
Mécanisme de racémisation du tert-butylphenylphosphido-borane de lithium. Une étude cinétique.

Rémy Fortrie*^{†1}, David Gatineau¹, Aurélie Beal², Jean-Valère Naubron³, Laurent Giordano¹, and Gérard Buono^{‡1}

¹Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (ISM2) – CNRS : UMR7313, Aix-Marseille Université - AMU, Ecole Centrale de Marseille – Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, UMR 7313 du CNRS, Campus Universitaire de Saint Jérôme, Service 561, Avenue Escadrille Normandie Niémen, 13397 Marseille Cedex 20, France

²Laboratoire d'Instrumentation et Sciences Analytiques (LISA) – Aix-Marseille Université - AMU : EA4672, CNRS : EA4672 – Laboratoire d'Instrumentation et Sciences Analytiques, EA 4672, Campus Universitaire de Saint-Jérôme, Service 461, Avenue Escadrille Normandie Niémen, 13397 Marseille Cedex 20, France

³Fédération des Sciences Chimiques de Marseille (FSCM) – CNRS : FR1739, Aix-Marseille Université - AMU, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – France

Résumé

Le mécanisme de racémisation du tert-butylphenylphosphido-borane de lithium est étudié à la fois expérimentalement et théoriquement (DFT). Il est montré que l'anion phosphido-borane est impliqué dans un ou plusieurs solutés qui sont en équilibre avec un solvate neutre phosphido-borane-Li(THF)₂, dont le centre P-stéréogénique s'inverse selon un mécanisme monomoléculaire via une structure de transition en Y ($\Delta_r G^\ddagger$: 81 kJ.mol⁻¹). L'originalité du travail présenté ici repose sur le fait qu'il a été nécessaire de développer une approche convergente pour pouvoir comparer les données issues de l'expérience à celles issues de la théorie. En effet, d'un côté, les incertitudes théoriques empêchaient la prédiction de constantes cinétiques apparentes suffisamment fiables, et, d'un autre côté, la complexité du mécanisme proposé empêchait l'extraction directe des grandeurs énergétiques expérimentales. Nous avons donc utilisé une méthode basée sur l'ajustement d'un modèle simplifié du mécanisme réactionnel aux données cinétiques expérimentales, ce qui a permis de juger, d'une part, de l'aptitude formelle du mécanisme proposé à rendre compte des données expérimentales, d'autre part de juger de la pertinence des formes moléculaires proposées pour les intermédiaires réactionnel, et enfin de délimiter quelle était la portion du mécanisme réactionnel proposé qui s'exprimait effectivement dans le cadre de l'expérience.

Mots-Clés: mécanisme, chiralité, racémisation, DFT, expérience, cinétique, RRKM

*Intervenant

[†]Auteur correspondant: remy.fortrie@centrale-marseille.fr

[‡]Auteur correspondant: gerard.buono@centrale-marseille.fr