

Etude DSC de la réaction de l'hydroperoxyde de *t*-butyle avec des dérivés thioorganostanniques

M. Bevilacqua, M. Pereyre, B. Maillard*

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, URA 35 CNRS, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération 33405 - Talence, Cedex, (France)

Received 12 April 1996; accepted 10 December 1996

Abstract

La décomposition de l'hydroperoxyde de *t*-butyle par les dérivés thioorganostanniques a été étudiée en faisant appel à la DSC en programmation de température. Il a ainsi été montré que cette dégradation fait intervenir diverses réactions successives et que certains composés thioorganostanniques engendrent des espèces capables de catalyser la décomposition de l'hydroperoxyde de *t*-butyle. © 1997 Elsevier Science B.V.

Keywords: Thioorganostanniques; Hydroperoxyde de *t*-butyle

1. Introduction

Certains dérivés thioorganostanniques ont été décrits [1] comme d'excellents stabilisants des polyoléfinés. Dans un travail précédent [2], nous avons étudié leur réactivité à 40°C vis-à-vis d'un hydroperoxyde tertiaire, l'hydroperoxyde de *t*-butyle, modèle de composés pouvant être formés lors de l'autoxydation des matériaux.

Les résultats les plus importants obtenus dans cette étude sont les suivants:

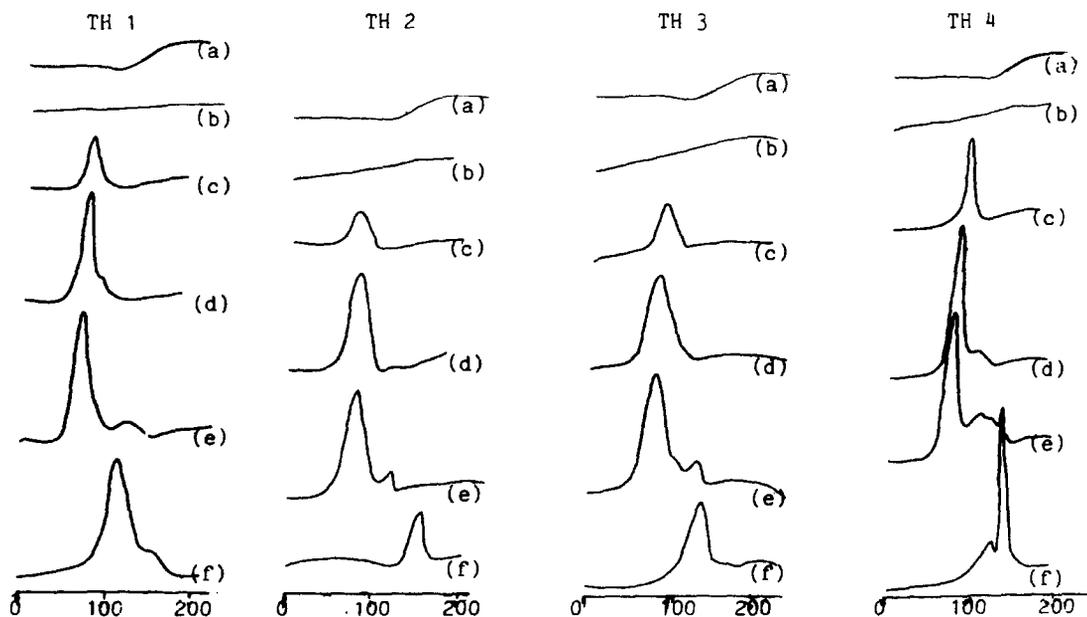
- les cinétiques de disparition de l'hydroperoxyde varient fortement selon la nature du dérivé thioorganostannique
- la présence d'oxygène dans le milieu est sans effet sur le déroulement de la réaction, ce qui montre que le mécanisme réactionnel n'est vraisemblablement pas radicalaire

- la réaction s'arrête après la consommation de 2 à 3 moles d'hydroperoxyde par mole de thiostannane pour les composés de type $C_4H_9Sn(S)SR$ et $(C_4H_9)_2Sn(SR)_2$
- les produits principaux de la réaction sont le disulfure $(RS)_2$ et le *t*-butanol

Ces résultats, obtenus à 40°C, s'accordent mieux avec ceux décrits par WIRTH [3] qu'avec ceux de SCOTT [4], qui avaient étudié la réaction de dérivés de type $R_2Sn(SR')_2$ avec l'hydroperoxyde de *t*-butyle mais à des températures différentes, respectivement 50°C et 70°C. Cette comparaison traduirait donc une réactivité différente selon la température. Il importe en outre de signaler que SCOTT [4] mentionne la formation de produits de réaction responsables d'une décomposition catalytique de l'hydroperoxyde.

Ces deux dernières remarques nous ont incités à examiner la réaction de l'hydroperoxyde de *t*-butyle avec divers composés thioorganostanniques, à diverses températures et en opérant avec des rapports

*Corresponding author.

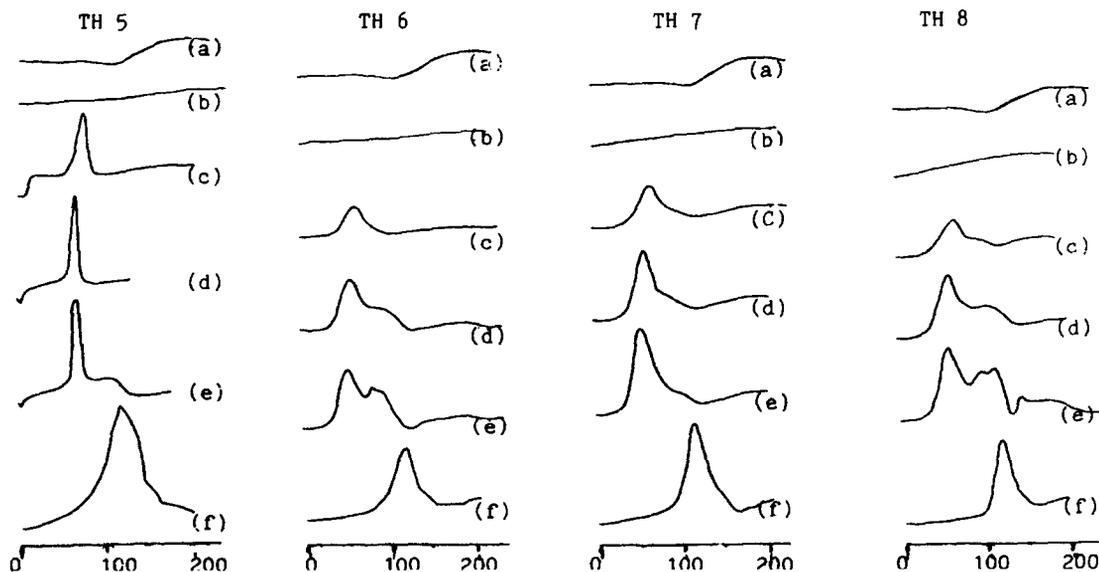


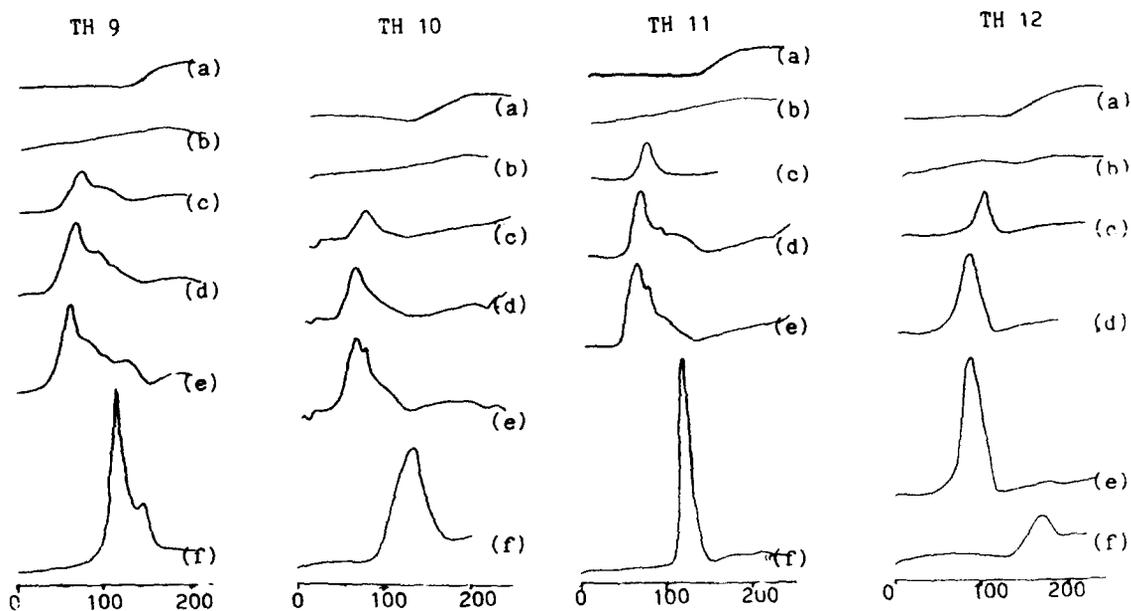
TH 1 $(C_6H_9)_2Sn(CH_2CO_2CH_3)_2$ **1**, **TH 2** $(C_6H_9)_2Sn(SC_4H_9)_2$ **2**, **TH 3** $(C_6H_9)_2Sn[SCH_2CH_2CO_2CH(C_2H_5)C_2H_{11}]_2$ **3**

TH 4 $(C_6H_9)_2Sn(SCH_2CH_2O_2CCH_3)_2$ **4**, **TH 5** $(C_6H_9)_2Sn(SCH_2CO_2C_{12}H_{27})_2$ **5**, **TH 6** $C_4H_9Sn(S)SC_4H_9$ **6**,

TH 7 $C_6H_{11}Sn(S)SC_4H_9$ **7**, **TH 8** $C_4H_9Sn(S)SCH_2CH_2CO_2CH(C_2H_5)C_2H_{11}$ **8**

(a) = *t*BuOOH, (b) = Pdt Stannique, (c) = 1/1, (d) = 3/1, (e) = 5/1, (f) = Pdt de dégradation



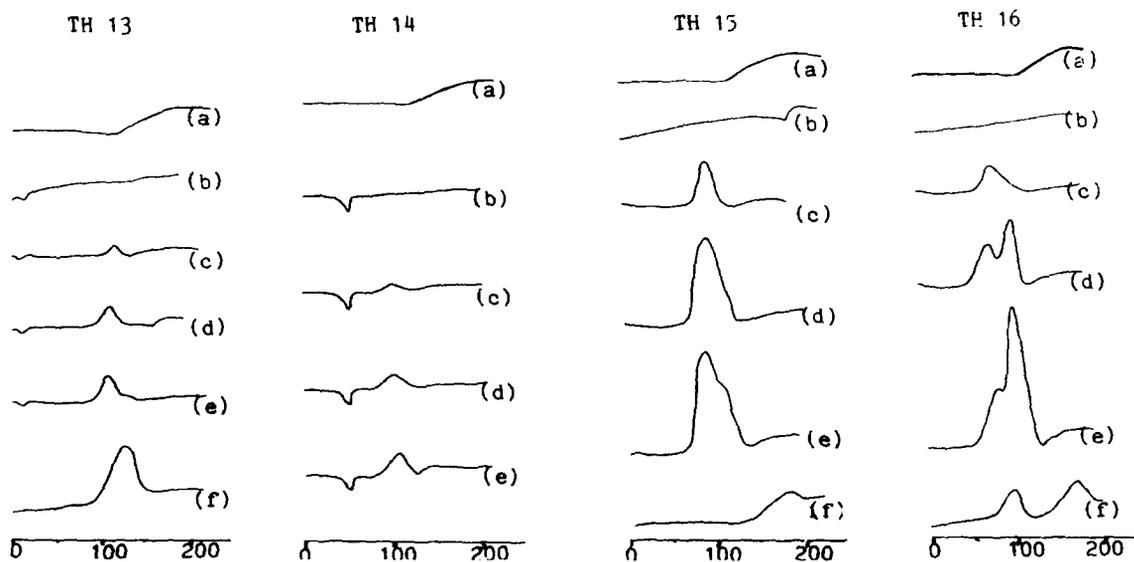


TH 9 $C_4H_9Sn(S)SCH_2CH_2O_2CCH_3$ **9**, TH 10 $C_4H_9Sn(S)SCH_2CO_2C_{19}H_{37}$ **10**, TH 11 $C_4H_9Sn(S)SC_{17}H_{35}$ **11**

TH 12 $(C_4H_9)_2SnSCH_2CO_2C_{19}H_{37}$ **12**, TH 13 $C_4H_9Sn(SCH_2CO_2C_{19}H_{37})_2$ **13**, TH 14 $Sn(SCH_2CO_2C_{19}H_{37})_4$ **14**

TH 15 $(C_4H_9)_6Sn_2S$ **15**, TH 16 $[(C_4H_9)_2SnS]_3$ **16**

(a) = tBuOOH, (b) = Pdt Stannique, (c) = 1/1, (d) = 3/1, (e) = 5/1, (f) = Pdt de dégradation



molaires thioorganostanniques/t-C₄H₉OOH variables. Pour réaliser cette étude, nous avons décidé d'utiliser un appareillage d'analyse enthalpique différentielle de type DSC dans des conditions dynamiques (programmation linéaire de température)

Ce mémoire rassemble les résultats obtenus à partir des composés thioorganostanniques commerciaux, employés comme stabilisants de polyoléfinés et de composés modèles utilisés dans l'étude précédente [2]:

1. (C₄H₉)₂Sn(SCH₂CO₂CH₃)₂
2. (C₄H₉)₂Sn(SC₄H₉)₂
3. (C₄H₉)₂Sn[SCH₂CH₂CO₂CH(C₂H₅)C₅H₁₁]₂
4. (C₄H₉)₂Sn(SCH₂CH₂O₂CCH₃)₂
5. (C₄H₉)₂Sn(SCH₂CO₂C₁₈H₃₇)₂
6. C₄H₉Sn(S)SC₄H₉
7. C₈H₁₇Sn(S)SC₄H₉
8. C₄H₉Sn(S)SCH₂CH₂CO₂CH(C₂H₅)C₅H₁₁
9. C₄H₉Sn(S)SCH₂CH₂O₂CCH₃
10. C₄H₉Sn(S)SCH₂CO₂C₁₈H₃₇
11. C₄H₉Sn(S)SC₁₂H₂₅
12. (C₄H₉)₃SnSCH₂CO₂C₁₈H₃₇
13. C₄H₉Sn(SCH₂CO₂C₁₈H₃₇)₃
14. Sn(SCH₂CO₂C₁₈H₃₇)₄
15. (C₄H₉)₃SnSSn(C₄H₉)₃
16. [(C₄H₉)₂SnS]₃

2. Partie expérimentale

Le trichlorobutylétain, le trichlorooctylétain ainsi que les mercaptans ont été fournis par le G.R.L. de Lacq (Groupe ATOCHEM). Le chlorotributylétain, le sulfure de sodium, l'hydroperoxyde de t-butyle, le phtalate de dibutyle et le butylmercaptan sont des produits ALDRICH.

2.1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ¹¹⁹Sn ont été enregistrés sur un appareil AC 200 (200 MHz). Les échantillons ont été analysés en solution dans le benzène d₆ avec le tétraméthylstannane en référence interne.

2.2. Composés thioorganostanniques

Les composés thioorganostanniques **5**, **10**, **11**, **12**, **13** et **14** ont été fournis par le G.R.L. de Lacq.

2.2.1. Synthèse des composés RSn(S)SR'

La synthèse des composés polymériques à pont soufre **6**, **7**, **8**, **9**, parfois écrits sous forme monomère avec une double liaison Sn=S, a été effectuée selon la méthode utilisée au G.R.L. [1]. Le protocole opératoire étant identique pour l'ensemble des composés, nous nous bornerons à décrire un mode opératoire général:

Dans un ballon tricol de 500 ml contenant l'eau (30 ml), le trichloroalhylétain (0,1 mole) est ajouté lentement en maintenant la température à 18-20°C par un bain d'eau glacée. On ajoute ensuite le toluène (30 ml) et l'alkylmercaptan (prélevé avec une seringue) (0,1 mole). A ce mélange, on additionne une solution de soude à 20% (21 ml) en agitant énergiquement le milieu réactionnel qui est ensuite porté à 70°C pendant 40 min., puis, à 50°C. On additionne par petites portions le sulfure de sodium (0,1 mole) et le chauffage est ensuite maintenu à 60°C pendant 1 h 30. Après refroidissement et décantation, la phase organique, diluée avec 100 ml d'éther, est lavée à l'eau salée jusqu'à neutralité. Elle est séchée sur sulfate de magnésium et les solvants sont éliminés sous vide après filtration du desséchant. On obtient des liquides plus ou moins visqueux utilisés sans purification.

Les spectres RMN ¹¹⁹Sn de ces composés présentent sensiblement la même allure avec de nombreuses raies situées dans les domaines suivants:

6: 150 ppm - 114 ppm; **7**: 149,8 ppm - 114 ppm; **8**: 146 ppm - 107,5 ppm; **9**: 153 ppm - 120 ppm.

2.2.2. Synthèse des composés de type R₂Sn(SR')₂

Le composé **1** a déjà été préparé au Laboratoire [2]. Les thioorganoétains, **2**, **3** et **4** ont été synthétisés, selon une variante d'un mode opératoire déjà décrit [5], par action du mercaptan sur le dialkyldiméthoxyétain, obtenu à partir de dichlorodialkylétain et de méthanolate de sodium:

Dans un ballon de 50 ml, muni d'une agitation magnétique, on introduit 0,05 mole de dialkyldiméthoxyétain. On ajoute lentement, au moyen d'une seringue, 0,1 mole d'alkylmercaptan. La réaction est exothermique et provoque, après quelques minutes, le reflux du méthanol formé. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel, est laissé sous agitation pendant 2 heures. On élimine alors le méthanol sous vide. Les composés synthétisés sont utilisés bruts.

Leurs spectres RMN ^{119}Sn montrent une raie intense dont le déplacement chimique est: **1**: 81,1 ppm; **2**: 127,8 ppm; **3**: 122 ppm; **4**: 135,6 ppm

2.2.3. Synthèse des composés $R_3\text{SnSSnR}_3$ et $(R_2\text{SnS})_3$

Le composé $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnSSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ **15** a été synthétisé selon la méthode décrite par Saint-Gobain [6]. Le composé $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}]_3$ a été préparé selon REICHLER [7].

2.3. Analyse calorimétrique

Les analyses et mesures ont été réalisées sur un appareil METTLER TA 3000 constitué d'un four DSC 30 équipé de têtes métalliques (refroidissement par azote liquide) et d'un calculateur TC 10A.

Les solutions des produits testés et du réactif- sont prélevées à la micropipette et directement mélangées dans la capsule de mesure. Les capsules sont serties et leurs couvercles perforés (capsules en aluminium). Elles sont immédiatement introduites dans le four de l'appareil. Lors de chaque essai, une capsule contenant une quantité équivalente de phtalate de dibutyle a été placée dans la cellule de référence.

L'étude a été faite en programmation linéaire de température de -50°C à $+250^\circ\text{C}$ à $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3.1. Préparation des échantillons

A l'exception des composés **13** et **14** dont l'insolubilité a conduit à préparer des solutions de concentration 0,066 mole/l en composé thioorganostannique, l'ensemble des composés étudiés a été mis en solution dans le phtalate de dibutyle à une concentration de 0,33 mole/l. Pour prélever les quantités nécessaires aux essais, les solutions étaient maintenues à 60°C . Les solutions d'hydroperoxyde de t-butyle dans le phtalate de dibutyle ont été préparées aux concentrations suivantes: 0,33 mole/l (1/1); 0,99 mole/l (3/1); 1,65 mole/l (5/1). Les rapports entre parenthèses correspondent au nombre de moles d'hydroperoxyde de t-butyle mis en jeu par mole de composé thioorganostannique.

Cas des « produits de dégradation »: les « produits de dégradation » ont été préparés par chauffage à 70°C pendant 18 heures, dans un tube de 5 mm de diamètre, d'un mélange de:

- 150 μl de solution à 0,33 mole/l de composé stannique

- 150 μl de solution à 3,33 mole/l d'hydroperoxyde de t-butyle

Après refroidissement, 25 μl de ce mélange réactionnel sont introduits dans la capsule de mesure avec 25 μl d'une solution d'hydroperoxyde de t-butyle à 1,65 mole/l.

2.3.2. Courbes d'avancement des réactions

Ces courbes ont été tracées à partir des essais réalisés pour la stoechiométrie 1/1 et pour les réactions effectuées à partir des « produits de dégradation ».

Le degré d'avancement de la réaction peut être calculé à partir des surfaces au moyen d'un planimètre (fig 5).

$$\alpha = \frac{A_0 - A_1}{A_0}$$

A_0 surface totale de la courbe entre θ_0 et θ

A_1 surface restante à θ_1

α degré d'avancement de la réaction exprimé en pourcentage

3. Résultats et discussion

L'étude de la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle en solution molaire dans le phtalate de dibutyle montre un début de décomposition spontanée à environ 130°C . Il s'ensuit que l'étude de l'influence du dérivé organostannique ou de ses produits de dégradation sur la décomposition ne pourra être envisagée au-delà de cette température.

L'absence d'effet thermique dans les thermogrammes enregistrés pour le chauffage dans l'appareil de DSC de solutions des produits thioorganostanniques dans le phtalate de dibutyle montre la stabilité de ces derniers dans les conditions d'étude.

Afin d'essayer d'approcher l'existence de plusieurs réactions successives dans la dégradation de l'hydroperoxyde par les dérivés thioorganostanniques, des essais ont été réalisés avec divers rapports des deux réactifs (t-BuOOH/thioorganostannique=1/1, 3/1, 5/1).

La mise en évidence par SCOTT [4] d'une dégradation catalytique de l'hydroperoxyde de t-butyle par les produits d'évolution des dérivés thioorganostanniques nous a amenés à envisager de l'étudier à l'aide de la

DSC. Les "produits de dégradation" sont formés par chauffage 18 h à 70°C d'un mélange d'hydroperoxyde de t-butyle (10 eq) et de dérivé thioorganostannique (1 eq) dans le phtalate de dibutyle.

En présence de dérivé thioorganostannique **1–5**, on observe une dégradation de l'hydroperoxyde de t-butyle à partir d'une température de 35 à 50°C (Th. 1–5). A partir du rapport 3/1 (Th 1-5 d, e), on aperçoit l'apparition d'un deuxième phénomène, intervenant à température plus élevée. Si le premier correspond certainement à la formation de disulfure, comme nous l'avons précédemment vu [2], le deuxième est vraisemblablement dû à une réaction du disulfure avec l'hydroperoxyde pour conduire à d'autres produits d'oxydation, comme le signalait SCOTT [4].

On notera que la décomposition de l'hydroperoxyde, à partir d'une température de 70–90°C par les produits de réaction de **1**, **3** et **5** est confirmée par la décomposition de l'hydroperoxyde par les "produits de dégradation", préparés avant l'expérience de DSC (Th 1, 3 et 5). Compte-tenu des conditions de préparation de ces produits ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}/\text{stannique}=10$) et de la quantité élevée d'hydroperoxyde mise en réaction, on peut penser que la dégradation de ce dernier s'effectue dans des conditions catalytiques sans pour cela connaître l'espèce responsable de ce phénomène. Le chauffage d'une solution d'hydroperoxyde de t-butyle et des "produits de dégradation" de **2** et **4** préparé avant l'étude DSC, dans le phtalate de dibutyle, montre une décomposition s'effectuant à beaucoup plus haute température (Th 2 et 4) que pour les dérivés précédents dans le domaine où l'homolyse de la liaison O–O de l'hydroperoxyde de t-butyle peut intervenir. Dès lors, il paraît difficile de conclure en toute certitude à une décomposition catalysée de l'hydroperoxyde, même si la forme du signal enregistré est très différente de celle obtenue pour le composé peroxydique seul (Th 2 et 4).

Ces résultats montrent une différence de comportement de ces composés: compte-tenu des produits obtenus dans la première étape [$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ et disulfure] [2], ceci ne paraît pouvoir être attribué qu'à la différence de réactivité de la partie soufrée dans les étapes d'oxydation ultimes. Il pourrait s'agir d'une plus grande oxidabilité de disulfures et de leurs produits de dégradation en raison de la présence de la fonction ester pour conduire, si l'on se réfère à SCOTT [4], à un composé acide.

La décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle par les dérivés de type $\text{R}^1\text{Sn}(\text{S})\text{SR}^2$ **6–11** intervient à température relativement basse (de l'ordre de 30 à 40°C). Il semblerait que, même dans le cas des concentrations les plus faibles, on observe une deuxième réaction intervenant à une température légèrement plus élevée. Ceci traduit l'existence d'une dégradation ultérieure de l'espèce intermédiairement formée, soit par évolution monomoléculaire, soit par réaction sur l'hydroperoxyde n'ayant pas encore réagi. Dans le premier cas, on pourrait imaginer que l'intermédiaire réactionnel se décomposant à température plus élevée est le peroxyde $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{S})\text{OOt-C}_4\text{H}_9$; celui-ci pourrait se former par une première réaction de déplacement du butanethiol par l'hydroperoxyde. L'observation de cette réaction pour les basses concentrations indiquerait qu'avec la deuxième hypothèse, une faible augmentation de température favorise la réaction de l'hydroperoxyde vis-à-vis de l'espèce intermédiaire. L'augmentation du pic correspondant à cette seconde réaction avec le rapport hydroperoxyde/organostannique s'accorde mieux avec cette dernière.

L'identification de plusieurs signaux pour les rapports 3/1 et 5/1 montre l'intervention de réactions successives avant d'arriver aux "produits finaux" capables de catalyser la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle (comparer Th 6-11 d et e à f). Il semble donc que dans la plupart des cas, les stoechiométries $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}/\text{dérivé stannique}$ pour atteindre ces espèces soient supérieures à 5/1.

L'analyse des thermogrammes (Th 6-11 f) indique l'existence d'une décomposition de l'hydroperoxyde, catalysée par le(s) "produit(s) de dégradation" de $\text{R}^1\text{Sn}(\text{S})\text{SR}^2$, commençant à des températures comprises entre 60 et 110°C selon la nature des groupes R^1 et R^2 .

Au niveau des réactions effectuées avec des rapports 1/1, 3/1 et 5/1, un comportement légèrement différent est identifié d'une part, pour les composés **6**, **8**, **9**, **10**, **11** (possédant un groupe butyle lié à l'étain) et d'autre part, pour le composé **7** dans lequel l'atome d'étain est lié à un groupe octyle (Th 6-11 c, d et e). Par contre, la nature du substituant alkanethyle ne semble affecter que la réaction de décomposition catalytique.

La comparaison des thermogrammes Th 5, Th 12-14 montre un comportement différent pour les produits de cette série (variation du nombre de groupes butyles liés à l'étain). Les composés **5** et **12** ont un

comportement similaire vis-à-vis de l'hydroperoxyde de t-butyle pour des rapports compris entre 1/1 et 5/1 (début de réaction au voisinage de 60°C). Il est difficile de le comparer à celui des composés **13** et **14** qui se ressemblent. En effet, en raison de la faible solubilité de ces derniers dans le phtalate de dibutyle, leurs réactions sur l'hydroperoxyde de t-butyle n'ont pu être étudiées dans les mêmes conditions de concentration. Seuls les composés **5** et **13** paraissent engendrer des espèces capables de catalyser la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle.

L'analyse des thermogrammes Th 5, 12, 13, 14 montre qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la réactivité du composé thioorganostannique et l'augmentation du nombre de substituants thiyles sur l'atome d'étain.

Si l'on ne considère que la première étape de la réaction des dérivés $R^1Sn(S)SR^2$ et $(C_4H_9)_2Sn(SR^2)_2$ conduisant au même disulfure R^2SSR^2 , qui est certainement oxydé ensuite par l'hydroperoxyde de t-butyle, il est surprenant que l'on ait des résultats si différents avec les deux familles de composés. Il est vraisemblable que le "pont soufre" joue un rôle particulier. Afin d'essayer d'appréhender son rôle, nous avons envisagé de comparer les comportements du composé **6** à ceux des dérivés **2**, **15** et **16** possédant respectivement l'enchaînement Sn-S-C et Sn-S-Sn. En effet, le composé **6** représenté par la formule $C_4H_9Sn(S)SC_4H_9$ a une structure non définie de type polymérique $[-(C_4H_9)Sn(SC_4H_9)-S-]_n$ [7] qui possède de tels enchaînements. L'oxydation du thioorganostannique **15** par l'hydroperoxyde est détectée à partir d'une température voisine de 60°C. Il est vraisemblable que cette réaction procède en plusieurs étapes successives, mais difficilement décelables en DSC, puisque l'on aperçoit un signal avec un épaulement dans le thermogramme (Th 15e). Le "produit de dégradation" semble sans effet sur la décomposition de l'hydroperoxyde (Th 15f). La dégradation de l'hydroperoxyde de t-butyle par **16** intervient dès la température de 60°C pour conduire à un premier intermédiaire réagissant à température plus élevée (Th 16c-e). Lors de la réaction de l'hydroperoxyde avec le "produit de dégradation", on observe deux signaux, le premier se trouvant dans la zone observée pour la première réaction (Th 16c) et le deuxième dans une gamme de température supérieure à celle observée pour le deuxième signal pour des rapports plus faibles

(Th 16d-e). Ceci semble donc exclure la présence de produit de départ, après la "dégradation". Dans ces conditions, cela pourrait vouloir dire que le produit n'a pas été oxydé à son terme ultime par traitement à 70°C avec un excès d'hydroperoxyde (1/10); la réaction de décomposition catalysée correspondrait alors au deuxième signal. Il importe cependant de remarquer que ce dernier se trouve dans la gamme de température de la décomposition spontanée de l'hydroperoxyde (Th 16a). Bien que ce signal n'ait pas la même forme que celui donné par la thermolyse de l'hydroperoxyde de t-butyle, il est hasardeux de conclure sur cette remarque qu'il ne correspond pas à ce phénomène. En effet, les quantités d'hydroperoxyde résiduel ne sont pas les mêmes dans ces deux essais. Une chose est cependant certaine: compte-tenu du retour à la ligne de base après le premier signal, il ne peut pas correspondre à une réaction de dégradation de l'hydroperoxyde catalysée par le "produit de dégradation".

La comparaison des thermogrammes Th 2, 6, 15 et 16 montre qu'il faut envisager une synergie des enchaînements pour expliquer la réactivité supérieure du composé **6**, à pont soufré, relativement aux composés comportant une séquence Sn-S-C (**2**) et Sn-S-Sn (**15**, **16**).

Afin d'effectuer une comparaison semi-quantitative de la réactivité des divers composés, vis-à-vis de l'hydroperoxyde de t-butyle dans la première étape, nous avons représenté le degré d'avancement de la réaction en fonction de la température pour des réactions effectuées dans les mêmes conditions et pour la même stoechiométrie (composé stannique/t- $C_4H_9OOH=1/1$). Les figures 1 et 2 rassemblent respectivement les résultats obtenus pour les deux familles $R^1_2Sn(SR^2)_2$ et $R^1Sn(S)SR^2$.

La figure 1 montre que le classement de réactivité des divers composés, déterminé sur la "partie linéaire" des courbes, est le suivant: $1 \approx 5 > 2 \approx 3 > 4$. Au niveau de la figure 2, les ordres de réactivité paraissent beaucoup plus difficiles à déterminer, peut-être par suite du caractère polymérique des composés qui n'ont pas forcément le même degré de condensation: $6 \approx 11 > 10, 8 > 9$. De ce fait, nous limiterons notre discussion au cas des composés $(C_4H_9)_2Sn(SR)_2$.

Il semble y avoir une différence de comportement des divers produits par suite de la présence de la fonction ester. Si l'on considère les esters **4**, **5** ou **1**, on peut noter que les oxygènes du groupe alcoyle

sont dans les mêmes positions relatives par rapport à l'atome d'étain, ce qui semble exclure leur intervention dans le phénomène provoquant une activation des composés **5** et **1** par rapport aux autres. Dans ces conditions, il faut chercher du côté du carbonyle pour tenter d'expliquer ce résultat. Dans le cas de composés organostanniques où l'atome d'étain est lié à des atomes d'halogène, OMAE [8] signale l'existence d'interactions intramoléculaires entre le carbonyle d'une fonction ester et l'atome d'étain. Lorsqu'un

cycle à 5 chaînons peut être formé, l'interaction est forte alors que, pour un cycle à 6, elle est beaucoup plus faible et n'existe pas lorsqu'elle nécessite la formation d'un cycle à 7. L'intervention de complexations carbonyle-étain intramoléculaires devrait se traduire par l'existence d'environnements différents pour les atomes présents dans ces diverses molécules et donc par des déplacements chimiques différents, en RMN ^{119}Sn . Les spectres confirment ces hypothèses:

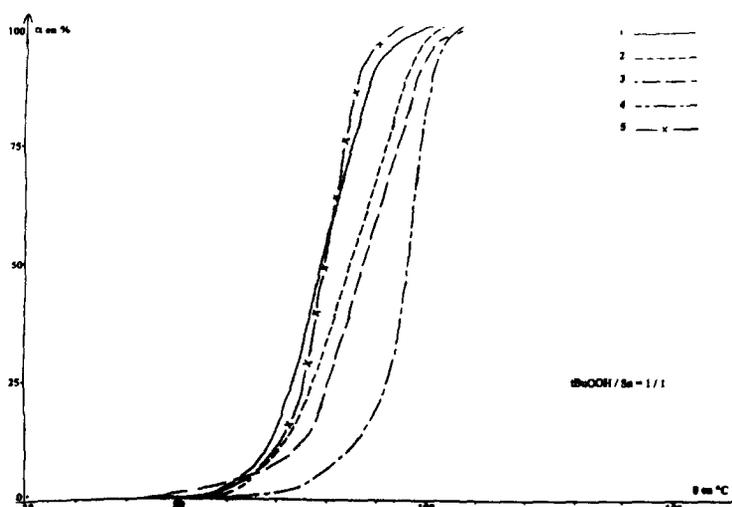


Fig. 1. Degré d'avancement de la réaction de l'hydroperoxyde de t-butyle avec les thioorganostanniques **1** à **5** en fonction de la température.

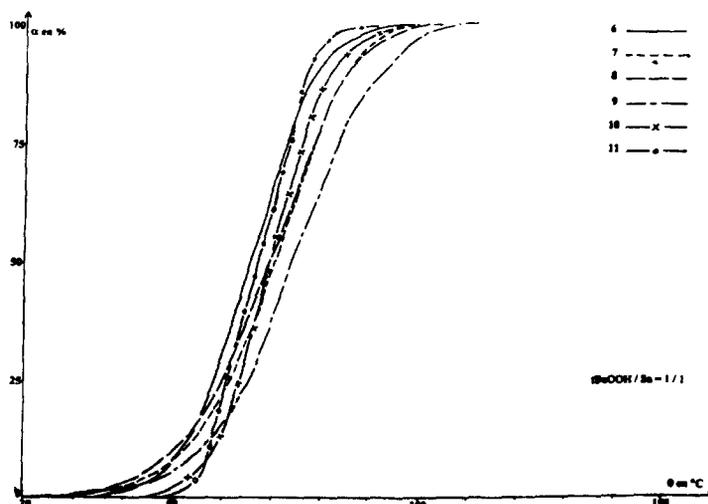


Fig. 2. Degré d'avancement de la réaction de l'hydroperoxyde de t-butyle avec les thioorganostanniques **6** à **11** en fonction de la température.

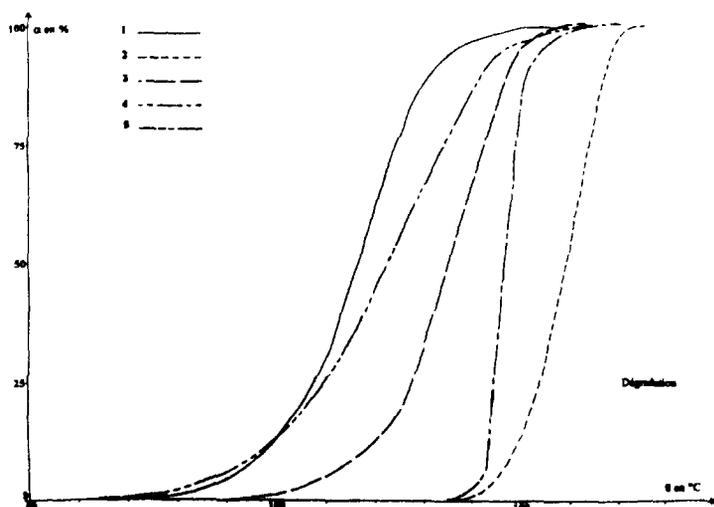


Fig. 3. Degré d'avancement de la réaction de l'hydroperoxyde de t-butyle avec les produits de dégradation des thioorganostanniques 1 à 5 en fonction de la température.

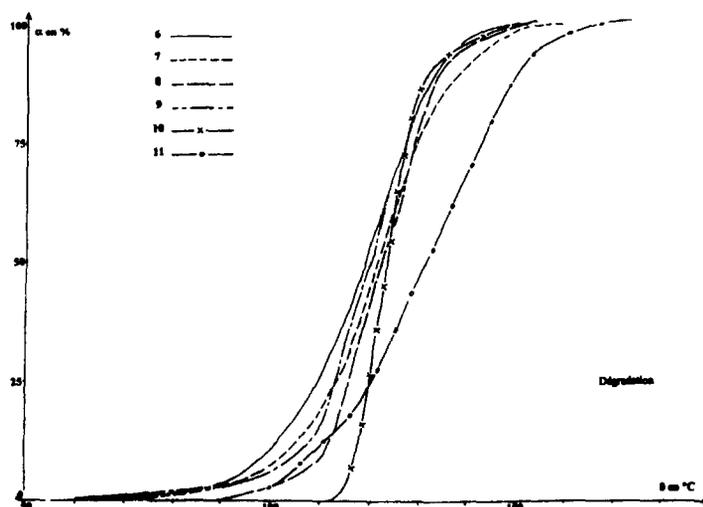


Fig. 4. Degré d'avancement de la réaction de l'hydroperoxyde de t-butyle avec les produits de dégradation des thioorganostanniques 6 à 11 en fonction de la température.

3 (122 ppm); 4 (135,6 ppm); 2 (127,8 ppm), 1 (81,1 ppm); 5 (78,5 ppm).

Les composés 1 et 5 diffèrent fortement des autres par le déplacement chimique de l'atome d'étain. Ceci traduit une complexation intramoléculaire significative entre le carbonyle de l'ester et l'atome d'étain, uniquement dans le cas de ces dérivés. Leur plus

grande réactivité vis-à-vis de l'hydroperoxyde de t-butyle pourrait être liée à l'existence d'une telle interaction.

Nous avons, de la même manière, envisagé de réaliser une comparaison du comportement des "produits de dégradation" des deux familles de réactifs thioorganostanniques vis-à-vis de l'hydroperoxyde de

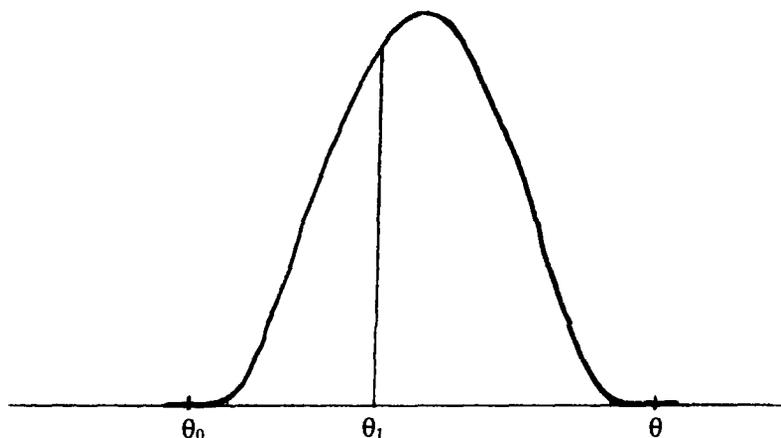


Fig. 5. Thermogramme représentant un endotherme de décomposition.

t-butyle, représentant les degrés d'avancement de la réaction en fonction de la température (Figs. 3 et 4). Les résultats sont à considérer avec grande prudence car les rapports molaires "produits de dégradation"/t-C₄H₉OOH sont vraisemblablement très différents dans chaque cas, compte-tenu de la présence d'hydroperoxyde résiduel dans les "produits de dégradation" (ces derniers sont issus de la réaction du thioorganostannique de départ avec 10 équivalents de t-C₄H₉OOH à 70°C pendant 18 h). La comparaison des figures 3 et 4 semble confirmer que les produits de dégradation ne font pas seulement intervenir la partie thioalkyle du composé de départ. On remarque en particulier une plus grande réactivité des produits issus des dérivés de la famille R¹Sn(S)SR² par rapport à ceux de la famille (C₄H₉)₂Sn(SR)₂, engendrant dans la première étape le même disulfure intermédiaire (R²S)₂.

En conclusion de ce travail, nous montrons que les dérivés thioorganostanniques réagissent en plusieurs étapes sur l'hydroperoxyde de t-butyle, pour conduire, dans la plupart des cas, à des produits de dégradation capables de catalyser la décomposition du dérivé peroxydique. De la structure du dérivé thioorganostannique dépend fortement sa réactivité, les composés les plus efficaces étant du type R¹Sn(S)SR².

Figs. 1–5

Acknowledgements

Les auteurs remercient Atochem et Atochem North America pour le financement de ce travail, le Conseil Régional d'Aquitaine pour sa participation à l'achat de divers appareillages utilisés dans cette étude et Madame Anne Hochedez pour la partie technique DSC. Ils souhaitent dédier ce travail à la mémoire de Dominique Ranceze.

References

- [1] W.L. Smith, M. Foure, D. Ranceze, R. Tozzolino, *Brevet U.S.*, 5, 229 444 (1993).
- [2] M. Bevilacqua, M. Pereyre and B. Maillard, *Appl. Organometal. Chem.*, 10 (1996) 477.
- [3] H.D. Wirth and N. Andreas, *Pure and Appl. Chem.*, 49 (1977) 627.
- [4] C. Armstrong, M.A. Plant and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, 11 (1975) 161. C. Armstrong, M.J. Hurbonds, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, 15 (1979) 241, B.B. Cooray, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, 17 (1981) 233.
- [5] D. Sukhani, V.D. Gupta and R.C. Mehrotra, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 85.
- [6] Société anonyme des manufactures des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, *Brevet Brit.*, 792309 (1958).
- [7] W.T. Reichle, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4634.
- [8] I. Omae, *Organotin Chemistry, J. Organometal. Chem. Library*, 21 (1989) 249.