

PROBLÈME DU CATION SILICONIUM V*. MÉCANISME DE LA RACÉMISATION DE CHLOROSILANES ET DE CHLOROGERMANES DIVERSEMENT ENCOMBRÉS

FRANCIS CARRE, ROBERT CORRIU ET MONIQUE LEARD

Laboratoire des Organométalliques Associé au C.N.R.S. No. 82, Faculté des Sciences, Montpellier (France)
(Reçu le 6 mars 1970)

SUMMARY

Evidence is provided for an extension of coordination about the silicon (or germanium) atom in the racemization of chlorosilanes (or chlorogermanes). Furthermore, our results allow to say that the siliconium ion is not involved as an intermediate in reactions.

RÉSUMÉ

La comparaison des vitesses de racémisation de chlorosilanes (ou de chlorogermanes) d'encombrement croissant démontre que cette réaction se fait suivant un processus avec extension de coordination. En outre, les résultats obtenus confirment que le cation siliconium n'intervient pas en tant qu'intermédiaire réactionnel.

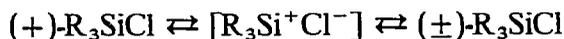
INTRODUCTION

L'intervention d'ions siliconium de structure sp^2 analogue aux ions carbonium, comme intermédiaires réactionnels a fait l'objet de nombreuses controverses¹⁻⁵. À l'heure actuelle, il a été possible de montrer que la plupart des réactions qui étaient supposées s'effectuer par l'intermédiaire d'un cation siliconium procédaient en fait par un mécanisme différent. C'est par exemple le cas de la transposition des (1-halogénoalcoyl)trialcoylsilanes R_3SiCH_2X , catalysée par $AlCl_3$ ¹. Dans un autre travail Prince et coll.² ont montré que la réaction d'échange d'halogène entre un chlorosilane et des ions Cl^- s'effectuait par un processus de type S_N2 . Enfin en ce qui concerne la coupure des allyl- ou des (2-halogénoalcoyl)trialcoylsilanes, il a été possible de montrer que le mécanisme le plus probable faisait intervenir une extension de la coordination du silicium, suivie d'un processus d'élimination concertée³.

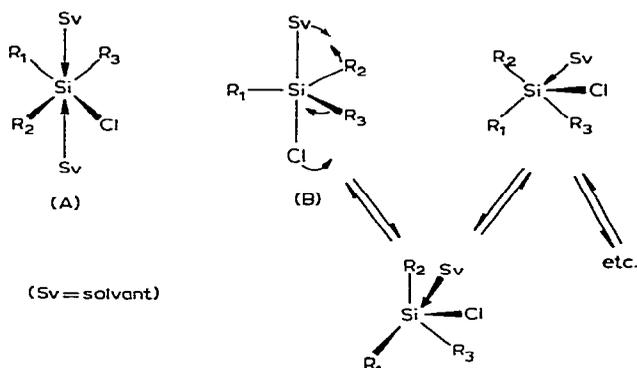
Le seul cas litigieux encore à résoudre, reste la racémisation des chlorosilanes, induite par des solvants nucléophiles. Il faut souligner l'importance de l'étude du mécanisme de cette réaction. Elle est en effet le seul cas où l'intervention de l'ion Si^+ comme intermédiaire s'appuie uniquement sur des données stéréochimiques.

* Pour parties I, II, III et IV voir réfs. 5, 13, 14 et 3.

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer cette réaction^{4,5}. Le premier de ces mécanismes⁴ fait intervenir un ion silicium associé en "paire d'ions" dans la racémisation du chlorosilane(I). Le schéma réactionnel serait le suivant :

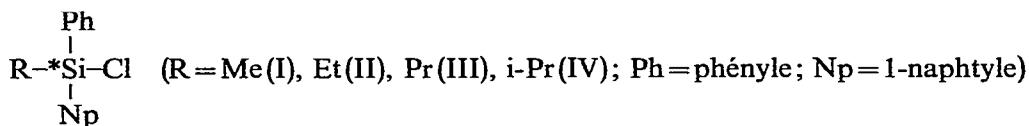


Nous avons nous-mêmes proposé un processus différent après avoir discuté les résultats présentés par les auteurs précédents⁵. Ce mécanisme, qui à notre avis rend mieux compte de l'ensemble des phénomènes observés, suppose une extension de la coordination au niveau de l'atome de silicium. Ces deux possibilités sont soit une bipyramide à base carrée (A) qui implique la coordination de deux molécules de solvant, soit une bipyramide triangulaire (B) correspondant à la coordination d'une seule molécule; cette dernière conduirait à la racémisation par un phénomène de pseudo-rotation analogue à celui observé dans certains composés du phosphore⁵. Cette seconde hypothèse a été accréditée par Kumada et coll.⁶ dans l'étude de l'isomérisation de difluorodisilacyclohexanes.



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pour trancher cette question nous avons pensé que la méthode la plus simple était de comparer les vitesses de racémisation d'une série de chlorosilanes optiquement actifs ne différant que par l'encombrement croissant d'un seul groupement.

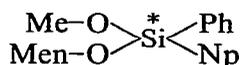


L'influence électronique du groupement R doit varier de façon négligeable quand on passe d'un méthyle(I) à un isopropyle(IV).

En effet si la réaction se faisait par l'intermédiaire d'un ion silicium, sa vitesse devrait être peu sensible à l'encombrement du groupe alcoyle R. On pourrait même attendre une augmentation de la vitesse en fonction du volume du substituant R, par analogie au comportement des composés carbonés, qui comme on le sait, conduisent d'autant plus facilement à des ions carbonium que l'atome central est plus encombré.

Par contre une racémisation avec extension de coordination devrait s'accompagner d'une diminution notable de vitesse, quel que soit celui des deux intermédiaires envisagés. Dans le cas de l'intermédiaire octaédrique (A), la coordination de deux molécules de solvant sur le silicium devrait être particulièrement défavorisée par une augmentation du volume des autres groupements. Dans le cas de l'intermédiaire pentacoordiné (B) qui ne fait intervenir qu'une seule molécule de solvant, cette influence devrait être moins sensible; cependant le phénomène de pseudo-rotation invoqué pour expliquer la racémisation dans ce cas dépend très certainement de la grosseur des substituants, puisqu'il nécessite le passage par des intermédiaires dans lesquels il y a compression de certains angles de liaison⁷.

Nous avons donc effectué la préparation des chlorosilanes, (II), (III) et (IV), par action des réactifs de Grignard correspondants sur l'un des diastéréoisomères du dérivé asymétrique bifonctionnel



suivant une méthode que nous avons précédemment décrite⁸, nous avons comparé la vitesse de racémisation de ces composés dans un certain nombre de solvants basiques, avec celle du méthylchlorosilane (I). Le Tableau 1 présente les temps de demi-réaction

TABLEAU 1
RACÉMISATION DE CHLOROSILANES NpPhRSiCl DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS

Solvant (%) dans CCl ₄	Temps de demi-réaction (min)			
	R = Me (I)	R = Et (II)	R = Pr (III)	R = i-Pr (IV)
DMF 1%	10	57	82	1350
HMPT 1%	1.5	6	8	660
Ac ₂ O 40%	2	16	21	2760
CH ₃ COCH ₃ 40%	4	20	28	4500
CH ₃ CN 25%	3.5	18	29	1980
CH ₃ NO ₂ 40%	1.5	8.5	12	1140
AcOEt, pur	105	720		^a
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ , pur	1	3		270

^a 20% racémisation après 30 jours.

(en minutes) pour chacun de ces chlorosilanes dans les différents solvants. Tous ces solvants ont été utilisés, dilués dans du tétrachlorure de carbone afin d'en diminuer l'efficacité à l'exception de l'acétate d'éthyle et de l'1,2-diméthoxyéthane.

Il paraît raisonnable de supposer que dans cette série homologue, la racémisation des différents chlorosilanes étudiés suit la même équation de vitesse. Par conséquent, la comparaison des temps de demi-réaction peut être considérée comme une comparaison des vitesses de réaction.

Dans ces conditions, les résultats montrent sans ambiguïté que plus l'encombrement autour du silicium est important, plus la racémisation est lente et difficile à effectuer.

L'éthyl-(II) et le propylchlorosilane (III) sont racémisés respectivement environ 5 fois et 7 ou 8 fois plus lentement que le méthylchlorosilane (I). Quant à

l'isopropylchlorosilane(IV) il est racémisé entre 10^2 et 10^3 plus lentement. L'effet de ralentissement observé est donc particulièrement intense dans le cas du composé(IV).

Des résultats analogues ont pu être obtenus dans la série du germanium. Dans un précédent travail⁹ nous avons montré que le méthylphényl-1-naphtylchlorogermane(V) est racémisé beaucoup plus facilement que le chlorosilane(I) correspondant. Ceci s'interprète facilement si l'on suppose que la racémisation se fait par une extension de coordination. L'atome de germanium plus volumineux que l'atome de silicium, doit être par conséquent moins encombré par des substituants identiques.

Il nous a donc semblé intéressant de comparer la vitesse de racémisation de

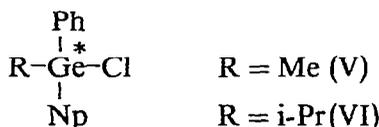
TABLEAU 2

RACÉMISATION DE CHLOROGERMANES NpPhRGeCl DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS

Solvant	Temps de demi-réaction (min)	
	R = Me (V)	R = i-Pr (VI)
THF	1.5	20
AcOH	1.5	55
Ac ₂ O	Inst.	0.5
Monoglyme	Inst.	0.5
AcOEt	3	90
PhCOOEt	Inst.	36
Ac ₂ O/C ₆ H ₆ 20/80	0.25	840
PhCOOEt/C ₆ H ₆ 40/60	0.50	0 ^a
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ /C ₆ H ₆ 40/60	45	480

^a Pas de racémisation après 28 h.

l'isopropylphényl-1-naphtylchlorogermane(VI), que nous avons préparé¹⁰, à celle du méthylchlorogermane(V). Le Tableau 2 montre les temps de demi-racémisation



mesurés pour les deux chlorogermanes dans différents solvants (en minutes). Ces résultats montrent que, comme dans la série siliciée, l'isopropylchlorogermane est racémisé plus lentement que le méthylchlorogermane. Nous observons toutefois une moins grande différence dans le cas des germanes. Ceci est bien cohérent avec ce que nous venons de dire au sujet des volumes relatifs des atomes Si et Ge. Des phénomènes identiques ont été décrits par Prince dans le travail déjà cité².

En conclusion, la racémisation des chlorosilanes et chlorogermanes se fait suivant un processus avec extension de coordination. Dans l'état actuel de ce travail, il n'est pas possible de dire lequel des deux intermédiaires (A) ou (B) est mis en jeu dans la réaction. Une étude cinétique est en cours afin de le déterminer. Il semble maintenant certain que le cation siliconium n'intervient pas en tant qu'intermédiaire réactionnel.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

(1). *Préparation des chlorosilanes et chlorogermanes*

Le méthylchlorosilane(I) est préparé suivant la méthode de Sommer¹¹, l'éthyl(II), le propyl(III) et l'isopropyl(IV) selon celle de Corriu et Lanneau⁸. Le méthylchlorogermane(V) est obtenu suivant la méthode de Brook¹² et l'isopropyl(VI) selon Corriu et Carré¹⁰.

(2). *Purification des solvants*

Le tétrachlorure de carbone est stocké et distillé sur P₂O₅. Le DMF est séché sur sulfate de magnésium ou P₂O₅ puis distillé. Le HMPT est soumis à une bidistillation sous pression réduite. L'anhydride acétique est chauffé à reflux sur du magnésium en tournures puis distillé. L'acétone est traitée à reflux sur permanganate de potassium, séchée sur diérite, puis distillée. L'acétonitrile est purifié par distillations répétées sur P₂O₅. Le nitrométhane est séché par stockage prolongé sur sulfate de calcium anhydre, puis bidistillé. Le nitrobenzène est séché sur P₂O₅, filtré, distillé sous pression réduite, puis soumis à une cristallisation fractionnée. L'acétate d'éthyle est stocké sur carbonate de potassium anhydre pendant plusieurs semaines puis distillé sur P₂O₅. L'1,2-diméthoxyéthane et le THF sont distillés sur hydrure d'aluminium lithium immédiatement avant usage. Le benzoate d'éthyle est bidistillé sous pression réduite. L'acide acétique est déshydraté par la quantité stoechiométrique d'anhydride acétique, après détermination de la teneur en eau, puis bidistillé.

(3) *Mesures*

Les mesures ont été faites selon la procédure déjà décrite⁵ avec une concentration en chlorosilane constante égale à 0.1 M et une concentration moyenne en chlorogermane égale à 0.06 M. On note le temps au bout duquel l'activité optique a diminué de 50%.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. W. BOTT, C. EABORN ET B. M. RUSHTON, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 455.
- 2 M. W. GRANT ET R. H. PRINCE, *Chem. Commun.*, (1968) 1076; *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1138.
- 3 R. CORRIU, F. CARRÉ ET B. HENNER, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 589.
- 4 L. H. SOMMER, F. O. STARK ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3898.
- 5 R. CORRIU, M. LEARD ET J. MASSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2555.
- 6 K. TAMAO, M. ISHIKAWA ET M. KUMADA, *J. Chem. Soc. D*, (1969) 73.
- 7 E. L. MUETTERTIES, W. MOHLER ET R. SCHMITZLER, *Inorg. Chem.*, 3 (1963) 613.
- 8 R. CORRIU, G. LANNEAU ET G. ROYO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 458, R. CORRIU ET G. LANNEAU, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 782-784.
- 9 F. H. CARRÉ, R. J. P. CORRIU ET R. B. THOMASSIN, *Chem. Commun.*, (1968) 560.
- 10 F. CARRÉ ET R. CORRIU, travaux non publiés.
- 11 L. H. SOMMER, C. L. FRYE, G. A. PARKER ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 12 A. G. BROOK ET G. J. PEDDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1869.
- 13 R. CORRIU ET G. ROYO, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 291.
- 14 R. CORRIU ET M. LEARD, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 25.