Exercice XI-11 :

Etude de la réactivité d'organosilanes

Les principaux composés contenant du silicium sont les silanes (Si_nH_{2n+2}) , les halogénosilanes tels R_3SiCl, les silanols tels R_3SiOH, que l'on peut rapprocher en structure et réactivité respectivement des alcanes, halogénoalcanes ou alcools. Par contre, il n'existe pas d'équivalent des alcènes, aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques, car le silicium ne forme pas de liaisons π.

1- Comparaison de l'action des nucléophiles sur les halogénoalcanes et les halogénosilanes.

a- Donner l'équation bilan puis le mécanisme de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylbutane. Préciser le nombre de stéréoisomères de configuration du produit d'hydrolyse. Les représenter en Cram et Newman selon la liaison C2-C3. Quelles sont les relations de stéréoisomérie entre ces composés. La réaction est-elle stéréosélective ? En déduire l'équation bilan traduisant le passage d'un chlorosilane à un silanol.

b- L'action de l'éthanolate de sodium à chaud sur le 2-chloro-2-méthylbutane conduit à plusieurs composés. Préciser la structure des produits obtenus ainsi que le mécanisme. Comment forme-t-on l'éthanolate de sodium ?

c- Les halogénosilanes sont plus réactifs que les halogénoalcanes vis à vis de nucléophiles. Pourquoi ? En déduire la régiosélectivité de l'attaque (mole à mole) du cyanure de potassium, KCN, sur un dichloroorganosilane : CH_3-CHCl-SiHCl-CH_3.

2- Comparaison de la déshydratation intra ou intermoléculaire des alcools ou des silanols.

a- Rappeler les conditions opératoires de déshydratation d'un alcool. Proposer un mécanisme sur l'exemple de l'éthanol, du 2-méthylpropan-2-ol et du butan-1,4-diol. Montrer qu'à côté de l'alcène attendu peut se former un étheroxyde. Quel paramètre permet de contrôler la réaction?

b- Les silanols sont instables en milieu acide et donnent par condensation des siloxannes (équivalents des étheroxydes). Expliquer le passage de R_3SiOH à $R_3SiOSiR_3$ en milieu H_2SO_4.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

3- Application: synthèse des silicones.

On utilise la chaîne de synthèse suivante qui reprend les réactions précédentes: on part d'un dihalogénosilane R_2SiCl_2 (A) qui est hydrolysé en silanediol (B), dont la condensation de deux molécules conduit au dimère (C), cette réaction étant la réaction de base de polymérisation.

a- Ecrire les diverses équations bilan, et déduire la formule d'un silicone linéaire.

b- Les polymères silicones linéaires sont des liquides visqueux très stables thermiquement et inertes chimiquement. Citer quelques unes de leurs applications ?

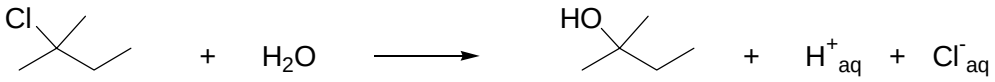
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Correction :

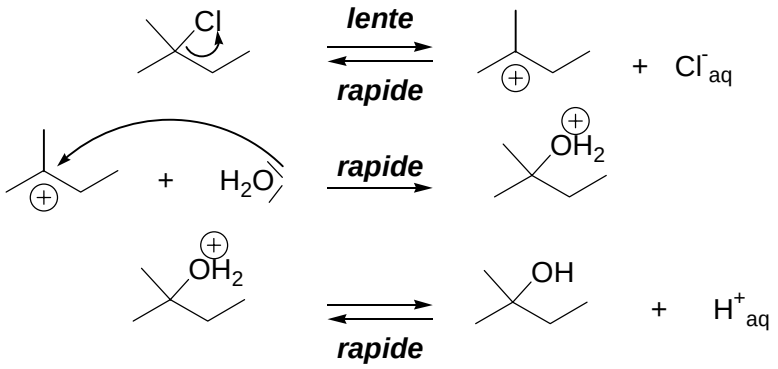
1- Comparaison de l'action des nucléophiles sur les halogénoalcanes et les halogénosilanes.

a- L'équation bilan de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylbutane est :



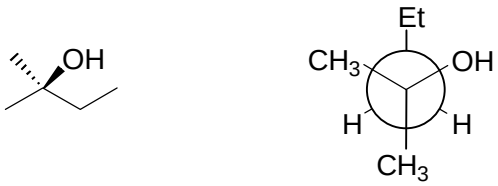
Il s'agit d'un chlorure d'alkyle tertiaire, le carbocation de classe tertiaire est relativement stable.

On envisage un mécanisme de type SN1 :



b- Le 2-chloro-2-méthylbutane et le 2-méthylbutan-2-ol ne présente pas de centres asymétriques. Ils n'admettent donc ni énantiomères, ni diastéréoisomères.

La représentation en Cram et Newman est :



La SN1 n'est pas énantiosélective car il y a passage par un carbocation de géométrie trigonale plane, l'attaque du nucléophile sur les 2 faces étant équiprobables, il y a obtention d'un mélange équimolaire de 2 énantiomères généralement.

On en déduit l'équation bilan traduisant le passage d'un chlorosilane à un silanol :

$$R_3Si\text{-}Cl + H_2O \rightarrow R_3Si\text{-}OH + H^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

c- L'action de l'éthanolate de sodium à chaud sur le 2-chloro-2-méthylbutane conduit essentiellement aux produits d'élimination et éventuellement au produit de substitution nucléophile :

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.