

الملخص:

تمتلك المركبات العضوية القصديرية خصائص فيزيائية وكيميائية مهمة و فعالية جديرة للاهتمام، مما يؤهلها لتكون أدوات ممتازة في مجال تخليق المركبات العضوية، و كذلك في مجال الصناعة. إلا أن هذه المركبات القصديرية تظهر بعض الخصائص السلبية بسبب سموميتها و كذلك إلى صعوبة عزل المركبات الناتجة عن المخلفات العضوية القصديرية المتكونة و المتبقية في المزيج. لذلك و غاية في تخطي هذه السلبية، نقترح عن طريق هذا العمل تركيب ألكوكسيد عضوي قصديري يحتوي على مستبدل قطبي. هذا الأخير أظهر فعالية ممتازة تجاه هالوجينات الألكيل. كما لاحظنا أيضا أن عزل المركبات النهائية الناتجة (بواسطة الكروماتوغرافية) عن المركب الثانوي القصديري المنكون (l'halogénure de Dibutyl-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane) هذا الأخير تم استعادته (باستعمال مذيب قطبي) لغرض إستعماله مرة ثانية في تركيب الألكوكسيد.

الكلمات الدالة: ألكوكسيد قصديري قطبي، عزل، كروماتوغرافيا، رسكلة، إستبدال نيكليوفيلي.

Résumé :

Les composés organostanniques possèdent des propriétés physico-chimiques importantes et une réactivité intéressante les rendant d'excellents outils en synthèse organique, ainsi que dans l'industrie. Cependant, ces composés présentent des inconvénients à cause de leur toxicité et de la difficulté de séparer les résidus organostanniques des produits de réaction. De ce fait et afin de dépasser ce problème, nous proposons dans ce travail la synthèse d'alcoxyde organoétain comportant un groupement polaire. Ce dernier a montré une réactivité intéressante vis-à-vis des halogénures d'alkyles. Nous avons observé également une excellente séparation du produit final (par simple purification sur colonne gel de silice), du sous produit organostannique (l'halogénure de Dibutyl-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane) récupéré (à l'aide d'un solvant polaire) pour une nouvelle réutilisation dans la synthèse de l'alcoxyde organoétain.

Mots-clés : Alcoxyde organostannique polaire, séparation, chromatographie, recyclage, substitution nucléophile.

Abstract:

The compounds organotin have significant physicochemical properties and an interesting reactivity returning them of excellent tools in organic synthesis, and in industry. However, these compounds present disadvantages because of their toxicity and the difficulty in separating the residues organotin from the products from reaction. In order to exceed this problem, we propose in this work the synthesis of an alkoxide organotin comprising a polar grouping. This last showed an interesting reactivity with respect to halogeno alkyl. We also observed an excellent separation of the end product (by simple purification on column silica gel) of under product organotin (the halogeno Dibutyl-[4,7,10-trioxaundécyl]stannane) recovered (using a polar solvent) for a new re-use in the synthesis of the alkoxide organotin.

Key words: Polar alkoxide organotin, separation, chromatography, recycling.

DEDICACE

Je voudrais dédier ce mémoire à

Mes parents auxquels j'adresse mes sentiments les plus sincères.

A Sabrina.

A Lamia.

A mes frères et sœurs.

Remerciements

Ce travail a été mené au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée au sein du groupe synthèse organique appliquée et bioconversion.

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère reconnaissance à **Monsieur FERKOUS Fouad**, Professeur à l'université de Annaba qui à dirigé ce mémoire avec beaucoup de disponibilité et un grand intérêt, ses conseils et ses suggestions ont nettement influencé mon travail. J'ai été très marqué par ses qualités pédagogiques et humaines. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et vive gratitude.*

Mes meilleurs remerciements s'adressent à Monsieur DJEGHABA Zine Eddine Professeur à l'université de Annaba pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur REGAINIA Zine qui me fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du jury de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur BOUKHARI Abbes, Maître de conférences à l'université de Annaba pour avoir accepté de faire partie de mon jury de mémoire.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à mes collègues Youcef SAHJI et Khaïredine KRAIM qui ont su me faire bénéficier de leurs expériences et de leurs compétences.

La réalisation de ce travail s'appuie sur un environnement qui est essentiel. A ce titre, je voudrais remercier Madame BENAMIA, Madame Ali Rachedi, Mademoiselle BENOUIS Sabrina et Beni dont le soutien, les encouragements et les précieux conseils ne m'ont jamais fait défaut.

Je joins aussi tous mes remerciements à tous les étudiants de la promotion: Sameh, Dallel, Ismaïen, Wahida, Fouzia et Yazid qui n'ont jamais cessé de m'encourager et de me soutenir.

Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
chapitre I		
1	Temps de demi-vie (50% de dégradation) de quelques composés organostanniques dans les différents compartiments de l'environnement	12
2	Valeurs du log Kow pour quelques triorganoétains	14
3	Toxicité aiguë du TcHexT pour différents animaux	17
Chapitre III		
1	Réactivité du méthoxytriphénylétain	42
2	Réactivité du dibutylméthoxy -[4,7, 10-trioxaundécyl]stannane	46

Liste des schémas

Liste des schémas

Numéro	Titre	Page
Chapitre 1		
1, 2	Synthèse de composés organostanniques	3
3	Synthèse du 1,5-anti-5-méthyl-1phényl-hept-3-ène-1,7-diol	4
4	Synthèse du 4-Méthyl-8-phényl-3,4,7,8- tétrahydro-oxocin-2-one	4
5	Réaction d'hydrostannation et de couplage de stille	5
6	Synthèse de diaryl cétone	5
7	Synthèse du tributylstannyl-aminoalcool	6
8	Synthèse de complexes organostanniques	7
9,10	Synthèse de polymères organostanniques	8
11- 14	Synthèse de molécules organostanniques à caractère thérapeutique	9, 10
15, 16	Réactions en solution aqueuse de composés organostanniques	13
17	Traitement au KF, NH ₄ F	19
18	Utilisation du DBU	19
19, 20	Greffage de l'hydrure sur un support solide ou un polymère	20
21-25	Introduction de groupements polaires	21-22
Chapitre 2		
1	Synthèse des alcoxydes triorganostanniques	28
2	Synthèse des dialcoxydes diorganostanniques	28
3	Synthèse des trialcoxydes monorganostanniques	28
4-7	Synthèse des alcoxydes triorganostanniques à partir des oxydes organostanniques	29
8	Synthèse des alcoxydes triorganostanniques à partir des aminoétains	30
9, 10	Synthèse des alcoxydes triorganostanniques à partir d'hydrures organostanniques	30
11-16	Réactions de substitution des alcoxydes organostanniques	30, 31
17-22	Réactions d'addition des alcoxydes organostanniques	32
23,24	Réactions d'addition suivie d'une substitution des alcoxydes organostanniques	33
25-29	Réactions d'addition suivie d'une élimination des alcoxydes organostanniques	33-35

Liste des schémas

Chapitre 3		
1	Synthèse de l'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol	38
2	Synthèse de le dihydruure dibutylstannane	39
3	Synthèse du chloro Dibutyl-4,7,10-trioxaundécyclstannane	39
4	Synthèse de l' <i>oxyde d'étain polaire</i>	40
5	Synthèse du méthoxy triphenylétain	40
6-8	Réactivité du métoxy triphenylétain	41
9	Synthèse du dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane	43
10	Synthèse du dibutyl éthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane	43
11	Synthèse du dibutyl heptoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane	44
12-16	Réactivité du dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane	44, 45

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AIBN	Azo-bis-isobutyronitrile
aq	Aqueux
Ar	Aryle
Bn	Benzyle
Bz	Benzoyle
Bu	Butyle
CCM	Chromatographie sur couche mince
cHex	Cyclohexyle
DBT	Dibutylétain
DBU	Diazabicycloundécène.
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DPhT	Diphénylétain
Et	Ethyle
F°C	Point de fusion
Hal	Halogène
Ip	Inter péritonéal
iPr	isopropyle
Iv	Intraveineuse
LD₅₀	Dose létale qui entraîne la mort de 50% de la population étudiée
MBT	Monobutylétain
Me	Méthyle
MPhT	Monophénylétain
p	Polymère
PVC	poly (chlorure de vinyle)
QP	Queue polaire
R	Alkyle
Rdt	Rendement
Rf	Rapport frontal
RMN	Résonance magnétique nucléaire
T°amb	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tétrabutyl ammonium
TBSCl	Chlorure de Tert-ButylDiméthylsilyl
TBT	Tributylétain
t-Bu	Tertiobutyle
TFP	Tri furyl phosphore
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
TPhT	Triphénylétain
)))	Ultrasons

Liste des abréviations

Δ

Chauffage

SOMMAIRE

ملخص	I
Résumé	II
Abstract	III
Dédicace	IV
Remerciements	V
Liste des tableaux	VI
Liste des schémas	VII
Liste des abréviations	IX
Sommaire	VI
Introduction générale	1
Chapitre 1.	3
Aperçu général sur la chimie de l'étain	
1. Les avancées récentes de la chimie des organoétains	4
1.1. Les organoétains en synthèse organique	4
1.2. Les organoétains en chimie de coordination	7
1.3. Les organoétains en chimie des matériaux	8
1.4. L'aspect biologique et pharmaceutique des organoétains	9
2. Propriétés Physico-Chimiques	10
2.1. Propriétés acido-basiques	13
2.2. Solubilité	13
2.3. Hydrophobicité	14
3. Toxicité	14
3.1. Le tributylétain, TBT	15
3.2. Le triphénylétain, TPhT	16
3.3. Le tricyclohexylétain, TCHexT	17
4. Elimination des résidus organostanniques	18
4.1. Traitement spécifique en fin de réaction	18
4.1.1. Extraction acétonitrile/hexane	18
4.1.2. Traitement au KF, NH ₄ F	19
4.1.3. Utilisation du DBU	19
4.2. Greffage de l'hydrure sur un support solide	19
4.3. Introduction d'un substituant polaire sur l'atome d'étain	20
5. Bibliographie	23
Chapitre 2.	27
Généralités sur les alcoxyétains	
1. Préparation des alcoxyétains	28
1.1. A partir des halogénures organostanniques	28
1.2. A partir des oxydes organostanniques	28

1.3. A partir des aminoétains	30
1.4. A partir des hydrures organostanniques	30
2. Réactivité des alcoxyétains	30
2.1. Réactions de substitution	30
2.2. Réactions d'addition	31
2.3. Réactions d'addition suivie d'une substitution	32
2.4. Réactions d'addition suivie d'une élimination	33
3. Bibliographie	36
Chapitre 3.	37
Synthèse et réactivité d'un nouvel alcoxyétain polaire	
1. Préparation des matières premières	38
2.1. Synthèse de l'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol	38
2.2. Synthèse du dihydrures dibutylstannane	38
2.3. Synthèse du chloro dibutyl-4, 7,10-trioxaundécylstannane	39
2.4. Synthèse du bis (dibutyl-[4, 5,10-trioxaundécyl]stannane	40
2. Synthèse et réactivité des alcoxydes stanniques	40
2.1. Synthèse du méthoxytriphénylstannane	40
2.2. Réactivité du méthoxytriphénylstannane	41
3. Synthèse des alcoxydes d'étain polaires	43
3.1. En utilisant les alcolates de sodium	43
3.1.1. Via le méthylate de sodium	43
3.1.2. Via l'éthylate de sodium	43
3.2. A partir de l'oxyde de bis (dibutyl-[4, 5,10-trioxaundécyl]stannane	44
4. Réactivité du dibutylméthoxy-[4, 7,10-trioxaundécyl]stannane	44
5. Recyclage des halogénostannanes	46
6. Bibliographie	47
Conclusion Générale	48
Partie Expérimentale	50
Annexe	

INTRODUCTION GENERALE

Les organostanniques sont connus comme des outils très efficaces en synthèse organique. Ces derniers possèdent un champ d'application très important. Cependant, les composés organostanniques, présentent des inconvénients tels que leurs effets toxiques spécifiques sur différents organismes, y compris à de très basses concentrations, et la difficulté de séparation des sous produits organostanniques des produits de réaction.

Dans un souci de plus en plus pressant de développer des méthodologies de synthèse organiques ou organométalliques non toxiques pour l'homme et l'environnement, des avancées intéressantes et importantes ont été réalisées dans le domaine de la synthèse d'organostanniques modifiés. Nous citerons celle de Ferkous et all [1], qui consiste à substituer l'atome d'étain par un groupement polaire afin d'augmenter la polarité des résidus organostanniques et faciliter la séparation des produits de réaction des sous produits de l'étain

Les résultats intéressants obtenus à partir de l'hydrure, l'allyl et l'oxyde organostanniques polaires[1-4] aussi bien du point de vue de la réactivité que celui de la séparation des produits finals des sous produits organostanniques nous ont incités à élargir cette méthodologie aux alcoxydes organostanniques.

Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse d'un nouvel alcoxyde dans lequel l'atome d'étain est substitué par un groupement polaire (polyéther).

Dans un deuxième temps, nous étudierons sa réactivité en réalisant des réactions de substitutions nucléophiles avec les halogénures d'alkyles.

Le plan de notre étude sera le suivant :

Chapitre 1 : *Aperçu général sur la chimie de l'étain*

Chapitre 2 : *Généralités sur les alcoxydes d'organoétains*

Chapitre 3: *Synthèse et réactivité d'un nouvel alcoxyde organostannique polaire.*

Conclusion

Partie Experimentale

CHAPITRE 1 :

Aperçu général sur la chimie de l'étain

1. Les avancées récentes de la chimie des organoétains

Les organoétains sont connus depuis environ 160 ans [5]. Les premières synthèses de composés organostanniques ont été réalisées en 1849 par Sir Edward Frankland [6].

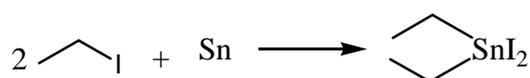


Schéma 1.1

Jusqu'à 1904, on ne connaissait que la synthèse des tétraalkyl et tétraaryl étain, en employant des réactifs de Grignard et des dérivés d'alkyl et d'aryle étain [7] [8].

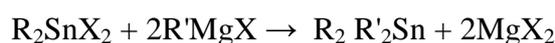


Schéma 1.2

Aujourd'hui, plus de 800 organoétains sont répertoriés dans la littérature. La plupart de ces composés sont d'origine anthropique, sauf les méthylétains qui peuvent être produits par biométhylation. Ce n'est que dans les années 1940, avec le développement des sites de production de matières plastiques que l'on commença à utiliser industriellement les organoétains. De ce fait la production mondiale a été multipliée par dix durant la deuxième moitié du vingtième siècle, passant de 5000 tonnes en 1955 à 50 000 tonnes en 1992[9].

Les composés organostanniques ont des applications diverses, cependant on peut répartir la chimie des organoétains d'après les recherches récentes en quatre domaines :

1.1 Les organoétains en synthèse organique

Les composés organostanniques sont d'excellents outils en synthèse organique en raison de leur stabilité, et de leur réactivité, ils permettent de réaliser avec de bons rendements des réactions chimio, régio, et stéréo sélectives. Plusieurs exemples ont été décrits dans la littérature.

Mac Cormick *et al.* ont pu contrôler stéréosélectivement la synthèse du 1,5-anti-5-méthyl-1-phenyl-hept-3-ène-1,7-diols par réaction du (E)-6-hydroxy-4-méthylhex-2-enyl (tri-n-butyl) stannane avec des aldéhydes catalysées par le tétra bromure d'étain [10].

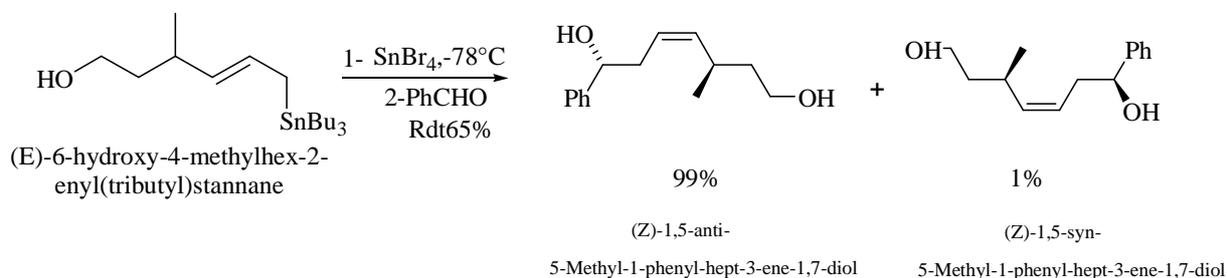
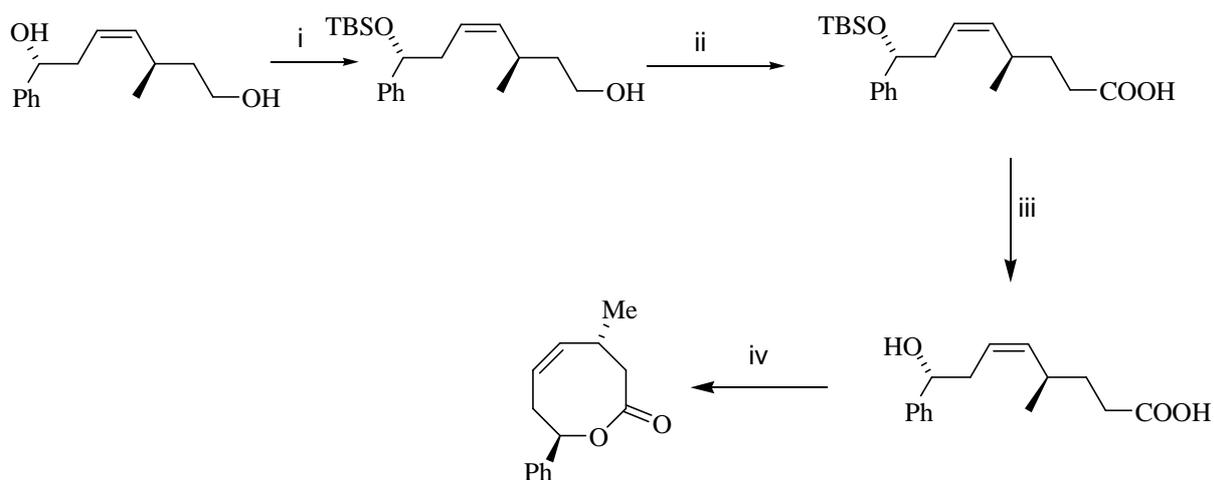


Schéma 1.3

Le 1,5-anti-5-méthylhept-3-ène-1,7-diols est utilisé en tant que précurseur dans la synthèse stéréo sélective des lactones à 8 chaînons [11].



i, (a) TBSCl, imide., DMAP, CH₂Cl₂, T°amb, 18 h (83%); (b) HF, py., THF, T°amb, 18 h (72%); ii, (a) periodinane de Dess Martin, CH₂Cl₂, T°amb., 1 h; (b) NaClO₂, 2-méthylbutène, NaH₂PO₄, tBuOH, H₂O, T°amb, 2 h (76%); iii, HCl, MeOH, T°amb, 2 h (80%); iv, 2,4,6-trichlorobenzyl, Et₃N, THF, T°amb, 2 h, après DMAP, toluène, reflux, 4.5 h (60%).

Schéma1.4

Les réactions de couplages catalysées par des complexes de palladium, et qui permettent la formation de la liaison C-C à partir d'un dérivé halogéné et d'un dérivé organostannique, sont connues depuis le début des années 1980 sous le nom de couplage de Stille. En un seul pot Lee et al ont réalisé l'hydrostannation et le couplage de stille [12].

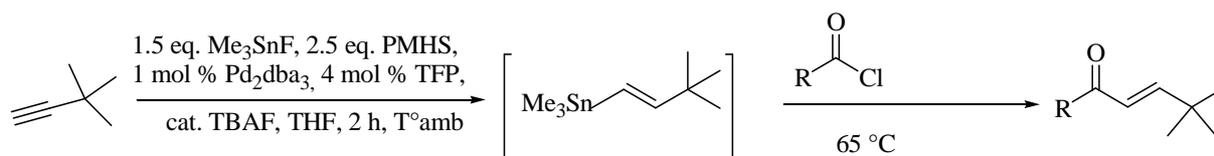


Schéma1.5

Une série de diarylcétone a été synthétisée avec un bon rendement (40-78%) et une grande régiosélectivité à partir d'arylétains [13] sans recourir à des catalyseurs et sans subir l'influence des groupements directeurs présents sur le cycle aromatique.

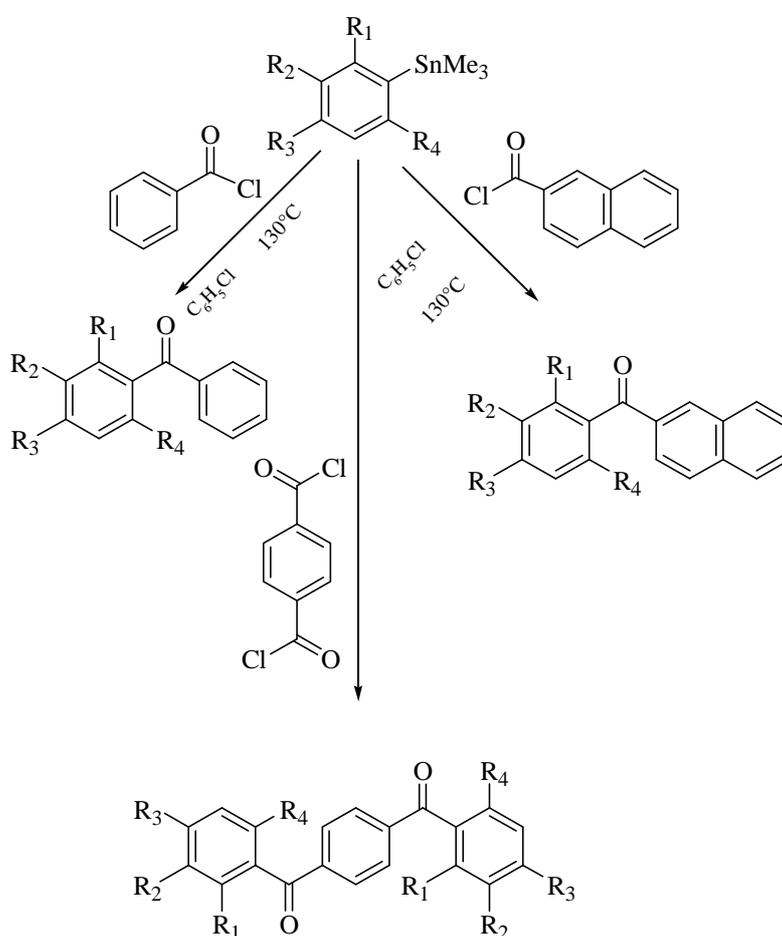


Schéma1.6

La réaction du 2-tributylstannyloxazolidine (cis ou trans.) avec les diorganocuprates lithium en présence de BF_3 dans le diéthyl éther donne le tributylstanyl-aminoalcool avec une diastereoselectivité en faveur de l'isomère (S, R) [14].

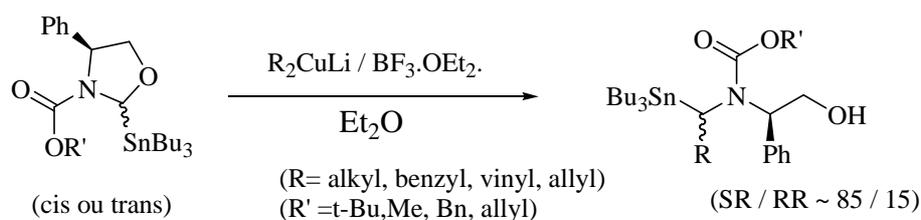


Schéma1.7

1.2. Les organoétains en chimie de coordination.

De nos jours, l'idée qu'une molécule ou un matériau moléculaire possède des propriétés chimiques, physiques ou biologiques stimule de plus en plus l'activité scientifique des laboratoires à l'échelle de la planète. Une des stratégies les plus prometteuses est basée sur la création des complexes organostanniques hybrides qui ont la capacité de résoudre plusieurs problèmes dans différents domaines tels que la catalyse, la chimie pharmaceutique, la lutte contre la pollution, l'énergie solaire et le stockage de l'information.

Un nouveau paramagnétique N-hétérocyclique stannylène a été synthétisé par la réaction de N,N-bis(2,6-di-iso-propylphényl)-1,2,3,-diazastannole-2-ylidene avec des halogénures de mercure ou d'argent [15].

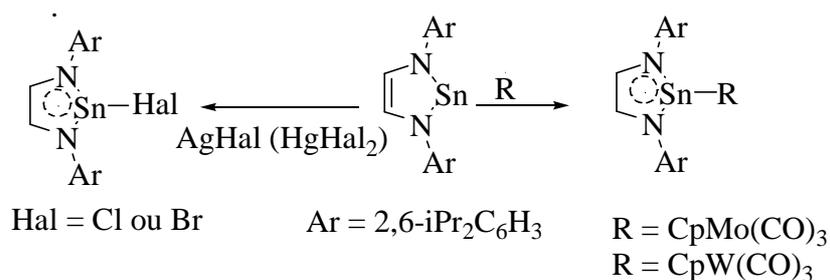


Schéma1.8

Un nouveau organostanylène hétéroleptique et son complexe penta carbonyl tungsten [16] est obtenu en faisant réagir l'organolithien correspondant avec [M]SnCl₂.

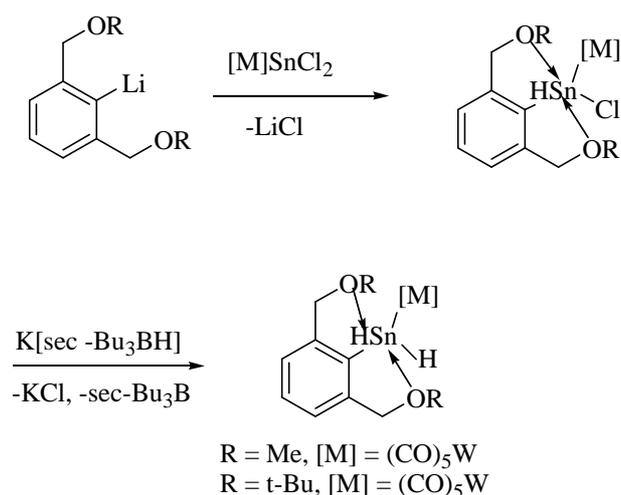


Schéma1.9

1.3. Les organoétains en chimie des matériaux.

La chimie des matériaux est la branche de la science moderne qui offre d'importantes possibilités pour la construction de molécules complexes possédant des propriétés bien déterminées et même une combinaison de plusieurs propriétés.

De ce fait les complexes organostanniques ont été beaucoup étudiés vu leur potentiel dans des applications industrielles et dans l'agriculture :

Rufen Zhang *et al.* ont synthétisé un polymère organostannique avec un ligand mercaptoacide acétique ce choix est justifié par la présence du groupe thiol qui peut aider le groupement carboxyle à former une structure polymérique et les sulfides organostanniques ont une grande stabilité thermique et peuvent être utilisés comme stabilisateur pour le pvc [17].

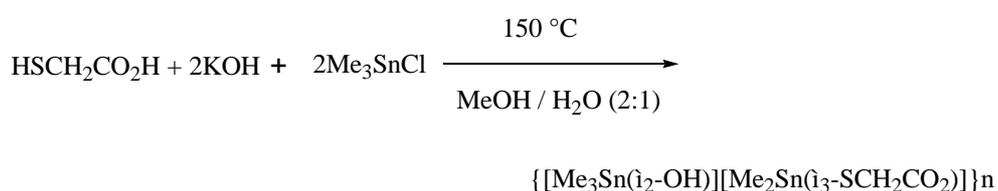


Schéma1.10

1.4. L'aspect biologique et pharmaceutique des organoétains.

Plusieurs études ont été rapportées sur l'utilisation des organostanniques notamment les diorganoétains $R_2Sn(X_2)$ comme agents anti tumeur [18]. L'activité antitumorale de ces composés dépend du type du substituant R et l'électronégativité du substituant X. L'influence du groupe R et du ligand X sur l'activité a été examinée [19] sur une série de composés organostanniques dérivés d'acide carboxylique et dicarboxylique. Les dérivés contenant R= Et et X= O ont présenté une meilleure activité suivis par ceux contenant R= Ph et X=O

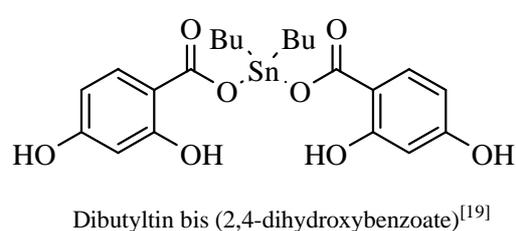
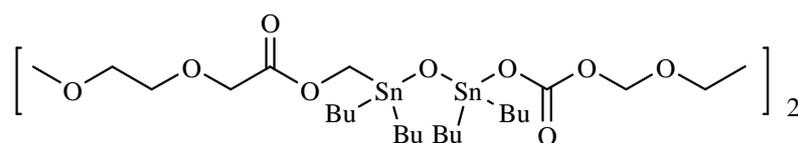
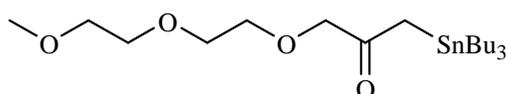


Schéma 1.11

Plusieurs substances organostanniques à effet anticancéreux ont été décrites dans la littérature [20- 22].



Oxyde de bis [(di-n-butyl 3, 6-dioxaheptanoate)étain]^[20]



Tri-n-butylétain 3, 6, 9-trioxodecanoate^[21]

Schéma 1.12

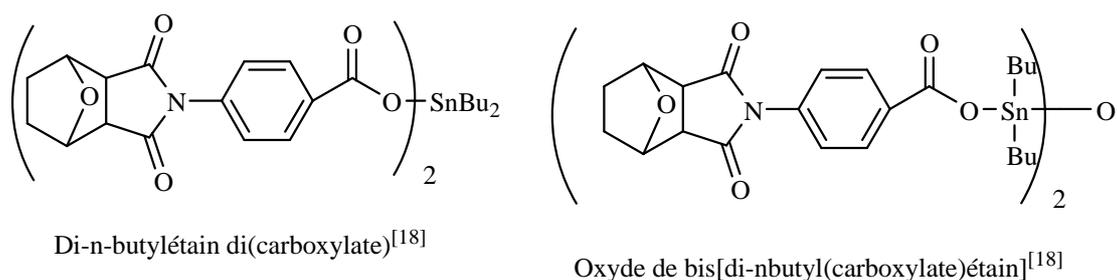


Schéma 1.13

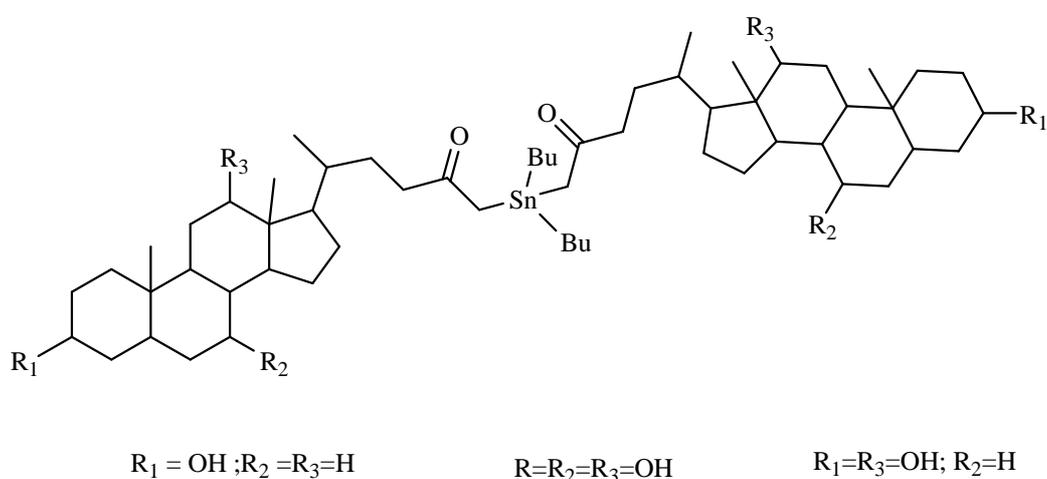
Stéroïdecaboxylates d'organoétains ^[19]

Schéma 1.14

2. Propriétés Physico-chimiques

Les organoétains sont constitués d'un ou plusieurs substituant(s) organique(s) R lié(s) de façon covalente à l'atome d'étain, Sn au degré d'oxydation +IV, et éventuellement d'un ou plusieurs contre-ions X.

La formule générale des composés organostanniques est ainsi :



Avec :

- R : un groupement alkyle
- p étant compris entre 1 et 4- X est un anion ou groupement anionique de charge unitaire tel qu'un oxyde, un hydroxyde, un chlore...

La liaison Sn-C est stable en présence d'eau et d'oxygène atmosphérique jusqu'à une température de 200°C. De manière générale, les radiations UV, les acides forts et les agents électrophiles ainsi que l'activité biologique contribuent à sa rupture [23]. Lorsque la décomposition des organoétains intervient, elle se produit généralement par désalkylations ou désarylations successives. Les vitesses de décomposition sont cependant très variées car elles dépendent beaucoup des conditions environnementales, en particulier de la température et de la nature des micro-organismes, comme le laissent apparaître les différents temps de demi-vie répertoriés dans le tableau 1.1. La notion de « persistance », utilisée pour la première fois pour les pesticides organiques, s'applique également aux composés organostanniques. La persistance est la propriété qu'ont les composés de pouvoir rester dans l'environnement sans être altérés par des processus physiques, chimiques ou biologiques. Elle correspond donc à la stabilité des composés dans l'environnement, à leur résistance à une décomposition ou à une transformation dans la nature [24]. Selon les données du tableau 1.1, la persistance des organoétains dans l'environnement apparaît indéniable et induit donc un risque potentiel.

Tableau 1.1 : Temps de demi-vie (50% de dégradation) de quelques composés organostanniques dans les différents compartiments de l'environnement

	Média	Temps de demi-vie	Lieu	Références
TBT	Eau douce	6 jours	Angleterre	[25]
		15 jours	Osaka, Japon	[26]
		26 jours	Osaka, Japon	[27]
		quelques semaines à quelques mois	Toronto Harbour, Ontario, Canada	[28]
	Eau de mer	7 à 127 jours	Osaka, Japon	[27]
		15 jours	Italy	[29]
	Eau douce / eau de mer (dégradation abiotique)	3 mois	Toronto Harbour, Ontario, Canada	[28]
	Eau douce / eau de mer (dégradation biotique)	6 jours à plusieurs Semaines	Toronto Harbour, Ontario, Canada	[28]
	Eau d'estuaire	1-2 semaines	Baltimore, MD, USA	[30]
		1-2 semaines	Tianjin, Chine	[31]
Sédiment estuarien	3,8 ans	Georges River, NSW, Australia	[32]	
	0,9 à 5,2 ans	Angleterre	[33]	
	173 à 347 jours	Etats-Unis	[34]	
Sédiment anaérobie	2 à 10 ans	Australia	[35]	
Sédiment marin	1,9 à 2,3 ans	Ile d'Oléron, France	[36]	
	100 à 800 jours	Japon	[37]	
	2,5 ans	Auckland, Nouvelle	[38]	
Sol	15 à 20 semaines	Zélande	[39]	
	0,5 à 4,4 ans	Pays-Bas Forêt en Bavière, Allemagne	[40]	
Boue activée	1.4 jours	Grèce	[41]	
DBT	Eau douce	10 jours	Osaka, Japon	[42]
	Sédiment marin	1,4 à 2,4 ans	Ile d'Oléron, France	[43]
	Sédiment estuarien	1,5 à 3,0 ans	Angleterre	[44]
	Sol	0,9 à 15 ans	Forêt en Bavière, Allemagne	[40]
MBT	Sédiment marin	0,6 à 1,6 ans	Ile d'Oléron, France	[36]
	Sédiment estuarien	1,8 à 3,7 ans	Angleterre	[33]
	Sol	1 à 8 ans	Forêt en Bavière, Allemagne	[40]

TPhT	Sol	140 jours 100 jours 47 à 140 jours 8 à 150 jours 38 à 79 jours	Suffolk, Angleterre Georgia, USA Pays-Bas Taiwan Pays-B	[42] [43] [44] [45] [46]
	Boue activée	5 jours	Grèce	[42]

TBT : tributylétain ; **DBT** : dibutylétain ; **MBT** : monobutylétain ; **TPhT** : triphénylétain ; **DPhT** : diphenylétain ; **MPhT** : monophénylétain

2.1. Propriétés acido-basiques

Les organoétains ont généralement des comportements d'acides faibles, comme le montrent les valeurs de pK_a suivantes [47]:



Schéma 1.15



Schéma 1.16

Selon leur degré de substitution, ils possèdent une à trois acidités. Les propriétés acido-basiques des organoétains ont été mises en évidence dans des réactions d'échange d'ions ou de complexation. Au niveau environnemental, l'influence du pH du milieu, eau ou sol, sur la réactivité des organoétains a été clairement établie [47]. Les formes cationiques sont stables pour des valeurs de pH inférieures aux pK_a respectifs [48]. Cependant, le nombre d'études consacrées à ce sujet est très limité. Ainsi, les pK_a de nombreux composés organostanniques dont les mono- et di-substitués n'ont jamais été évalués, et restent donc à ce jour inconnus.

2.2. Solubilité

La solubilité des organoétains dépend du nombre et de la longueur de la chaîne alkyle ainsi que de la composition du milieu dans lequel se trouve le composé [23][49]. Ainsi la solubilité de l'oxyde de tributylétain est de 5 à 10 mg/L et celle du fluorure de tributylétain est de 0,15 mg/L. La solubilité de DBT-Cl₂ est de 92 mg/L. L'acétate de tricyclohexylétain a, quant à lui, une solubilité de 3.3 mg/L dans l'eau. La plupart des

organoétains sont peu solubles dans l'eau et leur solubilité dépend alors du pH, de la force ionique et de la température [48]. Ils se solubilisent d'avantage dans les solvants organiques tel que l'acétone, le méthanol, l'hexane ou l'isooctane. Dans l'environnement, la faible solubilité des organoétains favorise leur adsorption sur les particules solides présentes dans les eaux (de rivière ou usées) ou les sols. De leur solubilité dépend donc leur mobilité, voire leur biodisponibilité. Selon les conditions environnementales, les organoétains peuvent exister en solution en tant que paires d'ions neutres, ions libres ou complexés [48].

2.3. Hydrophobicité

Généralement, plus la chaîne alkyle est longue, plus le composé est hydrophobe, donc lipophile. Le coefficient de répartition octanol / eau, noté K_{ow} permet d'évaluer la lipophilie au travers du degré d'affinité des organoétains pour l'octanol, solvant organique apolaire.

Quelques valeurs de Log K_{ow} sont représentées dans le tableau 1.2 [49].

Tableau 1.2 : Valeurs du log K_{ow} pour quelques triorganoétains

	TBTOH	TPhTOH	TBTC1	TPhTC1
Log K_{ow}	4.1	3.5	pH < 7.4 3.6 pH > 7.4 4.4	pH < 6 2.9 pH > 6 3.6

Les valeurs de Log K_{ow} peuvent également être dépendantes des valeurs de pH du milieu dans lequel se trouve l'espèce étudiée (les K_{ow} étant plus grands pour des pH plus basiques car les organoétains se retrouvent alors sous forme neutre [48][50]).

3. Toxicité

Les formes inorganiques de l'étain ne sont pas, a priori, toxiques car elles sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants organiques. Par contre, les composés organiques peuvent être extrêmement toxiques. En effet, l'ajout de groupements organiques à l'atome d'étain ($R_pSn^{(4-p)+}$) accroît considérablement son impact sur les organismes vivants du fait de l'augmentation de la liposolubilité [51]. Les effets biologiques des organoétains dépendent également de la nature et du nombre des groupements R qui sont greffés à l'étain [23] [52]. Le contre ion n'a qu'une faible influence sur la toxicité de la molécule sauf s'il est lui-même très toxique [53]. L'échelle de toxicité généralement admise est la suivante [54]:



Ainsi, les triorganoétains sont les composés les plus toxiques. Il existe cependant, en fonction de la nature du groupement carboné, des niveaux de toxicité différents. De plus, la vulnérabilité d'une espèce biologique dépend non seulement des propriétés intrinsèques du produit chimique mais également de l'importance, de la durée, de la fréquence, de la voie d'exposition à ce produit et de sa biodisponibilité [51]. En général, les organoétains agissent par fixation sur la membrane cellulaire des liposomes en formant un complexe avec les groupements phosphates des phospholipides [55]. Ils sont alors disponibles pour l'organisme cible et deviennent toxiques.

3.1. Le tributylétain, TBT

Le TBT est le composé organostannique qui, d'un point de vue de la toxicité, a été le plus largement étudié. C'est aussi une des substances les plus toxiques qui a été produite et introduite dans l'environnement [56]. Voilà pourquoi l'incorporation de composés triorganostanniques tels que le TBT dans les peintures antisalissures est limitée dans de nombreux pays du fait de leurs effets catastrophiques sur l'ostréiculture et sur les écosystèmes aquatiques en général [57]. De par ses propriétés ioniques et lipophiles, le TBT se concentre dans les lipides et/ou se fixe sur les macromolécules telles que les glutathions (acides aminés antioxydants). Il s'accumule dans le foie et les reins. Ces caractéristiques permettent au TBT de se transmettre dans la chaîne alimentaire [58]. Le TBT agit alors sur l'activité du système immunitaire, nerveux, digestif et endocrinien de beaucoup d'organismes vivants. Il peut avoir des effets neurotoxiques, mutagènes, cancérigènes et immunotoxiques [59]. Pour la vie aquatique (mollusques, poissons, mammifères, algues ...) plus particulièrement, le TBT est très toxique (aigu et chronique). Même à des concentrations de l'ordre du ng/L dans l'eau, il peut perturber fortement le métabolisme des organismes les plus sensibles comme les algues, le zooplancton ou encore les larves de poisson. Les concentrations létales pour des temps d'exposition courts (quelques jours) sont comprises entre 0,04 et 16 ng/L pour les espèces aquatiques [23]. On note une sensible diminution de la croissance de certaines bactéries aquatiques à partir de concentration de 3 mg (Sn) /L [61]. Le TBT agit par interaction avec la membrane lipidique de ces bactéries [61]. Il est également considéré comme un perturbateur endocrinien et entraîne des phénomènes d'imposex chez certains mollusques comme les huîtres ou les gastéropodes à partir de concentration de 0,5 ng(Sn) /L ainsi que la stérilisation

des femelles [48][62]. Quelques études sur des oiseaux et des rats ont fait apparaître la toxicité du TBT sur certains de leurs organes par inhibition de l'activité enzymatique à partir de concentrations comprises entre quelques ng(Sn)/g et quelques µg(Sn)/g de poids corporel [62]. Chez l'homme, aucun cas d'intoxication aiguë au TBT n'a été recensé. Une étude sur l'absorption journalière de TBT et TPhT à partir de différents aliments contenus dans le « panier de la ménagère » a été réalisée au Japon. Les aliments qui apparaissent les plus contaminés sont les poissons, les mollusques, les crustacés ainsi que les légumes (haricots, végétaux verts, pommes de terre et fruits) et les algues. Des valeurs absorbées de 6 µg de TBT par jour ont été mesurées [63]. Les apports journaliers tolérables recommandés sont de 0,25 µg/kg de poids corporel. Les effets ressentis par les populations exposées régulièrement au TBT en milieu professionnel sont des irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires ainsi que des démangeaisons [56][64]. Une étude révèle la contamination par des organoétains du sang de personnes américaines d'origine et d'âges différents. Les concentrations moyennes détectées sont de 8 µg/L pour le MBT (présent dans 53% des échantillons), 5 µg/L pour le DBT (81%) et 8 µg/L pour le TBT (71%). Les auteurs supposent que la contamination est due à l'exposition humaine aux organoétains présents dans les plastiques ou dans les produits biocides ménagers [48]. Cependant, les effets à long terme d'une exposition faible mais régulière comme la consommation de produits alimentaires contaminés restent inconnus.

3.2. Le triphénylétain, TPhT

Comme le TBT, le TPhT exerce des effets délétères sur les organismes aquatiques à très faibles concentrations. Il produit des effets variés sur l'organisme des diverses espèces aquatiques, notamment sur le système immunitaire, la reproduction et la croissance, à des doses proches de quelques mg/g de poids corporel. On observe notamment l'apparition d'organes mâles (trouble hormonal, imposex) chez des femelles de gastéropodes à partir de la concentration d'environ 1 ng/L de ce composé dans l'eau. Comme le TBT, le TPhT est suspecté avoir les mêmes effets de perturbateur endocrinien [47]; on observe des tumeurs des glandes endocrines, l'autodestruction des cellules thymiques, la libération de calcium au niveau des cellules du réticulum sarcoplasmique ainsi qu'une irritation oculaire. Les dérivés du TPhT ne seraient pas cancérigènes, mais certaines données montrent qu'ils ont une action coclastogène (rupture des chromosomes) [57]. Dans les sols, on note une augmentation de la mortalité des invertébrés y vivant lorsque la concentration en TPhT croît [45]. Concernant les

végétaux, plusieurs études établissent la phytotoxicité du TPhT. Un faible développement des racines, une diminution de la quantité de chlorophylle contenue dans ces végétaux entraînant une diminution de l'activité photosynthétique et respiratoire, ainsi qu'une faible biomasse ont été mis en évidence pour des cultures dans des sols et en hydroponie [64][65].

Une étude japonaise montre que l'absorption de TPhT par consommation d'aliments contaminés (végétaux, poissons) se situe aux alentours de 2,75 µg par jour pour un sujet de 50 kilogrammes, ce qui représente 11% de la dose journalière admissible [57] [66]. Deux cas d'intoxication aiguë ont été recensés après une tentative de suicide. A chaque fois, la quantité ingérée est très importante : dans le premier cas, la personne a avalé un tiers d'un sachet de 100g contenant 45% d'acétate de triphénylétain (soit environ 5g d'étain). Après un lavage gastrique, l'état de cette patiente était stable et elle a quitté l'hôpital deux jours après l'ingestion. Elle est tombée dans le coma du 3ème au 9ème jour. Son état s'est amélioré après le 12ème jour. Cependant on a observé un affaiblissement de la capacité à calculer, une désorientation face au temps, des réactions lentes et un affaiblissement général. Ces symptômes étaient persistants et ont diminué progressivement durant une année, au bout de laquelle la patiente est apparue guérie, sans séquelle [67].

3.3 Le tricyclohexylétain, TcHexT

C'est un acaricide et un miticide utilisé depuis 1970. Plusieurs études ont permis de dresser un tableau des toxicités aiguës du TcHexT pour des poulets et différents mammifères (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Toxicité aiguë du TcHexT pour différents animaux [68].

Animal	Voie d'administration	LD ₅₀ (mg/Kg) de masse corporelle
Poulet	Orale	650
Souris	Orale	710
Rat	Orale	540
Rat	Ip	13
Porc	Orale	780
Porc	Ip	9
Lapin	Orale	500 – 1000
Chien	Iv	14
Chat	Iv	6

Ip : inter péritonéal Iv : intraveineuse

LD₅₀ : dose létale qui entraîne la mort de 50% de la population étudiée

Les symptômes qui apparaissent après une intoxication au TcHexT sont des irritations de la peau, des léthargies, des diminutions des réflexes ou des diarrhées. Quelques études sur l'homme ont été réalisées ; après application d'émulsion contenant du TcHexT pendant deux semaines, il semble que le TcHexT n'ait aucun effet irritant pour des concentrations de l'ordre de 0,01 mg/Kg de poids corporel [68]. Des études sur la toxicité à long terme ont été entreprises sur des rats. L'ingestion de 6 mg par kg et par jour pendant deux ans ne cause aucun effet toxique apparent sur les tissus [68]. Ces données montrent que le TcHexT apparaît également être toxique pour les mammifères, à des concentrations cependant plus élevées que celles observées pour le TBT et le TPhT. Le risque potentiel via la chaîne alimentaire est également pris en compte. Ainsi en agriculture, il est recommandé d'utiliser l'hydroxyde de tricyclohexylétain en aérosols dilués, de concentrations variant entre 15 et 30 g /L , la quantité totale appliquée par unité de surface étant de 0,42 à 1,68 kg (Sn) par hectare [68]. Ces données sont cependant très anciennes et souvent incomplètes. Ainsi par exemple, les études de toxicité ne font pas un bilan exhaustif de l'état de santé des sujets. Aucune valeur récente concernant la toxicité n'a également été publiée. Les effets de faibles doses de TcHexT sur les plantes, les animaux et les hommes peuvent donc être considérés, à ce jour comme inconnus.

4. Elimination des résidus organostanniques.

Malgré la grande variété de réactions dans lesquelles peuvent intervenir les organostanniques ceux-ci présentent un inconvénient majeur : ils sont en général très difficiles à séparer des produits de réaction [1]. En effet, les organostanniques, notamment les halogénures, sont difficilement séparables des produits organiques de réaction. De ce fait, plusieurs méthodes ont été développées pour palier ce problème.

4.1. Traitement spécifique en fin de réaction

4.1.1 Extraction acetonitrile / hexane ou pentane

En 1979, Berge et Roberts ont décrit une méthode de purification basée sur la grande solubilité des espèces organostanniques dans les hydrocarbures tels que le pentane ou l'hexane. Cependant, elle n'est applicable qu'à condition que les produits à purifier soient suffisamment polaires pour être préférentiellement solubilisés dans l'acetonitrile. De plus, la partition n'est pas totale, ce qui entraîne une baisse de rendement et la contamination des produits par les résidus organostanniques [69] [70].

4.1.2 Traitement au KF, NH₄F

Cette technique repose sur l'insolubilité des dérivés fluorés des triorganostanniques dans la majorité des solvants organiques, ou dans l'eau. Ainsi en traitant le mélange réactionnel final par une solution aqueuse de fluorure de potassium, et d'ammonium, on procède à une réaction d'échange conduisant à la précipitation sélective des fluorures stanniques [71][72].



Schéma 1.17

Cependant, cette précipitation entraîne aussi une partie des produits. D'autre part, la réaction d'échange n'est en général pas totale, et conduit donc aux mêmes inconvénients que la méthode précédente.

4.1.3 Utilisation du DBU

Cette méthode est basée sur la plus grande polarité des oxydes d'étain, qui peuvent ensuite être éliminés sur colonne de silice [73].

Le DBU permet de transformer les halogénures d'étain en hydroxydes d'étain, en équilibre avec l'oxyde d'étain correspondant.

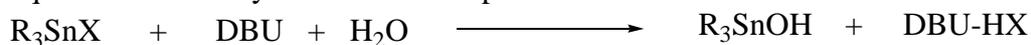


Schéma 1.18

Le DBU et R₃SnOSnR₃ sont alors retenus sur la colonne de silice. Cette technique n'est cependant applicable que dans le cas où les produits ne sont pas sensibles au DBU (base forte).

4.2 Greffage de l'hydrure sur un support solide ou un polymère

Le greffage sur un support solide peut être obtenu par réaction de l'hydrure de 1-triméthoxysilyléthylétain sur l'alumine ou la silice [74].

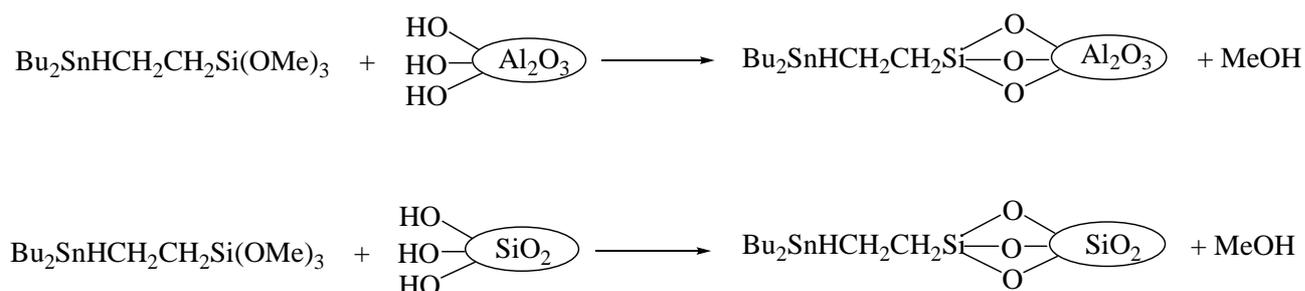


Schéma 1.19

Plusieurs exemples de greffage sur polymère ont été décrits dans la littérature [75] [76], nous citerons les travaux de Gerigk *et al.* [75].

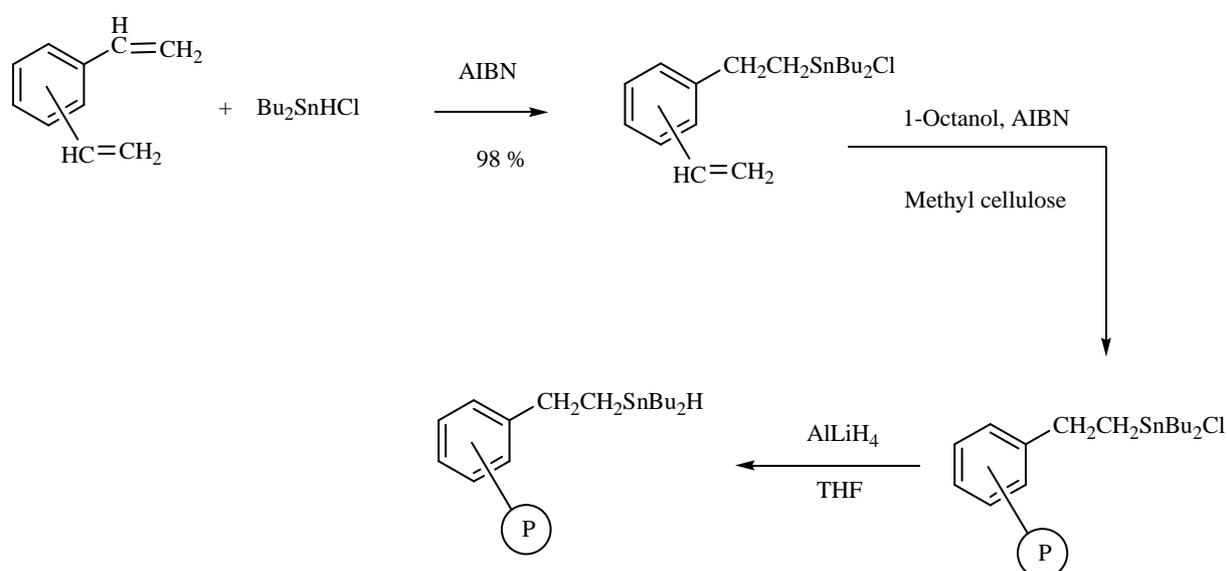


Schéma 1.20

Les réactifs organostanniques ainsi obtenus présentent l'avantage de pouvoir être éliminés, par simple filtration, mais peuvent s'avérer inefficaces par suite d'un accès difficile au site réactif dans le cas de produits encombrés.

4.3. Introduction d'un substituant polaire sur l'atome d'étain

Breslow et Light ont été les premiers à utiliser un hydruure d'étain polaire, obtenu en remplaçant les trois groupements alkyles par trois groupement éther oxydes [77].

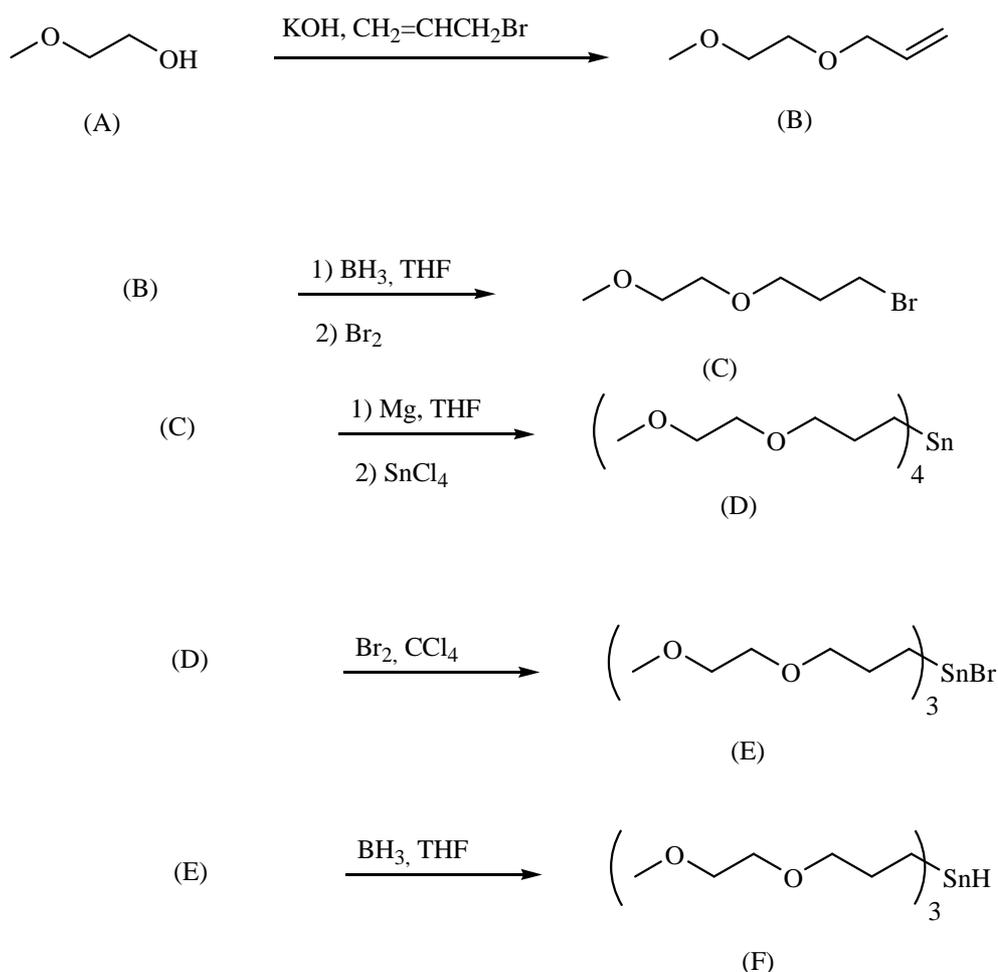


Schéma 1.21

Cet hydruure possède une hydrosolubilité faible (30mmoles à température ambiante), mais suffisante d'une part pour effectuer des réactions radicalaires dans l'eau, et d'autre part une séparation aisée des sous-produits organostanniques par extraction. Cependant sa synthèse est assez longue. Un autre hydruure stannique polaire a été mis au point par une équipe canadienne, contenant un noyau pyridine, augmentant ainsi la polarité des sous-produits stanniques qui sont alors facilement séparables des produits de réaction par chromatographie sur gel de silice [78].

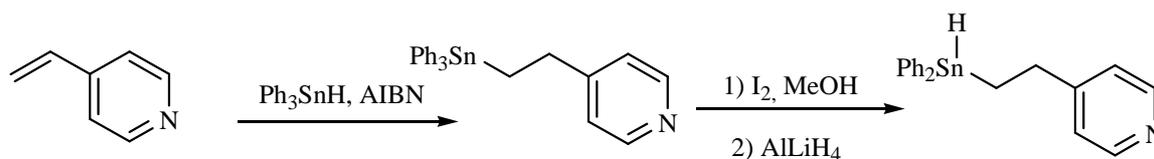


Schéma 1.22

Dans le même but, Ferkous et coll. ont mis au point un nouvel hydrure d'étain, comportant un substituant polaire (contenant trois oxygènes). Après réaction les sous produits organostanniques ont été facilement séparés des produits de réaction par chromatographie sur gel de silice [1,2]. Cette méthode a été étendue à la synthèse d'allylétain[3] et oxyde d'étain[4], pour lesquels ont été obtenu les mêmes résultats quant à l'efficacité de purification des produits de réaction.

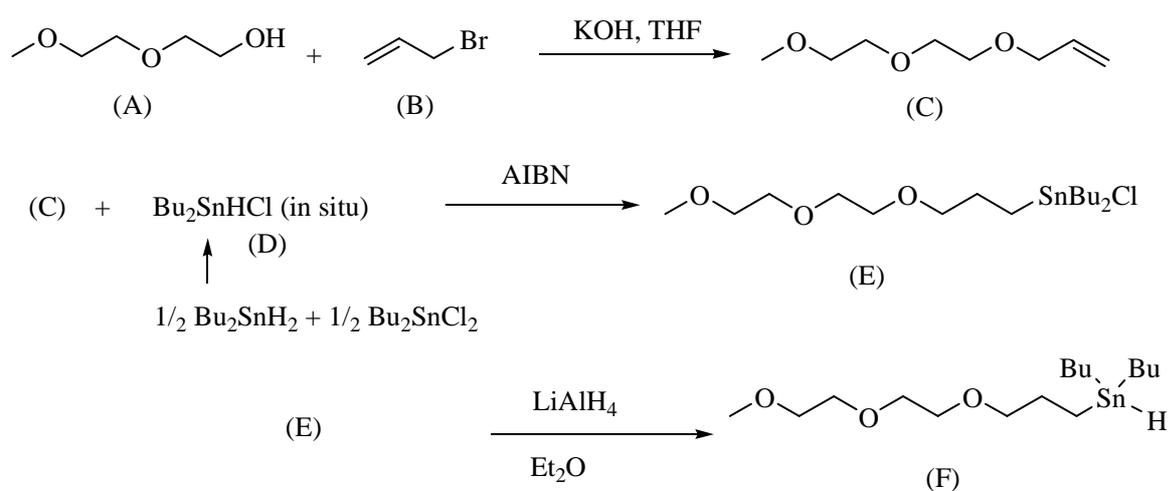


Schéma 1.23

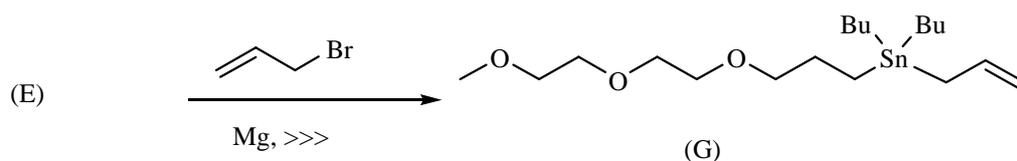


Schéma 1.24

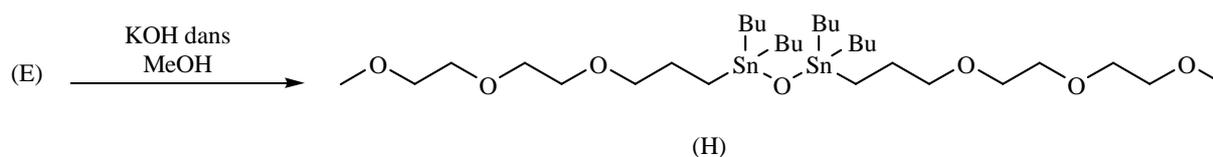


Schéma 1.25

Bibliographie

- [1] - F. Ferkous, D. Messadi, B. De Jeso, M. Degueil-Castaing and B. Maillard, *J. Organometal. Chem.* 420(1991) 315.
- [2]- F. Ferkous; M. Degueil-Castaing; H. Deleuze; B. Maillard *Main Group Met Chem* 20 (1997) 75.
- [3]- N.Braia, «Synthèse d'un nouvel hydrure organostannique polaire» Mémoire de Magistère Université Badji-Mokhtar Annaba, 2004.
- [4] - A.K.Azzouzi«Synthèse d'un nouvel oxyde organostannique polaire» Mémoire de Magistère Université Badji-Mokhtar Annaba, 2008.
- [5]- Lowich.C. *Liebigs Ann. Chem.* 84 (1852) 308.
- [6]- F. J. Frankland, *Chem. Soc.* 2 (1850) 267.
- [7]- W. J. Pope; S. J. Peachey *Chem. Soc.* 19 (1903) 290.
- [8]- E. Krause ; A. Von Grosse «La chimie des composés organometalliques» Ed. Bontraeger, Berlin, 1937.
- [9]- K. Fent.*Crit Rev Toxicol.* 26 (1996) 1.
- [10]- S. MacCormick; E. J. Thomas *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1437.
- [11]- M. Hikota; H. Tone; K. Horita; O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 7.
- [12]- K. Lee; W.P. Gallagher; A. E. Toskey; W. Chong; J. Maleczka *J. Organomet. Chem.* 691(2006)1462.
- [13]- F. Gustavo ; R. Bogel Masson, T. Lockhart, A. B. Chopa. *J. Organomet. Chem.* 691(2006)1520.
- [14]- V.Coeffard ; J.C. Cintrat ; E. Le Grogneq ; I.Beaudet ; J.P.Quintard *J. Organomet. Chem.* 691(2006)1488.
- [15]- A. Piskunov; I Aivazyan; V. Cherkasov; G. Abakumov *J. Organomet. Chem.* 691(2006)1531.
- [16]. B.Kaš'na ; R. Jambor ; L.Dosta' l ; I.Ci'sar'ova' ; J. Holec'ek *J. Organomet. Chem.* 691(2006)1554
- [17]- R.Zhang ; Q.Zhang ; Y.Shi ; C. Ma *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1668.
- [18]- C. Pellerito; L. Nagy; L. Pellerito; A. Szorcsik *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1733.
- [19]- M. Boualam; R. Willem; M. Gielen *Appl. Organomet. Chem.* 5 (1991) 497.
- [20]- V. L. Narayanan; M. Nasr; K. D. Paull *NATO ASI Series H. Cell Biology* « Tin based antitumor drugs» (1990) 37.
- [21]- A. Casini ; L. Messori ; M. Gielen *J. Inorg. Biochem.* 85 (2001) 297.

- [22]- Y. Zhou; T. Jiang; S. Ren; Y. Jingsheng; X. Zhicheng *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2186.
- [23]- M. Hoch *Apgeochem* 16 (2001) 719.
- [24]- C. Bliefert; R. Perraud « Chimie de l'environnement - air, eau, sols, déchets » Ed. DeBoeck. France, 2001.
- [25]- M. E. Waite; K.E. Evans; J. E. Thain; M. J. Waldock *Appl. Organomet. Chem* 3 (1989) 383.
- [26]- H. Harino; M. Fukushima; Y. Kurokawa; S. Kawai *Environ. Poll.* 98 (1997) 157.
- [27]- N. Watanabe; S. Sakai; H. Takatsuki *Chemosphere* 31 (1995) 2809.
- [28]- R. J. Maguire; R.J. Tkacz; Y.K. Chau; G.A. Bengert; P.T.S. Wong *Chemosphere* 15 (1986) 274.
- [29]- F. Cima; L. Ballarin; G. Bressa; G. Martinucci; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 35(1996) 174.
- [30]- G. J. Olson; F. E. Brinckman *Oceans* 4(1986) 1196.
- [31]- S. Dai; G. Lan Huang; Y. Cai *Environ. Poll.* 82 (1993) 217.
- [32]- G. W. Kilby; G.E. Batley *Aust J Mar Freshwat Res* 44 (1993) 635.
- [33]- P. H. Dowson; J. M. Bubb; J.N. Lester *Appl. Organomet. Chem* 7 (1993) 623.
- [34]- J. E. Landmeyer; T.L.Tanner; B.E. Watt *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4106.
- [35]- G. Batley; «Tributyltin: case study of an environmental contaminant». Ed. Université de Cambridge. Royaume Uni, 1996.
- [36]- P. M. Sarradin ; Y. Lapaquellerie ; A. Astruc; C. Latouche; M. Astruc *Sci. Total Environ.* 170 (1995) 59.
- [37]- N. Watanabe; S. Sakai; H. Takatsuki *Chemosphere* 31 (1995) 2809.
- [38]- S. J. De Mora; C. Stewart; D. Phillips *Mar. Environ. Res.* 30 (1995) 50.
- [39]- D. Barug; J.W. Vonk *Pestic. Sci.* 11(1980) 77.
- [40]- J. H. Huang; D. Schwesig; E. Matzner *Environ. Poll.* 130 (2004) 177.
- [41]- A. S. Stasinakis; N.S. Thomaidis; A. Nikolaou; A. Kantifes *Environ. Poll.* 134 (2005) 431.
- [42]- R. D. Barnes; A.T. Bull; R.T. Poller *Pestic. Sci.* 4 (1973) 305.
- [43]- K. Kannan; R. F. Lee *Environ. Contam. Toxicol* 15 (1996) 1492.
- [44]- J. P. G. Loch; P.A. Greve; S. van der Berg. *Water Air Soil Pollut* 53 (1990) 119.
- [45]- J. H. Yen; C. C. Tsai; C. C. Su; Y. S. Wang *Ecotoxicol Environ Saf.* 49 (2001) 164.
- [46]- T.Crommentuijn; J.A.Stab; A.Doornekamp; O.Estoppey; C.A.Van Gestel *Funct.*

- Ecol.* 9 (1995) 734.
- [47]- A. Weidenhaupt; C. Arnold; S. R. Müller; S. B. Haderlein; R.P. Schwarzenbach
Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2603.
- [48]- H. Rüdél *Ecotoxicol Environ Saf.* 56 (2003) 180.
- [49]- S. J. Blunden; A. Chapman « Organotin compounds in the environment ». Ed. PJ Craig
(1986) 111.
- [50]- C. G. Arnold; A. Weidenhaupt; M.M. David; S.R. Müller; S.B. Haderlein; R.P.
Schwarzenbach *Environ. Sci. Technol.* 31(1997) 2696.
- [51]- C. Bancon-Montigny, « Optimisation d'une technique analytique couplée
(CPG-DPPF) pour la spéciation des composés organostanniques » Thèse de l'université
de Pau et des Pays de l'Adour 2001.
- [52]- N. J. Snoeij; A.H. Penninks; W. Seinen *Env Res* 44 (1987) 335.
- [53]- G.M. Gadd *STOTEN.* 258 (2000) 119.
- [54]- C. De Stefano; C. Foti; A. Gianguzza; F. Marrone *Appl. Organomet. Chem*
13(1999) 805.
- [55]- R. W. Hunziker; B. I. Escher; R. P. Schwarzenbach *Environ. Sci. Technol.* (2001) 3899.
- [56]- World Health Organisation, W. Environment Health Criteria 116: Tributyltin
compounds. Genève, Suisse. 273 . 1990.
- [57]- World Health Organisation, W. Concise international chemical assessment
Document 13: Triphenyltin compounds. Genève, Suisse. 57. 1999.
- [58]- K. Senthilkumar; K. Kannan; S. Tanabe; M. Prudente *Fresenius Environ Bull*
7(1998) 561.
- [59]- B. Markert « Ecotoxicology ». Ed. John Wiley & Sons. New York, EU; 1998.
- [60]- S. Shinoda; H. Ohnogi; M. Tanaka; T. Korenaga *J. Antibact. Antifung. Agents.* 24 (1996) 15.
- [61]- S. V. Avery; M. E. Miller; G.M. Gadd; G.A. Codd; J.J. Conney *FEMS Microbiol. Lett.*
84 (1991) 205.
- [62]- R. J. Maguire *Water Qual. Res. J. Can.* 35 (2000) 633.
- [63]- T. Tsuda; T. Inoue; M. Kojima ; S. Aoki *Journal of AOAC International* 78 (1995) 941.
- [64]- S. J. De Mora; E. Pelletier *envirotech.* 18(1997) 1169.
- [65]- S. Balabaskaran; K. Tilakavati; V.G. Kumar Das *Appl. Organomet. Chem.* 1 (1987) 347
- [66]- H. M. Mooney; J. W. Patching *J Ind Microbiol Biotechnol.* 14 (1995) 265.
- [67]- T.J. Lin; D.Z. Hung; C.H. Kao; W.H. Hu; D.Y. Yang *Hum Exp Toxicol.* 7 (1998) 403.
- [68]- World Health Organisation, W. Evaluation of some pesticide residues in

food. Meeting of the Food and Agricultural Organization of the United Nations and the World Health Organization, Rome. **1971**.

[69]- T. Giese; R. Linker *Tetrahedron* 45(**1989**) 935.

[70]- J. Andrew; E.J. Thomas *J. Chem.Soc.Perkin Trans.* (**1989**) 1521.

[71]- P. Four; F. Grube *J. Org. Chem.* 46 (**1981**) 4439.

[72]- D. P. Hamon; K. R. Richards *AUST. J. Chem.* 36 (**1983**) 2243.

[73]- D. P. Curran; C. T. Chong *J. Org. Chem.* 54 (**1989**) 3140.

[74]- H. Schumann; B. Pachaly Angrew *Chem. Int. Ed. Engle*, 20 (**1981**) 1043.

[75]- U. Gerick; M. Gerlack; W. P. Neumann; R. Vieler; V. Weintritt *Synthesis* (**1990**) 448.

[76]- B. L. Miller; J. W. Hershberger *J. Polym. Sci* 25 (**1987**) 219.

[77]- J. Leight; R. Breslow *Tetrahedron Lett.* 31 (**1990**) 2957.

[78] - J. Clive; W. Yong *J. Org. Chem.* 60 (**1995**) 2607.

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.

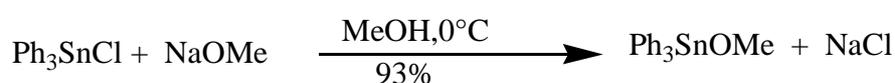


Schéma 2. 1

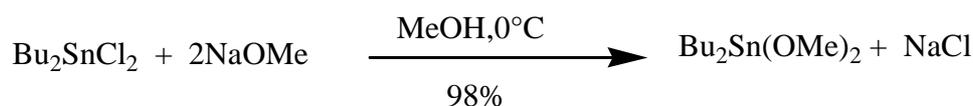


Schéma 2. 2

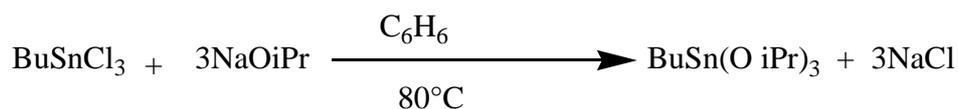


Schéma 2. 3

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].

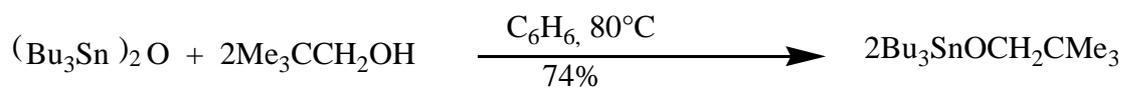


Schéma 2.4



Schéma 2.5

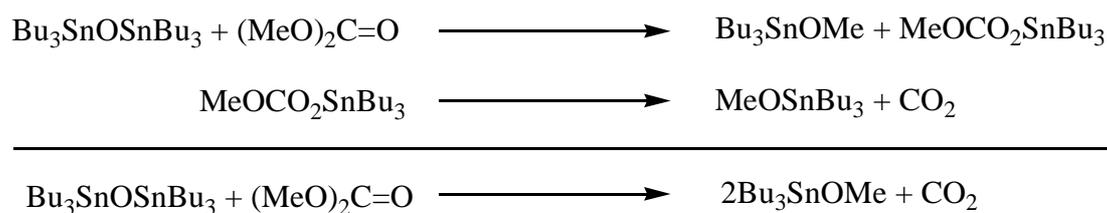


Schéma 2.6

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].

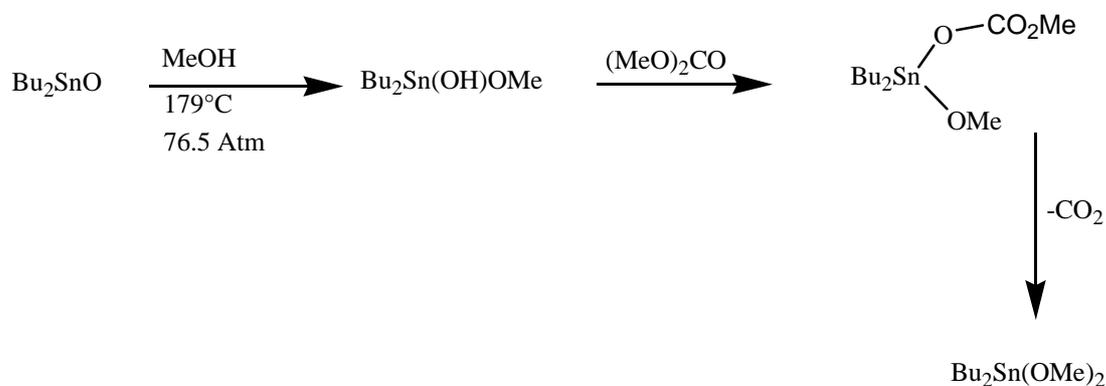


Schéma 2.7

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'hydrure organostannique

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



Schéma 2. 9

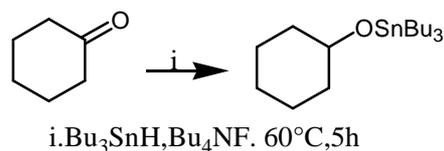


Schéma 2. 10

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

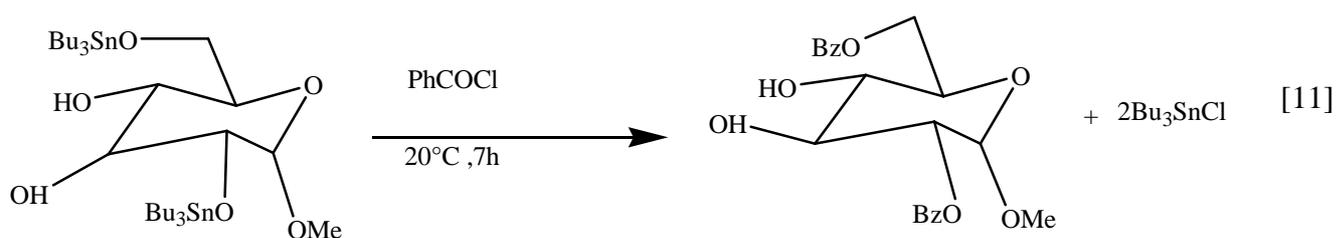


Schéma 2.12

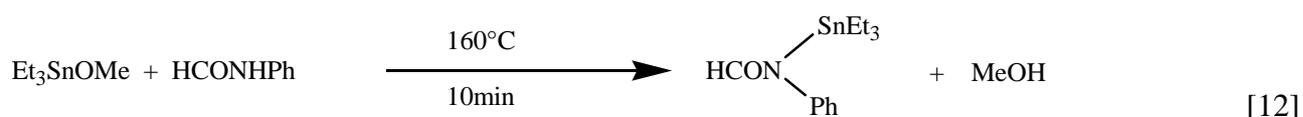


Schéma 2.13

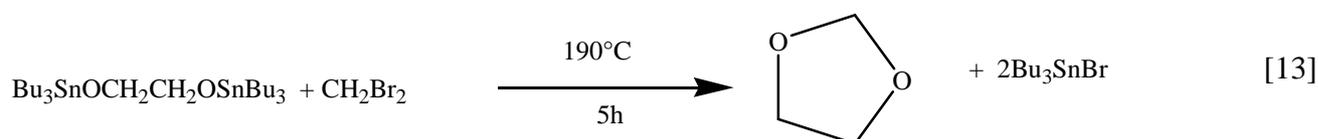


Schéma 2.14

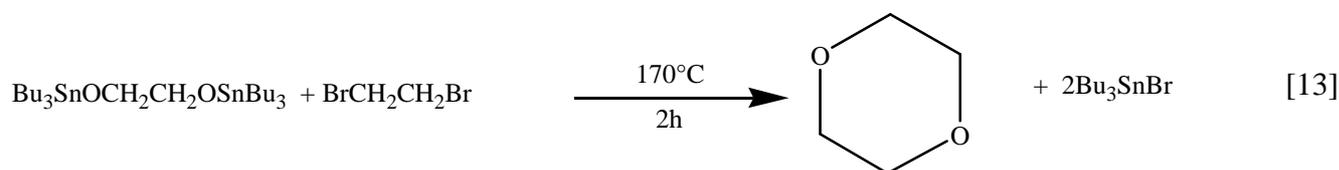


Schéma 2.15

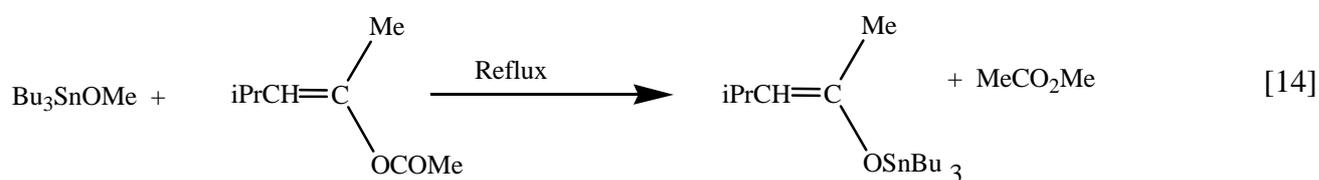


Schéma 2.16

2.2. Réactions d'addition.

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

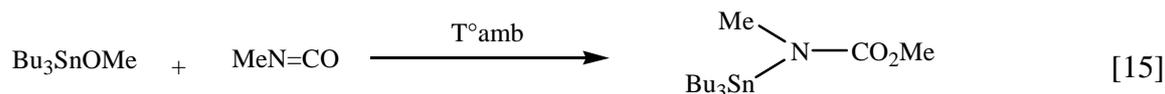


Schéma 2. 17

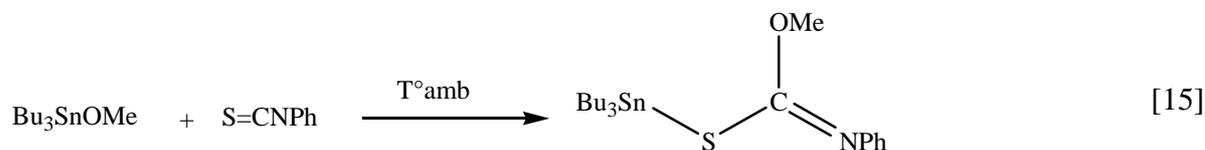


Schéma 2. 18

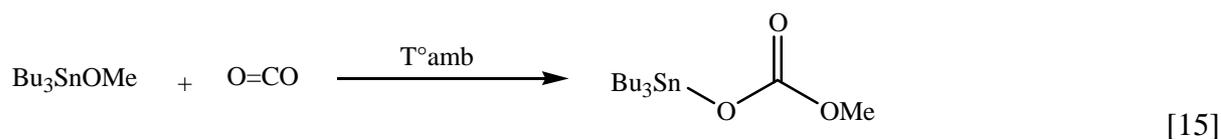


Schéma 2. 19

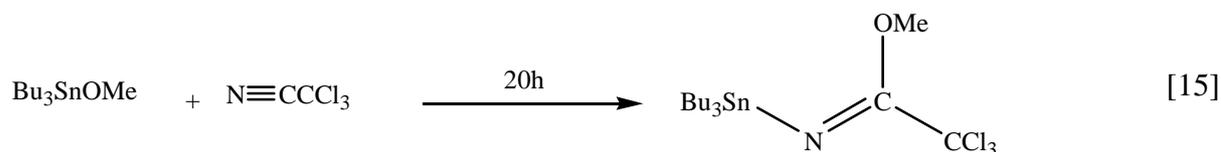


Schéma 2. 20

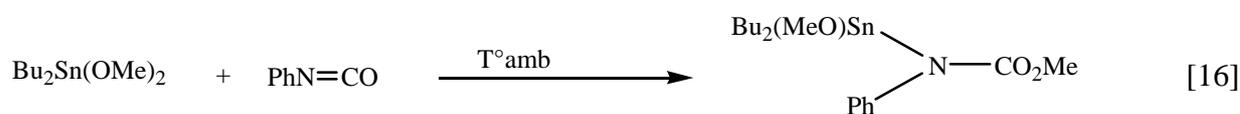


Schéma 2. 21

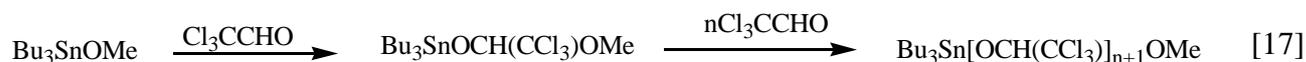


Schéma 2. 22

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].

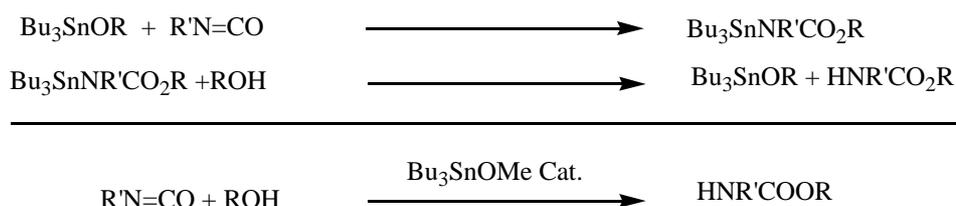


Schéma 2. 23

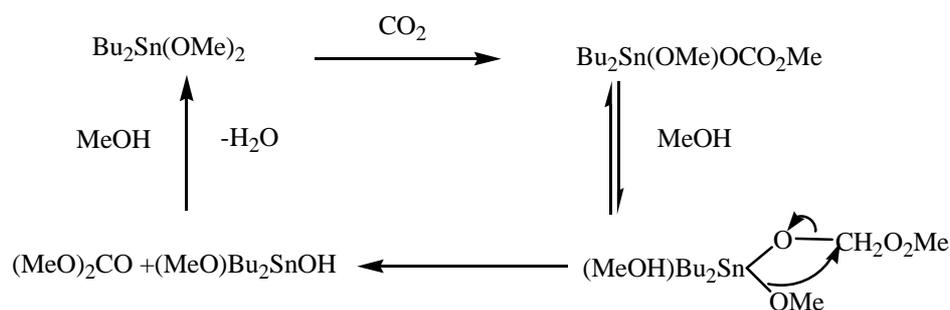


Schéma 2. 24

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].

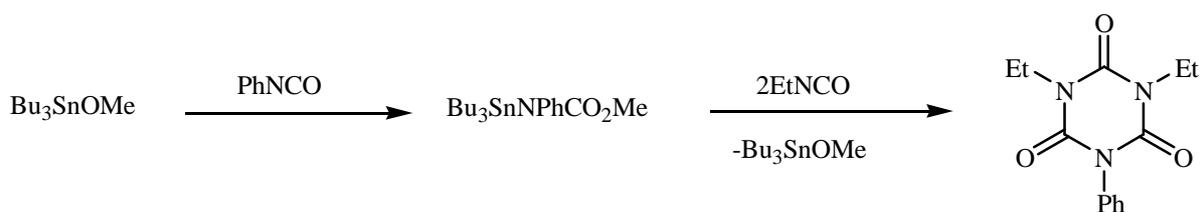


Schéma 2.25

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

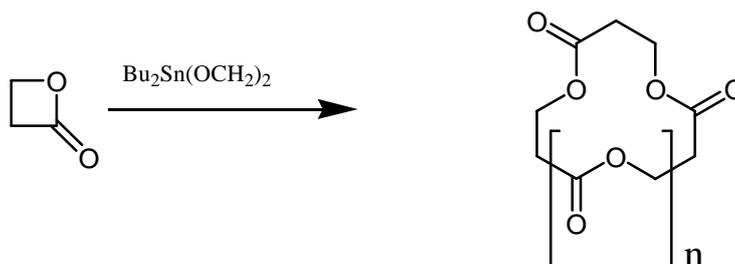


Schéma 2. 26

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].

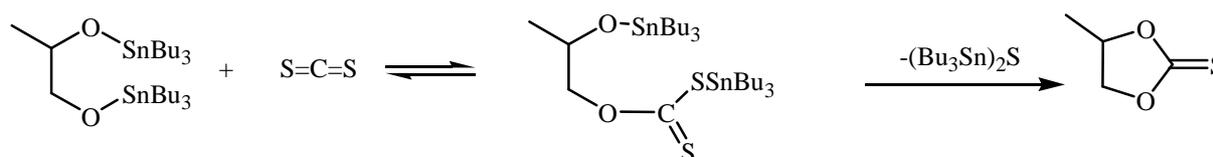


Schéma 2. 27

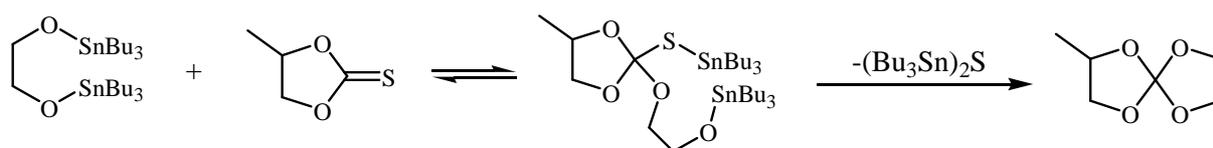


Schéma 2. 28

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].

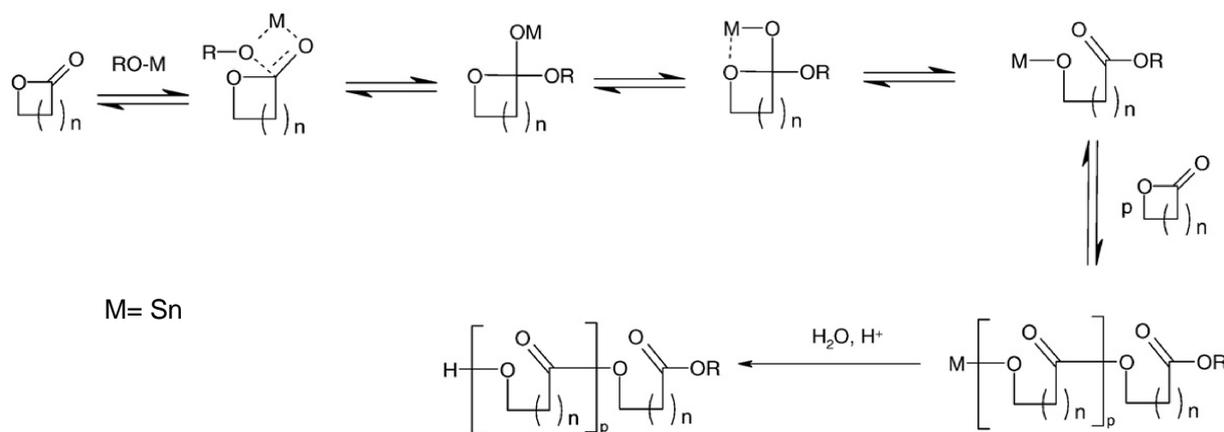


Schéma 2. 29

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. Hanssgen; 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. Elseiver. Amsterdam, Holland 1985.
- [19]- S. Roy; K.K. Majumdar *Syn. Commun.* 24 (1994) 333.
- [20]- J. Kizlink; I. Pastucha *Coll.Czech Chem.Commun.* 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. Stjerndahl; A.F. Wistrand; A.C. Albertsson *Biomacromolecules* 8(2007) 937.
- [26]- C. Jérôme; P. Lecomte *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60 (2008)1056.

CHAPITRE 3 :

**Synthèse et réactivité d'un nouvel
alcoxyétain polaire**

Les résultats intéressants obtenus à partir des oxydes organostanniques polaires [1] aussi bien du point de vue de la réactivité que celui de la séparation des produits finals des sous produits organostanniques, nous ont incités à développer la synthèse et la réactivité d'un nouvel alcoxyde d'étain polaire. Ce dernier a été synthétisé en quatre étapes et sa réactivité est testée sur les halogénures d'alkyle.

1. Préparation des matières premières

1.1. Synthèse de l'éther d'allyl et de méthyle du diéthylène glycol :

L'éther d'allyl est synthétisé par réaction d'allylation du di (éthylène glycol) méthyle éther avec le bromure d'allyl en milieu basique (KOH) et au reflux du THF. Après purification du produit brut par simple distillation, le produit pur est obtenu avec un rendement de 80%.

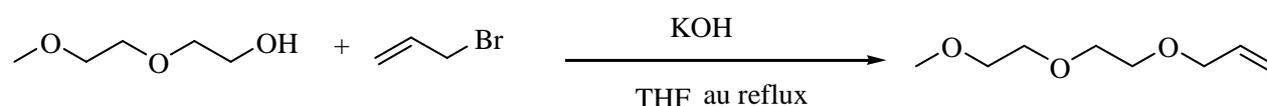


Schéma 3.1

1.2. Synthèse du dihydrure dibutyl stannane :

Nous avons réalisé la réaction de réduction du dichlorodibutylétain avec l'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther di éthylique anhydre et sous atmosphère inerte (argon) pendant 4 heures au reflux du solvant. Le dihydrure de dibutylétain obtenu est utilisé brut directement dans la réaction qui suit à cause de son instabilité et de sa dégradation rapide à l'air libre.

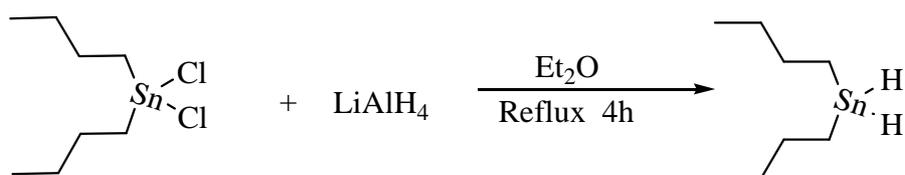


Schéma 3.2

1.3. Synthèse du chloro Dibutyl-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane :

La préparation du chloro Dibutyl-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane a été réalisée par réaction de l'hydruure de chlorodibutylétain sur l'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol dans des conditions radicalaires en utilisant l'AIBN comme initiateur (amorceur). L'hydruure de chlorodibutylétain a été préparé in situ par réaction de distribution équimolaire entre le dihydruure de dibutylétain et le dichlorodibutylétain. Le chlorodibutyl-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane est obtenu avec un rendement de 38% après purification sur colonne gel de silice. Le produit a été identifié par RMN^1H , RMN^{13}C et IR.

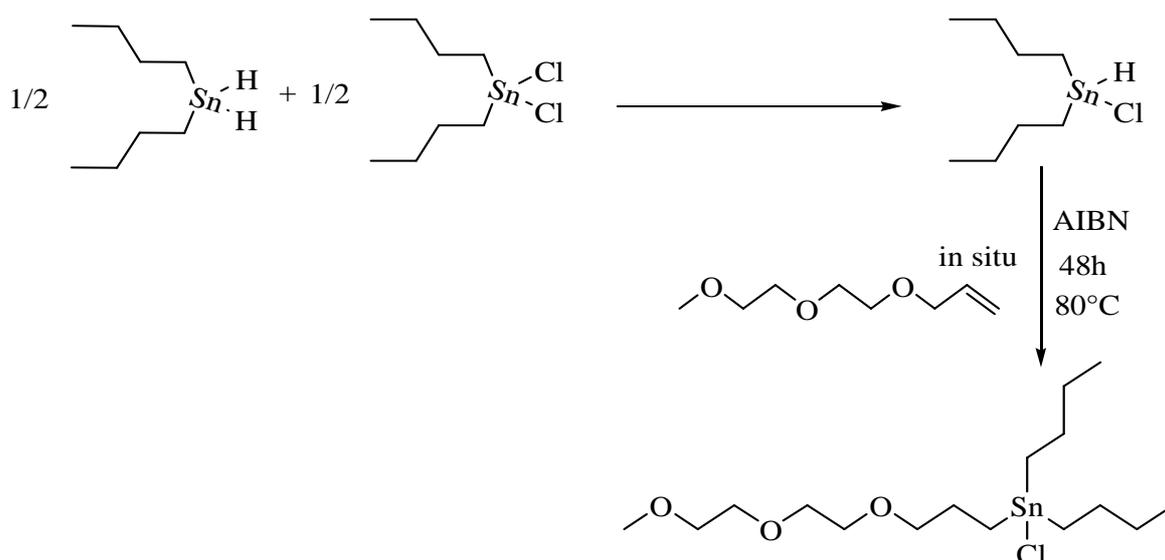
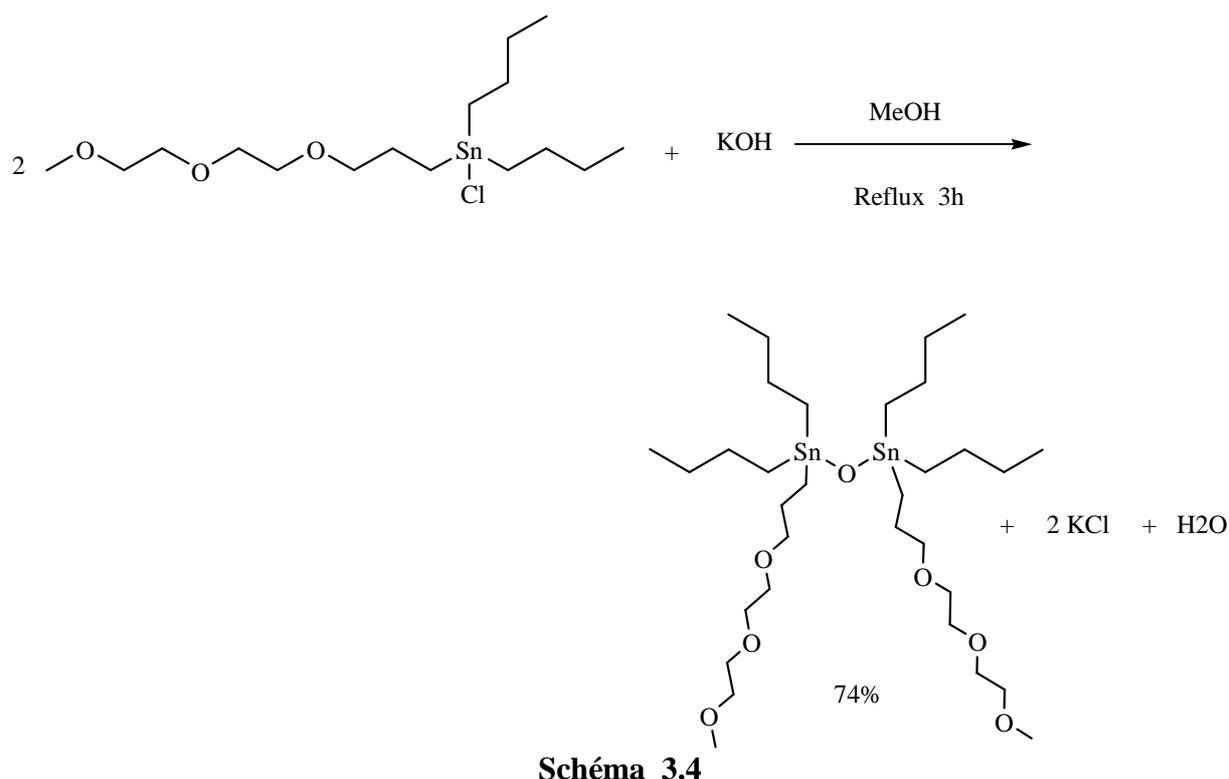


Schéma 3.3

1.4. Synthèse de l'oxyde du bis dibutyl-[4,7,10-trioxaundécyl]stannane

L'oxyde de bis(dibutyl-[4,7,10-trioxaundécyl]stannane est obtenu pur avec un rendement de 74%, par la réaction de la potasse (KOH) sur le chlorodibutyl-[4,7,10-trioxaundécyl]stannane. Le produit a été identifié par infrarouge.



2. Synthèse et réactivité des alcoxydes stanniques apolaires.

Nous avons dans un premier temps, synthétisé des alcoxydes stanniques comportant des substituants alkyles [2-4], nous avons par la suite étudié leur réactivité [5].

2.1. Synthèse du méthoxytriphenylétain.

Le Ph_3SnOMe est obtenu pur sous forme solide avec un rendement de 64% par la réaction du chloro triphenylétain avec le méthylate de sodium à 0°C .

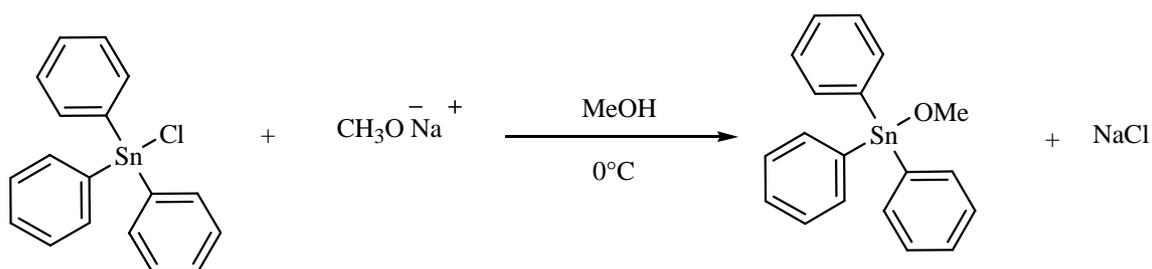


Schéma 3.5

2.2. Réactivité du méthoxy triphénylétain.

Nous avons testé la réactivité de cet alcoxyde sur différents halogénures d'alkyles (1-Bromo 3-phenylpropane, 6-Bromohex-1-ène, iodocyclohexyl), (Schéma 3.11-3.13).

La récupération des produits finals de réactions a été difficile, à cause d'une mauvaise séparation entre l'éther oxyde et l'halogénostannane (Figure 3.1), ce qui explique les rendements faibles (Tableau 3.1)

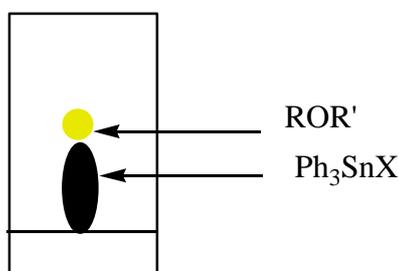


Figure 3.1

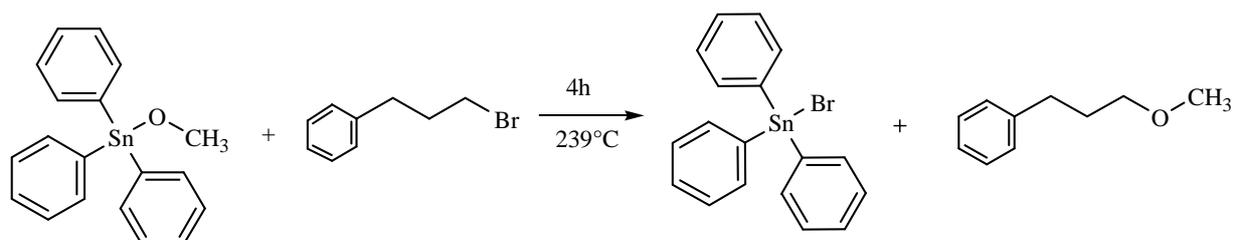


Schéma 3.6

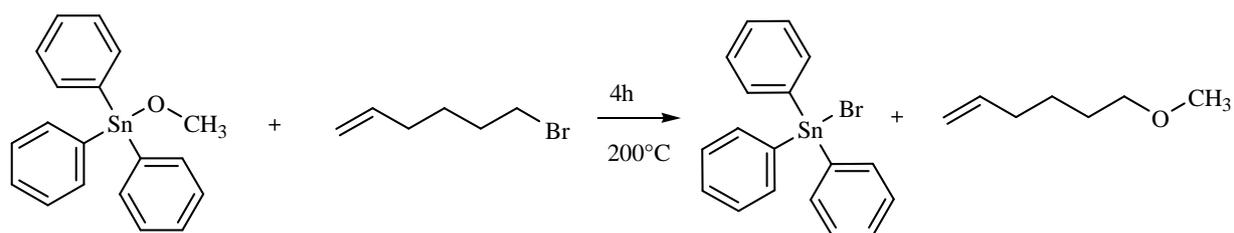


Schéma 3.7

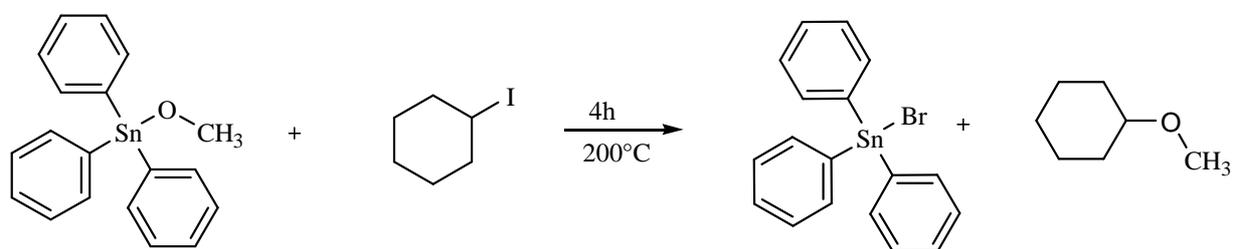


Schéma 3.8

Tableau 3.1. La réactivité du méthoxy triphénylétain.

Ph_3SnOR	$\text{R}'\text{X}$	Solvant	T°C	Durée (h)	ROR'	Rdt %
$\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	/	150	4	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$	2,1
	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$	/	150	4	$\text{CH}_3\text{O C}_6\text{H}_{11}$	5,0
	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$	/	150	4	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}$	3,8

3. Synthèse des alcoxydes d'étain polaires.

3.1. En utilisant les alcoolates de sodium.

4.1.1. Apartir du méthylate de sodium.

Le dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane est obtenu pur avec un rendement de 51,85%, par la réaction du méthylate de sodium sur le chlorodibutyl-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane.[4]. Le produit a été identifié par infrarouge et RMN¹H.

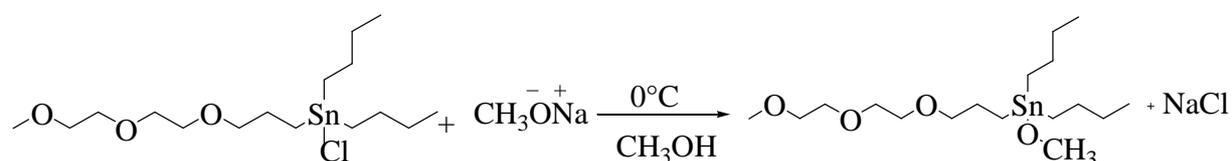


Schéma 3.9

3.1.2. Apartir de l'éthylate de sodium.

Le dibutyl éthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane est obtenu pur avec un rendement de 32.5%, par la réaction d'éthylate de sodium sur le chlorodibutyl-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane[4]. Le produit a été identifié par infrarouge.

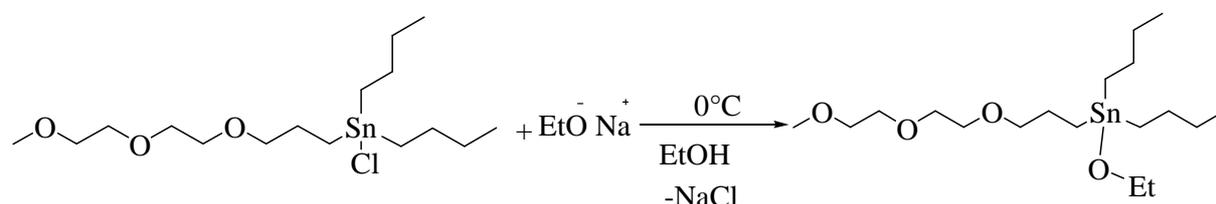


Schéma 3.10

3.2. A partir de l'oxyde de bis(dibutyl-[4,5,10-trioxaundécyl]stannane

On a essayé la préparation du dibutyl heptoxy-[4,7,10-trioxaundécyl]stannane par la réaction de l'oxyde de bis(dibutyl-[4,5,10-trioxaundécyl]stannane sur l'heptanol au reflux du toluène[6], mais la réaction n'a pas eu lieu.

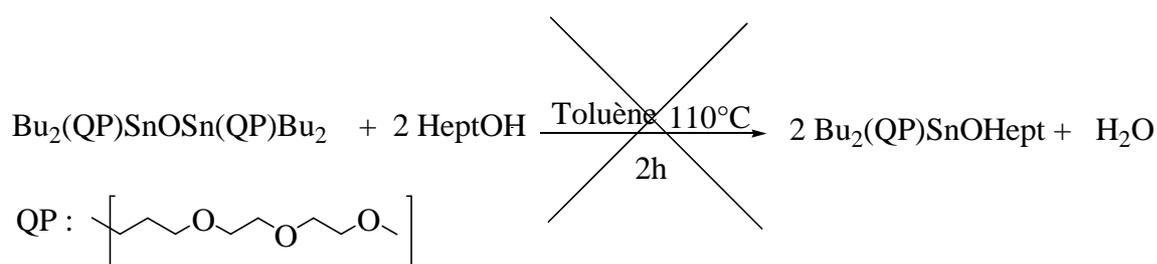


Schéma 3.11

4. Réactivité du Dibutylméthoxy-[4, 7,10-trioxaundécyl]stannane

Nous avons testé sa réactivité sur des halogénures d'alkyle (schéma 3.13-3.17), les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau 3.2. Les rendements des réactions ont été calculés à partir des halogénures stanniques formés vu les faibles quantités de substrats utilisées. Dans le cas du 1-méthoxy-3-phenylpropane nous avons utilisé une quantité conséquente de l'alcoxyde stannique ce qui nous a permis d'isoler une quantité suffisante de produit pour l'analyse.

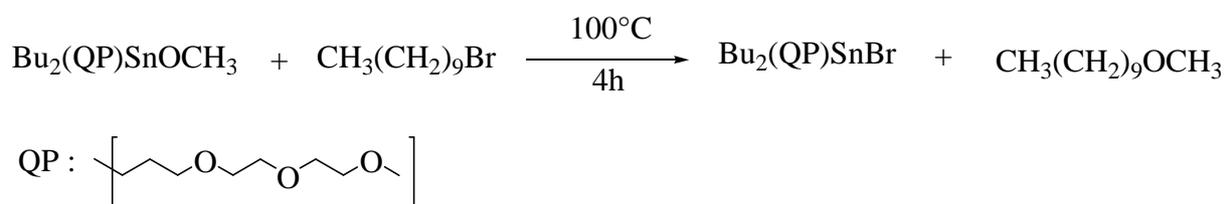


Schéma 3.12

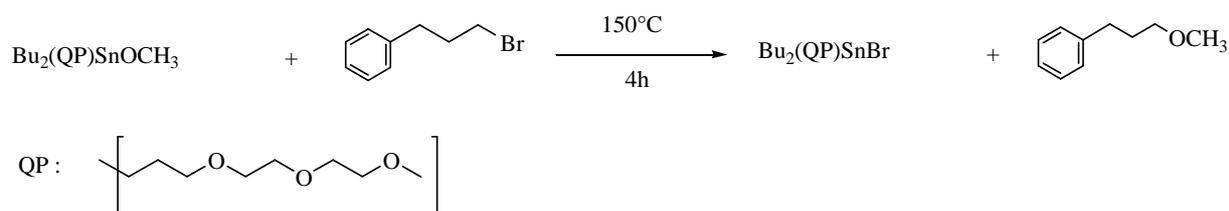


Schéma 3.13

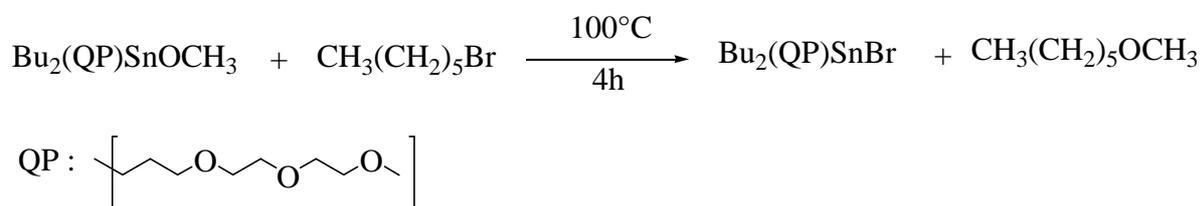


Schéma 3.14

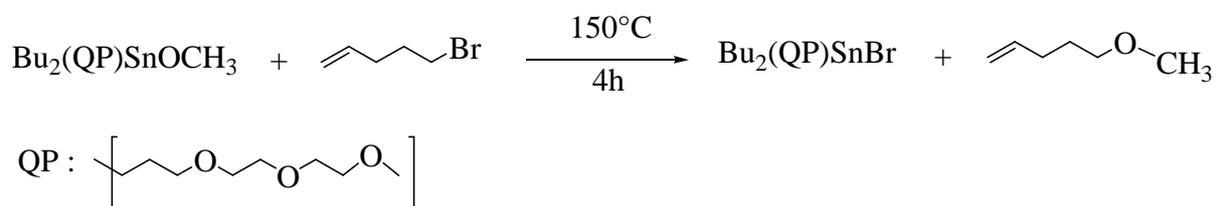


Schéma 3.15

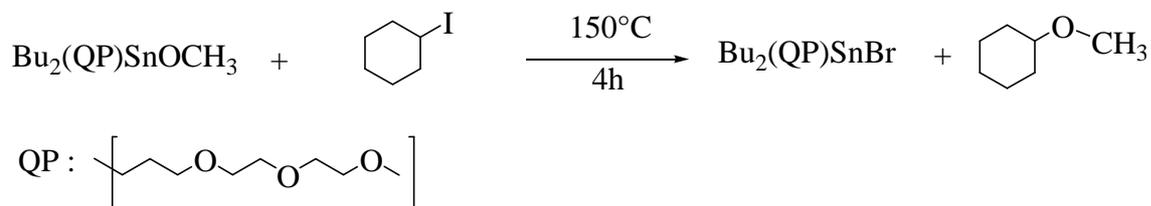


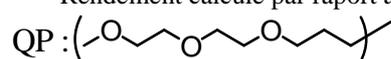
Schéma 3.16

Tableau 3.2. Réactivité du Dibutylméthoxy-[4, 7,10-trioxaundécycl]stannane)

Entrée	Bu ₂ (QP)SnOR	R'X	T°C	Durée (h)	Bu ₂ (QP)SnX	Rdt %*	ROR'	Rdt %**
01	Bu ₂ (QP)SnOCH ₃	Ph(CH ₂) ₃ Br	150	4	Bu ₂ (QP)SnBr	40	CH ₃ O(CH ₂) ₃ Ph	21
02	Bu ₂ (QP)SnOCH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₉ Br	100	4	Bu ₂ (QP)SnBr	31	CH ₃ O(CH ₂) ₉ CH ₃	/
03	Bu ₂ (QP)SnOCH ₃	C ₆ H ₁₂ Br	100	4	Bu ₂ (QP)SnBr	32	CH ₃ O C ₆ H ₁₂	/
04	Bu ₂ (QP)SnOCH ₃	C ₆ H ₁₁ Br	150	4	Bu ₂ (QP)SnBr	30	CH ₃ O C ₆ H ₁₁	/
05	Bu ₂ (QP)SnOCH ₃	Cyclo-C ₆ H ₁₁ I	150	4	Bu ₂ (QP)SnI	31	CH ₃ O-cy C ₆ H ₁₁	/

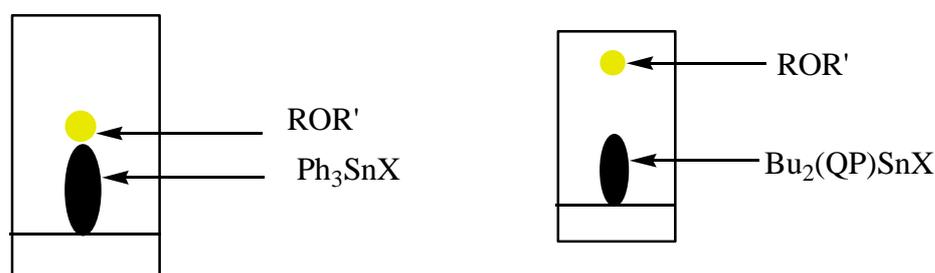
* Rendement calculé par rapport au sous produit Bu₂(QP)SnX

**Rendement calculé par rapport au produit de réaction



5- Recyclage des halogénostannanes (sous produits organostanniques) :

Les mélanges réactionnels (halogénostannanes **polaires**, étheroxydes) élués sur plaque de silice avec un mélange éther de pétrole/éther diéthylique montrent une excellente séparation entre ces deux produits par rapport aux halogénostannanes apolaires, comme indiqués ci dessous :

**Figure 3.2**

De ce fait, par élution à l'éther diéthylique, il apparaît aisé de récupérer l'halogénostannane polaire pour le recycler avec un taux de 40%.

6. Bibliographie

- [1] - A.K.Azzouzi«Synthèse d'un nouvel oxyde organostannique polaire» Mémoire de Magistère Université Badji-Mokhtar Annaba. **2008**.
- [2] - J.C. Pommier; B. Delmont ; J. Valade *Tetrahedron Lett.* (**1967**) 5289.
- [3] - B.Delmont; J.C. Pommier; J. Valade *Seances Acad.Sci.* 275 (**1972**) 1037
- [4] - D. L. Alleston; A.G. Davis *J. Chem. Soc.*(**1962**) 2465.
- [5] - J.C.Pommier;J. Valade, *C. R. Acad. Sc. Paris*, (**1965**) 260.
- [6] -A.G. Davies; D.C. Kleinschmidt, P.R. Palan; S.C. Vasishtha *J.Chem.Soc.* (**1971**).
3972.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons mis au point la synthèse d' alcoxydes organostanniques comportant un motif polaire (polyéther). Le dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane a montré une réactivité comparable aux réactifs usuels (Ph_3SnOR , Bu_3SnOR) utilisés dans les réactions de transfert du groupement alcoxy par substitution nucléophile.

La séparation de produits organiques finals des sous produits organostanniques a été réalisée facilement par chromatographie sur gel de silice, ce qui représente un avantage certain par rapport aux alcoxydes organostanniques classiques, pour lesquels se pose toujours le problème de purification des produits organiques obtenus en fin de réaction.

Enfin, l'halogénure organostannique que nous avons récupéré en fin de séparation présente l'avantage de pouvoir être recyclé pour une nouvelle manipulation.

Ainsi, nous avons montré qu'il n'y avait aucune limitation à l'utilisation de ce réactif polaire en lieu et place des dérivés organostanniques habituellement utilisés avec l'avantage d'une purification facile des produits de réactions ce qui ouvre de perspectives intéressantes pour la synthèse d'éther oxydes difficilement atteint par la voie de synthèse organique habituelle.

Cependant, pour une utilisation plus large de ces réactifs, notamment dans la synthèse de produits à haute valeur ajoutée comme les produits cosmétiques ou à effet thérapeutique dans lesquels la présence de résidus organostanniques même sous forme de traces est intolérable, il serait intéressant d'étudier la pollution organostannique engendrée par ces réactifs sur les produits de réactions.

PARTIE
EXPERIMENTALE

1. Appareillage et méthodes expérimentales

Les spectres RMN¹H : ont été enregistrés sur un appareil de marque Bruker et de type AM 200 à 200 MHz ou AC 250 à 250 MHz ou DPX 250 MHz, dans une solution de chloroforme deutéré (CDCl₃) ou de benzène deutéré (C₆D₆) avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence standard. Les déplacements chimiques "δ" sont exprimés en partie par million (ppm). Les abréviations suivantes ont été utilisées : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet et massif.

Les spectres IR : ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR-8400S.

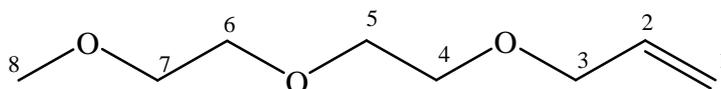
La chromatographie liquide sur colonne : les séparations ont été effectuées sur gel de silice Merck 230-400 Mesh (0,040-0,063 mm).

La chromatographie sur couche mince (CCM) : les séparations ont été réalisées sur des plaques de gel de silice (Merck 60 F254) sur support aluminium. La détection des taches est assurée par rayonnement UV ($\lambda = 254$ nm) ou à l'aide d'un révélateur chimique.

2. Préparation des matières premières

2.1. Synthèse de l'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol :

Dans un ballon bicol on dissout 56g (1mole), de potasse broyée dans une solution de 200 ml de tétrahydrofurane et 60g (0,5 mole) de di(éthylène glycol) méthyléther. On porte au reflux du tétrahydrofurane puis on additionne, goutte à goutte, 91g (0,75mole) de bromure d'allyle et on laisse au reflux pendant 3 heures. Le solvant est éliminé au rotavapor et le solide dissout dans le minimum d'eau. Les produits organiques sont extraits à l'éther. La phase organique est ensuite lavée à l'eau salée puis séchée sur sulfate de magnésium. On élimine l'éther puis on distille 55g d'éther d'allyle et de méthyl du diéthylène glycol. **Rdt =67%**. Eb. 100°C/25 mm Hg.



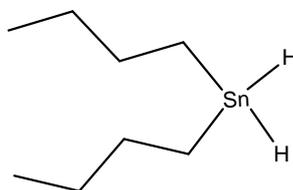
➤ **Caractéristiques spectrales**

$M = 160 \text{ g/mol } [\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3]$

IR (v en cm^{-1}) : C-O (1107 cm^{-1}), C=C ($1647,10 \text{ cm}^{-1}$), =C-H ($3080,11 \text{ cm}^{-1}$)

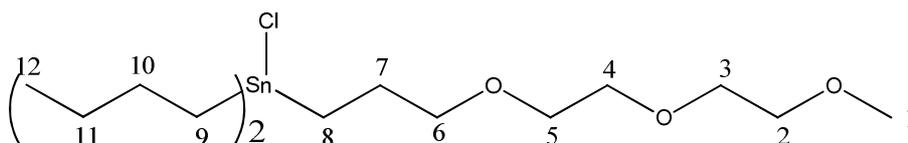
2.2. Dihydrure de dibutylstannane

Dans un ballon bicol on additionne goutte à goutte, sous argon, 15g (49 mmoles) de dichlorodibutylétain dissout dans 40 ml d'éther à une suspension de 3g (76 mmoles) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 140 ml d'éther anhydre. Le mélange est porté au reflux de l'éther pendant 4 heures. Après hydrolyse à l'eau glacée, on extrait le dihydrure de dibutylstannane à l'éther, la phase organique est lavée et séchée sur sulfate de magnésium. Après élimination du solvant on obtient 10g de produit brut utilisé directement dans l'étape suivante.



2.3. Chloro dibutyl-4, 7,10-trioxaundécyclstannane

Dans un ballon bicol sous atmosphère inerte on dissout 12,90g (42 mmoles) de dichlorodibutylétain dans 10g (42 mmoles) de dihydruure de dibutylstannane. Puis, on additionne goutte à goutte 13,6g (85 mmoles) d'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol. On maintient l'agitation à température ambiante, pendant 24 heures. Après purification sur colonne de silice avec élution à l'éther de pétrole et l'éther diéthylique, on récupère 15g de Chloro dibutyl-4,7,10-trioxaundécyclstannane Rdt =41%.



➤ Caractéristiques spectrales

M = 429,5 g/mol [C₁₆H₃₅O₃ClSn]

Rf = 0,32 [éther de pétrole : Et₂O, (9:1)]

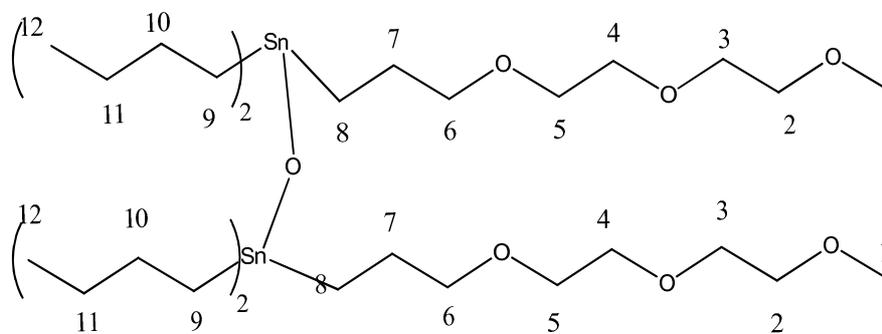
RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 0,9 (t, 6H, C¹²H₃); 1,2–1,8 (m, 16H, C⁹H₂, C¹⁰H₂, C¹¹H₂, C⁷H₂, C⁸H₂); 3,22 (s, 3H, C¹H₃); 3,3–3,45 (m, 10H, C²H₂, C³H₂, C⁴H₂, C⁵H₂, C⁶H₂)

RMN ¹³C (CDCl₃, pm) : 13,68 (C¹²); 15,17 (C⁸); 18,42(C⁹); 27,69 (C¹⁰), 27,91 (C⁷), 28,13 (C¹¹), 58,99 (C¹); 69,95; 70,27 et 70,48; 71,81 (C²; C³; C⁴ et C⁵); 72,74 (C⁶).

IR (ν en cm⁻¹) : C-O (1110 cm⁻¹),

2.4. Oxyde de bis(dibutyl-[4,7,10-trioxaundécyl]stannane)

Dans un ballon bicol on introduit 10g (23 mmoles) de chlorodibutyl-4, 7,10-trioxaundécylstannane et 1,30 g (23 mmoles) de KOH dans 16 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 1h, puis filtré pour éliminer le KBr. par distillation on élimine l'eau et l'éthanol, Après purification sur gel de silice on récupère 6,91g ; **Rdt= 74%**.



➤ Caractéristiques spectrales

$M = 804 \text{ g/mol}$ [$\text{C}_{32}\text{H}_{70}\text{O}_7\text{Sn}$]

$R_f = 0,15$ [éther de pétrole : Et_2O , (9:1)]

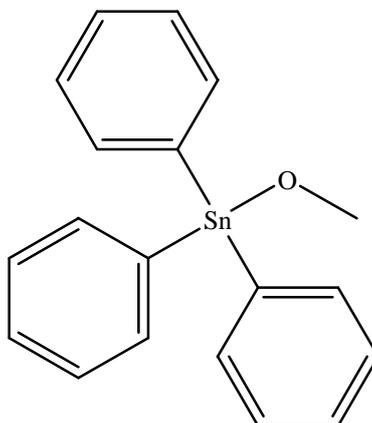
IR (ν en cm^{-1}) : Sn-O-Sn ($768,58 \text{ cm}^{-1}$), C-O (1110 cm^{-1}).

3. Synthèse des alcoxydes stanniques.

3.1. Synthèse du méthoxy triphénylétain.

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 10g (25 mmoles) du chlorure triphénylétain dissout dans 20ml de méthanol à 1.14g (30mmoles) de méthoxyde de sodium dissout dans 20ml de méthanol à 0°C . On laisse en agitation pendant 4heures. Après

centrifugation (extraction du chlorure de sodium), évaporation du méthanol, recristallisation du produit dans l'éther di éthylique 6,1 g de méthoxy triphenylétain est récupéré **Rdt. = 64%**.



➤ Caractéristiques spectrales

M = 381 g/mol [C₁₉H₁₈OSn]

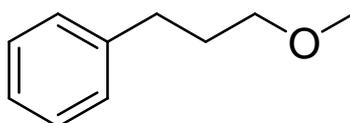
R_f = 0,5 [éther de pétrole : Et₂O, (9:1)]

IR (ν en cm⁻¹) : C-O (1078 cm⁻¹), C=C (1616, 1637 cm⁻¹).

4. Réactivité du méthoxytriphenylétain.

4.1. Avec le 1-bromo3-phenylpropane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 2g du méthoxytriphenylétain à une suspension de 1g du 1-bromo3-phenylpropane, on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) on obtient 0,016g du méthoxyphenylpropane **Rdt=2,1%**



➤ Caractéristiques spectrales

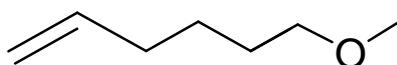
$M = 151 \text{ g/mol}$ [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$]

$R_f = 0,61$ [éther de pétrole : Et_2O , (9:1)]

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1150 cm^{-1}) bande faible

4.2. Avec le 6-bromohex-1-ène

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 2g du méthoxytriphenylétain à une suspension de 0,86g du 6-bromohex-1-ène, on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) on obtient 0,03g du méthoxyhex-1-ène **Rdt=5%**



➤ Caractéristiques spectrales

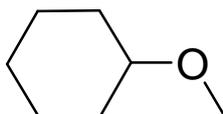
$M = 114 \text{ g/mol}$ [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$]

$R_f = 0,60$ [éther de pétrole : Et_2O , (9:1)]

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1100 cm^{-1}), C=C (1490 cm^{-1})

4.3. Avec le iodocyclohexane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 2g de méthoxytriphenylétain à une suspension de 1,1g du iodocyclohexane, on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) on obtient 0,023g du méthoxycyclohexane. **Rdt=3,8%**.



➤ Caractéristiques spectrales

$M = 114 \text{ g/mol}$ [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$]

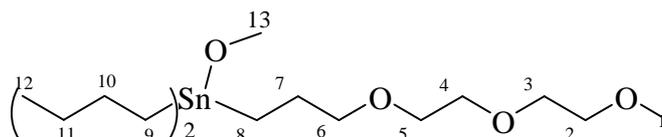
$R_f = 0,58$ [éther de pétrole : Et_2O , (9:1)]

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1050 cm^{-1}),

5. Synthèse des alcoxydes stanniques polaires

5.1. Synthèse du dibutyl méthoxy-[4, 7,10-trioxaundécycl]stannane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 4g (9mmoles) du Chloro dibutyl-4,7,10-trioxaundécyclstannane dissout dans 10ml de méthanol à 0,6g (10mmoles) de méthoxyde de sodium dissout dans 15ml de méthanol à 0°C . On laisse en agitation pendant 4heures. Après centrifugation, évaporation du méthanol, purification du produit brut sur gel de silice (élution au méthanol) 2,24g de dibutyl méthoxy-[4, 7,10-trioxaundécycl]stannane est récupéré **Rdt.** 51,85 %



➤ Caractéristiques spectrales

$M = 425 \text{ g/mol}$ [$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Sn}$]

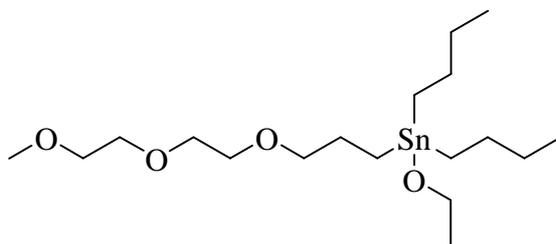
$R_f = 0,17$ [éther de pétrole : Et_2O , (9:1)]

RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm) : 0,9 (t, 6H, C^{12}H_3); 1,2–1,8 (m, 16H, C^9H_2 , C^{10}H_2 , C^{11}H_2 , C^7H_2 , C^8H_2); 3,22 (s, 3H, C^1H_3); 3,4–3,58 (m, 10H, C^2H_2 , C^3H_2 , C^4H_2 , C^5H_2 , C^6H_2); 3,6(s, 3H, C^{13}H_3)

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1107 cm^{-1}),

5.2. Synthèse du dibutyl éthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 4g (9mmoles) du Chloro dibutyl-4,7,10-trioxaundécyclstannane dissout dans 15ml d'éthanol à 0,6g (9mmoles) d'éthoxyde de sodium dissout dans 20ml d'éthanol à 0°C. On laisse en agitation pendant 4heures. Après centrifugation, évaporation de l'éthanol, purification du produit brut sur gel de silice (élution au méthanol) 1g de dibutyl éthoxy-[4, 7,10-trioxaundécycl]stannane est récupéré **Rdt=32,5%**



➤ Caractéristiques spectrales

M = 442 g/mol [C₁₈H₄₀O₄Sn]

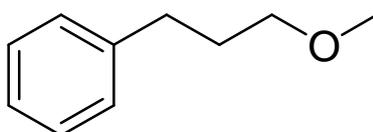
Rf = 0,17 [éther de pétrole : Et₂O, (9:1)]

IR (ν en cm⁻¹) : C-O (1103 cm⁻¹).

6. Réactivité du dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane

6.1. Avec le 1-bromo3-phenylpropane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 3g (7mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de 1-bromo3-phenylpropane 3g (12mmoles) on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le 1- méthoxy3-phenylpropane est obtenu avec un **Rdt=21%** soit (0,22g).



➤ Caractéristiques spectrales

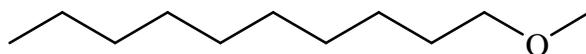
$M = 150 \text{ g/mol } [C_{10}H_{14}O]$

$R_f = 0,6$ [éther de pétrole : Et_2O , (9:1)]

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1100 cm^{-1}), C=C (1600 cm^{-1})

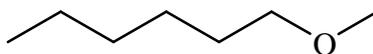
6.2. Avec le 1-bromodécane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de 0,88g(4mmoles) du 1-bromodécane, on chauffe à $150^\circ C$ pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxydecane n'a pas pu être isoler vu la faible quantité du substrat utilisée par contre nous avons pu récupérer 0,44 g du $Bu_2(QP)SnBr$ (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 30%** pour une réutilisation.



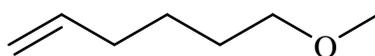
6.3. Avec le 1-bromohexane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de 1-bromohexane 0,93g (4mmoles) on chauffe à $100^\circ C$ pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxy hexane a n'a pas pu être isoler vu la faible quantité du substrat utilisée par nous avons pu récupérer 0,35g du $Bu_2(QP)SnBr$ (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 32%** pour une réutilisation.



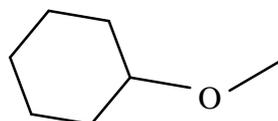
6.4. Avec le 6-bromohex-1-ene.

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de 6-bromohex-1-ene. 0,93g (4mmoles) on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxyhexène n'a pas pu être isolé vu la faible quantité du substrat utilisée par contre nous avons pu récupérer 0,33 g du Bu₂(QP)SnBr (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 30%** pour une réutilisation.

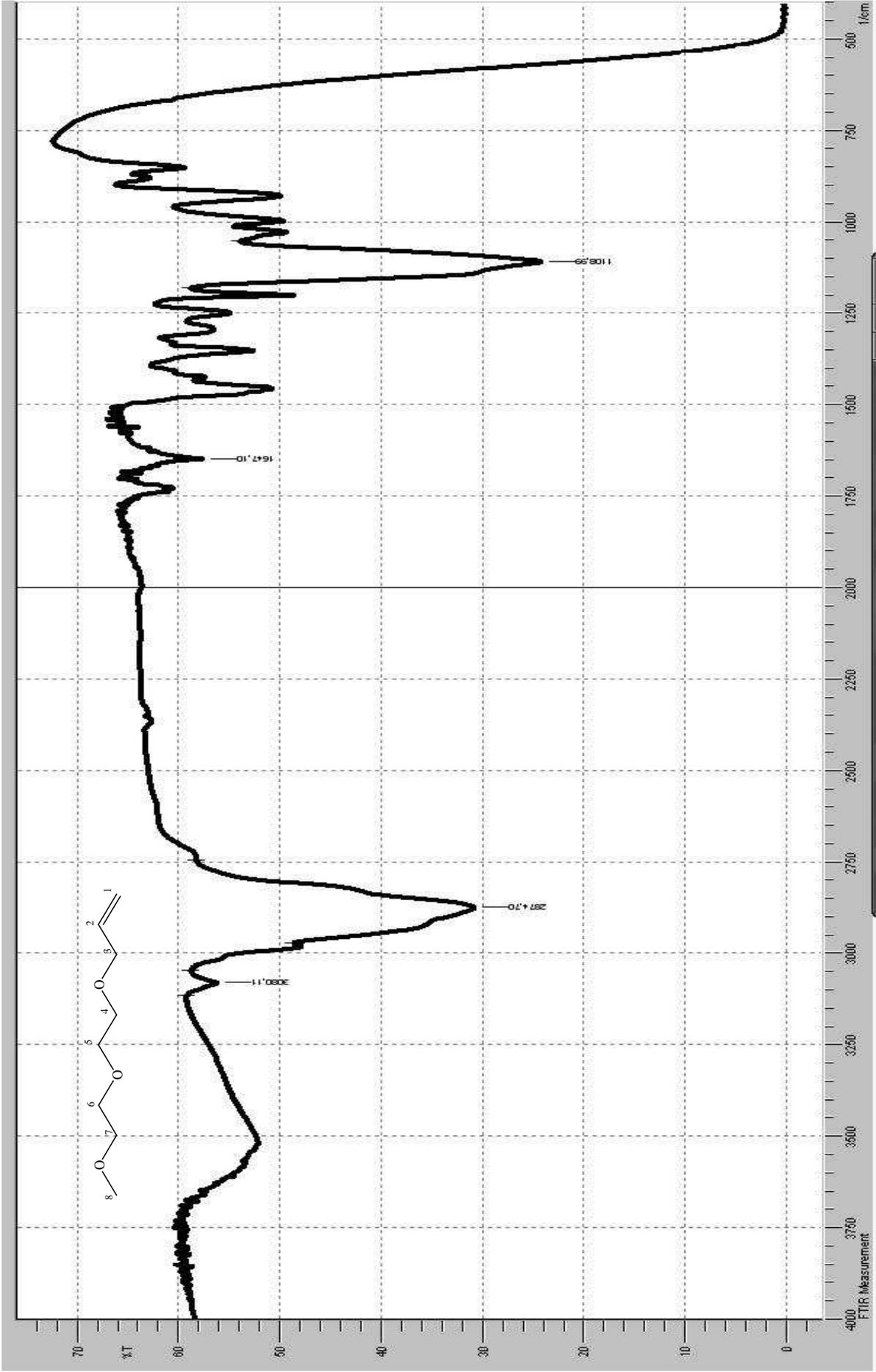


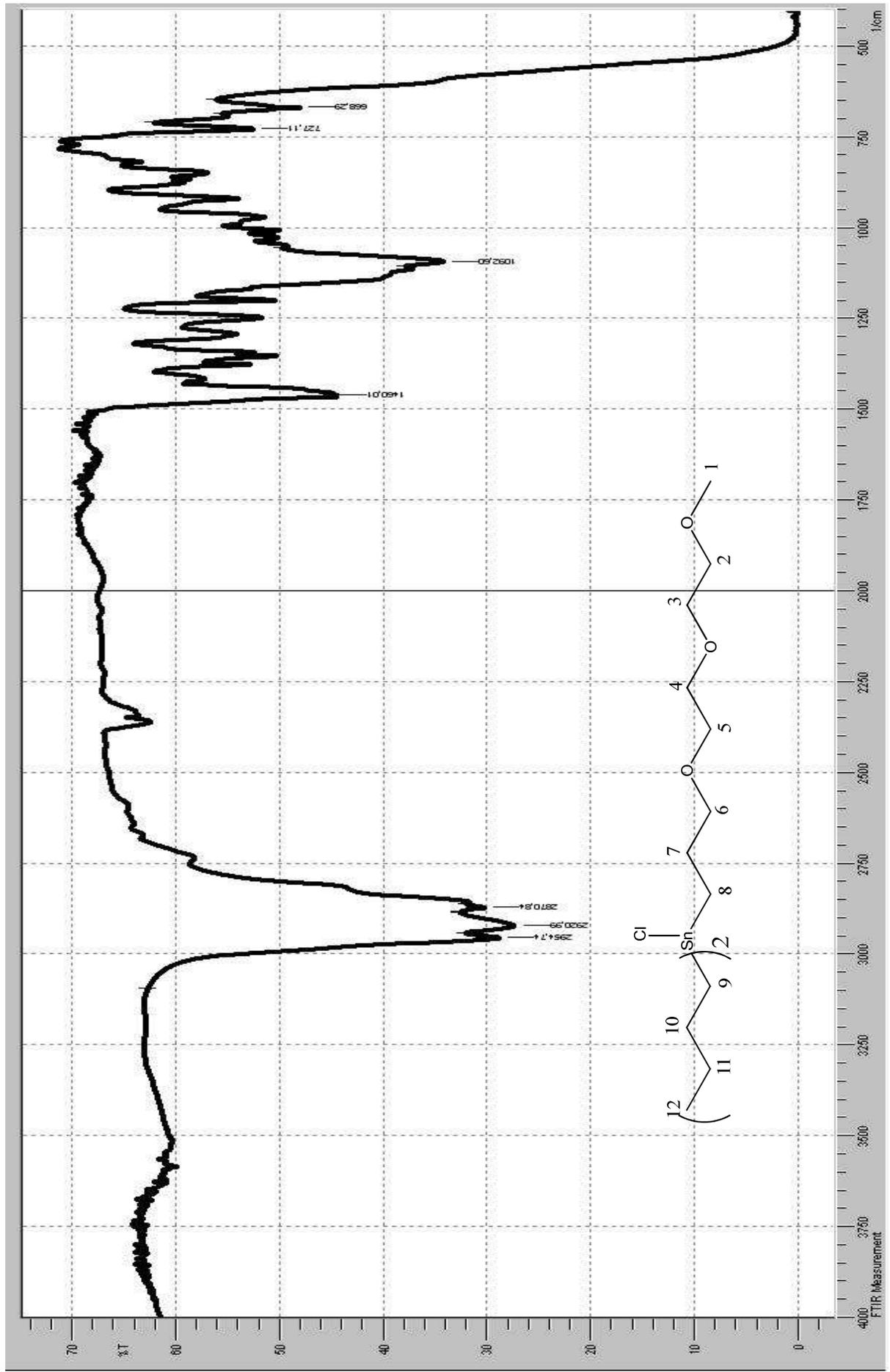
6.5. Avec le iodocyclohexane

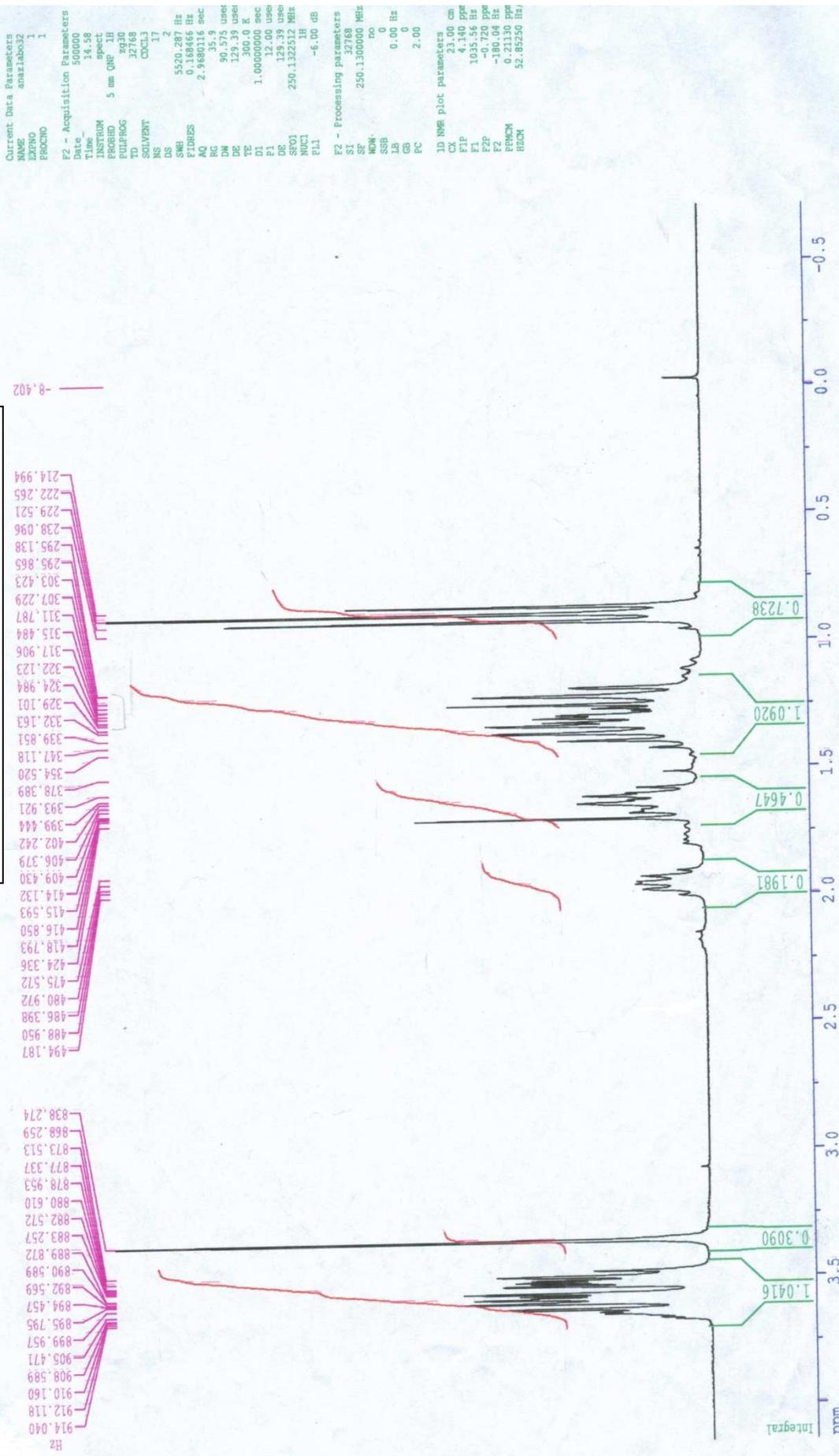
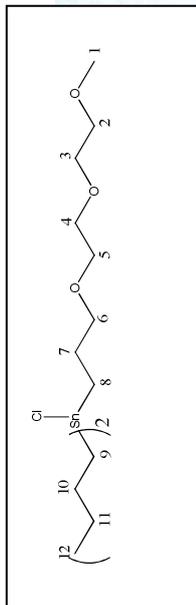
Dans un bicol on additionne goutte à goutte 1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension d'iodocyclohexane 0,93g (4mmoles) on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxycyclohexane n'a pas pu être isolé vu la faible quantité du substrat utilisée par contre nous avons pu récupérer 0,31g du Bu₂(QP)SnI (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 31%** pour une réutilisation.

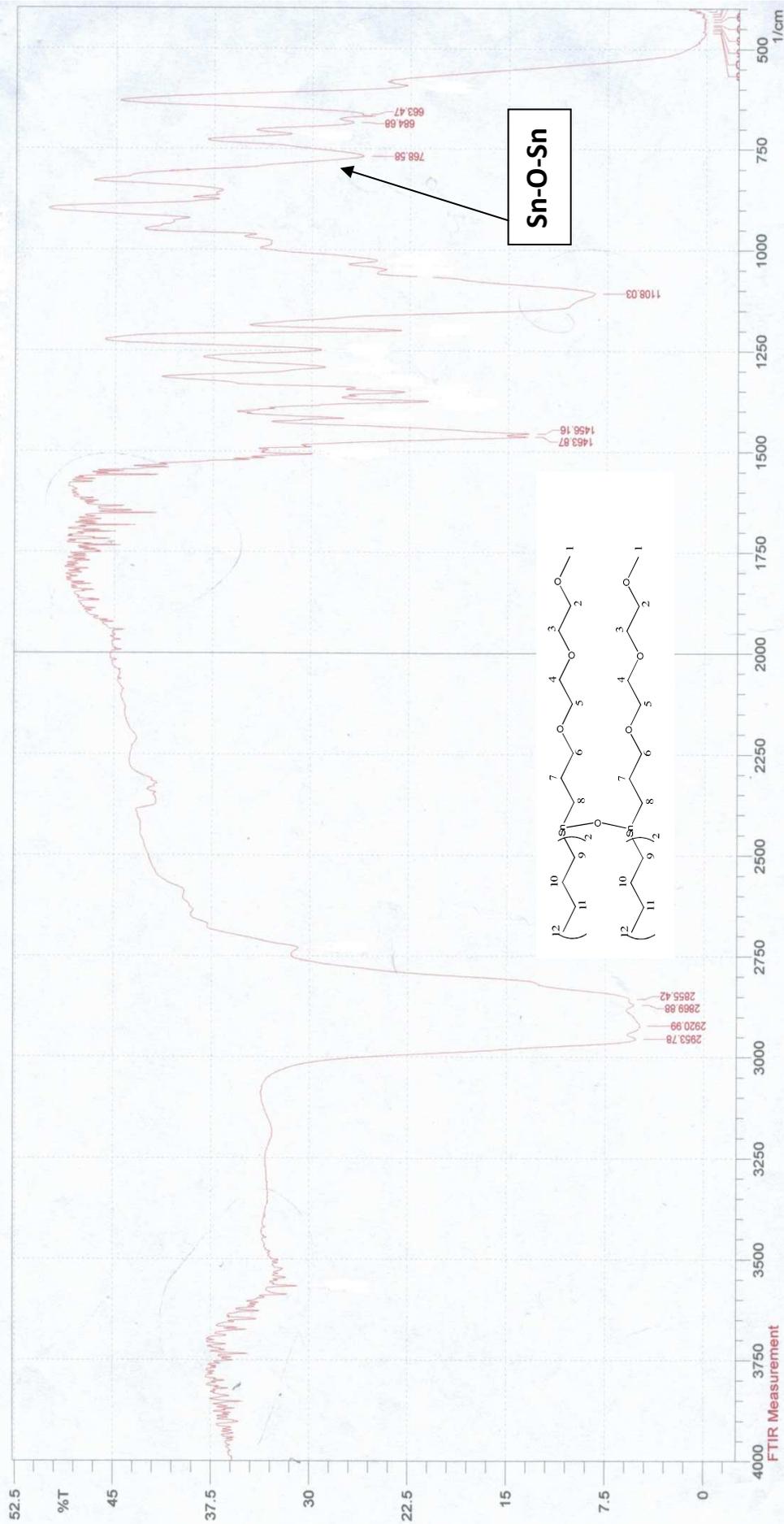


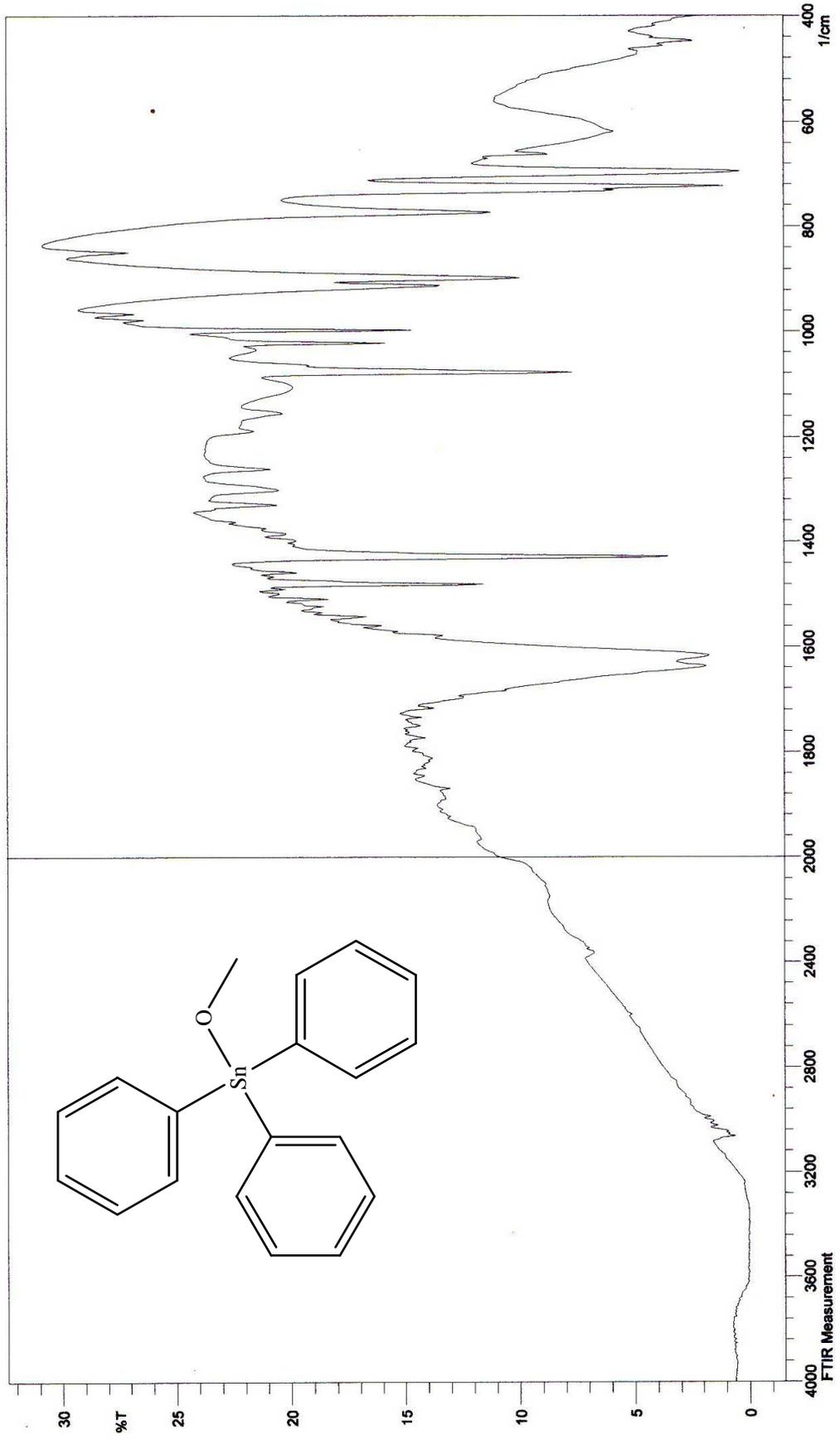
ANNEXE

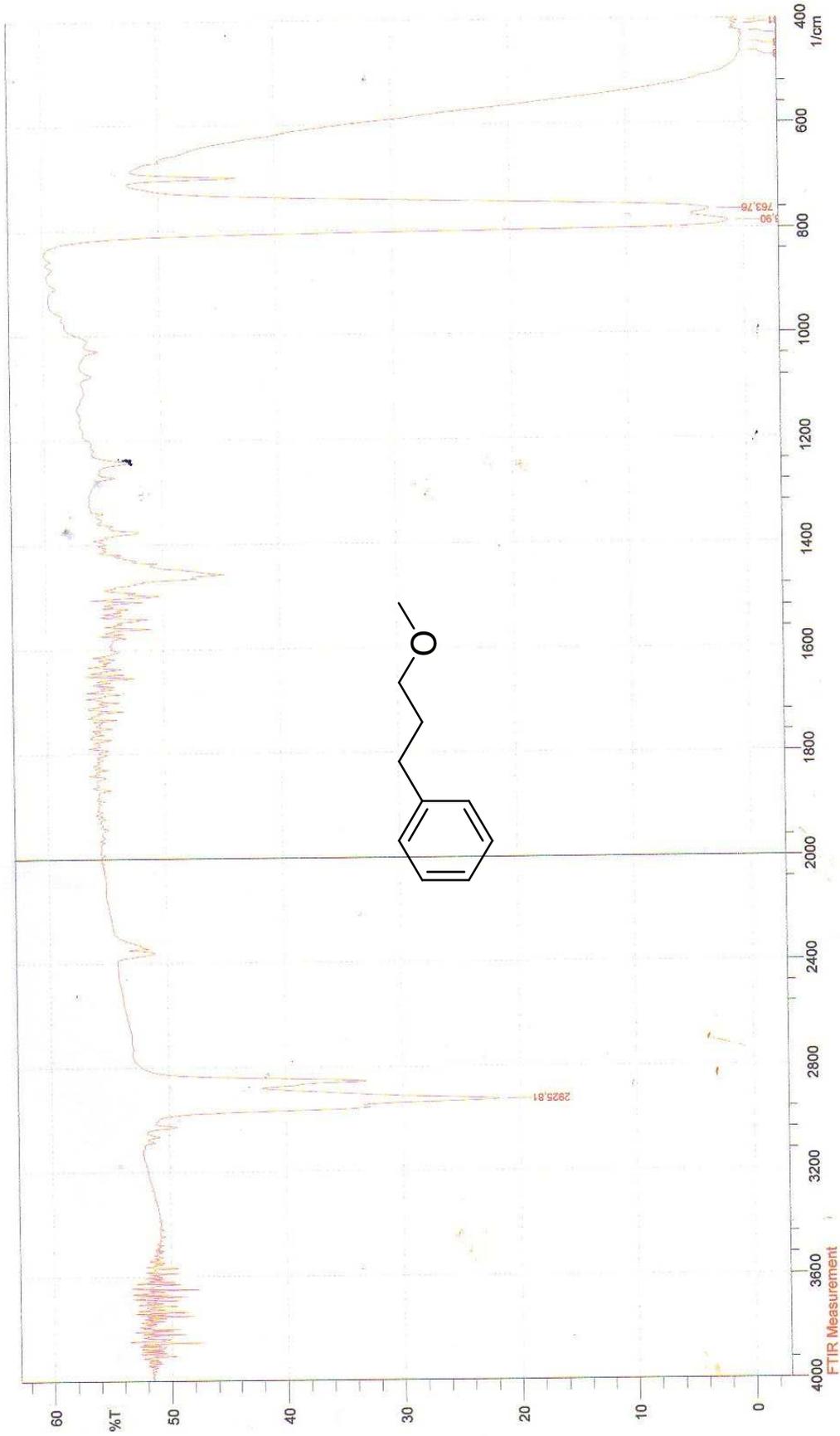








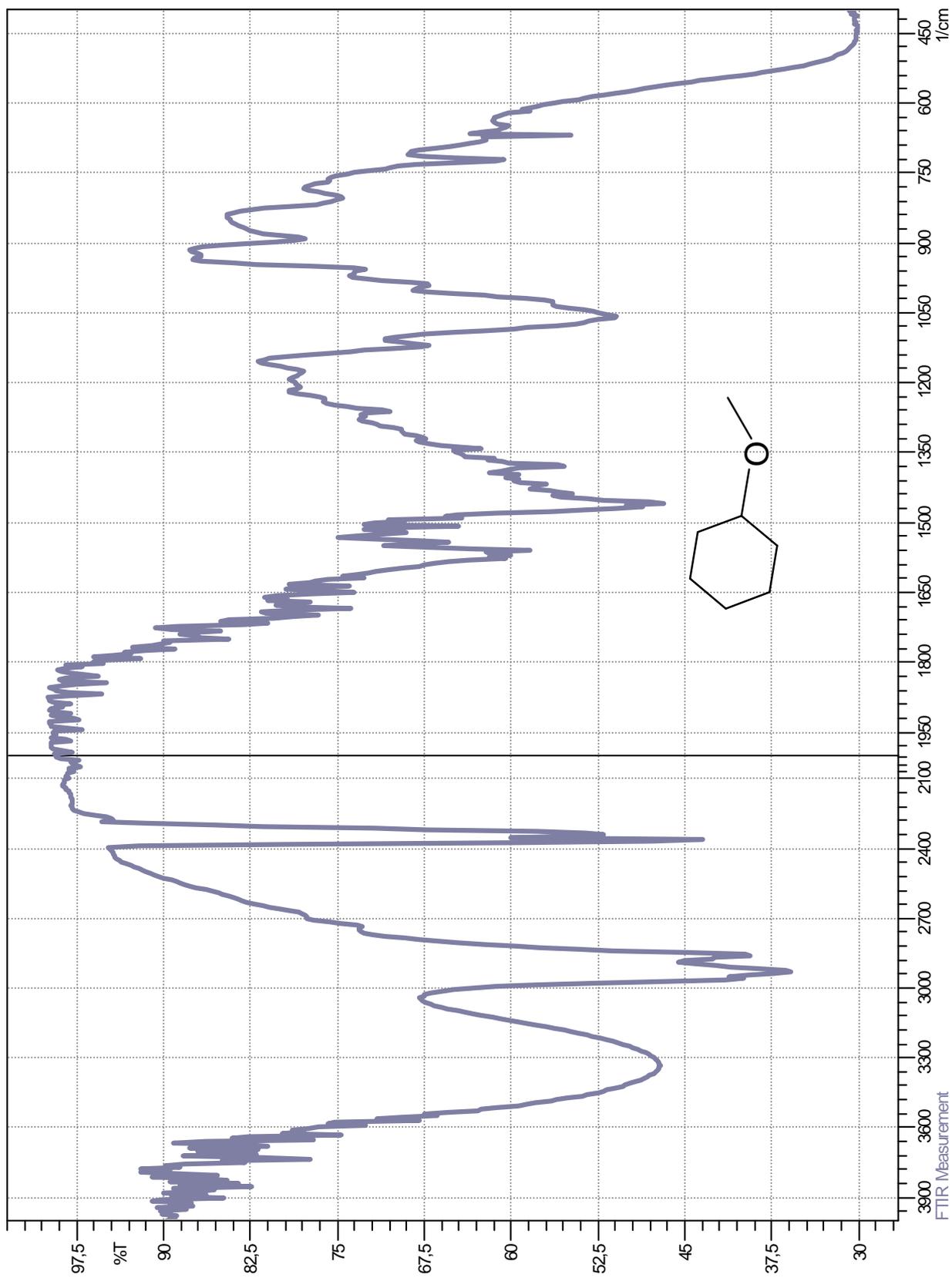




FTIR Measurement
User: youcef

No. of Scans; 30
Resolution; 4 [1/cm]

Comment;
FTIR Measurement



Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine

Current Data Parameters
NAME anazlabo32
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

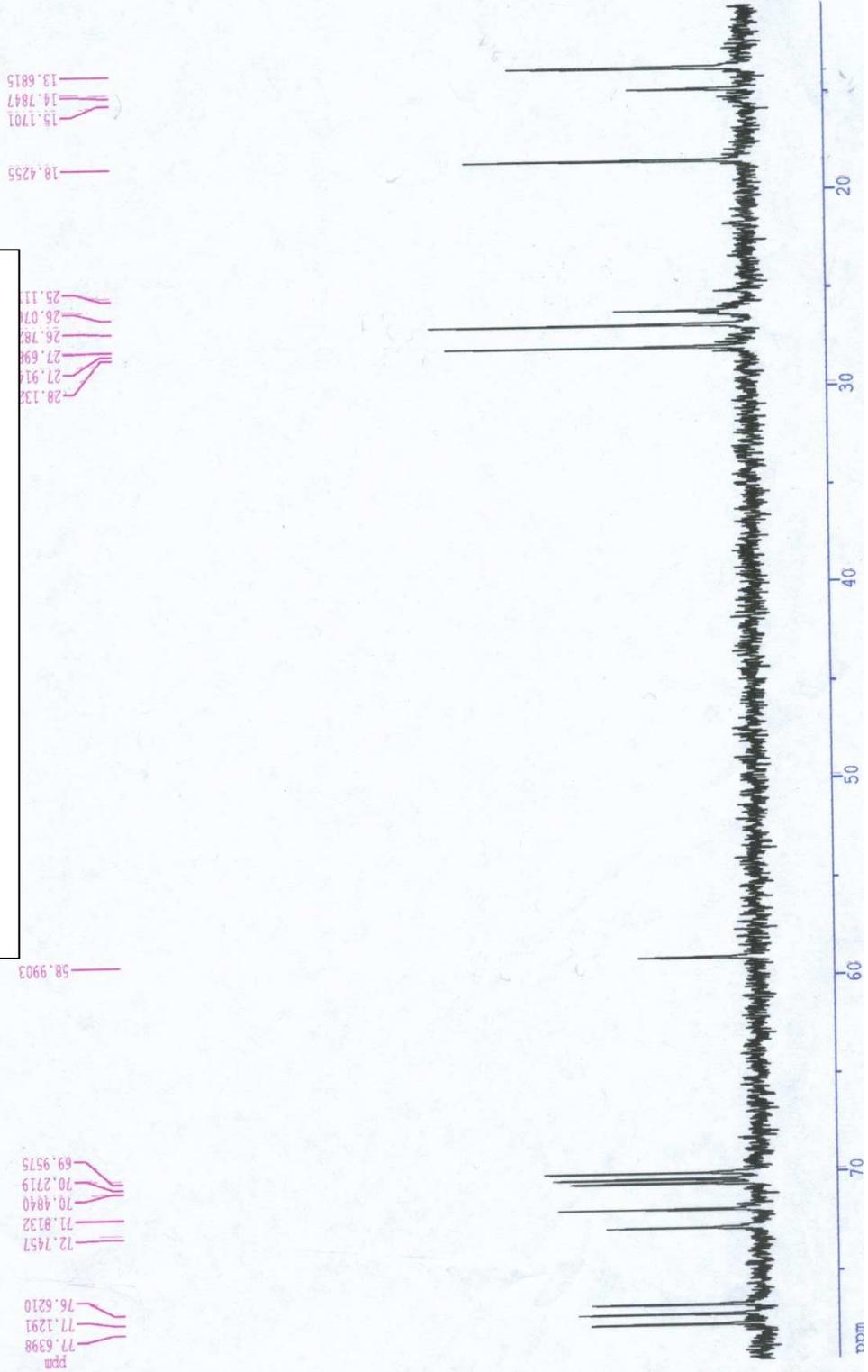
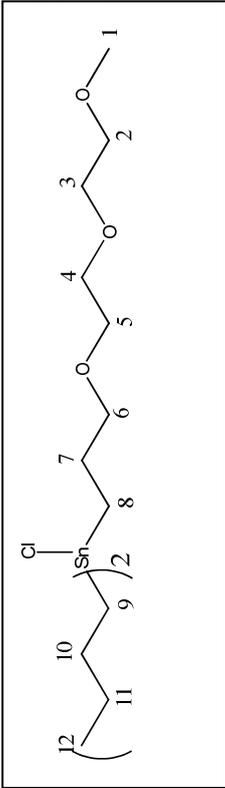
Date_ 500000
Time_ 15.09
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 119
DS 2
SWH 16339.869 Hz
FIDRES 0.249327 Hz
AQ 2.0058517 sec
RG 9195.2
DM 30.600 usec
DE 43.71 usec
TE 300.0 K
d11 0.0300000 sec
PL12 13.00 dB
CFDPRG2 waltz16
PCPD2 100.00 usec
SFO2 250.1315008 MHz
NUC2 1H
PL2 120.00 dB
D1 1.00000000 sec
P1 7.00 usec
DE 43.71 usec
SFO1 62.9027614 MHz
NUC1 13C
PL1 -6.00 dB

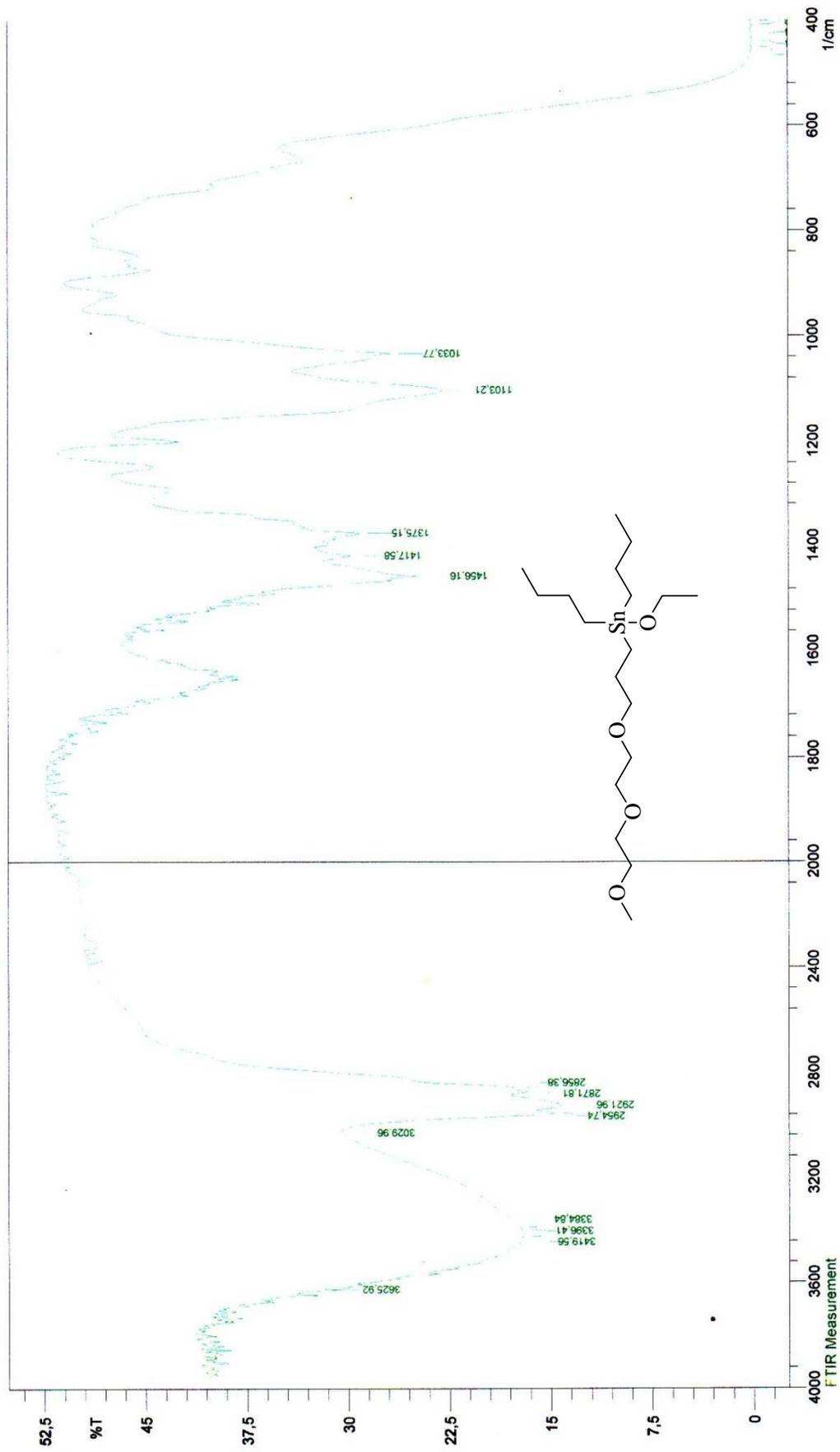
F2 - Processing parameters

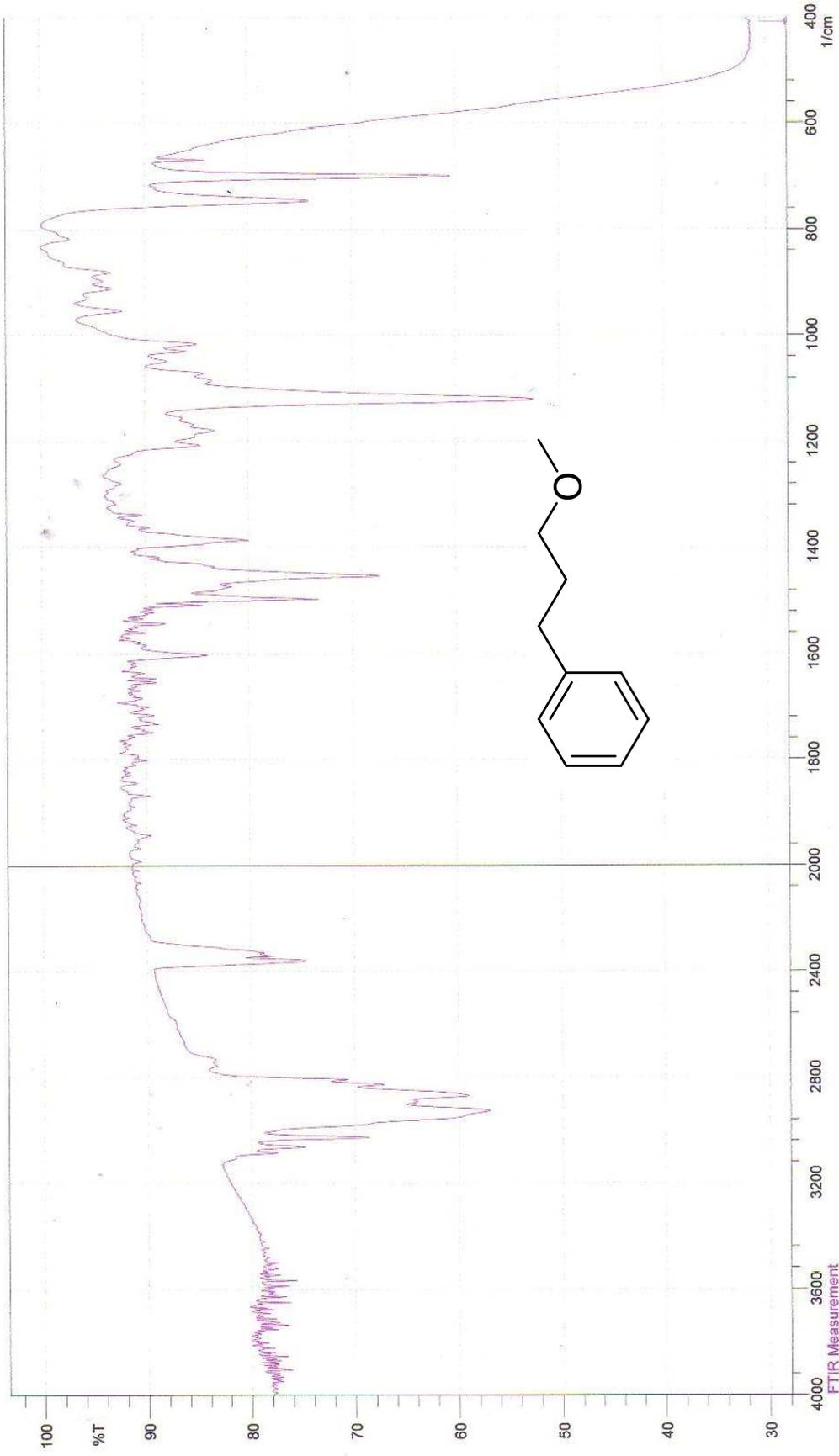
SI 65536
SF 62.8952412 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters

CX 227.00 cm
F1P 78.469 ppm
F1 4998.19 Hz
F2P 10.515 ppm
F2 661.32 Hz
PPMCM 3.13427 ppm/cm
HZCM 197.13054 Hz/cm







Date/Time: 22/09/2003 05:09:39
User: youcef

No. of Scans;
Resolution;

Comment;
FTIR Measurement

