

Hydrotrioxydes organométalliques générateurs d'oxygène singulet

M. Koenig ^a, J. Barrau ^b et N. Ben Hamida ^b

Université Paul Sabatier, (a) U.A 454; (b) U.A 477; 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 26 mars 1988)

Abstract

Germanium and silicon hydrotrioxides R_3MOOOH produced by low temperature ozonation of the corresponding germanes and silanes, have been characterized by NMR spectroscopy and by the generation of nascent oxygen. The effect of solvents on the stability of the hydrotrioxides has also been studied. The kinetics of the decomposition in CD_3COCD_3 have been monitored by NMR. The stabilities are similar ($\Delta G^\ddagger \sim 17$ kcal/mol at $-50^\circ C$), but the mechanisms of their respective decompositions are probably different (ΔH^\ddagger 13.3 kcal mol⁻¹ and ΔS^\ddagger -17 cal mol⁻¹ deg⁻¹ for $Et_3GeOOOH$ and ΔH^\ddagger 17.2 kcal/mol ΔS^\ddagger $+1.6$ cal mol⁻¹ deg⁻¹ for $Et_3SiOOOH$).

Résumé

Les hydrotrioxydes R_3MOOOH de germanium et de silicium obtenus à partir de l'ozonolyse à basse température de germanes et silanes correspondants ont été caractérisés par RMN et par leurs propriétés génératrices d'oxygène singulet. Leur stabilité dans différents solvants a été étudiée. Les cinétiques de décomposition dans CD_3COCD_3 ont été suivies par RMN. Les stabilités des hydrotrioxydes sont proches ($\Delta G^\ddagger \sim 17$ kcal mole⁻¹ à $-50^\circ C$) mais les mécanismes de décomposition sont probablement différents (ΔH^\ddagger 13.3 kcal mole⁻¹ et ΔS^\ddagger -17 cal mole⁻¹ degré⁻¹ pour $Et_3GeOOOH$ et ΔH^\ddagger 17.2 kcal mole et ΔS^\ddagger $+1.6$ cal mole⁻¹ degré⁻¹ pour $Et_3SiOOOH$).

L'activation des liaisons CH par l'ozone représente un chapitre important des applications des réactions d'ozonolyse et les alkylhydrotrioxydes, peu répandus dans la chimie organique, ont été proposés comme des intermédiaires instables lors de l'ozonolyse de la liaison C–H [1].

L'existence des hydrotrioxydes a été démontrée à partir de leurs propriétés génératrices d'oxygène singulet [2] mais aussi par RMN ^1H [3].

Dans le cas de la liaison Si-H, bien que les tentatives de caractérisation de l'intermédiaire hydrotrioxyde par RMN aient échoué, [4] l'étude du mécanisme de l'ozonolyse des silanes [4-6] et la génération d'oxygène singulet [7] sont des arguments en faveur de l'existence de l'intermédiaires R_3SiOOOH .

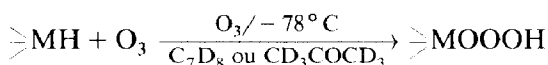
Nous avons repris l'ozonolyse de silane à partir de Et_3SiH et nous avons étendu la réaction à Et_3GeH et R_3SnH et mis en évidence par RMN et par leurs propriétés oxydantes, l'existence de l'hydrotrioxyde correspondant aux silanes et germanes.

Nous avons suivi par RMN les cinétiques de décomposition de ces intermédiaires ainsi que la génération d'oxygène singulet qui l'accompagne.

Résultats et discussion

Les réactions d'ozonation ont été conduites à basse température en solution dans le toluène- d_8 ou l'acétone- d_6 . Dans chaque cas la stoechiométrie $[\text{MH}]/[\text{O}_3] \sim 1$.

La réaction s'écrit:



(M = Ge, Si, Sn)

Les produits d'ozonation obtenus sont des hydrotrioxydes (pour M = Ge et Si) qui ont pu être caractérisés à partir de la RMN et de leur réactivité à basse température.

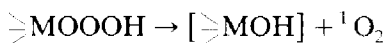
En RMN de ^1H à basse température le groupement hydrotrioxyde est caractérisé par un déplacement chimique à champ faible [3].

Solvant	$\delta(^1\text{H}\text{>MOOOH}), -78^\circ \text{C}$	
	>GeOOOH	>SiOOOH
C_7D_8	14.03	14.1
CD_3COCD_3	13.70	13.73

Bien que Bu_3SnH et Me_3SnH réagissent sur l'ozone avec une stoechiométrie 1/1 il n'a pas été possible de caractériser les hydrotrioxydes attendus.

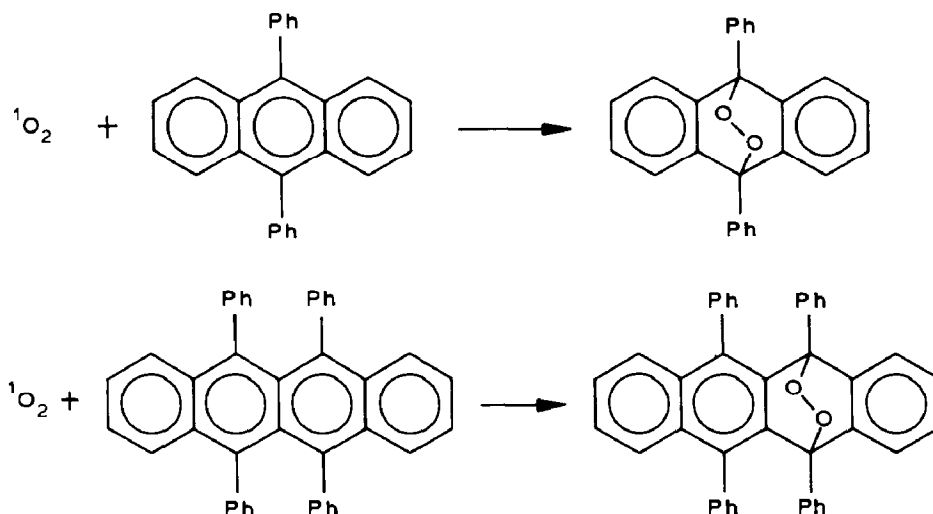
Les rendements en hydrotrioxydes sont faibles lorsque l'ozonolyse est conduite dans C_7D_8 (< 10%) ils sont plus élevés lorsque la réaction est faite dans l'acétone- d_6 (62%).

Lorsque la température s'élève au dessus de -78°C la décomposition de l'hydrotrioxyde s'accompagne d'un dégagement gazeux. A partir des réactions classiques de piégeage nous avons pu le caractériser comme étant celui d'oxygène activé sous sa forme singulet ($^1\Delta_g$).



En effet à -78°C les hydrotrioxydes de Ge et Si ne réagissent pas sur le rubrène ou le 9,10-diphényl anthracène, par contre lorsqu'on élève la température, l'existence du dégagement gazeux s'accompagne de la formation des endoperoxydes correspondants, ceux-ci ont pu être isolés et caractérisés.

Cette réaction observable pour M = Ge, Si n'est pas observable pour le produit d'ozonation de Bu_3SnH et Me_3SnH .



Les rendements en endoperoxydes de 9,10-diphényl anthracène sont relativement faibles. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu du rendement en hydrotrioxyde et surtout du fort pouvoir désactivant de ce capteur spécifique d' $^1\text{O}_2$ [8,9].

Afin de chercher à comprendre le mécanisme de génération d'oxygène singulet mais aussi afin de tenter une étude comparative, nous avons étudié par RMN ^1H les cinétiques de décomposition des hydrotrioxydes Et_3GeOOOH et Et_3SiOOOH dans CD_3COCD_3 . Elles sont du 1er ordre par rapport aux hydrotrioxydes.

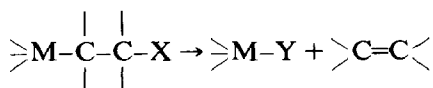
	T ($^{\circ}\text{C}$)					
	-55	-50	-45	-40	-35	
Et_3GeOOOH		0,75	1,25		5	$k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
Et_3SiOOOH	0,6	1,25	3,9	7,7		$k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$

On constate que l'hydrotrioxyde germanié est légèrement plus stable que son homologue silylé. Toutefois les paramètres d'activation correspondant à la réaction de décomposition sont très différents.

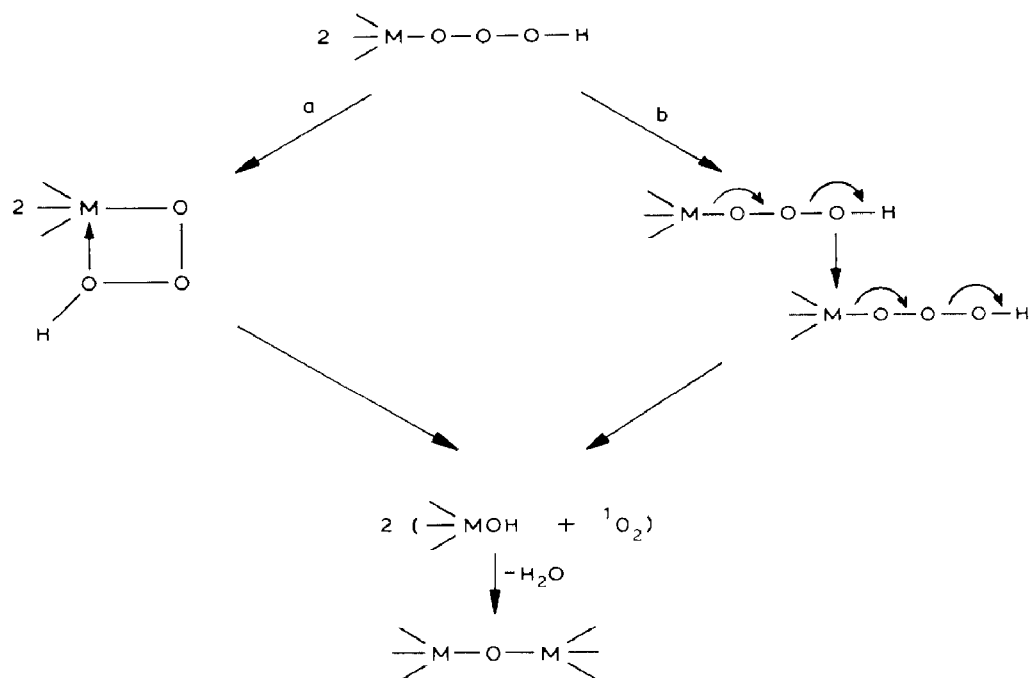
	ΔH^* (kcal mole^{-1})	ΔS^* u.e.
Et_3GeOOOH	13.3	-17 $R = 0.996$ ($-35 < T < -50$)
Et_3SiOOOH	17.2	+1.6 $R = 0.994$ ($-40 < T < -55$)

Le fait que les enthalpies et surtout les entropies d'activation soient différents laisse présager un mécanisme de décomposition certainement différent.

En effet on sait que les dérivés organiques fonctionnels possédant un substituant organométallé du groupe métal-14 en β de la fonction sont instables et se décomposent avec formation d'alcène

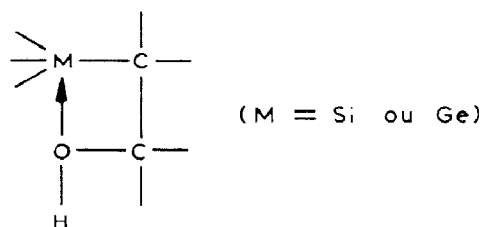


Une réaction de β décomposition analogue, procédant par interaction dative (intra- ou intermoleculaire) entre une paire libre de l'oxygène et les orbitales d du



métal peut rendre compte de la décomposition des hydrotrioxydes métallés $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{M} \\ \diagdown \end{array} \text{---O---O---H}$. Les cinétiques d'ordre 1 obtenues lors des décompositions sont plutôt favorables au mécanisme intramoléculaire a.

Ces interactions de type intramoléculaire ont déjà été mises en évidence pour divers β -hydroxy triphenyl silanes ou germanes [10]:



Les effets des solvants sur le rendement et la stabilité des hydrotrioxydes formés sont importants.

En effet Et_3GeOOOH se décompose dans C_7D_8 à -70°C avec une constante de vitesse $k = 10.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (ΔG^\ddagger 14.5 kcal/mole) alors que dans CD_3COCD_3 il est parfaitement stable à cette température. Dans CD_3COCD_3 il se décompose à -35°C avec une constante de vitesse $k = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cette propriété stabilisante nous a incité à généraliser l'étude dans l'acétone- d_6 , solvant dans lequel les rendements sont plus élevés que dans C_7D_8 .

Le DMA a un effet stabilisant sur les hydrotrioxydes puisque à -70°C l'addition de DMA (à une solution de Et_3GeOOOH dans C_7D_8 ne provoque aucune variation notable de la concentration au cours du temps. A -50°C l'addition de DMA à une solution de Et_3SiOOOH dans C_7D_8 provoque un ralentissement

Tableau 1

Mise en évidence par RMN ^1H de la complexation de Et_3GeOOOH par le diméthylacétamide en solution dans C_7D_8

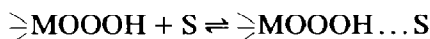
$\text{>GeOOOH} + \text{S} \rightleftharpoons \text{>GeOOOH} \dots \text{S}$	$\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$		Et_3GeOOOH	
	$\delta(\text{CCH}_3)$	$\delta(\text{NCH}_3)$	$\delta(\text{Et})^c$	$\delta(\text{OOOH})$
Formes libres ^a	1.84	2.40	1.128	14.68
Formes associées ^b	1.80(40)	2.75	1.188	
		2.343(40)		14.69(40)
	1.71(60)	2.715(40)	1.147	14.68(60)
		2.648(60)		

^a Spectre enregistré à 0°C juste après l'addition de DMA. ^b Spectre enregistré à 0°C 30 min après l'addition de DMA. ^c La RMN ^1H ne discrimine pas les groupements CH_2 et CH_3 des groupements éthyl directement fixés sur Ge.

puisque $k = 0.22 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (ΔG^\ddagger 17.7 kcal/mole) au lieu de $0.75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

L'addition d'une base plus forte comme NEt_3 a des effets contraires et beaucoup plus marqués puisque dans chacun des cas l'addition de NEt_3 à des solutions d'hydrotrioxydes a provoqué la décomposition instantanées de ces derniers. L'ordre de stabilité décroissante des hydrotrioxydes dans ces différents solvants est donc: $\text{DMA} > \text{CD}_3\text{COCD}_3 > \text{C}_7\text{D}_8 > \text{NEt}_3$.

L'action stabilisante du DMA et de l'acétone sur les adduits hydrotrioxydes est vraisemblablement la conséquence de la formation de complexes à liaison hydrogène plus stables que les formes libres.



Ces équilibres déjà décrits par Pleznicar et coll. [3] dans le cas des hydrotrioxydes >COOOH , ont été détectés par RMN de ^1H ; lorsqu'on ajoute du DMA à une solution de Et_3GeOOOH dans C_7D_8 on observe toutes les entités libres et associées présentes en solution.

Par contre l'addition de DMA sur une solution de Et_3GeOOOH ou Et_3SiOOOH dans CD_3COCD_3 ne provoque aucun dédoublement des signaux RMN (voir Tableau 1).

La triéthylamine qui provoque la décomposition immédiates des hydrotrioxydes peut avoir une double action: (a) un rôle de base de Lewis par assistance nucléophile au niveau du métal favorisant le clivage de la liaison M-O ; (b) un rôle de base de Brönsted au niveau du proton acide.

En ce qui concerne la réaction avec Me_3SnH , la stoechiométrie $[\text{>SnH}]/[\text{O}_3] \sim 1$ indique qu'il y a fixation d'une molécule d'ozone.

Pendant l'adduit formé, observé à -70°C , ne donne pas en RMN ^1H le signal de l'hydrotrioxyde attendu. De même nous n'observons pas l'oxydation caractéristique de la génération d'oxygène singulet. Par contre on observe la formation de l'oxyde $(\text{Me}_2\text{SnO})_2$ et méthanol MeOH .

Il est donc probable qu'à -70°C si l'hydrotrioxyde s'est formé, il s'est rapidement décomposé selon la réaction



Partie expérimentale

A. Réactions d'ozonation

0.087 g (7.5×10^{-4} mole) de triéthylsilane sont placés en solution dans 2 ml de C_7D_8 (ou de CO_3COCD_3) dans un réacteur à $-78^\circ C$.

A partir d'un mélange D_3/O_2 (8×10^{-4} mole d' O_3 par litre) on fait passer dans le réacteur une quantité d'ozone supérieure à la quantité stoechiométrique 1/1. L'excès d'ozone est dosé par la méthode iodométrique classique. Lorsque la réaction est terminée on purge le mélange réactionnel par un courant d'azote sec, afin d'éliminer toute trace d'ozone en solution. Un échantillon de ce mélange réactionnel prélevé à $-78^\circ C$ est observé à basse température par RMN 1H .

Les mêmes réactions d'ozonation ont été conduites en absence d'oxygène en utilisant comme gaz vecteur l'argon. Dans ce cas l'ozone, préalablement adsorbé à $-78^\circ C$ sur Silica Gel (grade 40) est désorbé lentement à température ordinaire par un courant d'argon sec.

Les résultats obtenus par ces deux techniques d'ozonation sont identiques.

Les réactions d'ozonation de Et_3GeH , Me_3SnH et Bu_3SnH ont été effectuées en utilisant le même protocole.

B. Réaction des hydrotrioxydes sur les capteurs d'oxygène singulet

A une solution dans C_7D_8 de 0.865 g (5.4×10^{-3} mole) de Et_3GeH , ozonée suivant le protocole précédent, et soigneusement purgée à l'argon, on ajoute à $-78^\circ C$ 0.356 g (1.077×10^{-3} mole) de 9,10-diphényl anthracène. On laisse le mélange réactionnel revenir lentement à la température ordinaire (12 h).

Après avoir chassé le solvant, on reprend par le pentane. L'*endo*-peroxyde précipite. On filtre et on obtient 0.21 g de produit. PF $195^\circ C$ (Rdt. 53%).

La même réaction conduite à partir de 0.418 g (3.6×10^{-3} mole) de Et_3SiH et 0.238 g (7.2×10^{-4} mole) de 9,10-diphénylanthracène donne 0.12 g d'*endo*-peroxyde correspondant (Rdt. 46%).

Les adduits 1/1 d' O_3 et R_3SnH obtenus dans les mêmes conditions que précédemment ne donnent pas les endoperoxydes correspondants.

Appareillage

L'ozoneur de type Trailgaz Lab 76 utilise un courant d'oxygène sec de type "aviation" [H_2O] < 20 ppm qui fournit dans les conditions standards d'utilisation un mélange O_3/O_2 de 8×10^{-4} mole/l.

Le spectromètre utilisé est de type Bruker AC 80.

Le calculateur utilisé pour le dépouillement des cinétiques est de type Tektronix.

Bibliographie

- 1 P.S. Bailey (Ed.), Ozonation in Organic Chemistry, Acad. Press, New York, 1982, vol. II.
- 2 F.E. Stary, D.E. Emge and R.W. Murray, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1880.
- 3 (a) F. Kovac and B. Plesnicar, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2677; (bz) B. Plesnicar, F. Kovac, M. Hodosecek and J. Koller, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1985) 515; (c) B. Plesnicar, F. Kovac and M. Schara, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 214.
- 4 L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W.A. Swansiger, G.R. Buell and M.E. Freeburger, Advances in Chemistry Series 112, Am. Chem. Soc., 1972, p. 65.
- 5 R.J. Ouellette and D.L. Marks, J. Organomet. Chem., 11 (1968) 407.

- 6 Yu.A. Aleksandrov and B.I. Tarunin, *Russian Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 46 (1977) 905.
- 7 E.J. Corey, M.M. Mehrotra and A.U. Kham, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2472.
- 8 E. El Khatib, C. Tachon, A.M. Caminade and M. Koenig, *Tetrahedron Lett.*, (1985) 3007.
- 9 A.M. Caminade, F. El Khatib, J.M. Aubry and M. Koenig, *Canad. J. Chem.*, 63 (1985) 3203.
- 10 G.J.D. Peddle, R.J. Woznow and S.G. McGeachin, *J. Org. Met. Chem.*, 17 (1969) 331.