

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

### III. PHÉNOMÈNES PARTICULIERS OBSERVÉS EN $S_E2$ ET EN $S_R2$ : MISE EN ÉVIDENCE D'UN "EFFET DE MÉLANGE"\*

S. BOUÉ\*\*, M. GIELEN ET J. NASIELSKI\*\*\*

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

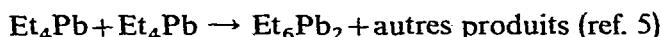
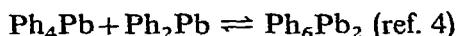
(Reçu le 6 Février 1967)

#### INTRODUCTION

On trouve dans la littérature de nombreuses réactions qui expriment une *interaction entre deux composés organiques des métaux du groupe IV*. Citons à titre d'exemple les réactions d'échange ou de redistribution<sup>3</sup> du type:



On connaît même des processus ne faisant pas intervenir de réactif halogéné:

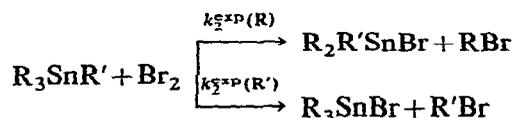


En étudiant la bromodémétallation de mélanges de tétraalkylétains dans le chlorobenzène, nous avons mis en évidence une *interaction d'un type nouveau*, que nous appelons "effet de mélange" et qui se traduit, non pas par la formation d'autres composés de l'étain, mais bien par l'influence qu'exerce un des constituants du mélange sur la réactivité de l'autre vis-à-vis du brome; ce phénomène est observable aussi bien pour la réaction non homolytique que pour la réaction radicalaire.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Toutes les expériences que nous allons décrire ici sont effectuées en solution dans le chlorobenzène et sous atmosphère d'azote.

Nous avons tout d'abord mesuré par chromatographie en phase gazeuse l'influence d'un tétraalkylétain  $R''_4Sn$  sur le rapport de réactivité  $k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(R')$  pour la réaction:



\* Cet article constitue la suite et la conclusion des deux premières publications de cette série<sup>1,2</sup> auxquelles on se référera pour la partie expérimentale et pour les méthodes de calcul des rapports de constante cinétiques.

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

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

effectuée à l'obscurité ( $S_E2$ ) et l'on constate (voir Tableau 1) que la présence du perturbateur  $R'_4Sn$  diminue très sensiblement la sélectivité d'attaque sur R et R' pour  $R_3SnR'$ .

TABLEAU 1

BROMODÉMÉTALLATION DE MÉLANGES DE TÉTRAALKYLÉTAINS DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

Composition du mélange réactionnel (en g dans 100 ml de PhCl)		$S(MeBr)$	$k_2^{exp}(Me)^a$
Substrat $Me_3SnR'$	Perturbateur $R'_4Sn$	$S(R'Br)$	$k_2^{exp}(R')$
iso-PrSnMe <sub>3</sub> 3%		5.50	2.58
iso-PrSnMe <sub>3</sub> 3%	Et <sub>4</sub> Sn 2%	3.96	1.86
iso-PrSnMe <sub>3</sub> 3%	Et <sub>4</sub> Sn 4%	1.96	0.92
EtSnMe <sub>3</sub> 3%		6.63	2.70
EtSnMe <sub>3</sub> 3%	n-Bu <sub>4</sub> Sn 2%	5.65	2.31
EtSnMe <sub>3</sub> 3%	n-Bu <sub>4</sub> Sn 4%	4.67	1.90
n-PrSnMe <sub>3</sub> 3%		12.4	5.9
n-PrSnMe <sub>3</sub> 6%		12.8	6.0
n-PrSnMe <sub>3</sub> 12%		12.5	5.9
n-PrSnMe <sub>3</sub> 5%	Et <sub>4</sub> Sn 3%	9.2	4.3
n-PrSnMe <sub>3</sub> 5%	iso-Pr <sub>4</sub> Sn 4%	5.8	2.7

<sup>a</sup> Ces résultats ne présentent qu'une valeur qualitative; une étude quantitative exigera de suivre l'évolution du rapport  $k_2^{exp}(Me)/k_2^{exp}(R')$  en fonction de la concentration en chaque alkylétain.

Le Tableau 1 montre encore que la concentration en n-PrSnMe<sub>3</sub> n'influence pas  $k_2^{exp}(Me)/k_2^{exp}(n-Pr)$ , ce qui signifie d'abord que n-PrSnMe<sub>3</sub> n'exerce pas de per-

TABLEAU 2

BROMODÉMÉTALLATION DE TÉTRAALKYLÉTAINS ASYMÉTRIQUES DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20° EN PRÉSENCE D'HALOGÉNURES DE TRIALKYLÉTAINS

Composition du mélange réactionnel (en g dans 100 ml de PhCl)		$S(RBr)$	$k_2^{exp}(R')$
Substrat $R_3SnR'$	Perturbateur $R'_3SnX$	$S(R'Br)$	$k_2^{exp}(R)$
iso-PrSnMe <sub>3</sub> 3%		5.55	2.60
iso-PrSnMe <sub>3</sub> 3%	Et <sub>3</sub> SnBr 4%	8.10	3.80
n-PrSnMe <sub>3</sub> 3%		13.0	6.1
n-PrSnMe <sub>3</sub> 3%	Et <sub>3</sub> SnBr 4%	15.1	7.1
EtSnMe <sub>3</sub> 3%		6.3	2.96
EtSnMe <sub>3</sub> 3%	n-Bu <sub>3</sub> SnCl 5%	7.5	3.50
iso-PrSnEt <sub>3</sub> 4%		3.77	1.45
iso-PrSnEt <sub>3</sub> 4%	Me <sub>3</sub> SnBr 4%	4.8	1.85
n-PrSnEt <sub>3</sub> 4%		7.0	2.70
n-PrSnEt <sub>3</sub> 4%	Me <sub>3</sub> SnBr 4%	8.8	3.40

turbation sur lui-même\* et ensuite que l'effet de mélange n'est pas dû à une dilution du solvant par le perturbateur. Comme on aurait pu penser que cet effet soit attribuable aux halogénures de trialkylétains  $R'_3SnX$  formés en cours de réaction, nous avons mesuré l'influence de ces derniers sur la sélectivité; les résultats, rassemblés dans le Tableau 2, font ressortir que, si la présence des halogénures  $R'_3SnX$  modifie effectivement la valeur des rapports  $k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(R')$ , leur action sur la sélectivité, par ailleurs plus faible, est de sens contraire à celle exercée par les tétraalkylétains\*\*. Enfin, il convient de signaler que, si un mélange  $R_3SnR' + R'_4Sn$  est soumis successivement à deux additions de brome (la quantité de brome utilisée représente, pour chaque addition, environ 5% de la concentration totale en organoétains), le rapport  $k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(R')$  varie très peu et dans le sens attribuable à l'apparition d'halogénure de trialkylétain; on peut donc affirmer que l'effet de mélange n'est pas dû à la présence d'un produit de réaction secondaire qui apparaîtrait en petite quantité lors de la bromodémétallation des tétraalkylétains.

Après avoir observé l'influence du mélange des substrats sur la sélectivité dans le cas de deux groupes R et R' inclus dans une même molécule, nous avons voulu la vérifier sur la réactivité relative de deux molécules indépendantes. Par analyse chromatographique des produits de bromation du mélange  $Et_4Sn + Me_4Sn$  dans le chlorobenzène, nous trouvons  $k_2^{exp}(Et_4Sn)/k_2^{exp}(Me_4Sn) = 4.3$ , alors qu'en étudiant isolément ces composés, on obtient, par mesures cinétiques, les valeurs  $k_2^{exp}(Et_4Sn) = 1.40$  et  $k_2^{exp}(Me_4Sn) = 0.12$ , ce qui donne un rapport  $k_2^{exp}(Et_4Sn)/k_2^{exp}(Me_4Sn) = 11.7$ .

Il reste à citer les résultats obtenus par photobromodémétallation de mélanges (voir Tableau 3).

TABLEAU 3

BROMODÉMÉTALLATION RADICALEIRE DE MÉLANGES DE TÉTRAALKYLÉTAINS DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°  
Les valeurs entre parenthèses représentent le rapport de réactivité en l'absence de perturbateur.

Nature du mélange		Perturbateur $R'_4Sn$		$S(MeBr)$	$k_2^{exp}(R')$
Substrat $Me_3SnR'$				$S(R'Br)$	$k_2^{exp}(Me)$
Nature	Concentr. (mole/l)	Nature	Concentr. (mole/l)		
EtSnMe <sub>3</sub>	0.237	n-Bu <sub>4</sub> Sn	0.246	0.81	3.02 (3.70)
n-PrSnMe <sub>3</sub>	0.314	Et <sub>4</sub> Sn	0.290	0.89	2.40 (3.23)
n-BuSnMe <sub>3</sub>	0.191	iso-Pr <sub>4</sub> Sn	0.158	0.68	2.75 (3.23)
iso-PrSnMe <sub>3</sub>	0.265	Et <sub>4</sub> Sn	0.252	0.41	5.23 (6.95)
n-BuSnMe <sub>3</sub>	0.205	Et <sub>4</sub> Sn	0.179	0.66	2.85 (3.23)

On peut en déduire que la modification de sélectivité résultant du mélange des alkylétains se retrouve dans le cas de la réaction radicalaire, quoique de façon moins prononcée qu'en substitution électrophile. Nous avons cependant vérifié que,

\* Nous avons d'ailleurs vérifié, en étudiant la bromodémétallation de mélanges du type  $Me_3SnR + Et_3SnR'$ , que les alkyltriméthylétains ne possèdent pas la qualité de perturbateur; c'est-à-dire que leur présence ne modifie pas le rapport  $k_2^{exp}(Et)/k_2^{exp}(R')$ , laquelle est donc évidemment liée à la nature des groupes alkyles fixés à l'étain.

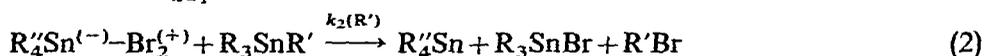
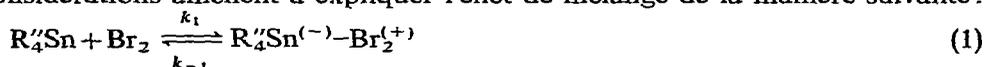
\*\* Cet effet est discuté dans une autre publication<sup>1</sup>.

comme en  $S_E2$ , la présence des composés du type  $Me_3SnR'$  ne modifie pas le rapport  $k_2^{sp}(Et)/k_2^{sp}(R')$  pour les dérivés de la série  $Et_3SnR'$ ; de plus, pour chaque réactif étudié isolément, la concentration en  $Me_3SnR'$  ou en  $Et_3SnR'$  est sans influence sur la sélectivité. On peut donc conclure qu'il n'y a pas d'interactions à craindre pour les mélanges du genre  $Me_3SnR' + Me_3SnR''$  et que les triméthyl- et triéthylalkylétains ne sont pas sujets à l'autoperturbation, ce qui est une condition essentielle pour que les résultats soient interprétables.

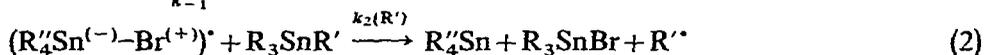
#### DISCUSSION DES RÉSULTATS

Il nous a paru intéressant d'aborder cette discussion sous l'angle du parallèle qu'établit l'effet de mélange entre la  $S_R2$  et la  $S_E2$ . En effet, pour justifier que des réactions a priori aussi différentes l'une de l'autre soient toutes deux sujettes à la perturbation très particulière que nous avons décrite, il faut admettre que leur mécanisme présente une similitude qui met en évidence une caractéristique fondamentale de la chimie des tétraalkylétains; nous connaissons cette propriété fondamentale si nous pouvons expliquer l'effet de mélange. Or, cet effet ne peut avoir que deux origines: il doit résulter soit d'un choc triparticulaire [ $R_4''Sn + Br_2$  (ou  $Br^{\cdot}$ ) +  $R_3SnR'$ ], soit de deux processus biparticulaires successifs. Nous rejetons le choc triparticulaire qui, compte tenu de la faible concentration des réactifs est fort peu probable.

Pour qu'un mécanisme en deux étapes soit possible, il faut nécessairement que la première comporte la formation d'un complexe intermédiaire à durée de vie non nulle, ce qui ne peut pas correspondre à l'attaque par le brome sur carbone, puisque l'état d'hybridation  $sp^3d$  de cet élément est extrêmement instable et fugace. Ces considérations amènent à expliquer l'effet de mélange de la manière suivante:



ou, pour la réaction radicalaire:



Il est en effet normal, puisque l'halogène attaquant est remplacé par un complexe plus électrophile, que le rapport  $k_2(R)/k_2(R')$  change.

Si la complexation réversible de  $R_4''Sn$  par le brome est réelle, on doit s'attendre à ce que sa vitesse de bromodémétallation diminue en présence d'un composé perturbable et non perturbant\* puisque chaque processus du type (2) diminue la probabilité d'évolution du complexe vers ses propres produits de réaction par une étape du type (3):



\* Nous définissons exclusivement le terme "perturbation" par la réaction d'une molécule complexe ( $R_4Sn^--X_2^+$  ou  $R_4Sn^--Br^+$ ) sur une autre molécule de tétraalkylétain.

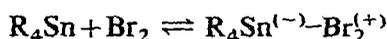
Cette prévision est vérifiée par le fait déjà mentionné que la valeur du rapport  $k_2^{\text{exp}}(\text{Et}_4\text{Sn})/k_2^{\text{exp}}(\text{Me}_4\text{Sn})$  passe, en  $S_E2$ , de 11.7 lorsqu'elle résulte de mesures cinétiques indépendantes, à 4.3 quand elle est déterminée par bromodémétallation d'un mélange  $\text{Et}_4\text{Sn} + \text{Me}_4\text{Sn}$ .

On peut donc conclure que l'effet de mélange, qui résulterait de la formation d'un complexe  $sp^3d$  de l'étain, met en évidence l'influence fondamentale qu'exercent les orbitales  $5d$  vides du métal sur la réactivité de ses dérivés tétraalkylés et montre que la réaction d'halogénéodémétallation comporte deux étapes.

Nous allons maintenant discuter ce que le phénomène observé permet de déduire au sujet du mécanisme de la  $S_E2$  et de la  $S_R2$ .

#### (a) $S_E2$ (ref. 1)

On peut observer avec intérêt que l'étude de l'effet de mélange et l'étude cinétique de la bromodémétallation dans le chlorobenzène ont conduit, par des voies différentes, à proposer la même étape de complexation :



Nous allons maintenant valider l'ensemble des interprétations en montrant que, sur la seule base de l'effet de mélange tel que nous le comprenons, on aurait pu prévoir ou expliquer l'ensemble des résultats qui ont été obtenus par méthodes cinétiques.

La perturbation fait intervenir l'espèce intermédiaire  $\text{R}_4\text{Sn}^{(-)}-\text{X}_2^{(+)}$  dont on peut admettre qu'une forme de résonance extrême soit  $\text{R}^{(-)} + \text{R}_3\text{Sn}-\text{X}_2^{(+)}$ . La complexation a donc pour effet d'exalter la réactivité des groupes alkyles à l'égard des réactifs électrophiles et celle de l'halogène à l'égard des centres nucléophiles, ce qui explique que le complexe, dont la concentration est beaucoup plus faible que celle de  $\text{Br}_2$ , puisse concurrencer la réaction de ce dernier avec le substrat  $\text{R}_3\text{SnR}'$ .

Si le complexe possède une structure stériquement favorable ou suffisamment proche de la forme ionique (ce qui peut dépendre, entre autres, de la nature des substituants fixés à l'étain), il évoluera rapidement vers les produits de réaction selon un mécanisme intramoléculaire :

TABLEAU 4

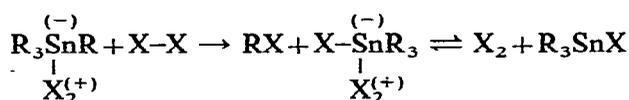
BROMODÉMÉTALLATION DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°. PARALLÉLISME ENTRE L'EFFET DE MÉLANGE ET LE RAPPORT  $k_3^{\text{exp}}(\text{P})/k_2^{\text{exp}}(\text{S})$

Perturbateur (P)	Substrat (S)	$k_2^{\text{exp}}(\text{S})$ (l·mole <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$k_3^{\text{exp}}(\text{P})$ (l <sup>2</sup> ·mole <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$\frac{k_3^{\text{exp}}(\text{P})}{k_2^{\text{exp}}(\text{S})}$ <sup>a</sup>	Perturbation <sup>b</sup>
$\text{Me}_4\text{Sn}$	$\text{Me}_4\text{Sn}$	0.11	10 <sup>c</sup>	90	non décelable
iso-PrSnMe <sub>3</sub>	iso-PrSnMe <sub>3</sub>	0.19	5 <sup>c</sup>	25	non décelable
$\text{Et}_4\text{Sn}$	$\text{Et}_4\text{Sn}$	1.4	100	70	non décelable
iso-Pr <sub>4</sub> Sn	iso-Pr <sub>4</sub> Sn	~0.4	~400	~1000	importante
$\text{Me}_4\text{Sn}$	$\text{Et}_3\text{Sn}$ -iso-Pr	~1.5	10 <sup>c</sup>	~7	non décelable
$\text{Et}_4\text{Sn}$	$\text{Me}_3\text{Sn}$ -iso-Pr	0.19	100	525	importante
iso-Pr <sub>4</sub> Sn	$\text{Me}_3\text{SnEt}$	0.19	~400	~2200	importante

<sup>a</sup> Rapport exprimé en l/mole. <sup>b</sup> Perturbation engendrée par P sur la bromodémétallation de S. <sup>c</sup> Ces valeurs sont à la limite des erreurs de mesure et l'on peut considérer pratiquement le terme d'ordre global 3 comme négligeable.



et, dès lors, il ne peut pas servir d'électrophile vis-à-vis d'un autre alkylétain; il n'y aura donc pas d'effet de mélange et la bromodémétallation de  $\text{R}_4\text{Sn}$  sera exclusivement d'ordre un par rapport au brome (il s'agit pratiquement de la situation enregistrée pour  $\text{Me}_4\text{Sn}$ , voir Tableau 4). Si, par contre, sa géométrie ne se prête pas facilement à une réaction intramoléculaire, le complexe acquiert une durée de vie non négligeable, ce qui lui permet d'entrer en réaction avec une autre molécule de tétra-alkylétain; comme il est plus électrophile que  $\text{Br}_2$ , il doit attaquer un composé  $\text{R}_3\text{SnR}'$  avec moins de sélectivité, ce qu'on observe en effet. Puisque  $\text{R}_4\text{Sn}^{(-)}-\text{Br}_2^{(+)}$  est également plus nucléophile que  $\text{R}_4\text{Sn}$  et que sa durée de vie lui permet d'intervenir dans un processus biparticulaire, on doit prévoir qu'il pourra être attaqué par une molécule de brome:

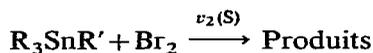


et, dans ce cas, la réaction sera d'ordre 2 par rapport à l'halogène. Ceci signifie que, si un composé est capable de déterminer un effet de mélange, l'équation qui exprime sa vitesse de bromodémétallation dans le chlorobenzène *doit* comporter un terme d'ordre 2 par rapport à l'halogène, et c'est bien ce que nous avons observé pour  $\text{Et}_4\text{Sn}$  (pour  $\text{Me}_4\text{Sn}$ , le terme d'ordre 2 est négligeable et pour  $\text{iso-Pr}_4\text{Sn}$ , le phénomène est plus compliqué):

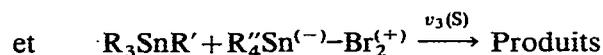
$$v = k_2^{\text{exp}} \cdot [\text{R}_4\text{Sn}] \cdot [\text{Br}_2] + k_3^{\text{exp}} \cdot [\text{R}_4\text{Sn}] \cdot [\text{Br}_2]^2 \quad (4)^*$$

Expression expérimentale de la vitesse

Il convient toutefois de remarquer que, bien que dépendantes l'une de l'autre, l'importance du pouvoir perturbateur d'un composé n'est pas reliée d'une manière simple à celle du terme d'ordre trois dans l'équation de vitesse. En effet, si l'on considère la compétition de réactivité d'un substrat  $\text{R}_3\text{SnR}'$  vis-à-vis du brome et du complexe  $\text{R}_4\text{Sn}^{(-)}-\text{Br}_2^{(+)}$ , on a:



$$\text{avec } v_2(\text{S}) = k_2^{\text{exp}}(\text{S}) \cdot [\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot [\text{Br}_2] \quad (5)$$

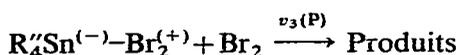


$$\text{avec } v_3(\text{S}) = k_3(\text{S}) \cdot [\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot [\text{R}_4\text{Sn}^{(-)}-\text{Br}_2^{(+)}] \quad (6)$$

On peut définir la grandeur  $E$  de l'effet de mélange par la relation:

$$E = v_3(\text{S})/v_2(\text{S}) \quad (7)$$

D'autre part, le complexe peut aussi réagir avec le brome:



\* Nous verrons plus loin que (4) est une expression simplifiée de la vitesse et ne constitue une approximation valable que pour certains composés ou pour certains domaines de concentrations.

$$\text{et } v_3(\text{P}) = k_3(\text{P}) \cdot [\text{R}_4''\text{Sn}^{(-)}\text{-Br}_2^{(+)}] \cdot [\text{Br}_2] \quad (8)$$

d'où l'on tire :

$$[\text{R}_4''\text{Sn}^{(-)}\text{-Br}_2^{(+)}] = v_3(\text{P}) / \{k_3(\text{P}) \cdot [\text{Br}_2]\}$$

L'équation (6) devient alors :

$$v_3(\text{S}) = k_3(\text{S}) \cdot [\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot v_3(\text{P}) / \{k_3(\text{P}) \cdot [\text{Br}_2]\} \quad (9)$$

En introduisant (9) et (5) dans (7), il vient :

$$E = \frac{k_3(\text{S}) \cdot v_3(\text{P})}{k_2^{\text{exp}}(\text{S}) \cdot [\text{Br}_2] \cdot k_3(\text{P}) \cdot [\text{Br}_2]} \quad (10)$$

Or,  $v_3(\text{P})$  peut être exprimé d'après l'équation :

$$v_3(\text{P}) = k_3^{\text{exp}}(\text{P}) \cdot [\text{R}_4''\text{Sn}] \cdot [\text{Br}_2]^2$$

où  $k_3^{\text{exp}}$  est une fonction compliquée de la nature et de la concentration en alkylétains présents dans le mélange (*vide infra*)

En remplaçant  $v_3(\text{P})$  dans (10), on trouve

$$E = \frac{k_3(\text{S}) \cdot k_3^{\text{exp}}(\text{P}) \cdot [\text{R}_4''\text{Sn}] \cdot [\text{Br}_2]^2}{k_2^{\text{exp}}(\text{S}) \cdot k_3(\text{P}) \cdot [\text{Br}_2]^2} = \frac{k_3^{\text{exp}}(\text{P}) \cdot k_3(\text{S}) \cdot [\text{R}_4''\text{Sn}]}{k_2^{\text{exp}}(\text{S}) \cdot k_3(\text{P})} \quad (11)$$

On voit donc que  $E$  est une fonction compliquée de  $k_3^{\text{exp}}(\text{P})/k_2^{\text{exp}}(\text{S})$ , c'est-à-dire du rapport entre le terme de vitesse d'ordre 2 par rapport au brome pour le perturbateur et le terme d'ordre 1 par rapport au brome pour le substrat. Cette conclusion est importante, car elle montre que, pour observer l'effet de mélange, il faut non seulement un perturbateur, mais également un *substrat qui y soit sensible*. Ceci explique que :

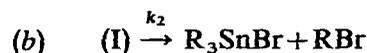
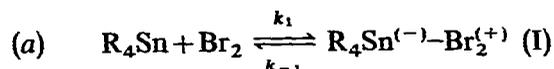
$\text{Me}_4\text{Sn}$  et  $\text{Me}_3\text{SnR}'$  n'agissent, ni sur eux-mêmes, ni sur les alkyltriéthylétains  $\text{Et}_4\text{Sn}$  affecte la réaction du brome sur les alkyltriméthylétains et ne perturbe pas sa propre réaction avec l'halogène.

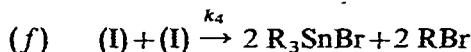
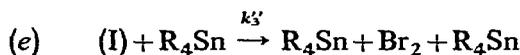
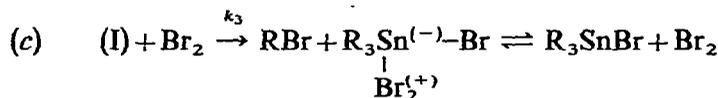
$\text{Iso-Pr}_4\text{Sn}$  modifie la sélectivité dans la bromodémétallation des alkyltriméthylétains et perturbe sa propre réaction avec l'halogène.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 4 confirment par ailleurs le fait que  $E$  est une fonction croissante de  $k_3^{\text{exp}}(\text{P})/k_2^{\text{exp}}(\text{S})$ .

Les considérations qui précèdent montrent donc que l'effet de mélange dépend de la compétition de réactivité d'un substrat  $\text{R}_3\text{SnR}'$  vis-à-vis du brome et vis-à-vis du complexe  $\text{R}_4''\text{Sn}^{(-)}\text{-Br}_2^{(+)}$ , alors que l'ordre global trois dépend de la compétition de réactivité du brome vis-à-vis du substrat  $\text{R}_3\text{SnR}'$  et vis-à-vis du complexe  $\text{R}'\text{R}_3\text{Sn}^{(-)}\text{-Br}_2^{(+)}$ . Ces deux phénomènes sont donc liés à l'existence du complexe intermédiaire  $\text{R}_4\text{Sn}^{(-)}\text{-Br}_2^{(+)}$ .

Les principales étapes auxquelles on peut a priori s'attendre pour la bromodémétallation d'un tétraalkylétain sont donc :





L'équation (e) exprime que le transfert d'halogène du complexe sur une autre molécule pourrait ne pas être suivi de réaction; nous avons considéré le cas d'un réactif pur et nous envisageons la possibilité d'une autoperturbation, mais le raisonnement serait identique pour un mélange de deux tétraalkylétains. Dans la suite, nous négligerons l'équation (f), compte tenu de ce qu'elle fait appel à une réaction entre deux labiles dont la concentration est infime.

On peut définir la vitesse de la réaction par celle d'apparition de RBr et, contrairement à la vitesse expérimentale, cette expression calculée tient compte de ce que la réaction comporte deux étapes: l'apparition et la disparition du complexe intermédiaire.

En admettant la stationnarité de [(I)], on a :

$$v = - \frac{d[RBr]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [R_4Sn] \cdot [Br_2] \cdot (k_2 + k_3 \cdot [Br_2] + k_3' \cdot [R_4Sn])}{k_{-1} + k_2 + k_3 \cdot [Br_2] + (k_3' + k_3'') \cdot [R_4Sn]}$$

On pose  $v / \{[R_4Sn] \cdot [Br_2]\} = k_{\text{exp}}$  et, en développant, on trouve :

$$k_{\text{exp}} = (k_1/D) \cdot \{k_2 + k_3 \cdot [Br_2] + k_3' \cdot [R_4Sn]\} \quad (12)$$

$$\text{où } D = k_{-1} + k_2 + k_3 \cdot [Br_2] + (k_3' + k_3'') \cdot [R_4Sn]$$

De cette équation générale, on peut déduire les cas particuliers suivants :

(1°)  $k_3' \cdot [R_4Sn]$  et  $k_3'' \cdot [R_4Sn] \ll k_2$  (pas d'effet de mélange, ni d'autoperturbation) et  $k_3 \cdot [Br_2] \ll k_2$  (terme d'ordre 2 par rapport au brome négligeable devant celui d'ordre 1). C'est le cas correspondant expérimentalement aux composés  $Me_4Sn$  et  $Me_3SnR'$ . L'équation (12) devient alors :

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot [R_4Sn] \cdot [Br_2] \quad \text{et} \quad k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} = k_2^{\text{exp}} \quad (13)$$

et est donc bien équivalente à la forme expérimentale :

$$v = k_2^{\text{exp}} \cdot [R_4Sn] \cdot [Br_2] \quad \text{obtenue par la méthode des tangentes}$$

(2°)  $k_3' \cdot [R_4Sn]$  et  $k_3'' \cdot [R_4Sn] \ll k_3 \cdot [Br_2]$  et  $k_3 \cdot [Br_2] \ll k_{-1}$  (pas d'effet de mélange, mais le terme d'ordre 2 par rapport au brome n'est pas négligeable). On a donc dans ce cas :

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot [R_4Sn] \cdot [Br_2] + \frac{k_1 \cdot k_3}{k_{-1} + k_2} \cdot [R_4Sn] \cdot [Br_2]^2 \quad (14)$$

ce qui est bien la forme expérimentale observée pour  $Et_4Sn$  :

$$v = k_2^{\text{exp}} \cdot [Et_4Sn] \cdot [Br_2] + k_3^{\text{exp}} \cdot [Et_4Sn] \cdot [Br_2]^2 \quad \text{et} \quad k_{\text{exp}} = k_2^{\text{exp}} + k_3^{\text{exp}} [Br_2]$$

(3°) Aucune constante n'est négligeable. Dans ce cas,  $k_{\text{exp}}$  est une fonction compliquée des concentrations en halogène et en tétraalkylétain, ce qui paraît susceptible d'expliquer les résultats cinétiques obtenus pour la bromodémétallation du tétraisopropylétain dans le chlorobenzène. En effet, si l'on détermine par la méthode graphique des tangentes, la vitesse  $v$  de cette réaction à  $[\text{iso-Pr}_4\text{Sn}] = \text{constante}$  et qu'on étudie  $v/\{[\text{iso-Pr}_4\text{Sn}] \cdot [\text{Br}_2]\} = f[\text{Br}_2]$ , on obtient l'équation suivante :

$$v/\{[\text{iso-Pr}_4\text{Sn}] \cdot [\text{Br}_2]\} = k_2^{\text{exp}} + k_3^{\text{exp}} \cdot [\text{Br}_2]$$

mais cette approximation linéaire n'est valable que dans un faible domaine de concentrations en halogène, ce qui montre que  $k_2^{\text{exp}}$  et  $k_3^{\text{exp}}$  dépendent en fait encore de  $[\text{Br}_2]$ . Si, d'autre part, on étudie les valeurs de  $k_2^{\text{exp}}$  et de  $k_3^{\text{exp}}$  déterminées dans un même intervalle de concentration en brome (p.ex. de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $10^{-3}$  mole/l), mais pour des concentrations différentes en tétraisopropylétain, on constate que les constantes expérimentales  $k_2^{\text{exp}}$  et  $k_3^{\text{exp}}$  ne sont pas du tout indépendantes de  $[\text{iso-Pr}_4\text{Sn}]$  (voir Tableau 5). L'expérience est donc compatible, pour iso-Pr<sub>4</sub>Sn, avec l'équation de vitesse (12).

TABLEAU 5

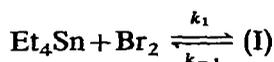
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ORGANOMÉTALLIQUE SUR  $k_2^{\text{exp}}$  ET  $k_3^{\text{exp}}$ , POUR LA BROMODÉMÉTALLATION DU TÉTRAISOPROPYLÉTAIN DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

Chaque droite  $v/\{[\text{Sn}][\text{Br}_2]\} = f[\text{Br}_2]$  est définie dans le domaine de  $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-4}$  à  $10^{-3}$  mole/l.

$[\text{iso-Pr}_4\text{Sn}] \cdot 10^3$ (mole/l)	$k_2^{\text{exp}}$ (l·mole <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$k_3^{\text{exp}}$ (l <sup>2</sup> ·mole <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
2.72	0.34	570
3.59	0.35	520
4.80	0.42	400
6.45	0.44	300
8.16	0.49	300
10.80	0.45	340
14.36	0.41	400

En résumé, on peut conclure que, pour les composés Me<sub>4</sub>Sn, Me<sub>3</sub>SnR', Et<sub>4</sub>Sn et vraisemblablement Et<sub>3</sub>SnR' (considérés isolément et non mélangés), l'équation  $v = k_2^{\text{exp}} \cdot [\text{R}_4\text{Sn}] \cdot [\text{Br}_2]$  exprime, avec une bonne approximation, la vitesse de bromodémétallation dans le chlorobenzène pour les faibles concentrations en halogène en tous cas. Lorsqu'on passe aux termes supérieurs (iso-Pr<sub>4</sub>Sn par exemple), on ne peut plus négliger le terme d'ordre 2 par rapport à l'halogène, ni l'autoperturbation par "effet de mélange".

Voyons maintenant ce que devient la vitesse de bromodémétallation d'un constituant d'un mélange en présence de l'autre (nous nous limitons au cas d'un seul perturbateur). Si nous envisageons le mélange Me<sub>4</sub>Sn + Et<sub>4</sub>Sn, le problème est le suivant ; pour Et<sub>4</sub>Sn, il n'y a pas d'autoperturbation et le terme d'ordre 2 par rapport à l'halogène est négligeable devant celui d'ordre 1, mais ce dérivé peut agir sur Me<sub>4</sub>Sn ; il faut donc considérer les étapes suivantes :





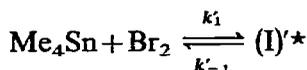
On a donc  $v(Et_4Sn) = d[EtBr]/dt = k_2 \cdot [I]$ , or :

$$d[I]/dt = k_1 \cdot [Et_4Sn] \cdot [Br_2] - (k_{-1} + k_2) \cdot [I] - (k_3 + k_3') \cdot [I] \cdot [Me_4Sn] = 0$$

$$\text{d'où } [I] = \frac{k_1 \cdot [Et_4Sn] \cdot [Br_2]}{k_{-1} + k_2 + (k_3 + k_3') \cdot [Me_4Sn]}$$

$$\text{et } \frac{v(Et_4Sn)}{[Et_4Sn] \cdot [Br_2]} = k_2^{exp}(Et_4Sn) = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2 + (k_3 + k_3') \cdot [Me_4Sn]} \quad (15)$$

et on voit que la présence de  $Me_4Sn$  doit ralentir la réaction de  $Et_4Sn$  avec le brome. Pour  $Me_4Sn$ , qui ne perturbe ni lui-même, ni les autres alkylétains, *mais qui est perturbable*, on aura :



$$v(Me_4Sn) = d[MeBr]/dt = k_2' \cdot [(I)'] + k_3'' \cdot [Me_4Sn] \cdot [(I)']$$

$$\text{or } d[(I)']/dt = k_1' \cdot [Me_4Sn] \cdot [Br_2] - (k_{-1}' + k_2) \cdot [(I)'] = 0$$

$$\text{d'où } [(I)'] = k_1' \cdot [Me_4Sn] \cdot [Br_2] / (k_{-1}' + k_2)$$

$$\text{et } \frac{v(Me_4Sn)}{[Me_4Sn] \cdot [Br_2]} = k_2^{exp}(Me_4Sn) = \frac{k_1' \cdot k_2'}{k_{-1}' + k_2} + k_3'' \cdot \frac{[(I)']}{[Br_2]}$$

et, en remplaçant  $[(I)']$  par sa valeur, il vient :

$$k_2^{exp}(Me_4Sn) = \frac{k_1' \cdot k_2'}{k_{-1}' + k_2} + \frac{k_3'' \cdot k_1' \cdot [Et_4Sn]}{k_{-1}' + k_2 + (k_3 + k_3') \cdot [Me_4Sn]} \quad (16)$$

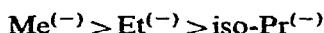
ce qui indique que la présence de  $Et_4Sn$  doit accélérer la bromodémétallation de  $Me_4Sn$ . Les équations (15) et (16) sont en accord avec le fait que, pour des mesures effectuées isolément sur  $Me_4Sn$  et  $Et_4Sn$ , on trouve  $k_2^{exp}(Et_4Sn)/k_2^{exp}(Me_4Sn) = 11.7$ , alors que, pour un mélange  $Me_4Sn + Et_4Sn$ , on obtient  $k_2^{exp}(Et_4Sn)/k_2^{exp}(Me_4Sn) = 4.3$ . Il est encore intéressant de souligner que la relation (15) montre que même un composé qui n'est pas perturbateur au sens où nous l'avons défini altère la réactivité d'autres alkylétains par le seul fait qu'il est perturbable. On constate donc qu'il y a lieu d'être extrêmement circonspect dans la manière d'effectuer et d'interpréter les mesures d'halogénodémétallation de tétraalkylétains dans le chlorobenzène.

\*  $(I)'$  correspond au complexe  $Me_4Sn^{(-)}-Br_2^{(+)}$ .

Nous allons maintenant tenter d'expliquer la séquence de pouvoir perturbateur obtenue :



On peut penser que le complexe  $\text{R}_4\text{Sn}^{(-)}-\text{Br}_2^{(+)}$  possédera une structure de résonance d'autant plus proche de la forme ionique  $\text{R}^{(-)}\cdot\text{R}_3\text{Sn}-\text{Br}_2^{(+)}$  que le radical  $\text{R}^{(-)}$  sera meilleur groupe partant. Or, les effets inductifs dus aux groupes alkyles imposent, pour la facilité de formation du carbanion, la séquence suivante :



de telle sorte que l'ionicité du complexe suivra l'ordre :



et ceci signifierait que la charge sur carbone est plus importante et la liaison R-Sn plus fortement relâchée dans le cas de  $\text{Me}_4\text{Sn}^--\text{Br}_2^+$  que dans celui de  $\text{Et}_4\text{Sn}\cdot\text{Br}_2$  ou  $\text{iso-Pr}_4\text{Sn}\cdot\text{Br}_2$ . Il est donc logique que la réaction intramoléculaire :

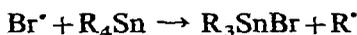


soit plus favorable à  $\text{Me}_4\text{Sn}$  qu'à  $\text{iso-Pr}_4\text{Sn}$  et il peut en résulter que la durée de vie du complexe soit trop courte pour permettre une réaction intermoléculaire dans le cas du tétraméthylétain et qu'elle soit suffisante pour que ce processus prenne de l'importance dans le cas du tétraéthylétain ou mieux, du tétraisopropylétain. Cependant, il reste alors à justifier pourquoi la vitesse globale de bromodémétallation dans  $\text{PhCl}$  est plus grande pour  $\text{iso-Pr}_4\text{Sn}$  ou  $\text{Et}_4\text{Sn}$  que pour  $\text{Me}_4\text{Sn}$ . Nous supposons que cela peut avoir pour origine une interaction à grande distance entre  $\text{Br}_2$  et  $\text{R}_4\text{Sn}$  ; en effet, si, pour former le complexe, le brome donne des électrons par mésomérie, il n'en reste pas moins qu'il est un puissant accepteur inductif et que, suite à l'effet de champ, la répulsion à l'approche des réactifs doit être d'autant moins forte que la densité électronique sur l'étain est plus élevée. Comme l'effet inductif donneur du groupe  $\text{iso-Pr}$  est plus important que celui de  $\text{Me}$ , c'est dans le cas de  $\text{iso-Pr}_4\text{Sn}$  que la répulsion à l'approche de  $\text{Br}_2$  sera la plus faible et que la vitesse de complexation sera la plus élevée. Ce raisonnement, qui ne tient pas compte de l'empêchement stérique à la complexation, peut sembler en contradiction avec les résultats obtenus pour l'iododémétallation dans le méthanol<sup>7,1</sup>, lesquels suggèrent que l'attaque nucléophile au niveau de l'atome d'étain est défavorisée quand le volume des substituants fixés au métal croît. En fait, il faut considérer que, dans le méthanol, le complexant est le solvant lui-même et que ce dernier, n'étant pas électrophile, mais bien nucléophile, ne peut donner lieu qu'à une interaction répulsive avec  $\text{R}_4\text{Sn}$  et ce d'autant plus que la densité électronique au niveau de l'étain est importante ; les effets électroniques et stériques sont alors tous de même sens et s'additionnent pour défavoriser la complexation. Dans le chlorobenzène, où l'attaque nucléophile est due au brome, les résultats suggèrent que les interactions à grande distance l'emportent sur l'empêchement stérique à la complexation. Cette interprétation a l'avantage de justifier que l'on obtient l'ordre de réactivité  $k_{\text{global}}(\text{Me}_3\text{Sn-tert-Bu}) > k_{\text{global}}(\text{Me}_4\text{Sn})$  pour la

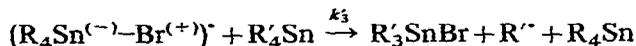
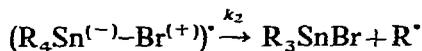
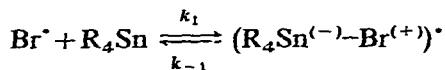
bromodémétallation dans PhCl et  $k_{\text{global}}(\text{Me}_3\text{Sn-tert-Bu}) \ll k_{\text{global}}(\text{Me}_4\text{Sn})$  pour l'iododémétallation dans MeOH<sup>1,7</sup>. Pour clore le chapitre de l'effet de mélange en  $S_E2$ , il y a lieu de prendre en considération l'importance de la nature du solvant dans lequel se déroule la réaction. En effet, dans un solvant très peu nucléophile, tel le chlorobenzène, c'est l'halogène lui-même qui attaque l'orbitale 5d de l'étain et il en résulte le complexe  $\text{R}_4\text{Sn}^{(-)}\text{-X}_2^{(+)}$ , dont nous connaissons maintenant les propriétés. On peut cependant prévoir qu'en travaillant dans un milieu plus nucléophile que ne l'est l'halogène (le méthanol par exemple), c'est le solvant qui complexera l'étain et, dès lors, on ne devrait plus observer ni effet de mélange, ni terme d'ordre deux par rapport à l'halogène dans l'équation de vitesse; nous avons effectivement trouvé, pour l'iododémétallation dans MeOH et dans AcOH, que la présence de  $\text{Et}_4\text{Sn}$  ne modifie pas le rapport  $k_2^{\text{exp}}(\text{Me})/k_2^{\text{exp}}(\text{R}')$  pour les composés  $\text{Me}_3\text{SnR}'$  et que l'équation de vitesse pour  $\text{Et}_4\text{Sn}$  est rigoureusement exempte du terme d'ordre global 3 (Ref. 8).

(b)  $S_R2$  (ref. 2)

L'existence de l'effet de mélange en  $S_R2$  démontre de façon non ambiguë que, d'une part l'attaque par  $\text{Br}^\cdot$  porte sur l'atome d'étain, et non sur l'atome de carbone :

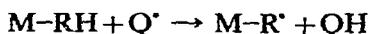


ce qui confirme le mécanisme déjà proposé sur d'autres bases<sup>2</sup> et que, d'autre part, la réaction comporte, comme la  $S_E2$ , deux étapes :

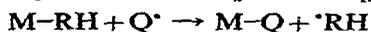


Le fait que la réaction ait lieu en deux stades peut être considéré comme un des facteurs responsables de l'écart existant entre les deux séquences de réactivité des groupes alkyles<sup>2</sup>, à savoir celle fondée sur la compétition entre les groupes R et R' inclus dans un même composé  $\text{R}_3\text{SnR}'$  et qui ne tient compte que de la deuxième étape et celle déduite des mesures effectuées sur des mélanges d'alkylétains, qui est influencée par l'étape de complexation.

Un des aspects essentiels de la  $S_R2$ , que met en lumière l'effet de mélange, est le rôle important joué par les orbitales 5d vides de l'étain. Il est peut-être intéressant de signaler, dans cet ordre d'idées, que Razuvaev<sup>6</sup> explique par la séquence des énergies de liaison métal-carbone le fait que l'arrachement d'hydrogène qu'il observe lors de la réaction de radicaux sur les alkylmétaux :



cède progressivement le pas à la  $S_R2$  sur métal :



lorsqu'on passe du silicium au germanium, puis à l'étain et enfin au plomb; nous pensons qu'on pourrait aussi bien justifier cela par la séquence d'accessibilité des orbitales d vides des métaux et, qu'en fait, les deux facteurs interviennent vraisemblablement.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactifs utilisés, les synthèses, les méthodes de mesure et celles de calcul sont décrits dans deux publications antérieures<sup>1,2</sup>.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur R. H. MARTIN de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

L'un d'entre 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 son appui moral et financier.

Le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) et le Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale et Collective trouveront ici l'expression de notre gratitude pour le bienveillant intérêt qu'ils nous portent.

## RÉSUMÉ

Nous avons montré que, dans le chlorobenzène, certains tétraalkylétains sont capables de modifier la réactivité du brome à l'égard de leurs homologues et que ceci n'est plus vrai dans les solvants de nucléophilie élevée.

Ce pouvoir perturbateur, qui est lié à la nature des substituants fixés au métal, est expliqué par la formation d'un complexe  $R_4Sn^{(-)}-X_2^{(+)}$  susceptible d'entrer en réaction avec une autre molécule d'alkylétain.

Cet effet modifie parfois considérablement la cinétique et le mécanisme des réactions et suggère que l'accessibilité des orbitales *5d* vides du métal peut jouer un rôle important dans la réactivité des tétraalkylétains aussi bien en  $S_E2$  qu'en  $S_R2$ .

## SUMMARY

In chlorobenzene, some tetraalkyltins are able to alter the reactivity of bromine towards their homologues and this is no more true in solvents of high nucleophilicity.

This perturbing power, which is linked to the nature of the substituents bound to the metal, is best explained by the formation of a complex  $R_4Sn^{(-)}-X_2^{(+)}$  which acts as a modified halogen towards another alkyltin molecule.

This "mixing-effect" changes sometimes considerably the kinetics and the mechanism of the reactions and suggests that the accessibility of empty *5d* orbitals of the metal plays an important part in the reactivity of tetraalkyltins, as well in  $S_E2$  as in radical substitutions.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 443.
- 2 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 461.
- 3 (a) W. P. NEUMANN ET G. BURKHARDT, *Ann. Chem.*, 663 (1960) 11; (b) G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN, J. C. VAN EGMOND ET J. G. NOLTES, *Chimia*, 16 (1962) 36; (c) W. P. NEUMANN, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 225; (d) J. G. A. LUIJTEN ET F. RIJKENS, *Rec. Trav. Chim.*, 83 (1964) 857; (e) F. H. POLLARD, G. NICKLESS ET P. C. UDEN, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 28; (f) D. GRANT ET J. R. VAN WAZER, *J. Organo-*

- metal. Chem.*, 4 (1965) 229; (g) K. MOEDRITZER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 179; (h) E. V. VAN DEN BERGHE ET G. P. VAN DER KELEN, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 522.
- 4 (a) U. BELLUCO ET G. TAGLIAVINI, *Ric. Sci., Rend., Ser. A*, [2] 2 (1962) 102; (b) U. BELLUCO, L. CATTALINI ET G. TAGLIAVINI, *Ric. Sci., Rend., Ser. A*, [2] 2 (1962) 110; (c) U. BELLUCO, L. CATTALINI, A. PELOSO ET G. TAGLIAVINI, *Ric. Sci., Rend., Ser. A*, [2] 2 (1962) 269.
- 5 G. A. RAZUVAEV, N. S. VYAZANKIN ET N. N. VYSHINSKII, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 3662; 30 (1960) 967.
- 6 G. A. RAZUVAEV, N. S. VYAZANKIN ET E. N. GLADYSHEV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 153 (1963) 104.
- 7 S. BOUÉ, Thèse de Doctorat, Bruxelles, 1966.
- 8 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, en préparation.

*J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 481-494