

*Journal of Organometallic Chemistry*, 104 (1976) 293–301  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PROBLEME DU CATION SILICONIUM; SYNTHESE DE FERROCENYL CHLOROSILANES CHIRAUX, ETUDE CINETIQUE DE LEUR RACEMISATION

R.J.P. CORRIU\*, F. LARCHER et G. ROYO

*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au CNRS no. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex (France)*

(Reçu le 18 juillet 1975)

### Summary

Nucleophilic solvent-induced racemization of ferrocenylchlorosilanes takes place by an increase of coordination of the silicon atom. The rate equation and activation parameters have been determined in a kinetic study. These results are in agreement with preceding studies and exclude the possibility of an  $sp^2$  siliconium ion, but they do not allow the distinction between two other possible intermediates: a hexacoordinate octahedral intermediate or a pentacoordinated siliconium ion.

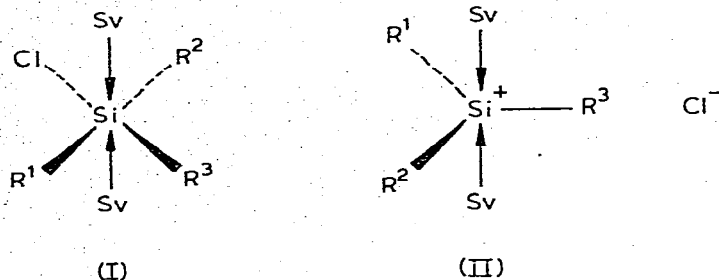
### Résumé

La racémisation des ferrocenyl chlorosilanes par les solvants nucléophiles se fait par extension de coordination de l'atome de silicium. L'étude cinétique a permis de déterminer les paramètres d'activation et l'équation de vitesse. Les résultats obtenus confirment ceux de travaux antérieurs. Ils permettent d'écartier l'existence d'un ion siliconium du type  $sp^2$ . Par contre, deux intermédiaires peuvent être envisagés: soit un intermédiaire hexacoordonné octaédrique, soit un ion siliconium pentacoordonné.

### Introduction

Le mécanisme de la racémisation des chlorosilanes par des solvants nucléophiles a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [1-4]. Nous avons observé les résultats suivants: (i) la vitesse de racémisation est d'ordre deux par rapport à l'agent racémisant:  $V = k [\text{chlorosilane}] [\text{agent racémisant}]^2$ ; (ii) l'encombrement stérique autour de l'atome de silicium diminue la vitesse de racémisation; (iii) l'entropie d'activation dans tous les cas est fortement négative:  $-70 < \Delta S < -50$  ue.

Le mécanisme de la racémisation implique donc un processus d'extension de la coordination de l'atome de silicium. Les résultats expérimentaux peuvent être expliqués soit par un intermédiaire hexacoordonné octaédrique I, soit par un ion siliconium pentacoordonné II [9].



(Sv: agent racémisant)

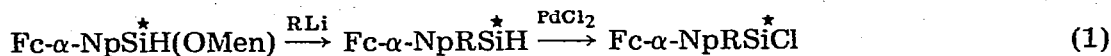
En série carbonée les ions  $\alpha$ -ferrocenyl carbonium sont connus pour leur très grande stabilité [5]. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'introduire un groupement ferrocenyl en  $\alpha$  d'un atome de silicium dans le but de voir si la racémisation de ces ferrocenyl chlorosilanes vis-à-vis des solvants nucléophiles était comparable à celle des chlorosilanes déjà étudiés [3].

Nous décrivons dans le présent mémoire, la synthèse de ferrocenyl chlorosilanes optiquement actifs, leur comportement vis-à-vis des solvants nucléophiles, l'étude cinétique de leur racémisation. Nous déterminons également les paramètres d'activation.

## Résultats expérimentaux et discussion

### Synthèse de ferrocenyl chlorosilanes

Dans une communication précédente [6,7] nous avons décrit la synthèse d'un diastéréoisomère silicié bifonctionnel: l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy-silane. Divers modèles monofonctionnels ont pu être préparés par action de plusieurs organolithiens sur ce dernier. L'action du chlorure de palladium sur les silanes obtenus conduit aux chlorosilanes correspondants diversement encombrés (éqn. 1).



(Fc: ferrocenyle,  $\alpha$ -Np:  $\alpha$ -naphtyle)

TABLEAU I

$[\alpha]_D^{25}$  (benzène) DES SILANES ET CHLOROSILANES OBTENUS SELON EQN. 1

	Me	Et	i-Pr	t-Bu	Ph	p-MePh	p-MeOPh
Silane	+74°	+88°	+119°	+96°	+16°	+4°	-5.2°
Chlorosilane	+23°	+45°	+68°	+208°	-35°	-47°	-48°

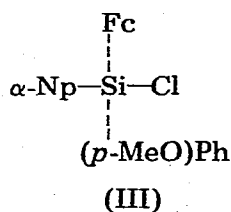
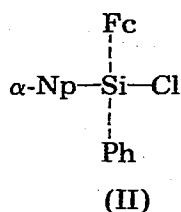
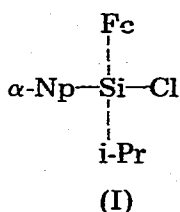
TABLEAU 2

MODELE I; SOLVANT BENZENE; AGENT RACEMISANT [HMPT] 0.228 mol l<sup>-1</sup>; T 25°C

Modèle I [≡SiCl]	0.0274 mol l <sup>-1</sup>	0.0664 mol l <sup>-1</sup>	0.100 mol l <sup>-1</sup>	0.190 mol l <sup>-1</sup>
k <sub>exp</sub> (min <sup>-1</sup> )	3.66 × 10 <sup>-2</sup>	3.22 × 10 <sup>-2</sup>	3.51 × 10 <sup>-2</sup>	3.34 × 10 <sup>-2</sup>

*Etude cinétique*

Nous avons plus particulièrement étudié trois modèles: l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl isopropyl chlorosilane (I), l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl phényl chlorosilane (II) et l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl (*p*-méthoxy phényl) chlorosilane (III).



Nous avons choisi le modèle I et contrôlé que la réaction est effectivement d'ordre 1 par rapport au chlorosilane (Tableau 2). Avec une concentration en chlorosilane constante, nous avons modifié pour les modèles I, II, III la concentration en agent racémisant (Tableau 3). Nous avons constaté que la constante  $k_1$  varie linéairement avec le carré de la concentration en agent racémisant ce qui correspond à l'équation de vitesse:

$$V = k_3 [\equiv\text{SiCl}] [\text{HMPT}]^2 \quad k_1 = k_3 [\text{HMPT}]^2$$

TABLEAU 3

MODIFICATION DE LA CONCENTRATION EN AGENT RACEMISANT POUR LES MODELES I, II et III

Solvant benzène; agent racémisant HMPT; T 25°C

[HMPT] (mol l <sup>-1</sup> )	[HMPT] × 10 <sup>4</sup> (mol <sup>2</sup> l <sup>-2</sup> )	Modèle I [≡SiCl] 0.064 mol l <sup>-1</sup>		Modèle II [≡SiCl] 0.117 mol l <sup>-1</sup>		Modèle III [≡SiCl] 0.062 mol l <sup>-1</sup>	
		k <sub>1</sub> × 10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> <sup>a</sup> (mol <sup>-2</sup> l <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> × 10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> <sup>a</sup> (mol <sup>-2</sup> l <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> × 10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> <sup>a</sup> (mol <sup>-2</sup> l <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )
0.285 (5%)	812	5.57	0.68	8.74	1.07	7.05	0.87
0.228 (4%)	519	3.22	0.62	4.60	0.88	5.35	1.03
0.171 (3%)	292	1.46	0.50	2.99	1.02	2.60	0.89
0.114 (2%)	130	0.68	0.52	1.31	1.00	1.28	0.98
0.057 (1%)	32.5			0.36	1.16	0.37	1.13

<sup>a</sup> Valeurs moyennes: modèle I, k<sub>3</sub> = 0.58; modèle II, k<sub>3</sub> = 1.02; modèle III, k<sub>3</sub> = 0.97.

TABLEAU 4

PARAMETRES D'ACTIVATION DES CHLOROSILANES I ET II DEPENDANT DE LA VITESSE DE RACEMISATION

Modèles	$p$ ( $\times 10^3$ ) <sup>a</sup>	$E_a^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S^\ddagger$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
I	-0.72	3.29	2.69	20.1	58
II	-0.92	4.2	3.61	19.8	54

<sup>a</sup>  $p$  = pente des droites représentant  $\log_{10} k_3$  en fonction de  $1/T$ .

Nous avons ensuite mesuré à différentes températures la vitesse de racémisation des deux chlorosilanes I et II et déterminé l'énergie  $\Delta H^\ddagger$  et l'entropie  $\Delta S^\ddagger$  d'activation (Tableau 4).

Nous avons en outre comparé entre elles, les vitesses de racémisation des ferrocenyl chlorosilanes dont l'encombrement va en croissant autour de l'atome de silicium et comparé ces dernières avec celle d'un chlorosilane non ferrocenylé (Tableau 5). Nous avons enfin comparé les vitesses de racémisation de modèles siliciés dont l'encombrement autour de l'atome de silicium est fixe, mais qui diffèrent entre eux par la nature électronique des substituants en *para* du groupement phényle (Tableau 6).

Des résultats présentés ci-dessus, il se dégage une similitude complète avec ceux précédemment obtenus pour la racémisation des autres chlorosilanes [3,4].

(1) L'entropie d'activation fortement négative ( $-\Delta S > 50$ ) 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 (Tableau 4).

(2) L'énergie d'activation très faible est en accord avec un processus régi par l'entropie (Tableau 4).

(3) L'encombrement stérique autour de l'atome de silicium diminue fortement la vitesse de racémisation.

$V_{\text{rac. } \alpha\text{-NpFc-t-BuSiCl}} \gg V_{\text{rac. } \alpha\text{-NpFc-i-PrSiCl}}$  (Tableau 5)

De plus l'introduction d'un groupement ferrocenyle à la place d'un groupement phényle dans les systèmes  $\alpha\text{-NpFc-i-PrSiCl}$  et  $\alpha\text{-NpPh-i-PrSiCl}$  a pour seul effet d'encombrer le système et de diminuer légèrement la vitesse de racémisation.

TABLEAU 5

VITESSES DE RACEMISATION DES QUELQUES FERROCENYL CHLOROSILANES ET D'UN CHLOROSILANE NON FERROCENYLE (VOIR TEXTE)

Solvant racémisant HMPT; T 25°C

	Modèles				
	$\alpha\text{-NpFcMeSiCl}$	$\alpha\text{-NpFcEtSiCl}$	$\alpha\text{-NpFc-i-PrSiCl}$	$\alpha\text{-NpFc-t-BuSiCl}$	$\alpha\text{-NpPh-i-PrSiCl}$
$k_3$ (mol <sup>-2</sup> l <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	Rac. <sup>a</sup> instantanée	Rac. <sup>a</sup> instantanée	0.58	$2.8 \times 10^{-3}$	4.5

<sup>a</sup> On observe une racémisation instantanée dans les conditions expérimentales utilisées, c'est-à-dire pour des pourcentages en HMPT compris entre 1 et 5%.

TABLEAU 6

VITESSES DE RACEMISATION DES QUELQUES FERROCENYL CHLOROSILANES (VOIR TEXTE)

Solvant racémisant HMPT; T 25°C

	Modèles		
	$\alpha$ -NpFcPhSiCl	$\alpha$ -NpFc( <i>p</i> -MePh)SiCl	$\alpha$ -NpFc( <i>p</i> -MeOPh)SiCl
$k_3$ (mol <sup>-2</sup> l <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	1.02	0.59	0.97

(4) L'effet électronique des substituants *p*-Me et *p*-MeO est négligeable sur la vitesse de racémisation (Tableau 6).

Les résultats sont en parfait accord avec ceux déjà obtenus. Le processus de la racémisation fait intervenir une extension de coordination de l'atome de silicium impliquant le passage par un intermédiaire hexacoordonné octaédrique (I) ou par un ion siliconium pentacoordonné (II). Les propriétés stabilisatrices du groupement ferrocenyle vis-à-vis d'un carbocation n'apparaissent pas en série siliciée et ne favorisent pas un intermédiaire plan du type  $sp^2$ .

Nous nous proposons pour la suite de ce travail d'étudier le comportement de ces ferrocenyl chlorosilanes en présence de perchlorate de triphényl méthyle ( $Ph_3C^+ClO_4^-$ ). En effet, Corey [8] a montré qu'il était possible de mettre en évidence dans de telles conditions un ion siliconium de structure  $sp^2$ .

## Partie expérimentale

### Synthèse des silanes et des chlorosilanes; technique générale

Les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote sec. Une quantité connue d'organométallique est ajoutée à la quantité stoechiométrique de composé organosilicié, le plus souvent dans le même solvant ( $Et_2O$ ). Quand la réaction est terminée le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide. La phase aqueuse est extraite à l'éther et les portions réunies sont séchées sur sulfate de soude. Après évaporation du solvant le résidu est chromatographié sur plaque préparative (éluant benzène/pentane 10/90 support Kieselgel PF 254 Merck). Une quantité connue d'organosilane isolé est dissoute dans un volume déterminé de benzène sec. On ajoute alors un excès de chlorure de palladium (le chlorure de palladium est préalablement lavé au benzène sec). L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant benzène/pentane 10/90 support Kieselgel G nach Stahl type 60 Merck). Quand la réaction est terminée, le mélange réactionnel est filtré, on isole une huile qui est identifiée par analyse et RMN.

### Préparation de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane (+) et de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl chlorosilane (+)

0.4 ml d'une solution de MeLi (1 M) sont ajoutés à 200 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane  $[\alpha]_D + 27^\circ$  (benzène) dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 3 h. Après traitement comme il est indiqué précédemment, on isole 90 mg d'une huile qui cristallise identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane,  $[\alpha]_D + 74^\circ$  (c 35 benzène), F.80°C. Analyse:

trouvé: C, 70.46; H, 5.65; Si, 7.90. Calc.: C, 70.78; H, 5.61; Si, 7.86%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.5 (3H, Si-Me), 3.97 (5H, Si-Fc), 4.08, 4.17 (4H, Si-Fc), 5.13 (1H, Si-H).

200 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl silane,  $[\alpha]_D + 74^\circ$  (benzène) sont traités par  $PdCl_2$  comme il est indiqué précédemment. On isole quantitativement une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl méthyl chlorosilane,  $[\alpha]_D + 22.6^\circ$  (c 27 benzène). Par cristallisation fractionnée on isole des cristaux  $[\alpha]_D + 23^\circ$  (c 20 benzène), F.  $152^\circ C$ . Analyse: trouvé: C, 65.13; H, 4.93; Si, 7.40. Calc.: C, 64.45; H, 4.85; Si, 7.16%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.95 (3H, Si-Me), 4.00 (5H, Si-Fc), 4.27, 4.32 (4H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl éthyl silane (+) et de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl éthyl chlorosilane (+)*

1.5 ml d'une solution d'EtLi (1.22 M) sont ajoutés à 945 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane  $[\alpha]_D + 27^\circ$  (benzène) dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 4 h. On isole suivant la technique indiquée précédemment 450 mg d'une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl éthyl silane,  $[\alpha]_D + 88^\circ$  (c 134 benzène). Analyse: trouvé: C, 71.05; H, 6.02; Si, 7.36; Fe, 14.95. Calc.: C, 71.35; H, 5.94; Si, 7.56; Fe, 15.13%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 1.10-1.33 (5H, Si-Et), 4.00 (5H, Si-Fc), 4.17, 4.22 (4H, Si-Fc), 5.5 (1H, Si-H),  $>7$  (protons aromatiques).

200 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl éthyl silane,  $[\alpha]_D + 88^\circ$  (benzène) sont traités par  $PdCl_2$  comme il est indiqué précédemment. On isole quantitativement une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl éthyl chlorosilane,  $[\alpha]_D + 45^\circ$  (c 117 benzène). RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 1.10-1.40 (5H, Si-Et), 4.00-4.35 (9H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl isopropyl silane (+) et de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl isopropyl chlorosilane (+)*

1.6 ml d'une solution d'isopropyl lithium (0.35 M) dans l'hexane sont ajoutés à 300 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl menthoxy silane  $[\alpha]_D + 27^\circ$  (benzène) dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 3 h. On isole suivant la technique indiquée précédemment 129 mg d'une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl isopropyl silane,  $[\alpha]_D + 119^\circ$  (c 129 benzène). Analyse: trouvé: C, 71.72; H, 6.48; Si, 7.10; Fe, 14.50. Calc.: C, 71.88; H, 6.25; Si, 7.29; Fe, 14.58%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.95-1.60 (7H, Si-i-Pr), 3.95 (5H, Si-Fc), 4.15, 4.30 (4H, Si-Fc), 5.25 (1H, Si-H),  $>7$  (protons aromatiques).

100 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl isopropyl silane,  $[\alpha]_D + 119^\circ$  (benzène) sont traités par  $PdCl_2$  comme il est indiqué précédemment. On isole quantitativement une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl isopropyl chlorosilane,  $[\alpha]_D + 68^\circ$  (c 68 benzène), F.  $71-74^\circ C$ . Analyse: trouvé: C, 65.89; H, 5.59; Fe, 13.42. Calc.: C, 65.94; H, 5.49; Fe, 13.38%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 0.90-1.7 (7H, Si-i-Pr), 3.97 (5H, Si-Fc), 4.23, 4.40 (4H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl t-butyl silane (+) et de l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl t-butyl chlorosilane (+)*

1.20 ml d'une solution de t-BuLi (0.5 M) dans l'hexane sont ajoutés a

300 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane  $[\alpha]_D + 27^\circ$  (benzène) dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 3 h. Après traitement comme il est indiqué précédemment, on isole 153 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl t-butyl silane,  $[\alpha]_D + 96^\circ$  (c 30 benzène). Analyse: trouvé: C, 72.62; H, 6.80; Si, 7.00; Fe, 14.09. Calc.: C, 72.36; H, 6.53; Si, 7.03; Fe, 14.07%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 1.12 (9H, Si-t-Bu), 3.82 (5H, Si-Fc), 4.20-4.35 (4H, Si-Fc), 5.38 (1H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

156 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl t-butyl silane  $[\alpha]_D + 96^\circ$  (benzène) sont traités par  $PdCl_2$  comme il est indiqué précédemment. On isole quantitativement une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl t-butyl chlorosilane,  $[\alpha]_D + 208^\circ$  (c 86 benzène). RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 1.18 (9H, Si-t-Bu), 4.05 (5H, Si-Fc), 4.22, 4.53 (4H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl phényl silane (+) et de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl phényl chlorosilane (-)*

0.75 ml d'une solution phényl lithium 0.56 M sont ajoutés à 210 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane  $[\alpha]_D + 27^\circ$  (benzène) dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 30 min. Après traitement comme il est indiqué précédemment, on isole 154 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl phényl silane,  $[\alpha]_D + 16^\circ$  (c 50 benzène), F.  $122^\circ C$ . Analyse: trouvé: C, 74.69; H, 5.66; Si, 6.55; Fe, 12.51. Calc.: C, 74.64; H, 5.26; Si, 6.69; Fe, 13.39%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 6.07 (1H, Si-H), 3.92-4.20 (5H, 4H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

200 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl phényl silane,  $[\alpha]_D + 16^\circ$  (benzène) sont traités par  $PdCl_2$  comme il est indiqué précédemment. On isole quantitativement une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl phényl chlorosilane,  $[\alpha]_D - 35^\circ$  (c 32 benzène). Analyse: trouvé: C, 69.16; H, 4.75; Si, 6.36; Fe, 12.09. Calc.: C, 68.95; H, 4.64; Si, 6.18; Fe, 12.37%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 3.97 (5H, Si-Fc), 4.24-4.40 (4H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl (p-méthyl phényl)silane (+) et de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl (p-méthyl phényl) chlorosilane (-)*

0.70 ml d'une solution de p-tolyl lithium 1.29 M sont ajoutés à 439 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl menthoxy silane,  $[\alpha]_D + 27^\circ$  (benzène) dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 3 h. Après traitement habituel on isole 240 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl (p-méthyl phényl) silane,  $[\alpha]_D + 4^\circ$  (c 48 benzène). Analyse: trouvé: C, 75.50; H, 5.88; Si, 6.32; Fe, 12.47. Calc.: C, 75.00; H, 5.55; Si, 6.48; Fe, 12.96%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 2.05 (3H, p-Me), 3.95 (5H, Si-Fc), 4.22 (4H, Si-Fc), 6.10 (1H, Si-H),  $>7$  (protons aromatiques).

238 mg d' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl (p-méthyl phényl) silane,  $[\alpha]_D + 4^\circ$  (benzène) sont traités par  $PdCl_2$  comme il est indiqué précédemment. On isole quantitativement une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl (p-méthyl phényl) chlorosilane,  $[\alpha]_D - 47^\circ$  (c 44 benzène). Analyse: trouvé: C, 69.57; H, 5.18; Si, 5.90; Fe, 12.33. Calc.: C, 69.52; H, 4.93; Si, 6.00; Fe, 12.00%. RMN ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) 2.04 (3H, p-Me), 4.02 (5H, Si-Fc), 4.22-4.40 (4H, Si-Fc),  $>7$  (protons aromatiques).

*Préparation de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl (p-méthoxy phényl) silane (-) et de l' $\alpha$ -naphthyl ferrocenyl (p-méthoxy phényl) chlorosilane (-)*

0.8 ml d'une solution de p-MeOPhLi 1.09 M sont ajoutés à 445 mg d' $\alpha$ -

naphtyl ferrocenyl menthoxy silane,  $[\alpha]_D + 27^\circ$  (benzène) dissous dans 5 ml d'éther anhydre. Temps de contact 3 h. Après traitement habituel on isole 320 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl (*p*-méthoxy phényl) silane,  $[\alpha]_D - 52^\circ$  (c 48 benzène). Analyse: trouvé: C, 72.29; H, 5.77; Si, 6.03; Fe, 12.07. Calc.: C, 72.32; H, 5.35; Si, 6.25; Fe, 12.50%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 3.23 (3H, *p*-MeO), 3.94 (5H, Si—Fc), 4.22 (4H, Si—Fc), 6.11 (1H, Si—H),  $>6.65$  (protons aromatiques).

330 mg d' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl (*p*-méthoxy phényl) silane  $[\alpha]_D - 5.2^\circ$  (benzène) sont traités par  $PdCl_2$  comme il est indiqué précédemment, on isole quantitativement une huile identifiée comme étant l' $\alpha$ -naphtyl ferrocenyl (*p*-méthoxy phényl) chlorosilane,  $[\alpha]_D - 48^\circ$  (c 37 benzène). Analyse: trouvé: C, 67.03; H, 5.00; Si, 5.63; Fe, 11.74. Calc.: C, 67.15; H, 4.76; Si, 5.80; Fe, 11.60%. RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 3.17 (3H, *p*-MeO), 4.03 (5H, Si—Fc), 4.25-4.40 (4H, Si—Fc),  $>6.60$  (protons aromatiques).

### Cinétiques

#### Purification des solvants

Le benzène est distillé sur sodium immédiatement avant utilisation. Le HMPT est soumis successivement à un passage sur colonne de tamis moléculaire 13X, une distillation sur sodium et une distillation sur hydrure de calcium (Eb. 55-60°C/0.1 mm Hg). Les solvants sont conservés sous azote à l'abri de la lumière et prélevés à la seringue.

#### Mesures cinétiques

**Généralités:** Les mesures sont effectuées dans une microcellule de 1 ml thermostatée à 25°C (à 0.5° près) à 589 nm. Les mélanges réactionnels sont d'un volume de 1 ml. Le chlorosilane est dissous directement dans le mélange benzène/HMPT de composition déterminée (HMPT: 1%, 2%, 3%, 4%, 5%).

**Détermination des constantes  $k_1$  et  $k_3$ :** Etant donné qu'il n'y a pas de réaction chimique la racémisation est considérée comme étant "pseudo-mono moléculaire" et les calculs sont effectués à l'aide de l'équation intégrée d'ordre 1.

$\log_e c/c_0 = -k_1 t$ , soit puisque  $\alpha$  est proportionnel à  $c$

$\log_e \alpha/\alpha_0 = -k_1 t$

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

$$k_1 = -2.3p \quad k_3 = k_1 / [HMPT]^2$$

**Détermination des paramètres d'activation:** Les constantes de vitesse  $k_3$  ont été déterminées à différentes températures, d'après l'équation de vitesse.

$$V = k_3 [≡Si-Cl][HMPT]^2$$

$$k_3 (\text{mol}^{-2} \text{l}^2 \text{s}^{-1}) = k_1 / [HMPT]^2$$

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  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$ .



## Bibliographie

- 1 R. Corriu, M. Leard et J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2555.
- 2 F. Carré, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 3 R. Corriu et M. Henner-Leard, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 351.
- 4 R.J.P. Corriu and M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 5 T.D. Turbitt and W.E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 182.
- 6 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) C18.
- 7 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 161.
- 8 J.Y. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3237.
- 9 B.G. McKinnie et F.K. Cartledge, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 407.