

## PREVISION DES ENTHALPIES LIBRES DE REDISTRIBUTION SUR DES ELEMENTS DU IV<sup>ème</sup> GROUPE PAR LE BIAIS D'UN SCHEMA DE DECOMPOSITION DES ENERGIES DE LIAISON

JEAN-CLAUDE ELKAIM, SIMONNE C. PACE et JEAN G. RIESS \*

*Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Parc Valrose, 06034 Nice (France)*

(Reçu le 20 juillet 1979)

### Summary

A method is described which permits the empirical prediction of redistribution free energies on, and between, central groups based on Group IV elements. It is based on a bond-energy decomposition scheme analogous to that of Zahn, using additive second-order parameters assigned to each pair of substituents of the central element. The most useful implications of this treatment are: (1) The possibility of writing linear relationships between redistribution free energies. Thus for example the 27 equilibria linking the 15 molecular species which result from the redistribution of 3 distinct substituents on a tetrafunctional centre can be expressed as a function of 3 redistribution free energies only, for which reliable experimental data are available. The  $\Delta G_{dev}$  have been calculated for 90 equilibria concerning the exchange of the most usual substituents. When compared with 42 available experimental data, these predictions were in 90% of the cases within experimental error. (2) The  $\Delta G_{dev}$  corresponding to the exchange of 2 substituents X and Y on a given element are independent of the number of exchangeable sites of the central atom. It therefore suffices to know one single experimental result per couple of substituents and per central element in order to predict the molecular distributions resulting from the exchange of these substituents on any centre that can be derived from this element by the presence of non-exchangeable substituents. A set of 134 experimental data have been examined and have confirmed this prediction. (3) The exchange of 2 substituents between distinct centres is also given by a same quantity, but taken a variable number of times, depending on the relative functionalities of the centres involved. Again, a single experimental value allows the prediction of numerous equilibria. The  $\Delta G_{dev}$  have been calculated for 85 equilibria of this type, and were found to be in good agreement with the experimental values where known. The analysis of the body of calculated  $\Delta G_{dev}$  brought to light several general trends concerning the redistribution equilibria on the variously alkylated Group IV elements.

## Résumé

Une méthode de prévision empirique des énergies libres de redistribution sur, et entre, des centres basés sur les éléments du IV<sup>ème</sup> Groupe est présentée. Elle repose sur un schéma de décomposition des énergies de liaisons analogue à celui de Zahn, utilisant des paramètres additifs du second ordre attribués aux interactions entre chaque paire de substituants de l'atome central. Les implications les plus notoires de ce traitement sont: (1) La possibilité d'exprimer les énergies libres de redistribution des 27 équilibres reliant les 15 espèces moléculaires qui résultent des redistributions de 3 substituants différents sur un élément tétra-fonctionnel en fonction de 3 d'entre elles seulement, pour lesquelles on disposerait de données expérimentales fiables. Les  $\Delta G_{\text{dev}}$  ont ainsi été calculés pour 90 équilibres concernant les substituants les plus courants. Confrontées à 42 valeurs expérimentales connues, ces prévisions sont dans 90% des cas comprises dans le domaine des erreurs expérimentales. (2) Les  $\Delta G_{\text{dev}}$  correspondant à l'échange de deux substituants X et Y sont indépendants de la fonctionnalité de l'atome central. Il suffit donc d'un seul résultat expérimental par couple de substituants et par élément central pour prédire les distributions moléculaires résultant de l'échange de ces substituants sur tous les centres diversement alkylés dérivés de cet élément; 134 données expérimentales ont été examinées à l'appui de cette prévision. (3) L'échange de deux substituants entre des centres distincts est également régi par une même quantité, mais prise un nombre variable de fois selon la fonctionnalité relative des centres considérés. Une seule donnée expérimentale permet à nouveau la prévision d'un grand nombre d'équilibres. Les  $\Delta G_{\text{dev}}$  de 85 équilibres de ce type ont été calculés et concordent avec les valeurs expérimentales là où elles sont connues. L'examen de l'ensemble des  $\Delta G_{\text{dev}}$  calculés a permis de dégager plusieurs tendances générales en ce qui concerne les équilibres de redistribution des substituants les plus usuels entre les éléments diversement alkylés du Groupe IV.

## Introduction

Bien qu'une somme considérable de travaux ait été consacrée à l'étude des réactions de redistribution sur les éléments du IV<sup>ème</sup> groupe [1], on ne disposait guère jusqu'ici de moyens efficaces qui permettent de prévoir la position des équilibres. Les  $\Delta G_{\text{redistr.}}$  sont en général de petits nombres comparés aux énergies d'atomisation des réactifs en présence, mais leur rôle est déterminant puisque la présence ou l'absence d'une espèce chimique en quantité détectable à l'équilibre est une question de quelques kcal mol<sup>-1</sup> seulement. Par ailleurs, ces énergies résultent de la combinaison de nombreux facteurs tels que la variation, au cours de la substitution progressive de l'élément central par un substituant donné, de la polarité des liaisons, des effets inductifs, ou d'hyperconjugaison, des effets stériques, de l'énergie des orbitales, et de la symétrie qui à son tour peut affecter les interactions  $\pi$ , etc. [2]. Ces facteurs sont difficiles à recenser et leurs contributions respectives sont a fortiori difficiles à évaluer.

La présente étude a pour but la prévision empirique des énergies libres de redistribution, et donc des distributions moléculaires à l'équilibre. Elle s'appuie sur l'analyse de résultats obtenus au Laboratoire ou publiés dans la littérature, grâce à l'application d'un schéma de décomposition des énergies de liaison [3], analogue à celui utilisé par Zahn [4] pour les hydrocarbures, et qui comprend, outre des termes énergies de liaison entre atome central et substituants, des paramètres du second ordre attribués à chaque paire de substituants, le postulat fondamental étant que tous ces termes sont additifs et transférables d'une structure moléculaire à l'autre dans la mesure où l'hybridation de l'atome central ne subit pas de trop profondes modifications [5]. Les implications de ce schéma seront dégagées, et l'on montrera comment un grand nombre d'équilibres de redistribution, tant sur un même élément central qu'entre centres différents, peuvent être prédits avec une fiabilité satisfaisante à partir d'un nombre limité de mesures expérimentales.

En ce qui concerne les éléments du IV<sup>ème</sup> groupe, une tentative analogue avait été réalisée par Van Dalen et Van den Berg [6] qui ont pu évaluer avec succès certains  $\Delta G$  de redistribution grâce à la décomposition des enthalpies de formation de divers composés en énergies de liaison auxquelles s'ajoutaient un paramètre d'influence entre substituants différents. Ce traitement était cependant, faute des données nécessaires, limité aux alkylsilanes et chlorosilanes et aux cas de redistributions sur un centre unique.

Une autre approche a été proposée plus récemment par Reutov et al. [7]. Assimilant les composés organométalliques du IV<sup>ème</sup> groupe à des complexes, ces auteurs relient les constantes d'équilibre à la différence de  $pK_a$  des acides correspondants aux anions (les substituants échangés) et à la différence d'affinité des cations organométalliques (les centres sur lesquels se produisent les échanges) pour les différents anions impliqués. Cette méthode substitue donc des affinités protoniques aux affinités des substituants pour les centres réels. Elle ne s'applique pas aux redistributions de substituants sur un centre unique, et se limite à la prédiction du sens des équilibres sans permettre d'évaluer l'amplitude des déviations.

### Décomposition des enthalpies libres de redistribution

Considérons le cas le plus simple d'une redistribution de deux substituants T et Z sur un seul centre Q:



Dans une telle réaction le nombre de liaisons d'un même type reste constant. Fajans fut le premier à attribuer une certaine énergie à un type de liaison donné [8]; cette énergie était indépendante du reste de la structure, et donc transférable d'une molécule à l'autre. Dans cette approximation la réaction 1 devrait être thermiquement neutre et la distribution des substituants à l'équilibre ne devrait obéir qu'aux lois du hasard. Or, l'expérience montre que les distributions moléculaires réelles s'écartent très souvent du modèle stochastique. Ces déviations reflètent donc directement le caractère non-additif ou non-transférable des termes énergies de liaison introduits par Fajans, puis largement utilisés par

Sidgwick et Pauling [9], et le fait qu'elles dépendent dans une certaine mesure des autres liaisons présentes. En d'autres termes, l'enthalpie d'atomisation d'une molécule mixte comme Q<sub>4</sub>TXYZ tétraédrique, n'est pas exactement la somme des termes énergies des liaisons  $E_{Q-T}$ ,  $E_{Q-X}$ , etc., obtenus en prenant le quart des  $\Delta H_a$  des molécules symétriques QT<sub>4</sub>, QX<sub>4</sub>, etc.:

$$\Delta H_a(QTXYZ) = E_{Q-T} + E_{Q-X} + E_{Q-Y} + E_{Q-Z} + \Delta \quad (2)$$

Des incréments additifs du second ordre ont été introduits, d'abord par Zahn [4], puis par de nombreux autres auteurs [3], pour décomposer à son tour l'excédant ou le défaut d'énergie  $\Delta$ . Ces termes ont permis d'élaborer des schémas de décomposition en énergies de liaison qui se sont révélés très efficaces pour la prévision des chaleurs de réaction des composés organiques, pour lesquels seul un nombre très restreint de liaisons différentes, et donc de paramètres, sont à envisager. Ils n'ont été que très peu utilisés pour les composés inorganiques et organométalliques [10], à la fois du fait du plus grand nombre de types de liaison à prendre en compte, et donc de paramètres nécessaires, et du fait de la rareté des données thermochimiques disponibles. Nous avons pu montrer tout l'intérêt de cette approche dans le cas de dérivés du bore en utilisant comme source de données thermochimiques des équilibres de redistribution [5].

Dans le schéma de Zahn, que nous transposons ici aux dérivés des éléments du IV<sup>ème</sup> groupe, les termes du second ordre, que l'on peut considérer comme liés à des interactions entre paires de liaisons ou entre paires d'atomes non liés, deux représentations en fait équivalentes [3], conduisent à l'expression suivante des enthalpies libres d'atomisation \*:

$$\Delta H_a(QTXYZ) = E_{Q-T} + E_{Q-X} + E_{Q-Y} + E_{Q-Z} + a_{TX} + a_{TY} + a_{TZ} + a_{XY} + a_{XZ} + a_{YZ} \quad (3)$$

La détermination expérimentale des déviations des équilibres de redistribution par rapport au modèle stochastique fournit d'assez bonnes approximations des enthalpies de redistribution. Les variations d'enthalpies libres dans le cas réel et dans le cas stochastique sont:

$$\Delta G_{\text{réel}}^0 = -RT \log K_{\text{réel}} = \Delta H^0 - T\Delta S_{\text{réel}}^0 \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{stoch}}^0 = -RT \log K_{\text{stoch}} = -T\Delta S_{\text{stoch}}^0 \quad (5)$$

et la différence entre elles, qui exprime plus commodément la déviation de l'équilibre par rapport au cas stochastique, est:

$$\Delta G_{\text{dev}}^0 = \Delta G_{\text{réel}}^0 - \Delta G_{\text{stoch}}^0 = \Delta H^0 - T(\Delta S_{\text{réel}}^0 - \Delta S_{\text{stoch}}^0) \quad (6)$$

Comme il est habituellement considéré comme fondé [12] que:  $\Delta S_{\text{réel}}^0 \approx \Delta S_{\text{stoch}}^0$  dans la mesure où le nombre de molécules est conservé et que leurs structures ne subissent pas de modifications profondes, et également que les  $\Delta H$

\* Le bien fondé de l'emploi, comme mesure des énergies de liaison, d'enthalpies d'atomisation à 298 K, qui comprennent des contributions supplémentaires telles que l'énergie thermique de transition, rotation et vibration des molécules, ainsi que leur énergie résiduelle au zéro absolu, au lieu d'enthalpies d'atomisation à 0 K, a été largement discuté, en particulier par Cottrell [3,11]. Ses conclusions sont que l'emploi de  $\Delta H_a$  à 218 K au lieu de 0 K n'a que peu de conséquences dans les applications courantes.

mesurés ne diffèrent que peu des  $\Delta H^0$  en dépit du fait que les conditions des mesures ne sont généralement pas les conditions standard [12], il vient:

$$\Delta G_{\text{dev}} \simeq \Delta H_{\text{redistr.}} = f(a_{\text{TX}}, a_{\text{TY}} \dots) \quad (7)$$

### Application aux échanges de 3 substituants sur le silicium

Il est commode comme l'a fait Weyenberg [13] de faire figurer sur un diagramme triangulaire (Fig. 1) les 15 espèces moléculaires qui résultent des 27 équilibres de redistribution de 3 substituants donnés X, Y et Z sur un atome de silicium tétrafonctionnel, c'est-à-dire possédant 4 sites échangeables, ainsi que les variations d'enthalpies libres correspondantes. Sur ces diagrammes chaque transformation  $A \rightarrow B$  représente l'équilibre de redistribution obtenu en ajoutant formellement à cette transformation la transformation parallèle figurant en bas et à gauche du diagramme (triangle de référence en traits forts) mais en sens opposé. Ainsi par exemple la flèche h représente l'équilibre 8.



Les échanges des substituants X avec Y, Y avec Z, et Z avec X sont respectivement numérotés de (1) à (9), de (a) à (i) et de (r) à (z). Dans un but de simplification, l'enthalpie libre  $\Delta G_{\text{dev}}$  correspondant à l'équilibre (a) sera noté  $g_a$ , etc.; la flèche rappelant qu'il s'agit de valeurs algébriques. Il faut noter que les trois équilibres représentés par les côtes d'un même triangle élémentaire ne sont pas indépendants, et que la somme algébrique de leurs  $\Delta G_{\text{dev}}$  doit être nulle. Cette représentation n'est pas seulement une manière commode de présenter les  $\Delta G_{\text{dev}}$ , et de visualiser les effets d'une substitution progressive de l'élément

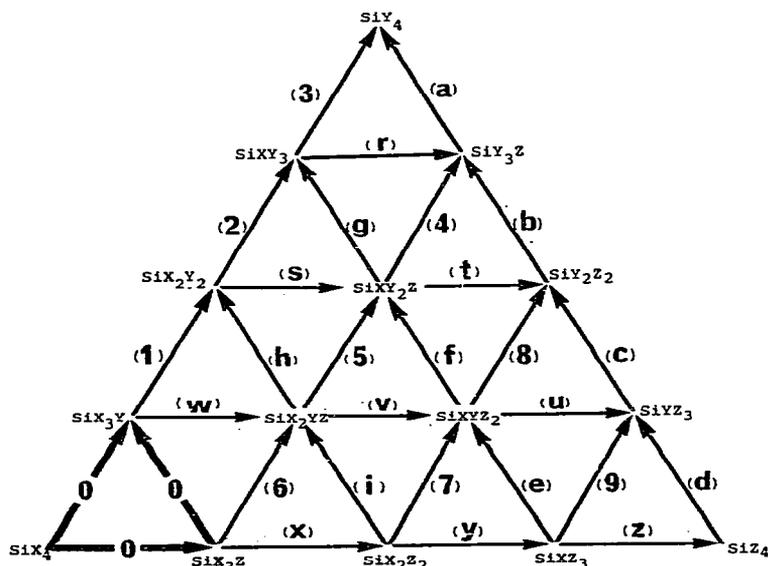


Fig. 1. Équilibres de redistributions de 3 substituants X, Y et Z sur un atome de silicium tétrafonctionnel; relations linéaires entre  $\Delta G_{\text{dev}}$  et notations.

central, mais elle se prête commodément à l'analyse des  $\Delta G_{\text{dev}}$  en termes de relations linéaires entre enthalpies libres.

L'application du schéma de décomposition des énergies de liaison 3 permet d'exprimer les  $\Delta G_{\text{dev}}$  des 27 équilibres de redistribution du diagramme en fonction des 6 paramètres d'interactions  $a_{XX}$ ,  $a_{YY}$ ,  $a_{ZZ}$ ,  $a_{XY}$ ,  $a_{XZ}$  et  $a_{YZ}$ . Ainsi par exemple pour la transformation h qui correspond à l'équilibre 8, on a:

$$\Delta H_a^0(\text{SiX}_2\text{YZ})_g = 2E(\text{Si-X}) + E(\text{Si-Y}) + E(\text{Si-Z}) + a_{XX} + 2a_{XY} + 2a_{XZ} + a_{YZ}$$

$$\Delta H_a^0(\text{SiX}_3\text{Y})_g = 3E(\text{Si-X}) + E(\text{Si-Y}) + 3a_{XX} + 3a_{XY}$$

$$\Delta H_a^0(\text{SiX}_2\text{Y}_2)_g = 2E(\text{Si-X}) + 2E(\text{Si-Y}) + a_{XX} + 4a_{XY} + a_{YY}$$

$$\Delta H_a^0(\text{SiX}_3\text{Z})_g = 3E(\text{Si-X}) + E(\text{Si-Z}) + 3a_{XX} + 3a_{XZ}$$

or

$$\Delta G_{\text{dev}}(h) \simeq [\Delta H_a^0(\text{SiX}_2\text{YZ})_g + \Delta H_a^0(\text{SiX}_3\text{Y})_g] - [\Delta H_a^0(\text{SiX}_2\text{Y}_2)_g + \Delta H_a^0(\text{SiX}_3\text{Z})_g]$$

il s'ensuit que:

$$\Delta G_{\text{dev}}(h) = g_h = (a_{XY} - a_{YY}) + (a_{YZ} - a_{XZ}) \quad (9)$$

Dans la mesure où les paramètres  $a$  sont transférables d'une molécule à une autre, il en résultera que tous les  $\Delta G_{\text{dev}}$  du diagramme pourront être déduits de la connaissance de seulement trois d'entre eux pour lesquels on disposerait de données expérimentales fiables. Admettons que ce soit le cas pour les équilibres (h), (i) et (6). Les  $\Delta G_{\text{dev}}$  relatifs à tout les échanges des substituants Y et Z pourront s'exprimer en fonction de  $g_h$  et  $g_i$  seulement et ceux relatifs aux échanges de X avec Y en fonction de  $g_6$  et  $g_h$ ; ceux relatifs aux échanges de X avec Z se déduiront des précédents en écrivant que la somme des  $\Delta G_{\text{dev}}$  est nulle dans tout triangle élémentaire. L'ensemble de ces relations est donné dans le Tableau 1. Il suffira, pour prédire les 62 équilibres supplémentaires impliquant un 4<sup>ème</sup> substituant T, d'une seule détermination expérimentale d'une constante d'équilibre pour l'échange de T avec X ou Y ou Z.

Pour tester la validité de notre approche, nous avons confronté les  $\Delta G_{\text{dev}}$  calculés grâce aux relations du Tableau 1 avec des données expérimentales disponi-

TABLEAU 1

RELATIONS LINEAIRES ENTRE LES  $\Delta G_{\text{dev}}$  RELATIFS AUX ECHANGES DE 3 SUBSTITUANTS X, Y ET Z SUR UN CENTRE TETRAFONCTIONNEL

Echanges X/Y	Echanges Y/Z	Echanges Z/X
$g_1 = g_6 + g_h$	$g_a = 3g_h$	$g_r = 3g_6$
$g_2 = 2(g_6 + g_h)$	$g_b = 2g_h + g_i$	$g_s = 2g_6$
$g_3 = 3(g_6 + g_h)$	$g_c = g_h + 2g_i$	$g_t = 3g_6 - g_i$
$g_4 = 3g_6 + 2g_h$	$g_d = 3g_i$	$g_u = 3g_6 - 2g_i$
$g_5 = 2g_6 + g_h$	$g_e = 2g_i$	$g_v = 2g_6 - g_i$
$g_6$	$g_f = g_h + g_i$	$g_w = g_6$
$g_7 = 2g_6$	$g_g = 2g_h$	$g_x = g_6 - g_i$
$g_8 = 3g_6 + g_h$	$g_h$	$g_y = 2(g_6 - g_i)$
$g_9 = 3g_6$	$g_i$	$g_z = 3(g_6 - g_i)$

TABLEAU 2

PREVISIONS DES  $\Delta G_{dev}$  (kcal mol<sup>-1</sup>) DE REDISTRIBUTION DE 3 SUBSTITUANTS X, Y, Z SUR LE SILICIUM

Données expérimentales sur lesquelles sont basées les prévisions	Echanges X/Y		Echanges Y/Z	
	$\Delta G_{dev}(exp.)$	$\Delta G_{dev}(calc.)$	$\Delta G_{dev}(exp.)$	$\Delta G_{dev}(calc.)$
<b>X = Me, Y = F, Z = Cl [14]</b>				
	(1) $-0.30 \pm 0.26^a$	$-0.30 \pm 0.26$	(a)	$-7.17 \pm 0.24$
	(2) $1.21 \pm 1.04^a$	$-0.60 \pm 0.52$	(b)	$-6.12 \pm 0.28$
	(3)	$-0.90 \pm 0.78$	(c)	$-5.07 \pm 0.32$
(h) = $-2.39 \pm 0.08$	(4)	$1.49 \pm 0.70$	(d)	$-4.02 \pm 0.36$
(i) = $-1.34 \pm 0.12$	(5) $2.79 \pm 0.82^a$	$1.79 \pm 0.44$	(e) $-2.68 \pm 0.30$	$-2.68 \pm 0.24$
(6) = $+2.09 \pm 0.18$	(7) $4.67 \pm 0.50^a$	$4.18 \pm 0.26$	(f) $-3.22 \pm 0.20$	$-3.73 \pm 0.20$
	(8)	$3.88 \pm 0.62$	(g) $-3.97 \pm 0.12$	$-4.78 \pm 0.16$
	(9)	$6.27 \pm 0.54$		
<b>X = Me, Y = Cl, Z = Br [1b]</b>				
	(1) $3.43 \pm 0.06^a$	$3.43 \pm 0.21$	(a)	$-1.32 \pm 0.39$
	(2) $7.35 \pm 0.20$	$6.86 \pm 0.42$	(b)	$-0.60 \pm 0.42$
(h) = $-0.44 \pm 0.13$	(3)	$10.29 \pm 0.63$	(c)	$-1.00 \pm 0.45$
(i) = $-0.28 \pm 0.16$	(4)	$10.73 \pm 0.50$	(d)	$-0.84 \pm 0.48$
(6) = $3.87 \pm 0.08$	(5) $7.68 \pm 0.21$	$7.30 \pm 0.29$	(e) $-0.42 \pm 0.34$	$-0.56 \pm 0.32$
	(7) $8.03 \pm 0.22$	$7.74 \pm 0.16$	(f) $-0.63 \pm 0.31$	$-0.72 \pm 0.29$
	(8)	$11.17 \pm 0.37$	(g) $-0.77 \pm 0.29$	$-0.88 \pm 0.26$
	(9)	$11.61 \pm 0.37$		
<b>X = Me, Y = F, Z = OMe [15]</b>				
	(1) $-0.45 \pm 0.48^a$	$-0.45 \pm 0.48$	(a)	$3.87 \pm 0.30$
	(2) $0.28 \pm 1.34^a$	$-0.90 \pm 0.96$	(b)	$3.30 \pm 0.32$
	(3)	$-1.35 \pm 1.44$	(c)	$2.73 \pm 0.34$
(h) = $1.29 \pm 0.10$	(4)	$-2.64 \pm 1.34$	(d)	$2.16 \pm 0.36$
(i) = $0.72 \pm 0.12$	(5) $-0.80 \pm 1.04^a$	$-2.19 \pm 0.86$	(e) $1.22 \pm 0.30$	$1.44 \pm 0.24$
(6) = $-1.74 \pm 0.38$	(7) $-2.00 \pm 0.74^a$	$-3.48 \pm 0.76$	(f) $1.92 \pm 0.18$	$2.01 \pm 0.22$
	(8)	$-3.93 \pm 1.24$	(g) $2.38 \pm 0.20$	$2.58 \pm 0.20$
	(9)	$-5.22 \pm 1.14$		
<b>X = Me, Y = Cl, Z = OMe [1b]</b>				
	(1) $3.43 \pm 0.06^a$	$3.43 \pm 0.35$	(a)	$12.60 \pm 0.57$
	(2) $7.35 \pm 0.20$	$6.86 \pm 0.70$	(b)	$10.09 \pm 0.78$
	(3)	$10.29 \pm 1.05$	(c)	$7.58 \pm 0.99$
(h) = $4.20 \pm 0.19$	(4)	$6.09 \pm 0.86$	(d)	$5.07 \pm 1.20$
(i) = $1.69 \pm 0.40$	(5) $4.22 \pm 0.27$	$2.66 \pm 0.51$	(e) $3.34 \pm 0.58$	$3.38 \pm 0.80$
(6) = $-0.77 \pm 0.16$	(7) $0.12 \pm 0.38$	$-1.54 \pm 0.32$	(f) $5.79 \pm 0.42$	$5.89 \pm 0.59$
	(8)	$1.89 \pm 0.67$	(g) $7.33 \pm 0.31$	$8.40 \pm 0.38$
	(9)	$-2.31 \pm 0.48$		
<b>X = Me, Y = Cl, Z = SMe [1b]</b>				
	(1) $3.43 \pm 0.06^a$	$3.43 \pm 0.25$	(a)	$5.82 \pm 0.45$
	(2) $7.35 \pm 0.20$	$6.86 \pm 0.50$	(b)	$5.55 \pm 0.55$
	(3)	$10.29 \pm 0.75$	(c)	$5.28 \pm 0.65$
(h) = $1.94 \pm 0.15$	(4)	$8.35 \pm 0.60$	(d)	$5.01 \pm 0.75$
(i) = $1.67 \pm 0.25$	(5) $4.94 \pm 0.39$	$4.92 \pm 0.35$	(e) $2.97 \pm 0.63$	$3.34 \pm 0.50$
(6) = $1.49 \pm 0.10$	(7) $2.83 \pm 0.44$	$2.98 \pm 0.20$	(f) $3.78 \pm 0.71$	
	(8)	$6.41 \pm 0.45$	(g) $4.35 \pm 0.44$	$3.88 \pm 0.45$
	(9)	$4.47 \pm 0.30$		
<b>X = Me, Y = Cl, Z = NMe<sub>2</sub> [1b]</b>				
	(1) $3.43 \pm 0.06^a$	$3.43 \pm 0.71$	(a)	$12.93 \pm 1.08$
	(2) $7.35 \pm 0.20$	$6.86 \pm 1.42$	(b)	$8.53 \pm 1.22$
	(3)	$10.29 \pm 2.13$	(c)	$4.13 \pm 1.36$
(h) = $4.31 \pm 0.36$	(4)	$5.98 \pm 1.77$	(d)	$0.27 \pm 1.50$
(i) = $-0.09 \pm 0.50$	(5) $3.29 \pm 0.72$	$2.55 \pm 1.06$	(e) $0.66 \pm 0.64$	$-0.18 \pm 1.00$
(6) = $-0.88 \pm 0.35$	(7) $-1.30 \pm 0.64$	$-1.76 \pm 0.70$	(f) $4.51 \pm 1.13$	$4.22 \pm 0.86$
	(8)	$1.67 \pm 1.41$	(g) $8.36 \pm 0.67$	$8.62 \pm 0.72$
	(9)	$-2.64 \pm 1.05$		

<sup>a</sup> Dérivé des mesures expérimentales en écrivant que la somme des  $\Delta G_{dev}$  d'un triangle élémentaire est nulle.

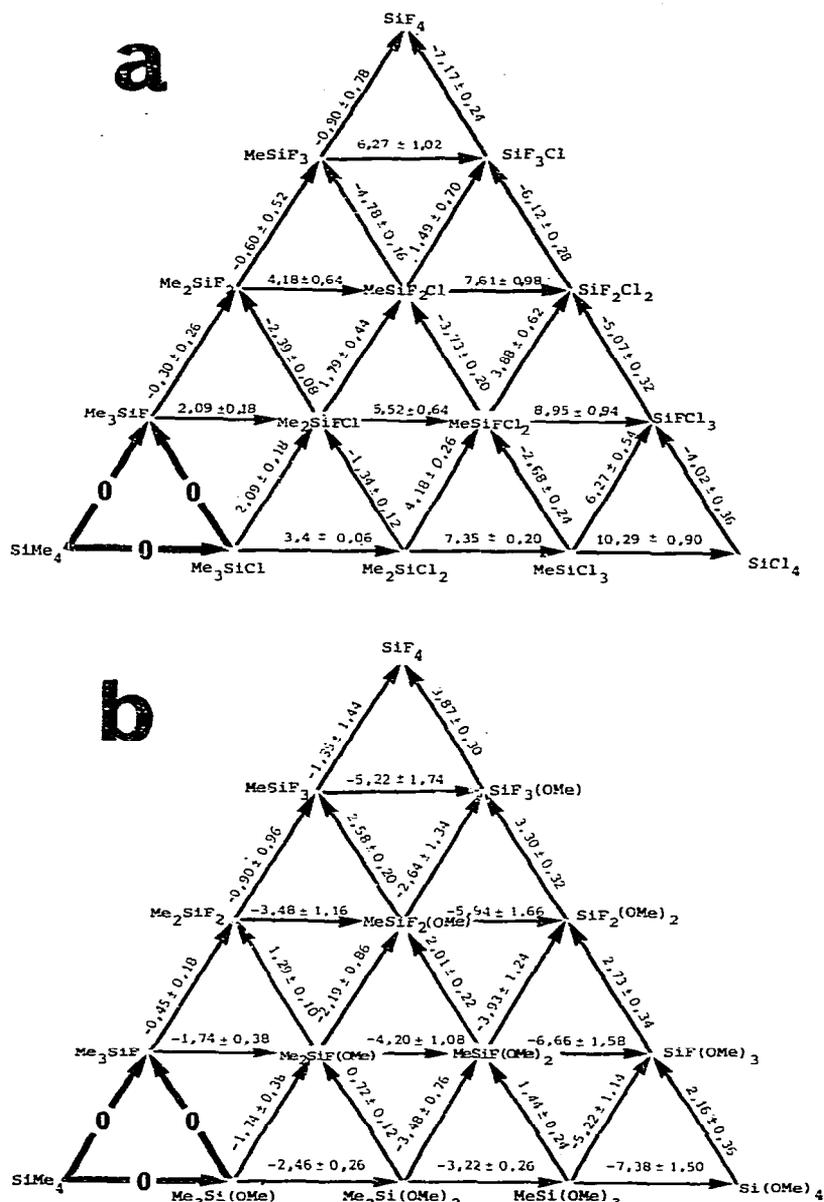


Fig. 2. Prévion des  $\Delta G_{dev}$  (en kcal mol<sup>-1</sup>) relatifs aux systèmes (a) {Me/F/Cl, Si} et (b) {Me/F/OMe, Si}.

bles dans la littérature pour des échanges concernant les substituants F, Cl, Br, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. Sur 90  $\Delta G_{dev}$  calculés (Tableau 2), il en est 42 pour lesquels des données expérimentales figuraient dans la littérature. On constate que dans 90% des cas nos prévisions sont comprises dans le domaine des erreurs expérimentales; il est souvent difficile dans les autres cas de juger de la qualité des résultats expérimentaux, et donc de l'origine de l'écart.

L'accord observé dans le cas général est jugé particulièrement remarquable. Il

signifie que les seuls paramètres additionnels  $a$  suffisent pour corriger l'essentiel de la non-additivité des termes énergies de liaison  $E$ , et qu'il est par conséquent possible de prédire un grand nombre de constantes d'équilibre à partir d'un nombre très restreint de mesures expérimentales de bonne qualité. La Fig. 2 visualise les prévisions relatives aux redistributions des substituants Me, F, Cl et OMe sur le silicium, et l'influence, sur la stabilité des composés, de la substitution progressive d'un de ces substituants par un autre.

### Relations entre enthalpies libres de redistribution en fonction du nombre de sites échangeables sur le centre

La section précédente concernait spécifiquement les équilibres de redistribution sur un silicium tétrafonctionnel, mais il arrive souvent que dans des conditions expérimentales données seuls certains des substituants s'échangent, alors que d'autres, notés R dans ce qui suit, restent liés de manière permanente au silicium. Le nombre de sites échangeables, ou fonctionnalité de l'atome central, est alors diminué. Ceci est le cas en particulier lorsque le silicium porte des groupes alkyles car la liaison C—Si est beaucoup moins labile que les liaisons formées entre le silicium et la plupart des autres éléments. De très nombreuses données expérimentales sont disponibles sur les redistributions impliquant les centres  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}- \\ | \end{array}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si} \leq$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \leq$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ , dans lesquels la fonctionnalité  $\nu$  du centre est respectivement 4, 3, 2 et 1.

L'application du schéma de décomposition 3 à ces réactions conduit à ce résultat remarquable que, lorsque deux substituants donnés X et Y se redistribuent, le  $\Delta G_{\text{dev}}$  correspondant est toujours donné par la même expression 10 [5]

$$I = (a_{\text{XX}} + a_{\text{YY}} - 2a_{\text{XY}})/2 \quad (10)$$

quelle que soit la fonctionnalité de l'élément central. Il n'apparaît en effet dans  $I$  aucun paramètre du type  $a_{\text{RX}}$  ou  $a_{\text{RY}}$  ayant trait à une liaison Q—R non-échangeable.

Ceci conduit à prédire que, dans l'approximation utilisée, les distributions moléculaires ne doivent dépendre que de la nature de l'atome central et des substituants échangés, et que les  $\Delta G_{\text{dev}}$  doivent être indépendants de la fonctionnalité de l'atome central.

TABLEAU 3

EQUILIBRES DE REDISTRIBUTION DES SUBSTITUANTS X ET Y SUR DES CENTRES DE DIVERSES FONCTIONNALITES  $\nu$ , BASES SUR UN ELEMENT Q DU IV<sup>ème</sup> GROUPE

$\nu^a$	Equilibres de redistribution	$\Delta G_{\text{dev}}(\text{calc.})$
2	$1/2 \text{ Me}_2\text{QX}_2 + 1/2 \text{ Me}_2\text{QY}_2 \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{QXY}$ (11a)	$I^b$
3	$1/2 \text{ MeQX}_3 + 1/2 \text{ MeQXY}_2 \rightleftharpoons \text{MeQX}_2\text{Y}$ (11b)	$I$
	$1/2 \text{ MeQX}_2\text{Y} + 1/2 \text{ MeQY}_3 \rightleftharpoons \text{MeQXY}_2$ (11c)	$I$
	$1/2 \text{ QX}_4 + 1/2 \text{ QX}_2\text{Y}_2 \rightleftharpoons \text{QX}_3\text{Y}$ (11d)	$I$
4	$1/2 \text{ QX}_3\text{Y} + 1/2 \text{ QXY}_3 \rightleftharpoons \text{QX}_2\text{Y}_2$ (11e)	$I$
	$1/2 \text{ QX}_2\text{Y}_2 + 1/2 \text{ QY}_4 \rightleftharpoons \text{QXY}_3$ (11f)	$I$

<sup>a</sup> nombre de sites échangeables sur le centre. <sup>b</sup>  $I = (a_{\text{XX}} + a_{\text{YY}} - 2a_{\text{XY}})/2$

TABLEAU 4

EQUILIBRES DE REDISTRIBUTION DE 2 SUBSTITUANTS X ET Y SUR UN CENTRE BASE SUR UN ELEMENT DU IV<sup>ème</sup> GROUPE ( $\Delta G_{dev}$  EN kcal mol<sup>-1</sup>)

Q	X/Y	Eq.	$\Delta G_{dev}(exp)$	Réf.	Q	X/Y	Eq.	$\Delta G_{dev}(exp)$	Réf.		
Si	F/Cl	11a	0.50 ± 0.04	24	Si	OMe/OEt	11a	0.04 ± 0.02	1		
		11b	0.49 ± 0.03	14			11b	-0.11 ± 0.05	1		
		11c	0.34 ± 0.04	14			11c	-0.02 ± 0.01	1		
		11d	0.36 ± 0.05	14			11d	0.04 ± 0.02	1		
Si	Cl/Br	11a	0.23 ± 0.02	14	Si	OMe/NCO	11e	-0.02 ± 0.01	1		
		11b	0.08 ± 0.02	1			11f	0.01 ± 0.01	1		
		11c	0.07 ± 0.02	1			Si	OMe/N(Me) <sub>2</sub>	11a	0.05 ± 0.01	1
		11c	0.11 ± 0.01	1					11b	-0.05 ± 0.01	1
Si	Cl/NCO	11a	0.05 ± 0.01	1	11c	0.07 ± 0.05			1		
		11a	0.10 ± 0.03	1	11c	-0.04 ± 0.03			1		
		11a	0.15 ± 0.05	1	Si <sup>a</sup>	H/F	11a	+1.92	1		
		11a	-0.05 ± 0.01	1			11a	-0.35	1		
11a	-0.05 ± 0.02	1	11b	-0.78			1				
11a	-0.05 ± 0.02	1	11a	-0.30			1				
Si	F/OMe	11a	0.20 ± 0.07	1	11b	-0.07	1				
		11a	-0.05 ± 0.02	1	11b	-0.07	1				
		11a	0.48 ± 0.03	1	Si	H/OMe	11a	+1.75	1		
		11b	-0.57 ± 0.10	15			11d	-0.4	1		
11b	-0.69 ± 0.03	15	11e	-0.3			1				
11c	-0.47 ± 0.01	15	11f	0.0			1				
Si	Cl/OMe	11a	-1.27 ± 0.04	1	Ge	Cl/Br	11a	0.08 ± 0.02	1		
		11b	-0.88 ± 0.02	1			11b	0.07 ± 0.02	1		
		11c	-1.25 ± 0.04	1			11c	0.07 ± 0.02	1		
		11d	-0.56 ± 0.09	1			Ge	Cl/I	11a	0.30 ± 0.02	1
		11e	-0.93 ± 0.06	1					11b	0.24 ± 0.02	1
		11f	-1.48 ± 0.13	1					11c	0.26 ± 0.03	1
Si	Cl/OPh	11a	-0.18 ± 0.03	1	Ge	Br/I			11a	0.10 ± 0.02	1
		11b	-0.29 ± 0.08	1					11b	0.09 ± 0.02	1
		11c	-0.18 ± 0.08	1					11c	0.07 ± 0.03	1
Si	Cl/SMe	11a	-0.13 ± 0.03	1	Ge	Cl/OMe	11a	-0.93 ± 0.03	1		
		11b	-0.41 ± 0.09	1			11b	-1.00 ± 0.05	16		
		11c	-0.29 ± 0.17	1			11c	-1.85 ± 0.03	16		
Si	Cl/N(Me) <sub>2</sub>	11a	-2.21 ± 0.22	1			11d	-0.63 ± 0.15	1		
		11b	-1.94 ± 0.24	1			11e	-0.89 ± 0.07	1		
		11c	-1.94 ± 0.26	1			11f	-1.18 ± 0.04	1		
		11d	-1.91 ± 0.08	1	Ge	Cl/SMe	11a	-0.45 ± 0.02	1		
		11e	-1.96 ± 0.39	1			11b	-0.83 ± 0.05	16		
		11f	-3.28 ± 2.12	1			11c	-0.76 ± 0.04	16		
Si	Cl/CH <sub>3</sub>	11d	-2.08 ± 0.15	1			Ge	Cl/N(Me) <sub>2</sub>	11d	-2.45	1
		11e	-1.80 ± 0.13	1					11e	-2.50	1
		11f	-1.72 ± 0.0	1					11f	-1.76	1
Si	Br/OMe	11a	-1.41 ± 0.04	1	Ge	Cl/Me	11d	-1.68	1		
		11b	-0.97 ± 0.03	1			11e	-2.57	1		
		11c	-0.57 ± 0.06	1			11f	-3.40	1		
Si	Br/OPh	11a	-0.26 ± 0.03	1			Ge	Br/OMe	11a	-0.95 ± 0.02	1
		11b	-0.08 ± 0.02	1					11b	-0.65 ± 0.10	16
		11c	0.06 ± 0.02	1					11c	-0.87 ± 0.10	16
Si	Br/SMe	11a	-0.64 ± 0.07	1	Ge	Br/SMe	11a	-0.69 ± 0.09	1		
		11b	-0.82 ± 0.02	1			11b	-0.92 ± 0.09	16		
		11c	-0.52 ± 0.01	1			11c	-0.93 ± 0.08	16		
Si	Br/N(Me) <sub>2</sub>	11a	-2.58 ± 0.34	1							
		11b	-2.99 ± 0.32	1							
		11c	-2.15 ± 0.19	1							

(Tableau à suivre)

TABLEAU 4 (suite)

Q	X/Y	Eq.	$\Delta G_{\text{dev}}(\text{exp})$	Réf.	Q	X/Y	Eq.	$\Delta G_{\text{dev}}(\text{exp})$	Réf.		
Ge	I/OMe	11a	$-0.48 \pm 0.11$	1	C	Cl/H	11d	$-0.13 \pm 0.01^c$	17		
		11b	$-0.24 \pm 0.08$	16			11e	$-0.17 \pm 0.02^c$	17		
		11c	$-0.35 \pm 0.03$	16			11f	$-0.06 \pm 0.01^c$	17		
Ge	I/SMe	11a	$-0.94 \pm 0.06$	1	C	Br/Me	11f	$1.33 \pm 0.13$	19		
		11b	$-0.91 \pm 0.06$	16			Sn	F/Cl/Br	11a	<0	20
		11c	$-0.80 \pm 0.05$	16					11a	0.48	20
Ge	OMe/N(NMe) <sub>2</sub>	11d	0.02	1	Sn	F/H	11a	0	1		
		11e	-0.44	1	Sn	Cl/Br/H	11d	-1.8	21		
		11g	-0.87	1	Pb	Cl/Ph	11a	-1.25	1		
C	F/Cl	11d	$2.5 \pm 0.25^c$	17			Ti	Cl/Br	11d	0.0	22
		11e	$2.1 \pm 0.21^c$	17			11e	0.0	22		
		11f	$1.7 \pm 0.17^c$	17	11f	0.0	22				
C	Cl/Br	11a	0.0	18	Sn	Cl/Me	11d	$-2.3 \pm 0.23$	1		
		11b	0.0	18			11e	$-2.2 \pm 0.22$	1		
		11c	0.0	18			11f	$-2.3 \pm 0.23$	1		
		11d	0.0	18			Sn	Br/Me	11d	$-3.6 \pm 1.0$	21
		11e	0.0	18							
		11f	0.0	18							

<sup>a</sup> Centre MePhSi . <sup>b</sup> Centre PhSi . <sup>c</sup>  $\Delta G_{\text{dev}}$  déduits des enthalpies de formation des produits.

Il suffit par conséquent de disposer d'un seul résultat expérimental pour un couple de substituants donnés et pour un atome central donné, pour pouvoir prédire les distributions moléculaires résultant de l'échange de ces substituants sur n'importe quel centre dérivé de cet élément, quelle que soit sa fonctionnalité et la nature des substituants non-échangeables R qu'il porte. Le Tableau 3 en donne quelques exemples non-limitatifs.

Le Tableau 4 rassemble l'essentiel des résultats expérimentaux relevés dans la littérature en ce qui concerne les redistributions des substituants les plus communs (F, Cl, Br, I, NCS, NCO, CN, OMe, OEt, OPh, SMe, NMe<sub>2</sub>, H, Me, n-Bu, Ph) sur le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, le carbone et le titane. L'examen de ces données (134 équilibres répertoriés) confirme ces prévisions: les  $\Delta G_{\text{dev}}$  ne dépendent que très peu de la fonctionnalité du centre, et sont le plus souvent égaux, dans la limite des erreurs expérimentales, pour un élément central donné, quelle que soit la nature des substituants non-échangés. Ceci apporte une nouvelle confirmation de la validité du schéma de décomposition des énergies de liaison proposé.

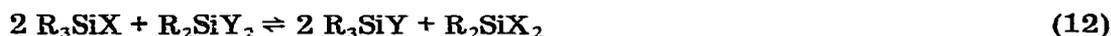
De plus, l'examen du Tableau 4 montre qu'il n'y a pas de différences notables entre les  $\Delta G_{\text{dev}}$  correspondant à l'échange de deux substituants donnés lorsque l'on passe du silicium au germanium. Il est probable que le signe et l'ordre de grandeur des déviations par rapport au modèle stochastique restent comparables pour l'échange d'un même couple de substituants sur l'ensemble des éléments du IV<sup>ème</sup> groupe. Il semble donc possible en première approximation d'extrapoler les résultats acquis quant aux redistributions d'un couple de substituants sur le

silicium à n'importe quel centre basé sur un autre élément du IVème groupe, quelle que soit sa fonctionnalité. Ceci doit permettre en particulier de situer la position la plus probable des équilibres lorsque les données thermochimiques sont rares, comme c'est le cas du carbone et de l'étain.

### Prévision des constantes d'équilibre relatives à l'échange de deux substituants entre des centres distincts

De nombreux travaux ont porté sur l'échange de deux substituants entre des groupes centraux soit basés sur des éléments différents, silicium et germanium par exemple, soit de fonctionnalité différentes, atomes de silicium diversement méthylés par exemple. Leur but est d'établir l'affinité relative de ces substituants pour ces divers centres et de contribuer à dégager les facteurs qui contrôlent les distributions moléculaires à l'équilibre [1].

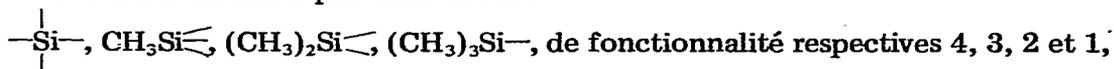
Soit par exemple l'équilibre 12 où les substituants X et Y sont échangés



entre les centres mono- et difonctionnels,  $R_3Si$  et  $R_2Si$ , R étant un substituant non-échangé dans les conditions de l'expérience. Un tel équilibre est généralement décrit par une constante "intersystème [15]. Si l'on exprime le  $\Delta G_{dev}$  correspondant en termes de chaleurs d'atomisation des réactifs, et si l'on décompose ces chaleurs d'atomisation selon 3, on obtient éq. 13 en appliquant le même traitement aux  $\Delta G_{dev}$  relatifs à tous échanges possibles de X et Y entre

$$\Delta G_{dev} = 2(a_{RX} - a_{RY}) + (a_{YY} - a_{XX}) = J \quad (13)$$

deux centres distincts pris dans la série



on constate (Tableau 5) qu'ils peuvent tous être exprimés en fonction de la même quantité J: La nature du substituant non-échangé R agit sur la position de l'équilibre, puisque J contient les paramètres d'interactions  $a_{RX}$  et  $a_{RY}$ .

Le fait que tous les échanges d'un couple de substituants entre toute paire de centres pris dans la série précédente est fonction du seul terme J, signifie qu'une seule donnée expérimentale doit permettre la prévision des  $\Delta G$  de l'ensemble des équilibres du Tableau 5.

TABLEAU 5

EQUILIBRES DE REDISTRIBUTION DES SUBSTITUANTS X ET Y ENTRE LES CENTRES DISTINCTS  $R_{4-\nu}Q$  et  $R_{4-\mu}Q$  DE FONCTIONNALITES  $\nu$  ET  $\mu$  ( $\nu, \mu = 1, 2, 3, 4$  ET  $\nu \neq \mu$ )

$\nu/\mu$	Equilibres de redistribution	$\Delta G_{dev}(\text{calc.})$
1/2	$2 R_3QX + R_2QY_2 \rightleftharpoons 2 R_3QY + R_2QX_2$	$J^a$
1/3	$3 R_3QX + RQY_3 \rightleftharpoons 3 R_3QY + RQX_3$	$3J$
1/4	$4 R_3QX + QY_4 \rightleftharpoons 4 R_3QY + QX_4$	$6J$
2/3	$3 R_2QX_2 + 2 RQY_3 \rightleftharpoons 3 R_2QY_2 + 2 RQX_3$	$3J$
2/4	$2 R_2QX_2 + QY_4 \rightleftharpoons 2 R_2QY_2 + QX_4$	$4J$
3/4	$4 RQX_3 + 3 QY_4 \rightleftharpoons 4 RQY_3 + 3 QX_4$	$6J$

<sup>a</sup>  $J = 2(a_{RX} - a_{RY}) + (a_{YY} - a_{XX})$

TABLEAU 6

PREVISIONS DES  $\Delta G_{dev}$  (kcal mol<sup>-1</sup>) RELATIFS AUX EQUILIBRES DE REDISTRIBUTION DES SUBSTITUANTS X ET Z ENTRE 2 CENTRES DISTINCTS DE FONCTIONNALITES  $\nu$  ET  $\mu$

Q	X/Y	$\nu/\mu$	$\Delta G_{dev}(calc.)$	$\Delta G_{dev}(exp.)$	Réf.
Si	F/Cl	1/2		-3.8 ± 0.1	14
		1/3	-11.4 ± 0.3	-9.2 ± 0.3	14
		1/4	-22.8 ± 0.6		
		2/3	11.4 ± 0.3	-9.4 ± 0.4	14
		2/4	-15.2 ± 0.4		
		3/4	-22.8 ± 0.6		
Si	Cl/Br	1/2		-0.72 ± 0.10	1
		1/3	-2.16 ± 0.18	-1.82 ± 0.10	1
		1/4	-4.32 ± 0.36		
		2/3	-2.16 ± 0.18	-1.34 ± 0.08	1
		2/4	-2.88 ± 0.24		
		3/4	-4.32 ± 0.36		
Si	F/Br	1/2		4.4 ± 0.4	15
		1/3	-13.2 ± 1.2	-11.0 ± 0.9	15
		1/4	-26.4 ± 2.4		
		2/3	-13.2 ± 1.2	-9.2 ± 0.8	15
		2/4	-17.6 ± 1.6		
		3/4	-26.4 ± 2.4		
Si	F/OMe	1/2		2.4 ± 0.1	15
		1/3	7.2 ± 0.3	8.0 ± 0.3	15
		1/4	14.4 ± 0.6		
		2/3	7.2 ± 0.3	6.5 ± 0.6	
		2/4	9.6 ± 0.4		
		3/4	14.4 ± 0.6		
Si	F/SMe	1/2		-0.5 ± 0.1	15
		1/3	-1.5 ± 0.3	-1.9 ± 0.2	15
		1/4	-3.0 ± 0.6		
		2/3	-1.5 ± 0.3	-2.0 ± 0.3	15
		2/4	-2.0 ± 0.4		
		3/4	-3.0 ± 0.6		
Si	F/N(Me) <sub>2</sub>	1/2		2.6 ± 0.4	15
		1/3	7.8 ± 1.2		
		1/4	15.6 ± 2.4		
		2/3	7.8 ± 1.2		
		2/4	10.4 ± 1.6		
		3/4	15.6 ± 2.4		
Si	Cl/OMe	1/2		5.9 ± 0.5	1
		1/3	17.7 ± 1.5	16.5 ± 1.0	1
		1/4	35.4 ± 3.0		
		2/3	17.7 ± 1.5	14.4 ± 0.8	1
		2/4	23.6 ± 2.0		
		3/4	35.4 ± 3.0		
Si	Cl/SMe	1/2		3.6 ± 0.3	1
		1/3	10.8 ± 0.9	11.8 ± 0.8	1
		1/4	21.6 ± 1.8		
		2/3	10.8 ± 0.9	9.8 ± 0.7	1
		2/4	14.4 ± 1.2		
		3/4	21.6 ± 1.8		
Si	Cl/N(Me) <sub>2</sub>	1/2		4.3 ± 0.5	14
		1/3	12.9 ± 1.5	13.8 ± 0.7	14
		1/4	25.8 ± 3.0		
		2/3	12.9 ± 1.5	10.6 ± 0.5	14
		2/4	17.2 ± 2.0		
		3/4	25.8 ± 3.0		

TABLEAU 6 (suite)

Q	X/Y	$\nu/\mu$	$\Delta G_{\text{dev}}(\text{calc.})$	$\Delta G_{\text{dev}}(\text{exp})$	réf.
Si	Cl/H	1/2		$3.9 \pm 0.2$	1
		1/3	$11.7 \pm 0.6$	$13.7 \pm 0.6$	1
		1/4	$23.4 \pm 1.2$		
		2/3	$11.7 \pm 0.6$	$12.0 \pm 0.6$	1
		2/4	$15.6 \pm 0.8$		
		3/4	$23.4 \pm 1.2$		
Si	Br/N(Me) <sub>2</sub>	1/2		$4.7 \pm 0.3$	15
		1/3	$14.1 \pm 0.9$	$15.5 \pm 1.1$	15
		1/4	$28.2 \pm 1.8$		
		2/3	$14.1 \pm 0.9$	$16.6 \pm 1.0$	15
		2/4	$18.8 \pm 1.2$		
		3/4	$28.2 \pm 1.8$		
Ge	Cl/Br	2/3		$1.4 \pm 0.2$	23
		1/2	$-0.5 \pm 0.2$		
		1/3	$-1.4 \pm 0.2$		
		1/4	$-2.8 \pm 0.4$		
		2/4	$-2.0 \pm 0.3$		
		3/4	$-2.8 \pm 0.4$		
Ge	Cl/I	2/3		$-5.9 \pm 0.7$	23
		1/2	$-1.9 \pm 0.7$		
		1/3	$-5.9 \pm 0.7$		
		1/4	$-11.8 \pm 1.4$		
		2/4	$-7.6 \pm 1.0$		
		3/4	$-11.8 \pm 1.4$		
Ge	Cl/OPh	2/3		$-10.5 \pm 1.8$	23
		1/2	$-3.4 \pm 1.8$		
		1/3	$-10.5 \pm 1.8$		
		1/4	$-21.0 \pm 3.6$		
		2/4	$-14.0 \pm 2.3$		
		3/4	$-21.0 \pm 3.6$		
Ge	Br/I	2/3		$-4.5 \pm 0.7$	23
		1/2	$-1.5 \pm 0.7$		
		1/3	$-4.5 \pm 0.7$		
		1/4	$-9.0 \pm 1.4$		
		2/4	$-6.0 \pm 1.0$		
		3/4	$-9.0 \pm 1.4$		
Ge	Br/OPh	2/3		$-9.6 \pm 1.1$	23
		1/2	$-3.2 \pm 1.1$		
		1/3	$-9.6 \pm 1.1$		
		1/4	$-19.2 \pm 2.2$		
		2/4	$-12.8 \pm 1.6$		
		3/4	$-19.2 \pm 2.2$		
Ge	I/OPh	2/3		$-3.9 \pm 0.6$	23
		1/2	$-1.3 \pm 0.5$		
		1/3	$-3.9 \pm 0.6$		
		1/4	$-7.8 \pm 1.2$		
		2/4	$-5.2 \pm 0.9$		
		3/4	$-7.8 \pm 1.2$		

Le Tableau 6 rassemble les valeurs des  $\Delta G_{\text{dev}}$  ainsi calculées pour 85 équilibres de redistribution ( $R = \text{CH}_3$ ), et les confronte aux données expérimentales disponibles. La concordance entre valeurs calculées et expérimentales est excellente, puisque 90% de ces dernières sont égales, à  $\pm 20\%$  près, aux valeurs

calculées, ce qui permet d'accréditer les autres valeurs calculées d'une fiabilité raisonnable.

L'examen de l'ensemble des données rassemblées dans le Tableau 6 permet de dégager plusieurs tendances générales en ce qui concerne les équilibres de redistribution des substituants les plus communs entre éléments diversement alkylés du Groupe IV :

(1) quand les ligands labiles sont des halogènes, le plus électronégatif tend à s'accumuler sur l'atome de silicium ou de germanium le moins méthylé; (2) quand les halogènes sont en compétition avec les substituants H, OMe, SMe ou NMe<sub>2</sub>, ils présentent au contraire une nette préférence pour l'atome central le plus alkylé; et (3) quand le groupe phénoxy est en compétition avec un halogène, il se comporte comme un halogène d'électronégativité moindre plutôt que comme un substituant alcoxy, et tend à s'accumuler sur l'atome central le plus alcoxylé.

Ces observations peuvent probablement être extrapolées aux autres éléments du groupe pour lesquels les données sont plus rares. De même en l'absence de contraintes stériques particulières, les groupes Me, OMe, SMe et NMe<sub>2</sub> peuvent être considérés comme représentatifs des groupes alkyles, alcoxy, thioalkyle et dialkylamino en général, dans la mesure où les équilibres de redistribution sont en première approximation déterminés par la nature des éléments situés au premier ordre d'environnement de l'atome central [1,2a].

## References

- 1 (a) K. Moedritzer, *Advan. Organometal. Chem.*, 6 (1968) 171; (b) W.P. Neumann, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 56.
- 2 (a) J.R. Van Wazer, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 5; (b) J.G. Riess, *ibid.*, 159 (1969) 174; (c) I. Eliezer et Y. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1661; (d) J.C.D. Groenweghe et J.H. Payne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1811; H.A. Skinner, *J. Chem. Soc.* (1962) 4396; (e) R.G. Baney et R.H. Shindorf, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 660; (f) D.R. Weyenberg, E. Bey, H.F. Stewart et W.H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 583; (g) J.H. Letcher et T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 4538.
- 3 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 4 C.T. Zahn, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 671.
- 5 J.-C. Elkaïm, S.C. Pace et J.G. Riess, *J. Chem. Phys.*, sous presse.
- 6 M.J. van Dalen et P.J. van den Berg, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 381.
- 7 K.P. Butin, U.N. Shishkin, I.P. Beletskaya et O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 139.
- 8 K. Fajans, *Ber.*, 53B (1920) 643.
- 9 (a) N.V. Sidgwick, *The Covalent Link in Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1933; (b) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1939.
- 10 (a) H.A. Skinner, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 49; (b) D.T. Coleman et H.A. Skinner, *Trans Farad. Soc.*, 62 (1966) 1721.
- 11 T.L. Cottrell, *J. Chem. Soc.*, (1948) 1448.
- 12 (a) K. Moedritzer, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 179; (b) J.R. Van Wazer et K. Moedritzer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 737; (c) J.C. Lockhart, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 131; (d) A.G. Lee, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 139 (voir aussi réf. 2a).
- 13 D.R. Weyenberg, L.G. Mahone et W.H. Atwell, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 38.
- 14 J.G. Riess et S.C. Pace, *Inorg. Chim. Acta*, 9 (1974) 61.
- 15 S.C. Pace, J.-C. Elkaïm et J.G. Riess, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 141.
- 16 K. Moedritzer, résultats non-publiés.
- 17 H.A. Skinner, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73 (1954) 991.
- 18 G.S. Forbes et H.H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 931.
- 19 W.J. Conidine, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 99.
- 20 A.G. Davies et P.G. Harrison, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 298.
- 21 J.B. Pedley, H.A. Skinner et C.L. Cherwick, *Trans., Faraday Soc.*, 53 (1957) 1612.
- 22 R.J. Clark et C.J. Willis, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 118.
- 23 K. Moedritzer et J.R. Van Wazer, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 145.
- 24 H. Muller et J.R. Van Wazer, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 395.