

PREPARATION ELECTROCHIMIQUE DE SELS DE TETRAALKYLDIÉTAIN

MARGUERITE DEVAUD *, MICHÈLE ENGEL, CHRISTIAN FEASSON et JEAN-LUC LECAT

I.N.S.C.I.R., BP 08, 76130 Mont Saint Aignan (France)

(Reçu le 16 juillet 1984)

Summary

Dichlorotetraalkylditin (R_2ClSn)₂ (R = Me, Et and Bu) was prepared by electrolysis of an acetonitrile solution of dialkyltin dichloride on a mercury cathode. The ditin compounds were precipitated by acetate ions and were isolated in good yields. Their polarograms, which show a very characteristic peak near -0.75 V/SCE, are explained by an $\bar{E}C\bar{E}$ mechanism.

Résumé

Les dichlorotétraalkyldiétains (R_2ClSn)₂ avec R = Me, Et et Bu ont été préparés par électrolyse sur cathode de mercure d'une solution de chlorure de dialkylétain dans l'acétonitrile. Ces composés distanniques sont précipités par addition d'acétate de sodium et ont été isolés avec de bons rendements. Leurs polarogrammes qui présentent un pic très caractéristique vers -0.75 V/ECS ont été expliqués par un mécanisme $\bar{E}C\bar{E}$.

Introduction

Les composés distanniques (R_2ClSn)₂ sont généralement obtenus par décomposition de l'hydrure R_2SnHCl en présence de bases azotées [1–3]. Des sels divers ont pu être préparés par échange, les carboxylates étant les plus aisés à isoler en raison de leur insolubilité dans l'eau et de la faible réactivité de la liaison Sn–Sn vis à vis de l'oxygène [2,3]. Leur comportement électrochimique n'est pas connu.

Nous nous proposons de décrire au cours de ce travail une voie d'accès électrochimique à ces composés.

Lors de l'étude du comportement électrochimique des dihalogénures de dialkylétain [4], nous avons montré que le processus initial sur une électrode de mercure est biélectronique. En milieu alcoolique, il y a compétition entre la polymérisation du dialkylétain, la réaction du dialkylétain sur le dichlorure et la réduction ultérieure du

* Adresse de correspondance.

composé distannique formé. Le composé distannique ne peut donc être obtenu de façon sélective dans ce milieu.

Nous avons constaté que l'emploi de l'acétonitrile comme solvant permet de réaliser, sous certaines conditions, cet objectif.

Résultats et discussion

(1) *Etude polarographique de la synthèse des composés $(R_2ClSn)_2$ dans CH_3CN ($R = Me, Et$ et Bu)*

En milieu non complexant (*p*-toluène sulfonate de tétraéthylammonium), le polarogramme des chlorures R_2SnCl_2 est constitué de deux vagues I et II de hauteurs sensiblement égales. Par augmentation de la concentration c , la vague II se déplace vers les potentiels positifs et se confond presque avec la fin de la vague I; elle est, soit déformée par trois pics apparaissant au pied de la vague vers -0.85 V, sur la montée de la vague vers -1.25 V et à la fin de la vague vers -1.5 V/ECS, soit scindée en trois vagues situées approximativement aux potentiels des pics précédents. Les phénomènes d'adsorption beaucoup plus importants pour les substituants éthyle et butyle contrôlent les processus aux pieds des deux premiers pics pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mol l^{-1} .

Le potentiel de demi-vague de la vague I dépend peu de la nature du substituant R : $c = 6 \times 10^{-4}$ mol l^{-1} ; $R = Me$, $-E_{1/2}$ 0.65 V/ECS; $R = Et$, $-E_{1/2}$ 0.72 V/ECS; $R = Bu$, $-E_{1/2}$ 0.65 V/ECS.

La vague d'oxydation du mercure en présence des ions Cl^- libres n'est pratiquement pas décelable pour des concentrations en dichlorure égales ou supérieures à 10^{-3} mol l^{-1} , le dichlorure solvaté est donc l'espèce prépondérante en solution [5].

Les électrolyses à potentiel contrôlé sur la vague I à -0.8 V/ECS, mettent en jeu un électron par atome d'étain, la solution reste parfaitement limpide. Après réduction, le polarogramme présente un petit pic anodique III, peu intense situé vers -0.75 V/ECS et du côté cathodique, deux vagues IV et V situées respectivement vers -0.9 et -1.3 V/ECS (Tableau 1). La vague IV est une vague d'adsorption, la vague V est terminée par un pic important. La mesure des courants anodiques dus aux ions chlorure libres indique que la moitié d'entre eux sont libérés. Des traces d'étain sont amalgamées dans la cathode. Dès que le potentiel d'électrolyse est porté à -0.9 V/ECS, le produit de réduction précipite et la réduction met en jeu moins d'un électron supplémentaire.

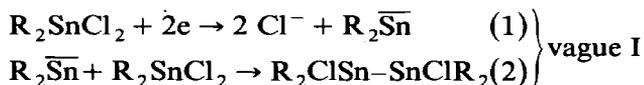
Après réduction à -0.8 V/ECS, l'électrolyse directement poursuivie sur le palier de la vague V met en jeu à nouveau un électron et conduit au dialkylétain polymérisé qui est également formé lors de la réduction directe sur le palier de la vague II à -1.5 V/ECS.

TABLEAU 1

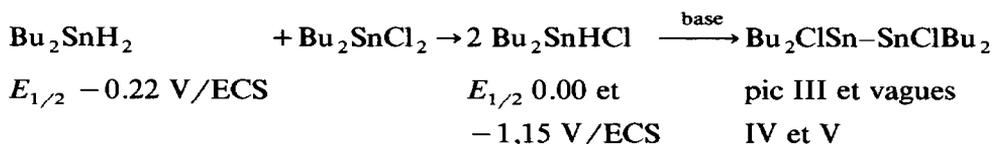
VALEURS DES POTENTIELS DE DEMI-VAGUE DES VAGUES IV ET V DE RÉDUCTION DU COMPOSÉ $(R_2XSn)_2$, ($CH_3CN + 0.1$ mol l^{-1} de *p*- $CH_3-C_6H_4-SO_3Et_4N$, $c = 10^{-3}$ mol l^{-1})

	R, X		
	Et, OAc	Et, Cl	Bu, Cl
$E_{1/2}(IV)$ en V/ECS	-0.90	-0.85	-0.90
$E_{1/2}(V)$ en V/ECS	-1.36	-1.30	-1.25

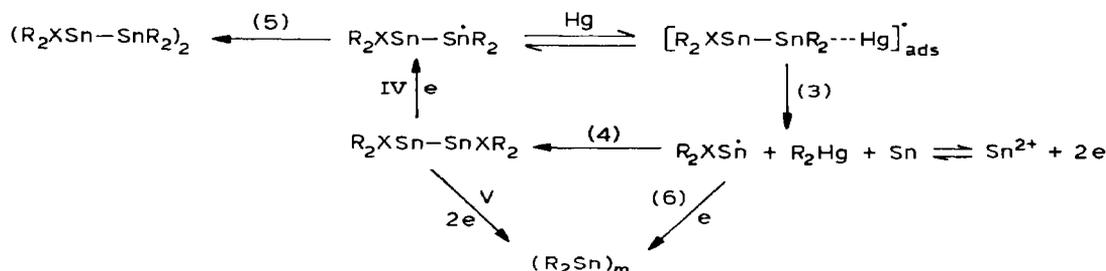
La grande similitude des polarogrammes des chlorures R_2SnCl_2 entre les milieux acétonitrile et méthanol [4] montre que le mécanisme de réduction proposé précédemment s'applique aux solutions dans l'acétonitrile. Le processus biélectronique est suivi de la réaction rédox entre le dialkylétain formé et le dichlorure de dialkylétain. Cette réaction (eq. 2) est considérée par de nombreux auteurs comme un équilibre [1,7-9], hypothèse qui peut être rejetée étant donné la parfaite stabilité des solutions de composé distannique formées lors des électrolyses sur la vague I.



L'identité des produits formés par les voies électrochimique (vague I) et chimique est vérifiée en effectuant un suivi polarographique de la réaction chimique; les divers produits impliqués étant caractérisés par des vagues polarographiques bien distinctes, comme le montrent les valeurs des potentiels de demi-vague reportées ci-dessous pour le groupe butyle:



Le pic anodique III qui caractérise la formation des composés distanniques augmente d'intensité quand on passe de l'acétonitrile au méthanol ou lorsqu'on ajoute des ions chlorure. De plus, ce pic se situe dans la zone de réduction du dichlorure d'étain en étain [11]. Il pourrait être dû à l'existence d'un processus $\overline{E}C\overline{E}$ avec $n_2 > n_1$ [14] au pied de la vague IV. En effet, par analogie avec le comportement électrochimique du diacétatotétraphényldiétain [10], la vague IV pourrait correspondre à la réduction monoélectronique du composé distannique $(R_2XSn)_2$. Le radical formé s'adsorbe sur l'électrode et pourrait alkyler le mercure comme on l'observe fréquemment lors de la réduction de composés organométalliques [12]. La réoxydation de l'étain formé (réaction 3) au pied de la vague IV explique alors l'apparition du pic III. Le dialkylmercure formé en quantités trop faibles n'a pu être caractérisé lors des électrolyses. De plus, l'existence du pic III montre que la dimérisation 4 est plus rapide que la réduction 6. Sur le palier de la vague IV, le faible pourcentage d'étain amalgamé montre que la dimérisation 5 devient la réaction prépondérante. Enfin, sur la vague V, toutes les liaisons Sn-X sont réduites, contrairement à ce qui a été observé pour le dérivé phényle [10], peut-être en raison de la stabilité plus faible des liaisons Sn-X pour les composés alkylés. Le schéma de réduction des sels de tétraalkyldiétain s'écrit donc:



La proximité des vagues I et IV de formation et de réduction du composé distannique impose donc de contrôler rigoureusement le potentiel auquel s'effectue l'électrolyse préparative afin d'éviter en particulier la formation du composé tétrastannique (réaction 5).

(2) Influence des ions chlorure

La réductibilité du composé distannique dépend peu de la nature de l'anion lié à l'étain (Tableau 1). Par contre, il n'en est pas de même pour les complexes du cation R_2Sn^{2+} .

Dans le milieu $CH_3CN + 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ de Et_4NCl , le polarogramme des chlorures de dialkylétain conserve la même morphologie. La vague I est repoussée vers les potentiels négatifs et prend un caractère cinétique partiel. Les électrolyses à potentiel contrôlé sur la vague à -0.9 V/ECS entraînent la disparition progressive de toutes les vagues polarographiques et la précipitation de dialkylétain polymérisé; elle mettent en jeu deux électrons.

En milieu chlorure plus concentré (0.4 mol l^{-1}), les vagues I et II sont à nouveau déplacées vers les potentiels négatifs et le courant polarographique total diminue en raison de la formation des anions complexes $[R_2SnCl_3]^-$ et $[R_2SnCl_4]^{2-}$ [5,6] qui se réduisent par un processus cinétique.

La vague I étant repoussée vers les potentiels négatifs, elle se superpose à la vague IV de réduction du dimère et celui-ci ne peut donc être préparé par électrolyse. Il est donc bien nécessaire d'opérer dans un milieu non complexant.

(3) Préparation électrochimique des composés $(R_2XSn)_2$ avec $R = Me, Et$ et Bu

L'étude polarographique précédente montre qu'il est possible d'accéder par électrolyse au composé distannique. Pour cela, il suffit de réduire à -0.8 V/ECS une solution de chlorure de dialkylétain dans l'acétonitrile contenant 0.1 mol l^{-1} de *p*-toluène sulfonate de tétraéthylammonium. Lorsque l'électrolyse est finie, la solution est versée dans une solution aqueuse d'acétate de sodium, ce qui permet d'isoler le bis(acétatodialkyl)-1,2 diétain.

Le rendement de la préparation diminue quand la concentration initiale en dichlorure augmente. En effet, le milieu s'enrichit progressivement en ions chlorure libres, ce qui provoque au cours de la réduction, un déplacement de la vague I vers les potentiels négatifs et ne permet pas d'électrolyser complètement le chlorure de dialkylétain à ce potentiel.

Cette nouvelle méthode de préparation est simple et possède l'avantage de ne pas nécessiter la préparation du dihydrure.

Notons de plus que le composé distannique avec $X = H$ peut également être facilement préparé électrochimiquement par réduction à -1.7 V/ECS d'une solution de dialkylchlorostannane, méthode plus aisée que la préparation chimique [13].

Partie expérimentale

L'électrolyse est réalisée sur cathode de mercure à -0.8 V/ECS sur 4 g de dichlorure de dialkylétain en solution dans 100 ml de solution $CH_3CN + 0.1 \text{ mol l}^{-1}$ de *p*- $CH_3C_6H_4SO_3Et_4N$ à l'aide d'un potentiostat Amel 552. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un verre fritté no. 4.

Après réduction, la solution est versée dans 100 ml de solution aqueuse d'acétate

de sodium à 10%. Après évaporation sous vide de l'acétonitrile, le diacétatotétraalkyldiétain qui a précipité est filtré et abondamment lavé à l'eau. Le produit qui peut encore contenir quelques liaisons Sn-Cl est recristallisé par dissolution dans l'éthanol et reprécipitation par un solution d'acétate de sodium à 5%.

Me_2SnCl_2 : Rdt. 40% Analyse: Trouvé: C, 22.8; H, 4.2. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Sn}_2$ calc.: C, 23.12; H, 4.36%. RMN: ppm/TMS: $\delta(\text{CH}_3\text{-Sn})$ 0.8; $J(\text{Sn-C-H})$ 58 Hz, $J(\text{Sn-Sn-C-H})$ 16 Hz, $\delta(\text{CH}_3\text{COO})$ 2.0. IR: $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1550 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1410 cm^{-1} ; 1% d'étain amalgamé.

Et_2SnCl_2 : Rdt. 60% Analyse: Trouvé: C, 30.7; H, 5.6; Sn, 50.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Sn}_2$ calc.: C, 30.55; H, 5.55; Sn, 50.32%. RMN: ppm/TMS: $\delta(\text{Et-Sn})$ 1.3m, $\delta(\text{CH}_3\text{COO})$ 2.0. IR: $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1555 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1410 cm^{-1} 0.5% d'étain amalgamé.

Bu_2SnCl_2 : Rdt. 60%. Analyse: Trouvé: C, 38.4; H, 6.8; Sn, 40.4. $(\text{Bu}_2\text{SnOAc})_4$, $(\text{Bu}_2\text{SnOH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ calc.: C, 38.66; H 7.35; Sn, 40.93%. IR: $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1610 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1390 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3360 cm^{-1} , 1.7% d'étain amalgamé.

Bibliographie

- 1 B. Mathiasch, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 13 (1977) 13; J. Organomet. Chem., 141 (1977) 295; Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem., 8 (1978) 103.
- 2 T. Birchall et J.P. Johnson, Can. J. Chem., 57 (1979) 160.
- 3 B. Mathiasch et T.N. Mitchell, J. Organomet. Chem., 185 (1980) 351; Inorg. Chem., 21 (1982) 3724.
- 4 M. Devaud, J. Electroanal. Chem., 87 (1978) 91.
- 5 P. Zanella et G. Tagliavini, J. Organomet. Chem., 12 (1968) 355.
- 6 J.P. Clark et C.J. Wilkins, J. Chem. Soc., A, (1968) 3019.
- 7 M.J. Cuthbertson et P.R. Wells, J. Organomet. Chem., 261 (1981) 331, 349.
- 8 L.W. Gross, R. Moser et W.P. Neumann, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 635.
- 9 K.H. Scherping et W.P. Neumann, Organometallics, 1 (1982) 1017.
- 10 G.A. Mazzocchin, G. Plazzogna et P. Furlan, Inorg. Chim. Acta, 21 (1977) 29.
- 11 F.G. Thomas et I.M. Kolthoff, J. Electroanal. Chem., 31 (1971) 423.
- 12 M.D. Morris dans A.J. Bard (Réd), Electroanalytical Chemistry, Vol. 7 p. 79, Marcel Dekker, New-York, 1974.
- 13 R. Sommer, B. Schneider et W.P. Neumann, Ann. Chem., 692 (1966) 12.
- 14 J. Galvez, A. Molina, R. Saura et F. Martinez, J. Electroanal. Chem., 125 (1981) 17.