

CHAPITRE 2 :

Généralités sur les alcoxydes organnostanniques

1. Préparation des alcoxydes organostanniques

Différentes méthodes de synthèse d'alcoxydes organostanniques ont été décrites dans la littérature. Nous citerons les plus répandues :

1.1. A partir d'halogénure organostanniques

Cette méthode consiste en la synthèse de l'alcoxyde organostannique par simple traitement du dérivé halogéné par un alcoxyde alcalin [1-3] mais elle présente un inconvénient, l'halogénure de sodium formé est très fin donc difficile à filtrer.

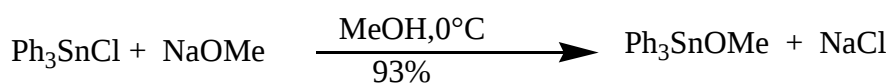


Schéma 2. 1

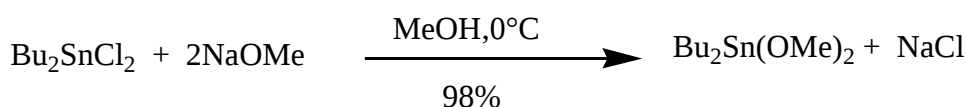


Schéma 2. 2

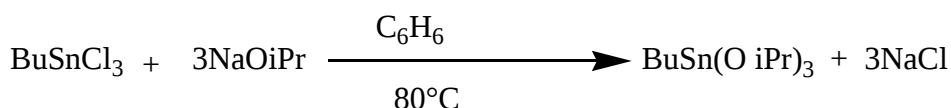


Schéma 2. 3

1.2. A partir d'oxyde organostannique

Elle est considérée comme la meilleure voie pour obtenir l'alcoxyde organostannique par une déshydratation azéotropique d'un mélange d'oxyde bis tri alkyl étain et un alcool non volatil dans un solvant comme le benzène ou le toluène [4].

Les méthoxydes et les alcoxydes dérivant des alcools volatils sont préparés facilement en faisant réagir l'oxyde bis tri alkyl étain et le dialkyl carbonate. La réaction d'échange entre l'oxyde organoétain et le carbonate donne l'alcoxyde étain et l'alkyl étain carbonate subissant une décarboxylation on obtient l'alcoxyde stannique [4].

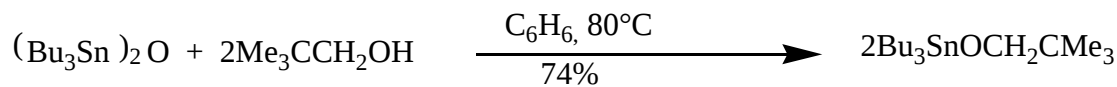


Schéma 2. 4



Schéma 2 .5

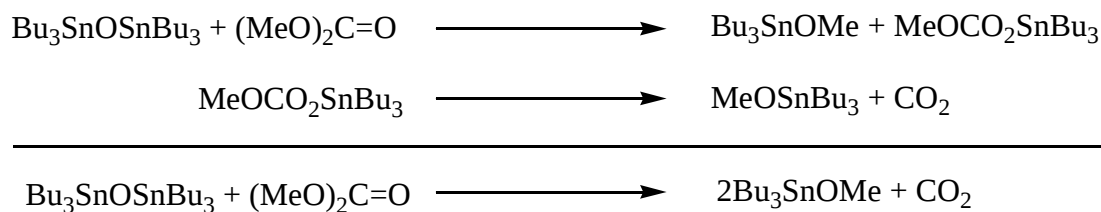


Schéma 2.6

Le dibutylétain diméthoxyde peut être préparé par la réaction d'oxyde dibutylétain avec le diméthyl carbonate à haute température et sous haute pression [5] [6].

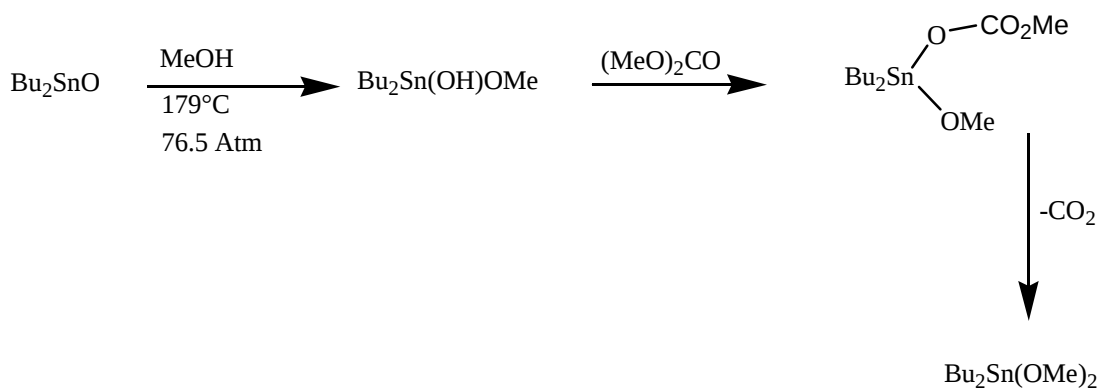


Schéma 2.7

1.3. A partir des aminoétains

Il est rapporté dans la littérature que le tertibutyltritertibutoxyde d'étain peut être synthétisé à partir d'aminoétain et d'alcool [7] [8] .



Schéma 2. 8

1.4. A partir d'hydruure organostannique

L'alcoxy stanneux est préparé par l'addition d'un hydruure organostannique à un composé carbonylé [9] [10].

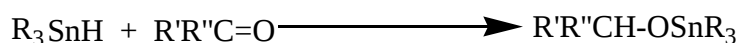


Schéma 2. 9

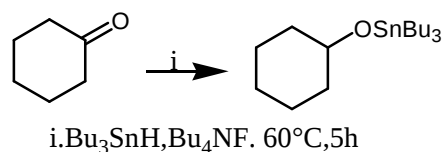


Schéma 2. 10

2. Réactivité des alcoxydes organostanniques :

2.1. Réactions de substitution :

Plusieurs réactions de substitution des alcoxydes organostanniques ont été décrites dans la littérature, nous citerons quelques exemples :

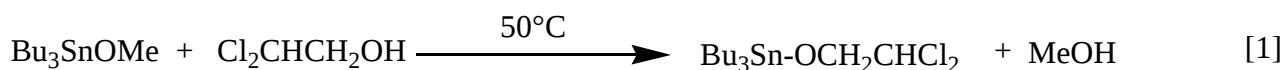


Schéma 2. 11

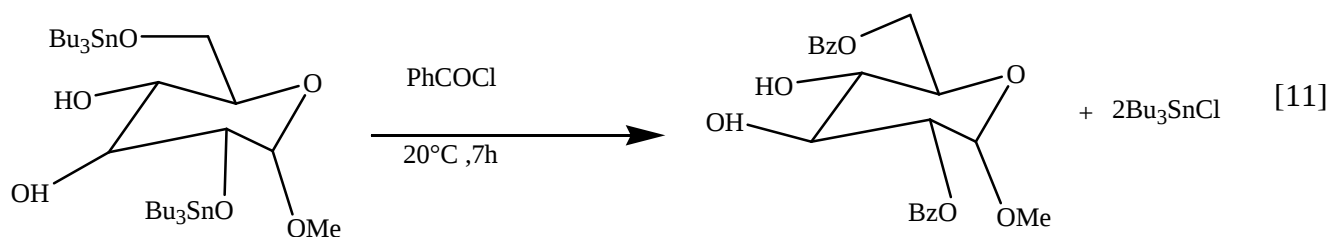


Schéma 2.12

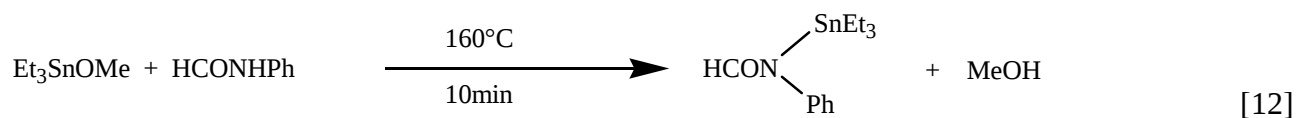


Schéma 2.13

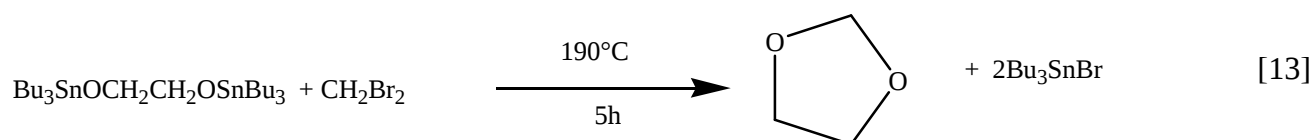


Schéma 2.14

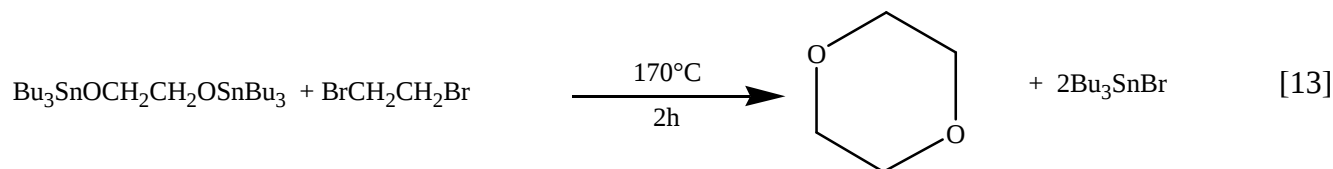


Schéma 2.15

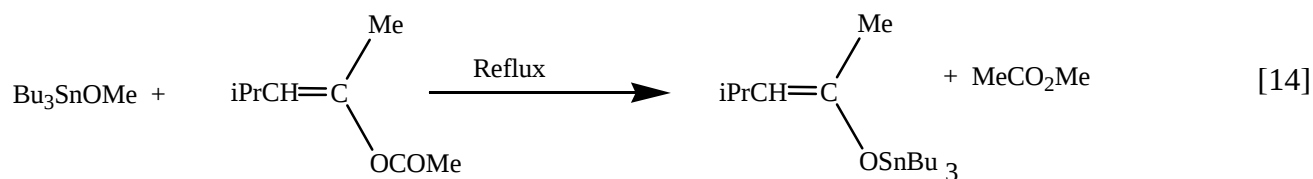


Schéma 2.16

2.2. Réactions d'addition.

Plusieurs réactions d'addition des alcoxydes organostanniques ont été décrites dans la littérature, nous citerons quelques exemples :

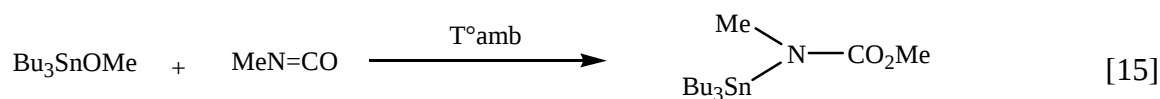


Schéma 2. 17

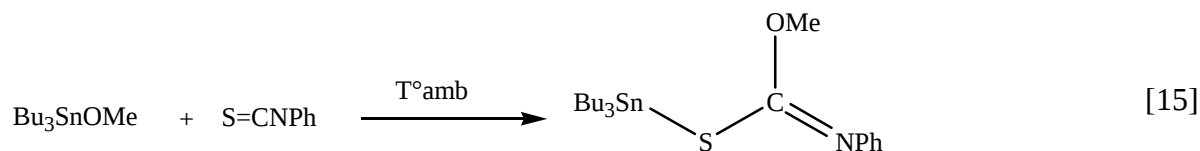


Schéma 2. 18

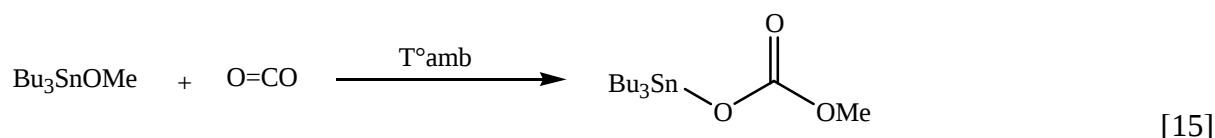


Schéma 2. 19

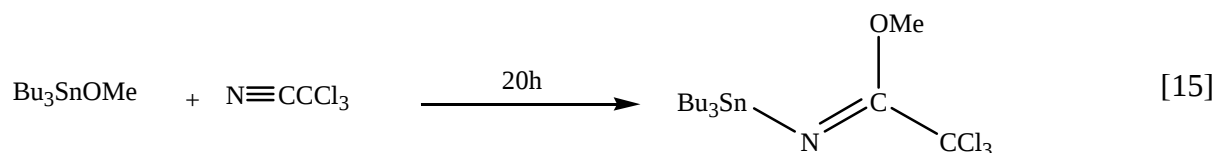


Schéma 2. 20

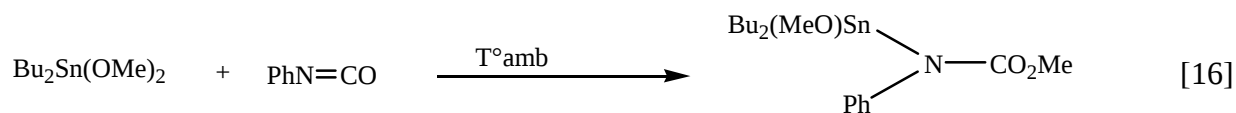


Schéma 2. 21

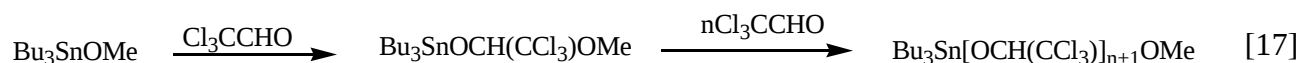


Schéma 2. 22

2.3. Réactions d'addition suivie d'une substitution

Le meilleur exemple afin de caractériser cette combinaison est l'utilisation des composés organostanniques comme catalyseur dans la formation des uréthanes à partir d'alcool et isocyanate [18] [19]. Dans l'industrie on prépare le diméthyl carbonate par une méthode « verte » qui consiste à faire réagir le méthanol avec le CO₂ super critique en présence du Bu₂Sn(OMe)₂ comme catalyseur [20][21].

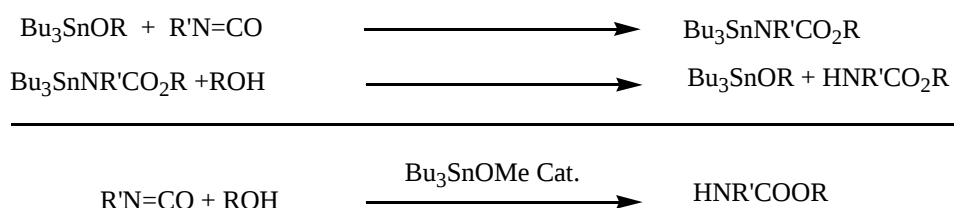


Schéma 2. 23

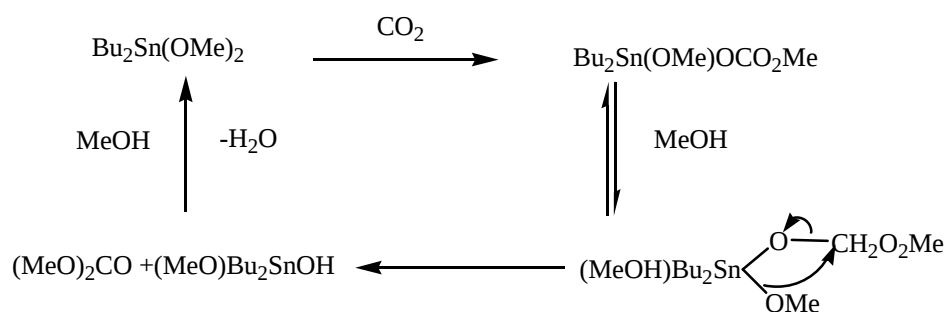


Schéma 2. 24

2.4. Réactions d'addition suivie d'une élimination

En additionnant un isocyanate à l'alcoxyde stannique, le carbamate formé en premier lieu réagit avec un excès d'isocyanate pour donner un adduit 1 :3, ce dernier subit une élimination cyclique de l'alcoxyde étain pour former un isocyanurate[22].

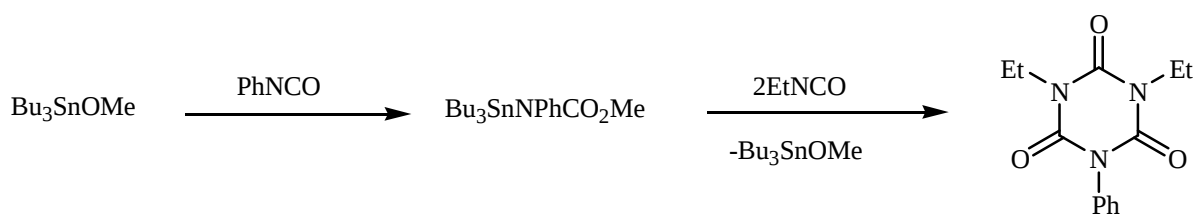


Schéma 2.25

De même si on traite le β -butyrolactone avec l'alcoxyde cyclique 2,2-dibutyl-1, 3,2-dioxastannolane, on obtient un oligomère [23].

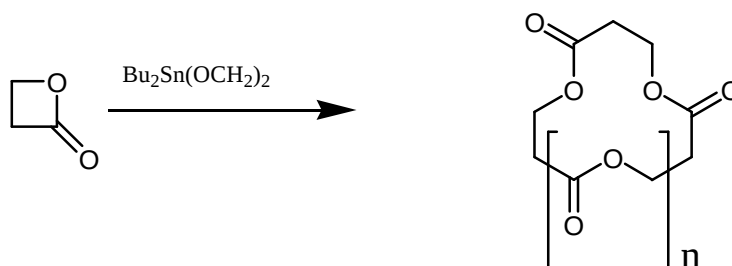


Schéma 2. 26

La combinaison de 1,2-addition et 1,5-élimination entre un organoétain glycolate et un carbone disulfide donne l'éthylène thiocarbonate, par la même séquence ce dernier réagit avec un excès de glycolate donnant un spiro-orthocarbonate[24].

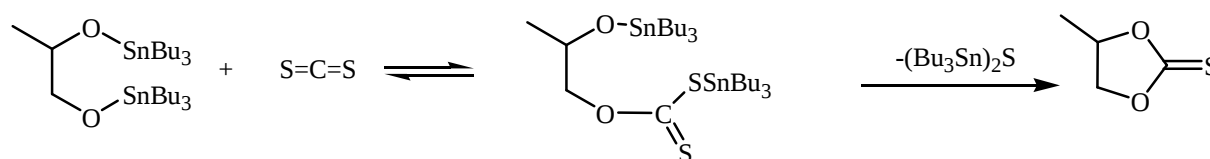


Schéma 2. 27

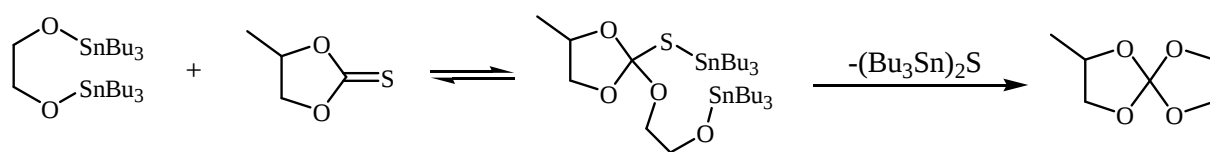


Schéma 2. 28

Le (oct-Sn-OR) est considéré comme le meilleur initiateur des réactions de polymérisation des polyesters aliphatiques par ouverture de cycle des lactone [25][26].

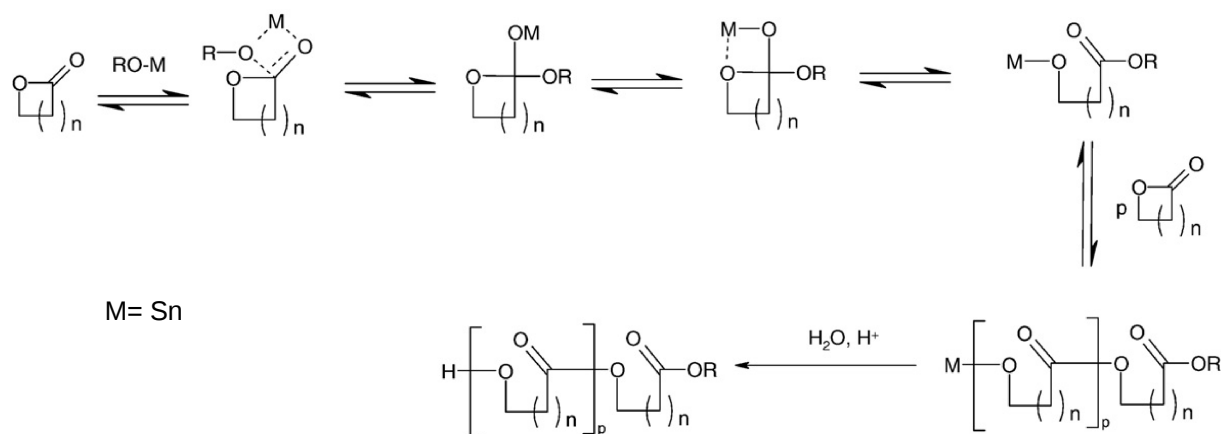


Schéma 2. 29

3. Bibliographie

- [1]- J.C. Pommier; B. Delmont ; J. Valade *Tetrahedron Lett.* (1967) 5289.
- [2]- B. Delmont; J.C. Pommier; J. Valade *Seances Acad.Sci.* 275 (1972) 1037.
- [3] - D. L. Alleston; A.G. Davis *J. Chem. Soc* (1962) 2465.
- [4]- A.G. Davies; D.C. Kleinschmidt, P.R. Palan; S.C. Vasishtha *J.Chem.Soc.* (1971). 3972.
- [5]- K. M. Taba; R. Köster; W. V. Dahldoff *Synthesis* (1984) 399.
- [6]- E.N. Suci; B. Kuhlmann; G.A. Knudsen; R. C. Michaelson *J. Organomet. Chem.* 556(1998) 41.
- [7]- J. Lorberth; M. R. Kula *Chem. Ber.* 97(1964) 3444.
- [8] - D. Hanssger; H. Puff; N. Beckermann *J. Organomet.Chem.* 293 (1985) 191.
- [9]- I. Shibata; T. Yoshida; A. Baba; H. Matsuda *Chem. Lett.*(1991) 307.
- [10]- E. Vedejs; S.M. Duncan; A. R. Haight *J.Org . Chem.* 58 (1993) 3046.
- [11]- T. Ogawa; M. Matsui *Tetrahedron* 37(1981) 2363.
- [12] - J. G. Noltes; *Recl.Trav. Chim.Pays-Bas*, 84(1965) 799.
- [13]- M. Ratier ; B. Delmont; J.C. Pommier *Bull. Soc. Chim. France* (1972)1593.
- [14]- M. Pereyre; B. Bellegrade; J. Mendelsohn; J. valade *J. Organomet. Chem.*11(1968) 97.
- [15] - A.J. Bloodworth; A.G. Davis *J. Chem. Soc.* (1965) 5238.
- [16] - A.G. Davis; W. R. Symes *J. Chem. Soc.*(1967) 1009.
- [17] - A.G. Davis; P.G. Harrison *J. Chem. Soc.* (1967) 1313.
- [18]- C. J. Evans; S. Karpel « *Organotin Compounds in Modern Technology*» Ed. Elsevier. Amsterdam, Holland 1985.
- [19]- S. Roy; K.K. Majumdar *Syn. Commun.* 24 (1994) 333.
- [20]- J. Kizlink; I. Pastucha *Coll.Czech Chem.Comm.* 60 (1995) 687.
- [21]- N.S. Isaacs; B. O'Sullivan; C. Verhaleen *Tetrahedron* 55(1999) 11947.
- [22]- A. Shanzer; J. Libman; F. Frolow *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 60.
- [23] - W.J. Considine *J. Org. Chem.* 5(1966) 263.
- [24]- S. Sakai; Y. Kiyohara; K. Itoh; Y. Ishii *J. Org. Chem.* 35(1970) 2347.
- [25]- A. Stjern Dahl; A.F. Wistrand; A.C. Albertsson *Biomacromolecules* 8(2007) 937.
- [26]- C. Jérôme; P. Lecomte *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60 (2008)1056.