 99%
VII	(-)R ₃ Si*H, [α] _D - 31.1°	Me ₃ SnOEt	12h 100°	(-)R ₃ Si*OEt, [α] _D - 9.1°	94	rétenion > 99%
VIII	(+)R ₃ Si*H, [α] _D + 33.7°	Me ₃ SnO-i-Pr	120h 120°	(-)R ₃ Si*O-i-Pr, [α] _D - 5.5°	95	rétenion > 99%

^a La stéréospécificité que nous rapportons correspond à la définition de Sommer une spécificité de 90%, par exemple, correspond à un mélange de 80% d'un antipode et 20% de racémique, si le réactif de départ est optiquement pur, si ce n'est pas le cas, on rectifie la valeur de la stéréospécificité en conséquence

de configuration avec un très haut degré de stéréospécificité :



II. Equation cinétique, paramètres d'activation et effet isotopique

1. Détermination de l'ordre de réaction

L'étude cinétique a été effectuée à l'aide de la spectrographie IR, en mettant à réagir le méthoxytributylétain et l' α -naphtylphénylméthylsilane racémique, en solution dans le toluène. Après avoir montré que la vibration $\nu(\text{SiH})$ à 2120 cm⁻¹ vérifie la loi de Beer-Lambert, nous avons suivi l'évolution de la réaction en mesurant la disparition du silane.

À l'aide des résultats expérimentaux des cinétiques A, B, C et D (Tableau 2),

TABLEAU 2

PARAMÉTRAGE DES DROITES SELON L'ORDRE 2 POUR L'ÉCHANGE ENTRE (±)R₃Si*H et Bu₃SnOMe (Solvant, toluène)

Cinétique	T(°C)	SiH (M)	SnO (M)	k ₂ × 10 ² M ⁻¹ min ⁻¹	Coeff. de corrélation
A	99.5	0.1010	0.1010	1.55 ± 0.08	0.9980
B	99.5	0.1000	0.2000	1.45 ± 0.06	0.9995
C	99.5	0.0993	0.2890	1.53 ± 0.06	0.9991
D	105	0.0963	0.2869	1.79 ± 0.04	0.9996

et en utilisant la méthode d'intégration¹², on obtient un bon paramétrage (méthode des moindres carrés) selon l'ordre global 2. En réalité, cette méthode ne permet pas de faire un choix non ambigu entre les ordres 1, 2 et 3, d'autant plus que la méthode IR ne nous permet pas de suivre la réaction jusqu'à un degré d'avancement suffisant. Nous avons cependant pu confirmer l'ordre 2 global en utilisant deux autres méthodes:

(a) La méthode différentielle de Van 't Hoff¹² a été appliquée à la cinétique A. Les points expérimentaux correspondant à $a-x=f(t)$ se placent sur une courbe que nous avons paramétrée à l'aide d'une calculatrice; on obtient.

$$a-x = 0.0984 - 1.34 \cdot 10^{-4} t + 1.07 \cdot 10^{-7} t^2$$

En dérivant et appliquant: $\log V = \alpha \log(a-x) + \log k$, on tire $\alpha = 2.13$ et $k = 1.52 \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

(b) La méthode des paramètres sans dimension de Powell¹², appliquée à la cinétique A, donne une très bonne concordance avec l'abaque correspondant à l'ordre 2 et une constante de vitesse en accord avec celles que nous avons déjà déterminées: $k = 1.56 \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Ayant ainsi déterminé un ordre global à 2, nous avons cherché à obtenir l'ordre partiel pour l'alcoxyétain. En utilisant la méthode des concentrations initiales partielles constantes¹² (cinétiques A, B et C), on obtient un ordre sensiblement égal à 1 pour Bu_3SnOMe .

En résumé, cette étude cinétique nous permet d'assigner un ordre partiel égal à 1 pour chacun des réactifs, et d'envisager l'équation cinétique: $V = k_2 [\text{R}_3\text{SiH}] \cdot [\text{Bu}_3\text{SnOMe}]$.

2. Détermination des paramètres d'activation

Afin de déterminer les paramètres d'activation, nous avons mesuré, en fonction de la température, la constante de vitesse k_2 de l'échange entre le méthoxytributylétain et le méthylphénylnaphtylsilane racémique (Tableau 3) et paramétré la droite $\log k_2/T = f(1/T)$. On tire: $\Delta H^\ddagger = (16.2 \pm 1.2) \text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ($r = 0.9901$) et $\Delta S^\ddagger (97^\circ\text{C}) = (-32.0 \pm 3.6) \text{u.e.}$

Ces valeurs permettent d'atteindre $\Delta G^\ddagger = 28.2 \text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$; notons que la contribution de ΔS^\ddagger à ΔG^\ddagger est aussi forte que celle de ΔH^\ddagger .

La valeur de l'entropie d'activation, bien que relativement peu précise, donne une idée de l'état de contrainte du complexe activé, qui semble donc être assez important.

TABLEAU 3

VARIATION DES CONSTANTES DE VITESSE D'ORDRE 2 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (solvant, toluène)

Cinétique	T(°C)	SiH (M)	SnO (M)	$k_2 \times 10^4$ $M^{-1} \text{sec}^{-1}$
D	105	0.0963	0.2869	3.00 ± 0.07
C	99.5	0.0993	0.2980	2.50 ± 0.10
E	95.5	0.0940	0.2820	1.81 ± 0.06
F	88.5	0.0957	0.2870	1.10 ± 0.04

3. Détermination de l'effet isotopique: k_H/k_D

Afin d'évaluer le degré de transfert de l'atome d'hydrogène au niveau de l'état de transition, nous avons effectué la mesure de l'effet isotopique cinétique à l'aide du triphénylsilane deutérié.

Cinétique G: Ph_3SiH (0.2 M); Bu_3SnOMe (0.4 M); 100°C dans le toluène $k_H = (6.55 \pm 0.11) 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($r = 0.9994$).

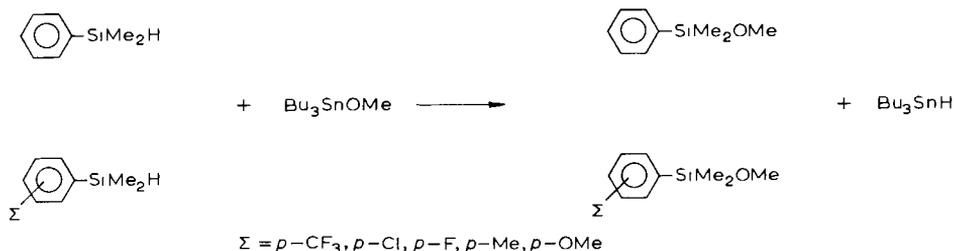
Cinétique H: Ph_3SiD^* (0.0567 M); $\text{Bu}_3\text{SnOMe}^*$ (0.188 M); 100°C dans le toluène $k_D = (4.44 \pm 0.12) 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($r = 0.9993$) soit k_H/k_D (100°C) = 1.47 ± 0.07 ou k_H/k_D (25°C) = 1.64 ± 0.08 .

Cette valeur correspond à un effet isotopique primaire (vraisemblablement minoré s'il s'agit d'un mécanisme cyclique^{13,14}, et permet de conclure que la liaison SiH est partiellement rompue dans une étape déterminante de la réaction.

III. Effets de substituant

1. Effets de substituant sur le silicium

Cette étude a été réalisée par la méthode des cinétiques de compétition à l'aide de la CPV:



On opère avec un défaut d'alcoxyétain (1/10); le dosage des deux alcoxysilanes obtenus permet de déterminer directement le rapport des constantes de vitesse à l'aide de la relation de Doering et Henderson¹⁵.

Dans un premier temps, nous avons effectué chaque échange séparément pour s'assurer de la non intervention de réactions secondaires et obtenir des échantillons d'alcoxysilanes purs nécessaires au dosage chromatographique (rendements de l'ordre de 80 %).

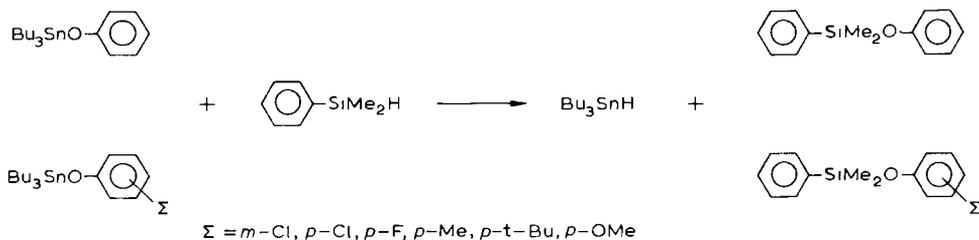
On obtient une très bonne relation linéaire entre le logarithme des rapports des constantes de vitesse et les constantes σ de Hammett¹⁶: $\log k_\Sigma/k_H = 0.903 \sigma + 0.0043$ ($r = 0.9985$) (Fig. 1).

La valeur et le signe de la constante de réaction suggèrent une charge partielle négative relativement importante, sur l'atome de silicium, dans l'état de transition.

2. Effets de substituant sur l'oxygène

Comme précédemment, l'utilisation de la méthode des cinétiques de compétition permet de déterminer le rapport des constantes de vitesse k_Σ/k_H en dosant par CPV les alcoxysilanes obtenus.

* Les concentrations ont été corrigées, compte-tenu de la pureté isotopique de Ph_3SiD



Dans chaque cas, les alcoxy-silanes purs, servant au dosage, ont été synthétisés par réaction d'échange.

Nous obtenons encore, une très bonne relation linéaire entre les constantes de Hammett et le logarithme des rapports des constantes de vitesse (Fig. 2): $\log k_{\Sigma}/k_H = -1.323 \sigma - 0.0027$ ($r = 0.9995$).

La valeur et le signe de la constante de réaction suggèrent une charge partielle positive sur l'atome d'oxygène dans l'état de transition.

3. Effets de substituant sur l'étain

Nous avons opposé une série de méthoxyphényldiméthylétains substitués à l' α -naphthylméthylphénylsilane racémique et isolé les produits de la réaction d'échange:

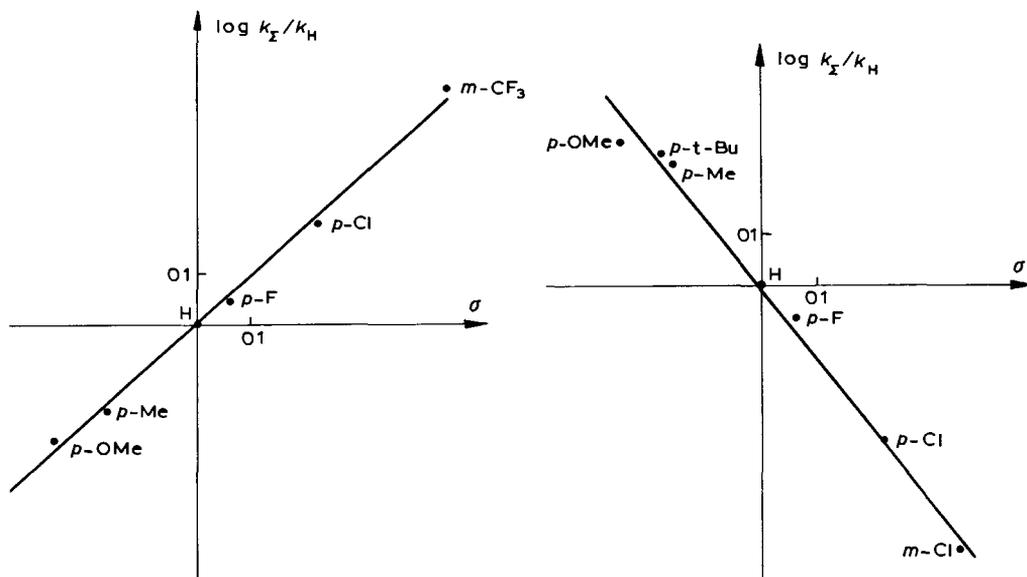
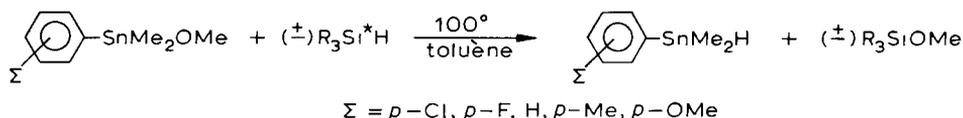


Fig. 1. Évolution des constantes de vitesse relatives des diméthylphénylsilanes substitués en fonction des constantes σ de Hammett

Fig 2 Évolution des constantes de vitesse relatives des phénoxytributylétains substitués en fonction des constantes σ de Hammett



Pour $\Sigma = p\text{-Cl}$, $p\text{-F}$, et H, les rendements sont très bons (environ 90%) alors que pour $p\text{-Me}$ et $p\text{-OMe}$, ils sont respectivement de 40 et 30%; ces derniers résultats sont justifiés par l'instabilité thermique des alcoxyétains correspondants, que nous avons pu vérifier par RMN.

Il n'était pas possible de doser les composés organostanniques directement par CPV, aussi avons-nous mesuré les constantes de vitesse pour chaque échange, en suivant l'évolution de la réaction en infrarouge (disparition de la bande $\nu(\text{SiH})$ de l' α -naphtylméthylphénylsilane; solvant toluène).

La cinétique pour $\Sigma = p\text{-OMe}$, n'a pas été réalisée par suite de l'extrême instabilité de l'alcoxyétain de départ.

Nous avons ensuite relié le logarithme des rapports des constantes de vitesse aux constantes σ de Hammett (Fig. 3). Soit $\log k_\Sigma/k_H = -0.870 \sigma - 0.06$ ($r = 0.960$).

En réalité, la constante de vitesse observée pour $\Sigma = \text{Me}$, est minorée par la décomposition thermique de l'alcoxyétain de départ, qui diminue régulièrement la concentration de ce dernier. Si on considère que ce point n'est pas représentatif, on obtient une constante de réaction $\rho = -1.30$. Quelle que soit l'imprécision, le signe de la constante de réaction suggère qu'au niveau de l'état de transition l'atome d'étain supporte une charge partielle positive relativement importante.

4. Effets stériques au niveau de l'atome d'oxygène

Pour évaluer l'influence des effets stériques, nous avons opposé au diméthylphénylsilane différents alcoxytributylétains Bu_3SnOR :

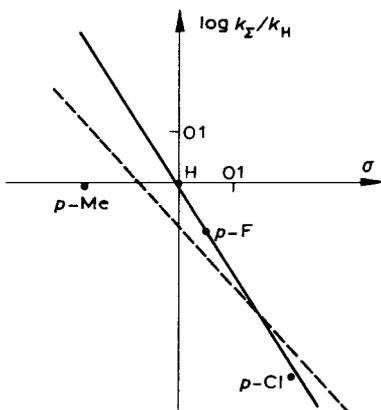
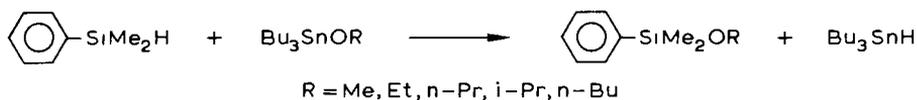


Fig. 3. Évolution des constantes de vitesse relatives des méthoxydiméthylphénylétains substitués en fonction des constantes σ de Hammett.



Nous avons déterminé les constantes de vitesse relatives k_R/k_{Me} par la méthode des cinétiques de compétition en dosant par CPV les alcoxyxilanes obtenus.

Les coefficients de réponse en CPV, nécessaires à l'étude cinétique, ont été déterminés à l'aide des alcoxyxilanes purs synthétisés par la réaction d'échange (rendements supérieurs à 80%).

Les valeurs des rapports $k_{\text{n-Pr}}/k_{\text{Me}}$, $k_{\text{n-Bu}}/k_{\text{Me}}$ et $k_{\text{i-Pr}}/k_{\text{Me}}$ étant trop faibles pour pouvoir être déterminées directement par CPV, nous avons pris le substituant éthyle comme référence en considérant que: $k_R/k_{\text{Me}} = k_R/k_{\text{Et}} \times k_{\text{Et}}/k_{\text{Me}}$.

Les résultats expérimentaux indiquent la séquence réactionnelle: Me > Et > n-Pr > n-Bu > i-Pr.

Compte-tenu des résultats obtenus à partir des phénoxytributylétains substitués (accélération par les groupements donneurs) cet ordre reflète donc essentiellement les effets stériques des groupements R.

Si on considère que la constante de réaction définie par Hammett (ρ) est probablement peu différente de celle définie par Taft (ρ^*)¹⁷, la résolution de l'équation $\log k_R/k_{\text{Me}} = \rho^* \sigma^* + sE_s$, se simplifie notablement.

Dans le cas étudié: $\rho \approx \rho^* = -1.3$. Soit: $\log k_R/k_{\text{Me}} - \rho^* \sigma^* = (3.75 \pm 0.40) E_s - 0.13$ ($r = 0.864$) (Fig. 4).

Cette valeur de s , bien que peu précise, confirme la très grande importance des effets stérique au niveau de l'état de transition; ces effets contrôlent la réactivité car le produit $\rho^* \sigma^*$ est toujours très inférieur au produit sE_s . Il faut noter que ces résultats sont en accord avec les observations de Itoi et Kumano⁶.

En conclusion, l'ensemble de cette étude permet d'envisager un état de transition dans lequel l'atome de silicium porte une charge partielle négative, l'atome d'oxygène et l'atome d'étain des charges partielles positives. L'importance des constantes de réaction indique le caractère polaire de l'état de transition. Quand ils

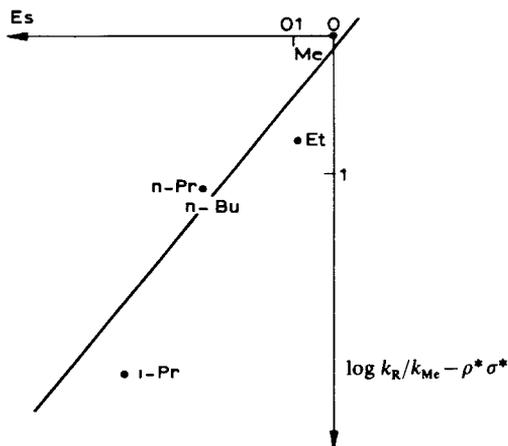
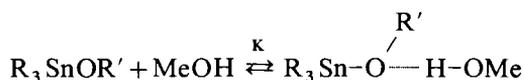


Fig. 4. Constantes de vitesse relatives des alcoxytributylétains en fonction des constantes E_s de Taft

doivent être envisagés, les effets stériques sont toujours plus importants que les effets électroniques et contrôlent la cinétique de réaction.

IV. Relation basicité-réactivité

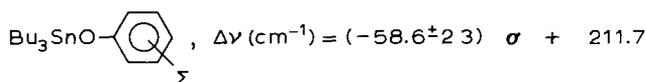
Dans un travail récent, nous avons montré que la basicité des alcoxyétains utilisés pour l'étude des effets de substituant, augmente avec le pouvoir donneur d'électrons des substituants¹⁸. Ces résultats ont été obtenus en mesurant par IR les abaissements de fréquence $\Delta\nu$ de $\nu(\text{OH})$ du méthanol provoqué par l'association avec les alcoxyétains :



Compte-tenu de ces éléments, il est possible de relier la réactivité des alcoxyétains (vis à vis d'un silane) avec leur basicité (vis à vis du méthanol).

1. Phénoxytributylétains substitués

L'étude IR a conduit aux résultats suivants :

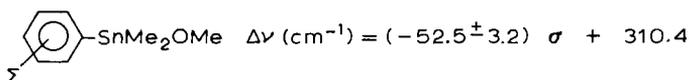


$$\text{ou encore } \log K_\Sigma/K_H = -0.55\sigma$$

À partir de la relation entre les logarithmes des vitesses de réaction relatives avec le phényldiméthylsilane et les constantes σ , on peut tirer :

$$\log k_\Sigma/k_H(\text{PhMe}_2\text{SiH}) = 2.41 \log K_\Sigma/K_H(\text{MeOH}).$$

2. Méthoxydiméthylphénylétains substitués



$$\text{ou encore } \log K_\Sigma/K_H = -0.45\sigma$$

compte-tenu de la réactivité vis à vis du phénylméthylnaphtylsilane, on tire :

$$\log k_\Sigma/k_H(\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}) = 2.89 \log K_\Sigma/K_H(\text{MeOH}).$$

On peut ainsi prévoir la réactivité des alcoxyétains pour $\Sigma=p\text{-Me}$ et pour $\Sigma=p\text{-OMe}$, qui n'avait pu être déterminée directement à cause de l'instabilité thermique de ces composés.

V. Discussion du mécanisme de l'échange Si-H/Sn-O

Rappelons tout d'abord l'ensemble des données expérimentales que nous avons

acquises: rétention de configuration au niveau de l'atome de silicium; cinétique du deuxième ordre; forte entropie d'activation; effet isotopique primaire; état de transition polaire; importance des effets stériques; corrélation basicité-réactivité des alcoxyétains.

Il est important de remarquer que ces données n'ont pas toutes été acquises en étudiant la même réaction. Cependant, nous pensons si les valeurs de l'entropie d'activation ou de l'effet isotopique peuvent varier légèrement suivant la nature des substituants, l'ensemble des résultats peut être considéré comme caractéristique de la réaction d'échange Si-H/Sn-O.

La discussion nous amènera à envisager successivement une réaction en une seule étape, puis l'éventualité d'un intermédiaire silicié pentacoordonné.

1. Réaction d'échange en une seule étape

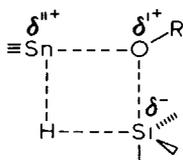
Ce mécanisme noté, S_Ni-Si par Sommer, se conçoit très bien avec des composés à liaison Si-H car l'atome d'hydrogène, mauvais partant, peut bénéficier de l'assistance électrophile de la molécule effectuant la substitution nucléophile¹⁰. Il correspond à une rétention de configuration au niveau du Si asymétrique.

Au premier abord, toutes les données expérimentales sont en accord avec un tel mécanisme; l'état de charge du complexe activé montre en outre que l'établissement de la liaison O-Si précède celui de la liaison Sn-H.

La réaction débute par le transfert d'un doublet non liant de l'oxygène vers une orbitale vacante du silicium, et par suite de la polarisabilité de la liaison Sn-O, l'atome d'étain acquiert lui aussi un caractère positif.

La valeur de l'effet isotopique pourrait paraître faible pour un tel mécanisme, mais plusieurs éléments sont à considérer: k_H/k_D maximum est de l'ordre de 4.5 (à partir des énergies au point zéro¹⁹); les effets isotopiques mesurés avec les silanes sont en général faibles (entre 1.2 et 1.5); seule la valeur rencontrée au cours de l'ozonolyse de R_3SiH est très élevée²⁰; l'intervention d'un mécanisme cyclique mineure vraisemblablement l'effet isotopique observé¹³.

En conclusion, tous nos résultats sont en accord avec un mécanisme du type S_Ni-Si et on peut donner une image de l'état de transition d'un tel processus: géométrie d'une pseudo-bipyramide trigonale avec attaque des doublets de l'oxygène en position axiale et transfert de l'hydrogène en position équatoriale grâce à l'assistance électrophile de l'étain:



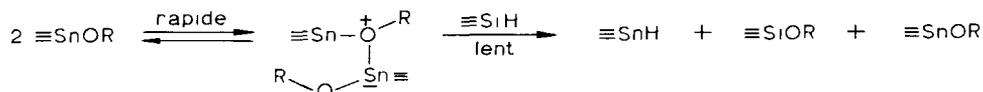
Cependant, nous allons envisager d'autres mécanismes faisant intervenir un intermédiaire silicié pentacoordonné (sp^3d) et ceci, pour deux raisons essentielles.

le mécanisme S_Ni-Si n'est certainement pas aussi général qu'on a pu le penser jusqu'ici²¹.

le parallélisme réactivité-basicité suggère qu'un complexe intermédiaire du type acide-base est susceptible d'intervenir.

Remarque: Un mécanisme passant par un état de transition à 6 centres, favorable géométriquement, ne peut être exclu a priori (participation de deux molécules d'alcoxyétains).

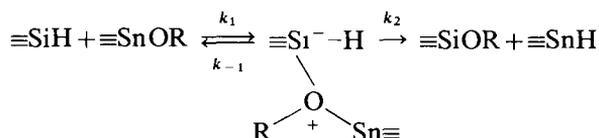
En effet, certains alcoxyétains existent, en solution, sous forme dimère²²; on pourrait donc imaginer:



En fait, l'équation cinétique permet de rejeter un tel mécanisme car, malgré la régénération dans le milieu d'une mole d'alcoxyétain, on devrait observer un ordre 2 en alcoxyétain²³.

2. Réaction d'échange avec intermédiaire silicié pentacoordonné

Ce type de réaction correspond à un processus en deux étapes avec un complexe intermédiaire du type sp^3d , probablement de géométrie bipyramide trigonale:



avec $v = k_{\text{obs}} [\text{SiH}] [\text{SnOR}]$ et $k_{\text{obs}} = k_1 \cdot k_2 / (k_{-1} + k_2)$.

Plusieurs éventualités doivent être examinées suivant les valeurs relatives de k_1 , k_{-1} et k_2 .

a. Mécanismes limites

Nous envisageons ici deux mécanismes déjà décrits par Sommer¹⁰,

$S_N2^* \text{ Si}$ et $S_N2^{**} \text{ Si}$: $-S_N2^{**} \text{ Si}$: $k_{-1} \gg k_1$ et $k_2 \gg k_{-1}$.

Dans ces conditions, la constante de vitesse observée est de la forme: $k_{\text{obs.}} \simeq k_1$.

La plupart des données expérimentales peuvent être en accord avec un tel mécanisme, mais cependant, il ne permet pas de justifier la valeur de l'effet isotopique. En effet, on peut admettre que l'effet isotopique de la première étape est proche de l'unité car il correspond à un effet secondaire (toujours très faible); seule la deuxième étape (transfert de l'atome d'hydrogène) peut conduire à une valeur non négligeable:

$$k_{\text{obs.}}^{\text{H}} = \frac{k_1 \cdot k_2^{\text{H}}}{k_{-1} + k_2^{\text{H}}} \quad \text{et} \quad k_{\text{obs.}}^{\text{D}} = \frac{k_1 \cdot k_2^{\text{D}}}{k_{-1} + k_2^{\text{D}}}$$

$$\text{soit: } \left(\frac{k^{\text{H}}}{k^{\text{D}}} \right)_{\text{obs}} = \frac{k_2^{\text{H}}}{k_2^{\text{D}}} \cdot \frac{k_{-1} + k_2^{\text{D}}}{k_{-1} + k_2^{\text{H}}}. \quad \text{Puisque } k_{-1} \ll k_2 \left(\frac{k^{\text{H}}}{k^{\text{D}}} \right)_{\text{obs}} \rightarrow 1.$$

La valeur observée, nettement supérieure à l'unité, nous amène donc à rejeter ce mécanisme. $-S_N2^* \text{ Si}$: $k_{-1} \gg k_1$ et $k_{-1} \gg k_2$ soit $k_{\text{obs.}} = (k_1 \cdot k_2) / k_{-1}$.

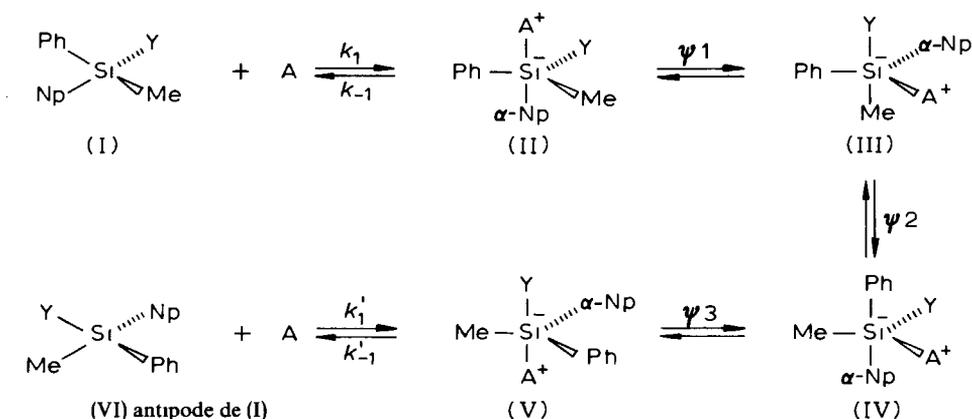
Un tel mécanisme semble a priori assez satisfaisant compte-tenu de la basicité des alcoxyétains (qui doit faciliter la formation du complexe intermédiaire) et du fait que l'hydrogène est mauvais groupe partant.

Cette hypothèse est d'autre part en accord avec la plupart des données expérimentales: ordre 2, entropie d'activation (intervenant tant sur k_1 que sur k_2), effets stériques, effets de substituant (intéressant le rapport k_1/k_{-1}), effet isotopique (si $k_{-1} \gg k_2$, $(k^H/k^D)_{\text{obs.}} \rightarrow k_2^H/k_2^D$).

Le seul point qui peut être discuté, et éventuellement permettre de rejeter le mécanisme S_N2^*Si est la parfaite rétention de configuration observée.

En effet, si l'on en croit Sommer¹⁰, ce mécanisme devrait être accompagné d'une racémisation; c'est par un processus de ce type qu'il justifie la racémisation des fluorosilanes induite par les solvants²⁴. D'autres auteurs²⁵, supposent également qu'un prééquilibre devrait conduire à la racémisation de R_3Si^*H .

La racémisation du silane de départ serait due à l'intervention de pseudorotations²⁶ de la bipyramide trigonale; on peut montrer que trois pseudorotations (ψ) sont nécessaires pour produire l'inversion de configuration:



Il faut remarquer qu'une des pseudorotations (ici $\psi 1$) doit nécessairement amener le méthyle de R_3Si^* en position axiale, ce qui est relativement défavorable car les groupes les plus électronégatifs occupent préférentiellement cette position²⁶. Dans l'hypothèse où la barrière d'énergie pour atteindre cette configuration est supérieure à la barrière à franchir pour effectuer la deuxième étape (départ de l'hydrogène) le complexe évoluera vers les réactants (ou vers les produits de substitution) avec rétention de configuration.

En fait, il semble peu probable que la barrière d'énergie d'une pseudorotation puisse être supérieure à celle de l'étape lente du processus. (Rappelons que $\Delta G^\ddagger = 28 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ et que la contribution de la deuxième étape, à cette valeur, est très forte). En l'absence d'éléments plus précis, concernant le mécanisme S_N2^*Si , nous supposons que celui-ci doit être accompagné, comme le pense Sommer, d'une racémisation et qu'il ne rend pas compte de nos résultats expérimentaux.

b. Mécanismes intermédiaires

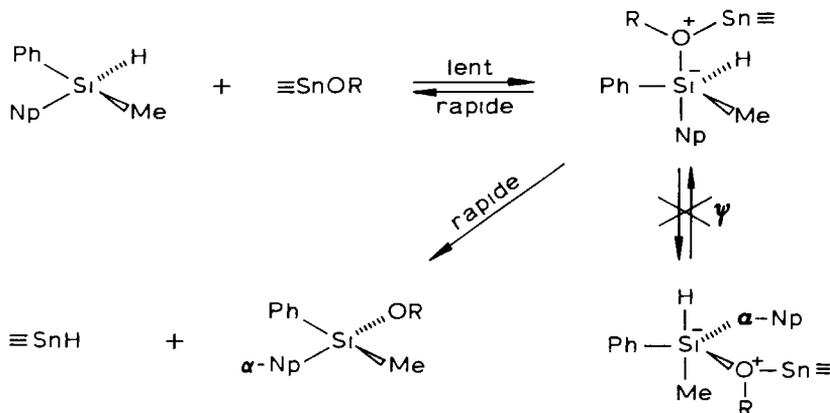
Nous appelons mécanisme intermédiaire le cas où: $k_2 \gg k_1$ et $k_2 \simeq k_{-1}$.

Ce processus correspond à la formation lente d'un intermédiaire instable qui peut évoluer avec des vitesses comparables vers les produits ou les réactants.

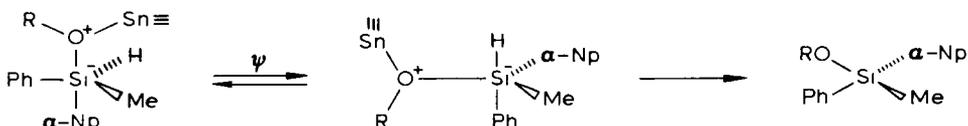
Un tel mécanisme explique, semble-t-il, tous nos résultats expérimentaux:

l'effet isotopique $(k^H/k^D)_{\text{obs}}$ sera compris entre 1 et k_2^H/k_2^D selon la valeur du rapport k_{-1}/k_2 .

En ce qui concerne la stéréochimie, on peut penser que la formation du complexe étant difficile, on obtiendra de préférence la bipyramide la plus stable, c'est-à-dire celle où $-\text{OSn}$, et un des groupes les plus électronégatifs (Ph ou $\alpha\text{-Np}$) occupent les positions axiales. On peut alors aisément concevoir que la pseudorotation amenant le méthyle en position axiale soit plus défavorisée que la migration de l'hydrogène vers l'étain (étape rapide). Un tel processus conduirait à une rétention de configuration.



Si le départ de H devait se faire impérativement en position axiale, on pourrait imaginer que le complexe initial subit une pseudorotation avant l'expulsion de H :



En conclusion, compte-tenu des résultats expérimentaux et des éléments bibliographiques, il nous semble que deux mécanismes peuvent très bien interpréter l'échange SnO/SiH : le mécanisme $S_Ni\text{-Si}$ avec établissement plus rapide de la liaison O-Si que de la liaison SnH ; et le mécanisme faisant intervenir un intermédiaire silicié pentacoordonné instable, qui évolue avec des vitesses comparables vers les réactants ou les produits.

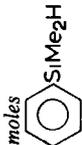
PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'étude cinétique par infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectrographe Leitz équipé d'un réseau 150 t/mm . Les cinétiques par CPV ont été suivies avec un appareil Hewlett-Packard FM 5750 à catharomètre, l'hélium étant le gaz vecteur ; les colonnes utilisées sont notées I (QF_1 à 10% sur Varaport 100-120 ; longueur : 10 pieds ; épaisseur : $\frac{1}{8}$ pouce) et II (Silicone UCC W 98 à 10% sur Chromosorb W 80-100 a.w. ; longueur : 10 pieds ; épaisseur : $\frac{1}{8}$ pouce).

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à 25°C à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer 141. Enfin, les différents paramétrages ont été obtenus en utilisant une calculatrice Hewlett-Packard HP 9100 et les programmes de calcul appropriés.

TABLEAU 4

DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE RELATIVE DES RÉACTIONS DES DIMÉTHYLPHÉNYLSILANES SUBSTITUÉS AVEC LE MÉTHOXYTRIBUTYLÉTAIN (conditions opératoires; $T = 97.0^\circ$ pendant 25h, solvant: toluène, 40 cm^3)

Σ	moles 	moles $\times 10^2$	$\frac{k_{\Sigma}}{k_H}$	moienne	dosage/CPV conditions	colonne CPV				
p-F	1.443	1.485	0.369	0.125	0.140	1.135	1.120	110°C	I	
	1.942	1.945	0.388	0.129	0.143	1.110	tétraline étalon	interne	II	
p-Cl	1.638	1.643	0.328	0.064	0.102	1.585	1.570	150°C	I	
	1.003	1.999	0.404	0.067	0.104	1.555	tétraline étalon	interne	II	
m-CF ₃	1.642	1.642	0.329	0.065	0.182	2.800	2.820	90°C	I	
	1.860	1.860	0.369	0.072	0.202	2.840	mélanges test	110°C	II	
p-Me	0.607	0.600	0.120	0.048	0.033	0.700	0.690	tétraline étalon	I	
	0.815	0.815	0.164	0.063	0.043	0.680	interne	150°C	II	
p-OMe	0.835	0.835	0.183	0.105	0.062	0.600	0.605	tétraline étalon	I	
	1.145	1.145	0.231	0.082	0.050	0.610	interne	tétraline étalon interne	II	

Matières premières

α -Naphtylphénylméthylsilane racémique: réduction par LiAlH_4 du chlorure correspondant, lui-même synthétisé par action de $\alpha\text{-NpLi}$ sur PhMeSiCl_2 ; α -naphtylphénylméthylsilanes optiquement actifs: à partir du dérivé méthoxylé racémique, par échange avec le (-)-menthol, séparation des diastéréoisomères à -78°C , puis réduction par LiAlH_4 ²⁷; Ph_3SiH : à partir de HSiCl_3 par voie magnésienne; Ph_3SiD : deutériolyse de Ph_3SiLi ²⁸ (il contient 6% de Ph_3SiH); les diméthylphénylsilanes substitués: par voie magnésienne à partir du diméthylchlorosilane²⁹; les alcoxytriméthylétains: échange entre le bromure de triméthylétain et les alcoxytributylétains³⁰, eux-mêmes obtenus par transalcoxylation^{31,32} à partir de Bu_3SnOMe ³³; phénoxytributylétains substitués: transalcoxylation de Bu_3SnOMe par les phénols substitués; méthoxydiméthylphénylétains substitués: par échange entre Bu_3SnOMe et les bromures de diméthylphénylétain substitués³⁰, ces derniers étant obtenus par bromodémétallation des diphenyldiméthylétains substitués³⁴ issus du dichlorure de diméthylétain par voie magnésienne.

Stéréochimie

Toutes les réactions d'échange ont été réalisées de la même façon (environ $6 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$ et un très léger excès d'alcoxyétain) et à titre d'exemple, nous décrivons le mode opératoire suivi pour l'essai I: 2.3 g de Bu_3SnOMe et 1.49 g de $\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$ [α]_D = $+33^\circ 7$ ($c=0.0817$, cyclohexane) sont chauffés pendant 12 h à 100°C . À l'issue de la réaction, il ne subsiste plus de silane (disparition de $\nu(\text{SiH})$ à 2120 cm^{-1}).

On distille une fraction de 2 g ($E_{0,1}=68-90^\circ$) correspondant à l'hydrure de tributylétain puis 1.52 g (Rdt.: 92%) de méthoxysilane ($E_{0,1}=135-140^\circ\text{C}$); le pouvoir rotatoire est mesuré sur le méthoxysilane recueilli avant sa cristallisation et mis en solution dans le pentane: [α]_D = $+16.1$ ($c=0.0817$).

Dans chaque cas, l'alcoxyasilane obtenu a été identifié par RMN et IR avant mesure du pouvoir rotatoire dans le pentane (c entre 0.05 et 0.09).

Équation cinétique et paramètres d'activation

La cinétique de réaction a été suivie en examinant l'évolution dans le temps de la vibration $\nu(\text{SiH})$ du naphtylphénylméthylsilane à 2120 cm^{-1} ; la détermination de son coefficient d'extinction moléculaire a été effectuée par étalonnage: ($\epsilon=288 \pm 8\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Nous avons utilisé un réacteur de 200 cm^3 à trois tubulures (réfrigérant, gaine thermométrique, pastille pour prise d'essai avec une seringue) avec une enceinte coaxiale dans laquelle on fait circuler de l'huile de vaseline thermostatée à 0.1°C (le milieu est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique). Dans tous les cas, nous avons considéré que le premier dosage correspond aux concentrations initiales et au temps t_0 .

Effet isotopique

La cinétique de la réaction de Bu_3SnOMe avec Ph_3SiH (G) a été suivie en mesurant, en infrarouge, la disparition du silane de départ. Auparavant, nous avons déterminé le coefficient d'extinction moléculaire de $\nu(\text{SiH})$ de Ph_3SiH : $\epsilon_{\text{toluène}}(\nu(\text{SiH}))=145.00 \pm 0.05\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

En ce qui concerne la réaction de Bu_3SnOMe avec Ph_3SiD (H), nous avons

TABLEAU 5

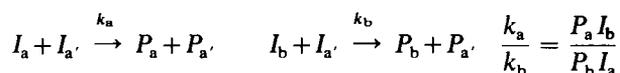
DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSES RELATIVES DES RÉACTIONS DES PHÉNOXYTRIBUTYLSILANES SUBSTITUÉS AVEC LE DIMÉTHYLPHÉNYLSILANE ($T = 110^{\circ}\text{C}$, solvant : toluène ; 30 cm^3)

Σ	 moles $\times 10^2$	 moles $\times 10^2$	 moles $\times 10^2$	 moles $\times 10^4$	 moles $\times 10^4$	$\frac{k_{\Sigma}}{k_H}$	Moyenne	Conditions Dosage/CPV	Col. CPV	temps H
<i>m</i> -Cl	0.297	1.436	1.436	{1.380 {0.636	{0.410 {0.191	{0.298 {0.306	0.310	200°C étalon	II	{48 {22
	0.318	1.436	1.436	2.120	0.700	0.327		interne		62
								Bu ₄ Sn		
<i>p</i> -Cl	0.288	1.440	1.440	2.410	1.200	0.500		200°C étalon	II	64
	0.442	2.215	2.215	{3.360 {2.480	{1.690 {1.270	{0.503 {0.512	0.505	interne		{62 {38
								Bu ₄ Sn		
<i>p</i> -F	0.288	1.436	1.436	1.640	1.920	0.855	0.855	185°C étalon	II	62
	0.300	1.436	1.436	1.700	1.990	0.855		interne		62
<i>p</i> -Me	0.289	1.436	1.436	1.534	2.530	1.650	1.685	200°C étalon	I	62
	0.270	1.436	1.436	2.090	3.550	1.700		interne		72
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	0.286	1.436	1.436	{0.550 {1.080	{0.990 {1.890	{1.800 {1.750	1.760	Bu ₃ SnMe 215°C étalon	II	{15 {39
	0.291	1.436	1.436	1.590	2.750	1.730		interne		48
								Bu ₄ Sn		
<i>p</i> -OMe	0.170	0.892	0.892	0.650	1.460	2.250	2.230	215°C étalon	II	38
	0.183	0.900	0.900	0.730	1.620	2.210		interne		38
								Bu ₄ Sn		

suivi la disparition du deutérosilane à l'aide de l'absorption $\delta(\text{SiD})$ à 594 cm^{-1} . Son coefficient d'extinction a été déterminé par étalonnage : $\epsilon_{\text{toluène}}(\delta(\text{SiD})) = 894 \pm 9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Effets des substituants

Dans le cas des réactions de compétition, nous avons déterminé les constantes de vitesse relatives en utilisant la relation de Doering et Henderson¹⁵ :



1. *Effet des substituants sur le silicium.* Chaque réaction d'échange a d'abord été réalisée séparément et l'alcoxsilane obtenu identifié par les méthodes habituelles (IR, RMN, analyses quantitatives).

À l'issue des réactions de compétition, regroupées dans le Tableau 4 les alcoxsilanes ont été dosés par CPV en utilisant le plus souvent un étalon interne.

2. *Effet des substituants sur l'oxygène.* Nous avons opéré de la même façon que pour les effets de substituant sur le silicium. Toutes les données sont rassemblées dans le Tableau 5.

3. *Effet des substituants sur l'étain.* Par suite de la fragilité des réactifs, il n'était pas possible de réaliser des analyses chromatographiques, aussi, nous avons mesuré les constantes de vitesse de chaque réaction prise séparément. Ces résultats ont été obtenus à partir de 0.1 M de chacun des réactifs.

Auparavant, nous avons dans chaque cas, réalisé un essai préparatif et isolé les hydrures de diméthylphénylétain substitués, que nous avons également obtenus par réduction des alcoxyétains au moyen de LiAlH_4 . Quelques unes de leurs caractéristiques sont consignées dans le Tableau 6.

4. *Effets stériques au niveau de l'oxygène.* Dans ce cas également, nous avons réalisé tout d'abord chaque échange séparément afin d'obtenir les alcoxsilanes purs nécessaires à l'analyse chromatographique. Les résultats des expériences de compétition sont rassemblés dans le Tableau 7.

TABLEAU 6

CARACTÉRISTIQUES DES HYDRURES DE DIMÉTHYLPHÉNYLÉTAIN SUBSTITUÉS

ν en cm^{-1} , δ en ppm, J en cps

Σ	n_D^{20}	E_b ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	$\nu(\text{SnH})$	$\delta(\text{SnH})$	$\delta(\text{Me})$	$J(\text{H-SnMe})$	$J(^{117}\text{Sn-H})$
<i>p</i> -Cl	1.5432	62-65/0.3	1835	5.37	0.15	2.5	1750
<i>p</i> -F	1.5260	86-89/0.3	1830	5.41	0.28	2.5	1748
H	1.5462	37-39/0.3	1830	5.42	0.27	2.5	1705
<i>p</i> -Me	1.5440	100-103/20	1830	5.40	0.28	2.3	1705
<i>p</i> -OMe	1.5427	110-115/20	1825	5.42	0.24	2.4	1690

TABLEAU 7

DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES DES RÉACTIONS DES ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS AVEC LE DIMÉTHYLPHÉNYLSILANE

à 100°C dans 40 cm toluène; Colonne CPV II, étalon interne tétralne, 0,015 moles \equiv SnOR

R	alcoxyétain de référence (0,015 moles)	moles \equiv SiH $\times 10^2$	$\frac{k_R}{k_{Et}}$	$\frac{k_R}{k_{Me}}$	$\log \frac{k_R}{k_{Me}}$ (moyenne)	conditions CPV
Et	Bu ₃ SnOMe	0.300 0.305		0.216 0.212	-0.665	110°C
Bu	Bu ₃ SnOEt	0.305 0.298	0.492 0.507	0.103 ^a 0.106 ^a	-0.970	130°C
n-Pr	Bu ₃ SnOEt	0.303 0.298	0.455 0.470	0.095 ^a 0.099 ^a	-1.012	130°C
i-Pr	Bu ₃ SnOEt	0.300 0.308	0.026 0.024	0.0054 ^a 0.0058 ^a	-2.250	130°C

^a Ces valeurs ont été calculées en appliquant la relation $\frac{k_R}{k_{Me}} = \frac{k_R}{k_{Et}} \frac{k_{Et}}{k_{Me}}$

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Professeur R. Corriu (Montpellier) pour de très fructueuses discussions, ainsi que Monsieur Y. Ducasse pour l'établissement des programmes de calcul.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Pereyre et J. Pijselman, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C27
- 2 J. Pijselman et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C72.
- 3 Kurashiti, Rayon Co. Ltd., *Brevet Français no 1368522*, *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 2764
- 4 G. L. Grady et H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2014.
- 5 B. Bellegarde, M. Pereyre et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3082.
- 6 K. Itoi et S. Kumano, *J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect.*, 70 (1967) 82.
- 7 K. Hayashi, J. Iyoda et J. Shihara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 81
- 8 N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev et S. P. Korneva, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 1736.
- 9 L. H. Sommer et C. L. Frye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1013
- 10 L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanisms and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 11 L. H. Sommer et H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 982.
- 12 G. Pannetier et P. Souchay, *Cinétique Chimique*, Masson et Cie, Paris, 1964
- 13 R. A. More O'Ferrall, *J. Chem. Soc., B*, (1970) 785
- 14 F. A. Carey et C. L. W. Hsu, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 26
- 15 W. E. Doering et W. A. Henderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5274.
- 16 G. B. Barlen et D. D. Perrin, *Quart. Rev.*, 20 (1969) 75
- 17 R. W. Taft, dans M. S. Newman (Réd.), *Steric effect in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956
- 18 J. Pijselman et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 309.
- 19 L. Melander, *Isotope effect on reaction rates*, Ronald Press, New York, 1960
- 20 L. Spalter, W. A. Swansiger, L. Roy Pazdernik et M. E. Freeburger, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C25.
- 21 R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51

- 22 R. Okawara, *Advan Organometal Chem.*, 5 (1967) 137.
- 23 F. M. Menger et J. H. Smith, *J Amer Chem Soc.*, 91 (1969) 4211
- 24 L. H. Sommer et D. L. Bauman, *J Amer Chem Soc.*, 91 (1969) 7045
- 25 L. Spialter, L. Roy Pazdernik, J. Bernstein, W. A. Swansiger, G. R. Buell et M. E. Freeburger, *J Amer Chem Soc.*, 93 (1971) 5682
- 26 F. H. Westheimer, *Accounts Chem Res.*, 1 (1968) 70
- 27 L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker et K. W. Michael, *J. Amer Chem Soc.*, 86 (1964) 3271
- 28 M. V. George, D. J. Peterson et H. Gilman, *J. Amer Chem. Soc.*, 82 (1960) 403
- 29 R. Damrauer, PhD, MIT, Cambridge, Mass., 1967.
- 30 J. Pijselman et M. Pereyre, *C R Acad Sci, Sér. C*, 274 (1972) 1583
- 31 G. P. Mack et E. Parker, *Brevet Américain no 2727917*, *Chem. Abstr.*, 50 (1965) 10761
- 32 J. Valade et M. Pereyre, *C R. Acad. Sci.*, 254 (1962) 3693.
- 33 A. G. Davies, D. C. Kleinschmidt, P. R. Palan et J. C. Vasishta, *J Chem Soc., B*, (1971) 3972
- 34 J. Topart, *Mémoire Licence*, Université Libre de Bruxelles, 1966