

SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE SUR CARBONE SATURÉ

III*. COMPÉTITION ENTRE LES EFFETS STÉRIQUES ET INDUCTIFS EN FONCTION DE LA POLARITÉ DU SOLVANT LORS DE L'ACTION DES HALOGENES SUR LES TÉTRAALKYLÉTAINS

M. GIELEN** et J. NASIELSKI***

*Faculté des Sciences, Service de Chimie Organique,
Université Libre de Bruxelles (Belgique)*

(Reçu le 4 avril 1963)

INTRODUCTION

La "séquence d'électronégativités" des groupes alkyle dans le domaine des ruptures carbone-métal

On trouve, dans la littérature¹ un ordre de scissions des groupes "R" (liés à l'étain) par des réactifs électrophiles qui peut être résumée de la façon suivante:

allyle > perfluorovinyle > phényle > benzyle > vinyle > alkyle

(Me > Et > Pr et iso-Alk > n-Alk) > perfluoroalkyle.

Cette séquence d'"électronégativités" peut être rapprochée de celle établie par Kharash² sur des composés organomercuriques. Il est à remarquer que ces deux séquences ont été obtenues par l'étude de scissions compétitives sur des dérivés mixtes: celle de Kharash au moyen de la réaction $\text{RHgR}' + \text{HCl}$ dans un solvant *inerte*, celle se rapportant aux dérivés organostanniques grâce à l'étude des produits de la réaction de $\text{R}_3\text{SnR}'$ ou de $\text{R}_2\text{SnR}'_2$ avec divers électrophiles dans des solvants tels que l'*éther*, le *benzène*, le *xylène*, le *tétrachlorure de carbone*, le *chloroforme* ou la *pyridine*³.

Il subsiste cependant, à ce sujet, un certain nombre de contradictions.

En effet, Kipping⁴ signale que l'acide chlorhydrique *aqueux* remplace le groupe éthyle du tribenzyléthylétain, alors que l'iode dans le *tétrachlorure de carbone* attaque préférentiellement un des groupes benzyle.

Seyferth⁵ a étudié, d'une manière plus quantitative, l'iododémétallation, dans le *benzène* à reflux, de quelques tétraalkylétains asymétriques de formule $\text{R}_2\text{SnR}'_2$. De ses résultats, on peut tirer la séquence de réactivités iso-Pr > cyclohexyl > Me > n-Bu.

De son côté, Manulkin⁶ a étudié le pourcentage de produits de scission de différents groupes alkyle par l'iode dans l'*éther*, le *toluène* ou le *xylène*. Il a trouvé, contrairement à Seyferth, que l'iododémétallation des alkytriméthylétains ou des trialkylméthyl-

* Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire¹⁸. Pour I et II, voir respectivement réf. 10 et 11.

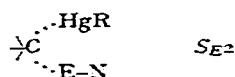
** Aspirant du F.N.R.S.

*** Associé du F.N.R.S.

étains donnent plus de 86% de produit de scission d'un groupe méthyle (Me > iso-Alk), alors que l'action de l'iode sur le triéthylisopropylétain dans les mêmes solvants fournit un mélange d'iodures de triéthyl et de diéthylisopropylétains.

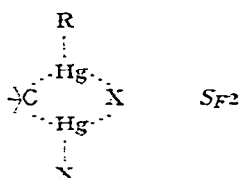
Des études cinétiques ont été consacrées récemment à un certain nombre de réactions de substitution électrophile bimoléculaires sur des composés organomercuriques⁷.

Hughes et Volger^{8a} d'une part Kreevoy et Hansen^{8b} d'autre part ont proposé un complexe transitoire* du type S_E2



pour expliquer la séquence Me > Et > *n*-Pr > iso-Pr observée pour la réaction de l'acide perchlorique aqueux ou du bromure mercurique en solution éthanolique sur des alkylmercures.

Au contraire, Dessy et ses collaborateurs⁹ considèrent un complexe transitoire cyclique à quatre centres (S_F2) pour une réaction semblable

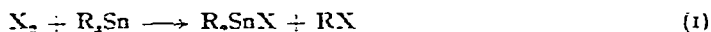


et trouvent une séquence Me < Et > *n*-Pr ~ iso-Pr pour cette bromomercuridémétallation dans le dioxanne.

Objet du travail

Nous avons entrepris l'étude cinétique des iodo et bromodémétallations de quelques tétraalkylétains $R_4\text{Sn}$ dans un certain nombre de solvants "polaires" (méthanol, acide acétique, diméthylformamide) et "moins polaires" (chlorobenzène, tétrachlorure de carbone). Nous précisons dans la suite de cet exposé la signification qu'il convient de donner à ces termes assez vagues.

Toutes les réactions que nous envisageons ici obéissent à la stoechiométrie suivante¹:



et répondent à l'équation de vitesse (2)

$$v = k_2 \cdot [\text{R}_4\text{Sn}] \cdot [\text{X}_2] \quad (2)$$

dans laquelle k_2' est la constante de vitesse corrigée pour la complexation éventuelle de X_2 par X^- (ref. 10 and 11) (k_2 étant la constante apparente sur laquelle cette correction n'aurait pas été effectuée¹¹).

* E représente le "pôle électrophile" et N le "pôle nucléophile" du réactif.

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Solvants polaires

Les valeurs de k_2 (en $l \cdot mole^{-1} \cdot sec^{-1}$) pour les iodo et bromodémétallations des tétraméthyl, éthyl et *n*-propylétains dans le méthanol, l'acide acétique et la diméthylformamide (DMF) sont rassemblées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

CONSTANTES DE VITESSE À 20° C DES IODO ET BROMODÉMÉTALLATIONS DE QUELQUES TÉTRAALKYL-ÉTAINS DANS DES SOLVANTS POLAIRES

[$k_2(Me_4Sn + Br_2)_{DMF} \sim 60$ — cf. plus loin.]

Composé	iododémétallation		bromodémétallation	
	$k_2(MeOH)^{10}$	$k_2(AcOH)^{11}$	$k_2'(DMF)^{11}$	$k_2'(AcOH)^{11}$
Me ₄ Sn	5.8	0.22	0.0138	9.6
Ei ₄ Sn	0.8	0.082	0.0064	8.0
<i>n</i> -Pr ₄ Sn	0.1	0.0094	0.00085	1.2

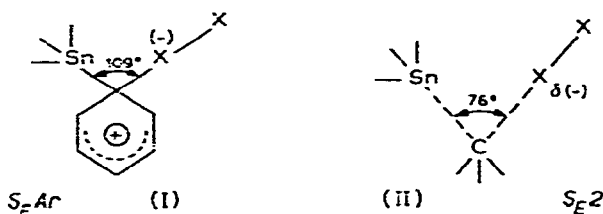
Lors de la réaction d'un réactif électrophile asymétrique E-N avec les tétraalkylétains R₄Sn, on obtient R₃SnN et R-E comme produits finaux (p.ex.: E-N = H-X, I-Cl, HgBr-Br, etc.¹). Ceci permet d'affirmer que l'attaque électrophile a lieu au niveau de l'atome de carbone, et que l'attaque nucléophile se fait au niveau de l'atome d'étain.

L'équation de vitesse étant du type bimoléculaire, il est raisonnable de penser que l'halogénéodémétallation des tétraalkylétains n'est probablement pas une S_EI, dans les conditions expérimentales que nous nous sommes imposées.

On peut dès lors imaginer un premier complexe transitoire faisant intervenir l'attaque nucléophile de l'iode sur le métal lors de l'étape déterminante. Cette hypothèse semble cependant assez peu vraisemblable, puisque l'équation de vitesse montre qu'il n'y a pas d'assistance nucléophile de la part de X⁻ (ref. 10) cependant beaucoup plus nucléophile que X₂ et présent en concentration plus grande que ce dernier. Un deuxième complexe transitoire possible serait cyclique (S_F2) et peu polaire: il consisterait en une attaque simultanée de I^{δ+} sur le carbone et de I^{δ-} sur le métal. Un troisième complexe transitoire, du type S_E2, ferait intervenir l'attaque électrophile de l'iode sur l'atome de carbone lors de l'étape déterminante et serait plus polaire que le complexe transitoire cyclique.

L'étude de l'influence de la force ionique sur la réactivité des tétraalkylétains vis-à-vis des halogènes permet de choisir entre les complexes transitoires du type S_F2 et S_E2.

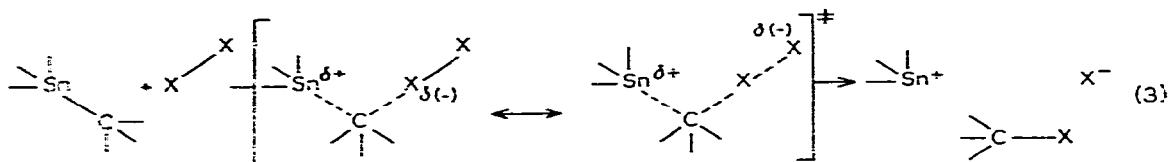
L'augmentation de la force ionique (de 0.01M à 0.10M) provoque, dans les solvants polaires, une augmentation de réactivité supérieure à 13%, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que pour l'iododémétallation du phényltriméthylétain dans les mêmes conditions expérimentales¹². Ceci permet d'affirmer que la polarité du complexe transitoire de l'iododémétallation des tétraalkylétains est quasi identique à celle du complexe transitoire de la S_EAr, très voisin de la structure (I), et exclut, par conséquent, le complexe transitoire cyclique peu polaire du type S_F2



Si l'on se rappelle que la rétention de configuration caractérise la stéréochimie de toutes les réactions de substitution électrophile aliphatique bimoléculaires étudiées jusqu'à présent¹³ et si l'on considère en outre la différence de réactivité entre le phényltriméthylétain et le phényltributylétain d'une part¹², entre le tétraméthylétain et le tétrabutylétain d'autre part, on constate que le remplacement des groupes méthyle par des groupes butyle ralentit la réaction d'iododémétallation dans le méthanol d'un facteur de 4 en substitution aromatique¹² et d'un facteur de 150 en substitution aliphatique¹⁰. Comme l'angle que forment entre eux les groupes entrant et sortant est de 109° en substitution aromatique, il faut admettre qu'il sera inférieur à 109° en substitution aliphatique et la valeur de 76° trouvée théoriquement pour une structure de ce type¹² est tout à fait raisonnable et compatible avec les résultats expérimentaux*.

Une structure de la forme (II) semble donc décrire assez correctement le complexe transitoire des iodo- et bromodémétallations des tétraalkylétains en solution polaire.

La réaction peut donc s'écrire schématiquement



Une manière satisfaisante d'expliquer qualitativement tous les faits expérimentaux observés pour les halogénéodémétallations dans les solvants polaires consiste donc à attribuer une importance primordiale aux effets stériques entre l'électrophile entrant (X-N) et le groupe partant ($-\text{SnR}_3$).

L'examen des variations du rapport k_{Et}/k_{Me} (voir Fig. 1) fournit de précieuses indications et confirme cette hypothèse.

On voit que le rapport k_{Et}/k_{Me} dépend de l'électrophile et du solvant. L'iode semble plus volumineux que le brome, ce qui semble normal, et l'interaction entre les groupes entrant et sortant paraît plus importante dans le méthanol ou dans la DMF que dans l'acide acétique. Or, une interaction entre l'halogène et le groupe $-\text{SnR}_3$ dans le complexe transitoire peut dépendre du solvant si l'on suppose l'intervention d'une solvation, soit au niveau de l'halogène¹⁴, soit au niveau de l'étain¹⁵.

Une interaction entre X_2 et le solvant rendrait l'électrophile plus encombrant. Cette hypothèse semble cependant en contradiction avec le fait que les halogénéodémétallations sont plus rapides dans le méthanol ou la DMF que dans l'acide acétique, car

* Notons que Hughes et Volger^{5a} semblent avoir considéré une valeur proche de 76° pour l'angle entre les groupes entrant et sortant pour expliquer d'une manière semi-quantitative l'importance des effets stériques lors de la réaction $\text{RHgX} + \text{HgX}_2(S_{E2})$.

la solvation de l'iode ou du brome rendrait ces réactifs moins électrophiles. Il est préférable de faire intervenir une assistance nucléophile supplémentaire de la part du solvant, qui permet d'interpréter les faits expérimentaux de manière satisfaisante. En effet, la solvation au niveau de l'atome d'étain faciliterait d'abord la réaction par

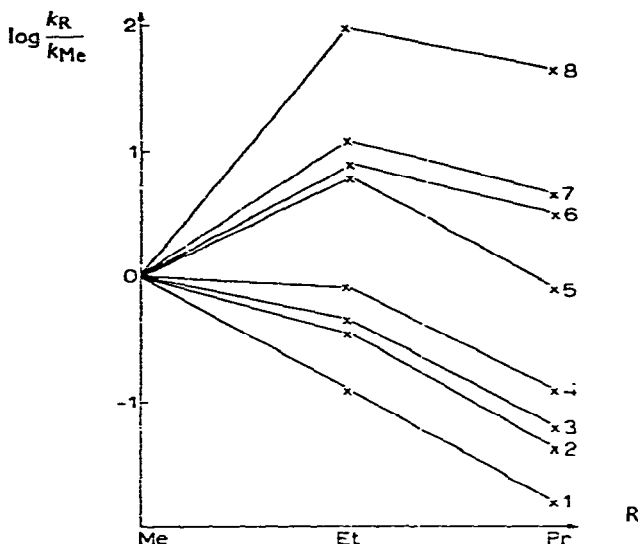
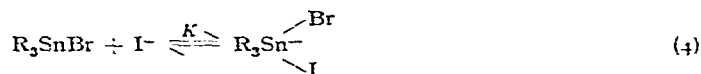


Fig. 1. (1) $I_2/MeOH$; (2) $I_2/AcOH$; (3) Br_2/DMF ; (4) $Br_2/AcOH$; (5) $I_2/PhCl$; (6) HCl/C_6H_5 ; (7) $Br_2/PhCl$; (8) Br_2/CCl_4 .

assistance nucléophile et rendrait ensuite le complexe transitoire plus sensible aux variations d'effet stérique, l'interaction entre le groupe $-SnR_3$ solvato et l'électrophile entrant étant plus importante que celle entre le même groupe non solvato et l'électrophile. Il est dès lors possible qu'un empêchement stérique à la solvation¹⁶ soit en partie responsable de la séquence observée en milieux polaires.

L'étain, possédant des orbitales 5d énergétiquement proches des orbitales 5s et 5p, formera facilement des complexes par exemple par solvation.

L'équilibre (4)

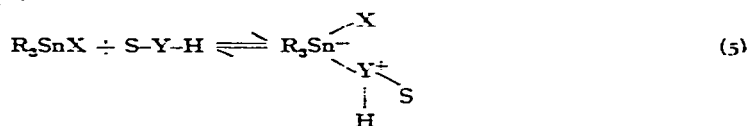


a fait l'objet d'une étude quantitative¹⁵, qui est encore en cours et qui a déjà permis de mettre en évidence, par une méthode cinétique, l'existence de R_3SnBrI^- . La valeur de K ne semble dépendre qu'en faible mesure de la nature des groupes alkyles "R" fixés à l'étain. Le complexe serait probablement pentacovalent, avec une hybridation sp^3d .

Nous avons essayé d'évaluer la nucléophilie de quelques solvants vis-à-vis d'un atome d'étain portant une charge partielle positive (comme dans le cas du complexe transitoire des halogénodémétallations des tétraalkylétains).

Une complexation du type sp^3d devrait provoquer un changement d'hybridation de l'atome d'étain, qui peut être mis en évidence par l'étude de la variation de la constante de couplage $J(^{117}Sn-^1H)$ en fonction de la nature du solvant S-Y-H. Cette

étude est extrêmement aisée sur le bromure de triméthylétain, dont le spectre RMN est particulièrement simple¹⁷



Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

VARIATION DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE J_{Sn-H} DU BROMURE DE TRIMÉTHYLÉTAIN EN FONCTION DU SOLVANT

Solvant	J_{Sn-H}^{119}	J_{Sn-H}^{125}	ΔJ_{119}	ΔJ_{125}
CCl ₄	55.0	57.8	0.0	0.0
C ₂ H ₅ Cl	55.0	57.8	0.0	0.0
CH ₃ NO ₂	58.5	61.3	3.5	3.5
AcOH	59.2	62.0	4.2	4.2
Dioxanne	59.6	62.4	4.6	4.6
Acétone	61.8	64.3	6.8	6.5
Méthanol	64.5	67.3	9.5	9.5
Pyridine	65.0	68.0	10.0	10.3
HOH	66.0	69.3	11.0	11.5
DMSO	66.8	69.8	11.8	12.0
DMF	66.8	69.8	11.8	12.0

On peut considérer que CCl₄ n'est pas nucléophile. La grandeur $\Delta J = J(SYH) - J(CCl_4)$ peut donc être considérée comme une bonne mesure de la nucléophilie du solvant S-Y-H, vis-à-vis de l'étain. Ces considérations seront utilisées dans la suite de l'exposé.

Poursuivant l'étude des effets de solvants, nous constatons que le tétraméthylétain réagit environ à la même vitesse que le tétraéthylétain avec le brome dans l'acide acétique; on doit donc supposer que la diminution de réactivité due à l'ensemble des effets stériques est compensée par l'accélération due à l'augmentation de la charge négative apportée sur l'atome de carbone attaqué lorsqu'on remplace un des atomes d'hydrogène des groupes méthyle par un radical —CH₃.

Il en résulte que deux effets opposés sont en présence et régissent la réactivité des tétraalkylétains vis-à-vis des halogènes:

1) l'effet inductif au niveau du carbone attaqué (les groupes donneurs favorisant l'attaque du réactif électrophile).

2) l'effet stérique entre les groupes entrant et sortant solvatés et l'empêchement stérique à la solvatation.

Le deuxième effet masque le premier pour la réaction d'iododémétallation. Les deux effets se compensent partiellement pour la réaction de bromodémétallation dans l'acide acétique.

Solvants peu polaires

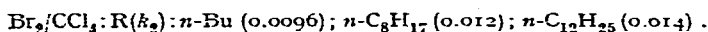
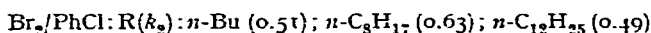
Les constantes de vitesse k_2 pour les réactions de trois électrophiles avec une série de tétraalkylétains dans trois solvants peu polaires sont rassemblés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

CONSTANTES DE VITESSE DE QUELQUES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE ALIPHATIQUE EN SOLVANTS PEU POLAIRES

Dérivé	iododémétallation	bromodémétallation		protodémétallation
	$k_2(\text{PhCl})$	$k_2(\text{PhCl})^{18}$	$k_2(\text{CCl}_4)$	$k_2(\text{HCl}/\text{C}_8\text{H}_8)^{18}$
Me_4Sn	0.000167	0.12	0.00018	0.00010
Et_4Sn	0.001	1.4	0.017	0.00075
$n\text{-Pr}_4\text{Sn}$	0.00013	0.54	0.008	0.00030
$\text{iso-Pr}_4\text{Sn}$	0.00094	1.61	0.15	0.00030

Il est intéressant de constater que k_2 tend vers une valeur constante lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente:



On voit donc que, dans les solvants peu polaires, la séquence de réactivités est très différente de celle que l'on observe en milieu polaire.

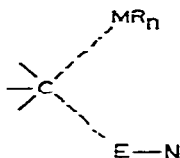
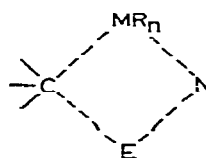
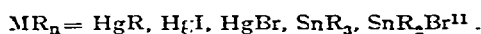
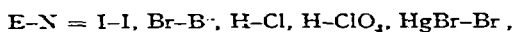
(a) $\text{Me} < \text{Et} > n\text{-Pr} < \text{iso-Pr}$
solvants peu polaires ou peu nucléophiles

(b) $\text{Me} > \text{Et} > n\text{-Pr} > \text{iso-Pr}$
solvants polaires ou nucléophiles

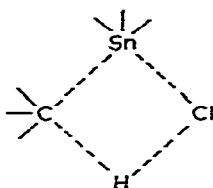
Ce changement de séquence peut être interprété comme résultant d'un changement de mécanisme:

(a) Dans un solvant peu polaire ou peu nucléophile, la S_F2 serait énergétiquement plus favorable que la S_E2 . Ce complexe transitoire cyclique implique en effet une assistance nucléophile interne inexistante en S_E2 , et la formation d'un complexe transitoire comme celui de la S_E2 dans un solvant qui ne pourrait pas stabiliser les charges partielles relativement importantes semble d'ailleurs a priori peu probable. Dans ce cas, l'attaque de la partie nucléophile du réactif sur l'atome de métal empêche la rotation du radical $-\text{MR}_n$ autour de la liaison $\text{C} \dots \text{M}$, rendant ce radical, ainsi immobilisé, peu encombrant. C'est pourquoi l'on observerait la séquence (a) dans les solvants peu polaires et peu nucléophiles, les effets stériques étant du même ordre de grandeur que les effets inductifs.

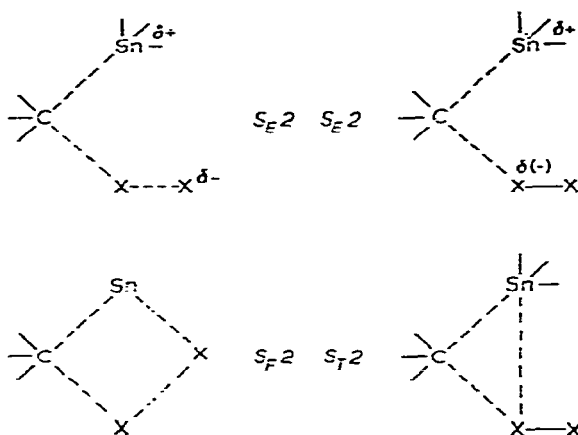
(b) Dans un solvant polaire et nucléophile, l'assistance nucléophile externe par le solvant serait beaucoup plus efficace que celle par la partie nucléophile du réactif attaquant et le complexe transitoire du type S_E2 deviendrait plus favorable que celui de la S_F2 . Dans ce cas, les effets stériques prépondérants conduiraient à la séquence (b).

 S_E2 , solvants polaires ou nucléophiles S_F2 , solvants peu polaires ou peu nucléophiles

Pour la protodémétallation en milieu peu polaire, le complexe transitoire serait de la forme



Pour l'iodo- et la bromodémétallation, on ne peut pas être aussi affirmatif. En effet, le complexe transitoire de la S_E2 en solvants polaires peut s'écrire de deux manières différentes, avec la charge négative partielle localisée soit sur l'atome d'halogène attenant au carbone, soit sur l'autre atome d'halogène. On peut imaginer deux types de complexes transitoires cycliques en milieu peu polaire, par la neutralisation formelle de la charge positive sur l'atome d'étain au moyen de la charge négative localisée sur l'un ou l'autre atome d'halogène.



Ceci est dû au fait que l'iode (ou le brome) est un électrophile assez particulier, puisqu'il possède dans sa coque valentielle, à côté des "trous d'électrons" qui lui confèrent un certain caractère électrophile, des doublets qui le rendent nucléophile. C'est ce qui permet de penser que le même atome peut se comporter simultanément comme électrophile vis-à-vis du carbone et comme nucléophile vis-à-vis de l'étain; on peut donc imaginer un complexe transitoire à trois centres (S_T2) a priori aussi probable que celui de la S_F2 . Cependant, comme toutes les conséquences qualitatives ne dépendent que du fait que le complexe transitoire est cyclique dans les solvants inertes, nous considérerons cette réaction plutôt comme une S_F2 , puisque la S_T2 est improbable pour la plupart des substitutions électrophiles autres que les halogénéodémétallations.

L'hypothèse que nous avons émise concernant l'influence du solvant sur le type de complexe transitoire pour les réactions de substitution électrophile aliphatique permet d'interpréter les contradictions apparentes concernant la séquence des ruptures carbone-mercure relevées dans la littérature et de concilier les différentes structures apparemment contradictoires des complexes transitoires proposées par Kreevoy ou Hughes⁸ d'une part et Dessy⁹ d'autre part. Rappelons que les deux premiers, travail-

lant en milieu *polaire* (HOH, EtOH) observent une séquence $Me > Et > n\text{-Pr} > iso\text{-Pr}$ et proposent un mécanisme S_E2 , alors que Dessy utilise le *dioxanne* comme solvant, trouve une séquence $Me < Et > n\text{-Pr} \sim iso\text{-Pr}$ et conclut à l'intervention d'un complexe transitoire du type \bar{S}_E2 .

Estimation quantitative de la "polarité" des solvants en substitution électrophile aliphatique

Le Tableau 4 présente un aperçu global des vitesses relatives ($Me = 100$) de quelques réactions de substitution électrophile aliphatique relevées dans la littérature et de celles faisant l'objet de ce travail.

TABLEAU 4

APERÇU DE QUELQUES VITESSES RELATIVES D'UNE SÉRIE DE SUBSTITUTIONS ÉLECTROPHILES SUR CARBONE SATURÉ

Réaction E-N Solvant	$RH_2Y \div E-N$						$R_4Sn \div E-N$				
	HCl Diox.	HClO ₄ HOH	H ₂ Br ₂ EtOH	I ₂ PhCl	Br ₂ PhCl	Br ₂ CCl ₄	HCl C ₆ H ₆	I ₂ MeOH	I ₂ AcOH	Br ₂ DMF	Br ₂ AcOH
Réf.	9	25	22	.	12	.	12	10	11	11	11
R											
Me	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Et	770	44	42	600	1200	9300	750	12	37	46	54
n-Pr	460	22	—	78	450	4500	300	1.5	4.3	65	12
iso-Pr	510	13	—	560	1300	80000	300	—	—	—	2.5

* Ce travail.

L'ensemble des résultats permet de définir une grandeur "X" proportionnelle à la polarité d'un solvant pour une réaction de substitution électrophile aliphatique par la relation (6):

$$\log k/k_0 = p \cdot X \quad (6)$$

k étant la constante de vitesse d'une réaction de substitution électrophile aliphatique donnée sur un dérivé organométallique déterminé dans un certain solvant

k_0 étant la constante de vitesse de la même réaction sur le même composé organométallique dans l'acide acétique

p étant une constante dépendant de la nature de l'électrophile et du composé organométallique (on peut poser $p = 1$ pour la bromodémétallation du tétraméthylétain).

Cette relation permet de calculer directement les valeurs de "X" pour la série de solvants dans lesquels nous avons étudié la bromodémétallation du tétraméthylétain. On trouve -1.9 pour le chlorobenzène et -4.8 pour le tétrachlorure de carbone; "X" vaut naturellement 0.0 pour l'acide acétique.

Si l'on applique la même équation aux résultats de l'iododémétallation, on arrive à déterminer la valeur de "p" pour cette réaction sur le tétraméthylétain, connaissant $\log [k(\text{PhCl})/k_0]$ pour l'iododémétallation, de même que $X(\text{PhCl})$. On trouve $p = 1.64$ et, utilisant cette valeur, on obtient $X = 0.91$ pour le méthanol.

Si l'on porte en graphique $\log (k_{Me}/k_{Et})$ (que l'on peut considérer comme une mesure de la proportion des effets stériques et inductifs) en fonction de la polarité

"X" du solvant, on obtient une droite (cf. Figs. 2 et 3). Cela semble suggérer que, lorsqu'on change graduellement la polarité du solvant, on passe de façon continue d'un complexe transitoire à un autre, ou que la proportion des deux mécanismes varie de façon continue avec le changement de polarité. Cette relation linéaire permet d'évaluer X par moindres carrés, connaissant k_{Me}/k_{Et} , ou inversement, d'évaluer k_{Me}/k_{Et} , connaissant X.

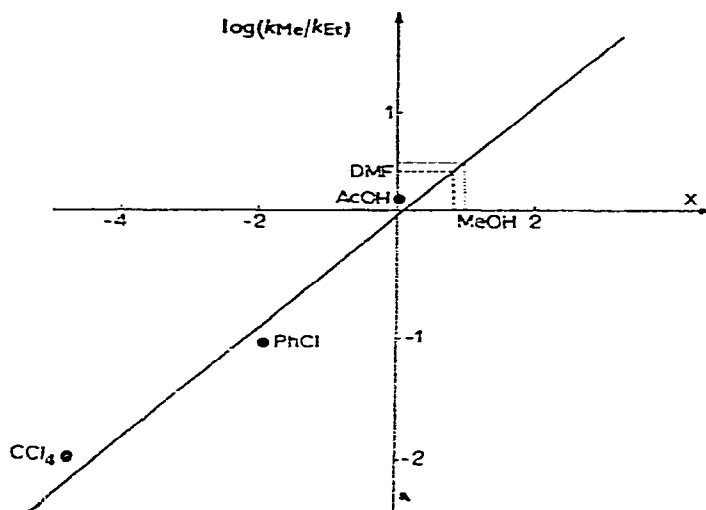


Fig. 2. Influence de la polarité "X" du solvant sur $\log(k_{Me}/k_{Et})$ pour la bromodémétallation des tétraalkylétains [$\log(k_{Me}/k_{Et}) = 0.47X - 0.04$].

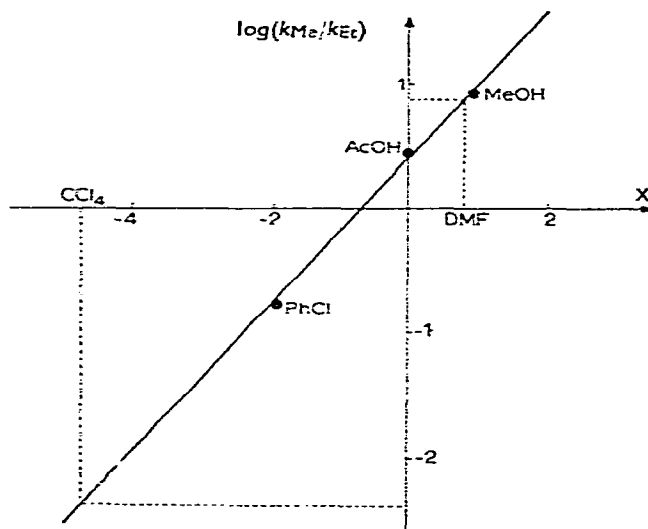


Fig. 3. Influence de la polarité "X" du solvant sur $\log(k_{Me}/k_{Et})$ pour l'iododémétallation des tétraalkylétains [$\log(k_{Me}/k_{Et}) = 0.61X + 0.4$].

Or, il se fait que nous ne connaissons pas la valeur de k_2 pour la bromodémétallation dans la DMF, étant donné que la valeur de $K = [\text{Br}_3^-] / \{[\text{Br}_2] \cdot [\text{Br}^-]\}$ ne peut pas être déterminée dans ce solvant, les solutions de brome dans la DMF devenant instables lorsque la concentration en bromure devient inférieure à 0.005 M. Nous connaissons cependant le rapport $k_{\text{Me}}/k_{\text{Et}}$, ce qui nous permet de calculer la valeur de $X(\text{DMF}) = 0.8$ et d'en déduire celle de k_{Me} au moyen de la relation (6) (voir Fig. 2). La constante de vitesse ainsi estimée vaut environ 60^* .

En extrapolant les valeurs de $k_{\text{Me}}/k_{\text{Et}}$ à la bromodémétallation dans le méthanol et à l'iododémétallation dans la DMF et dans CCl_4 , on trouve respectivement 2.4, 8 et 0.03 (voir Figs. 2 et 3). La relation (6) permet de trouver en outre les constantes de vitesse k_{Me} correspondantes: $\text{Br}_2/\text{MeOH}: 80$; $\text{I}_2/\text{DMF}: 4.5$ et $\text{I}_2/\text{CCl}_4: 4.10^{-9}$.

La grandeur "X" permet donc de chiffrer la polarité d'un solvant pour les substitutions électrophiles aliphatiques, de la même manière que les "Y" de Winstein et Grunwald¹⁹ le permettent pour les substitutions nucléophiles.

Solvant (X): MeOH (0.91) ~ DMF (0.8) > AcOH (0.0) > PhCl (-1.9) > CCl_4 (-4.8)

La séquence de polarités n'est pas fort différente de celle des nucléophilies vis-à-vis de l'étain trouvée précédemment (cf. Fig. 4).

L'examen des Figs. 4 et 5 permet d'affirmer également que la polarité définie à partir de données cinétiques (X ou Y) rend compte de l'ensemble de deux phénomènes bien distincts.

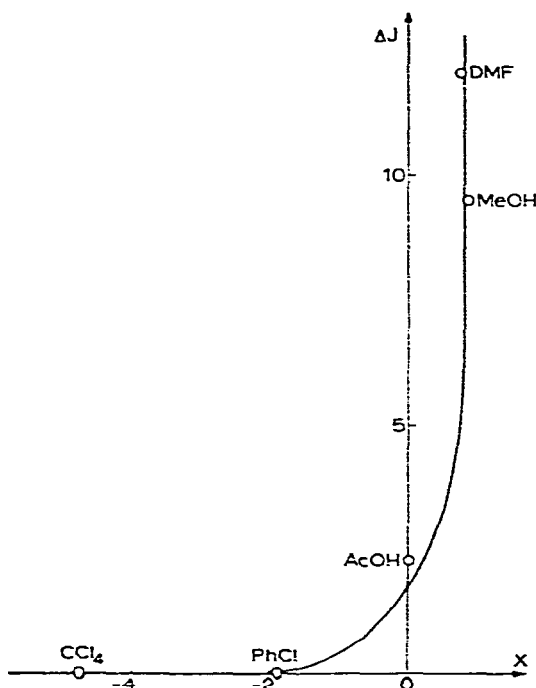


Fig. 4. Relation entre les séquences de nucléophilie et de polarité des solvants.

* On en déduit une valeur d'environ 10^5 pour la constante d'équilibre K dans la diméthylformamide.

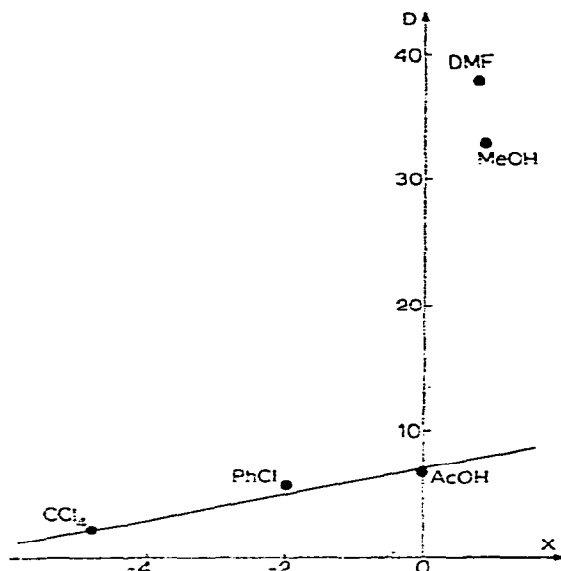
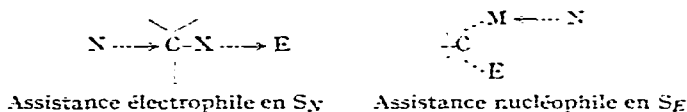


Fig. 5. Relation entre la constante diélectrique et la polarité des solvants.

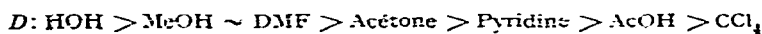
1) un pouvoir général de stabilisation des charges, qui est relié à la constante diélectrique D , et qui est comparable en substitution électrophile et nucléophile. C'est ce que l'on mesure de façon directe par l'étude de l'influence de la force ionique sur la constante de vitesse dans un solvant déterminé.

2) un pouvoir spécifique facilitant le "bond-breaking" et lié, dans le cas des substitutions nucléophiles, au caractère électrophile du solvant vis-à-vis des groupes partants^{20,21} et, dans le cas des substitutions électrophiles, au caractère nucléophile plus ou moins prononcé du solvant vis-à-vis des groupes partants. Cet effet spécifique est dû à ce que les S_Y exigent probablement une assistance électrophile^{20,21}, alors que les S_E subissent une assistance nucléophile¹².



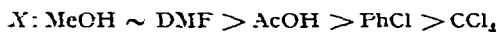
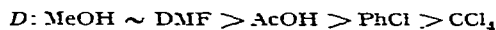
Il n'est donc pas étonnant de constater que la séquence de polarités ("cinétique", X ou Y) dépend du type de substitution que l'on considère.

Quand on compare la séquence de polarité des solvants obtenue pour les substitutions nucléophiles par la détermination des valeurs de Y^{21} à celles des constantes diélectriques²²



on remarque qu'elles diffèrent l'une de l'autre par la place de l'acide acétique.

La même comparaison, transposée aux substitutions électrophiles montre que, cette fois-ci, l'acide acétique est "normal".



Il est fort probable que les amines (la pyridine en particulier) se comporteront comme des solvants plus polaires en substitution électrophile qu'en substitution nucléophile.

Si l'on peut raisonnablement extrapoler les structures de complexes transitoires aux solvants extrêmes, soit à grande constante diélectrique et très nucléophiles, soit à faible constante diélectrique et peu nucléophiles, les cas intermédiaires des solvants polaires, mais peu nucléophiles (comme le nitrométhane) ou peu polaires et très nucléophiles (comme la pyridine) sont beaucoup plus complexes.

En effet, on peut concevoir qu'un solvant nucléophile soit cependant trop peu polaire pour qu'un complexe transitoire "ouvert" (non cyclique) puisse s'y former, et inversement.

Cependant, même si l'on est certain que, dans un solvant donné, le complexe transitoire est du type S_E2 , et bien que ce type de réaction ne soit régi que par deux effets principaux, il convient d'être prudent lorsqu'il s'agit d'extrapoler des résultats obtenus par l'étude des tétraalkylétains *symétriques* $R_4\text{Sn}$ en vue d'essayer de prévoir la séquence de scission d'un des groupes liés à l'étain dans des dérivés *asymétriques* $R_2\text{SnR}'_2$ ou $R_3\text{SnR}'$. Prenons par exemple l'iododémétallation des composés iso- $\text{F}_3\text{Sn}-n\text{-Pr}$ ou iso- $\text{Pr}_2\text{Sn}-n\text{-Pr}_2$ dans le méthanol. Si l'on suppose que les interactions stériques sont déterminantes, on peut concevoir aisément que, dans un dérivé mixte, un groupe isopropyle sera attaqué plus facilement qu'un groupe n -propyle (iso-Pr $>$ n -Pr). En effet, si l'attaque a lieu sur un groupe isopropyle, le groupe partant contiendra un groupe isopropyle de moins que si elle a lieu sur un groupe n -propyle et, dans le premier cas, l'interaction entre le groupe partant et l'électrophile, de même que l'empêchement stérique à la solvatation, seront plus faibles que dans le second. Au contraire, la même réaction sur des composés symétriques permet d'affirmer que la réactivité du tétra- n -propylétain est plus grande que celle du tétraisopropylétain dans les mêmes conditions expérimentales ($n\text{-Pr} >$ iso-Pr).

En S_E2 , la situation est bien entendu encore plus complexe, puisque les facteurs stériques et électroniques sont du même ordre de grandeur et qu'une modification d'un groupe lié à l'étain peut modifier à la fois la facilité de l'attaque électrophile sur carbone et l'assistance nucléophile interne sur l'atome d'étain.

Si l'on ajoute à ces facteurs le fait que la réaction pourrait également suivre un mécanisme S_E1 et que, dans certaines conditions, elle pourrait être partiellement ou totalement photochimique, particulièrement dans les solvants peu polaires et sur les dérivés branchés (nous reviendrons par la suite sur ce point) on se rend compte qu'il est très hasardeux, du moins dans l'état actuel des connaissances dans le domaine de la substitution électrophile aliphatique et de la liaison carbone-métal en particulier, de prévoir lequel des groupes d'un dérivé asymétrique sera scindé préférentiellement aux autres par un réactif électrophile donné dans des conditions expérimentales déterminées. Tout au plus peut-on proposer une explication pour interpréter les anomalies apparentes relevées dans la littérature.

On peut par exemple expliquer l'observation de Kipping⁴ concernant les produits de la réaction du tribenzyléthylétain avec l'iode et l'acide chlorhydrique en supposant que la séquence benzyle > éthyle obtenue avec l'iode dans CCl_4 serait dus à une réaction photochimique, alors que celle donnant éthyle > benzyle pourrait être la séquence hétérolytique.

On pourrait même généraliser cette hypothèse et penser que les résultats qualitatifs de la littérature obtenus par l'étude de réactions effectuées en solvants peu polaires et à la lumière refléteraient un mélange de mécanismes hétérolytique et radicalaire dont la proportion dépendrait du composé étudié, de l'électrophile, du solvant, de la présence ou non de certaines substances catalysant soit l'un, soit l'autre mécanisme, de la température à laquelle l'expérience a été conduite et même de la luminosité de la pièce dans laquelle s'est déroulée la réaction.

Cette intervention d'un mécanisme photochimique est plus qu'une simple possibilité : lors de l'étude de l'iododémétallation des tétraalkylétains dans l'acide acétique, nous avons remarqué que les solutions contenant de l'iode et un tétraalkylétain se décolorent plus vite à la lumière qu'à l'obscurité. Ainsi, le tétrabutylétain ($D_0' = 18.2^*$) réagit avec l'iode ($D_0 = 0.953$) de telle manière qu'en cinquante minutes, la densité optique observée soit de 0.557 pour une expérience effectuée en chambre noire, alors que la même solution, laissée à la lumière, est complètement décolorée.

Le même phénomène s'observe dans le chlorobenzène. En effet, le tétraméthylétain y provoque une diminution de la densité optique d'une solution de brome de 0.76 à 0.49 en 45 minutes, alors qu'à la lumière, la solution est incolore après le même laps de temps.

L'iododémétallation dans ce solvant semble beaucoup plus sensible à la lumière : le tétrabutylétain réagit avec l'iode dans le chlorobenzène en consommant une quantité de cet électrophile correspondant à $D = 0.2$, alors que, pendant le même temps et en présence de lumière, la consommation en I_2 atteint $D = 0.8$. De plus, bien que cette réaction se passe en présence d'un grand excès de dérivé organométallique, l'ordre global vaut 1.44 (méthode des tangentes) et 1.5 (méthode des temps partiels de réaction).

La bromodémétallation et l'iododémétallation des tétracyclopentyl et tétracyclohexylétains dans le chlorobenzène et le tétrachlorure de carbone n'est pas d'ordre deux. Cela pourrait être dû à une superposition des mécanismes hétérolytique et photochimique. Dans certaines conditions, on pourrait également être en présence de deux mécanismes simultanés pour les mêmes réactions sur le tétraisopropylétain.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Résultats cinétiques

(a) Bromodémétallation des tétraalkylétains dans le chlorobenzène

(i) *Détermination de l'équation cinétique.* La bromodémétallation des tétraalkylétains dans le chlorobenzène est une réaction se déroulant en phase homogène dont la vitesse n'est pas affectée par l'introduction de laine de verre ; l'ordre global vaut 1.9 lorsque les concentrations initiales en brome et en dérivé organométallique sont proches. De

* Rappelons que $D_0 = \epsilon(x_2) \cdot [x_2]_0$ et que $D_0' = \epsilon(x_2) \cdot [R_4Sn]_0$ ^{10,11}.

plus, lorsque la concentration en tétraalkylétain est environ dix fois plus grande que celle en brome, l'ordre par rapport à Br_2 vaut 1.07; il est difficile de se placer dans des conditions expérimentales plus proches de la pseudo-monomolécularité, à cause de la vitesse très grande de la bromodémétallation dans ce solvant. Toutes les cinétiques en milieu peu polaire ont été effectuées à la chambre noire.

(ii) *Résultats expérimentaux.* Les valeurs de k_2 calculées au moyen de la formule du second ordre^{10,11} sont rassemblés dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

DÉTERMINATION DE LA CONSTANCE DE VITESSE (en $l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) DE LA BROMODÉMÉTALLATION DE TÉTRAALKYLÉTAIENS DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20° C ($\epsilon = 232$ à $410 \text{ m}\mu$)

Composé	D_0	D_0'	n_{pts}	k_2
Me_4Sn	1.37	7.67	69	0.115
	1.62	8.12	66	0.116
	1.72	3.19	80	0.121
Et_4Sn	1.63	2.63	39	1.39
	1.86	3.06	41	1.45
$n\text{-Pr}_4\text{Sn}$	1.40	4.55	41	0.54
	1.60	2.10	49	0.55
$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	1.47	5.17	36	0.51
	1.75	1.75	39	0.52
	2.10	2.10	55	0.49
$n\text{-Oct}_4\text{Sn}$	1.03	2.23	57	0.65
	2.38	3.28	65	0.60
$n\text{-Dod}_4\text{Sn}$	1.17	3.78	47	0.49
$\text{iso-Pr}_4\text{Sn}$	0.99	0.99	49	1.61

L'influence de la concentration en acide acétique sur la constante de vitesse a été déterminée ensuite sur le tétraméthylétain. Une étude plus approfondie de ces réactions dans une série de solvants mixtes est actuellement en cours.

TABLEAU 6

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ACÉTIQUE SUR LA CONSTANCE DE VITESSE DE LA BROMODÉMÉTALLATION DU TÉTRAMÉTHYLÉTAIEN DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20° C

$[\text{A.OH}]$	D_0	D_0'	n_{pts}	k_2
0	1.62	8.12	66	0.116
0.357M	1.51	6.36	70	0.129
	1.51	6.36	78	0.134
0.435M	1.50	6.40	64	0.204
	1.50	6.50	64	0.206

(b) *Iododémétallation de tétraalkylétains dans le chlorobenzène*

(i) *Détermination de l'équation cinétique.* L'iododémétallation des tétraalkylétains dans le chlorobenzène est extrêmement lente et n'est mesurable que pour de fortes concentrations en dérivé organométallique. Toutes les cinétiques sont donc pseudo-monomoléculaires, l'ordre global valant 1.02 pour Me_4Sn et $\text{iso-Pr}_4\text{Sn}$ et 1.05 pour $n\text{-Pr}_4\text{Sn}$. L'iododémétallation des tétraéthyl et tétrabutylétain ne semble pas obéir à l'équation de vitesse purement bimoléculaire. Les valeurs données pour la constante de vitesse de

l'iododémétallation de ces deux dérivés sont approximatives et ont été estimées à partir d'un temps de demi-réaction moyen.

L'ordre par rapport au dérivé organométallique n'a pas été déterminé, étant donné qu'une diminution ou une augmentation de la concentration en R_4Sn nécessaire pour cette détermination, aurait provoqué un changement de solvant trop important.

L'addition de laine de verre ne modifie pas la vitesse de réaction et celle de triphénylamine ne ralentit pas la réaction du tétraméthylétain avec l'iode, ce qui semble en faveur d'une réaction non radicalaire²³.

(ii) *Résultats expérimentaux.* Les valeurs de k_2 pour ces réactions pseudo-monomoléculaires sont rassemblés dans le Tableau 7.

TABLEAU 7

DÉTERMINATION DE LA CONSTANCE DE VITESSE POUR L'IODODÉMÉTALLATION DE QUELQUES TÉTRAALCYLÉTAINS DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20° C ($\epsilon = 970$ à $500 \text{ m}\mu$)

Composé	D_0	D_0'	n_{pts}	$k_2 \cdot 10^4$
Me_4Sn	0.75	866	31	1.68
	0.466	747	27	1.66
Et_4Sn	1.25	430	—	10
$n\text{-Pr}_4Sn$	1.25	1050	55	1.30
$n\text{-Bu}_4Sn$	0.87	590	—	1
$iso\text{-Pr}_4Sn$	1.95	670	6	9.4

(c) *Bromodémétallation des tétraalcyliétains dans le tétrachlorure de carbone*

(i) *Détermination de l'équation cinétique.* Dans le tétrachlorure de carbone comme dans le chlorobenzène, l'ordre global de la bromodémétallation vaut 1.03 pour une réaction effectuée en présence d'un grand excès d'organométallique et tend vers deux au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équimolécularité. Les valeurs de k_2 trouvées par intégration au moyen de la formule du second ordre sont constantes au sein d'une même cinétique et d'une cinétique à une autre pour un composé organométallique donné. La réaction est également homogène.

(ii) *Résultats expérimentaux.* Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 8.

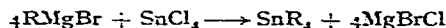
TABLEAU 8

DÉTERMINATION DE LA CONSTANCE DE VITESSE DE LA BROMODÉMÉTALLATION DE QUELQUES TÉTRAALCYLÉTAINS DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE À 20° C ($\epsilon = 200$ à $421 \text{ m}\mu$)

Composé	D_0	D_0'	n_{pts}	$k_2 \cdot 10^4$
Me_4Sn	1.73	145	16	1.75
Et_4Sn	2.80	23.7	122	165
	1.08	34.9	76	168
$n\text{-Pr}_4Sn$	1.12	20.6	67	82
	1.44	37.9	91	79
$n\text{-Bu}_4Sn$	1.90	27.3	87	97
	1.14	38.0	79	96
$n\text{-Oct}_4Sn$	1.42	18.6	99	131
	1.50	36.4	106	118
$n\text{-Dod}_4Sn$	1.05	11.4	38	144
$iso\text{-Pr}_4Sn$	1.22	5.6	47	1470
	1.50	6.05	66	1560
	1.50	8.25	61	1530

Synthèse

Au moyen de la réaction habituelle servant à la synthèse en laboratoire des tétraalkylétains^{1,23}



nous avons obtenu, au départ de 18 g de magnésium en tournures, de 110 g de bromure de cyclopentyle dans 500 ml d'éther diéthylique anhydre et de 12 ml de chlorure stannique dans 100 ml de benzène anhydre, 12 g de tétracyclopentylétain (F. 68°–68.5°. Trouvé: C, 60.5; H, 9.1. C₂₀H₃₂Sn calc.: C, 60.8; H, 9.2 %), dont le spectre IR possède des bandes d'absorption aux positions suivantes (en cm⁻¹): 2985 (s.), 2900 (s.), 1525 (w.), 1470 (m.), 1450 (s.), 1315 (w.), 1300 (m.), 1212 (m.), 1093 (s.), 1053 (s.), 943 (w.), 893 (s.).

Produits et solvants

Nous avons employé les tétraalkylétains préparés précédemment. Un échantillon de tétraoctylétain nous a été fourni par Mr. R. WALRAEVENS. Le tétradodécylétain nous a été fourni par Metal & Thermit Co.

Le chlorobenzène Merck pour analyse et le tétrachlorure de carbone U.C.B. pour analyse ont été employés sans purification supplémentaire.

Les mesures cinétiques ont été effectuées sur un spectrophotomètre Beckman B avec bloc thermostatique dans des cuvettes de 1.001 cm.

Les spectres RMN ont été relevés sur un appareil Varian 60 A.

REMERCIEMENTS

Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur le Professeur R. H. MARTIN, qui a suivi ces recherches avec le plus vif intérêt.

Les spectres RMN ont été relevés par Mademoiselle N. DEFAY, que nous remercions pour son aide efficace et sa compétence.

Nous remercions le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) pour l'aide morale et financière dont nous avons bénéficié.

Nous remercions également le Fonds de la Recherche Scientifique Collective qui a octroyé un subside à notre Laboratoire.

RÉSUMÉ

La vitesse de la réaction des tétraalkylétains avec les halogènes a été déterminée dans une série de solvants de polarité variable. L'équation de vitesse est du premier ordre vis-à-vis de chacun des deux réactifs dans tous les cas. Deux types de séquences sont observées:

- a) CH₃ > C₂H₅ > n-C₃H₇ > iso-C₃H₇, une séquence stérique en milieu "polaire"
- b) CH₃ < C₂H₅ > n-C₃H₇ < iso-C₃H₇, une séquence montrant une contribution accrue des effets inductifs, dans des solvants "peu polaires".

Deux types de complexes transitoires sont suggérés en vue d'interpréter l'influence du solvant sur la balance entre les effets stériques et inductifs.

Un paramètre "X", analogues aux grandeurs "Y" de Winstein ou "Z" de Kosower, est définie, donnant une information quantitative sur l'influence de la

polarité du solvant sur la réactivité dans le cas de substitutions électrophiles sur carbone saturé. Les spectres NMR du bromure de triméthylétain montrent que ces X sont en relation avec la nucléophilie des solvants vis-à-vis de l'atome d'étain.

SUMMARY

The rate of the reaction of tetraalkyltins with halogens has been determined in a series of solvents of varying polarity. The rate equation is found to be first order in both reactants in all cases. Two types of sequences are observed:

a) $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{iso-C}_3\text{H}_7$, a steric sequence, in "polar" solvents.

b) $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7 < \text{iso-C}_3\text{H}_7$, a sequence showing an increasing contribution of inductive effects, in "nonpolar" solvents.

Two different medium-dependent transition states, emphasizing the importance of charge solvation, are suggested in order to interpret the influence of the solvent on the balance between steric and inductive effects.

A parameter " X ", analogous to Winstein's Y or Kosower's Z is defined, giving quantitative information about the influence of the solvent polarity on reactivities in the case of electrophilic substitution at a saturated carbon atom. NMR spectra of trimethyltin bromide show that these X values are correlated with the nucleophilicity of the solvents.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG ET H. GILMAN, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 459.
- 2 M. S. KHARASH ET R. MARKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 3130.
- 3 J. G. A. LUIJTEN ET G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of organotin chemistry*, Tin Research Institute, Greenford, England, 1955.
- 4 F. B. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, 131 (1928) 2395.
- 5 D. SEYFERTH, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1599.
- 6 Z. M. MANULKIN, *J. Gen. Chem. USSR*, 14 (1944) 1047; *Chem. Abstr.*, 41 (1947) 89.
- 7 W. DRENTH, *Chem. Weekblad*, 56 (1960) 377.
- 8 a) E. D. HUGHES ET H. C. VOLGER, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2359;
b) M. M. KREEVOY ET R. L. HANSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 626; *Dissertation Abstr.* 21 (1961) 1757.
- 9 R. E. DESSY ET COLLABORATEURS, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2683; 83 (1961) 1163 et 84 (1962) 1172.
- 10 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71 (1962) 32.
- 11 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71 (1962) 601.
- 12 M. GROSJEAN, O. BUCHMAN ET J. NASIELSKI, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 72 (1963) 286.
- 13 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Ind. Chim. Belg.*, 26 (1961) 1393.
- 14 H. TSBOMORA ET R. P. LANG, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2085.
- 15 M. GROSJEAN, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Ind. Chim. Belg.*, 28 (1963) 721.
- 16 R. W. BOTT, C. EABORN ET J. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (1963) 681.
- 17 G. P. VAN DER KELEN, *Nature*, 193 (1962) 1069.
- 18 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Rec. Trav. Chim.*, 82 (1963) 228.
- 19 S. WINSTEIN ET E. GRUNWALD, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 846; 73 (1951) 2700.
- 20 C. G. SWAIN ET W. P. LANGSDORF, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2813.
- 21 E. M. KOSOWER, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3253.
- 22 J. C. IUNGERS, *Cinétique chimique appliquée*, Techni P, 1958.
- 23 W. P. NEUMANN, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 225.