

MÉCANISMES DE RUPTURE DE LA LIAISON CARBONE-ÉTAIN PAR LES HALOGÈNES

II. SUBSTITUTION RADICALAIRE EN SOLUTION

S. BOUÉ*, M. GIELEN ET J. NASIELSKI**

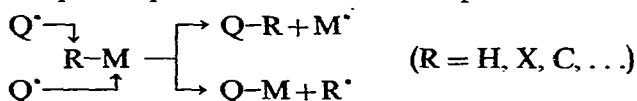
Faculté des Sciences, Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles (Belgique)

(Reçu le 6 février 1967)

INTRODUCTION

Durant ces vingt dernières années, les composés organométalliques ont été l'objet d'un nombre considérable d'études concernant leur réactivité, mais la grande majorité des chercheurs ont orienté leurs travaux dans la voie des réactions hétérolytiques. Il y a là un paradoxe puisque la faible énergie des liaisons carbone-métal classe les composés organométalliques parmi les substrats de choix pour l'étude des réactions radicalaires. C'est Paneth^{1,2} qui le premier, montra en 1929 la possibilité de former des radicaux libres aux dépens de dérivés organométalliques. Depuis Paneth, l'étude des décompositions homolytiques*** de composés organométalliques a pris une extension considérable et Bass³ a publié récemment à ce sujet une intéressante revue. Il est cependant singulier de constater combien la réaction de substitution radicalaire demeure un domaine peu exploré.

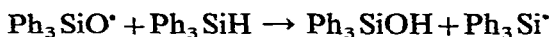
On peut représenter cette réaction par le schéma général:



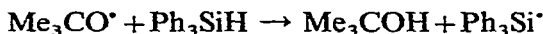
et distinguer trois classes selon que le radical attaquant porte son action sur l'atome métallique, sur un atome directement lié au métal ou sur un atome non lié au métal. La connaissance du site d'attaque est en effet très importante, puisque c'est elle qui permettra de déterminer la nature du porteur de chaîne (si chaîne il y a) et de discuter la réactivité en fonction de la structure du substrat ou des produits.

1. Attaque radicalaire sur R avec formation de M[•]

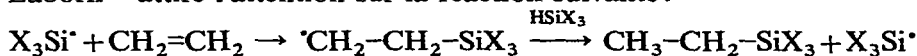
(a) R = H. Gilman et Hammond⁴ signalent l'arrachement de l'hydrogène du triphénylsilane, par attaque radicalaire:



et



Eaborn^{4b} attire l'attention sur la réaction suivante:



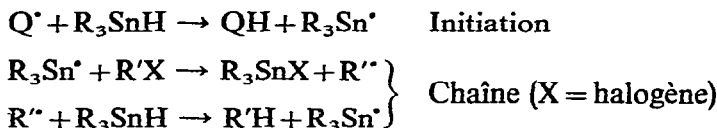
* Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.).

** Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.).

*** Ces décompositions sont obtenues soit par pyrolyse, soit par photolyse.

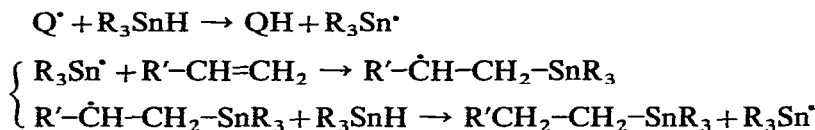
et note que l'on obtient, pour différentes valeurs de X, une séquence inductive de réactivité: $\text{HSiCl}_3 > \text{HSiMeCl}_2 > \text{H}_2\text{SiEt}_2 > \text{HSiEt}_3$.

Pour les stannanes, Kuivila⁵ propose un processus en chaîne, avec attaque radicalaire sur hydrogène:



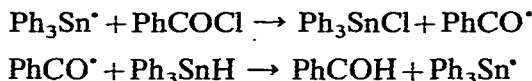
et la séquence de réactivité obtenue pour R' ($\text{CHCl}_2 > \text{PhCH}_2 > \text{CH}_2\text{Cl} > \text{tert-Bu} > \text{sec-Bu} > \text{n-Bu}$) suggère que la réaction est essentiellement régie par la stabilité du radical R'' formé et met l'accent sur la faible électrophilie de $\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$.

Kuivila⁶ met encore en évidence la formation de $\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$ dans l'addition des stannanes sur des éthyléniques:



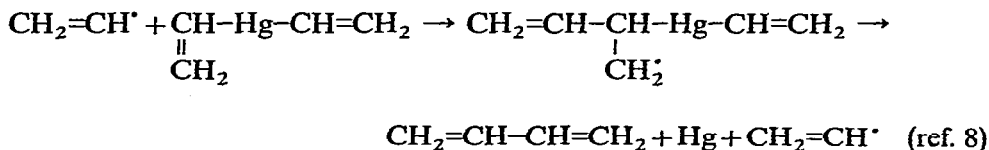
Il convient de noter que, dans certaines conditions, cette réaction peut être hétérolytique^{7b}.

Enfin, on peut citer le travail de Kupchik et Keisel^{6b}, qui étudient la réaction catalysée par l'azobisisobutyronitrile du chlorure de benzoyle sur l'hydruire de triphénylétain et proposent le schéma suivant:

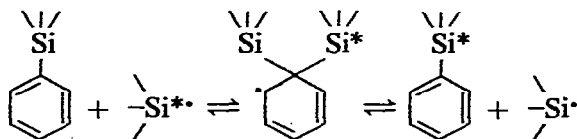


Le mécanisme réel est sans doute plus complexe puisqu'au lieu d'obtenir PhCOH, ils retrouvent $\text{PhCOOCH}_2\text{Ph}$.

(b) *R = radical carboné*. On peut citer deux exemples de $\text{S}_{\text{R}}2$ sur carbone sp^2 lié à un atome métallique et le premier stade de la réaction est chaque fois une addition sur la double liaison; il s'agit de la décomposition du divinylmercure⁸:

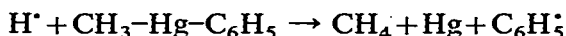


et de la réaction d'échange d'un arylsilicium⁹:

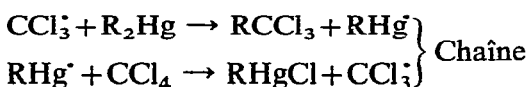
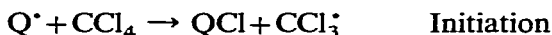


* Pour l'établissement de conclusions mécanistiques et de corrélations intéressantes entre structure et réactivité, voir réf. 7.

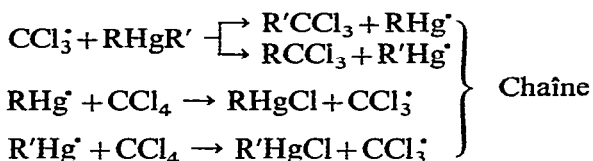
La S_R2 sur carbone sp^3 lié à un atome de métal est fort rare; elle est principalement représentée par le travail de Steacie¹⁰, qui observe la réaction:



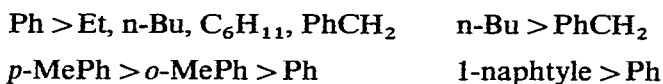
par celui de Borisov¹¹, qui propose le schéma suivant:



et celui de Nesmeyanov¹². Ce dernier travail constitue à notre connaissance la seule étude de réactivité, d'ailleurs semi-quantitative, en S_R2 sur composés organométalliques. Nesmeyanov étudie la réaction, initiée par le peroxyde de benzoyle, de CCl_4 sur des composés mixtes du type $RHgR'$ et, pour justifier la nature des produits de réaction, il reprend le mécanisme proposé par Borisov:

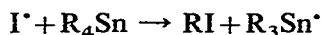
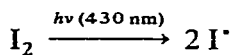


Par mesure de la compétition de rupture entre $R-Hg$ et $R'-Hg$, il définit les réactivités relatives suivantes:

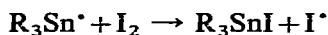


Les résultats de Borisov et de Nesmeyanov sont remarquables en ce qu'ils suggèrent que le radical porteur de chaîne est RHg^{\cdot} , alors que d'autres travaux cités dans la littérature¹³ semblent montrer que la décomposition de RHg^{\cdot} est instantanée et suit immédiatement sa formation.

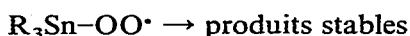
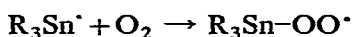
Savitskii et Syrkin³⁶ ont étudié l'action de l'iode sur le tétraéthylétain. Ils observent qu'en l'absence d'oxygène, le rendement quantique est plus grand que 1 et que la décoloration ralentit fortement lorsque une mole d'iode est consommée par mole de tétraéthylétain. En présence d'oxygène, le rendement quantique est inférieur à 1 et la décoloration de l'iode ralentit quand une demi-mole d'iode a été consommée par mole de Et_4Sn . Ils proposent le schéma suivant pour expliquer ces observations:



en l'absence d' O_2 : réaction en chaîne

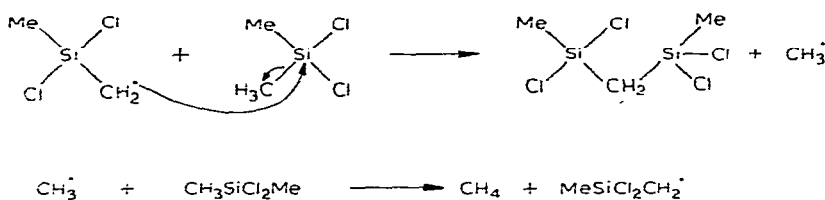


en présence d' O_2

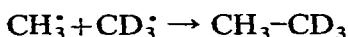
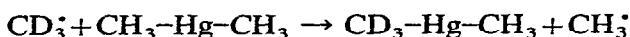


2. Attaque radicalaire sur métal avec formation de R[•]

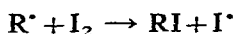
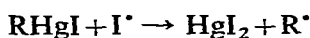
Pour expliquer les produits de décomposition radicalaire de SiCl₂Me₂, Hanson¹⁴ propose l'attaque sur atome de silicium :



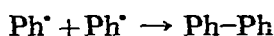
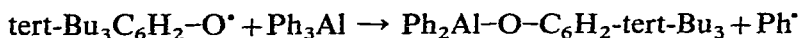
Rebbert¹⁵ constate que la photolyse de CH₃-CO-CD₃ en présence de di-méthylmercure produit CH₃-CD₃ en quantité trop faible pour justifier un mécanisme en chaîne avec attaque sur carbone; il conclut alors à une S_R2 sur mercure :



Winstein et Traylor¹⁶ ont montré que la réaction normalement hétérolytique de I₂ sur l'iodure de 4-camphylmercure peut être rendue radicalaire par photoactivation; ils s'appuient sur des arguments cinétiques pour suggérer le mécanisme suivant :



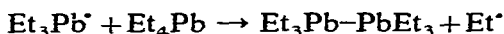
Müller et Ziemek¹⁷ ont mis en évidence, par une étude de spectroscopie de résonance électronique magnétique, l'attaque radicalaire sur atome d'aluminium :



Signalons enfin que Razuvaev^{18a} cite l'attaque par PhCOO[•] sur atome de plomb et d'étain, ce qu'il justifie par l'isolement des benzoates :

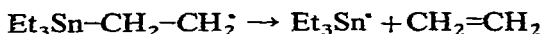


et celle de Et₃Pb[•] sur Pb¹⁹, qui serait responsable de la formation des diplombs lors de la décomposition thermique des tétraalkylplombs :

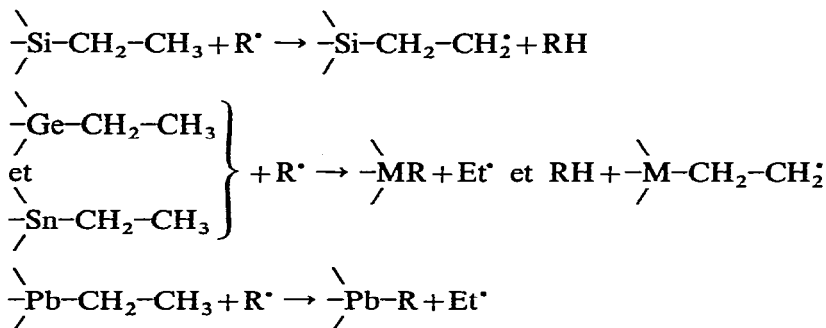


3. Attaque radicalaire sur atome non lié au métal

Razuvaev¹⁸ et ses collaborateurs ont étudié la pyrolyse et la S_R2 sur des dérivés tétraalkylés des métaux du groupe IV. Pour rendre compte de la nature des produits formés lors des réactions étudiées, ces auteurs proposent un mécanisme d'arrachement d'hydrogène :



Ils observent de plus qu'en passant du silicium au plomb, l'arrachement d'hydrogène est de plus en plus défavorisé par rapport à la S_R2 sur *métal*, dont la facilité augmente :



Cette séquence suggère que l'accessibilité des orbitales *d* vides du métal et l'énergie de la liaison $\cong\text{C}-\text{M}\leq$ peuvent jouer un rôle important dans la réactivité de ces composés à l'égard d'agents radicalaires.

Il est utile de remarquer que, selon Razuvaev, la seule source de $\text{R}_3\text{M}^\bullet$ est la décomposition de $\text{R}_3\text{M}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$ et que jamais il n'envisage la S_R2 sur le carbone lié au métal. Ceci contredit formellement les résultats obtenus par Borisov et par Nesmeyanov dans le cas des alkylmercures et met l'accent sur l'influence que peut exercer le métal sur le mécanisme de la S_R2 .

4. Conclusion

La littérature ne renseigne actuellement que peu d'études concernant la substitution radicalaire sur les composés organométalliques. Les résultats obtenus, trop peu nombreux, fragmentaires et hétérogènes, ne permettent pas de déduire une quelconque règle de corrélation entre la structure des composés et leur réactivité; de plus, l'activité du solvant n'est généralement pas prise en considération, sauf pour les réactions secondaires auxquelles il peut donner lieu, alors que l'influence qu'il est capable d'exercer sur le mécanisme même de la réaction étudiée a été suffisamment démontrée²⁰⁻²⁵ et que deux réactions envisagées dans des solvants différents ne peuvent par conséquent a priori pas être comparées.

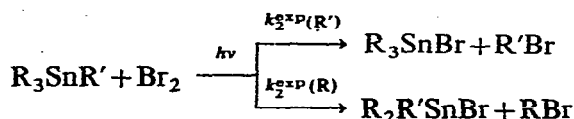
C'est dans le but de contribuer à l'établissement de liens structure-réactivité que nous avons abordé l'étude systématique d'une réaction radicalaire: la photobromodémétallation de tétraalkylétains en solution dans le chlorobenzène.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons déjà observé²⁶ qu'une solution de brome ou d'iode dans le chlorobenzène est plus rapidement décolorée par un tétraalkylétain en présence de lumière qu'à l'obscurité. Nous avons d'autre part remarqué que le rapport $k_2^{\text{exp}}(\text{R})/k_2^{\text{exp}}(\text{R}')$ pour un composé $\text{R}_3\text{SnR}'$, est différent pour une halogénodémétallation effectuée en présence et en l'absence de lumière.

Nous avons alors entrepris une étude plus précise de la photohalogénodémétallation de tétraalkylétains et avons abordé le problème en déterminant, par analyse chromatographique quantitative des produits de réaction, les réactivités relatives

$k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(R')$ pour les molécules R_3SnR' . La réaction envisagée est la suivante:



et le solvant utilisé est le chlorobenzène désoxygéné.

Avant toute étude de réactivité, nous avons défini la nature du phénomène observé et sélectionné des conditions expérimentales permettant l'interprétation des résultats. Ces investigations préparatoires sont décrites ci-après:

(1) Nous savons que le brome réagit différemment avec les tétraalkylétains à la lumière et à l'obscurité. Pour étudier le phénomène photochimique, nous devons être assurés que, dans les conditions expérimentales utilisées, le processus "obscur" soit complètement inhibé par compétition; ceci peut être réalisé en accroissant l'intensité lumineuse utilisée jusqu'à obtention d'un rapport $k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(R')$ constant, soit en multipliant les sources, soit en diminuant la distance d qui sépare la lampe de la cellule à réaction (voir Tableau 1).

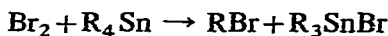
TABLEAU 1

BROMODÉMÉTALLATION DE $n-PrSnMe_3$, DANS LE CHLOROBENZÈNE, À 20°, SOUS L'ACTION DE LAMPES À VAPEUR DE MERCURE, MOYENNE PRESSION

d (cm)	Rapport des surfaces $S(MeBr)/S(n-PrBr)$	
	1 lampe de 125 W	2 lampes de 125 W
∞	14.8	
20.5	5.1	
14.0	3.1	
10.0	1.56	
6.0	0.70	
3.3	0.68	
2.3	0.66	
2.5		0.67

(2) Nous avons pu estimer que, dans des conditions considérées comme purement photochimiques ($d = 2.5$ cm), la réaction est, selon la nature de l'alkylétain, approximativement 20 à 60 fois plus rapide qu'à l'obscurité. Cela confirme que la S_E2 est inhibée à plus de 95%.

(3) Il a été vérifié, par analyse chromatographique quantitative, que, pour plus de 95% du brome, la réaction est limitée à une monobromation et correspond à la stoechiométrie*:



Les produits de réaction, identifiés par chromatographie en phase vapeur, sont les suivants (pour R_3SnR'): RBr et $R'Br$; R_3SnBr et $R_2R'SnBr$ (95% de réaction); petites quantités d'hydrocarbures, dans lesquels les dimères $R-R$ et $R'-R'$ ont été reconnus par spectroscopie IR, après isolement par chromatographie en phase gazeuse; 1 à 2%

* Ceci n'est vrai que dans les conditions expérimentales utilisées.

de substances non identifiées.

(4) L'analyse, par chromatographie en phase vapeur a montré que, dans les conditions utilisées pour la photodémétallation, l'illumination prolongée des solutions suivantes :

R_3SnR' dans PhCl

$R_3SnR' + R_3SnBr + R'Br$ dans PhCl

$R_3SnR' + R_3SnR''$ dans PhCl

$R_4Sn + R_4Sn +$ acétophénone dans PhCl

ne modifie leur composition ni qualitativement, ni quantitativement. Un relevé spectral montre d'ailleurs la transparence totale des organoétains au-dessus de 250 nm, pour les concentrations employées; un filtre en Pyrex limitait à 300 nm les longueurs d'onde incidentes.

(5) L'addition de brome aussitôt après l'illumination prolongée de la solution de R_3SnR' dans PhCl conduit quantitativement au même résultat que la réaction effectuée entièrement à l'obscurité.

(6) La longueur d'onde de la lumière possédant une activité chimique a été déterminée par usage de filtres: il s'agit d'une bande large s'étendant approximativement de 400 à 450 nm et correspondant à l'absorption de Br_2 dans le chlorobenzène (λ_{max} 410 nm). On peut donc conclure que c'est par action sur le brome que la lumière intervient.

(7) L'influence de la lumière sur la réactivité du brome suggère un processus radicalaire. Cette hypothèse a été vérifiée en observant que la valeur du rapport de réactivité "photochimique" évolue vers celle du rapport de réactivité hétérolytique lorsqu'on ajoute au milieu réactionnel de l'hydroquinone, qui entre en compétition avec R_3SnR' dans la réaction avec Br^* (voir Tableau 2). D'ailleurs une estimation,

TABLEAU 2

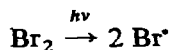
INFLUENCE INHIBITRICE DE L'HYDROQUINONE SUR LA PHOTOBROMODÉMÉTALLATION DE R_3SnR' DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

[hydroquinone] = solution saturée.

R	R'	Rapports de surfaces $S(RBr)/S(R'Br)$			
		Obscurité		$h\nu$	
		PhCl pur	PhCl + hydroq.	PhCl pur	PhCl + hydroq.
Me	n-Pr	14.8	15.0	0.66	3.0
Me	n-Bu	12.5	12.5	0.56	2.3
Me	iso-Pr	6.0	6.1	0.30	0.60

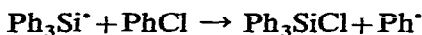
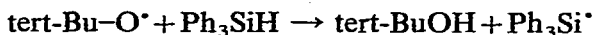
quoique très approximative, a permis de conclure que le rendement quantique de la réaction est supérieur à l'unité, ce qui suggère un processus en chaîne et rend peu vraisemblable la réaction d'une molécule de brome excitée*. Ceci n'est d'ailleurs pas étonnant si l'on se rappelle que Savitskii a obtenu un rendement quantique supérieur à un pour la photoiododémétallation du tétraéthylétain en l'absence d'oxygène³⁶.

Il est donc raisonnable de conclure que la lumière agit par photolyse du brome :



* Des exemples de réactions impliquant un état excité X_2^* sont signalés dans la littérature^{27,37}.

(8) Lors de la réaction de Ph_3SiH sur $\text{tert-Bu-O-O-tert-Bu}$ dans le chlorobenzène, Gilman et Hammond⁴ ont observé la formation de chlorure de triphénylsilicium, qu'ils expliquent par le schéma suivant :



Comme nous pouvions craindre un phénomène analogue, nous avons recherché dans les produits de réaction les chlorures d'alkyles et les chlorures de trialkylétains; l'analyse n'a mis en évidence aucune trace de chlorures. On peut donc conclure que le solvant n'intervient pas en tant que réactif, ce qui n'exclut pas une intervention telle que, par exemple la formation de complexes de transfert de charge avec l'halogène avant²⁸ ou après^{21,23b,24} sa photodissociation.

1. Photobromodémétallation de composés asymétriques $\text{R}_3\text{SnR}'$

Nous avons étudié la réaction photoactivée du brome sur les séries de composés $\text{Me}_3\text{SnR}'$ et $\text{Et}_3\text{SnR}'$. Le Tableau 3 résume l'ensemble des résultats expérimentaux.

TABLEAU 3

DOSAGE DES PRODUITS OBTENUS PAR PHOTOBROMODÉMÉTALLATION DE $\text{R}_3\text{SnR}'$ DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°
 $d = 2.5 \text{ cm}$; $[\text{R}_3\text{SnR}'] = 0.1 \text{ M}$.

Une quantité de brome suffisante pour consommer 10 à 20% de l'organométallique est ajoutée, goutte à goutte à l'aide d'un tube capillaire sous illumination et sous agitation.

R	R'	$S(\text{RBr})/S(\text{R}'\text{Br})$	$k_2^{\text{exp}}(\text{R})/k_2^{\text{exp}}(\text{R}')$	$k_2^{\text{exp}}(\text{R}')/k_2^{\text{exp}}(\text{Me})^a$
Me	Me	1.00	1.00	1.00
Me	Et	0.66	0.28	3.70
Me	n-Pr	0.66	0.31	3.23
Me	iso-Pr	0.31	0.144	6.95
Me	n-Bu	0.56	0.31	3.23
Me	cyclo- C_3H_5 ^b	0.25	0.12	8.45
Me	PhCH_2 ^b		0.465 ^c	2.15
Et	Me	4.50	1.23	1.00
Et	Et	1.00	1.00	1.00
Et	n-Pr	3.00	1.15	1.10
Et	iso-Pr	2.16	0.83	1.45
Et	n-Bu	2.60	1.14	1.12

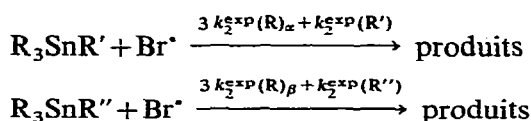
^a Pour chaque série, on pose arbitrairement $k_2^{\text{exp}}(\text{Me}) = 1$ et on rapporte toutes les autres valeurs à cette unité. ^b Un échantillon de cyclopropyltriméthylétain nous a été fourni par P. Baekelmans; le benzyltriméthylétain a été synthétisé par E. van den Bulk. ^c Déterminé par dosage indirect $[\text{PhCH}_2\text{Br}] = [\text{Br}_2]_0 - [\text{MeBr}]$.

En posant comme hypothèse $k_2^{\text{exp}}(\text{Me}) = \text{constante}$ pour la série $\text{Me}_3\text{SnR}'$ et $k_2^{\text{exp}}(\text{Et}) = \text{constante}$ pour la série $\text{Et}_3\text{SnR}'$, on obtient les séquences de réactivité relatives suivantes:

Série Me ₃ SnR'	C ₃ H ₅	> iso-Pr	> n-Bu = n-Pr	< Et	> PhCH ₂	> Me
	8.45	6.95	3.23	3.7	2.15	1.00
Série Et ₃ SnR'	iso-Pr	> n-Bu = n-Pr	< Et	> Me		
	1.45	1.11	1.23	1.00		

2. Photobromodémétallation de mélanges de tétraalkylétains

Les séquences de réactivité que nous avons définies précédemment pour les séries de composés Me₃SnR' et Et₃SnR' reposent sur l'hypothèse $k_2^{\text{exp}}(\text{Me}) = \text{constante}$ et $k_2^{\text{exp}}(\text{Et}) = \text{constante}$, à groupes R' variables. Cette hypothèse, qui suppose que la réactivité d'un groupe alkyle ne dépend que de l'énergie de la liaison C-Sn, est a priori injustifiée. Nous avons donc entrepris d'étudier la réactivité relative des groupes alkyle non plus en comparant deux groupes inclus dans une même molécule, mais en mesurant; par chromatographie en phase vapeur, les quantités d'halogénures R'Br et R''Br formés au départ de mélanges tels R₃SnR' + R₃SnR'' ou R₄Sn + R₄Sn. Comme il y a cette fois deux substrats, le rapport [R'Br]/[R''Br] dépend de leur concentration et n'est pas équivalent au rapport $k_2^{\text{exp}}(\text{R}')/k_2^{\text{exp}}(\text{R}'')$ des constantes de vitesse; pour connaître ce dernier, il faut considérer que, si la réaction est la suivante:



on peut écrire:

$$-d[\text{R}_3\text{SnR}']/dt = [3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\alpha} + k_2^{\text{exp}}(\text{R}')] \cdot [\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot [\text{Br}^*]$$

$$\text{et } -d[\text{R}_3\text{SnR}'']/dt = [3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\beta} + k_2^{\text{exp}}(\text{R}'')] \cdot [\text{R}_3\text{SnR}''] \cdot [\text{Br}^*]$$

$$\text{d'où } \frac{d[\text{R}_3\text{SnR}']}{[\text{R}_3\text{SnR}']} = \frac{3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\alpha} + k_2^{\text{exp}}(\text{R}')}{3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\beta} + k_2^{\text{exp}}(\text{R}'')} \cdot \frac{d[\text{R}_3\text{SnR}'']}{[\text{R}_3\text{SnR}'']}$$

et, en intégrant, on trouve:

$$\ln \frac{[\text{R}_3\text{SnR}']_0}{[\text{R}_3\text{SnR}']_f} = \frac{3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\alpha} + k_2^{\text{exp}}(\text{R}')}{3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\beta} + k_2^{\text{exp}}(\text{R}'')} \cdot \ln \frac{[\text{R}_3\text{SnR}'']_0}{[\text{R}_3\text{SnR}'']_f}$$

$$\text{avec } [\text{R}_3\text{SnR}'']_f = [\text{R}_3\text{SnR}'']_0 - [\text{RBr}]_{\beta} - [\text{R}''\text{Br}]$$

$$[\text{R}_3\text{SnR}']_f = [\text{R}_3\text{SnR}']_0 - [\text{RBr}]_{\alpha} - [\text{R}'\text{Br}]$$

Sous réserve d'utiliser un étalon interne, l'analyse chromatographique permet de connaître [R'Br] et [R''Br]; comme nous avons d'autre part déjà déterminé $k_2^{\text{exp}}(\text{R}')/k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\alpha}$ et $k_2^{\text{exp}}(\text{R}'')/k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\beta}$ (voir paragraphe précédent), nous pouvons calculer les valeurs de [RBr]_α et [RBr]_β:

$$[\text{RBr}]_{\alpha} = 3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\alpha} \cdot [\text{R}'\text{Br}]/k_2^{\text{exp}}(\text{R}')$$

$$[\text{RBr}]_{\beta} = 3 k_2^{\text{exp}}(\text{R})_{\beta} \cdot [\text{R}''\text{Br}]/k_2^{\text{exp}}(\text{R}'')$$

et donc aussi celles de [R₃SnR']_f et [R₃SnR'']_f.

Pour chaque type de mélange, nous avons effectué plusieurs préparations correspondant à des rapports []₀/[]_f différents et, en étudiant graphiquement

$\ln([R_3SnR']_0/[R_3SnR']_t)$ en fonction de $\ln([R_3SnR'']_0/[R_3SnR'']_t)$, nous obtenons une droite dont la pente, $\text{tg } \alpha$, vaut :

$$\text{tg } \alpha = [3 k_2^{\text{exp}}(R)_x + k_2^{\text{exp}}(R')]/[3 k_2^{\text{exp}}(R)_\beta + k_2^{\text{exp}}(R'')];$$

nous en tirons facilement la valeur de $k_2^{\text{exp}}(R')/k_2^{\text{exp}}(R'')$ en utilisant celles de $k_2^{\text{exp}}(R')/k_2^{\text{exp}}(R)_x$ et $k_2^{\text{exp}}(R'')/k_2^{\text{exp}}(R)_\beta$ déjà connues. Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 4 à 13.

TABLEAU 4

BROMODÉMÉTALLATION RADICALE DU MÉLANGE $\text{EtSnMe}_3 + n\text{-BuSnMe}_3$ DANS LE CHLOROENZÈNE À 20°
 $\text{tg } \alpha = \{3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me})_x + k_2^{\text{exp}}(\text{Bu})\}/\{3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me})_\beta + k_2^{\text{exp}}(\text{Et})\} = 1.08$; $k_2^{\text{exp}}(n\text{-Bu})/k_2^{\text{exp}}(\text{Et}) = 1.0$; $k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, n\text{-BuSnMe}_3)/k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{EtSnMe}_3) = 1.14$.

$[n\text{-BuSnMe}_3]_0$ (mole/l)	$[\text{EtSnMe}_3]_0$ (mole/l)	Etalon [iso-PrBr] (mole/l)	S^b iso-PrBr	S^b MeBr	S^b n-BuBr	S^b EtBr
0.198	0.233	0.178	1496	296	230	194
0.209	0.239	0.186	1424	316	276	216
0.205	0.216	0.163	1012	368	314	238
0.196	0.215	0.167	1168	182	169	122
0.295	0.323	0.181	1040	150	135	100

^a Nous symbolisons par $k_2^{\text{exp}}(R, A)$ la constante cinétique pour le radical R dans la molécule A. ^b Les surfaces mesurées par planimétrie des chromatogrammes sont exprimées en unités arbitraires.

TABLEAU 5

BROMODÉMÉTALLATION RADICALE DU MÉLANGE $\text{iso-PrSnMe}_3 + n\text{-PrSnMe}_3$ DANS LE CHLOROENZÈNE À 20°
 $\text{tg } \alpha = \{3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me})_x + k_2^{\text{exp}}(\text{iso-Pr})\}/\{3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me})_\beta + k_2^{\text{exp}}(n\text{-Pr})\} = 1.21$; $k_2^{\text{exp}}(\text{iso-Pr})/k_2^{\text{exp}}(n\text{-Pr}) = 1.63$; $k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{iso-PrSnMe}_3)/k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, n\text{-PrSnMe}_3) = 0.76$.

$[n\text{-PrSnMe}_3]_0$ (mole/l)	$[\text{iso-PrSnMe}_3]_0$ (mole/l)	Etalon [EtBr] mole/l	S EtBr	S MeBr	S n-PrBr	S iso-PrBr
0.227	0.206	0.213	1352	208	148	192
0.303	0.273	0.247	1552	115	72	106
0.272	0.252	0.230	1520	330	228	331
0.354	0.331	0.265	1760	186	107	169
0.241	0.238	0.281	1984	336	231	364

TABLEAU 6

BROMODÉMÉTALLATION RADICALE DU MÉLANGE $\text{EtSnMe}_3 + n\text{-PrSnMe}_3$ DANS PhCl À 20°

$\text{tg } \alpha = \{3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me})_x + k_2^{\text{exp}}(\text{Et})\}/\{3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me})_\beta + k_2^{\text{exp}}(n\text{-Pr})\} = 1.02$; $k_2^{\text{exp}}(\text{Et})/k_2^{\text{exp}}(n\text{-Pr}) = 1.10$; $k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{EtSnMe}_3)/k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, n\text{-PrSnMe}_3) = 0.96$.

$[\text{EtSnMe}_3]_0$ (mole/l)	$[n\text{-PrSnMe}_3]_0$ (mole/l)	Etalon [iso-PrBr] (mole/l)	S iso-PrBr	S MeBr	S EtBr	S n-PrBr
0.210	0.190	0.207	760	296	206	198
0.222	0.213	0.233	1704	260	164	174
0.250	0.253	0.192	1440	185	102	117
0.281	0.276	0.227	952	210	114	121
0.300	0.274	0.233	1808	132	80	72

TABLEAU 7

BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DU MÉLANGE $n\text{-Bu}_4\text{Sn} + \text{iso-Pr}_4\text{Sn}$ DANS PhCl À 20° $\text{tg } \alpha = 4 k_2^{\text{iso-Pr}} / 4 k_2^{\text{n-Bu}} = 1.85.$

$[n\text{-Bu}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	$[\text{iso-Pr}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	Etalon $[n\text{-PrBr}]$ (mole/l)	S $n\text{-PrBr}$	S $n\text{-BuBr}$	S iso-PrBr
0.086	0.178	0.211	1576	304	856
0.147	0.107	0.194	1328	268	265
0.102	0.133	0.175	1880	468	809
0.111	0.131	0.200	2136	440	683
0.109	0.137	0.199	2144	203	339
0.155	0.183	0.227	2256	219	300

TABLEAU 8

BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DU MÉLANGE $\text{Me}_4\text{Sn} + n\text{-Pr}_4\text{Sn}$ DANS PhCl À 20° $\text{tg } \alpha = 4 k_2^{\text{n-Pr}} / 4 k_2^{\text{Me}} = 4.2.$

$[\text{Me}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	$[n\text{-Pr}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	Etalon $[\text{EtBr}]$ (mole/l)	S EtBr	S MeBr	S $n\text{-PrBr}$
0.154	0.209	0.232	1480	66	348
0.346	0.075	0.210	2024	298	326
0.264	0.156	0.206	1976	484	1136
0.225	0.122	0.197	1904	326	772
0.247	0.167	0.203	1968	134	344
0.571	0.355	0.410	1992	77	190

TABLEAU 9

BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DU MÉLANGE $n\text{-Pr}_4\text{Sn} + \text{Et}_4\text{Sn}$ DANS PhCl À 20° $\text{tg } \alpha = 4 k_2^{\text{Et}} / 4 k_2^{\text{n-Pr}} = 1.30.$

$[n\text{-Pr}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	$[\text{Et}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	Etalon $[\text{iso-PrBr}]$ (mole/l)	S iso-PrBr	S $n\text{-PrBr}$	S EtBr
0.175	0.197	0.198	1632	386	465
0.134	0.180	0.222	2368	249	376
0.184	0.255	0.211	2320	230	360

TABLEAU 10

BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DU MÉLANGE $\text{iso-Pr}_4\text{Sn} + n\text{-Pr}_4\text{Sn}$ DANS PhCl À 20° $\text{tg } \alpha = 4 k_2^{\text{iso-Pr}} / 4 k_2^{\text{n-Pr}} = 1.84.$

$[\text{iso-Pr}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	$[n\text{-Pr}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	Etalon $[n\text{-BuBr}]$ (mole/l)	S $n\text{-BuBr}$	S iso-PrBr	S $n\text{-PrBr}$
0.097	0.224	0.178	1096	143	200
0.148	0.122	0.175	1080	416	199
0.251	0.257	0.186	1112	146	114
0.147	0.145	0.197	1488	188	130

TABLEAU 11

BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DU MÉLANGE $\text{Et}_4\text{Sn} + n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ DANS PhCl À 20°
 $\text{tg } \alpha = 4 k_2^{\text{SP}}(\text{Et})/4 k_2^{\text{SP}}(n\text{-Bu}) = 1.30$.

$[\text{Et}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	$[n\text{-Bu}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	Etalon [iso-PrBr] (mole/l)	S iso-PrBr	S EtBr	S n-BuBr
0.293	0.214	0.159	968	260	233
0.217	0.154	0.178	1368	312	250
0.219	0.173	0.181	944	280	256
0.236	0.163	0.191	1512	592	450
0.132	0.169	0.165	1120	290	412
0.267	0.118	0.149	1090	576	282

TABLEAU 12

BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DU MÉLANGE $\text{Me}_4\text{Sn} + \text{Bu}_4\text{Sn}$ DANS PhCl À 20°
 $\text{tg } \alpha = 4 k_2^{\text{SP}}(n\text{-Bu})/4 k_2^{\text{SP}}(\text{Me}) = 4.3$.

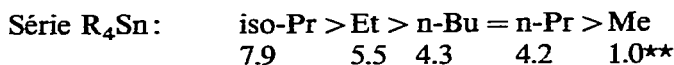
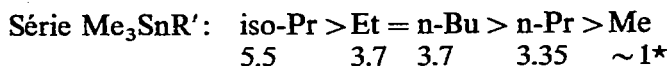
$[\text{Me}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	$[n\text{-Bu}_4\text{Sn}]_0$ (mole/l)	Etalon [EtBr] (mole/l)	S EtBr	S MeBr	S n-BuBr
0.680	0.175	0.252	1520	296	486
0.440	0.209	0.257	2538	176	342
0.284	0.125	0.205	1864	290	532
0.225	0.134	0.206	1936	404	1216
0.255	0.084	0.202	1824	380	584
0.206	0.108	0.199	1792	284	704
0.137	0.183	0.238	2136	199	1280

TABLEAU 13

RÉCAPITULATION DES RÉSULTATS OBTENUS POUR LA BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DE MÉLANGES DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

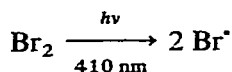
Constituants du mélange		Rapports de réactivité globale	Rapports de réactivité spécifique
A	B	$k_2^{\text{SP}}(A)/k_2^{\text{SP}}(B)$	$k_2^{\text{SP}}(R', A)/k_2^{\text{SP}}(R'', B)$
n-Bu ₄ Sn	Me ₄ Sn	4.30	n-Bu/Me = 4.30
n-Pr ₄ Sn	Me ₄ Sn	4.20	n-Pr/Me = 4.20
Et ₄ Sn	n-Pr ₄ Sn	1.30	Et/n-Pr = 1.30
Et ₄ Sn	n-Bu ₄ Sn	1.30	Et/n-Bu = 1.30
iso-Pr ₄ Sn	n-Pr ₄ Sn	1.84	iso-Pr/n-Pr = 1.84
iso-Pr ₄ Sn	n-Bu ₄ Sn	1.85	iso-Pr/n-Bu = 1.85
n-PrSnMe ₃	iso-PrSnMe ₃	0.83	n-Pr/iso-Pr = 0.61
EtSnMe ₃	n-PrSnMe ₃	1.05	Me(A)/Me(B) = 1.32
n-BuSnMe ₃	EtSnMe ₃	1.05	Et/n-Pr = 1.10
			Me(A)/Me(B) = 0.96
			n-Bu/Et = 1.00
			Me(A)/Me(B) = 1.14

On peut résumer l'ensemble des résultats obtenus au départ de mélanges de tétraalkylétains par les séquences de réactivité suivantes :

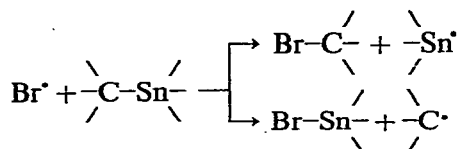


DISCUSSION DES RÉSULTATS

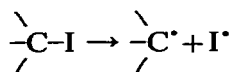
Nous avons montré, dans le paragraphe précédent, que la première étape de la photobromodémétallation est le processus initiateur suivant :



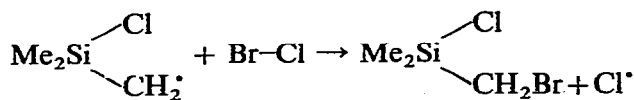
Il s'agit maintenant de déterminer quel est le site de l'attaque par Br^\cdot ; la stoechiométrie observée pour la réaction permet d'exclure pour plus de 95% l'arrachement d'un atome d'hydrogène de l'organoétain et limite le mécanisme à deux possibilités :



parmi lesquelles il n'est pas possible de choisir, puisque le réactif Br_2 est symétrique. Par contre, les résultats obtenus avec IBr permettent de fonder une hypothèse, à condition cependant de pouvoir prévoir le sens de l'attaque du bromure d'iode par un radical Q^\cdot et il existe à ce sujet une apparente contradiction. On trouve en effet dans la littérature³⁹ une endothermicité de 56 kcal/mole pour la réaction



tandis que ΔH vaut -64 kcal/mole pour la dissociation de la liaison $\text{C}-\text{Br}$. Or, Speier³⁰ signale que, pour la bromation photoinduite de Me_3SiCl par $\text{Br}-\text{Cl}$, on passe par l'étape suivante :



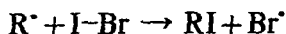
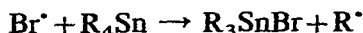
et il explique cela par l'intervention d'effets stériques.

Nous pensons que les conclusions basées sur la seule énergie des liaisons ne sont pas adaptables à la S_R2 et nous nous appuyons sur l'observation de Speier pour

* Valeur approximative, car on n'a pas étudié le mélange $\text{Me}_4\text{Sn} + \text{Me}_3\text{SnR}'$

** Valeur exacte, car on a étudié le mélange $\text{R}_4\text{Sn} + \text{Me}_4\text{Sn}$ (cette valeur est cependant arbitraire et toutes les autres lui sont rapportées).

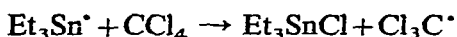
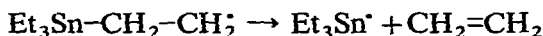
proposer un schéma* qui, comportant l'arrachement de l'iode dans I-Br, explique la nature des produits formés par la réaction et implique l'attaque radicalaire sur l'atome d'étain :



La formation d'un pour cent environ de RBr permet d'estimer à une valeur de l'ordre de 50 à 100 la longueur de chaîne. On peut supposer que l'attaque préférentielle de l'atome d'étain ait pour origine la vacance des orbitales 5 *d* du métal, ce qui établirait un parallèle entre la S_E2 et la S_R2 sur alkylétains.

Ce mécanisme, qui est confirmé par la formation de petites quantités de dimère, R-R, observée tant pour la réaction avec Br₂ qu'avec IBr, est aussi en accord avec la stabilité des radicaux $\geq\text{C}^\cdot > \geq\text{Sn}^\cdot$ qui peut être déduite du travail de Schmidt et coll.^{31**}.

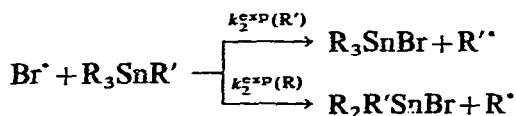
Il est utile, à ce propos, de souligner que le contrôle de la réactivité par la stabilité des radicaux formés n'est pas une règle aussi fondamentale en S_R2 qu'en thermodissociation. En S_R2 , il faut en effet considérer le bilan énergétique de la rupture d'une liaison et de la formation d'une autre et la réactivité ne peut pas être simplement déduite de la stabilité des radicaux libres issus de la réaction. Dans cet ordre d'idées, il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus par Razuvaev; pour justifier l'expérience, cet auteur propose un mécanisme par arrachement d'hydrogène dans le cas de la réaction de CCl₄ sur Et₄Sn^{18b}:



Nous observons, avec Br[·], pour plus de 95% en tous cas, la S_R2 sur étain. Ces constatations mettent l'accent sur l'influence considérable que semble exercer la nature du radical attaquant sur le mécanisme même de la réaction que nous étudions***.

Lien structure-réactivité

La séquence de réactivité des groupes R' pour la réaction



est identique pour les séries Me₃SnR' et Et₃SnR' :

Série Me₃SnR' [d'après l'hypothèse $k_2^{\text{EXP}}(\text{Me}) = \text{constante}$]:

* Nous verrons dans la troisième publication de cette série³⁸ que d'autres arguments expérimentaux confirment l'attaque radicalaire sur l'atome d'étain.

** Schmidt et coll.³¹ ont étudié iso-Bu₃Sn[·] par EPR et ont montré que l'électron célibataire est essentiellement localisé sur Sn; il y a donc peu de stabilisation par hyperconjugaison. Morris et Selwood³² ont d'ailleurs constaté le diamagnétisme de l'hexa-*o*-tolyldiétain, alors que l'hexaphénylthane est sujet à l'équilibre Ph₃C-CPh₃ ⇌ 2 Ph₃C[·].

*** Ce problème est actuellement à l'étude dans nos laboratoires. Nous avons déjà pu montrer que le comportement de BrCCl₃ est différent de celui de Br₂ pour la S_R2 sur tétraalkylétains.

iso-Pr (6.95) > Et (3.70) > n-Pr (3.23) = n-Bu (3.23) > Me (1.00)

Série $\text{Et}_3\text{SnR}'$ [d'après l'hypothèse $k_2^{\text{exp}}(\text{Et}) = \text{constante}$]:

iso-Pr (1.45) > Et (1.23) > n-Pr (1.10) = n-Bu (1.12) > Me (1.00)

et pourrait correspondre à la stabilisation par hyperconjugaison des radicaux R' formés. Il est d'ailleurs singulier d'observer que, pour les deux séries, il existe une relation linéaire, dont la signification nous échappe encore, entre $k_2^{\text{exp}}(\text{R}')/k_2^{\text{exp}}(\text{Me})$ et le nombre d'atomes d'hydrogène qui peuvent stabiliser R' par hyperconjugaison.

Pour les résultats obtenus au départ de mélanges de tétraalkylétains, on constate par contre que, si la séquence demeure qualitativement la même, elle varie quantitativement d'une manière sensible et n'obéit plus à la relation linéaire:

Série $\text{Me}_3\text{SnR}'$ (mélanges):

iso-Pr (5.5) > Et (3.7) = n-Bu (3.7) > n-Pr (3.35) > Me (~ 1)

Série R_4Sn (mélanges):

iso-Pr (7.9) > Et (5.5) > n-Bu (4.3) = n-Pr (4.2) > Me (1.00)

Nous interprétons cela de la manière suivante: on peut considérer qu'en admettant arbitrairement $k_2^{\text{exp}}(\text{R}) = \text{constante}$ pour tous les composés $\text{R}_3\text{SnR}'$, on supprime l'influence sur la réactivité de tous les paramètres autres que la stabilité du radical formé et que nous trouvons ainsi une séquence de réactivité apparente qui traduit, non pas les propriétés intrinsèques de $\text{R}_3\text{SnR}'$, mais bien la stabilité relative des radicaux R' . Ce résultat confirme d'ailleurs le mécanisme proposé p. 474.

Par contre, lorsque nous utilisons des mélanges d'alkylétains, les mesures reflètent la compétition réelle des deux substrats et tiennent compte, outre de la stabilité des radicaux formés, de tous les facteurs susceptibles d'affecter la réaction (effets inductifs, stériques, accessibilité des orbitales d de l'étain, etc.). On peut donc conclure que l'"écart" entre les deux types de séquences mesure l'intervention de tous les paramètres autres que la stabilité des radicaux libres alkyles; de plus, les chiffres suggèrent que, quoique l'influence de ces paramètres ne soit pas négligeable, le facteur de réactivité qui prédomine en $\text{S}_{\text{R}} 2$ sur alkylétains est la stabilité des radicaux R' formés.

On obtiendrait une mesure pratique de ces interventions secondaires en considérant l'écart à la constance des valeurs de $k_2^{\text{exp}}(\text{Me})$ calculées pour les composés $\text{Me}_3\text{SnR}'$; cependant, nos mesures étant toutes relatives, on pourra recourir aux valeurs des rapports $k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{Me}_3\text{SnR}')/k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{étalon})$ que nous appelons "indices d'action" des groupes R' . Nous avons choisi Me_3SnEt comme étalon et les résultats du Tableau 13 permettent de déduire directement ceux rassemblés dans le Tableau 14.

TABLEAU 14

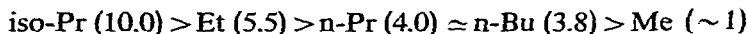
"INDICES D'ACTION" DES GROUPES R' EN PHOTOBROMODÉMÉTALLATION DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

$\text{Me}_3\text{SnR}'$	$k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{Me}_3\text{SnR}')/k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{EtSnMe}_3)$
Me_3SnEt	1.00
$\text{Me}_3\text{Sn-n-Pr}$	1.04
$\text{Me}_3\text{Sn-n-Bu}$	1.14
$\text{Me}_3\text{Sn-iso-Pr}$	0.79

Il est intéressant de remarquer que, si les explications que nous avons avancées sont exactes, on doit pouvoir corriger par ces indices d'action la séquence de réactivité réelle, obtenue au départ des mélanges $R_4Sn + R'_4Sn$, et trouver une nouvelle séquence, apparente, qui n'exprimera plus que la stabilité des radicaux libres alkyles formés :

$$\frac{k_2^{exp}(R'_4Sn)/k_2^{exp}(Me_4Sn)}{k_2^{exp}(Me, Me_3SnR')/k_2^{exp}(Me, Me_3SnEt)} = f(\text{effets de substituants de } R') = \frac{[k_2^{exp}(R'_4Sn)/k_2^{exp}(Me_4Sn)]'}{f(\text{stabilité de } R'')} =$$

Par application de cette correction, la séquence de réactivité pour la série R_4Sn devient :



et ces nouvelles valeurs obéissent très bien à la relation linéaire signalée au début de ce paragraphe ; ceci suggère que cette linéarité n'est pas fortuite et confirme l'explication que nous avons proposée pour justifier les deux types de séquences.

Il est a priori étonnant de vérifier, pour des valeurs qui ne tiennent compte que de la stabilité des radicaux alkyles, une relation du type :

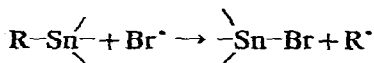
$$k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(Me) = \alpha \cdot n \quad (1)$$

n = nombre d'atomes d'hydrogène qui peuvent stabiliser R^\cdot par hyperconjugaison.

alors que les données collationnées par Walling³³, les travaux de Franklin et Lumpkin³⁴ et ceux de Hancock, Meyer et Yager³⁵ démontrent que l'énergie de résonance des radicaux R^\cdot est proportionnelle à n , c'est-à-dire que l'on devrait avoir :

$$\log [k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(Me)] = \alpha \cdot n \quad (2)$$

On peut expliquer cela raisonnablement en admettant que, dans le complexe transitoire de la réaction



la liaison $R^{\delta+} \dots Sn$ est seulement partiellement relâchée ; la réactivité observée serait alors corrélée à l'énergie de résonance non pas de R^\cdot , mais bien de $R^{\delta+}$ et dépendrait pour chaque alkyle du degré de relâchement de la liaison C-Sn dans l'état de transition. Comme on n'a pas de raison de penser que la densité en électron célibataire sur carbone est la même pour les complexes transitoires correspondant aux différents alkyles, il est normal que la relation (2) ne soit pas suivie ; nous ne pouvons toutefois pas justifier actuellement le fait que nos résultats vérifient la relation (1). On peut étayer cette interprétation par la comparaison des pentes α des droites tracées pour les trois séries de tétraalkylétains étudiées (1.0 pour Me_3SnR' , 0.075 pour Et_3SnR' et 1.5 pour R_4Sn) : la diminution de sélectivité observée en passant de Me_3SnR' à Et_3SnR' serait due à une moins grande différence de densité en électron célibataire au niveau des différents R' , donc à un relâchement de la liaison $R'-Sn$ moins grand dans l'état transitoire de Et_3SnR' que dans celui de Me_3SnR' . Ceci peut être attribué à l'effet activant inductif donneur et/ou stérique des substituants fixés à l'étain, effet qui se traduit aussi par une pente plus grande pour les composés de la série R_4Sn dans lesquels le radical formé R^\cdot et le reste R_3Sn varient simultanément.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La synthèse des tétraalkylétains et le dosage des halogénures d'alkyle par chromatographie gazeuse sont décrits dans une publication précédente²⁹.

La photobromodémétallation est effectuée dans les conditions suivantes : la cellule à réaction (trajet optique : 2 cm) et une lampe à vapeur de mercure (moyenne pression) de 125 W, entourée d'un manchon en pyrex, sont immergées dans de l'eau thermostatisée à 20° ; la distance qui les sépare est 2.5 cm. On illumine la cellule contenant la solution d'organoétain dans PhCl, tandis que le brome est ajouté petit à petit, sous agitation, à l'aide d'un tube capillaire. La réaction étant exothermique, on règle la vitesse d'addition du brome de telle sorte que la température du milieu réactionnel reste comprise entre 20° et 20°5. La thermostatisation est assurée par un appareil Haake.

Nous avons utilisé du chlorobenzène U.C.B. pour la chromatographie gazeuse et du brome tridistillé.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur R. H. MARTIN du vif intérêt qu'il a porté à ce travail.

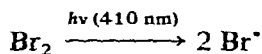
L'un de nous (S.B.) remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) pour l'aide qui lui a été accordée durant les exercices 1963-1964 et 1964-1965.

Nous remercions le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) pour son aide morale et matérielle.

Nous exprimons notre gratitude au Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective qui a octroyé un subside au laboratoire.

RÉSUMÉ

Les résultats de nos travaux permettent de penser que la photobromodémétallation des tétraalkylétains dans le chlorobenzène est une substitution radicalaire sur étain, suivie d'une étape de propagation :



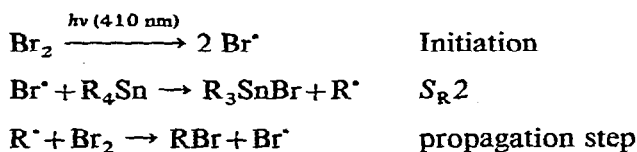
La stabilisation de R[·] par hyperconjugaison semble être un facteur important dans le contrôle de la réaction, mais les effets dus aux trois autres substituants de l'étain ont été mis en évidence.

L'influence qu'exerce la nature du radical attaquant sur le mécanisme de la réaction est montrée.

On peut établir, entre la structure et la réactivité des tétraalkylétains, un lien qui suggère un relâchement seulement partiel de la liaison C-Sn dans l'état de transition, ce qui est en accord avec la grande réactivité du radical Br[·].

SUMMARY

The experiments described in this paper show that the light-induced bromodemetalation of tetraalkyltins in chlorobenzene is a free radical substitution on tin, followed by a propagation step:



The stabilisation of R^\cdot by hyperconjugation seems to be an important factor for the reaction, but there is evidence for the influence of the other three substituents of tin and of the nature of the attacking radical on the reaction mechanism.

The relation between the structure and the reactivity of tetraalkyltins suggests that the carbon-tin bond is only slightly loosened in the transition state; this agrees with the great reactivity of the Br^\cdot atom.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. PANETH ET W. HOFEDITZ, *Ber.*, 62 (1929) 1335.
- 2 F. A. PANETH ET W. LAUTSCH, *Ber.*, 64B (1931) 2702.
- 3 K. C. BASS, *Laboratory Practice*, 14 (1965) 47, 145.
- 4 (a) J. CURTICE, H. GILMAN ET G. S. HAMMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4754; (b) C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960, pp. 45 à 51; voir également E. W. PIETRUSZA, L. H. SOMMER ET F. C. WHITMORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 484; D. SEYFERTH ET G. ROCHOW, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 250.
- 5 (a) H. G. KUIVILA, L. W. MENAPACE ET C. R. WARNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3584; (b) H. G. KUIVILA, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3047.
- 6 (a) H. G. KUIVILA, W. RAHMAN ET R. H. FISH, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2835; (b) J. KUPCHIK ET R. J. KEISEL, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3690.
- 7 (a) M. SZWARC, *The transition state*, Spec. Publ. No. 16, Chem. Soc. Burlington House, London, 1962, p. 91; (b) A. J. LEUSINK ET J. G. NOLTES, *Rec. Trav. Chim.*, 84 (1965) 585; (c) J. C. CREEMERS ET J. G. NOLTES, *Rec. Trav. Chim.*, 84 (1965) 590.
- 8 A. G. SHERWOOD ET H. E. GUNNING, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2323.
- 9 (a) L. E. NELSON, N. C. ANGELOTTI ET D. R. WEYENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2662; (b) B. MILLER ET C. WALLING, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4187.
- 10 W. R. STEACIE, *Can. J. Chem.*, 33 (1955) 472.
- 11 A. E. BORISOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1951) 524.
- 12 A. N. NESMEYANOV, A. E. BORISOV, A. I. KOVREDOV ET E. I. GOLUBEVA, *Tetrahedron Letters*, (1960) 25.
- 13 H. O. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 267.
- 14 J. E. HANSON, *Dissertation Abstr.*, 25 (1964) 818.
- 15 R. E. REBBERT ET P. AUSLOOS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3086.
- 16 S. WINSTEIN ET T. G. TRAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2597.
- 17 E. MUELLER, P. ZIEMEK ET A. RIEKER, *Tetrahedron Letters*, (1964) 207.
- 18 (a) G. A. RAZUVAEV, N. S. VYAZANKIN ET E. N. GLADYSHEV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 153 (1963) 104; (b) G. A. RAZUVAEV ET N. S. VYAZANKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 145 (1962) 347; (c) G. A. RAZUVAEV, N. S. VYAZANKIN, Y. I. DERGUNOV ET E. N. GLADYSHEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1964) 848; (d) G. A. RAZUVAEV, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 174; (e) G. A. RAZUVAEV, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 2161.
- 19 G. A. RAZUVAEV, N. S. VYAZANKIN ET N. N. VYSHINSKII, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 3662; 30 (1960) 967.
- 20 G. A. RAZUVAEV ET M. A. SHUBENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 21 (1951) 2193.

- 21 B. MILLER ET C. WALLING, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4187.
- 22 C. WALLING ET B. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4187.
- 23 (a) C. WALLING ET A. PADWA, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1593; (b) C. WALLING ET F. MAYAHI, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1485; (c) C. WALLING ET P. WAGNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2333.
- 24 G. A. RUSSEL, *Tetrahedron*, 8 (1960) 101; *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2977, 3871; *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4987, 4997, 5002.
- 25 K. R. BROWER, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1401.
- 26 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 173.
- 27 T. A. GOVER ET J. E. WILLARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3816.
- 28 J. T. ECHOLS, *Dissertation Abstr.*, 25 (1964) 122.
- 29 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 443.
- 30 J. L. SPEIER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 826.
- 31 U. SCHMIDT, K. KABITSKE, K. MARKAU ET W. P. NEUMANN, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3827.
- 32 H. MORRIS, W. BYERLY ET P. W. SELWOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1727.
- 33 C. WALLING, *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York, 2nd ed. 1963.
- 34 J. L. FRANKLIN ET H. E. LUMPKIN, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1073.
- 35 C. K. HANCOCK, E. A. MEYERS ET B. Y. YAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4211.
- 36 A. V. SAVITSKII ET Y. K. SYRKIN, *Dokl. Phys. Chem.*, 146 (1962) 709.
- 37 N. K. BRIDGE, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 945.
- 38 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 481.
- 39 E. S. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1959.

J. Organometal. Chem., 9 (1967) 461-479