



Etude de monomères acryliques et thioacryliques soufrés et phosphorés

Martine Cerf

► To cite this version:

Martine Cerf. Etude de monomères acryliques et thioacryliques soufrés et phosphorés. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 1991. Français. NNT : 1991METZ023S . tel-01775947

HAL Id: tel-01775947

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775947>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à
l'Université de METZ
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
MENTION CHIMIE, CHIMIE PHYSIQUE

par

Martine CERF
Ingénieur E.S.C.I.L.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19910485
Cote	S/M ₃ 91/23
Loc	Magasin

ETUDE DE MONOMERES ACRYLIQUES ET THIOACRYLIQUES SOUFRES ET PHOSPHORES

Soutenue le 8 juillet 1991 devant la commission d'examen

Membres du Jury

MM P. CAUBERE	Professeur à l'université de NANCY I (rapporteur)
J.P. MORIZUR	Directeur des Recherches au CNRS (rapporteur)
S. DELAVARENNE	Directeur des Recherches à ATOCHEM
D. PAQUER	Professeur à l'Université de METZ
J.L. MIELOSZYNSKI	Maître de Conférences à l'Université de METZ

A Michel

A ma famille

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de METZ sous la direction de Monsieur le Professeur D. PAQUER et de Monsieur J.L. MIELOSZYNSKI, Maître de Conférences. Je leur exprime mes plus vifs remerciements pour l'appui et les conseils qu'ils m'ont toujours prodigués.

Ce travail a été réalisé grâce à l'apport financier de la société ATOCHEM et du Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.) dans le cadre du G.R.A.L..

Je prie Monsieur P. CAUBERE, Professeur à l'université de NANCY I et Monsieur J.P. MORIZUR, Directeur des Recherches au C.N.R.S., de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

J'exprime mes remerciements à Monsieur S. DELAVARENNE, Directeur des Recherches à ATOCHEM, qui m'a fait l'honneur d'accepter de participer au jury de ma thèse et d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur P. GROSJUS, Responsable du Groupe Organique au Centre de Recherches à Marienau (ATOACHEM), et son équipe qui ont assuré les échanges ATOACHEM-L.C.O., en particulier Monsieur A. RIONDEL, ingénieur, qui a parrainé ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur Y. SAMUEL, Directeur du Centre de Recherches de Lorraine-ATOACHEM, pour sa confiance et ses encouragements, ainsi que tous les membres d'ATOACHEM pour leurs remarques pertinentes lors des réunions G.R.A.L..

A mes remerciements j'associe tous mes collègues du L.C.O., chercheurs, personnels techniques et administratifs, pour leur collaboration et leur amitié.

ABREVIATIONS

p	: Rendement
AA	: Acide acrylique
ACLE	: Acrylate de chloro-2 éthyle
ADTPA	: Acide dithiophosphorique acrylé
AE	: Acrylate d'éthyle
AGLY	: Acrylate de glycidyle
AIBN	: Azobisisobutyronitrile
AK	: Acrylate de potassium
AM	: Acrylate de méthyle
AMA	: Acide méthacrylique
ANa	: Acrylate de sodium
APTS	: Acide paratoluène sulfonique
A.T.	: Agent de transfert de phase
ATGLY	: Acrylate de thioglycidyle
BHT	: Di-tert.butyl-3,5 hydroxy-4 toluène
α -BMAE	: α -Bromométhyl acrylate d' éthyle
Bn	: Benzyle
BzTz	: Benzothiazolyle
C.A.	: Chemical Abstract
CAO	: Chlorure d'acryloyle
CMAO	: Chlorure de méthacryloyle
C.P.V.	: Chromatographie phase vapeur
C.T.P.	: Catalyse par transfert de phase
cyclo(6)	: Cyclohexyle
D.A.S.	: Dérivés Acryliques Spéciaux
DOC	: Dicyclohexylcarbodiimine
DCPD	: Dicyclopentadiène
DMAP	: Diméthylamino-4 pyridine
DMF	: Diméthyl formamide
DMSO	: Diméthyl sulfoxyde
EMHQ	: Ether monométhylique de l'hydroquinone
G.R.A.L.	: Groupe de Recherches Acrylique Lorrain
HEA	: Hydroxy-2 éthyl acrylate
HEMA	: Hydroxy-2 éthyl méthacrylate
α -HMAE	: α -Hydroxyméthyl acrylate d'éthyle
HPA	: Hydroxy-2 propyl acrylate
HPMA (I)	: Hydroxy-3 propyl méthacrylate
HPMA (II)	: Hydroxy-2 propyl méthacrylate
HQ	: Hydroquinone
L.C.O.	: Laboratoire de Chimie Organique (de Metz)
L.L.	: Liquide/liquide
MACLE	: Méthacrylate de chloro-2 éthyle
MAGLY	: Méthacrylate de glycidyle
MAK	: Méthacrylate de potassium
MANa	: Méthacrylate de sodium
MATGLY	: Méthacrylate de thioglycidyle
MFA	: "Multifunctionnal acrylic"
PTZ	: Phénothiazine

Py	: pyridine
Rdt	: Rendement
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
S.L	: Solide/liquide
solv.	: Solvant
TBAB	: Bromure de tétrabutyl ammonium
t.Bu	: Tertiobutyle
Th	: Thiényle
THF	: Tétrahydrofurane
t.r.	: Temps de réaction
UV	: Ultra-violet

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1

PARTIE A : PRESENTATION

3

I BIBLIOGRAPHIE

3

I - 1 LES ACRYLATES ET LEURS APPLICATIONS

3

I - 2 LES ACRYLATES FONCTIONNALISES PAR S ET P

6

I-2-1 Les acrylates soufrés

6

I-2-2 Les thioesters acryliques

10

I-2-3 Les acrylates phosphorés

11

II STRATEGIE DE SYNTHESE

16

**PARTIE B : SYNTHESE DE MONOMERES ACRYLIQUES
SOUFRES ET PHOSPHORES****I SYNTHESE D'ACRYLATES SOUFRES**

25

I - 1 SYNTHESE D'ALCOOLS ET DE CHLORURES SULFURES

I-1-1 Synthèse d'alcools mono sulfurés

26

I-1-1-1 Réaction entre des mercaptates alcalins et des
alcools chlorés

27

I-1-1-2 Réaction entre l'hydroxyéthyl mercaptate de
sodium et des halogénures

27

I-1-1-3 Réaction entre des mercaptans et des alcènes

28

I-1-2 Synthèse d'alcools disulfurés

29

I-1-2-1 Synthèse d'alcools disulfurés symétriques

29

	pages
1-1-2-2 Synthèse d'alcools disulfurés disymétriques	29
a) Synthèse de t.BuS ₂ (CH ₂) ₂ OH	30
b) Synthèse de t.BuS ₂ (CH ₂) _n OH, n≥2	31
1-1-3 Synthèse de chlorures sulfurés	31
1-1-3-1 Réaction de chloration d'alcools sulfurés	32
1-1-3-2 Réaction de thiochlorométhylation	32
1-1-4 Synthèse de chloro et hydroxy-sulfones	33
1-1-5 Conclusion	34
I - 2 SYNTHÈSE D'ACRYLATES SOUFRES	35
1-2-1 Synthèse d'acrylates mono-sulfurés et di-sulfurés	35
1-2-1-1 Synthèse d'acrylates (di)sulfurés par réaction d'estérification	35
1-2-1-2 Synthèse d'acrylates sulfurés par C.T.P.	37
1-2-1-3 Réaction entre le MACLE et des mercaptates alcalins	43
1-2-2 Synthèse de sulfoxydes et de sulfones acrylés	45
1-2-2-1 Synthèse de sulfoxydes acrylés	45
1-2-2-2 Synthèse de sulfones acrylés	46
1-2-3 Synthèse de l'ATGLY et du MATGLY	48
1-2-4 Conclusions	49
 II SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLES	 52
II-1 SYNTHÈSE DE MERCAPTANS	53
II-2 SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES A PARTIR DE MERCAPTANS OU DE MERCAPTATES	55
II-2-1 Réaction entre l'acide méthacrylique et des mercaptans	55
II-2-2 Réaction entre le chlorure de (méth)acryloyle et des mercaptans ou des mercaptates	57
II-2-2-1 Réaction par C.T.P.	58
II-2-2-2 Réaction en présence d'un acide de lewis	61

II-2-2-3 Réaction en présence d'une base alcaline ou tertiaire	62
II-2-2-4 Réaction avec un mercaptate alcalin	63

II - 3 SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES PAR REACTION ENTRE DES HALOGENURES ET LE CHLORURE DE THIOETHANIMINIUM (METH)ACRYLE

	68
II-3-1 Résultats et discussions	68
II-3-2 Modifications des conditions opératoires proposées par T. TAKIDO <i>et al.</i>	69
a) Réaction entre le chlorure de (méth)acryloyle et un halogénure d'alkylthioéthaniminium	69
b) Formation d'un sel de thioéthaniminium alcalin condensable sur les chlorures d'acides acryliques	70
II-3-3 Conclusion	71

II - 4 REACTION ENTRE LE CHLORURE DE (METH)ACRYLOYLE ET UN THIIRANNE

II - 5 SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES SULFOXYDES

II - 6 CONCLUSIONS

III SYNTHÈSE D'ACRYLATES PHOSPHORES ET PHOSPHOSOUFRES

III - 1 SYNTHÈSE DE REACTIFS ACRYLES ET PHOSPHORES

	79
III-1-1 Synthèse d'acrylates hydroxylés	79
III-1-2 Synthèse de dérivés phosphosoufrés non acrylés	80
III-1-2-1 Synthèse de chlorures de phosphoryles et thiophosphoryles	8
III-1-2-2 Synthèse d'acides dithiophosphoriques non acrylés	82
III-1-2-3 Synthèse de dérivés dithiophosphorés fonctionnalisés (alcools, thiols)	83

a) Réaction entre un acide dithiophosphorique et l'oxyde ou le sulfure d'éthylène	83
b) Réaction entre un acide dithiophosphorique et des chloro-alcools	84

III-2 SYNTHÈSE D'ACRYLATES PHOSPHORES ET (THIO)PHOSPHORES

III-2-1 Réaction entre POCl_3 ou PSCl_3 et des acrylates hydroxylés	85
III-2-2 Réaction entre des chlorures de (thio)phosphoryles et des acrylates hydroxylés	86
III-2-3 Réaction entre des chlorures de phosphoryles et le (M)AGLY	86
III-2-4 Réaction entre des chlorures de phosphoryles et l'AMA ou le MAK	87

III-3 SYNTHÈSE D'ACRYLATES DITHIOPHOSPHORES 89

III-3-1 Réaction à partir de dérivés dithiophosphorés non acrylés	89
III-3-1-1 Réaction entre des acides dithiophosphoriques et des oxirannes ou thiirannes acrylés	90
III-3-1-2 Réaction entre des acides dithiophosphoriques et les chlorures d'acides acryliques	92
III-3-1-3 Réaction entre des dithiophosphates hydroxylés et des acides acryliques	92
III-3-1-4 Réaction entre des mercaptates dithiophosphorés et le CMAO	93
III-3-2 Réaction à partir de dérivés dithiophosphorés acrylés	95
III-3-2-1 Synthèse d'acides dithiophosphoriques acrylés (ADTPA)	95
III-3-2-2 Réaction entre les ADTPA et des oxirannes ou des thiirannes	96
III-3-2-3 Réaction entre les ADTPA et des chloroalcools	97
III-3-2-4 Réaction entre les ADTPA et l'AA ou l'AM	98
III-3-2-5 Réaction entre les ADTPA et un sel de zinc	98

III-4 CONCLUSIONS 99

IV INTRODUCTION DE SOUFRE ET DE PHOSPHORE DANS LA PARTIE α DU SYSTEME ACRYLIQUE

	101
IV - 1 SYNTHÈSE D' α-THIOMETHYL ACRYLATE D'ETHYLE	102
IV - 2 SYNTHÈSE D' ESTERS α-PHOSPHOROMETHYL ACRYLIQUES	103
IV-2-1 Réaction entre des chlorures de phosphoryles et l' α -HMAE	103
IV-2-2 Réaction entre le POCl ₃ et l' α -HMAE	104
IV-2-3 Réaction entre des acides dithiophosphoriques et l' α -BMAE	106
IV - 3 CONCLUSIONS	106

PARTIE C : PARTIE EXPERIMENTALE

I SYNTHÈSE D'ALCOOLS ET DE CHLORURES SOUFRES	109
I - 1 Préparation des alcools monosulfurés	109
I - 2 Préparation d'alcools disulfurés	111
I - 3 Préparation de chlorures sulfurés	113
I - 4 Synthèse d'hydroxy-sulfones et de chloro-sulfones	114
II SYNTHÈSE DE MONOMERES ACRYLIQUES SOUFRES	115
II - 1 Préparation d'acrylates sulfurés par estérification	115
II - 2 Préparation d'acrylates sulfurés par C.T.P.	116
II - 3 Réaction entre le MACLE et des mercaptates alcalins	118
II - 4 Réaction entre une β -chloroéthyl sulfone et le MAK par C.T.P.	120
II - 5 Préparation de sulfoxydes et de sulfones acryliques	120
II - 6 Synthèse de l'ATGLY et du MATGLY	122
III SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES	123
III - 1 Préparation de mercaptans	123
III - 2 Réaction entre l'AMA et des mercaptans	123

III-3	Réaction entre le C(M)AO et des mercaptans ou des mercaptates	124
III-4	Réaction faisant intervenir le thioacétamide	130
III-5	Réaction entre le C(M)AO et un thiirane	132
III-6	Synthèse de thioesters acryliques sulfoxydés	133

IV SYNTHÈSE D'ACRYLATES PHOSPHORES ET PHOSPHO-SOUFRES

134

IV-1	Préparation de dérivés phosphorés et phospho-soufrés non acrylés	134
IV-2	Préparation d'acrylates hydroxylés	137
IV-3	Préparation de (thio)phosphates acrylés	138
IV-4	Préparation de dérivés acryliques dithiophosphorés	143
IV-4-1	Réaction à partir de dérivés dithiophosphorés non acrylés	143
IV-4-2	Réaction à partir de dérivés dithiophosphorés acrylés	146

V PRÉPARATION D'ACRYLATES SOUFRES ET PHOSPHO-SOUFRES EN α

150

V-1	Préparation d' α -thiométhyl acrylates d'éthyle	150
V-2	Préparation d'acrylates phospho-soufrés en α du système acrylique	151

CONCLUSION

153

ANNEXES

Annexe 1	Synthèse d'acrylates soufrés par transestérification	155
Annexe 2	Résultats des premiers tests de polymérisation	156
Annexe 3	Etudes Spectroscopiques	158
Annexe 4	RMN ^{31}P, δ caractéristiques des principales fonctions étudiées	166

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

168

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les monomères acryliques sont des molécules relativement récentes qui ont connu un essor considérable ; l'utilisation des polymères correspondants dans divers domaines de notre vie courante en témoigne.

Depuis ces vingt dernières années, s'est développée toute une série de Dérivés Acryliques Spéciaux (D.A.S.), qui sont des monomères dérivant pour la plupart des acides acrylique et méthacrylique. Ces monomères acryliques sont en évolution permanente aussi bien dans les secteurs traditionnels (textiles, peintures, adhésifs...) que dans des secteurs plus nouveaux de haute technologie (résine pour l'électronique, fibres optiques, hygiène, matériaux composites...)

Cependant, dans l'état actuel des connaissances, il est très difficile de relier directement l'amélioration de ces propriétés à la structure des produits. Pour réaliser ceci, il faut mener des études à caractère fondamental et voir l'influence de divers groupements fonctionnels (ou substituants) sur les propriétés des polymères ou des copolymères obtenus.

De façon à pouvoir développer cette stratégie, le Groupe de Recherches Acrylique Lorrain (G.R.A.L.), dans lequel nous intervenons, a été mis en place. Ainsi dans le cadre de cette collaboration avec ATOCHEM, nous avons entrepris de fonctionnaliser des monomères acryliques par des groupements contenant du soufre et du phosphore.

Cette fonctionnalisation peut être réalisée dans la chaîne estérifiante ou en α du système acrylique. Elle devrait conduire à des structures polymériques plus souples (S, P) et dans le cas particulier du phosphore, à une amélioration des propriétés ignifugeantes.

Nous avons réalisé en conséquence une étude bibliographique sur les acrylates soufrés et phosphorés puis sur les thioesters acryliques. Cette recherche bibliographique nous a permis de découvrir les différents types de monomères acryliques soufrés et phosphorés synthétisés à ce jour, leurs voies

d'accès et certaines de leurs propriétés et applications.

Suite à cette étude, nous avons introduit :

- du soufre et du phosphore sous différentes formes (exemples : mono soufre, disulfure, sulfoxyde, sulfone)
- des chaînes alkylènes, entre les fonctions présentes, plus ou moins longues,
- divers radicaux et fonctions supplémentaires.

Les méthodes de synthèse que nous avons mis en œuvre sont généralement connues (estérification, C.T.P....) et transposables au niveau industriel.

Dans tous les cas, les monomères acryliques synthétisés le sont à partir de monomères acryliques de base (AA, AMA, CAO, HEA, MAGLY...). Ceci nous a conduit à préparer des réactifs fonctionnalisés (alcools soufrés, mercaptans, dérivés phosphorés...) condensables sur ces derniers.

Dans ce mémoire, nous présentons nos travaux de la manière suivante :

- étude bibliographique et stratégie de synthèse,
- étude de monomères acryliques soufrés,
- étude de monomères thioacryliques
- étude de monomères acryliques phosphorés,
- introduction de soufre et de phosphore dans la partie α du système acrylique.

PARTIE A

PRESENTATION

I BIBLIOGRAPHIE

I-1 LES ACRYLATES ET LEURS APPLICATIONS

Historiquement, l'acide acrylique a été synthétisé pour la première fois en 1843 par J. REDTENBACHER¹ par oxydation de l'acroléine. Quelques années plus tard, en 1865, E. FRANKLAND a obtenu le méthacrylate d'éthyle par déshydratation de l' α -hydroxyisobutyrate d'éthyle puis à partir de celui-là l'acide méthacrylique. Vers 1873, les premières polymérisations de dérivés acryliques ont été réalisées², mais ce n'est que dans les années 1930, que l'on a commencé à s'intéresser à la production industrielle d'esters et à leurs polymères³.

Depuis, les dérivés acryliques ont connu un **essor considérable**. Les raisons principales de ce développement sont les suivantes³ :

- Les monomères sont très réactifs et se prêtent aisément à la polymérisation utilisant diverses techniques (en masse, en émulsion, en solution, par UV...). De plus, ces composés peuvent être "copolymérisés", ce qui permet d'obtenir toute une gamme de produits dont les propriétés sont variables. On dénombre environ une vingtaine de "monomères de base".
- La bonne tenue au vieillissement des polymères correspondants permet la formulation de produits "**haut de gamme**".
- La compatibilité de certains polymères acryliques avec les systèmes aqueux, leur permet de se substituer progressivement aux produits à base de solvants tels que les encres, vernis, peintures... De même, une aptitude au gonflement, autorise leur emploi en tant que floculant ou très utilement comme absorbant dans les couches culottes.

Ces différentes propriétés expliquent l'utilisation des produits acryliques aussi bien dans les **secteurs traditionnels** (textiles, papiers, peintures, adhésifs, détergents...) que dans les **domaines plus récents de haute technologie** (résines pour l'électronique, fibres optiques et optoélectroniques, biomatériaux et hygiène, matériaux composites et alliages

de polymères...).

Constamment, des recherches sur les propriétés de nouveaux polymères sont entreprises. Elles font entre autres l'objet de ce mémoire. Toutefois certains débouchés sont d'ores et déjà bien établis :

♦ Ainsi, le **verre acrylique** (le polyméthacrylate de méthyle : PMMA)⁴, réputé pour ses qualités optiques et mécaniques, en même temps que pour son excellente tenue au vieillissement, connaît de nombreuses applications : du hublot d'avion au mobilier "design" en passant par l'automobile, ce polymère s'est totalement intégré à notre vie quotidienne. A titre d'exemple, l'Altuglas produit par une filiale d'Atochem est utilisé dans l'industrie automobile ; il est le concurrent direct du Plexiglas commercialisé par Röhm et Röhm & Haas.

D'une manière générale, les résines et les polymères à base d'acrylique intervenant dans la formulation de matières plastiques à haute performance peuvent être classés en trois catégories, en fonction de leur mode de mise en oeuvre et de leurs propriétés finales :

- les thermoplastiques acryliques : ils comprennent essentiellement les ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène), les SAN (Styrène-Acrylonitrile), les ASA (Acrylonitrile-Styrène-Acrylique) et les PMMA (Polyméthacrylates de méthyle). On peut citer comme exemples d'application les écrans de télévision (PMMA) et les téléphones (ABS).
- les thermodurcissables acryliques : ce sont principalement les résines polyuréthanes-acryliques et les résines polyesters-acryliques, par exemple : les ciments dentaires.
- les élastomères acryliques : ce sont surtout les caoutchoucs acryliques. On les rencontre dans les secteurs de l'automobile et de l'aviation (joints, tuyauterie...).

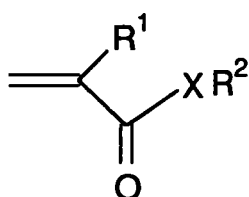
♦ Depuis longtemps, la **fibre textile acrylique** est connue. Grâce à ses qualités propres, elle rivalise avec la laine dans de nombreuses applications. Ces fibres sont généralement obtenues par copolymérisation entre l'acrylonitrile et un monomère acrylique tels que l'acrylate de méthyle et le méthacrylate de méthyle.

♦ Plus récemment, les **peintures "acryliques"** ont été développées. Elles présentent les particularités d'être résistantes, solubles dans l'eau et relativement bien tolérées sur le plan écologique. Sans solvant, elles connaissent un succès croissant, tant dans les usages industriels qu'auprès du grand public. La peinture acrylique a même acquis ses lettres de noblesse en

devenant une discipline artistique au côté de la peinture à l'huile³. Ces peintures, comme les **verniss** et les **encres**, sont formulées à base de liants de copolymères acryliques purs.

♦ Enfin, d'autres applications des dérivés acryliques moins connues se développent rapidement : **adhésifs à hautes performances, encres à l'eau, produits pour le traitement de l'eau, lubrifiants, détergents...** En général, il s'agit de produits dont les perspectives de développement sont importantes.

Les monomères utilisés pour de telles applications sont des esters dont la structure générale est la suivante :



X = hétéroatome

R¹ = H, Me

R² = alkyle, alkylène fonctionnalisé
(acide, alcool, amine...)

Les combinaisons de R¹ et R² permettent de faire varier les performances des polymères obtenus (dureté, souplesse, adhésion...) en fonction des cahiers des charges.

La chimie des acryliques est donc à l'origine de nombreuses innovations dans tous les secteurs traditionnels de l'industrie, et elle n'a pas pour autant fini sa trajectoire. En effet, les domaines les plus récents ne lui échappent pas. Citons à titre d'exemple :

- les applications dans le **domaine de l'optique** avec les fibres optiques acryliques, les scintillateurs,
- les applications **en électronique** avec les photopolymères pour circuits imprimés et les condensateurs multicouches,
- les applications **biomédicales** avec les matériaux pour l'art dentaire, les verres de contact, les prothèses et appareils orthopédiques.

I-2 LES ACRYLATES FONCTIONNALISES PAR S ET/OU P

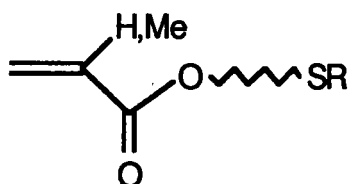
Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de nos recherches bibliographiques sur les composés acryliques soufrés ou phosphorés et phosphosoufrés. Cette bibliographie décrit tous les composés synthétisés ou étudiés, ainsi que certaines de leurs applications de 1957 à nos jours. Elle a fait l'objet de trois rapports^{5,6,7} en diffusion restreinte dans la société Atochem.

II-2-1 Acrylates soufrés :

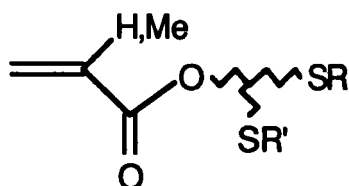
Les monomères acryliques soufrés synthétisés à ce jour [215 références de Chemical Abstract (C.A.) depuis 1957] font l'objet d'un regain d'activité depuis ces cinq dernières années. Nous notons en effet une centaine de références en deux ans.

- Sulfures :

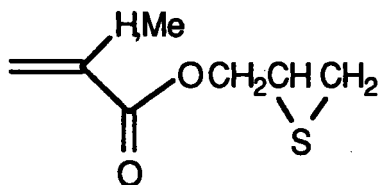
Ces monomères, parmi les plus développés, ont fait l'objet de nombreux travaux russes (brevets et publications)⁸⁻¹³. Ils sont décrits par les molécules suivantes :



R = alkyle, aryle
alkylthioalkyle



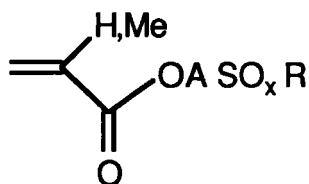
R,R' = alkyles



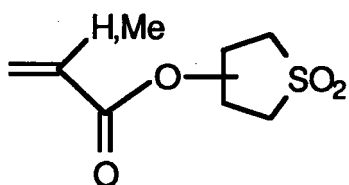
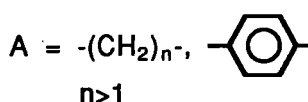
Les polymères de ces composés sont utilisés comme flocculant¹⁴, matériau de moulage¹⁵⁻¹⁷, additif de viscosité¹⁸ ou encore comme peptisant¹⁶. En fait, nous ne notons aucune application vraiment spécifique pour ce type de produits.

- **Sulfoxydes et sulfones :**

Ils sont linéaires ou cycliques :



$$x = 1, 2$$



Parmi les applications, nous notons essentiellement les dispersants et additifs de viscosité¹⁸, l'utilisation en impression^{19,20} et en médecine pour faciliter la pénétration cutanée de médicaments²¹.

- **Sulfonates, sulfates et sels de sulfonium :**

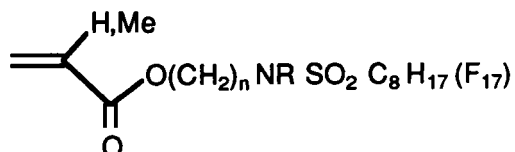
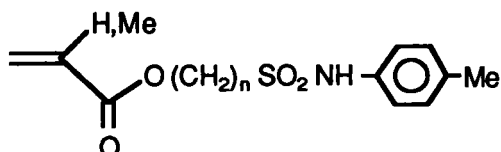
Ces dérivés, décrits dans de nombreux travaux, connaissent des applications relativement diversifiées du fait, entre autres, de leur hydrosolubilité.

Ils interviennent dans les domaines suivants :

- en pétrochimie²², en photographie (stabilisation d'émulsion)²³⁻²⁹,
- dans le textile (coloration des fibres acryliques)³⁰⁻³²,
- les traitements antistatiques^{31,33,34},
- la détergence, les échangeurs d'ions³⁵,
- les coagulants³¹, flocculants¹⁴, stabilisants de caoutchouc³⁶.

- Sulfures fonctionnalisés :

Certains dérivés acryliques soufrés contiennent d'autres hétéroatomes dans la chaîne estérifiante tels que l'azote³⁷⁻⁴⁵, l'oxygène⁴⁶⁻⁵⁰ parfois en présence de fluor^{40-44,51}. Nous notons en particulier les sulfonamides aromatiques⁵²⁻⁵⁵ contenant un radical alkylé⁵⁶ ou perfluoré⁵⁷⁻⁶⁸ :



Ces monomères sont employés par exemple dans les circuits imprimés ou les revêtements ^{37,39,41,43,44}. Ils apportent les propriétés suivantes :

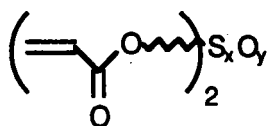
- l'adhérence^{38,41,45,69},
- la résistance à l'eau, à l'huile...^{37,40,42,51}.

Nous pouvons citer également le cas d'acrylsulfanilamides⁷⁰ qui conservent les mêmes propriétés que leurs homologues non acrylés, c'est-à-dire des potentialités antibactériennes.

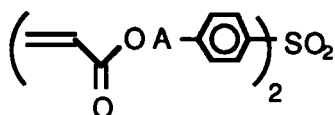
Récemment, l'introduction de motifs thiophéniques dans les monomères acryliques s'est développée⁷¹⁻⁷⁸, ce qui confère aux polymères correspondants des indices de réfraction élevés (transparence), d'où leur utilisation en optique.

- Les MFA (MultiFonctionnal Acrylics) :

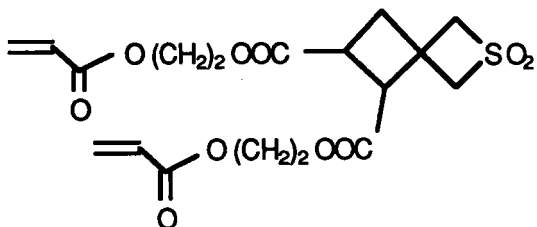
Les différents MFA relevés dans la littérature sont linéaires, cycliques ou aromatiques et font intervenir des mono ou disulfures et des sulfones :



$$\begin{aligned} x &= 1,2 \\ y &= 0,2 \end{aligned}$$



A = chaîne alkylée ou fonctionnalisée



Ces dérivés entrent dans de nombreuses formulations. Ils sont utilisés comme réticulant⁷⁹⁻⁸², en optique⁸³⁻⁸⁵, dans les lentilles. Ils apportent une bonne adhésion, une bonne résistance à la chaleur et une Tg (température de transition vitreuse)³ assez basse. On notera le cas particulier de composés qui interviennent dans la fabrication de résines échangeuses d'ions⁸⁶.

- *Fonctions complexes* :

Ces dérivés sont constitués essentiellement de cycles aromatiques et d'hétérocycles possédant en outre diverses fonctions. Certains de ces monomères acryliques complexes dérivent de molécules à caractère pharmaceutique. Ils sont la plupart du temps utilisés sous forme de monomère et trouvent beaucoup d'applications en médecine :

- traitement de la tension oculaire⁸⁷,
- bronchodilatateurs⁸⁸,
- antidépresseurs⁸⁸,
- antibactériens⁷⁰,

ou en agronomie en tant qu'herbicides⁸⁹.

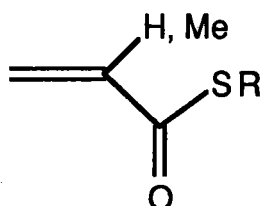
Il est évident que le soufre présent dans ces molécules, n'est pas le seul responsable des diverses applications et qu'il faut tenir compte d'autres facteurs. De plus, ces produits sont décrits dans des brevets dans lesquels l'invention est souvent étendue à plusieurs fonctions organiques.

De cette première approche des monomères acryliques soufrés, nous pouvons en déduire qu'ils concernent un **domaine relativement peu développé**. En effet, s'il existe un certain nombre de molécules, celles-ci sont assez peu variées, à l'exception des "fonctions complexes". De plus, les domaines d'applications sont assez mal définis (nombreuses publications russes sans données).

Si certaines fonctions ne font aucun doute quant à leur application (sulfonates, sulfonamides, et les dérivés thiophéniques), dans la majorité des cas, nous ne pouvons faire aucune corrélation entre le "type de fonctions" et les applications potentielles.

I-2-2 Les thioesters acryliques

Les thioesters acryliques correspondent à un type de monomères spécial, puisque la fonction acrylique elle-même est modifiée, un atome de soufre remplaçant un des atomes d'oxygène dans la fonction ester :

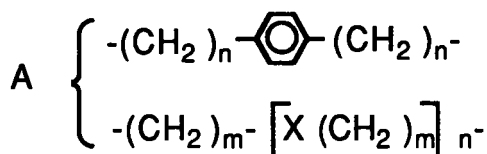
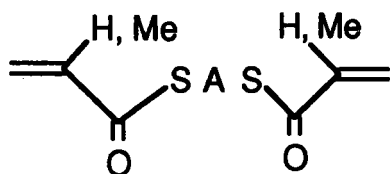


Les applications et propriétés physiques de ces monomères dépendent des radicaux R liés à l'atome de soufre du thioester.

Parmi les 92 références que nous avons recensées⁷ depuis 1957, nous trouvons les différents radicaux suivants :

♦ les alkyles, halogénoalkyles, perfluoroalkyles : ces monomères ont fait l'objet d'une étude comparative avec leurs homologues acrylés (pourcentage de copolymérisation avec le styrène plus élevé qu'avec les acrylates, énergies d'activation plus grandes que pour les esters correspondants)^{90,91}. Ils sont utilisés en polarographie^{92,93}, dans le traitement des textiles⁹⁴ ou comme anti-inflammatoires (R=Et)⁹⁵.

♦ les groupements A du type suivant qui conduisent à des bis-thioesters :



X = O, S ; m = 1, 2 ; n = 0, 1, 2

Ces bis-thioesters, obtenus à partir de dimercaptans contenant ces radicaux, conduisent à des indices de réfraction assez élevés, ce qui permet leur emploi pour la fabrication de polymères transparents⁹⁶⁻¹⁰⁰.

♦ les aromatiques et dérivés : ces monomères conduisent à des polymères plus souples, ou plus flexibles que leurs homologues acrylés. Ils sont utilisés en optique¹⁰¹⁻¹⁰⁵, dans les matériaux non combustibles¹⁰⁶, comme antioxydant¹⁰⁷, comme stabilisant de polymères¹⁰⁸⁻¹¹², ou encore dans les herbicides¹¹³⁻¹¹⁴ et fongicides¹¹⁵.

♦ les radicaux fonctionnalisés : parmi ceux-ci, les dérivés soufrés^{116,117} et siliés¹¹⁸⁻¹²⁰ sont utilisés en optique et dans les revêtements, les amides perfluorés^{121,122} dans le traitement des textiles, une amine carboxylée comme cicatrisant,¹²³ et enfin des sels d'ammonium^{124,125} conduisent à des polymères solubles dans l'eau.

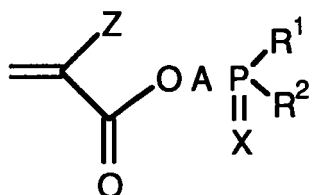
Nous pouvons donc dire que certaines études comparatives ont été entreprises avec les dérivés acryliques correspondants et que certaines propriétés physiques sont révélées. Cependant, comme dans le cas des acrylates soufrés, trop peu d'éléments sont fournis pour avoir une idée précise des différentes applications possibles de ces types de monomères.

II-2-3 Les acrylates phosphorés

Parmi les 158 références que nous avons relevées⁶, nous constatons que les types de monomères et leurs applications dépendent essentiellement de la valence de l'atome de phosphore. Nous présentons ci-dessous ces dérivés phosphorés ou thiophosphorés selon les liaisons impliquées avec l'atome de phosphore.

A- Atome de phosphore pentavalent :

A-a) Les oxy et thio phosphines acryliques



A = alkylène, arylène

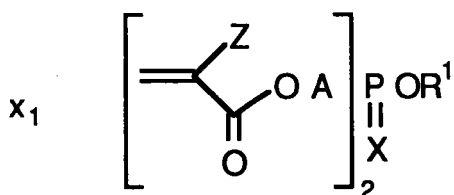
R¹, R² = aryles, alkyles
halogénoalkyles

X = O, S

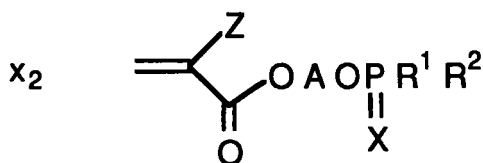
Elles sont utilisées pour leur propriété ignifugeante¹²⁶⁻¹²⁹, leur activité fongicide¹³⁰ et plus récemment dans la photographie^{131,132}.

A-b) Les dérivés oxy et thio phosphiniques :

Ils se présentent sous trois formes (x₁, x₂, x₃) selon la position et le nombre de motifs acryliques :

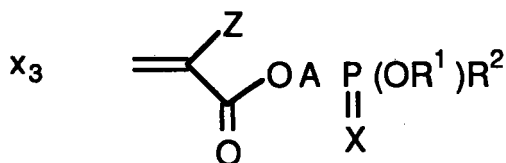


X = O, S Z = H, Me



A = -(CH₂)_n-, -CH₂CH(CH₂Cl)-
n > 0

R¹, R² = aryles, alkyles, cycles
halogénoalkyles

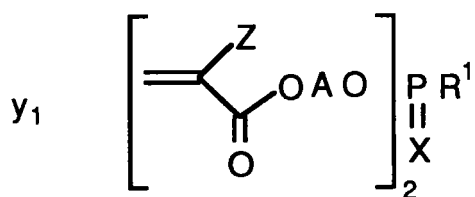


Les polymères correspondants, à l'aspect caoutchouteux, possèdent des propriétés ignifugeantes¹³³⁻¹³⁶ et certains sont utilisés comme retardateur de

flamme¹³⁷⁻¹³⁸. En outre, ils présentent également une forte adhérence sur le verre^{133,136}.

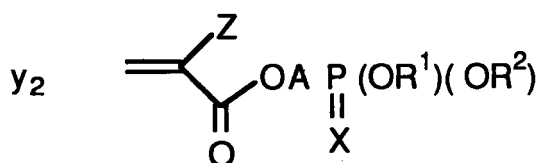
A-c) Les dérivés oxy et thio phosphoniques :

Ils se présentent également sous trois formes (y1, y2, y3) avec les mêmes remarques précédentes :



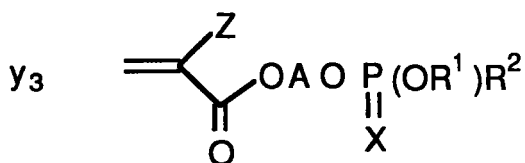
Z = H, Me

X = O, S



A = alkylène, alkylène ramifié

R¹, R² = alkyles, phényles
halogénoalkyles



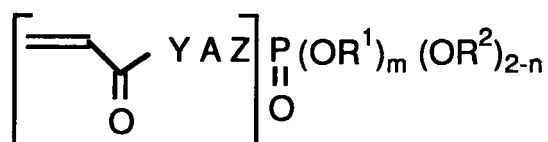
Généralement la chaîne A est courte (1, 2 ou 3 groupements méthylènes) et les groupements R¹ et R² sont le plus souvent des radicaux hydrocarbonés légers tels que l'éthyle, des halogénoalkyles, des aryles et des alcényles chlorés.

Parmi les applications des polymères correspondants, nous relevons essentiellement :

- l'ignifugation (revêtement)¹³⁹⁻¹⁵³,
- les additifs pour lubrifiants^{141,154},
- les fongicides^{130,155,156} et bactéricides¹⁵⁵,
- la solvatation et dissolution des sels de métaux lourds¹⁵⁷,
- le traitement de l'eau¹⁵⁸.

A-d) Les dérivés phosphoriques :

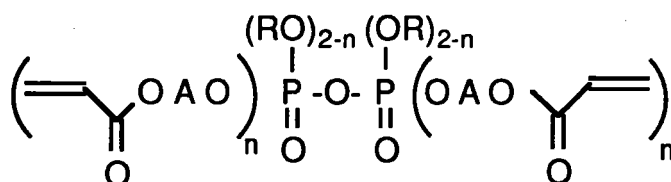
Ce sont les produits les plus développés parmi les monomères acryliques phosphorés. Ils existent sous la forme phosphate ou pyrophosphate :



$$m = 0, 1, 2$$

$$n = 1, 2$$

$$Y, Z = O, S, NR$$



A = alkylène, alkylène ramifié, polyéthoxy

R¹, R², R = H, alkyles, aryles, halogénoalkyles

Tous ces dérivés conduisent aux mêmes types de propriétés ou applications. Ils sont utilisés dans les textiles (ignifugation)¹⁵⁹⁻¹⁶⁴, dans les revêtements (protection, étanchéité, anticorrosion)¹⁶⁵⁻¹⁸⁴ et dans les additifs (lubrifiants, ciments pour dents et os)¹⁸⁵⁻¹⁸⁹. Enfin, certaines applications sont plus ciblées : les fibres optiques¹⁹⁰, les circuits imprimés¹⁹¹⁻¹⁹⁴, ou l'extraction de métaux¹⁹⁵.

B- Atome de phosphore trivalent :

Les monomères synthétisés sont des phosphites (avec ou sans chaîne alkylène entre le phosphore et le système acrylique)¹⁹⁶⁻¹⁹⁹, des phosphines²⁰⁰, des phosphonites^{154,200,201} (*Tableau ci-après*). Ils sont relativement peu nombreux par comparaison avec les dérivés phosphorés pentavalents. Cependant, ils trouvent des applications voisines de ces derniers, comme :

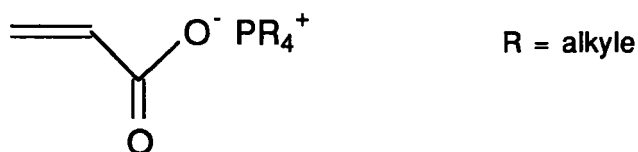
- retardateur de flamme¹⁵⁴,
- produits chimiques pour l'agriculture¹⁵⁴,
- additifs¹⁵⁴,
- plastifiants et revêtements^{154,200,201}.

Différents types de P (III) acryliques

Phophites	Phosphines	Phosphonites
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OP}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$ $\left[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OAOP} \right]_n (\text{OR}^1)(\text{OR}^2)_{2-n}$ $n = 1, 2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OAPR}^1\text{R}^2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OAP}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OAOP}(\text{OR}^1)\text{R}^2$
A = alkylène R^1, R^2 = alkyles, alkoxy, aryles, halogénoalkyles		

C- Cas particuliers des ions phosphonium^{202,203}

Les polymères correspondants aux monomères représentés ci-dessous sont utilisés dans les plastiques à des fins essentiellement ignifugeantes.

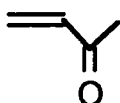


Il ressort de cette recherche que, malgré le nombre de références, les acrylates phosphorés représentent **un domaine peu développé** dans la chimie des acryliques, en particulier pour les composés phospho-soufrés. Les plus décrits sont principalement des dérivés pentavalents du phosphore.

A la différence des acrylates soufrés et des thioesters acryliques, les propriétés et applications de ces monomères s'orientent dans une même direction et concernent essentiellement l'ignifugation, les fongicides et bactéricides, les additifs pour lubrifiants en pétrochimie, et les ciments (os et dents) en chirurgie.

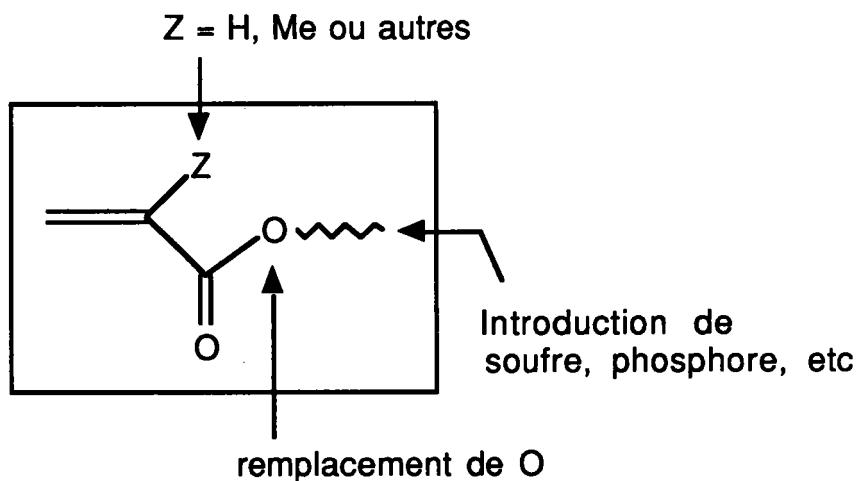
II STRATEGIE DE SYNTHÈSE

Nos travaux consistent à introduire du soufre ou du phosphore dans un système acrylique tout en conservant le motif responsable de la polymérisation à savoir :



L'introduction de l'hétéroatome P ou S peut se faire à trois niveaux :

- dans la chaîne,
- en position α ,
- par modification de la fonction COO.



Lors de nos synthèses, nous devons avoir à l'esprit deux objectifs essentiels :

- l'introduction de dérivés soufrés ou phosphorés à partir d'un acrylique de base (AA, AMA, (M)AGLY, HE(M)A...), d'où la nécessité d'effectuer des réactions de condensation,

- la synthèse de nouveaux monomères, ou la synthèse de monomères décrits grâce à de nouvelles voies d'accès.

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (§I-1), les propriétés physiques et applications de ces monomères sont peu étudiées ou peu décrites pour des raisons facilement compréhensibles de propriétés industrielles.

Nous avons donc synthétisé différentes familles de molécules et, à partir de celles-ci, nous en avons modifié les différents composants :

- longueur de la chaîne
- variation de radicaux, introduction de nouvelles fonctions (MFA).

A partir de ces monomères, nous pouvons espérer dans un avenir assez proche, réaliser un "screening" (comme cela est pratiqué en pharmacologie) de façon à établir des corrélations structures-propriétés. Afin de permettre ce projet, une cellule de polymérisation a été mise en place par ATOCHEM :

♦ Dans une première phase, son rôle consiste à étudier les propriétés physico-chimiques de base, en particulier la Tg.

♦ Dans une deuxième étape, après sélection, d'autres tests seront réalisés afin de déterminer d'éventuelles applications.

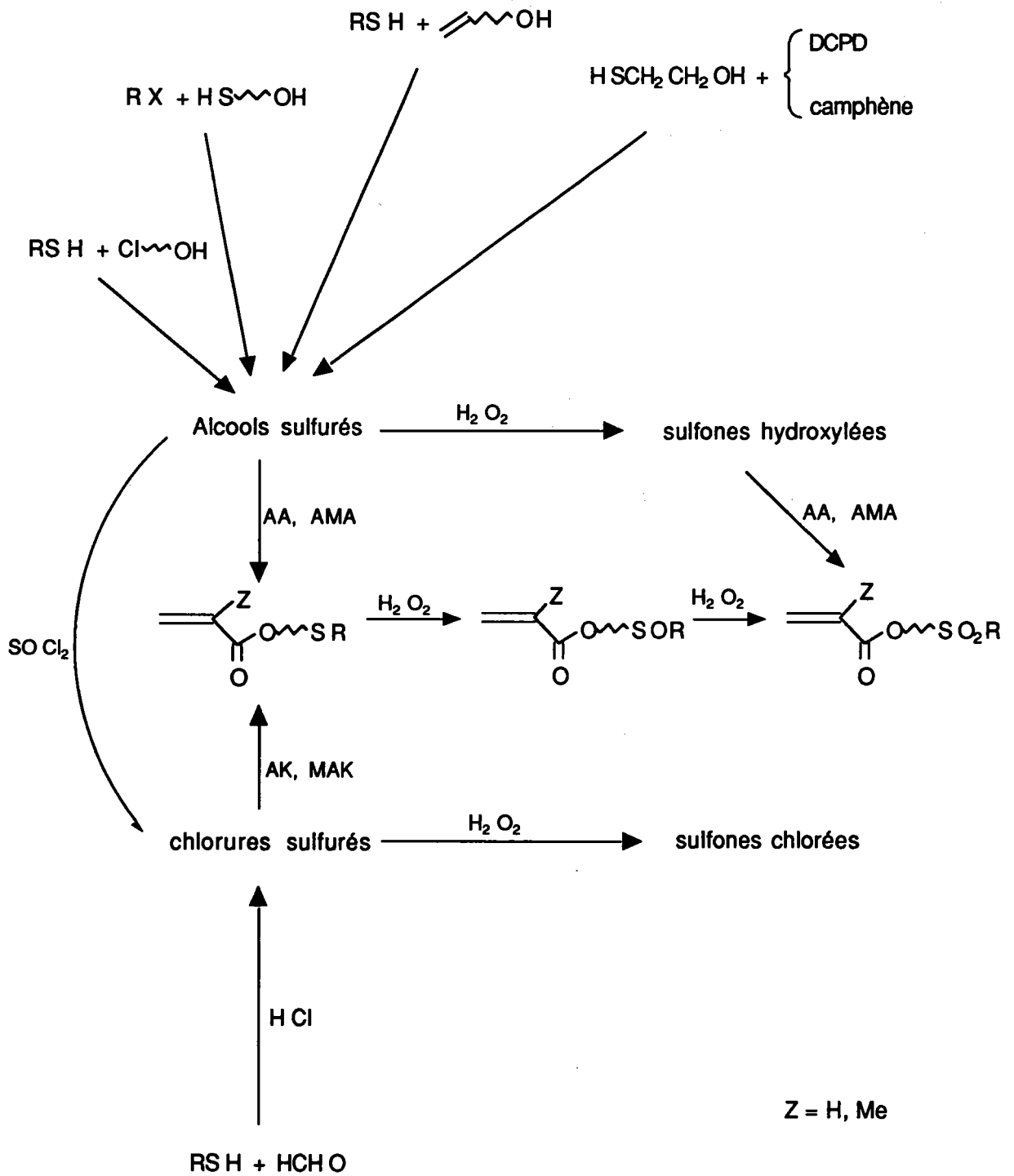
♦ Pour finir, lorsqu'une molécule sera bien définie, des essais "pilotes" seront réalisés ; mais ceci dépasse déjà largement le cadre de ce mémoire.

Nous présentons sur les schémas suivants, les différentes réactions expérimentées pour accéder aux monomères soufrés et phosphorés acrylés :

- Schéma 1-a, 1-b : Synthèse d'acrylates soufrés
- Schéma 2 : Synthèse de thioesters acrylés
- Schéma 3 a-c : Synthèse d'acrylates phosphorés
- Schéma 4 : Introduction de S et P en α du système acrylique.

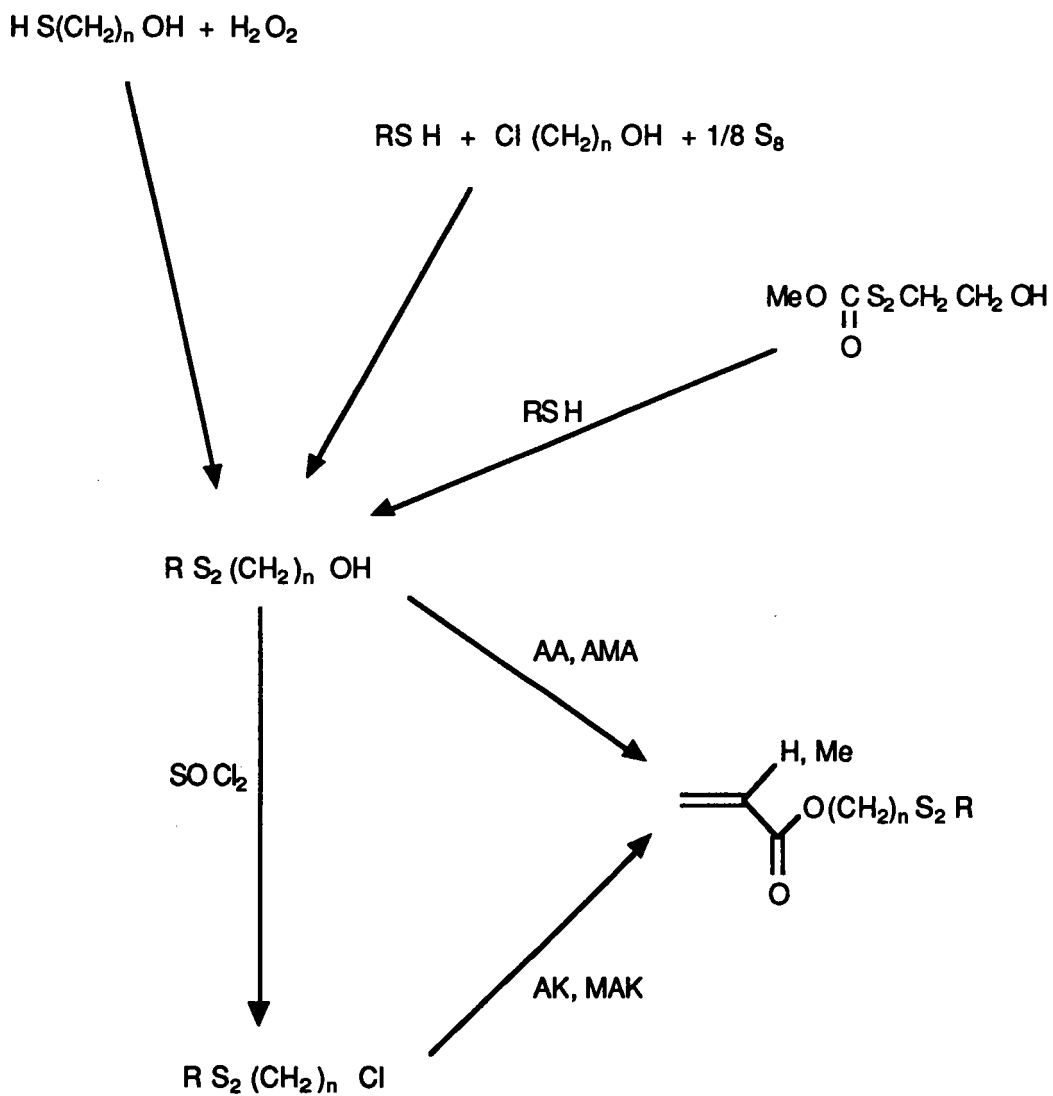
SCHEMA 1-a :

SYNTHESE D'ACRYLATES SOUFRES



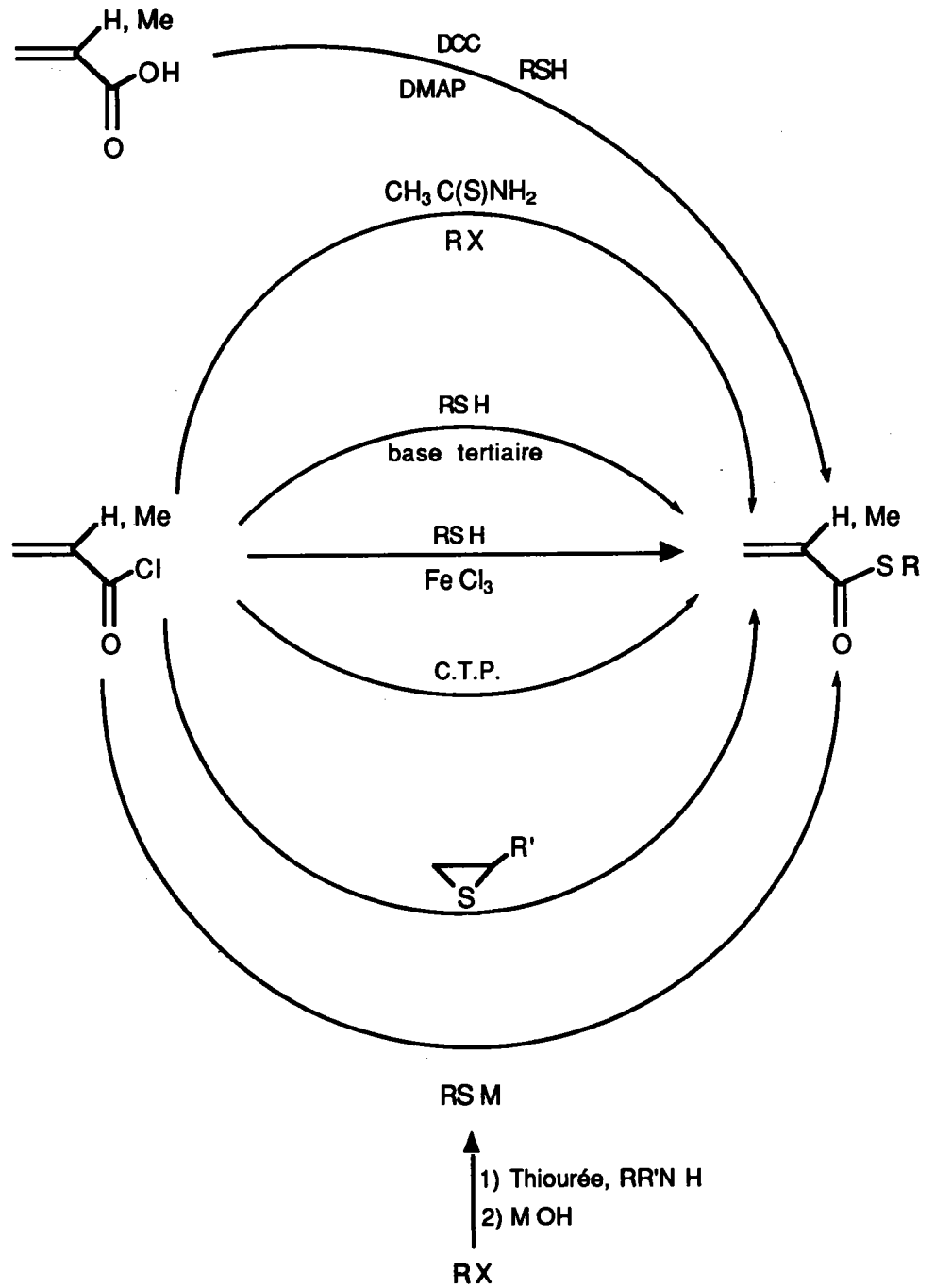
SCHEMA 1-b :

SYNTHESE D'ACRYLATES DISULFURES



SCHEMA 2:

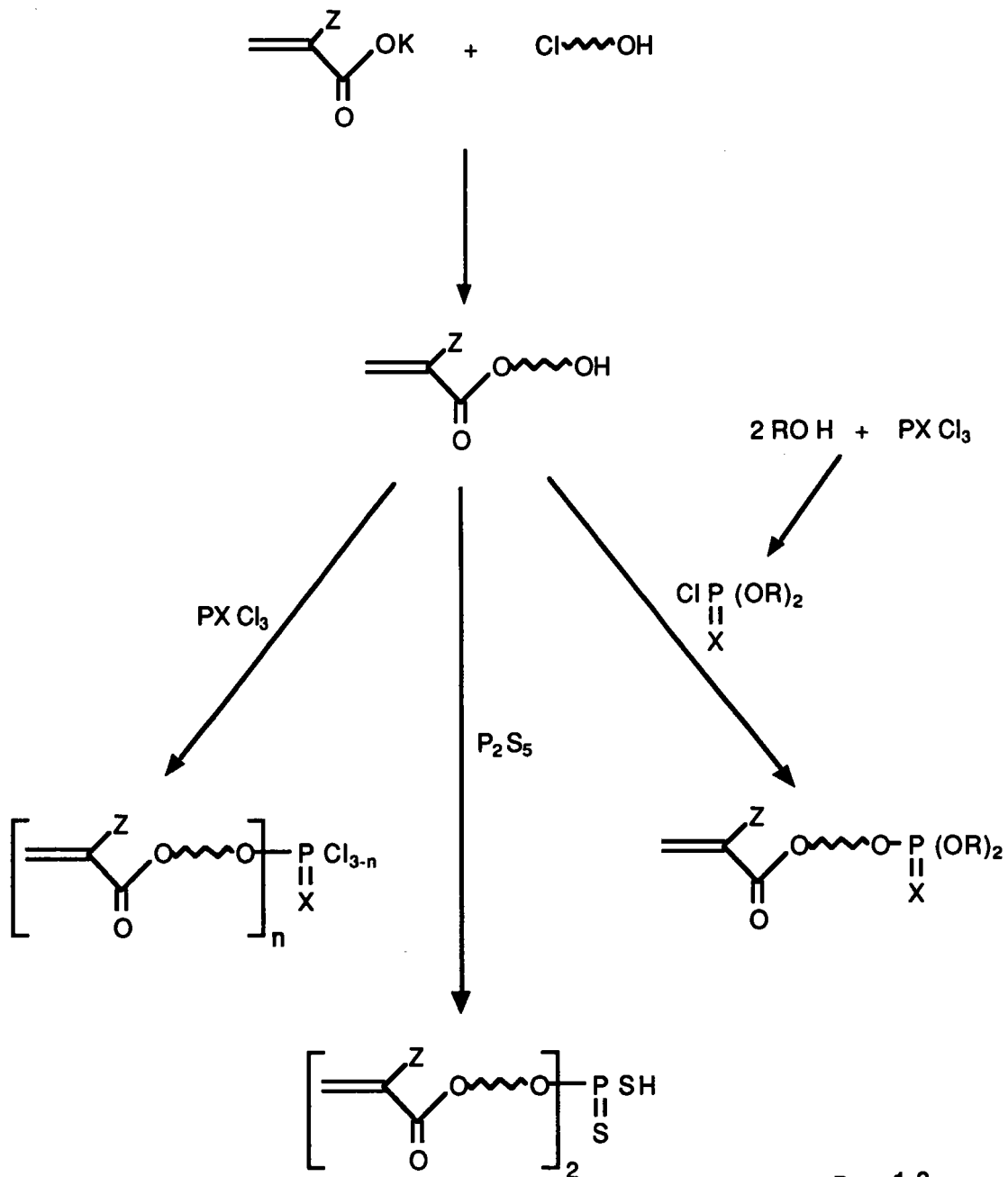
SYNTHESE DE THIOESTERS ACRYLIQUES



$\text{M} = \text{Na}, \text{K}$
 $\text{RX} = \text{halogèneure}$

SCHEMA 3-a :

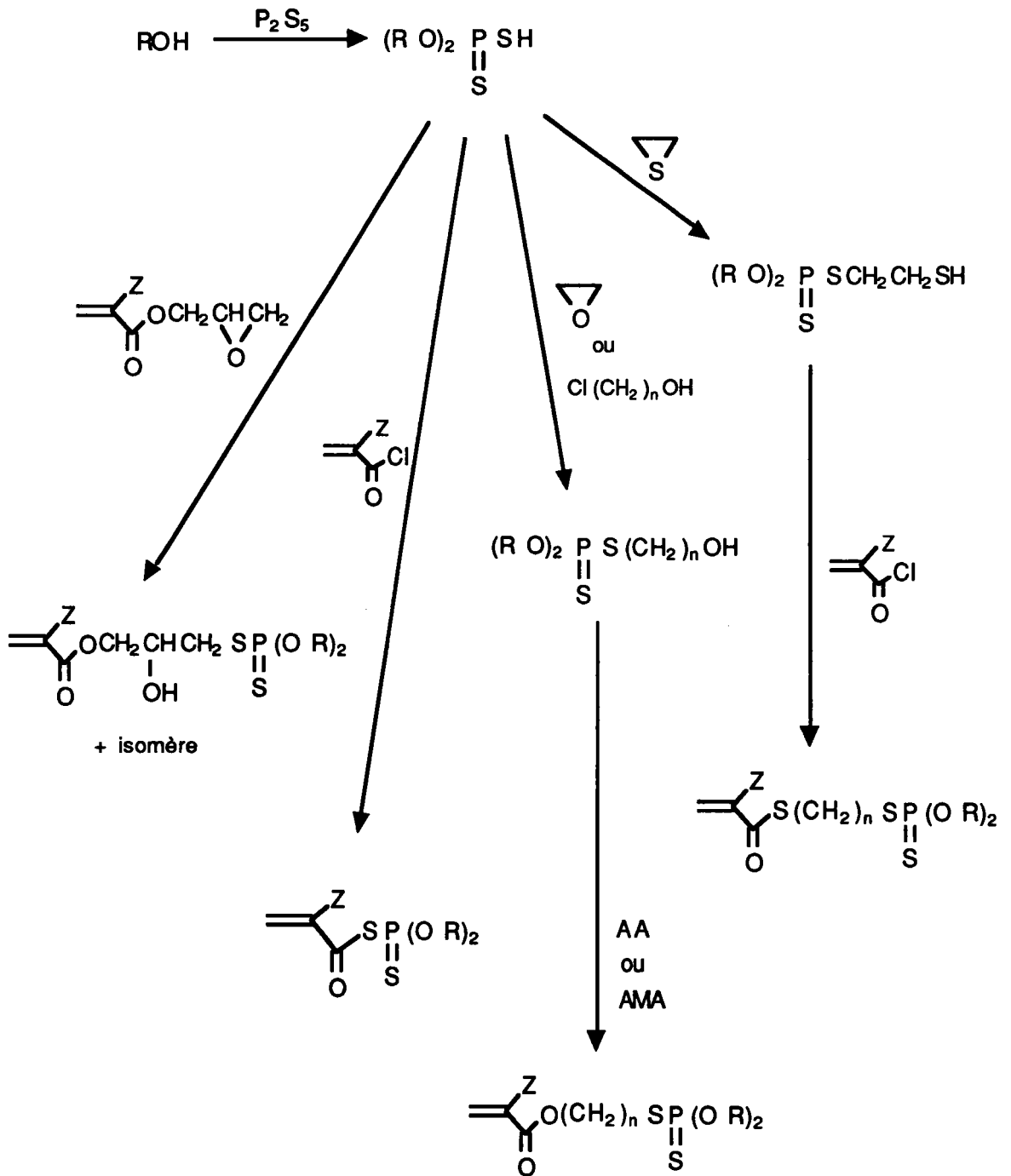
SYNTHESE D'ACRYLATES PHOSPHOSOUFRES
à partir d'acrylates hydroxylés



$n = 1-3$
 $Z = \text{H}, \text{Me}$
 $X = \text{O}, \text{S}$

SCHEMA 3-b :

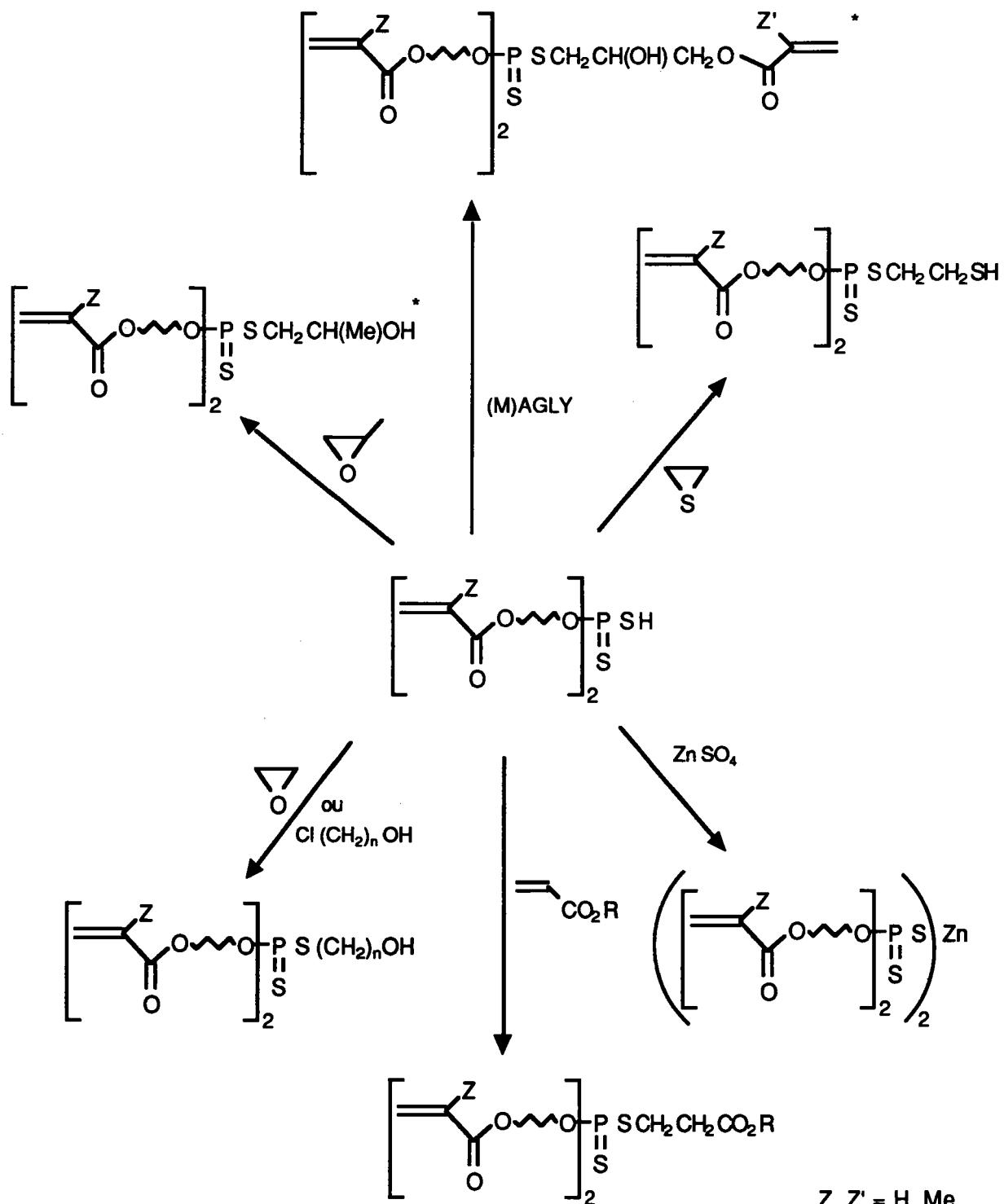
SYNTHESE D'ACRYLATES DITHIOPHOSPHORES
à partir d'acides dithiophosphoriques non acrylés



Z = H, Me

SCHEMA 3-c :

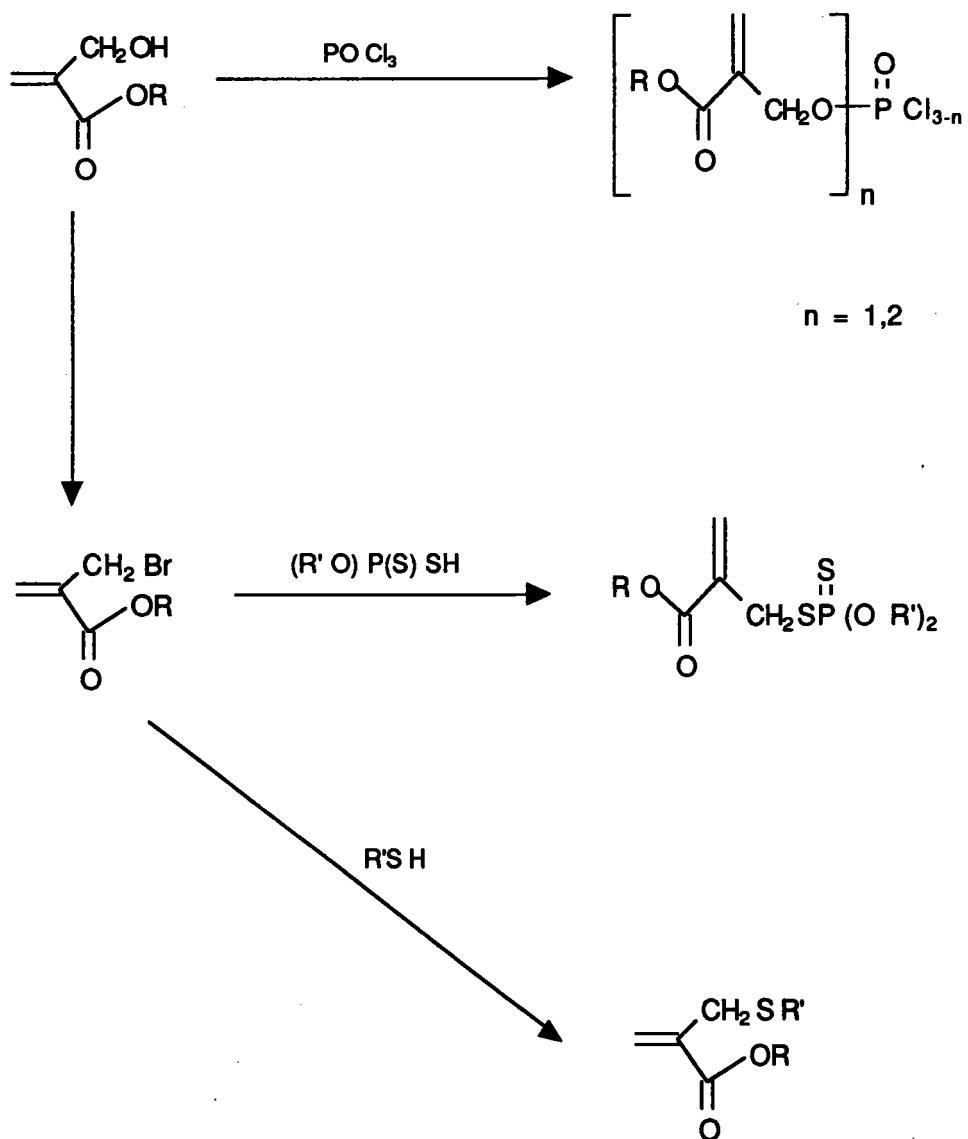
SYNTHESE D'ACRYLATES DITHIOPHOSPHORES
à partir d'acides dithiophosphoriques acrylés



* isomères majoritaires

SCHEMA 4:

SYNTHESE D'ACRYLATES SULFURES ET PHOSPHORES EN α

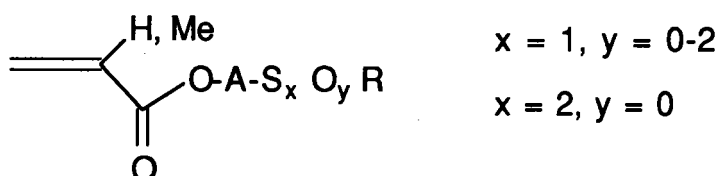


PARTIE B

***SYNTHESE DE MONOMERES
ACRYLIQUES
SOUFRES ET PHOSPHORES***

I SYNTHÈSE D' ACRYLATES SOUFRÉS

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'acrylates soufrés de formule générale :



Nous avons cherché à introduire des groupements A et R :

- soit du même type que ceux décrits dans la littérature,
- soit d'un type particulier qui intéressait directement notre partenaire industriel.

Dans la littérature, les monomères acryliques soufrés sont essentiellement synthétisés selon l'une des méthodes suivantes :

- la transestérification d'esters acryliques (AM, AE) par des alcools soufrés^{8,11,14,81,204}. Dans ces réactions, les catalyseurs sont souvent des dérivés du titane : (iPrO)₄Ti^{69,205} et (BuO)₄Ti^{206,207},
- l'estérification du chlorure de (méth)acryloyle par des alcools soufrés en présence d'une base tertiaire (Et₃N, pyridine)^{15,18,71,85,86,208-215},
- des réactions faisant intervenir un sel d'acide acrylique : l'AK ou le MAK, avec un dérivé halogéné soufré⁷⁵ dans le DMSO^{72,73} ou en présence d'un sel d'ammonium quaternaire par C.T.P.^{76,216}.

Nous pouvons également signaler le cas particulier de M.F.A. obtenus par réaction de polysulfures de sodium (Na₂S_x, x = 1,2,4) avec le (méth)acrylate de chloro-2 éthyle ((M)ACLE)^{79,80}.

Quant aux sulfoxydes et sulfones, ils sont synthétisés :

- soit par réaction d'hydroxy-sulfoxydes ou sulfones avec le chlorure de (méth)acryloyle^{18,86,215},
- soit par oxydation du sulfure acrylé avec NaIO_4 (pour les sulfoxydes)²¹, l'acide péracétique¹⁸ ou le peroxyde d'hydrogène (pour les sulfones)²¹⁰.

Remarque : Dans la plupart des cas, "A" représente un groupement alkylène $(\text{CH}_2)_n$, avec n égal à 1 ou 2. Seules trois références mentionnent le cas d'alkylènes contenant 3 à 4 atomes de carbones^{69,211,212}.

Notre but était de synthétiser des acrylates soufrés afin d'obtenir une gamme de radicaux R très diversifiée et de contrôler la longueur du groupement alkylène "A" séparant la fonction acrylique de la fonction sulfure. Pour mener à bien notre projet nous avons préparé des alcools soufrés, ainsi que les homologues chlorés, de façon à les condenser sur des systèmes "acryliques".

I-1 SYNTHÈSE D'ALCOOLS ET DE CHLORURES SULFURES

Cette chimie, bien connue du LCO, a fait l'objet de nombreux travaux²¹⁷. Cet acquis, nous l'avons développé et diversifié en y intégrant différentes méthodes nécessaires à la réalisation de notre objectif.

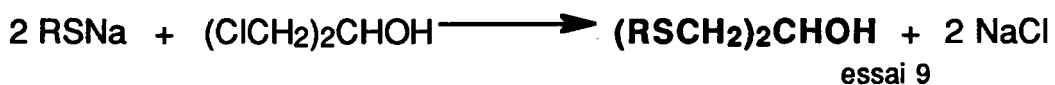
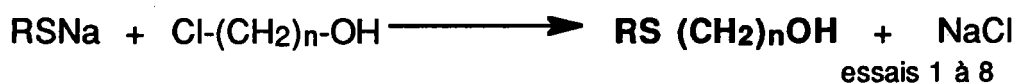
Les dérivés soufrés synthétisés peuvent être classés comme suit :

- les alcools monosulfurés,
- les alcools disulfurés "symétriques" ou "non symétriques",
- les chlorures sulfurés (mono et disulfures),
- les sulfoxydes et sulfones hydroxylés et chlorés.

I-1-1 Synthèse d'alcools monosulfurés (schéma 1-a)

De nombreuses voies d'accès aux monosulfures hydroxylés sont décrites²¹⁸⁻²²³. Lors de nos synthèses, nous avons choisi différentes méthodes en fonction du composé visé et de la réactivité éventuelle des fonctions présentes.

Tableau 1 : Synthèse d'alcools sulfurés (§ I-1-1-1)



essai N°	Produit	R	n	ρ % *1
1	1	t.Bu	2	82
2	2	t.Bu	3	77
3	3	t.Bu	5	88
4	4	t.Bu	6	89
5	5	nBu	2	77
6	6	i.Bu	2	78
7	7	cyclo(6)	2	86
8	8	phényle	2	82
9	9	(t.BuSCH ₂) ₂ CHOH		85

*1 Rendement en produit isolé pur calculé par rapport à l'alcool chloré

Tableau 2 : Synthèse d'alcools sulfurés (§ I-1-1-2)



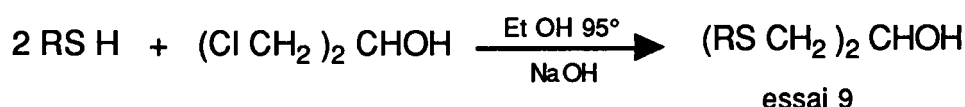
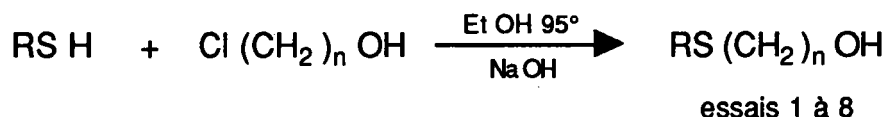
essai N°	RX	Produit	ρ % *2
10	PhCH ₂ Cl	10	91
11	3-Th-CH ₂ Br	11	86
12	t.BuS(CH ₂) ₂ Cl	12	91
13	H ₂ C=C(Me)CH ₂ Cl	13	85
14	HOCH ₂ CH ₂ Cl	14	90
15	n. C ₁₀ H ₂₁ Cl	15	89

*2 Rendement en produit isolé pur calculé par rapport à l'halogénure

1-1-1-1 Réaction entre des mercaptates alcalins et des alcools chlorés

Nous avons appliqué la méthode préconisée par E. REIDS²²⁴ qui consiste à faire réagir un mercaptate sur un halogénoalcool en milieu éthylique.

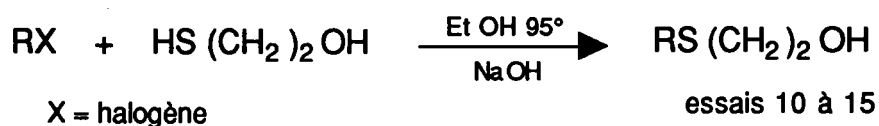
Les réactions réalisées sur des alcools primaires et secondaires sont les suivantes :



Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 où nous indiquons les différents radicaux R introduits et les différentes valeurs de n correspondantes : les rendements de ces réactions varient entre 75 et 95%.

1-1-1-2 Réaction entre l'hydroxyéthyl mercaptate de sodium et des halogénures

Afin d'élargir la gamme de nos alcools sulfurés et en réduisant au maximum le nombre d'étapes, nous avons fait réagir le mercaptoéthanol sur différents dérivés chlorés. L'utilisation de ces derniers nous a évité de synthétiser les mercaptans correspondants que nous aurions pu faire réagir selon le schéma précédent.



Les différents groupements R introduits et les rendements observés pour cette réaction sont répertoriés dans le tableau 2.

Il faut noter que nous avons introduit, outre les radicaux alkyles classiques, des radicaux fonctionnalisés : thioéther (-CH₂CH₂S tBu), alcényle [-CH₂C(CH₃)=CH₂] et hydroxyle (-CH₂CH₂OH).

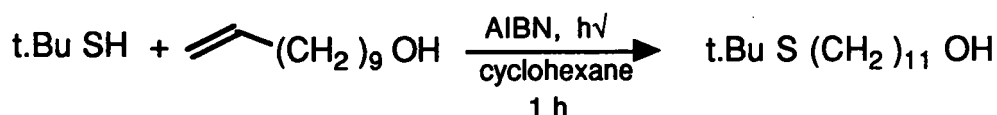
I-1-1-3 Réaction entre des mercaptans et des alcènes

L'addition de mercaptans sur des alcènes permet d'accéder à des alcools sulfurés par une autre méthode que celle utilisant les dérivés halogénés, puisque ceux-ci ne sont pas disponibles commercialement. Elle est réalisée par voie radicalaire sur la double liaison de l'alcène de façon à obtenir une addition anti-Markovnikov^{218,225}.

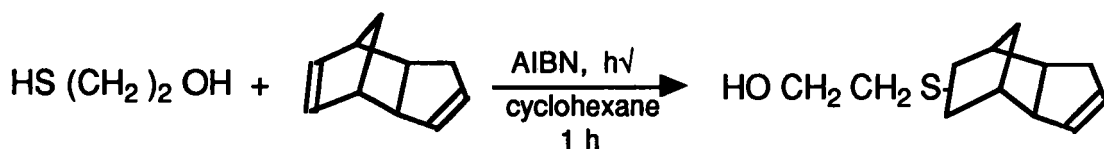
Nous avons effectué cette réaction pour obtenir deux types d'alcools particuliers :

- un alcool sulfuré avec une longue chaîne alkylène (n=11) entre le soufre et la fonction hydroxyle,
- des dérivés du dicyclopentadiène (DCPD) et du camphène, nommés "composés globulaires".

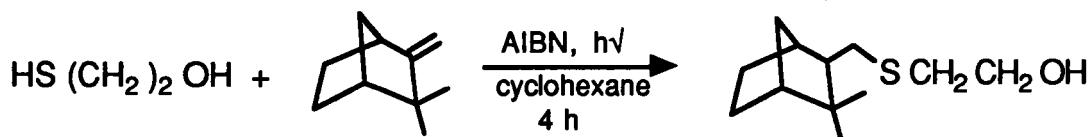
Cette réaction a été réalisée en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur radicalaire, sous ultra-violet :



essai 16 N° 1 6 $\rho = 92\%$



essai 17 N° 1 7 $\rho = 94\%$



essai 18 N° 1 8 $\rho = 70\%$

Les rendements observés sont relativement satisfaisants. Nous pouvons remarquer, dans la deuxième équation (essai 17), que nous obtenons un alcool

globulaire insaturé (mélange d'isomères). En effet, l'addition radicalaire est totalement sélective et touche uniquement la double liaison située dans la partie bicyclique du DCPD^{226,227}.

I-1-2 Synthèse d'alcools disulfurés (Schéma 1-b)

Ils sont symétriques ou dissymétriques.

♦ La synthèse des disulfures symétriques est décrite par de nombreuses méthodes, dont les plus utilisées sont :

- l'oxydation d'un thiol par un agent oxydant²²⁸⁻²³⁰, le plus courant étant le peroxyde d'hydrogène²³¹,
- l'action du disulfure de sodium avec un halogénure hydroxylé²³².

♦ Les dérivés disulfurés dissymétriques, plus difficiles d'accès, sont généralement obtenus par une suite de réactions complexes^{232,234}.

I-1-2-1 Synthèse d'alcools disulfurés symétriques

Les composés de ce type peuvent être synthétisés par action du peroxyde d'hydrogène à 30% sur un mercapto-alcool.

Nous avons réalisé cette réaction avec le mercapto-éthanol et obtenu le disulfure correspondant avec un rendement de 98% :



essai 19 N°1 9 Rdt = 98%

Ainsi nous pouvions avoir à notre disposition une large gamme de produits potentiels. Toutefois pour le but fixé, nous nous sommes limités au di(hydroxyéthyl) disulfure.

I-1-2-2 Synthèse d'alcools disulfurés non symétriques *RS₂(CH₂)_nOH*

Ces alcools ont fait l'objet de nombreux travaux au L.C.O.²¹⁷. Deux méthodes différentes ont été mises au point selon la valeur de n.

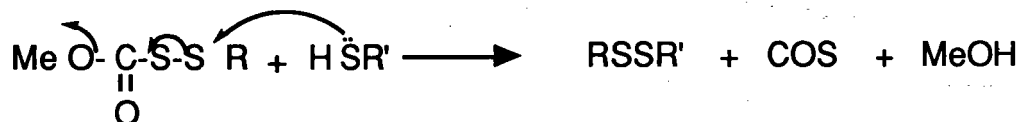
♦ La première consiste à utiliser des voies de synthèse bien spécifiques et

permet d'obtenir les produits purs en fin de manipulation.

♦ La seconde est basée sur l'une des voies de synthèse des polysulfures symétriques. Elle consiste à introduire du soufre dans le milieu réactionnel. Malgré la nécessité de purifier les produits par chromatographie sur gel de silice en fin de manipulation, c'est cette méthode que nous avons adoptée lorsque $n \geq 3$, car sa mise en oeuvre est beaucoup plus simple.

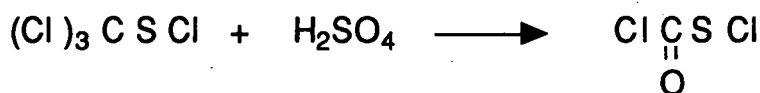
a) Synthèse de $t\text{BuS}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$

Le disulfure est synthétisé selon les travaux de S.J. BROIS *et al.*²³³ en quatre étapes à partir du perchlorométhylmercaptopan. Cette synthèse fait intervenir les propriétés nucléophiles d'un mercaptate sur un dérivé méthoxycarbonylsulfényle :



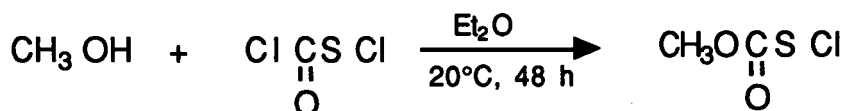
En résumé, nous avons les réactions suivantes :

♦ synthèse de $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$



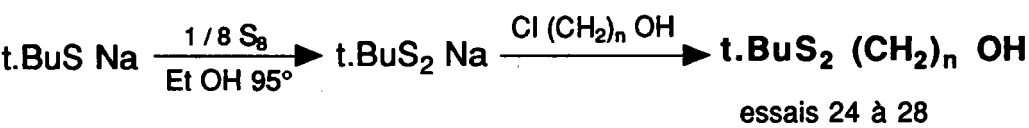
essai 20 N° 2 0 Rdt = 57%

♦ synthèse du chlorure de méthoxycarbonylsulfényle selon le procédé de L. FIELD²³⁴ :



essai 21 N° 2 1 Rdt = 90%

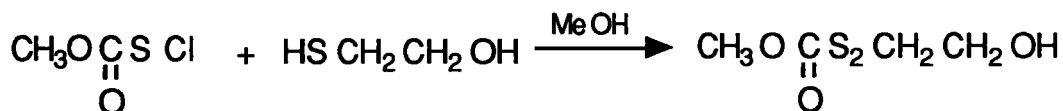
Tableau 3 : Synthèse de disulfures hydroxylés dissymétriques



essai N°	Produit	n	ρ % *
24	23	2	30
25	24	3	65
26	25	4	65
27	26	5	75
28	27	6	80

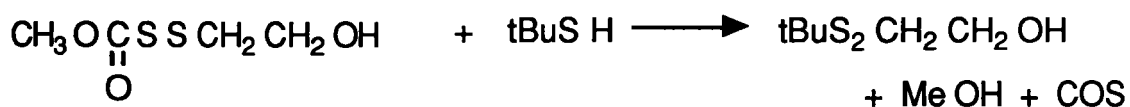
* Rendement en produit purifié calculé par rapport à l'alcool chloré

◊ réaction du mercapto-éthanol sur le chlorure précédent :



essai 22 N° 2 2 Rdt = 98%

◊ synthèse du disulfure par action du tertibutyl mercaptan sur le dérivé méthoxy carbonylsulfényle précédent :

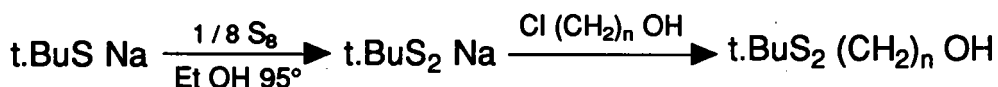


essai 23 N° 2 3 Rdt = 93%

Ainsi, le tertibutyl hydroxy-2 éthyl disulfure est obtenu à partir du chlorure de méthoxycarbonyl sulfényle avec un rendement global de 82%. Cette synthèse n'est pas limitée aux dérivés tertibutyliques et peut être appliquée à tout autre mercaptan.

b) Synthèse de $\text{tBuS}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n \geq 2$

La réaction est réalisée *in situ* suite à la formation du dimercaptate qui est traité avec des chloroalcools :



essais 24 à 28

En plus du dérivé attendu, nous obtenons d'autres composés, et en particulier le ditertibutyl disulfure résultant de l'oxydation du tertibutyl mercaptan. Cependant, une chromatographie sur colonne permet d'obtenir aisément le produit désiré.

Les rendements de cette réaction augmentent avec la valeur de n , ils sont indiqués dans le tableau 3.

Il faut noter que, pour le composé N° 23 ($n = 2$), le rendement est de l'ordre de 30%. Ceci explique pourquoi nous préférons la méthode précédente (a) pour le synthétiser.

Tableau 4 : Synthèse de chlorures sulfurés

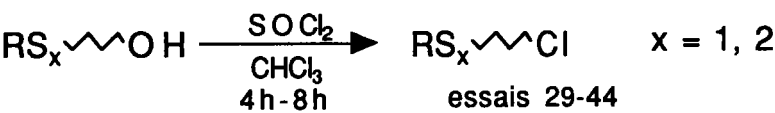


Tableau 4-a : Chlorures sulfurés du type RS(CH2)2Cl

essai N°	Produit	R	ρ %*
29	28	t.Bu	81
30	29	PhCH2	81
31	30	3-ThCH2	82
32	31	t.BuS(CH2)2	78
33	32	CH2=C(Me)CH2	65
34	33	DCPD	83
35	34	ClCH2CH2	65
36	35	fenchyle	55
37	36	n.décyle	82
38	37	n.Bu	79
39	38	i.Bu	80
40	39	cyclo(6)	86

* Rendement en produit purifié calculé par rapport à l'alcool sulfuré

Tableau 4-b : Autres chlorures sulfurés

essai N°	Produit	formule	ρ %*
41	40	t.BuS2(CH2)2Cl	72
42	41	t.BuS2(CH2)3Cl	75
43	42	(t.BuSCH2)2CHCl	85
44	43	t.BuS(CH2)6Cl	81

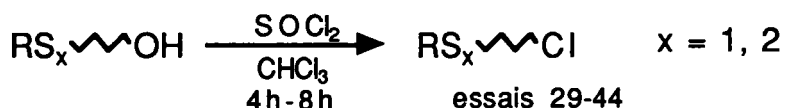
* Rendement en produit purifié calculé par rapport à l'alcool sulfuré

I-1-3 Synthèse de chlorures sulfurés

Les dérivés chlorés sulfurés sont obtenus à partir des alcools précédents, à l'exception toutefois de ceux qui ne comportent qu'un seul groupement méthylène entre le soufre et le chlore. Pour ceux-là une mise en oeuvre particulière est nécessaire.

I-1-3-1 Réaction de chloration d'alcools sulfurés

De nombreux composés minéraux (SOCl_2 , PCl_5 ,..... HX) permettent le passage de l'alcool à l'halogénure. D'ailleurs, suite aux travaux réalisés au L.C.O.²¹⁷, il a été montré que le chlorure de thionyle²³⁵ est un agent de chloration tout à fait satisfaisant pour les alcools soufrés :

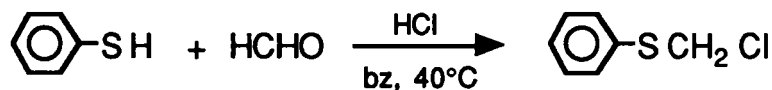


Dans le cas particulier d'hydroxy-sulfure alcénique, nous effectuons la réaction en présence de pyridine pour piéger l'acide chlorhydrique formé. Ceci évite l'addition de ce dernier sur la double liaison.

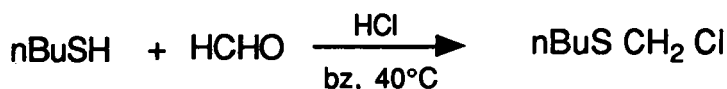
Les rendements de cette réaction sont présentés dans les tableaux 4-a, b.

I-1-3-2 Réaction de thiochlorométhylation²³⁶

La réaction de thiochlorométhylation consiste à faire réagir un thiol avec du formaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique concentré. Cette méthode connue pour le thiophénol a été testée avec le n.butyl mercaptan en appliquant directement les conditions opératoires décrites²³⁶ :

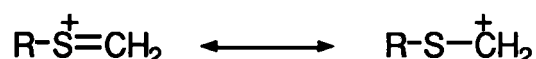


essai 45 N°4 4 $\rho = 70\%$



essai 46 N°4 5 $\rho = 40\%$

Nous constatons que la première réaction, avec le thiophénol (essai 45), donne un rendement convenable, alors que la deuxième, avec le n.butyl mercaptan (essai 46), conduit à un rendement beaucoup plus faible. Il se produit en effet, dans cette dernière, une double thioalkylation non négligeable avec formation du dérivé BuS-CH₂-S-Bu. Les alkyles mercaptans étant de bons nucléophiles, ils peuvent déplacer le chlore pour donner un ion intermédiaire carbénium-sulfonium :



Cette ion intermédiaire peut alors subir la condensation d'une deuxième molécule de mercaptan (voir schéma réactionnel suivant) :

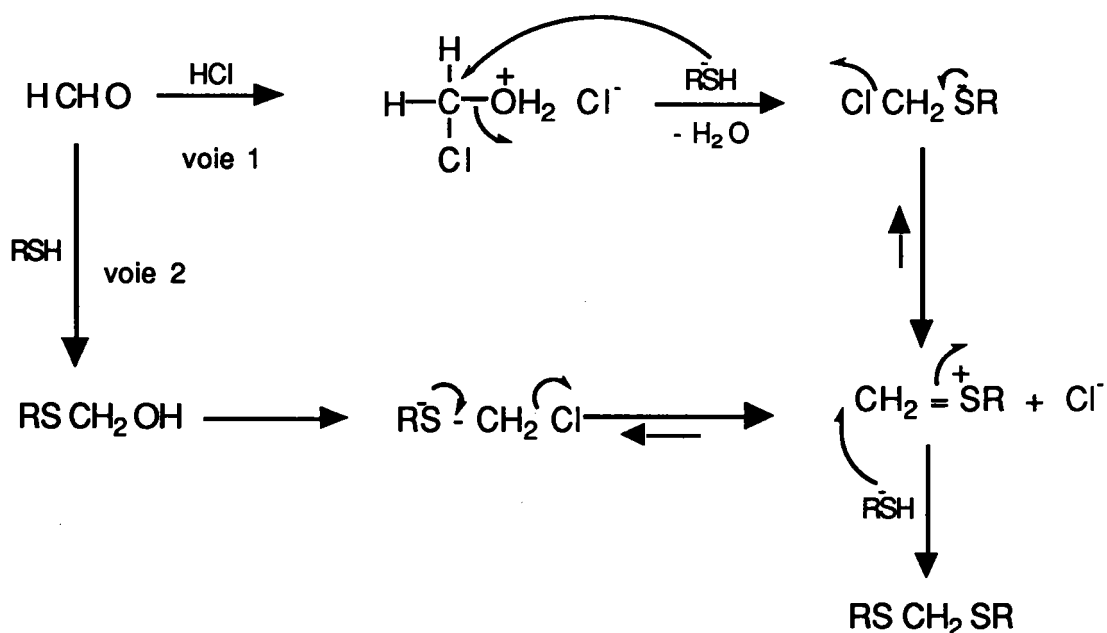


Schéma 5 : Réaction de thiochlorométhylation

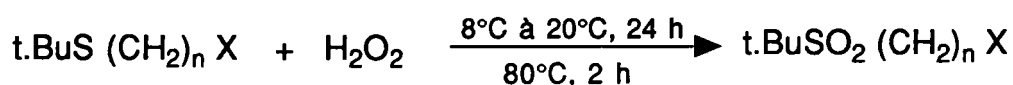
Si les deux voies de thioalkylation envisageables aboutissent aux mêmes résultats, il a été montré que la première est la plus courante²³⁷⁻²³⁹.

Dans le cas du thiophénol, le mécanisme de la réaction s'arrête à la formation du chlorométhyl thiobenzène ; l'ion carbénium-sulfonium ne se forme pas, les doublets du soufre sont en effet engagés dans le système électronique du noyau aromatique.

I-1-4 Synthèse de chloro et hydroxy-sulfones

Les chloro et hydroxy-sulfones sont directement synthétisés à partir du dérivé sulfuré par simple oxydation du soufre.

De nombreux agents oxydants sont connus pour une telle réaction (par exemple : l'acide péracétique, le périodate de sodium, le peroxyde d'hydrogène). En particulier, le peroxyde d'hydrogène à 30% permet dans le cas des chlorures et alcools sulfurés d'obtenir des résultats d'oxydation tout à fait satisfaisants et qui plus est avec une mise en oeuvre aisée²⁴⁰ :



46 à 49

Tableau 5 : Synthèse de sulfones hydroxylées ou chlorées **t.BuSO₂(CH₂)_nX**

essai	Produit	n	X	ρ*
47	4 6	2	Cl	87
48	4 7	2	OH	75
49	4 8	3	OH	92
50	4 9	5	OH	93

* Rendement en produit isolé calculé par rapport au sulfure

I-1-5 Conclusion

Suite aux réactions présentées ci-dessus, nous disposons d'un large éventail d'alcools et de chlorures soufrés. Ces produits ne représentent cependant qu'un échantillon des dérivés soufrés concevables par les méthodes exposées.

I-2 SYNTHÈSE D'ACRYLATES SOUFRES (Schéma 1-a, 1-b)

I-2-1 Synthèse d'acrylates monosulfurés et disulfurés

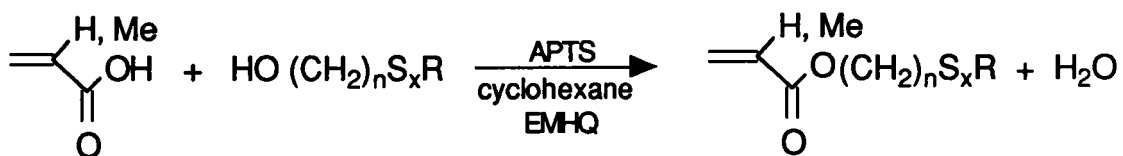
Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, nous avons choisi, pour accéder aux acryliques sulfurés, les deux méthodes suivantes :

- l'estérification de l'AA ou AMA par des alcools sulfurés,
- la Catalyse par Transfert de Phase (C.T.P.), par réaction de l'AK ou du MAK avec des halogénures sulfurés.

Remarque : La transestérification et la condensation d'alcools sulfurés sur les chlorures d'acides acryliques, largement décrites dans la littérature pour la synthèse de tels composés, ne sont pas traitées dans ce mémoire. Nous avons préféré développer les autres méthodes qui s'offraient à nous. La transestérification fait toutefois l'objet d'autres travaux au L.C.O.²⁴¹ (annexe 1).

I-2-1-1 Synthèse d'acrylates (di)sulfurés par réaction d'estérification

Cette réaction consiste à condenser un alcool sulfuré sur l'acide acrylique ou méthacrylique en présence d'un catalyseur et d'un inhibiteur de polymérisation :

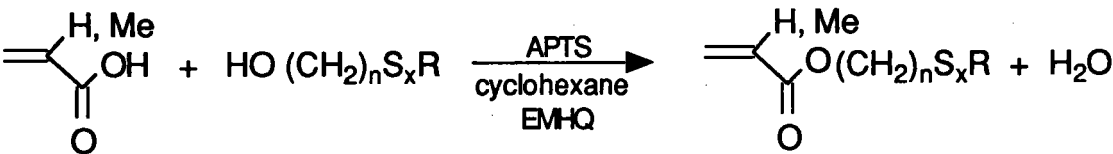


Pour réaliser cette réaction, il est impératif de déplacer l'équilibre ; ce que nous avons fait par distillation azéotropique de l'eau formée.

Une étude exploratoire a montré que parmi les catalyseurs les plus couramment utilisés (H₂SO₄, APTS), c'est l'acide paratoluène sulfonique qui conduit aux meilleurs résultats en travaillant avec un excès d'acide (méth)acrylique et un entraînement azéotropique de l'eau formée (emploi du cyclohexane comme solvant).

Les inhibiteurs de polymérisation les plus employés avec les dérivés acryliques sont l'hydroquinone (HQ), l'éther monométhyle de l'hydroquinone

Tableau 6 : Synthèse d'esters acryliques sulfurés par réaction d'estérification (§ I-2-1-1)



essai N°	Produit	en α	n	x	R	ρ %*
51	50	H	2	1	t.Bu	27
52	51	Me	2	1	t.Bu	37
53	52	Me	2	1	CH ₂ C(Me)=CH ₂	24
54	53	Me	2	1	Ph	75
55	54	Me	2	2	t.Bu	35
56	55	Me	3	2	t.Bu	93
57	56	H	3	1	t.Bu	91
58	57	Me	3	1	t.Bu	92
59	58	Me	5	1	t.Bu	95
60	59	Me	11	1	t.Bu	89

* Rendement en produit purifié calculé par rapport à l'alcool sulfuré

(EMHQ), le di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 toluène (BHT), la phénothiazine (PTZ), des sels de cuivre (CuSO₄).

L'expérience de notre partenaire industriel dans ce domaine a guidé notre choix. Ainsi, nous avons utilisé l'EMHQ en présence d'air pour les réactions d'estérification. Cependant, il faut noter que, malgré l'emploi de cet inhibiteur de polymérisation, le mélange réactionnel peut conduire à une polymérisation partielle ou totale des dérivés acryliques présents.

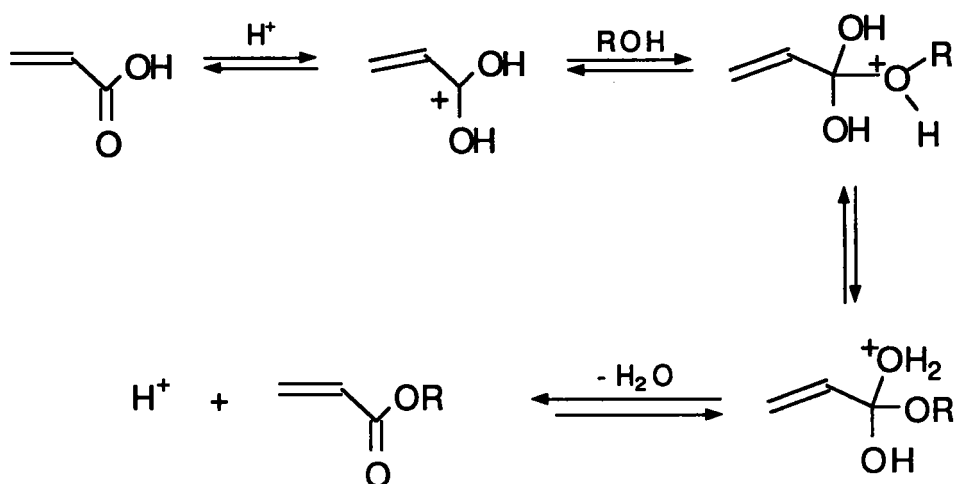
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous présentons dans le tableau 6 ci-contre, les résultats observés pour différentes valeurs de n et différents radicaux R, en série acrylique et méthacrylique. Toutes les réactions ont été réalisées selon un mode opératoire type, sans chercher à optimiser l'un ou l'autre produit, de manière à pouvoir comparer la réactivité des différents alcools sulfurés.

Au vu de ces résultats, nous remarquons que pour $n \geq 3$, les rendements sont supérieurs à 89% aussi bien en série acrylique que méthacrylique. Par contre lorsque $n = 2$, ils diminuent considérablement à l'exception de l'essai 54 (R = Ph). Nous observons de même qu'ils diminuent encore davantage en série acrylique que méthacrylique (essais 50, 51), d'ailleurs ceci est un cas général que nous avons rencontré tout au long de notre travail.

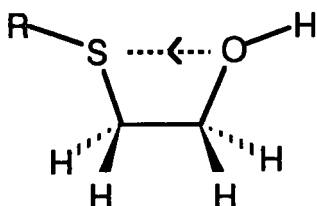
Il est clair que le nombre de groupements méthylènes entre l'atome de soufre et la fonction hydroxyle, ainsi que le radical R influent sur le mécanisme et l'avancement de la réaction.

Les réactions d'estérification se font normalement suivant un mécanisme²⁴² du type :

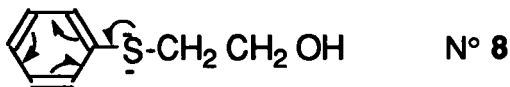


Dans cette réaction, l'étape cinétique déterminante est l'addition de l'alcool. Or dans notre synthèse aucun paramètre, *a priori*, ne limite sa formation. On peut donc penser logiquement que la faisabilité de celle-ci dépend de l'intervention de l'alcool soufré. Comme l'attaque d'un alcool est en général relativement lente, si un autre facteur la ralentit encore d'avantage, on observera une cinétique vraiment lente voire aucune réaction.

Dans nos synthèses, pour $n \geq 3$, nous notons de bons rendements (tableau 6) et nous pouvons en conclure que ces alcools sulfurés réagissent comme des alcools "normaux". Par contre, lorsque $n = 2$, les atomes O et S étant très proches l'un de l'autre, on peut s'attendre à d'importantes interactions électroniques entre ces deux atomes. On peut concevoir, une "complexation" entre le soufre et l'oxygène grâce à la participation des orbitales 3 d de l'atome de soufre et les doublets libres de l'oxygène (ce processus étant équivalent à celui de l'oxydation des sulfures en sulfoxydes ou sulfones) :



De ce fait, les doublets de l'atome d'oxygène ne sont plus disponibles pour attaquer le carbocation de l'acide initial. Ceci est confirmé par le fait qu'à partir de $n = 3$, l'oxygène et le soufre étant séparés par quatre liaisons, le système devient plus "lâche", et les doublets de l'oxygène retrouvent leur "liberté". Un autre critère en faveur de ce raisonnement est apporté par le composé **53**. En effet, ce composé est obtenu avec un rendement convenable, bien que dans l'alcool de départ **8**, le soufre et l'oxygène soient séparés par deux carbones. Ceci est facilement concevable puisque le soufre est, dans ce cas, impliqué dans un système électronique important (délocalisation des doublets sur le cycle aromatique), et ses orbitales d ne sont plus disponibles pour "complexer" l'oxygène :

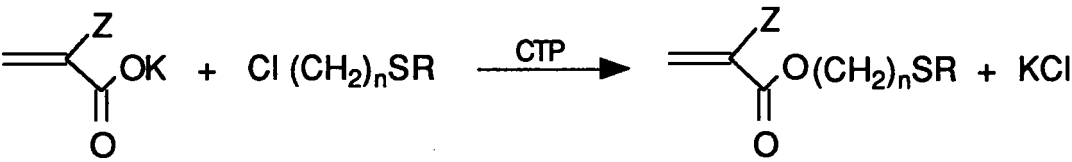


L'atome d'oxygène conserve donc toutes ses vertus.

1-2-1-2 Synthèse d'acrylates sulfurés par C.T.P.

La C.T.P. proprement dite, concerne une réaction entre un réactif et un substrat présents dans deux phases non miscibles, en présence d'un catalyseur

Tableau 7 : Synthèse d'esters acryliques sulfurés par
C.T.P. liquide-liquide H₂O/CHCl₃ (§ 1-2-1-2)
Catalyseur : nBu₄N⁺HSO₄⁻



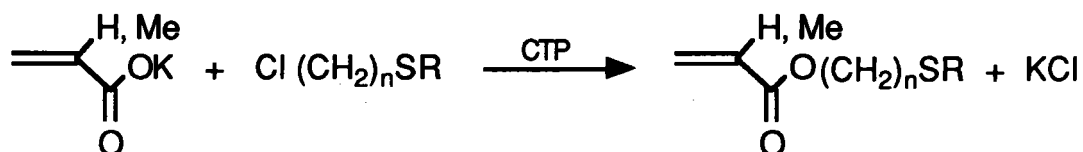
essai	Produit	Z	n	R	ρ %*
61	50	H	2	t.Bu	50
62	51	Me	2	t.Bu	90
63	57	Me	3	t.Bu	37
64	60	Me	6	t.Bu	35
65	61	Me	2	n.C ₁₀ H ₂₁	75
66	52	Me	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	85
67	62	Me	2	DCPD	69
68	63	Me	2	fenchyle	85

* Rendement en produit purifié calculé par rapport au chlorure sulfuré

qui autorise et accélère la réaction (de nombreux ouvrages et revues traitent d'ailleurs de cette méthode)^{243,244}. Nous l'avons appliquée pour former des acryliques sulfurés.

Notre idée provient du fait que lors des réactions d'estérification, nous obtenions de mauvais rendements pour les composés comportant 2 atomes de carbones entre O et S.

Globalement, l'acrylate est obtenu en faisant réagir un sel d'acide acrylique avec un halogénure sulfuré :



Le rôle du catalyseur est de transférer l'anion que l'on veut faire réagir, dans la phase organique où se trouve le substrat que l'on veut transformer (schéma 6) :

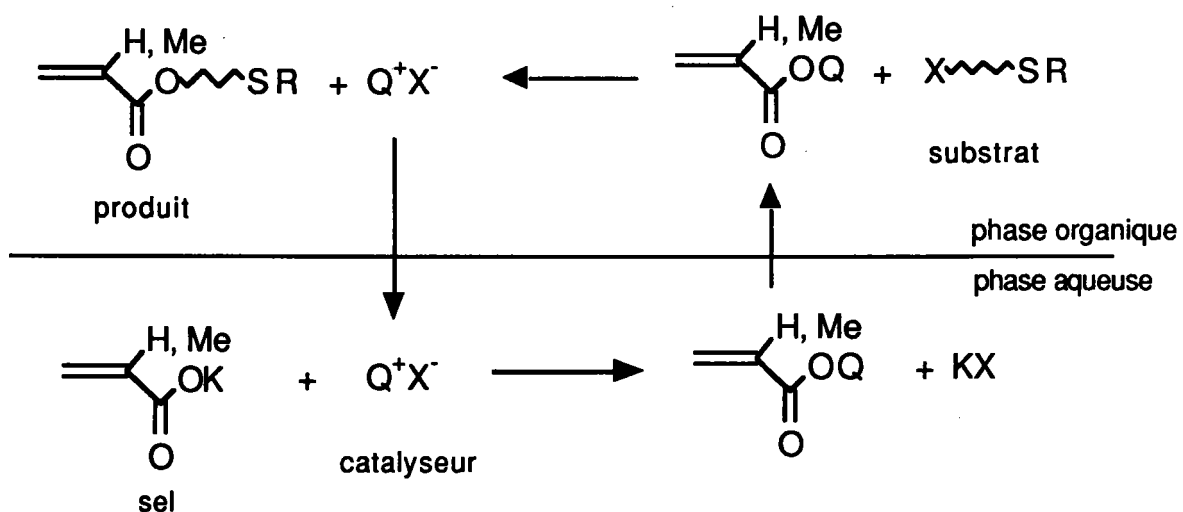


Schéma 6 : Mécanisme de la C.T.P. appliquée aux acryliques

Nous avons fait réagir, dans un premier temps, différents chlorures sulfurés avec le méthacrylate de potassium par une catalyse par transfert de phase liquide/liquide (eau/chloroforme), en utilisant l'hydrogénosulfate de tétrabutyl ammonium comme agent de transfert (A.T.).

Les rendements de ces premiers essais sont réunis dans le tableau 7 ; celui-ci montre que contrairement aux réactions d'estérification, nous obtenons les meilleurs résultats pour une valeur de n égale à 2 (N° 51-63).

Nous en déduisons l'influence de la proximité du soufre sur la réactivité

Tableau 8 : Synthèse d'acrylates sulfurés par C.T.P. (§ 1-2-1-2)
Influence des catalyseurs



Avec AT/MAK = 10%; t.r. = 18 h ; MAK/chlorure = 2
(AT : Agent de transfert ; t.r. : temps de réaction)

nBu₄N+HSO₄⁻ (Tableau 8-a)

essai N°	réact.	T°C	type C.T.P.	Condt.	ρ %*
69	I	60	L.L.	H ₂ O/CHCl ₃	33
70	II	60	L.L.	H ₂ O/CHCl ₃	52

aliquat 336 (Tableau 8-b)

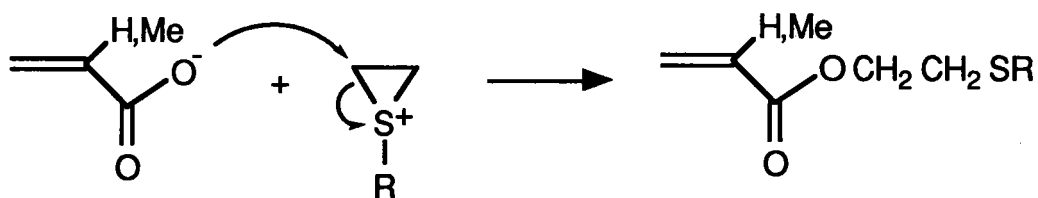
essai N°	réact.	T°C	type C.T.P.	Condt.	ρ%*
71	I	100	L.L.	H ₂ O mini	85
72	II	100	L.L.	H ₂ O mini	76
73	I	80	S.L.	CH ₃ CN	80
74	II	80	S.L.	CH ₃ CN	60
75	I	60	L.L.	H ₂ O/CHCl ₃	<10
76	II	60	L.L.	H ₂ O/CHCl ₃	70

TMAC (chlorure de tétraméthylammonium) (Tableau 8-c)

essai N°	réact.	T°C	type C.T.P.	Condt.	ρ%*
77	I	100	L.L.	H ₂ O mini	0
78	II	100	L.L.	H ₂ O mini	75

* Rendement en produit isolé par rapport au chlorure sulfuré

du chlore dans les chlorures sulfurés. En effet, dans le cas de sulfures β -chlorés, les doublets électroniques du soufre facilitent la formation d'un ion thiiranium sur lequel réagit le carboxylate acrylique :



Ce mécanisme est confirmé par la même réaction du (M)AK avec le chlorure secondaire Cl-CH(CH₂St.Bu)₂, pour lequel on obtient en fin de parcours un mélange de deux produits **64** et **64'** (pourcentage respectif 70/30) résultant des deux possibilités d'ouverture de l'ion thiiranium intermédiaire. Le schéma réactionnel est le suivant (Schéma 7) :

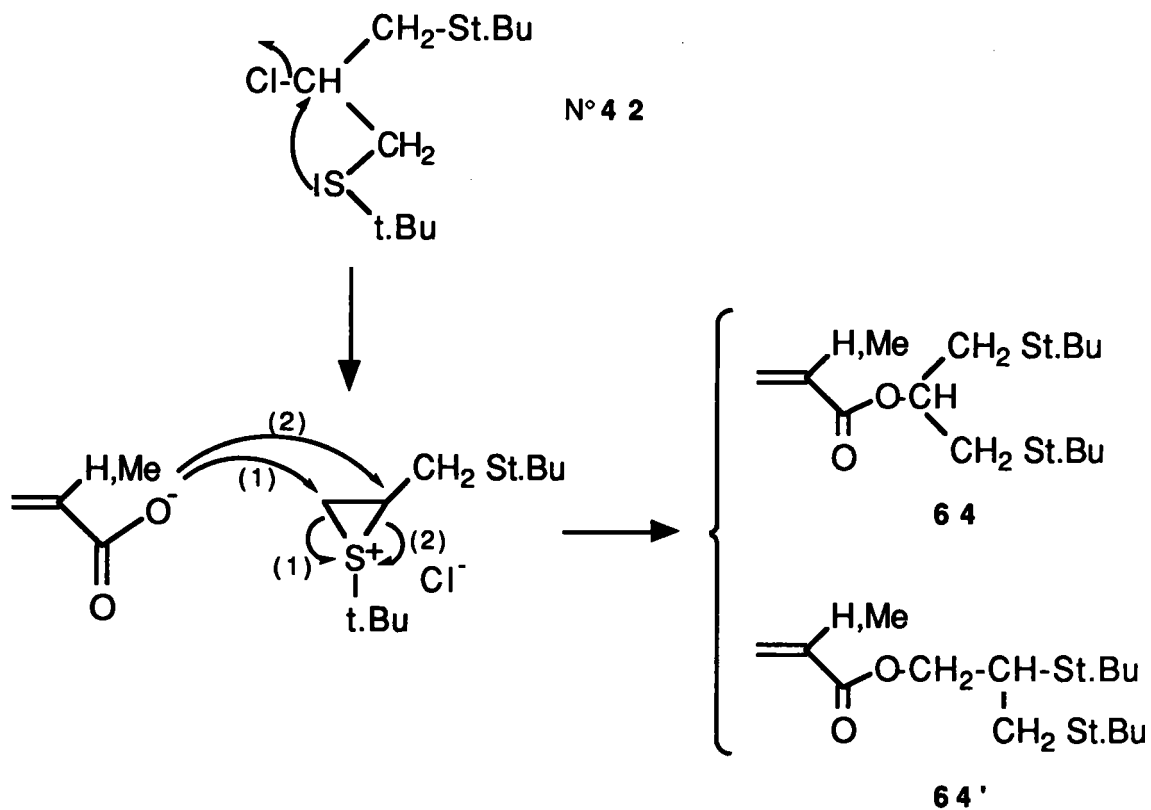


Schéma 7 : Condensation du MAK sur le chlorure N° 42 par C.T.P.

Tableau 8(suite)

Ether couronne 18/6 (Tableau 8-d)

essai N°	réact.	T°C	type C.T.P.	Condt.	ρ%*
79	I	80	S.L.	CH ₃ CN	15
80	II	80	S.L.	CH ₃ CN	91
81	I	66	S.L.	THF	0
82	I	100	L.L.	H ₂ O mini	16
83	II	110	S.L.	PhCH ₃	35

Polyéthylène glycol (Tableau 8-e)

essai N°	réact.	T°C	type C.T.P.	Condt.	ρ%*
84	I	80	S.L.	CH ₃ CN	15
85	II	80	S.L.	CH ₃ CN	80

Amine (MeOCH₂CH₂OCH₂CH₂)₃N (Tableau 8-f)

essai N°	réact.	T°C	type C.T.P.	Condt.	ρ%*
86	I	60	L.L.	H ₂ O/CHCl ₃	< 5
87	II	60	L.L.	H ₂ O/CHCl ₃	< 5

* Rendement en produit isolé par rapport au chlorure sulfuré

Par contre, dans le cas d'une chaîne hydrocarbonée plus longue entre le soufre et le chlore ($n \geq 3$) du chlorure sulfuré, le soufre n'intervient plus dans le mécanisme réactionnel et on assiste à une simple substitution nucléophile, d'où une baisse de réactivité.

A partir de ces résultats et afin d'utiliser la C.T.P. pour la synthèse de divers acrylates sulfurés (radical R et longueur de chaîne quelconque), nous avons entrepris une étude exploratoire de façon à déterminer des conditions optimales. Nous avons pour ceci, utilisé deux réactions mettant en jeu deux chlorures sulfurés particuliers $t\text{-BuS}(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$ et $(t\text{-BuSCH}_2)_2\text{CHCl}$, soit un chlorure sulfuré à longue chaîne et un chlorure sulfuré secondaire.

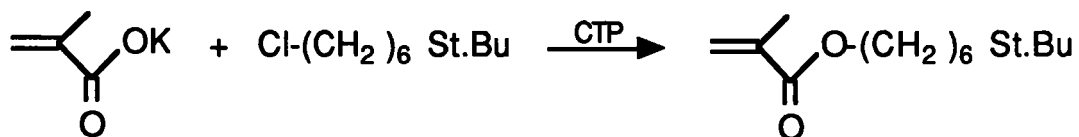
Ainsi lors de nos essais, nous avons fait varier :

- l'agent de transfert (ammonium quaternaire, éther couronne 18.6, éther de polyéthylèneglycol, aminoéther) [tableaux 8 a-f]
- la température [tableau 9]
- le temps de réaction [tableau 10]
- les pourcentages molaires MAK/chlorure, et A.T./MAK [tableau 11]
- le type de C.T.P. (solide/liquide, liquide/liquide, liquide/liquide sans solvant)
- la quantité d'eau introduite [tableau 12] et le solvant utilisé [tableau 8].

Le but de notre démarche était de déterminer le type de C.T.P. qui conduit aux meilleurs résultats, et de connaître les facteurs influençant la réaction, afin de pouvoir mettre en place ultérieurement un plan d'expérience pour une éventuelle exploitation industrielle.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

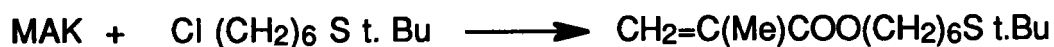
Les résultats de l'étude qui a été réalisée autour des deux réactions suivantes (Réaction I et Réaction II) sont réunis dans les tableaux 8 à 11.



Réaction I

N° 60

Tableau 9 : Synthèse d'acrylates sulfurés par C.T.P. (§ I-2-1-2)
Influence de la température sur la réaction I :

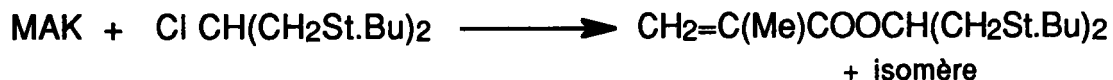


Avec MAK / chlorure = 2
 t.r. = 18 h
 A.T. = aliquat (10%)
 C.T.P. (L. L.) : minimum d'eau, sans solvant

essai N°	T°C	ρ %*
88	25	< 5
89	38	5
90	80	75
91	100	85

* Rendement en produit isolé calculé par rapport au chlorure sulfuré

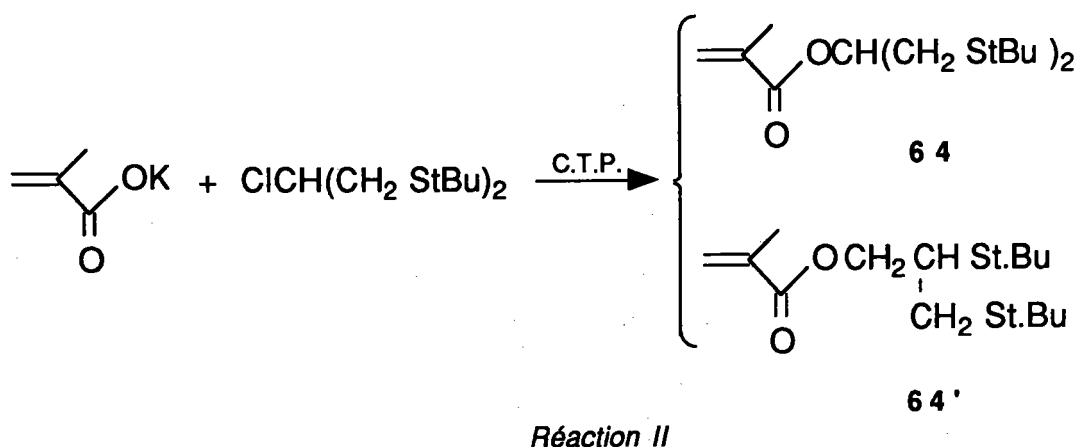
Tableau 10 : Synthèse d'acrylates sulfurés par C.T.P. (§ I-2-1-2)
Influence du temps de réaction sur la réaction II



Avec MAK / Chlorure = 2
 A.T. = aliquat (10%)
 T = 100°C
 C.T.P. (L.L.) : minimum d'eau, sans solvant

essai N°	temps (h)	ρ %*
92	0.5	25
93	1	70
94	5	75
95	18	76

* Rendement en produit isolé calculé par rapport au chlorure sulfuré



Cette étude a été complétée avec la synthèse de divers acrylates sulfurés mettant en jeu les trois meilleurs méthodes de C.T.P. déduites des essais réalisés à partir des réactions I et II précédentes [tableaux 13]

Ces méthodes sont :

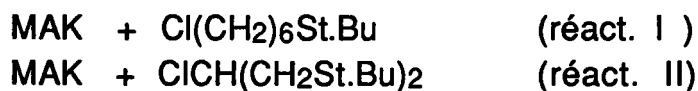
- C.T.P. 1 : C.T.P. liquide/liquide sans solvant et le minimum d'eau pour diluer le MAK, aliquat comme agent de transfert,
- C.T.P. 2 : C.T.P. liquide/liquide, $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ comme agent de transfert,
- C.T.P. 3 : C.T.P. solide/liquide, CH_3CN comme solvant, aliquat comme agent de transfert.

A partir des résultats observés, nous en déduisons que :

♦ Parmi les différents catalyseurs de transfert de phase testés, l'aliquat 336 est le plus approprié pour les deux réactions I et II [tableaux 8 a-f].

♦ Nous notons des rendements relativement corrects pour la réaction II par rapport à la réaction I, avec tous les catalyseurs de transfert de phase testés (essais 70, 72, 74, 78, 80, 85) à l'exception toutefois de l'éther amine $(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ qui donne un très faible rendement dans les deux cas (essais 86, 87) avec les conditions expérimentales utilisées. Ceci confirme le mécanisme exposé précédemment avec la formation de l'ion thiiranium intermédiaire. Dans la réaction II, l'influence du catalyseur est peu importante, il suffit qu'il parvienne à extraire le carboxylate $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COO}^-)$ dans la phase organique et ainsi permette la réaction. Par contre pour la réaction I, le rôle du catalyseur est primordial et seul l'aliquat 336

Tableau 11 : Synthèse d'acrylates sulfurés par CTP (§ I-2-1-2)
Influence du pourcentage de catalyseur (AT/MAK)
 AT = aliquat 336



essai N°	réact.	durée (heure)	% molaire MAK/chlorure	Condt.	% molaire AT/MAK	ρ%*
96	I	18	2	H ₂ O mini	10	85
97	I	18	1.5	H ₂ O mini	10	85
98	I	5	1.1	H ₂ O mini	10	69
99	I	5	1.5	H ₂ O mini	10	83
100	I	18	8	H ₂ O mini	5	35
101	II	18	8	H ₂ O mini	10	76
102	II	5	2	H ₂ O mini	10	75
103	II	18	2	H ₂ O mini	10	76
104	II	18	2	H ₂ O/CHCl ₃	30	69
105	II	18	2	H ₂ O/CHCl ₃	10	70

Tableau 12 : Synthèse d'acrylates sulfurés par C.T.P.
Influence de la dilution sur la réaction I



Avec T = 100°C
 A.T. = aliquat (10%)
 MAK / Chl. = 2
 C.T.P. : S.L. ou L.L. sans solvant

essai N°	type de C.T.P.	Condt.	ρ %*
106	S.L.	H ₂ O, 0 éq	75
107	L.L.	H ₂ O, 5 éq	85
108	L.L.	H ₂ O, 50 éq	68
109	L.L.	H ₂ O, 100 éq	50

* Rendement en produit isolé calculé par rapport au chlorure sulfuré

(comparativement aux autres agents de transfert, dans les mêmes conditions) conduit à des résultats convenables [tableau 8-b] ; son efficacité repose sur une structure organique plus importante pour extraire le carboxylate acrylique en phase organique (lipophilie accrue) et favoriser la réaction.

♦ Comme tout catalyseur, l'efficacité de l'aliquat 336 dépend de nombreux facteurs autres que sa structure propre. De nombreux essais ont été réalisés afin de déduire les meilleurs conditions liées :

- Aux types de C.T.P. [tableau 8-b] : Il apparaît que la C.T.P. liquide/liquide sans solvant et un minimum d'eau pour diluer le MAK, conduit dans le cas des deux chlorures aux meilleurs résultats. On notera également le cas de la C.T.P. solide/liquide dans l'acétonitrile qui donne aussi des résultats convenables.

Remarque : l'acétonitrile utilisé pour la C.T.P. présente l'avantage de pouvoir solubiliser en partie le sel d'acide, d'où les meilleurs résultats observés dans ce solvant (essais 73, 74 ; 79/81 ; 80/83).

- A la dilution : le rendement apparaît maximum pour une quantité d'eau suffisante à la dilution du MAK (soit 5 à 7 équivalents d'eau) [tableau 12],

- A la température [tableaux 8-b, 9] ; il est nécessaire de travailler à une température supérieure à 80°C pour obtenir des rendements satisfaisants. On remarque d'ailleurs que l'utilisation de solvant peut être une limite à la température du mélange réactionnel et diminuer ainsi le rendement (essais 71, 73, 75)

- Au temps de réaction [tableau 10] . De nombreux essais ont été réalisés sur une période de 18 heures, cependant ce temps de réaction peut être considérablement diminué comme nous l'avons vu avec les essais 93, 94, 95. La réaction est pratiquement à son optimum au bout de 5 heures,

- Aux pourcentages A.T./MAK et MAK/Chlorure sulfuré [tableau 11]. Les meilleurs résultats apparaissent pour les valeurs suivantes :

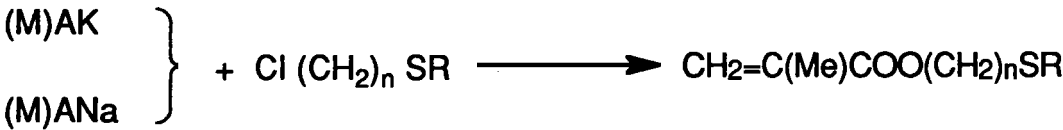
5% < A.T./MAK < 10% molaire

1.1 < MAK/Chlorure sulfuré < 1.5

Nous avons appliqué la C.T.P. dans les conditions optimales présentées ci-dessus, à divers chlorures sulfurés [tableau 13]. Les rendements observés en série méthacrylique sont tout à fait convenables. Cependant les mêmes essais réalisés en série acrylique (essais 110, 113, 115, 127) fournissent des rendements beaucoup plus faibles ; ce phénomène peut être attribué à la grande aptitude du système acrylique à la polymérisation. Il faut toutefois noter que l'étude précédente a été réalisée avec le MAK et le MANa [tableau 13], et qu'il serait opportun de le faire avec l'AK ou l'ANa pour une éventuelle exploitation industrielle.

Nous en concluons que la C.T.P. est une méthode originale qui permet d'accéder à des méthacrylates sulfurés avec des rendements satisfaisants²⁴⁵.

**Tableau 13 : Synthèse de (méth)acrylates sulfurés
par C.T.P. 1, C.T.P. 2, C.T.P. 3**



"sel"

essai	Produit	α	n	R	sel	ρ% C.T.P.1	ρ% C.T.P.2	ρ% C.T.P.3
110	5 0	H	2	t.Bu	K	44	50	80
111	5 1	Me	2	t.Bu	K	95	90	
112	5 7	Me	3	t.Bu	K	92		
113	6 5	H	2	(CH ₂) ₂ St.Bu	K	20		
114	6 6	Me	2	(CH ₂) ₂ St.Bu	K	50		
115	6 7	H	2	CH ₂ Ph	K	45		
116	6 8	Me	2	CH ₂ Ph	K	82	75	
117	6 0	Me	6	t.Bu	K	85	35	
118	5 5	Me	3	St.Bu	K	80		
119	6 9	Me	2	i.Bu	K	90		
120	7 0	Me	2	n.Bu	K	87		65
121	7 1	Me	2	cyclo (6)	K	92		
122	7 2	Me	2	CH ₂ -Th(3)	K	60		
123	7 3	Me	1	n.Bu	K		55	
124	7 4	Me	1	Ph	K			
125	6 1	Me	2	n.decyle	K		75	
126	6 3	Me	2	CH ₂ -fenchyle	K		85	
127	7 5	H	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	K	25	35	
128	5 2	Me	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	K	84	85	
129	6 2	Me	2	DCPD	K	68	69	
130	5 1	Me	2	t.Bu	Na	86		
131	6 0	Me	6	t.Bu	Na	60		
Autres acrylates sulfurés								
132	7 6	CH ₂ =CHCOOCH(CH ₂ St.Bu) ₂			K		58	90
133	6 4	CH ₂ =C(Me)COOCH(CH ₂ St.Bu) ₂			K	76	70	
134	7 7	(CH ₂ =C(Me)COOCH ₂ CH ₂) ₂ S			K	80	76	

De plus, le type de C.T.P. préconisé (minimum d'eau, sans solvant) peut être intéressant industriellement (mise en oeuvre aisée, pas de solvant).

I - 2 - 1 - 3 Réactions entre le MACLE et des mercaptates alcalins

Afin de valoriser l'énorme quantité de (M)ACLE disponible, nous avons essayé de préparer des acrylates sulfurés par action de mercaptates.

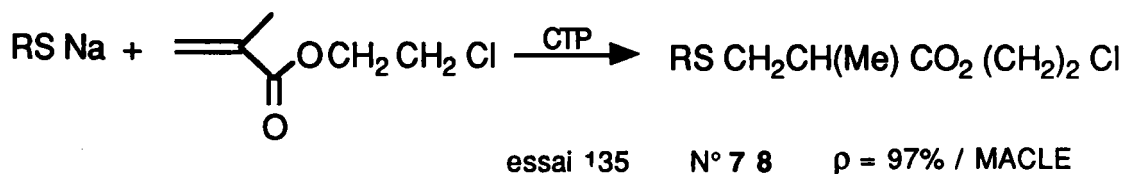
Il faut savoir que le chlore du (M)ACLE est très peu réactif (encombrement stérique ou effet électroattracteur du carboxylate acrylique qui déstabilise une charge partielle δ^+ lors d'une substitution). Cependant, certains brevets^{79,80} (russes en particulier) revendiquent des substitutions de celui-ci par des mercaptates ou des systèmes polysulfurés Na_2S_x ($x = 1, 2, 4$)

Nous avons donc réalisé plusieurs essais à l'aide de trois méthodes différentes :

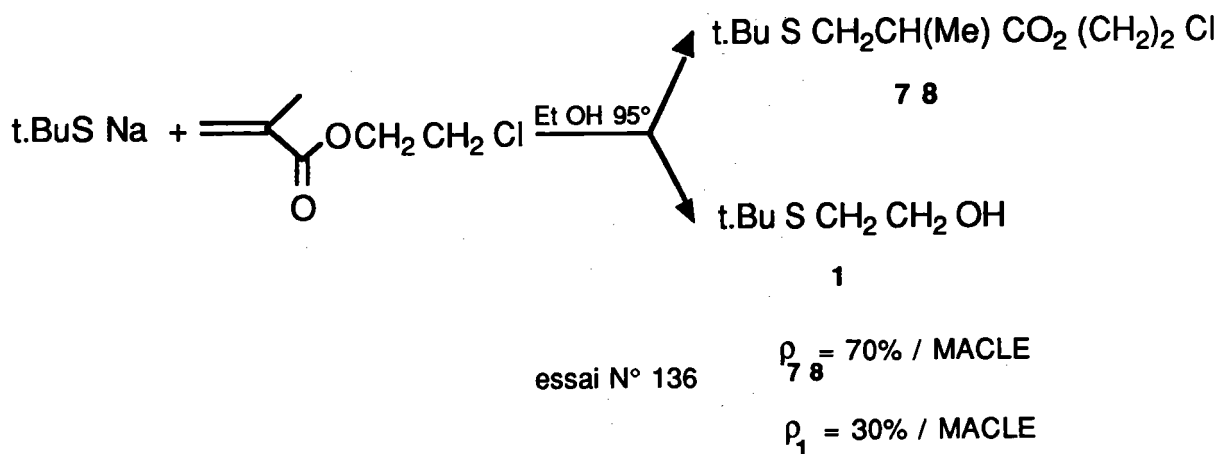
- réaction dans l'éthanol à 95°
- réaction par C.T.P. — liquide/liquide ($\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$),
ammonium quaternaire
- solide/liquide (CH_3CN), aliquat 336 ou
éther couronne
- liquide/liquide sans solvant, minimum
d'eau, aliquat 336
- réaction dans le DMF

Or, dans tous les cas, nous n'observons pas la réaction de substitution du chlorure attendue :

- avec Na_2S , le MACLE est récupéré en totalité en fin de manipulation, aussi bien par C.T.P. qu'avec la réaction réalisée dans le DMF,
- avec les mercaptates RSNa ,
 - par C.T.P., on observe une addition de Michael totale sur la double liaison acrylique :



• dans l'éthanol à 95°, on observe un mélange d'addition de Michael, de saponification suivie d'une substitution nucléophile du chloroéthanol formé :



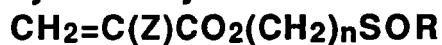
La saponification peut s'expliquer par la présence de soude dans le milieu réactionnel résultant de l'équilibre entre les deux formes mercaptate/mercaptan



Le chlore en position 2 du système acrylique ou carboxylique résultant de l'addition de Michael sur la double liaison ($\text{RSCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{COO}^-$) ne se prête pas aux substitutions nucléophiles par des mercaptates. En effet, la réaction conduite par C.T.P. avec un excès de 2 ou 8 équivalents de mercaptate ne donne pas le produit d'une substitution nucléophile mais uniquement $\text{RSCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \dots$

Suite à ces divers essais, nous n'avons pas poursuivi cette étude. La réaction de Michael avec les mercaptans est trop rapide comparativement à quelques substitutions nucléophiles du chlore qui pourraient éventuellement aboutir.

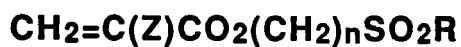
Tableau 14 : Synthèse de sulfoxydes acrylés



essai N°	Produit	Z	n	R	ρ %*
137	7 9	H	2	t.Bu	91
138	8 0	Me	2	t.Bu	90
139	8 1	H	3	t.Bu	95
140	8 2	Me	3	t.Bu	96
141	8 3	Me	5	t.Bu	98
142	8 4	Me	11	t.Bu	97
143	8 5	Me	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	99
144	8 6	Me	1	Ph	99
145	8 7	Me	2	n.décyle	98

* Rendement en produit pur calculé par rapport à l'acrylate sulfuré

Tableau 15 : Synthèse de sulfones méthacrylées par oxydation des sulfures acrylés



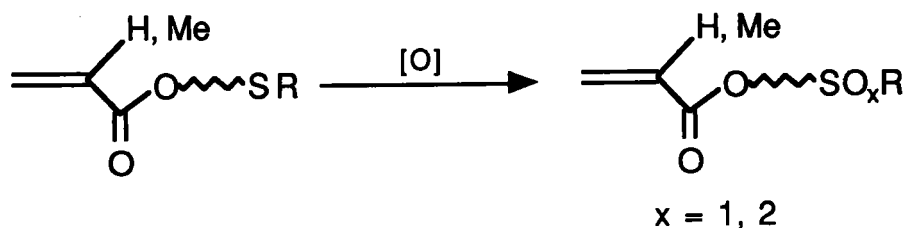
essai N°	Produit	Z	n	R	ρ %*
145	8 8	Me	2	t.Bu	98
146	8 9	Me	5	t.Bu	97
147	9 0	Me	11	t.Bu	95
148	9 1	Me	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	99

* Rendement en produit pur calculé par rapport au méthacrylate sulfuré

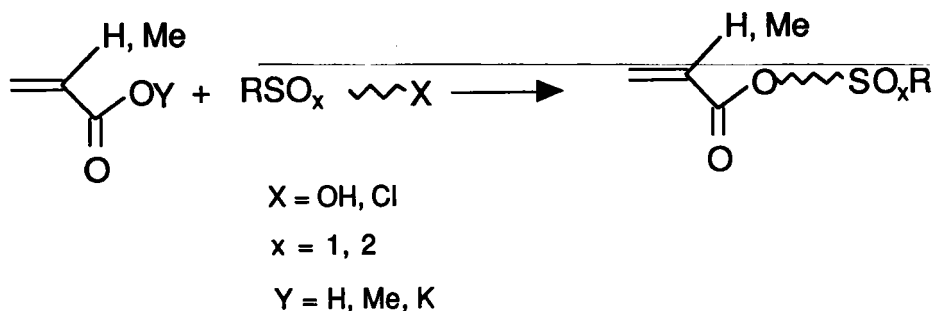
I-2-2 Synthèse de sulfoxydes et de sulfones acrylés

Les sulfoxydes et les sulfones acrylés peuvent être synthétisés par différentes voies :

- par oxydation de sulfures acryliques (voie I)

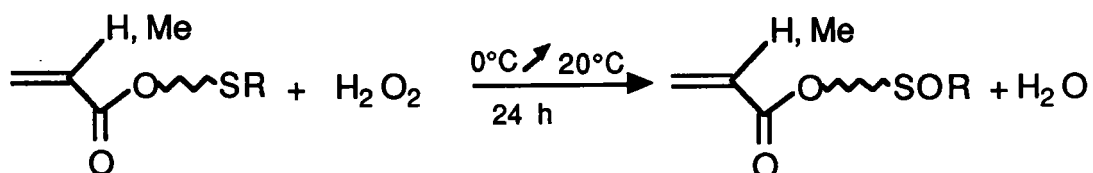


- par condensation d'hydroxy ou de chloro-sulfoxydes ou sulfones sur un acide acrylique ou l'un de ses dérivés (réactions d'estérification ou de C.T.P.) (voie II)



I-2-2-1 Synthèse de sulfoxydes acrylés

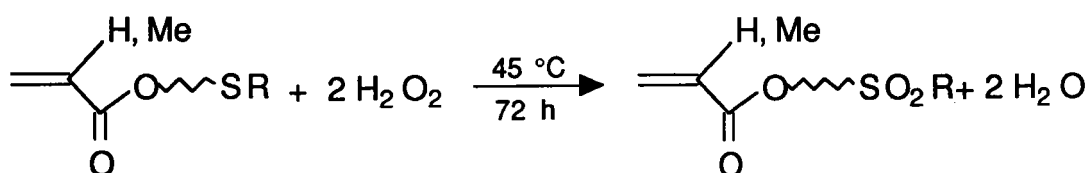
En ce qui concerne la synthèse des sulfoxydes, nous avons appliqué uniquement la première voie. Nous avons le choix entre de nombreux agents oxydants pour obtenir sélectivement le sulfoxyde^{245'} (sans passer à l'étape d'oxydation supérieure et sans affecter le système acrylique), entre autres, le périodate de sodium et le peroxyde d'hydrogène. Ainsi nous avons choisi le peroxyde d'hydrogène à 30% qui conduit à d'excellents résultats ; les rendements sont en effet quantitatifs dans la plupart des essais réalisés [tableau 14]



1-2-2-2 Synthèse de sulfones acrylées

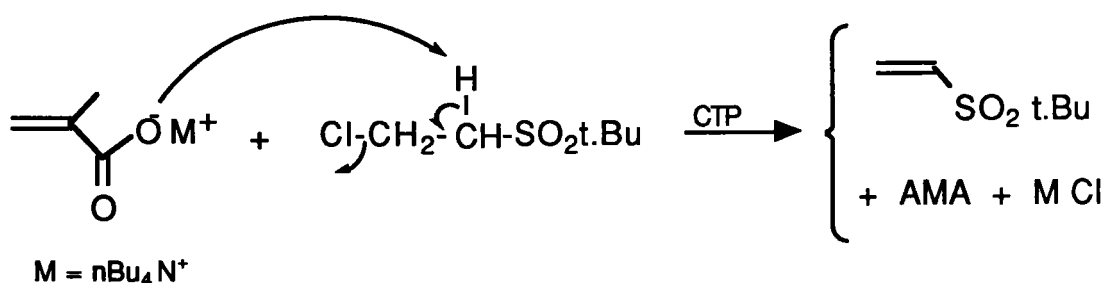
Pour la synthèse des sulfones, les deux voies précédentes ont été testées :

♦ Oxydation des sulfures acryliques : comme pour les sulfoxydes, de nombreux agents permettent l'oxydation directe de sulfures en sulfones ou encore l'oxydation de sulfoxydes en sulfones, par exemple : H_2O_2 , KMnO_4 , KHSO_5 , des peracides. Nous avons choisi là encore le peroxyde d'hydrogène à 30% qui permet avec deux équivalents l'oxydation de sulfure en sulfone :



Cependant lors de nos premiers essais, en suivant scrupuleusement le mode opératoire préconisé par D.S. TARBELL et C. WEAVER²⁴⁰, nous avons enregistré des problèmes de polymérisation et la sulfone n'a pu être isolée. Nous avons donc essayé d'adapter la méthode aux systèmes acryliques par utilisation de conditions opératoires moins drastiques. Ainsi, en diminuant la température et en prolongeant le temps de réaction, plusieurs sulfones acryliques ont pu être synthétisées avec des rendements très convenables [tableau 15]

♦ Réaction d'une β -chloroéthyl sulfone avec le MAK par C.T.P. : pour cette réaction, nous avons appliqué une méthode de C.T.P. décrite dans la partie 1-2-1-2 [liquide/liquide ($\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$), $\text{nBu}_4\text{N}+\text{HSO}_4^-$ (C.T.P. 2)]. Le seul essai réalisé sur $\text{t.BuSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, n'a pas permis d'isoler la sulfone acrylée attendue, mais la sulfone vinylique $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSO}_2\text{t.Bu}$. Ceci était cependant prévisible ; en effet, comme toujours en C.T.P., l'augmentation de la réactivité nucléophile d'un anion carboxylate (dans le cas présent $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{COO}^-$) est accompagnée d'une augmentation des propriétés basiques, et des éliminations parasites peuvent faire leur apparition. L'essai réalisé avec cette β -chloroéthyl sulfone s'y prête relativement bien du fait de l'acidité du proton en α de la fonction sulfone :



essai 150 N° 9 2 $\rho = 98 \%$

La vinyl sulfone $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSO}_2\text{t.Bu}$ est ainsi synthétisée avec un rendement de 98% par rapport à la chlorosulfone de départ, ce qui montre la sélectivité de la réaction d'élimination par rapport à la substitution.

Suite au résultat observé, cette voie de synthèse pour obtenir des β -sulfones acrylées a été abandonnée.

♦ Réaction d'estérification de l'AMA par des sulfones hydroxylées : nous avons appliqué la réaction d'estérification décrite dans le § 1-2-1-1 aux sulfones hydroxylées (catalyseur : APTS, stabilisant : PTZ, entraînement azéotropique de l'eau)

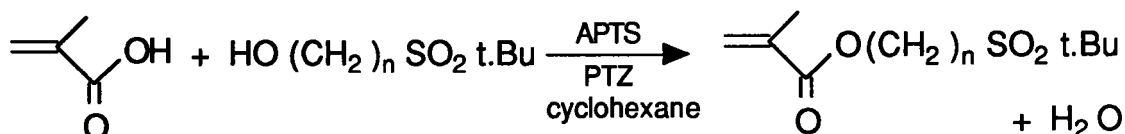


Tableau 16 : Synthèse de sulfones acrylées par estérification

essai	Produit	n	$\rho \%$ *
151	8 8	2	52
152	9 3	3	82
153	8 9	5	90

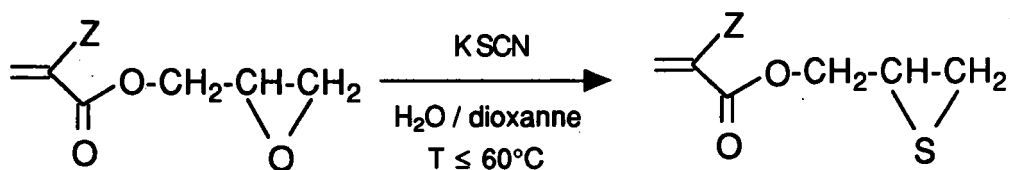
Les rendements observés sont convenables pour $n \geq 3$ (tableau 16), cependant pour $n = 2$, le faible résultat observé peut être expliqué par la non miscibilité de l'hydroxysulfone dans le cyclohexane. Ce dernier résultat

(88, $\rho=52\%$) est toutefois meilleur que l'estérification de l'hydroxy sulfure correspondant qui lui était cependant soluble dans le solvant (51, $\rho = 37\%$); ceci confirme une fois de plus l'hypothèse émise au sujet d'une "complexation" entre le soufre et l'oxygène des β -hydroxysulfures, "complexation" qui n'a pas lieu d'exister avec les β -hydroxysulfones (les orbitales d du soufre sont alors occupées).

Nous en déduisons que les sulfoxydes et les sulfones acrylés peuvent être synthétisés directement par oxydation des acrylates sulfurés correspondants avec le peroxyde d'hydrogène à 30% et ceci avec des rendements très satisfaisants. Le temps de réaction est relativement long (± 24 heures pour les sulfoxydes et ± 72 heures pour les sulfones) mais permet d'obtenir l'un ou l'autre sélectivement. L'estérification d'hydroxysulfones avec l'AA ou l'AMA permet également d'accéder aux sulfones acrylés avec des rendements corrects, plus faibles dans le cas de β -hydroxysulfones (dans les conditions opératoires fixées), mais ceci avec un temps de réaction de 4 à 5 heures.

I-2-3 Synthèse de l'acrylate de thioglycidyle (ATGLY) et du méthacrylate de thioglycidyle (MATGLY)

Les thiiranes sont accessibles par un grand nombre de réactions²⁴⁶. Nous nous sommes intéressés à la conversion de l'acrylate et du méthacrylate de glycidyle en leurs homologues sulfurés par réaction avec le thiocyanate de potassium. Cette réaction est réalisée dans un mélange organique eau-dioxanne qui permet une homogénéité du milieu réactionnel, à une température inférieure à 60°C²⁴⁷ :



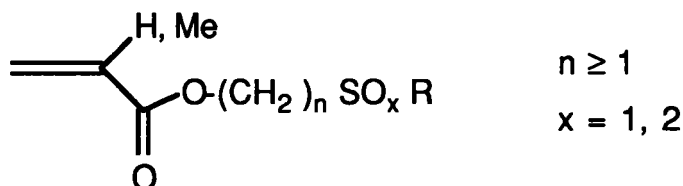
essai 154 Z = H N° 94 $\rho_{\text{brut}} = 82 \%$
 $\rho_{\text{dist.}} = 38 \%$

essai 155 Z = Me N° 95 $\rho_{\text{brut}} = 77\%$
 $\rho_{\text{dist.}} = 40 \%$

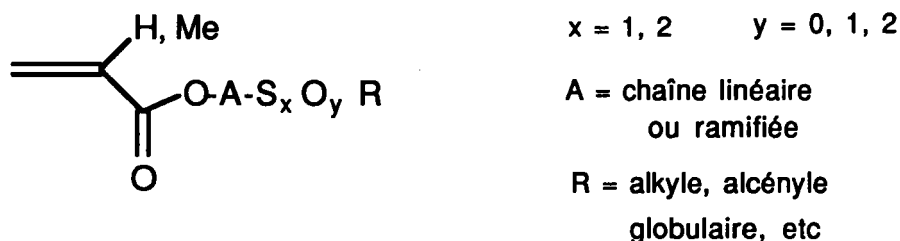
Ces deux méthodes permettent une fois de plus de mettre en évidence l'influence du soufre en β des fonctions hydroxyle et halogène lors des réactions :

- soit en diminuant la réactivité (estérification)
- soit en l'augmentant par formation d'un ion thiiranium (C.T.P.)

Les sulfoxydes et les sulfones ont pu être préparés sélectivement par oxydation des sulfures acryliques avec le peroxyde d'hydrogène, en suivant un mode opératoire bien distinct pour l'un et pour l'autre²⁴⁵. Les rendements obtenus sont toujours supérieurs à 90% par rapport à l'acrylate de départ et ceci aussi bien en série acrylique que méthacrylique. La réaction d'estérification directe pour synthétiser des sulfones (voire également des sulfoxydes), à partir d'hydroxysulfones par condensation sur l'AA ou l'AMA, peut également être retenue pour ses rendements acceptables et ses temps de réaction convenables.



Les différentes méthodes de synthèses décrites dans ce chapitre peuvent donc permettre l'accès à un nombre "infini" de monomères acryliques soufrés de formule générale :



De plus, certaines de ces méthodes (C.T.P., synthèse de sulfoxydes et de sulfones) présentent quelques avantages pour une éventuelle exploitation industrielle :

- mise en oeuvre aisée
- rendements satisfaisants pouvant être améliorés par optimisation de la méthode (C.T.P.)
- réactions sans solvant

Toutefois une autre voie d'accès pourra être développée industriellement à savoir la transestérification. Cette méthode est actuellement testée au

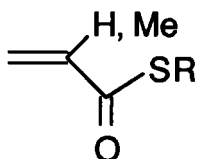
L.C.O.²⁴¹, où nous avons enregistré des premiers essais très prometteurs [Annexe 1].

Les premiers tests de polymérisation (les essais sont actuellement trop peu nombreux pour que l'on puisse se prononcer [Annexe 2]) devraient nous permettre de connaître quelques caractéristiques des polymères ou copolymères issus de nos monomères soufrés et d'orienter nos choix de synthèse pour une application industrielle bien définie.

II SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES

Nous avons testé plusieurs méthodes décrites dans la littérature pour accéder aux thioesters acryliques. Les résultats n'étant pas toujours probants, nous nous sommes attachés à mettre une synthèse au point.

Nous avons ainsi essayé de synthétiser différents thioesters dont le radical R correspond, entre autre, à celui des esters acryliques synthétisés précédemment (§ B-I), dans le but de pouvoir comparer ultérieurement les propriétés physico-chimiques des polymères correspondants.



Dans la littérature, les thioesters acrylés sont synthétisés essentiellement selon deux méthodes :

- l'une indirecte qui utilise des produits de départ non acryliques²⁴⁸⁻²⁵⁴,
- l'autre directe, utilise le chlorure de (méth)acryloyle.

Cette dernière méthode est la plus développée. Elle conduit à différents modes opératoires :

- ◊ les réactions avec des mercaptates en milieu aqueux^{106,117,125,255-260} ou organiques^{102,108,261-263} ; des rendements de 20 à 26% sont atteints en série acryliques et de 40 à 87% en série méthacrylique,
- ◊ les réactions de mercaptans en présence de bases tertiaires (pyridine^{121,122,257} ou triéthylamine^{94,97,100,114,115,118,125}), conduisent à des rendements de 45 à 60%.

Les autres méthodes décrites à partir des chlorures d'acryloyle et de méthacryloyle ne sont la plupart du temps qu'une variante des deux précédentes. On peut citer :

- la réaction en présence d'un catalyseur, type acide de lewis²⁶⁵,

- la réaction utilisant une C.T.P.^{266,267},
- la réaction en présence d'un mercaptate de métaux lourds (Pb, Cu)^{105,268,269},
- la réaction avec un thiiranne^{270,271}.

Les diverses méthodes de synthèse décrites ne sont pas toujours très concluantes ; les rendements annoncés sont souvent faibles.

Notre objectif premier étant la synthèse d'une gamme variée de thioesters acryliques, nous avons choisi trois voies d'accès principales faisant intervenir le chlorure de (méth)acryloyle ou l'acide (méth)acrylique comme produit de base :

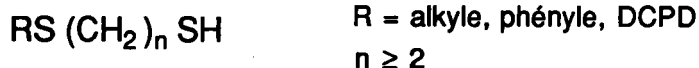
- la première nécessite des mercaptans ; ceci nous a amené à en synthétiser de manière à posséder des produits très diversifiés,
- la deuxième consiste à préparer un sel de thioéthaniminium,
- la troisième utilise la réaction de thiiranes.

II-1 SYNTHÈSE DE MERCAPTANS

Les mercaptans sont accessibles par de nombreuses méthodes dont les plus classiques sont les suivantes :

- la réduction de thiocétones et thioaldéhydes par des hydrures²⁷²,
- la réduction de disulfure par LiAlH_4 , ou Zn en présence d'acide dilué, ou par PPh_3 et H_2O , ou encore par chauffage en milieu alcalin²⁷³,
- l'addition d' H_2S sur des oléfines^{274,275},
- les réactions à partir d'alcools : action d' H_2S en présence de Al_2O_3 ²⁷⁶ ou plus récemment avec le réactif de Lawesson²⁷⁷,
- les réactions à partir d'halogénures : action d' H_2S ou Na_2S ²⁷⁸, ou bien par action de la thiourée en présence d'une solution alcaline²⁷⁹⁻²⁸¹ ou d'une amine²⁸².

Les mercaptans que nous avons synthétisés, afin de compléter une liste de produits commerciaux, sont essentiellement des dérivés sulfurés du type :



Pour effectuer ces synthèses, nous avons choisi la dernière méthode

Schéma réactionnel 8 : Synthèse de mercaptans

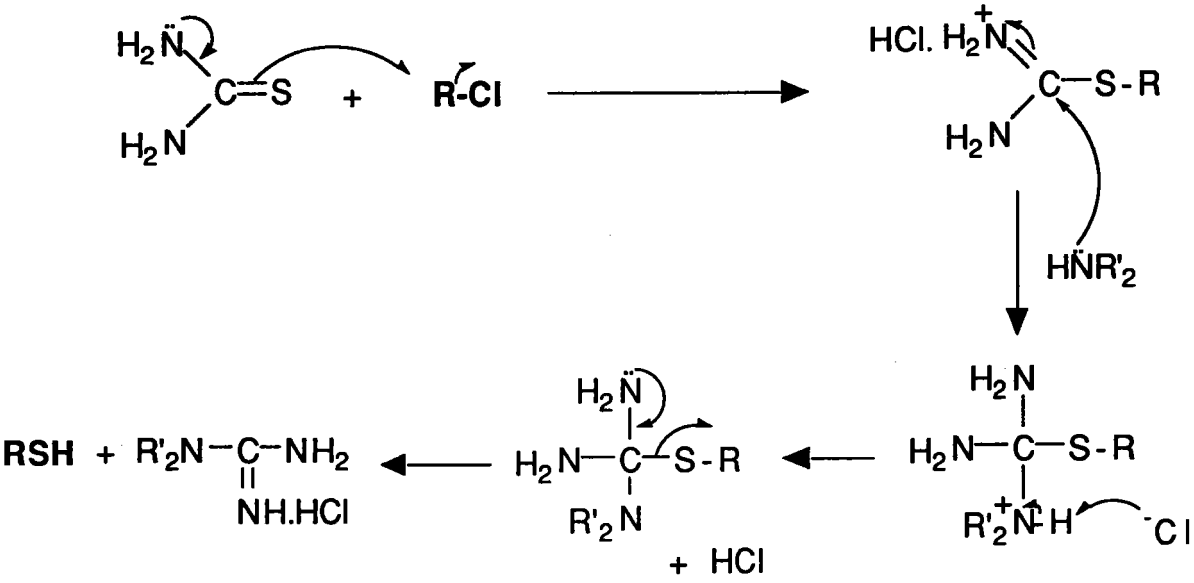


Tableau 17 : Synthèse de mercaptans

Mercaptans du type **RS (CH₂)_nSH**

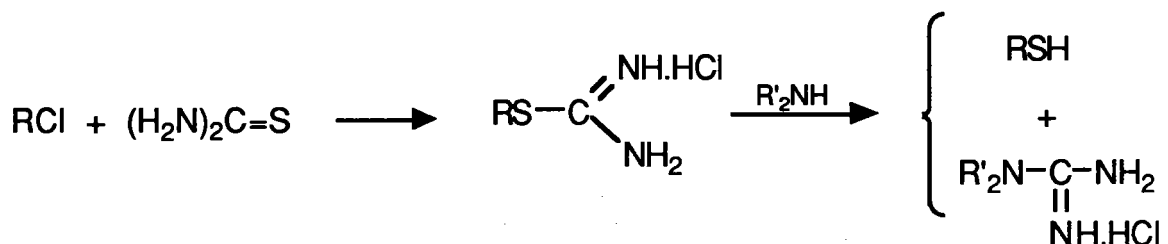
essai N°	Produit	R	n	ρ %*
156	9 6	t.Bu	2	86
157	9 7	t.Bu	3	86
158	9 8	t.Bu	5	80
159	9 9	t.Bu	6	85
160	10 0	cyclo (6)	3	83
161	10 1	Ph	2	75
162	10 2	DCPD	2	86

Autre mercaptan :

essai N°	Produit	molécule	ρ %*
163	10 3	HO (CH ₂) ₆ SH	60

* Rendement en produit distillé calculé par rapport à RCl

présentée ci-dessus qui consiste à faire réagir un chlorure avec la thiourée, le mercaptan étant généré par action d'une amine :



Nous l'avons appliquée aux chlorures sulfurés que nous avons préparés précédemment (§ B-I-1-3).

Le chlorure réagit avec la thiourée dans le triéthylène glycol pour former un sel d'isothiuronium. Ce dernier conduit au mercaptan correspondant par réaction de la tétraéthylène pentamine (Voir schéma réactionnel 8 ci-contre). Il faut noter que le triéthylène glycol et la tétraéthylène pentamine présentent des températures d'ébullition très élevées ; ceci permet d'isoler directement le mercaptan attendu par distillation. Toutefois, pour les mercaptans lourds tel que $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{S-DCPD}$, le triéthylène glycol distille en même temps ; nous avons pallié cet inconvénient en réalisant une chromatographie sur gel de silice du distillat (mélange de mercaptan et de triéthylène glycol).

Nous avons également appliqué cette méthode au chloro-6 hexanol qui nous a permis d'obtenir le mercapto-6 hexanol avec un rendement de 60 %.

Les mercaptans que nous avons synthétisés sont répertoriés dans le tableau 17.

II-2 SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES A PARTIR DE MERCAPTANS OU DE MERCAPTATES (Schéma 2)

Les thioesters acryliques ont été obtenus essentiellement à partir d'acide (méth)acrylique ou du chlorure d'acide correspondant. Pour ces réactions nous avons plusieurs schémas possibles :

- activation ou non de la fonction acide ou dérivé,
- emploi d'un mercaptan sous forme neutre ou saline.

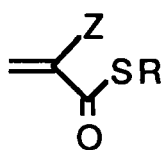
La thioestérification des acryliques est relativement complexe du fait de la présence de la double liaison conjuguée avec la fonction carboxylique, réactive avec les mercaptans et mercaptates. Aussi nous devons toujours

garder à l'esprit les remarques suivantes :

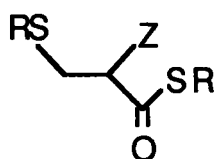
- ♦ Lorsque l'on emploie un mercaptan RSH, deux possibilités se présentent :
 - s'il n'y a pas d'autre réactif que l'acrylate en solution, le mercaptan s'additionne sur la double liaison acrylique selon la réaction de Michael,
 - si on active la fonction carboxylique, cela produit deux sites réactifs : la fonction carboxylique activée et la double liaison acrylique.
- ♦ Lorsque l'on emploie un mercaptate, cette entité étant plus nucléophile, il y a compétition entre l'addition de Michael et l'addition sur la fonction "carboxylique".

Notons aussi que l'acide chlorhydrique formé au cours de la thioestérification d'un chlorure d'acide acrylique par un mercaptan, peut également réagir sur la double liaison acrylique s'il n'est pas piégé.

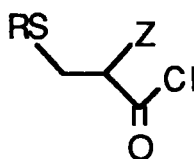
Ainsi, en tenant compte de tous les cas de figures, nous pouvons envisager essentiellement la formation des produits suivants :



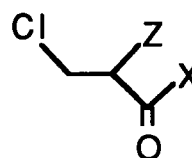
(I)



(II)



(III)



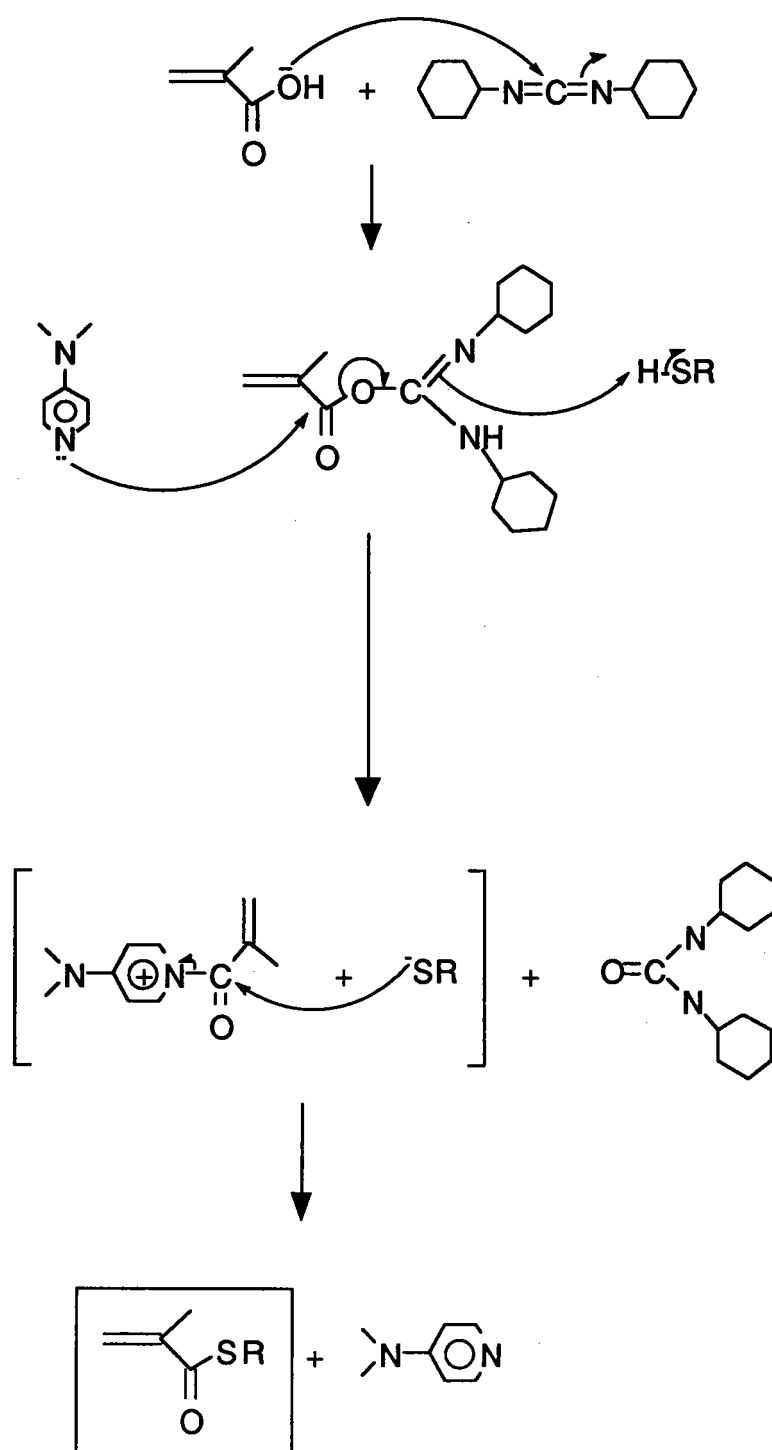
(IV)

Le but de notre étude est donc de déterminer les conditions les meilleures pour obtenir une bonne sélectivité de la réaction de thioestérification.

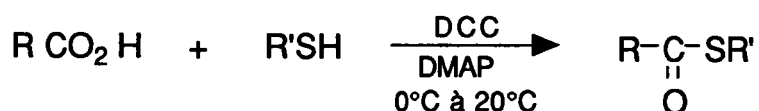
II-2-1 Réaction entre l'acide méthacrylique et des mercaptans

Pour former des thioesters par réaction entre l'acide méthacrylique et un mercaptan plusieurs méthodes sont connues et consistent en premier lieu à activer la fonction acide^{283,284}. Citons en particulier l'activation par les chlorure, cyanure ou azoture de phosphoryles en anhydrides phosphorocarboxyliques^{285,286} et par la dicyclohexylcarbodiimine (DCC) en esters carboxyliques²⁸⁴.

Schéma 9 : DCC et DMAP au cours de la thioestérification de l'AMA par RSH



Nous avons testé cette dernière méthode d'activation en utilisant les travaux de B. NIESES et W. SEGLICH²⁸⁴. La réaction est la suivante :



Pour cette réaction, la DCC est utilisée en quantité stœchiométrique par rapport à l'acide et est transformée en dicyclohexyl urée au cours de la réaction (voir schéma 9). L'emploi de la diméthylamino-4 pyridine (DMAP) en quantité catalytique permet d'accélérer la thioestérification en minimisant la formation de produits secondaires.²⁸⁷

Cette réaction a été testée avec deux mercaptans [t.BuSH et cyclo(6) SH] et a conduit essentiellement à deux produits : le thioester attendu et le produit de double condensation du mercaptan (thioestérification et addition de Michael sur la double liaison acrylique). Les rendements respectifs sont indiqués dans le tableau 18.

Tableau 18 : Pourcentages respectifs des deux produits majoritaires résultants de la thioestérification (calculés par rapport à l'AMA)

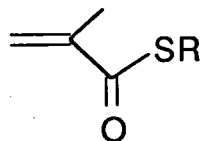
essai	R	H ₂ C=C(Me)C(O)SR	RSCH ₂ CH(Me)C(O)SR
164	cyclo (6)	54.7% (104)	45.3% (104')
165	t.Bu	42% (105)	58% (105')

Au cours de ces réactions nous enregistrons une perte de masse de 10 à 12 % qui pourrait correspondre, entre autre, à l'acide méthacrylique initial qui n'a pas réagi.

Cette étude réalisée avec un mélange équimoléculaire mercaptan/acrylique n'a pas été poursuivie du fait de l'addition de Michael non négligeable. Cependant, il serait possible de faire varier les différents paramètres (température, pourcentage de mercaptan par rapport à l'acide) qui influent le plus sur la réaction. Ceci pourrait donner de meilleurs résultats.

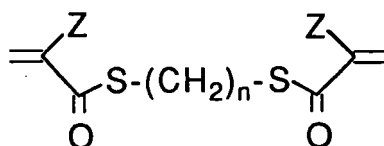
Tableau 19 : Synthèse de thioesters acryliques
 par C.T.P. liquide/liquide
 $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, MOH (5%) ; M = Na, K

Tableau 19-a : Synthèse de thioesters du type



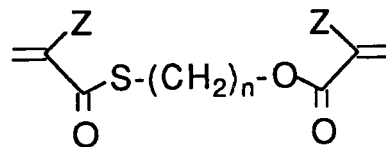
essai	Produit	R	M	A.T.	$\rho(\text{I})\%^*$	$\rho(\text{II})\%^*$	autres
166	105	t.Bu	Na	n.BuN4HSO4	35	24	41
167	106	n.Bu	Na	n.BuN4HSO4	34	24	42
168	106	n.Bu	K	adogène	36	23	41
169	104	cyclo(6)	Na	aliquat	29	25	46
170	104	cyclo(6)	Na	n.BuN4HSO4	32	22.8	45.2
171	107	Ph	Na	n.BuN4HSO4	72	< 5	< 28

Tableau 19-b : Synthèse de bithioesters du type



essai N°	Produit	Z	n	M	$\rho \%^*$
172	108	Me	2	K	90
173	109	H	2	K	38
174	110	Me	6	K	17

Tableau 19-c : Synthèse de thioesters du type



essai N°	Produit	Z	n	M	$\rho \%^*$
175	111	H	2	K	35
176	112	Me	2	K	85

* Rendement calculé par rapport au CAO ou CMAO

II-2-2 Réaction entre le chlorure de (méth)acryloyle et des mercaptans ou des mercaptates

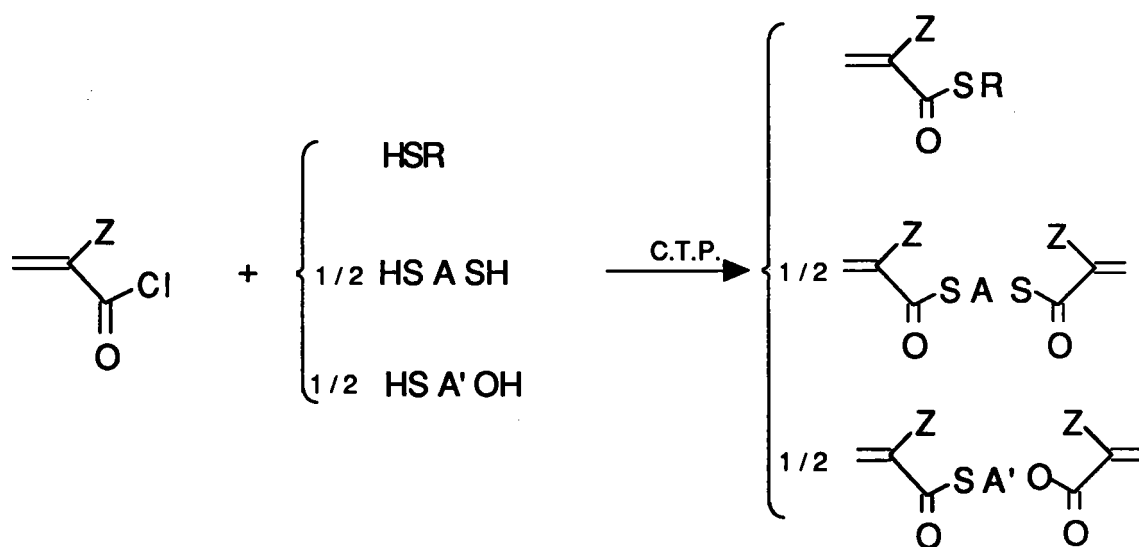
Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre les thioesters acryliques sont principalement synthétisés par réaction de mercaptans ou de leurs sels avec le chlorure de (méth)acryloyle.

Dans cette partie nous présentons les résultats que nous avons obtenus en utilisant des réactions semblables à celles décrites dans la littérature. Ceci nous a permis de mieux cerner la réaction de thioestérification sur les monomères acryliques et ainsi de mettre au point une méthode de synthèse très performante.

II-2-2-1 Réaction en Catalyse par Transfert de Phase

Cette méthode nous a permis de synthétiser des thioesters et bis-thioesters. Elle consiste à faire réagir un mercaptate (ou bis-mercaptate) en solution aqueuse avec le chlorure de (méth)acryloyle dilué dans un solvant organique, l'agent de transfert de phase utilisé étant un sel d'ammonium quaternaire (n.Bu₄N⁺HSO₄⁻, aliquat 336, adogène).

Les trois réactions suivantes ont été envisagées :



Elles ont été réalisées avec des alkyles mercaptans, l'éthanedithiol-1,2, l'hexanedithiol-1,6 et le mercaptoéthanol.

a) Résultats et discussions

Les résultats de ces différentes condensations sont présentés dans les tableaux 19 a-c. Leur lecture nous permet de faire les commentaires suivants :

◊ La C.T.P., selon les conditions opératoires préconisées dans certains brevets^{266,267} ne peut être étendue à tout type de mercaptan. En effet, si l'on observe un rendement de 90% pour la condensation de l'éthanedithiol-1,2 sur le chlorure de méthacryloyle (essai 172), il n'en va pas de même pour la réaction équivalente avec l'hexanedithiol-1,6 et les divers alkyles mercaptans testés (essais 166-170, 174). En revanche, la double condensation du mercapto-éthanol avec le CAO ou le CMAO conduit à des résultats tout à fait analogues à ceux observés avec l'éthanedithiol en série acrylique et méthacrylique (essais 173/175 et 172/176). Nous pouvons noter également le cas particulier du thiophénol qui donne le thioester acrylique avec un rendement de 72% (essai 171).

◊ Dans la plupart des cas la thioestérification du CAO ou CMAO est accompagnée de réactions compétitives (hydrolyse du chlorure d'acide, addition de Michael du mercaptan sur la double liaison acrylique). Ceci explique les mauvais rendements observés (voir schéma 10).

◊ Dans le cas des alkyles mercaptans il se forme, lors de la réaction, les différents produits représentés dans le schéma 10. Néanmoins les produits majoritaires observés sont le thioester attendu (I) et le thioester avec addition de Michael (II) dans des proportions molaires relativement voisines (tableau 19-a essais 166,167,170).

◊ Dans le cas des bis-mercaptans et du mercaptoéthanol il peut se former, outre les produits précédents, des produits lourds résultants d'une addition de Michael et d'une thioestérification simultanées pour former des composés linéaires voire cycliques ou encore des produits de bis-addition de Michael (voir schéma 11). Ceci est particulièrement observé en série acrylique ; l'addition de Michael des mercaptans sur ce système est plus favorisée qu'en série méthacrylique, d'où les faibles rendements en thioesters acryliques observés (essais 173, 175). Toutefois la double condensation de l'éthane dithiolate et de l'hydroxy-2 éthyl thiolate sur le CMAO est plus sélective et permet d'obtenir le bis-thioester méthacrylique ou le thioester méthacrylique méthacrylé avec de très bons rendements (essais 172, 176 ; respectivement 90% et 85%).

Les différents résultats observés nous permettent de faire les commentaires suivants : lorsque nous formons le mercaptate *in situ* (eau + base alcaline + RSH) l'équilibre (réaction ci-dessous) peut être fortement déplacé selon le mercaptan utilisé. Nous l'avons vérifié par un essai à blanc

Schéma 10 : Réactions compétitives lors de la thioestérification par C.T.P.

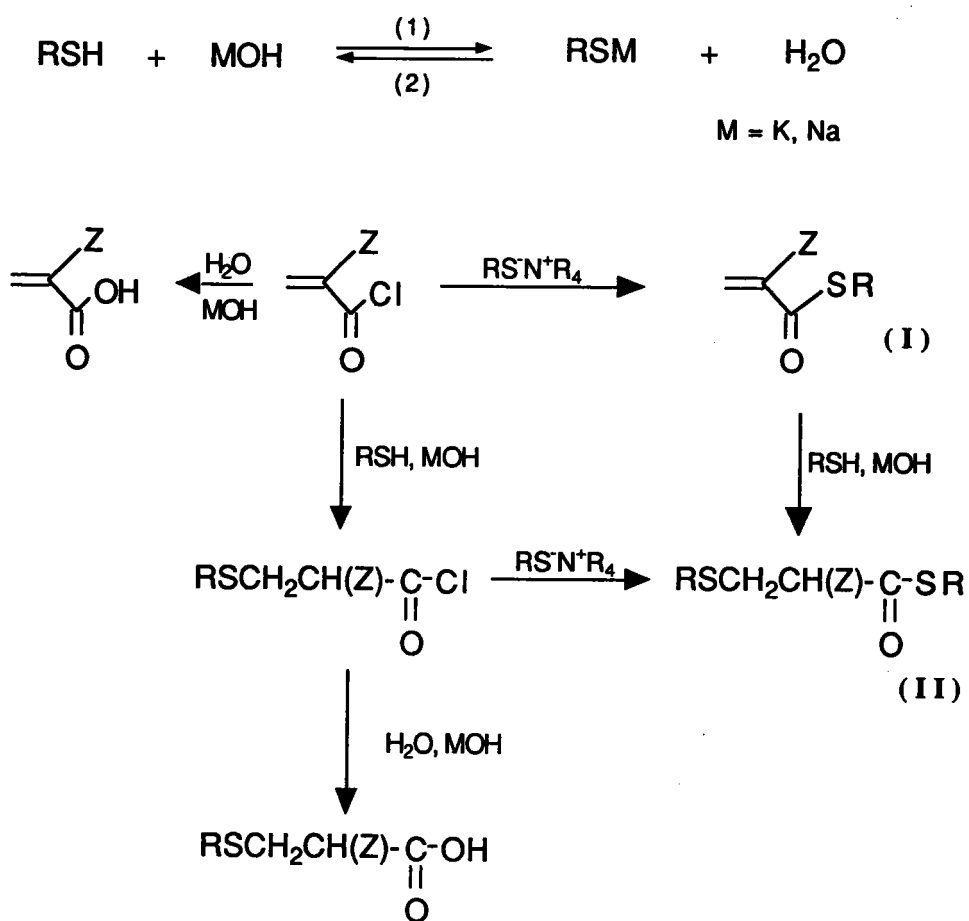
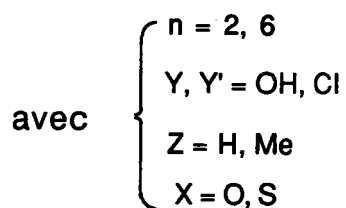
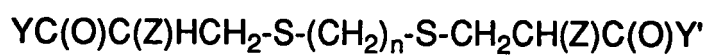
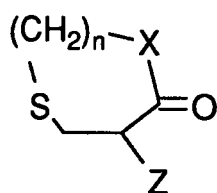
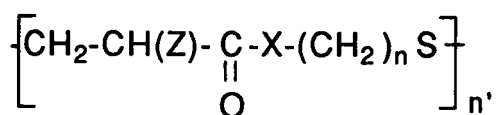
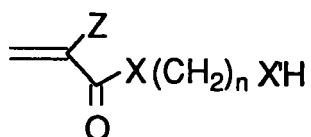
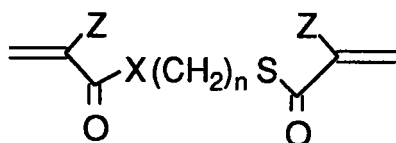
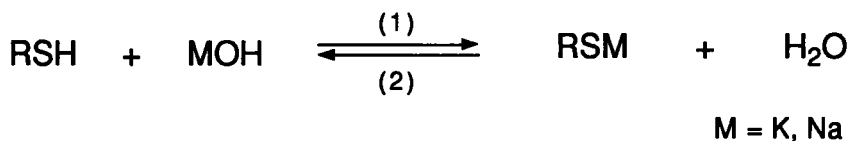


Schéma 11 : Quelques produits "envisageables" lors de la réaction entre un dithiol ou un hydroxy-thiol et le C(M)AO



avec HSCH₂CH₂SH et HS(CH₂)₆SH en absence de chlorure d'acide . Nous récupérons alors dans la phase organique respectivement 0% et 30% de bis-mercaptan.



Ainsi, lorsque l'équilibre est déplacé dans le sens (1), nous avons en C.T.P. compétition entre la réaction sur le carboxyle et l'addition de Michael, et selon la réactivité du mercaptate, l'un ou l'autre est prépondérant. Ceci se remarque facilement au travers des résultats du tableau 19-a où nous obtenons une forte proportion de "Autres". Nous avons donc probablement addition de Michael puis hydrolyse du chlorure d'acide.

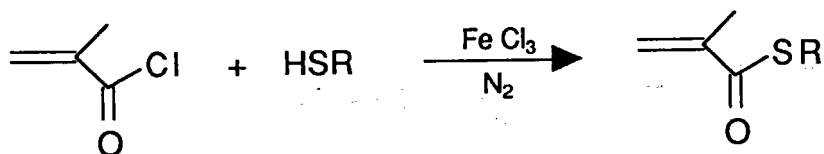
Inversement, lorsque l'équilibre est déplacé dans le sens (2), la forte proportion de mercaptan sous sa forme neutre dans la phase organique implique un pourcentage plus important d'addition de Michael sur la double liaison acrylique. Les résultats des tableaux 19-b et 19-c confirment ces hypothèses, puisque tous les meilleurs rendements sont obtenus à partir des composés de type HSCH₂CH₂X, avec X = SH, OH. On remarque également dans la littérature que la C.T.P. a été principalement utilisée pour synthétiser des bis-thioesters de formule générale : CH₂=C(Z)COSASC(O)C(Z)=CH₂ avec A = (CH₂CH₂Y)_nCH₂CH₂, Y= O, S et n≥0 et ceci avec des rendements corrects^{266,267}.

b) Conclusion

Nous pouvons déduire des résultats observés que la C.T.P. liquide/liquide n'est pas adaptée pour la synthèse de thioesters acryliques, si ce n'est dans le cas particulier des produits du type CH₂=C(Z)COSAXC(O)C(Z)=CH₂ avec Z = H, Me ; A = (CH₂CH₂Y)_nCH₂CH₂ ; X,Y = O, S ; n ≥ 0 ; (essais 172 et 176). En effet, comme nous venons de le voir, lors de cette méthode de synthèse nous avons les problèmes suivants :

- le déplacement de l'équilibre mercaptan/mercaptate en faveur du mercaptan (probablement accentué par la présence du chlorure d'acide) qui augmente la formation de réactions secondaires et compétitives d'addition sur la double liaison acrylique,
- l'hydrolyse du CAO ou du CMAO
- la formation de disulfure.

Tableau 20 : Synthèse de thioesters acryliques
(Réaction en présence de FeCl₃)

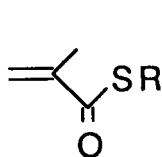


essai	N°*	R	conditions	p (I)*1	p (II)*2	"autres"*3
177	107	Ph	CH ₂ Cl ₂ , 30°C	59	11	30
178	107	Ph	CH ₂ Cl ₂ , 30°C, Na ₂ CO ₃	60	18	22
179	106	Bu	CH ₂ Cl ₂ , 30°C, Na ₂ CO ₃	60	15	25
180	113	Et	CH ₂ Cl ₂ , 30°C, Na ₂ CO ₃	50	21	29
181	105	t.Bu	Et ₂ O, Na S t.Bu	58	19	23
182	104	cyclo (6)	CH ₂ Cl ₂ , 30°C	<10	27	73
183	114	2-Bzthiazolyle	CH ₂ Cl ₂ , 30°C	15	15	70

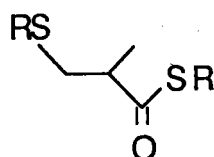
* Numéro du produit I (thioester acrylique)

*1 Rendement en thioester acrylique (I) calculé par rapport au CMAO

*2 Rendement en thioester (II) calculé par rapport au CMAO



(I)

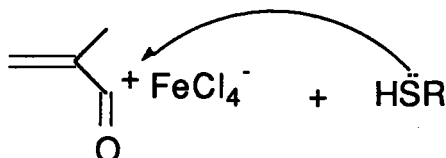


(II)

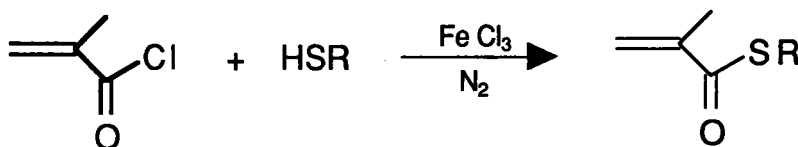
*3 Pourcentage des autres produits non identifiés(calculé par différence à 100%)

II-2-2-2 Réaction en présence d'un acide de lewis

Cette méthode consiste à faire réagir un mercaptan avec le chlorure de méthacryloyle en présence de FeCl_3 qui facilite le départ du chlore. L'étape réactionnelle intermédiaire peut s'écrire :



La réaction est la suivante :



Elle a été réalisée selon un mode opératoire décrit dans un brevet allemand²⁶⁵. Suite aux premiers résultats obtenus, nous avons modifié les conditions expérimentales par l'apport d'une base alcaline dans le milieu réactionnel.

a) Résultats et discussions

Au cours de cette réaction il se forme non seulement le thioester acrylique mais aussi des produits secondaires, surtout ceux résultants :

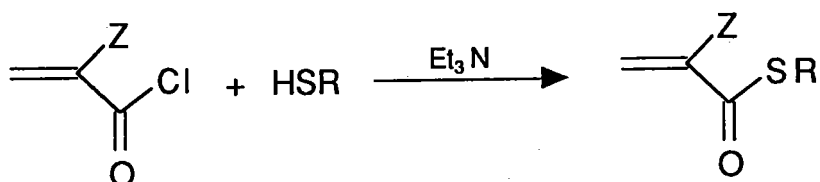
- d'une double condensation du mercaptan sur le chlorure de méthacryloyle (thioestérification et addition de Michael),
- d'une addition de Michael du mercaptan sur le CMAO,
- d'une addition d' HCl sur le CMAO ou le thioester méthacrylique, s'il n'est pas piégé par une base.

Dans le tableau 20 nous présentons les résultats obtenus pour les deux produits majoritaires en fonction des conditions opératoires. Nous observons que les rendements varient de 10 à 60 % en thioester acrylique, les meilleurs résultats étant obtenus dans les cas du thiophénol et de l'utilisation d'une base alcaline.

Les faibles rendements observés pour les essais 182 et 183 (réaction

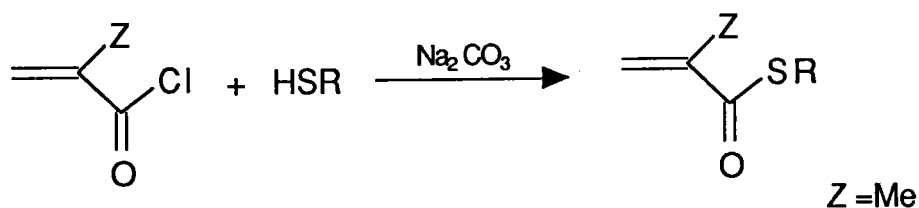
Tableau 21 : Synthèse de thioesters acryliques
(Réaction en présence d'une base)

♦ **Tableau 21-a : En présence de triéthylamine**



essai	N°*	Z	R	conditions	p(I)%*1	p(II)%*2	"autres"*3
184	105	Me	t.Bu	CH ₃ CN, 60°C	16	12	82
185	105	Me	t.Bu	acétone, <0°C, N ₂	52.4	14.4	33.2
186	104	Me	cyclo(6)	toluène, -10°C, N ₂	68	11	22
187	115	H	cyclo(6)	toluène, -10°C, N ₂	55	19.3	25.7

♦ **Tableau 21-b : En présence de Na₂CO₃**



essai	N°*	R	conditions	p(I)%*1	p(II)%*2	"autres"*3
188	107	Ph	acétone, 25°C, N ₂	52.5	18.7	28.8
189	105	t.Bu	acétone, 25°C, N ₂	10	7	83
190	105	t.Bu	acétone, 25°C, N ₂	< 10	< 10	> 80

* Numéro du produit I (thioester acrylique)

*1 Rendement en thioester acrylique (I) calculé par rapport au C(M)AO

*2 Rendement en thioester (II) (II : RSCH₂CH(Z)COSR) calculé par rapport au C(M)AO

*3 Pourcentage des autres produits non identifiés (calculé par différence)

dans le dichlorométhane à 30°C entre le mercaptan et le CMAO en présence de FeCl_3) sont principalement dûs à un faible avancement de la réaction et à la formation de produits secondaires. En effet, l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction n'est pas piégé ; le barbotage d'azote ne suffit pas à l'éliminer entièrement. Cependant la réaction de thioestérification réalisée dans les mêmes conditions avec le thiophénol (essai 177) permet d'obtenir le thioester acrylique avec un rendement de 59%. Ce dernier, en effet, est réactif vis à vis du chlorure d'acide du fait de sa forte nucléophilie.

Nous notons également dans tous les essais l'addition de Michael des mercaptans dans des proportions non négligeables [tableau 20].

b) Conclusion

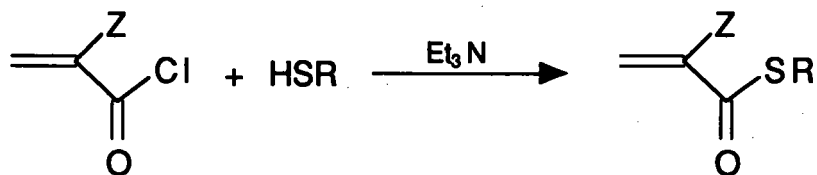
La thioestérification de mercaptans sur un des chlorures d'acide (CMAO et $\text{RSCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{COCl}$) est de 70 à 80 % par rapport au mercaptan initial (essais 178-181). Il s'avère donc que la présence de FeCl_3 catalyse la formation de thioesters et qu'une base est indispensable. Cependant cette méthode ne permet pas de contrôler, dans les conditions opératoires utilisées, l'addition de Michael sur la double liaison acrylique qui s'élève au moins à 15 % pour tous les essais réalisés.

II-2-2-3 Réaction en présence d'une base alcaline ou tertiaire

Différentes réactions ont été envisagées :

- avec une base tertiaire (Et_3N) dans divers solvants,
- avec Na_2CO_3 , dans l'acétone à température ambiante,
- avec NaOH (5%), pour former dans un premier temps le mercaptate qui réagit avec le chlorure d'acide acrylique.

♦ Cas de la triéthylamine [tableau 21-a] :

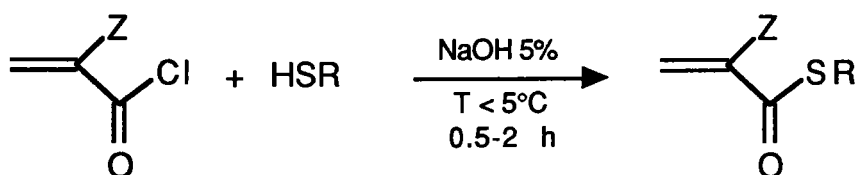


Z = H, Me

Les premiers essais réalisés à reflux du solvant ont conduit à un mélange réactionnel complexe avec un faible pourcentage du thioester attendu (essais 184). Par contre, la réaction menée sous azote à une température inférieure à 0°C a permis d'améliorer nettement les résultats qui sont alors

Tableau 21 (suite) : Synthèse de thioesters acryliques
(Réaction en présence d'une base)

♦ **Tableau 21-c : En présence d'une solution de soude 5%**

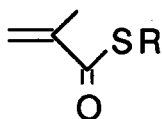


essai	N°*	Z	R	p(I)%*1	p(II)%*2	"autres"*3
191	114	Me	2-Bzthiazolyle	50	17	33
192	105	Me	t.Bu	47	21	33
193	107	Me	Ph	85	< 3	< 15
194	116	H	t.Bu	20	34.7	43.3
195	117	H	Ph	24.5	23.8	51.7

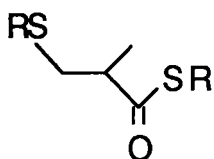
* Numéro du produit I (thioester acrylique)

*1 Rendement en thioester acrylique (I) calculé par rapport au C(M)AO

*2 Rendement en thioester (II) calculé par rapport au c(M)AO



(I)



(II)

*3 Pourcentage des autres produits non identifiés (calculé par différence)

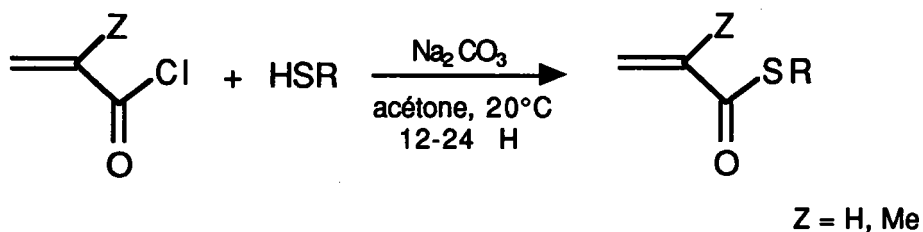
supérieurs à 50 % (essais 185-187) . Les rendements observés sont affaiblis par l'addition de Michael sur la double liaison acrylique (du thioester ou du chlorure d'acide), cette addition étant plus importante en série acrylique que méthacrylique (essais 186/187).

Nous déduisons de ces résultats que la réaction réalisée :

- à faible température ($T = -10^{\circ}\text{C}$ à 0°C) limite la formation de produits secondaires résultant de l'addition de Michael,
- sous azote, évite la formation de disulfure,
- en présence de Et_3N permet de piéger l' HCl formé au cours de la thioestérification.

♦ Cas des bases alcalines :

* En présence de Na_2CO_3 :

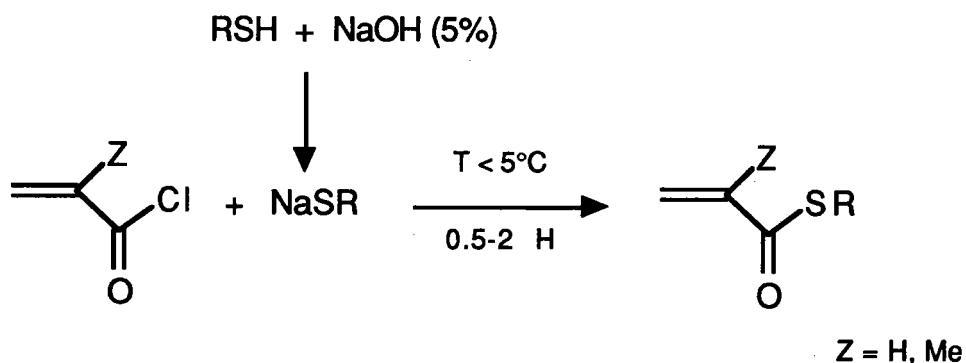


Les essais ont été effectués avec le thiophénol et le tertiobutyl mercaptan sur le CMAO dans l'acétone en présence de carbonate de sodium (tableau 21-b). Il en ressort que, pour les conditions opératoires utilisés,

- le thiophénol conduit à une thioestérification satisfaisante en même temps qu'à une addition de Michael non négligeable (essai 188),
- dans le cas du tertiobutyl mercaptan, le rendement observé en thioester est très faible (essai 189, 190) ; la thioestérification n'aboutit pratiquement pas.

* En présence de NaOH :

La réaction est réalisée par action d'un mercaptate de sodium avec le C(M)AO en milieu aqueux [tableau 21-c]



D'une manière générale les rendements sont assez faibles. Ils le sont encore plus en série acrylique. Seule la réaction du thiophénate de sodium avec le CMAO permet d'obtenir le thioester acrylique avec un rendement correct, et le produit de bis-condensation (addition de Michael et thioestérification) ne se forme pratiquement pas. Les réactions secondaires sont semblables à celles observées lors de la C.T.P. liquide/liquide. Nous notons une fois de plus que le système acrylique se prête aisément à l'addition de Michael comparativement au système méthacrylique (essais 192/194, 193/195) dans les mêmes conditions opératoires.

Nous pouvons déduire de ces différents résultats que :

- l'eau est à proscrire du milieu réactionnel,
- les faibles températures sont préférables ; elles minimisent entre autres les réactions secondaires sans altérer la réactivité des produits en présence,
- les réactions réalisées sous azote évitent la formation de disulfure,
- les mercaptates permettent la réaction de thioestérification, piégeant l'HCl qui se forme.

II-2-2-4 Réaction avec un mercaptate alcalin

A partir des résultats précédents nous avons entrepris d'isoler les mercaptates alcalins que nous pouvions obtenir de deux manières :

- par réaction du mercaptan avec une solution de soude ou potasse (50%) et entraînement azéotropique de l'eau.

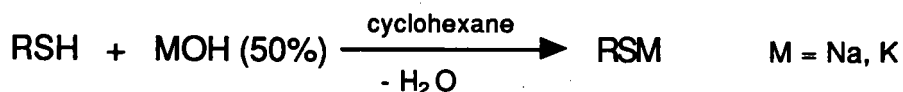
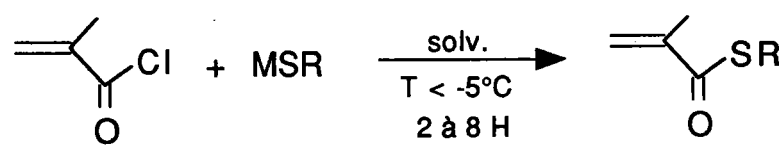


Tableau 22-a : Synthèse de thioesters acryliques (Etude)



essai N°	R	M	solvant	p %*1	(I) - (II)*2	
196	t.Bu	K	CHCl3	30	61	39
197	t.Bu	K	THF	33	53	47
198	t.Bu	K	CH3CN	50	63	37
199	t.Bu	K	PhCH3	52	64	36
200	t.Bu	K	Et2O	57	89	11
201	t.Bu	Na	PhCH3	60	78	22
202	t.Bu	Na	Et2O	65	91	9
203	Et	Na	THF	43	54	46
204	Et	Na	Et2O	85	86	14

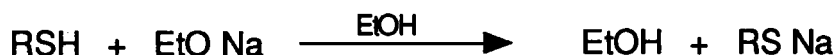
- *1 Rendement en thioesters acryliques calculé par rapport au CMAO
- *2 Pourcentage respectif des deux produits de thioestérification (I) et (II) calculé

Tableau 22-b : Synthèse de thioesters acryliques H2C=C(Z)C(O)SR (à partir de mercaptates)

essai	Produit	Z	R	solvant	p %*
205	113	Me	Et	Et2O	85
206	116	H	t.Bu	PhCH3	40
207	105	Me	t.Bu	PhCH3	60
208	105	Me	t.Bu	Et2O	65
209	104	Me	cyclo (6)	PhCH3	89.5
210	118	Me	furfuryle	PhCH3	69.5
211	119	Me	Bn	PhCH3	85
212	117	H	Ph	PhCH3	70
213	107	Me	Ph	PhCH3	94.5
214	114	Me	2-Bzthiazolyle	PhCH3	81

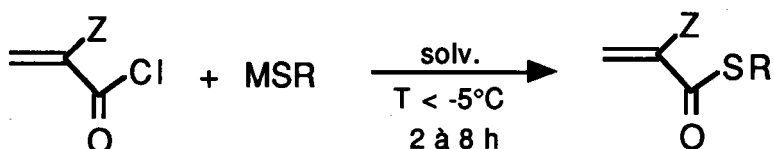
* Rendement en produit purifié calculé par rapport à RSNapar rapport au système acrylique (RMN 1H)

- par réaction d'échange mercaptan/éthanoate de sodium et évaporation de l'éthanol :



R = alkyle, cycle, hétérocycle, aryle, alkyle sulfuré

Nous avons fait réagir ces mercaptans sur les chlorures d'acides acryliques en milieu organique à basse température, sous atmosphère d'azote :



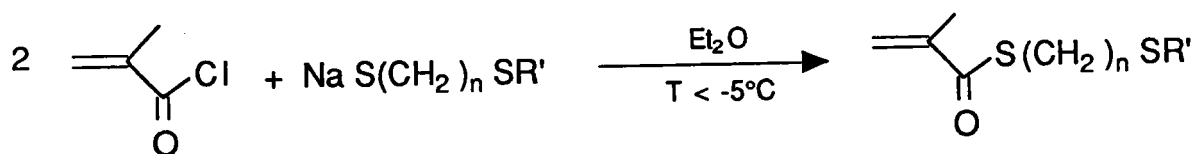
R = alkyle, cycle, hétérocycle, aryle, alkyle sulfuré

Z = H, Me

Dans un premier temps nous avons testé la réaction avec des mercaptates de sodium et de potassium dans divers solvants aprotiques. Nous avons choisi essentiellement pour cette étude le t.Butyl mercaptate qui donnait, à travers les différentes méthodes expérimentées, les rendements les plus faibles. Nous avons limité le temps de réaction à 6 heures pour ces différents essais. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 22-a. Ils montrent que :

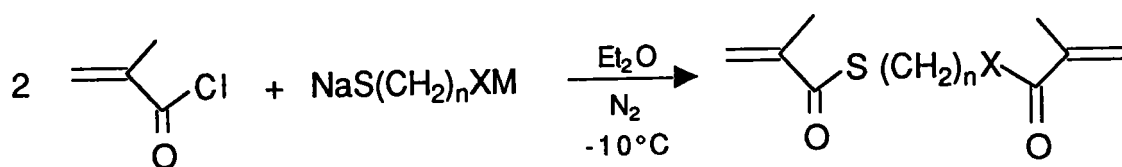
- dans le chloroforme et le THF, le t.Butyl mercaptate de potassium conduit à un faible avancement de la réaction avec, en plus, une addition de Michael non négligeable qui diminue également le rendement en thioester acrylique (essais 196, 197),
- dans le toluène et l'éther éthylique, les rendements observés sont meilleurs et le sont encore plus quand la réaction est effectuée avec le mercaptate de sodium (essais 199/201, 200/202) ; de plus l'addition de Michael est moindre dans ces derniers essais (essais 201, 202),
- deux tests supplémentaires réalisés avec l'éthyl mercaptate de sodium confirment les observations précédentes (essais 203, 204) :
 - * la combinaison "éther éthylique et mercaptate de sodium" conduit à des rendements convenables,
 - * le THF, contrairement à l'éther éthylique, ne favorise pas la réaction et conduit à des mélanges.

Tableau 22-c : Synthèse de thioesters acryliques sulfurés



essai N°	Produit	R'	n	ρ %*
215	120	t.Bu	2	76
216	121	t.Bu	3	72
217	122	cyclo (6)	3	77
218	123	Ph	2	74
219	124	DCPD	2	62

Tableau 22-d : Synthèse de (bis)thioesters acryliques (type M.F.A.)



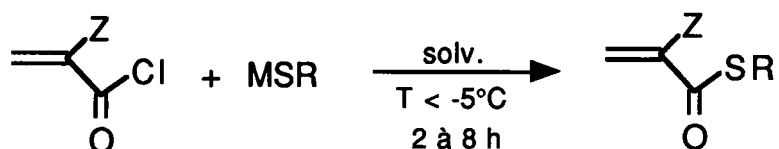
essai N°	Produit	X	n	M	ρ %*
220	108	S	2	Na	85
221	110	S	6	Na	78
222	125	O	6	H	53

* Rendement en produit purifié calculé par rapport au (di)mercaptate

Suite à ces premiers essais nous avons étendu la méthode à des mercaptans commerciaux et à certains des mercaptans sulfurés que nous avons synthétisés (§ B-II-1), puis également à l'éthane dithiol-1,2, à l'hexanedithiol-1,6 et à l'hydroxy-6 hexyl thiol.

Les mercaptates de sodium ont ainsi pu être condensés sur le CAO ou le CMAO dans l'éther éthylique ou le toluène pour donner :

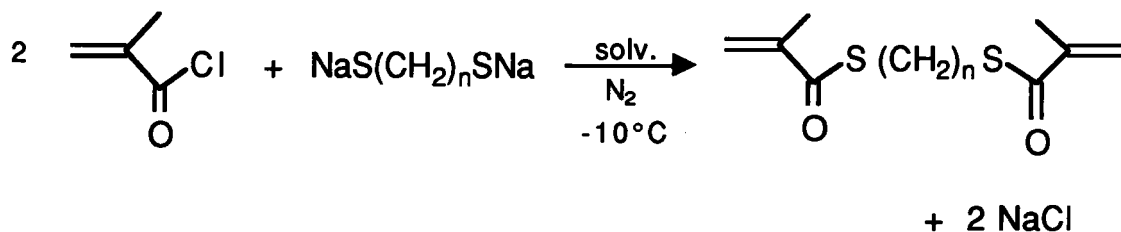
- des thioesters acryliques (à partir de RSNa) [tableaux 22-b,c] , selon la réaction suivante :



R = alkyle, cycle, hétérocycle, aryle, alkyle sulfuré

Z = H, Me ; M = Na, K

- des bis-thioesters acryliques (à partir de bis-mercaptates : NaS(CH₂)_nSNa) [tableau 22-d] selon la réaction :



n = 2 ; N° 1 0 8

n = 6 ; N° 1 1 0

- un thioester méthacrylique méthacrylé (à partir de HO(CH₂)₆SNa) [tableau 22-d] selon la réaction :

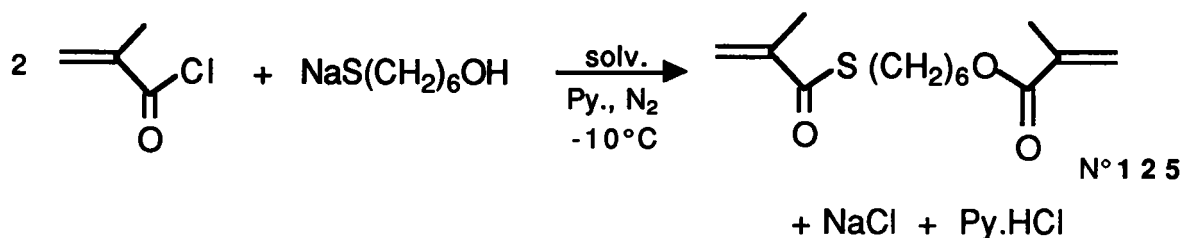
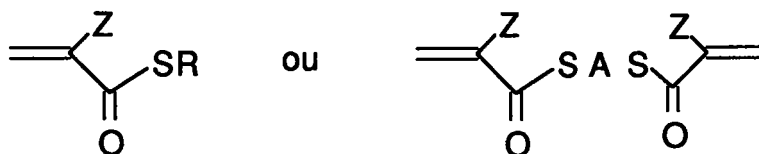


Tableau 23 : Comparaison des différentes méthodes de synthèse de thioesters acryliques

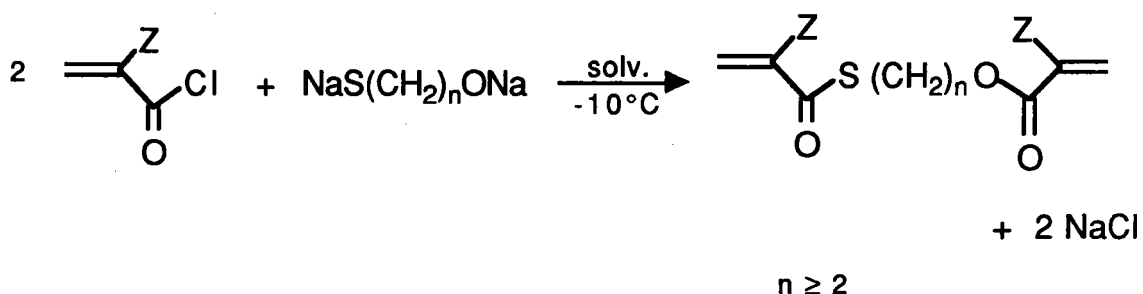


N°	R ou A	Z	C.T.P.	a.lewis	base Et ₃ N	base NaOH _{aq}	RSNa
			II-2-2-1	II-2-2-2	II-2-2-3	II-2-2-3	II-2-2-4
116	t.Bu	H				20%	40%
105	t.Bu	Me	20%	58%	52.4%	47%	65%
104	cyclo(6)	Me	33%		68%		89.5%
106	n.Bu	Me	26%	60%			
117	Ph	H				24.5%	70%
107	Ph	Me		60%		85%	94.5%
113	Et	Me		50%			85%
114	BzTz*1	Me				50%	81%
108	-(CH ₂) ₂ -	Me	90%				85%
110	-(CH ₂) ₆ -	Me	17%				78%

*1 BzTz : 2-benzothiazolyle

Dans ce dernier essai (essai 222) nous avons ajouté de la pyridine dans le milieu réactionnel afin de piéger l'HCl formé lors de la condensation de la fonction hydroxyle.

Remarque : Une autre méthode consisterait à préparer le sel disodique du mercapto-alcool et le faire réagir dans les conditions précédentes, ce qui éviterait l'emploi de pyridine :



Les résultats de ces différentes condensations sont présentés dans les tableaux 22 b-d. Les rendements observés sont satisfaisants, malgré l'addition de Michael du mercaptate toujours présente.

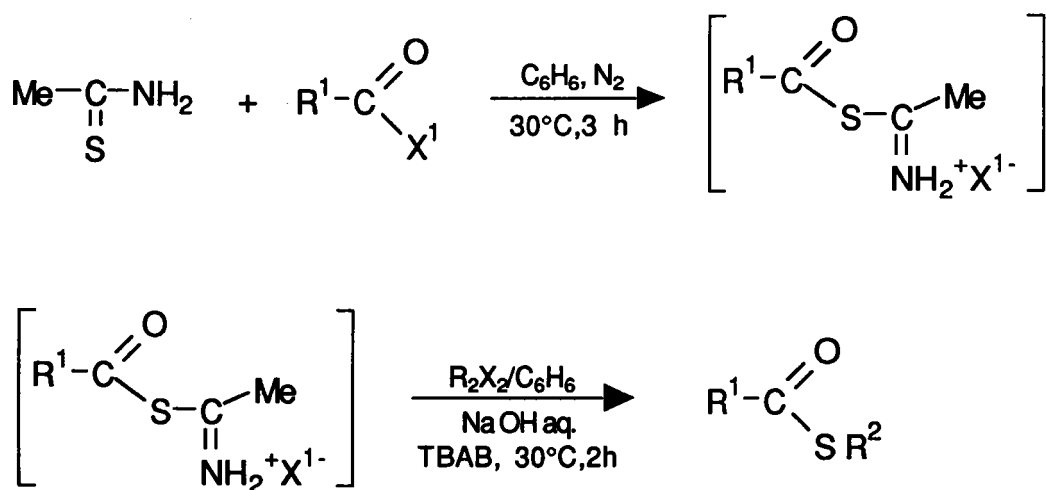
Nous pouvons en déduire que cette méthode permet l'accès à un grand nombre de thioesters acryliques (mono, bis-thioesters, M.F.A.), avec des rendements convenables dans tous les cas, généralement meilleurs que ceux obtenus jusqu'à présent par les différentes voies testées. Nous représentons dans le tableau 23 quelques résultats de synthèse de thioesters déterminés selon les différentes méthodes testées, en indiquant pour chacune d'elles les meilleurs rendements obtenus.

Remarques : - Aucune des méthodes n'a été optimisée.
- Les rendements que nous avons obtenus selon certains modes opératoires extraits de brevet ne reflètent pas toujours les résultats qui avaient été annoncés.

Les résultats réunis dans le tableau 23, permettent de constater que les meilleurs rendements (pour les conditions opératoires testées) sont obtenus lors de la mise en œuvre des dernières réactions (mercaptate alcalin, milieu organique, atmosphère inerte et une température inférieure à 0°C) (§ B-II-2-2-4) et donc que les meilleures conditions y semblent réunies²⁸⁸. Cette dernière méthode que nous préconisons pour la synthèse de thioesters acryliques n'a pas été optimisée ; ceci pourrait être fait en jouant essentiellement sur la température et le pourcentage molaire C(M)AO/RSNa

II-3 SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES PAR REACTION ENTRE DES HALOGENURES ET LE CHLORURE DE THIOETHANIMINIUM (METH)ACRYLE

Cette méthode originale, décrite par T. TAKIDO *et al.*²⁸⁹, permet la synthèse de thioesters à partir d'un halogénure d'acylthioéthaniminium et d'un halogénure d'alkyle par catalyse par transfert de phase :



Le thioester est obtenu *in situ* suite à la formation du sel d'acylthioéthaniminium.

Si une telle réaction pouvait être étendue à la synthèse de thioesters acryliques, elle présenterait un double intérêt :

- elle éviterait l'utilisation directe de mercaptans qui sont réputés pour leur odeur désagréable,
- elle permettrait d'accéder à un grand nombre de thioesters acryliques de manière rapide et efficace.

II-3-1 Résultats et discussions

L'extension du mode opératoire aux chlorures d'acides acryliques et à divers halogénures (chlorure de benzyle, chlorure de méthallyle, bromométhyl-3 thiophène, chloro-1 propane), n'a pas permis d'isoler les thioesters correspondants mais l'halogénure de départ et quelques impuretés non acryliques.

Tableau 24-a : Synthèse de sels de thioéthaniminium

essai	Produit	R ² X ²	ρ %*
223	1 2 6	PhCH ₂ Br	90
224	1 2 7	H ₂ C=C(Me)CH ₂ Cl	88
225	1 2 8	3-ThCH ₂ Br	91

* Rendement calculé par rapport à R²X²

En fait, la formation du chlorure d'acrylthioéthaniminium n'a pas pu être mise en évidence malgré des modifications partielles du mode opératoire (température, concentration, pourcentage des réactifs). Ces sels (halogénures d'acylthioéthaniminium) sont, de plus, instables à l'air²⁸⁹ ; ils sont donc difficiles à isoler et à purifier. Les résultats observés lors de cette réaction avec le C(M)AO s'expliquent donc :

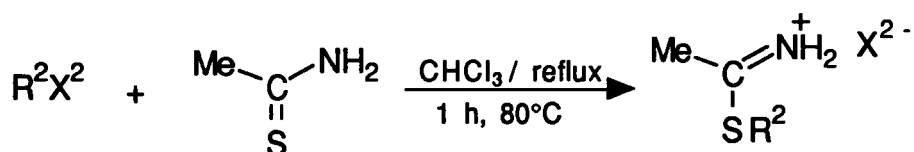
- par une première étape "qui n'a pas lieu",
- par une réaction globale qui conduit à l'hydrolyse du chlorure de (méth)acryloyle.

Nous avons donc tenté deux modifications principales du mode opératoire. La première consiste à inverser l'ordre d'addition des réactifs, la deuxième à préparer un sel de thioéthaniminium qui serait plus réactif que la thioacétamide avec les chlorures d'acides acryliques. Les résultats de ces modifications sont développés dans le paragraphe suivant.

II-3-2 Modifications des conditions opératoires proposées par T. TAKIDO *et al.*²⁸⁹

a) Réaction entre le chlorure de (méth)acryloyle et un halogénure d'alkylthioéthaniminium

Les halogénures d'alkylthioéthaniminium, à la différence des dérivés carboxyliques, sont stables et peuvent être isolés facilement [tableau 24-a]²⁸⁹.



Ceci présente *a priori* un avantage par rapport aux premiers essais, mais lorsque nous traitons ce sel avec le C(M)AO en C.T.P. nous obtenons un mélange de deux produits :

- l'un, majoritaire, a été identifié comme étant le N-(acryl)thioimide (T1),
- l'autre, minoritaire, est le thioester acrylique désiré (T2).

Schéma 12 : Synthèse de thioesters et de thioimides acrylés

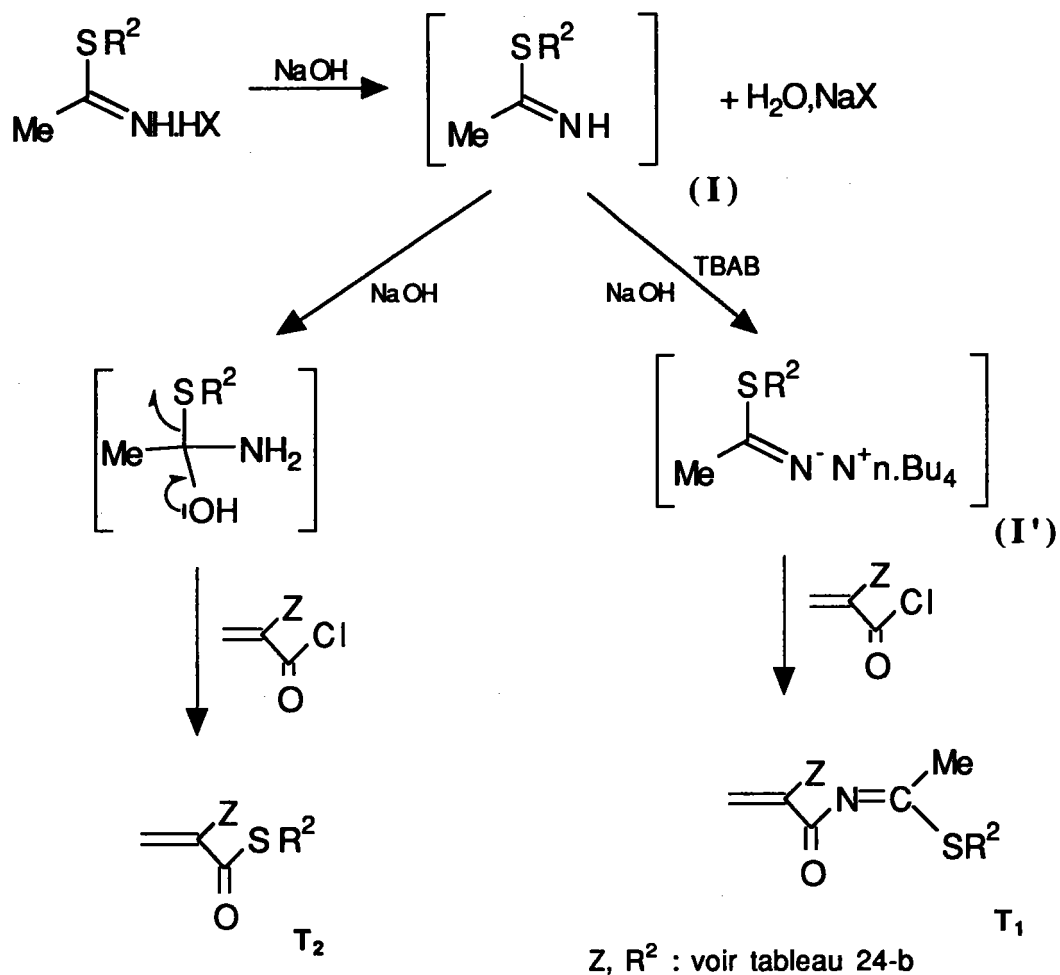
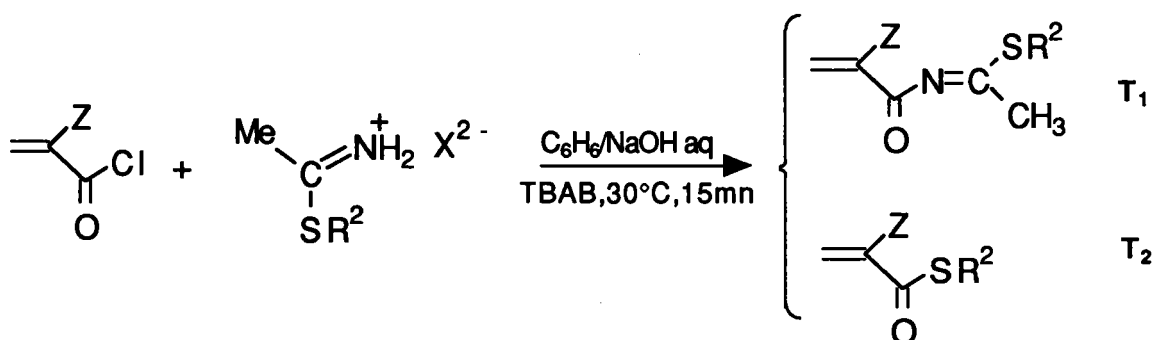


Tableau 24-b : Synthèse de thioesters et de thioimides acryliques

essai N°	Produits*	R ²	Z	% T ₂	% T ₁
226	129-129'	CH ₂ Ph	H	13	87
227	119-119'	CH ₂ Ph	Me	15	85
228	130-130'	CH ₂ C(Me)=CH ₂	Me	23	77
229	131-131'	CH ₂ Th-(3)	H	25	75
230	132-132'	CH ₂ Th-(3)	Me	30	70

* X-X' : Numéro des produits, X pour T₂ et X' pour T₁



Cette méthode a été testée avec trois halogénures : le chlorure de méthallyle, le bromométhyl-2 thiophène et le bromure de benzyle, avec le CAO ou le CMAO. Elle conduit dans chacun des cas aux deux produits dans des proportions très voisines [tableau 24-b]. Le rendement global par rapport au chlorure d'acide est quasi-quantitatif.

La formation majoritaire du thioimide (T₁) montre que la liaison C-S de l'alkylthioéthanimine (I) est relativement stable dans ces conditions et que le sel (I') réagit avec le chlorure d'acide acrylique pour former un système conjugué (schéma 12).

Il faut noter que les N-thioimides acryliques obtenus sont des composés instables.

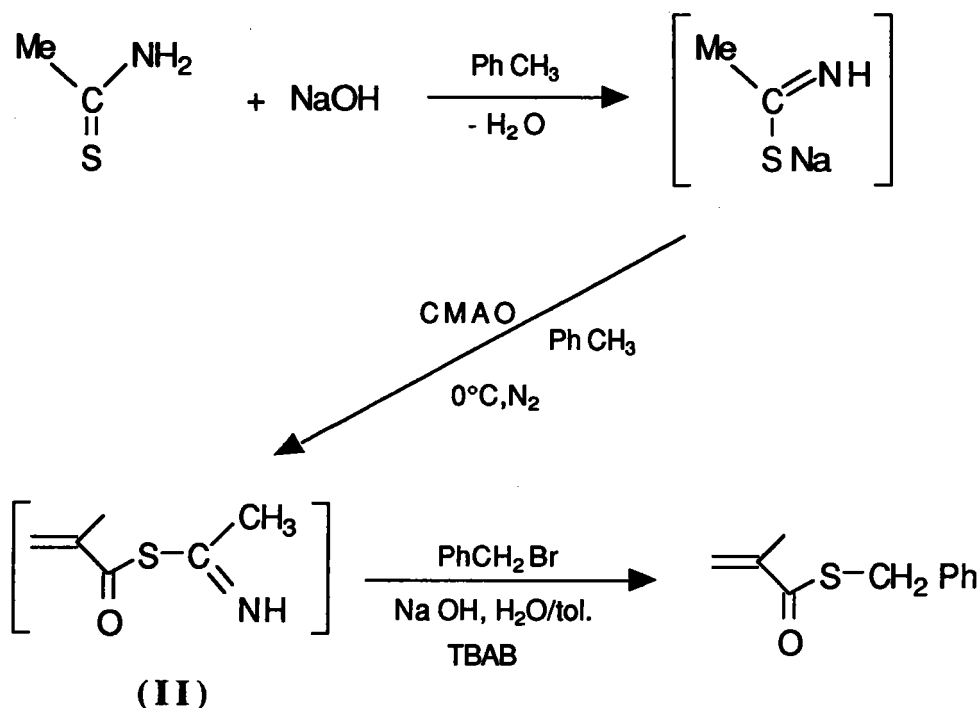
b) Formation d'un sel de thioéthaniminium alcalin condensable sur les chlorures d'acides acryliques

La méthode consiste à préparer un sel de thioéthaniminium alcalin équivalent à un "mercaptate" de sodium (§ B-II-2-2-4) et à le faire réagir selon la méthode de thioestérification préconisée précédemment pour accéder à une acrylthioéthanimine intermédiaire (II, Schéma 13). Ainsi, la réaction peut être poursuivie selon les travaux de T. TAKIDO *et al.* (C.T.P., § B-II-3-1, mais avec T < 0°C).

Cette réaction a été réalisée sans isoler le produit intermédiaire et a permis d'obtenir le thioester acrylique avec un rendement de 48 % et l'halogénure de départ qui n'a pas réagi (essai 231, N° 119).

Nous pouvons en déduire que, comparativement à la réaction du paragraphe précédent (§ B-II-3-2-a), la liaison C-S du composé (II, Schéma 13) est plus fragile que celle du composé (I, Schéma 12), ce qui permet d'aboutir au résultat.

Schéma 13 : Synthèse de thioesters à partir d'un sel de thioéthaniminium alcalin



essai 231 ; N°119 $\rho = 48\%$

Nous n'avons pas poursuivi cette étude malgré ce premier résultat encourageant. En effet certains produits utilisés ou isolés lors de cette réaction sont allergènes, ce qui a provoqué des problèmes d'eczéma aigu.

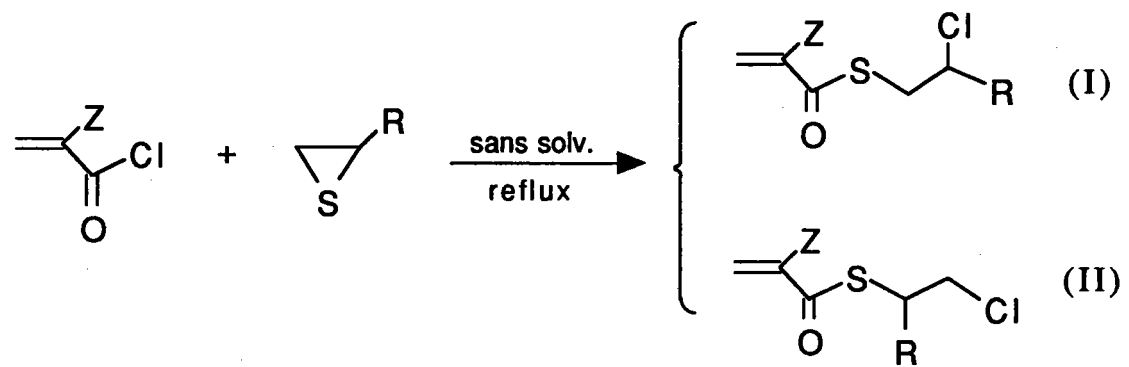
II-3-3 Conclusion

Suite aux résultats obtenus selon la méthode de synthèse de thioesters décrite par T. TAKIDO *et al.*²⁸⁹, nous pouvons en déduire :

- que l'application stricte du mode opératoire aux acryliques ne conduit pas aux produits désirés (thioesters acryliques),
- qu'une inversion des étapes réactionnelles nous a permis toutefois de synthétiser des thioesters acryliques avec de faibles rendements mais aussi d'obtenir de nouveaux monomères acryliques : les N-(acryl)thioimides,
- qu'une modification de la première étape de la méthode décrite, par préparation d'un sel de thioéthaniminium alcalin, qui est condensé sur le CMAO, a permis d'obtenir pour l'essai 231 le thioester attendu avec un rendement de 48%.

Ce type de réaction appliqué à la synthèse de thioester acrylique est donc envisageable. L'étude pourrait être poursuivie de manière à pouvoir comparer

Tableau 25 : Synthèse de β -chloro thioesters acryliques



essai	Produit	Z	R	t.r.(h)*1	p %*2
232	1 3 3	H	H	1.30	60
233	1 3 4	Me	H	1.30	68
234	1 3 5	H	CH ₂ -OC(O)C(Me)=CH ₂	18	86
235	1 3 6	Me	CH ₂ -OC(O)C(Me)=CH ₂	18	90

*1 t.r. : temps de réaction

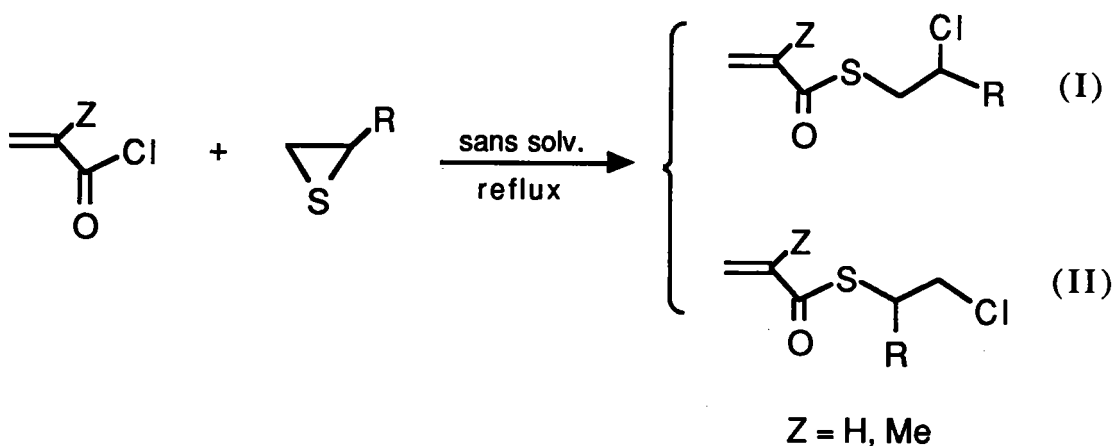
*2 Rendement du mélange (I) + (II) calculé par rapport au CAO ou CMAO

les résultats à ceux obtenus par les autres méthodes.

II-4 REACTION ENTRE LE CHLORURE DE (METH)ACRYLOYLE ET UN THIIRANNE

La réaction de thiirannes avec les chlorures d'acides est bien connue²⁴⁶ ; de nombreux β -chloroalkylthioesters ont ainsi été synthétisés²⁹⁰⁻²⁹⁴. Dans le cas des acryliques deux références russes relatent cette réaction avec le sulfure d'éthylène, de propylène et avec l'épithiochlorhydrine^{270,271}.

Nous avons condensé deux thiirannes (le sulfure d'éthylène et le MATGLY) avec le CAO et le CMAO selon le schéma suivant :

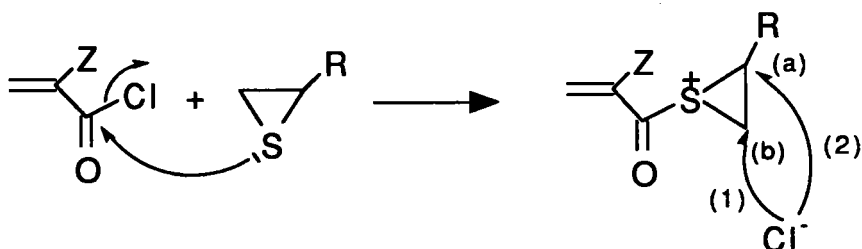


Les résultats de cette réaction sont représentés dans le tableau 25.

Les rendements observés sont corrects. Ils sont cependant plus faibles lors de la réaction avec le sulfure d'éthylène ; en effet, ce dernier se polymérise facilement et conduit à des produits de poids moléculaire élevé.

On peut remarquer, dans le cas de la réaction avec le MATGY, que le produit majoritaire résulte d'une ouverture du thiiranne du côté du carbone secondaire (pourcentage respectif des deux isomères formés I/II = 72/28, déterminé par RMN 1H). Ce fait a été signalé lors de réactions analogues avec des thiirannes dissymétriques²⁹³. Pour comprendre ceci, il faut envisager le mécanisme suivant :

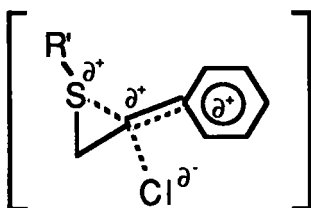
♦ Dans un premier temps le doublet du soufre du cycle attaque la fonction carboxyle du CMAO avec formation d'un ion thiiranium :



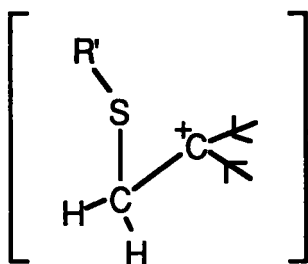
♦ Dans l'étape suivante l'ion Cl^- peut intervenir à deux niveaux, soit réagir selon la voie 1 soit réagir selon la voie 2. D'après les travaux de H. MUELLER *et al.*²⁹⁰ trois phénomènes peuvent réguler le sens d'ouverture de l'ion épisulfonium formé :

- *premier cas* : l'encombrement stérique sur le carbone (a) favorise une attaque sur le carbone (b), ce qui conduit à une ouverture selon la voie (1).

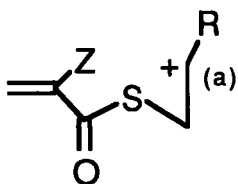
- *deuxième cas* : l'atome de soufre porteur d'une charge positive crée un carbone électropositif, il faut alors un groupement R capable de stabiliser l'état de transition par recouvrement d'un nuage électronique avec l'orbitale p du carbone déficient. Nous avons ce cas par exemple lorsque $\text{R} = \text{Ph}$:



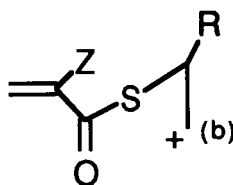
- *troisième cas* : le groupement R' sur l'atome de soufre, électroattracteur, déstabilise la charge positive du soufre et de ce fait on a pratiquement une $\text{S}_{\text{N}}1$. Le carbocation formé doit être stabilisé par des groupements électrodonneurs.



Dans notre cas, les deux premières possibilités sont à écarter, d'une part parce que nous avons la formation du produit d'ouverture selon la voie 2, d'autre part parce que le groupement R situé sur le carbone (a) ne possède pas d'électrons disponibles pour stabiliser un état de transition. Par contre le dernier cas apporte l'explication du sens d'ouverture de l'ion thiiranium ; en effet, le groupement $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Z})\text{C}(\text{O})-$ lié à l'atome de soufre est fortement électroattracteur et déstabilise alors l'ion sulfonium. Nous avons donc formation d'un carbocation et on peut envisager les deux possibilités suivantes :



(I)



(II)

Le groupement R ($-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Z})=\text{CH}_2$) situé sur le carbone (a) stabilisant le carbocation formé, ceci explique l'obtention du produit majoritaire d'ouverture selon la voie 2.

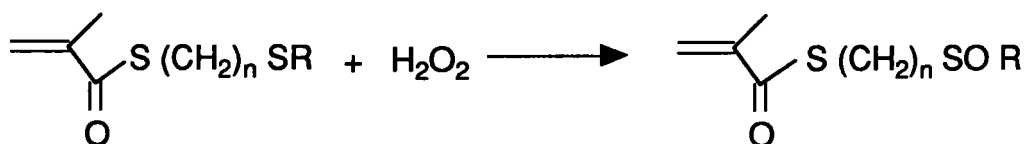
Cette réaction permet donc d'obtenir :

- des monomères thioesters acryliques fonctionnalisés,
- des homologues de l'ACLE et du MACLE, à partir du sulfure d'éthylène (des test de polymérisation réalisés sur les composés **133** et **134** montrent que la Tg varie peu comparativement à l'ACLE ou au MACLE [Annexe 2, $Tg_{133} = -9/Tg_{ACLE} = -7$])
- des produits de type M.F.A. à partir du MATGLY.

Nous pouvons remarquer, en outre, la mise en œuvre simple d'une telle réaction : elle est réalisée sans solvant et sans catalyseur.

II-5 SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES SULFOXYDES

Les sulfoxydes thioacrylés sont obtenus par oxydation de sulfures thioacrylés avec le peroxyde d'hydrogène :



Les valeurs de n et R sont données dans le tableau 26 ci-dessous.

Tableau 26 : Synthèse de **sulfoxydes thioacrylés**

essai	Produit	n	R	T°C	t.r.(h)	$\rho\%^*$
237	137	3	cyclo (6)	20	24	96%
238	138	2	Ph	35	48	94%

* Rendement en produit isolé calculé par rapport à l'acrylate sulfuré

Pour l'essai 237 le sulfoxyde est obtenu dans les mêmes conditions que celles employées pour la synthèse des sulfoxydes acrylés (§ 1-2-2-1), avec un rendement tout à fait comparable. Toutefois, pour l'essai 238, le sulfoxyde n'a pu être obtenu qu'après élévation de la température à 35°C. Le rendement observé est alors tout à fait satisfaisant au bout de 48 heures.

Cette différence de réactivité est tout simplement liée au groupement R fixé sur le soufre :

- dans l'essai 237, R représentant le cyclohexyle, les doublets du soufre sont libres et autorisent donc la réaction,
- dans l'essai 238, R est le phényle, les doublets du soufre participent à la délocalisation sur le cycle aromatique, ce qui ralentit la réaction d'oxydation.

Nous en déduisons que la synthèse de sulfoxydes thioacrylés selon la méthode de synthèse des sulfoxydes acrylés, conduit à des rendements très satisfaisants, équivalents à ceux des systèmes acryliques (le problème rencontré dans l'essai 238 (**138**, R=Ph) devrait être identique avec son

homologue acrylé).

L'oxydation des sulfures thioacrylés a été limitée à la synthèse des sulfoxydes thioacrylés, mais l'oxydation en sulfones pourrait être tout autant envisagée grâce à la méthode mise au point pour les composés acryliques (§ B-I-2-2-2).

II-6 CONCLUSION

Les différents essais que nous avons réalisés nous ont permis de dépouiller les différentes méthodes de synthèses de thioacrylates et de tirer la conclusion suivante : la synthèse de thioesters selon la voie classique, réaction entre le CAO ou le CMAO et les mercaptans ou mercaptates, est rendue complexe par des réactions secondaires et compétitives qui sont essentiellement dues à l'addition de Michael.

Ces problèmes ont pu être en partie résolus en adoptant les conditions opératoires suivantes :

- mercaptate alcalin
- milieu organique sous N₂
- température inférieure à 0°C

Ainsi, la condensation de divers mercaptates de sodium avec le CAO ou le CMAO ont permis d'obtenir des monomères thioacrylés variés, en particulier :

- des thioesters acryliques sulfurés homologues des acrylates sulfurés présentés dans le chapitre précédent (B-I),
- des thioesters acryliques non sulfurés avec des radicaux R variés [tableau 22-b],
- des bis-thioesters acryliques,
- des thioesters acryliques de type MFA.

Ces produits sont de plus obtenus avec des rendements tout à fait convenables en série acrylique et méthacrylique²⁸⁸.

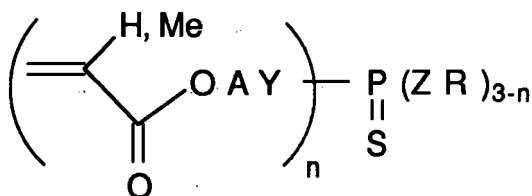
Une autre méthode de thioestérification intéressante, dont la mise en œuvre est plus aisée, est l'ouverture de thiirane qui permet d'obtenir avec le sulfure d'éthylène les homologues de l'ACLE et du MACLE, et avec le MATGLY, un thioester acrylique de type MFA. D'autres thiiranes pourraient être également condensés pour former des thioesters acryliques β -chlorés.

Nous avons finalement synthétisé des thioesters acryliques sulfoxydés à partir des dérivés sulfurés avec le peroxyde d'hydrogène à 30 %, avec des rendements très satisfaisants.

Nous pouvons en déduire qu'un grand nombre de thioesters acryliques peut être synthétisé, en particulier des homologues d'acrylates. Ceci pourrait permettre d'effectuer des tests comparatifs lors des essais de polymérisation.

III SYNTHÈSE D'ACRYLATES PHOSPHORES ET PHOSPHOSOUFRES

Au cours de nos travaux nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de dérivés acryliques phosphorés et phosphosoufrés contenant un atome de phosphore pentavalent. Ces composés sont représentés par la formule générale suivante :



$n = 1, 2, 3$

$\text{X, Y, Z} = \text{O, S}$

$\text{A, R} = \text{groupements hydrocarbonés et soufrés}$

Pour A et R nous avons choisi :

- soit des groupements voisins de ceux décrits dans la littérature (A = chaîne alkylène courte, R = alkyle, phényle),
- soit des groupements plus diversifiés tels que des chaînes alkylènes plus longues et parfois fonctionnalisées pour A et l'introduction de fonctions sulfurées pour R.

Dans la littérature les monomères acryliques phosphorés et phosphosoufrés ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, mais peu de synthèses sont décrites.

Ils sont obtenus, pour la plupart, à partir d'acrylates hydroxylés :

- ♦ par réactions avec des chlorures de phosphoryles, qui sont réalisées dans l'éther éthylique ou le toluène en présence d'une amine tertiaire (Me_3N , Et_3N)^{149,160,196},

- ♦ par réactions avec POCl_3 pour conduire
 - à des tri-acrylates phosphatés²⁹⁵,
 - à des mono ou di-chlorures de phosphoryles acrylés qui peuvent être ultérieurement hydrolysés en phosphates^{178,187,296},
 - à des pyrophosphates^{185,297},
 - à des phosphates acrylés symétriques¹⁶³.

Elles sont également réalisées en présence d'une base (pyridine ou Et_3N) et ceci à une température inférieure à 20°C .

Nous pouvons également citer deux autres méthodes qui conduisent à des dérivés phosphorés :

- ♦ la réaction de dichloroalkyloxy phosphate avec un sel d'acide méthacrylique, réalisée dans un solvant aprotique polaire à $100-130^\circ\text{C}$ ²⁹⁸,
- ♦ la réaction de dihydroxy phosphate en milieu alcalin avec le MAGLY qui conduit à l'ouverture de l'époxyde²⁹⁹.

En ce qui concerne les dérivés dithiophosphorés aucun monomère acrylique n'est mentionné dans la littérature hormis ceux du type "thioacrylique" qui ont fait l'objet de deux publications russes dans les années 1960. Ils sont obtenus par réaction de dithiophosphates de potassium avec le chlorure de (méth)acryloyle⁶.

Nous avons donc envisagé :

◊ des réactions analogues à celles présentées ci-dessus, ce qui nous a conduits à synthétiser des acrylates hydroxylés et des chlorures de (thio)phosphoryles³¹⁴,

◊ d'autres réactions pour introduire, en particulier, des dérivés dithiophosphorés ; ceux-ci sont obtenus à partir d'acides dithiophosphoriques acrylés ou non acrylés³¹⁵.

III-1 SYNTHESE DE REACTIFS ACRYLES ET PHOSPHORES

III-1-1 Synthèse d'acrylates hydroxylés

Ces acrylates hydroxylés ont été préparés afin de compléter une liste de produits fournis par notre partenaire industriel (HEA, HEMA, HPA, HPMA), de façon à disposer de chaînes alkylènes ou (poly)éthoxylées plus ou moins longues. Ils ont été synthétisés par réaction du MAK avec des chloroalcools par C.T.P..

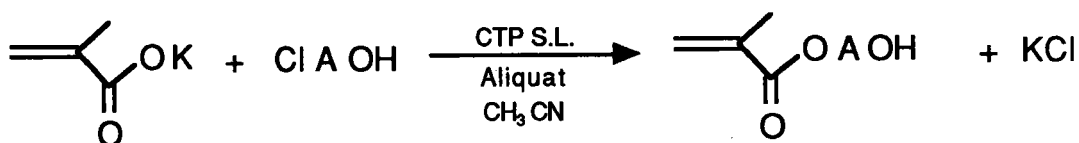


Tableau 27 : Synthèse d'acrylates hydroxylés

essai	Produit	A	p%*
239	139	(CH ₂) ₃	72
240	140	(CH ₂) ₆	70
241	141	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	45

* Rendement en produit purifié calculé par rapport au chloroalcool

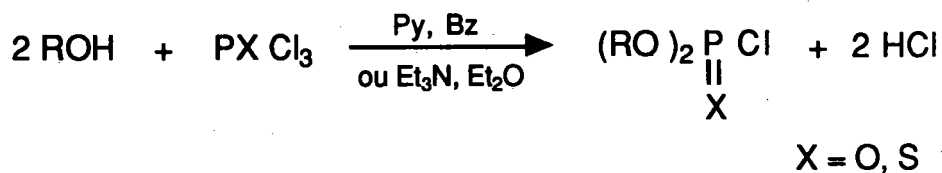
III-1-2 Synthèse de dérivés phospho-soufrés non acrylés

III-1-2-1 Synthèse de chlorures de phosphoryles et thiophosphoryles

Les chlorures de (thio)phosphoryles sont obtenus par réaction de divers alcools :

- avec POCl₃ ou PSCl₃ en présence d'une base tertiaire^{300,301} (réaction 1),
- avec PCl₃ suivie d'une chloration avec le chlorure de sulfuryle³⁰² (réaction 2).

Réaction 1 :



Réaction 2 :

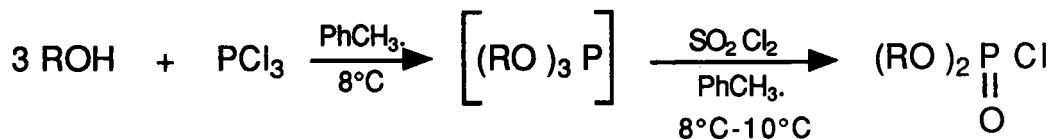
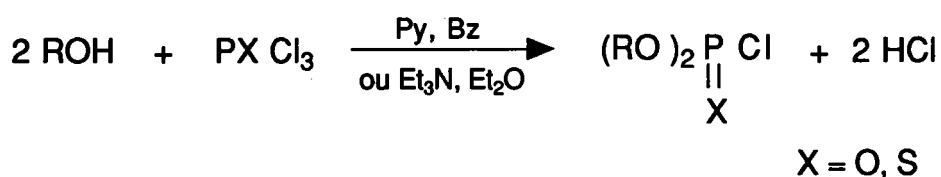
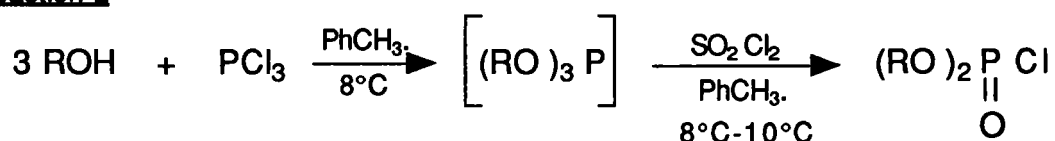


Tableau 28 : Synthèse de chlorures de (thio)phosphoryles

Réaction 1



Réaction 2

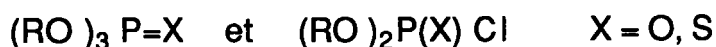


essai	Produit	R	X	méthode	ρ %*
242	142	Et	O	Py, Bz	42
243	142	Et	O	Et ₃ N, Et ₂ O	87
244	142	Et	O	Réact. 2	69
245	143	i.Pr	O	Py,Bz	64
246	143	i.Pr	O	Réact. 2	62
247	144	(CH ₂) ₃ S cyclo (6)	O	Py, Bz	69
248	144	(CH ₂) ₃ S cyclo (6)	O	Et ₃ N, Et ₂ O	91
249	/	(CH ₂) ₂ S t.Bu	O	Py,Bz	/
250	/	(CH ₂) ₂ S t.Bu	O	Et ₃ N, Et ₂ O	/
251	145	(CH ₂) ₃ S t.Bu	O	Py,Bz	70
252	145	(CH ₂) ₃ S t.Bu	O	Et ₃ N, Et ₂ O	92
253	146	(CH ₂) ₆ S t.Bu	O	Py,Bz	75
254	147	Et	S	Py, Bz	63
255	148	i.Pr	S	Py,Bz	57
256	/	(CH ₂) ₂ S t.Bu	S	Py,Bz	/
257	149	(CH ₂) ₃ S t.Bu	S	Py,Bz	68
258	150	(CH ₂) ₆ S t.Bu	S	Py,Bz	65
259	151	Ph	S	Py,Bz	35
260	152	(-CH ₂) ₂ CMe ₂	S	Py, Bz	40

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport au PXCl₃ ou PCl₃

/ : Le chlorure de (thio)phosphoryle n'est pas isolé

La méthode utilisée est généralement la première car elle permet d'obtenir, avec un léger excès d'alcool, deux produits en fin de réaction :

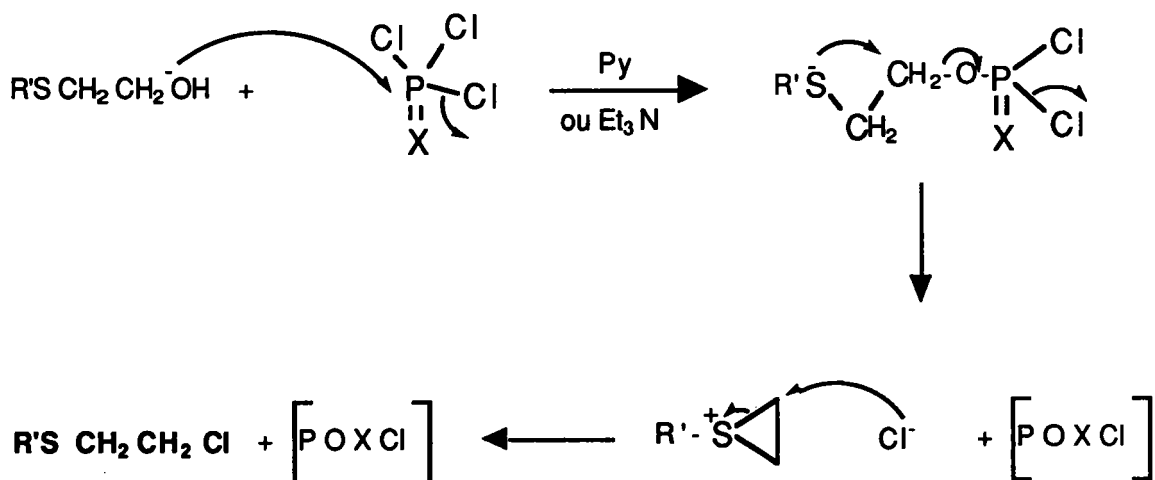


Ces composés sont facilement séparés par chromatographie sur colonne de silice (ou par distillation pour les produits légers).

La deuxième méthode a également été testée pour des alcools légers : elle permet en effet d'obtenir le chlorure de phosphoryle pur par distillation du mélange réactionnel final.

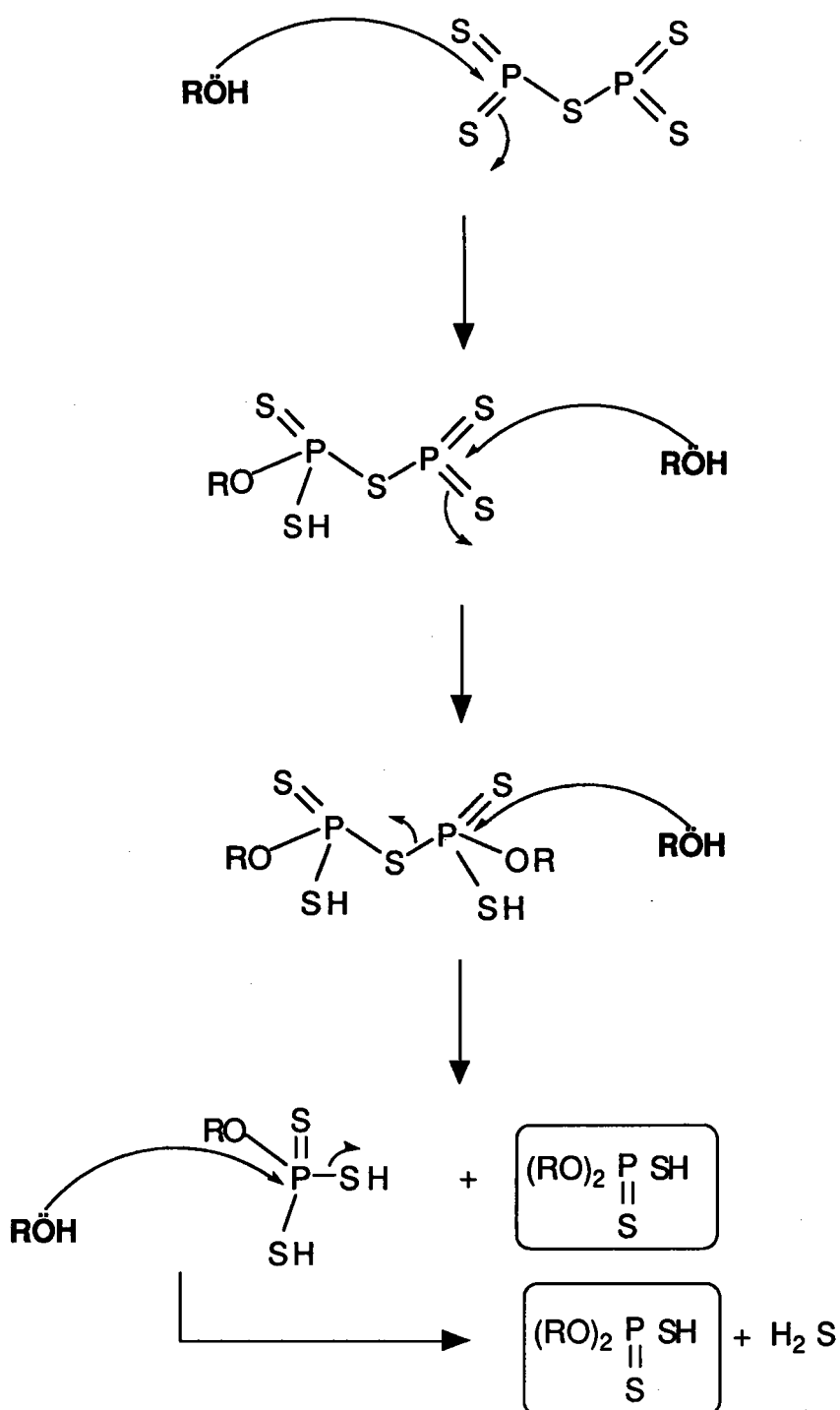
Les rendements des réactions testées sont regroupés dans le tableau 28. Les résultats observés sont variables selon la méthode utilisée, mais toutefois meilleurs avec Et_3N , Et_2O (dans les conditions appliquées) selon la réaction 1 (essais 243, 248, 252).

Les essais réalisés avec $\text{t.BuSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ n'ont pas permis, par les méthodes testées (essais 249, 250, 256), d'isoler le chlorure de (thio)phosphoryle correspondant, mais le produit de chloration de l'alcool sulfuré. Nous en déduisons l'instabilité du mono ou dichlorure de phosphoryle qui se réarrange au cours de la réaction du fait de la présence du soufre en β de la fonction phosphoryle :



Du fait de cette réaction secondaire, nous n'avons pas synthétisé de chlorures de (thio)phosphoryles β -sulfurés, mais des dérivés ayant au moins trois groupements méthylènes entre le soufre et la fonction phosphoryle. En effet, dans ce cas, la formation d'ion sulfonium n'est plus possible.

Schéma 14 : Mécanisme de la réaction $\text{ROH} + \text{P}_2\text{S}_5$

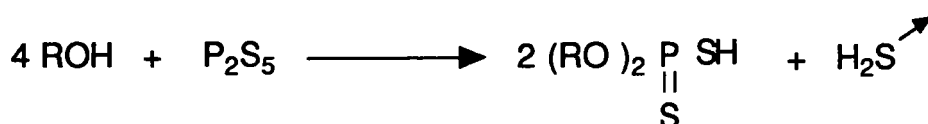


Dans ces chlorures de (thio)phosphoryles nous avons également introduit divers radicaux R (tableau 28) dont un cycle par réaction d'un diol [le dihydroxy-1,3 diméthyl-2,2 propane (essai 260)], des dérivés sulfurés, des alkyles, le phényle.

III-1-2-2 Synthèse d'acides dithiophosphoriques non acrylés

Les acides dithiophosphoriques sont synthétisés par réaction d'alcools avec le pentasulfure de phosphore (P_2S_5)³⁰³.

Remarque : Le pentasulfure de phosphore n'existe pas en temps que tel, mais sous la forme décasulfure de tétraphosphore (P_4S_{10}). Cependant pour des commodités réactionnelles, nous utiliserons dans la suite de ce texte P_2S_5 .



R = alkyle, phényle, alkyle soufré

Le mécanisme de cette réaction est relativement complexe, il est représenté sur le schéma 14 ci-contre.

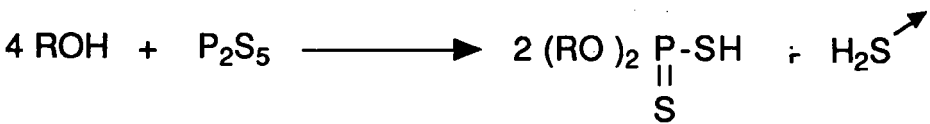
Les conditions opératoires dépendent de la nature de l'alcool de départ (hydroxy-alkyles, phénol, alcools soufrés). Les réactions sont effectuées en présence ou non d'un solvant, à une température qui varie entre 60 et 110°C (Tableau 29).

Les acides dithiophosphoriques ainsi obtenus sont très diversifiés, R pouvant représenter un alkyle soufré, un alkyle ou le phényle. Ils sont instables à l'air à température ambiante et sont généralement préparés avant d'être convertis en un triester dithiophosphoré plus stable.

Les rendements observés pour cette réaction sont généralement très satisfaisants. Toutefois, la RMN ^{31}P nous permet de détecter dans le produit brut la présence de produits secondaires ou de dégradation (en particulier $(RO)_3P=S$, $\delta(P) = 69$ ppm).

La réaction réalisée avec un β -hydroxy sulfure alkylé (essai 268) ne conduit pas au produit escompté mais à un produit de réarrangement contenant des enchaînements du type $RSCH_2CH_2SP$. Cette réaction a été largement décrite

Tableau 29 : Synthèse d'acides dithiophosphoriques

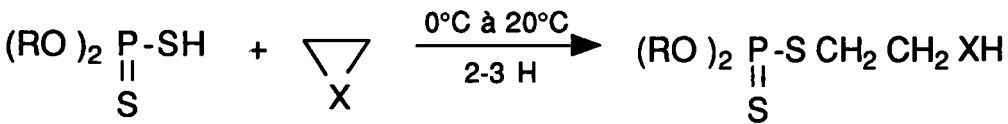


essai	Produit	R	conditions	ρ %*
261	1 5 3	Et	sans solvant, 60°C	90
262	1 5 4	i.Pr	sans solvant, 60°C	96
263	1 5 5	Ph	sans solvant, 130°C	90
264	1 5 6	(CH ₂) ₃ S t.Bu	Bz, 80°C	99
265	1 5 7	(CH ₂) ₅ S t.Bu	CHCl ₃ , 80°C	99
266	1 5 8	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	Bz, 80°C	99.5
267	1 5 9	(CH ₂) ₆ S cyclo(6)	Bz, 80°C	97.5
268	/	(CH ₂) ₂ S t.Bu	Bz, 80°C	/
269	/	(CH ₂) ₂ SO t.Bu	Bz, 80°C	/
270	1 6 0	(CH ₂) ₃ SO t.Bu	Bz, 80°C	85
271	1 6 1	(CH ₂) ₂ SO ₂ t.Bu	Bz, 80°C	98
272	1 6 2	(CH ₂) ₃ SO ₂ t.Bu	Bz, 80°C	98.5

* Rendement en produit isolé calculé à partir de l'alcool de départ

/ : L'acide dithiophosphorique n'est pas isolé

Tableau 30 : Synthèse de dérivés dithiophosphoriques fonctionnalisés par un alcool ou un thiol



essai	Produit	R	X	ρ %*
273	1 6 3	i.Pr	O	98
274	1 6 4	(CH ₂) ₃ S cyclo (6)	O	97
275	1 6 5	Et	S	75
276	1 6 6	(CH ₂) ₃ S cyclo (6)	S	73

* Rendement en produit purifié, calculé à partir de l'acide dithiophosphorique

au cours de travaux réalisés au LCO²¹⁷ et fait actuellement l'objet d'une étude plus approfondie³⁰⁴. Elle fait intervenir une fois de plus les doublets électroniques du soufre avec formation d'un ion thiiranium intermédiaire. Nous avons pour notre part effectué deux réactions particulières montrant bien l'influence des doublets du soufre. Ainsi, lorsque nous traitons le sulfoxyde t.BuSOCH₂CH₂OH avec P₂S₅ (essai 269), nous observons le même résultat que dans le cas du sulfure. En revanche lorsque nous réalisons la même réaction avec la sulfone t.BuSO₂CH₂CH₂OH, nous obtenons l'acide dithiophosphorique correspondant (essai 271). Ce résultat conforte donc l'hypothèse avancée précédemment : dans le cas de sulfoxyde il reste un doublet libre sur le soufre, contrairement à la sulfone pour laquelle les deux doublets sont engagés dans des liaisons et où par conséquent tout réarrangement devient impossible.

III-1-2-3 Synthèse de dérivés dithiophosphorés fonctionnalisés (alcools, thiols)

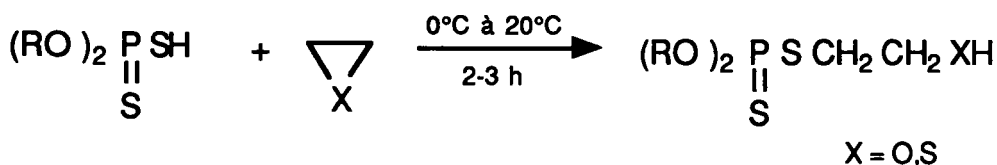
Les O,O-diesters des acides dithiophosphoriques (§ B-III-1-2-2) sont des acides forts qui permettent un grand nombre de réaction. Nous avons testé entre autres :

- des réactions d'ouverture d'époxydes et de thiiranes,
- des réactions de substitution nucléophile d'halogénures hydroxylés.

a) Réaction entre des acides dithiophosphoriques et l'oxyde ou le sulfure d'éthylène²¹⁷

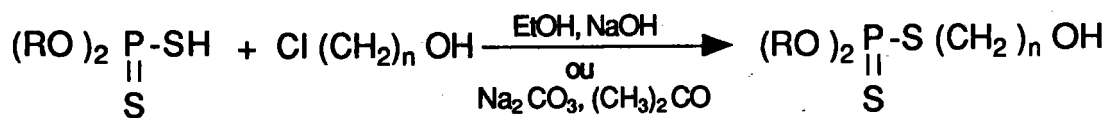
Cette réaction est réalisée à partir de certains des acides dithiophosphoriques précédemment présentés (Tableau 29). Elle consiste à faire réagir l'oxyde ou le sulfure d'éthylène avec l'acide dithiophosphorique initialement à basse température (réaction exothermique) puis à température ambiante, ceci sans solvant et sans catalyseur. Elle permet d'obtenir le produit d'ouverture :

- de l'époxyde avec des rendements très satisfaisants,
- du thiirane avec des rendements plus faibles du fait que le sulfure d'éthylène a tendance à se polymériser.



R = alkyle, alkyle soufré

Tableau 31 : synthèse de dérivés dithiophosphorés hydroxylés



Méthode 1 : EtOH, NaOH

Méthode 2 : Na₂CO₃, Me₂CO

essai	Produit	R	n	Méthode	ρ %*
277	167	i.Pr	3	1	15
278	163	i.Pr	2	2	65
279	164	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	2	2	70
280	168	Et	3	2	65
281	169	Et	6	2	70
282	170	i.Pr	6	2	83

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport au chloro-alcool

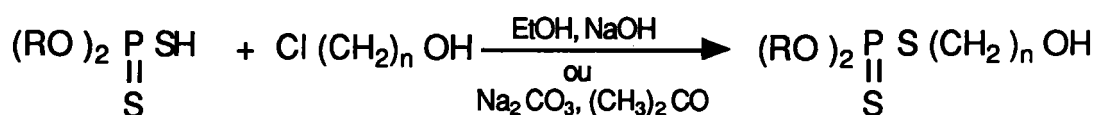
Les résultats observés sont représentés dans le tableau 30. Les essais ont été réalisés avec un radical R alkyle ou alkyle sulfuré.

b) Réaction entre des acides dithiophosphoriques et des chloroalcools³⁰⁵

Cette réaction permet de synthétiser des dérivés dithiophosphorés avec des chaînes hydrocarbonées plus ou moins longues. Elle consiste à substituer le chlore du chloroalcool par un acide dithiophosphorique en présence d'une base alcaline.

Nous avons testé deux méthodes différentes :

- une réaction en présence de soude en milieu éthylique, équivalente à celle adoptée lors de la synthèse d'alcools sulfurés (B. I-1-1-1),
- une réaction en présence de carbonate de sodium dans l'acétone.



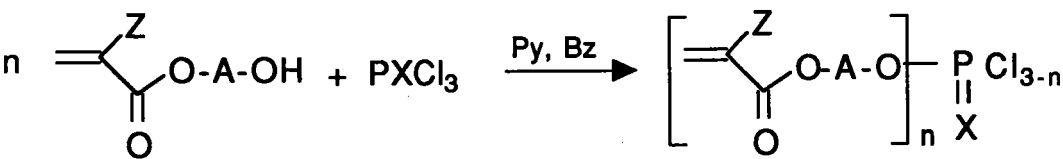
R = alkyle, alkyle soufré
n = 2, 3, 6

Lors de nos premiers essais [Tableau 31], la première méthode nous a fourni de faibles rendements (essai 167). Aussi avons nous préféré utiliser la seconde méthode, qui, malgré un temps de réaction plus long (t.r. = 10 à 16 H), donne des résultats convenables .

Suite aux résultats présentés dans le tableau 31 nous remarquons :

- que les rendements varient peu avec la longueur de la chaîne (essais 278 à 282) et sont de l'ordre de 70%,
- que la réaction d'ouverture de l'oxyde d'éthylène permet d'obtenir des rendements très satisfaisants avec une mise en oeuvre aisée et un temps de réaction relativement court.

Tableau 32 : Réaction entre POCl₃ ou PSCl₃ avec des acrylates hydroxylés



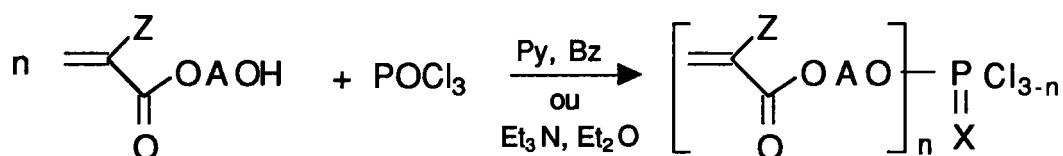
essai	Produit	Z	A	X	n	ρ%*
283	171	H	-(CH ₂) ₂ -	O	1	58
284	172	H	-(CH ₂) ₂ -	O	2	63
285	173	H	-(CH ₂) ₂ -	O	3	67
286	174	H	-(CH ₂) ₂ -	S	1	61
287	175	H	-(CH ₂) ₂ -	S	2	65
288	176	H	-(CH ₂) ₂ -	S	3	59
289	177	Me	-(CH ₂) ₂ -	O	1	62
290	178	Me	-(CH ₂) ₂ -	O	2	51
291	179	Me	-(CH ₂) ₂ -	O	3	72
292	180	Me	-(CH ₂) ₂ -	S	1	59
293	181	Me	-(CH ₂) ₂ -	S	2	64
294	182	Me	-(CH ₂) ₂ -	S	3	53
295	183	H	-CH ₂ CH(Me)-	O	2	61
296	184	H	-CH ₂ CH(Me)-	O	3	66
297	185	H	-CH ₂ CH(Me)-	S	3	58
298	186	Me	-CH ₂ CH(Me)-	O	2	65
299	187	Me	-CH ₂ CH(Me)-	O	3	61
300	188	Me	-CH ₂ CH(Me)-	S	3	53
301	189	Me	-(CH ₂) ₃ -	S	2	62
302	190	Me	-(CH ₂) ₃ -	S	3	54
303	191	Me	-(CH ₂) ₆ -	S	3	56

* Rendement en produit isolé calculé par rapport à :
 - ROH lorsque que n=2, 3
 - POCl₃ lorsque n=1

III-2 SYNTHESE D'ACRYLATES PHOSPHORES ET THIOPHOSPHORES (Schéma 3-a)

III-2-1 Réaction entre POCl₃ ou PSCl₃ et des acrylates hydroxylés

Les réactions d'acrylates hydroxylés sur POCl₃ et PSCl₃ conduisent à des mono, di, ou tri-ester de l'acide phosphorique ou thiophosphorique :



$$n = 1, 2, 3$$

$$\text{X} = \text{O, S}; \text{Z} = \text{H, Me}$$

$$\text{A} = (\text{CH}_2)_a, \text{CH}_2\text{CH}(\text{Me}) \quad a = 2, 6$$

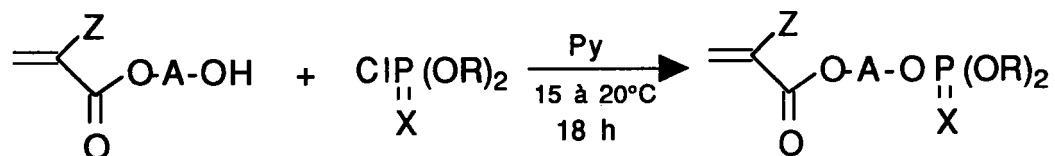
La réaction est réalisée en présence d'une base tertiaire (Et₃N, pyridine) pour piéger l'acide chlorhydrique formé^{300,301}. Pour une valeur fixée de n elle conduit au mélange des trois produits de substitution. On peut toutefois obtenir des produits purs, en modulant les conditions opératoires, par exemple en diminuant ou en augmentant la valeur de n, de manière à obtenir 2 produits séparables par chromatographie.

Ainsi, pour synthétiser :

- le O,O,O triester et le chloro O,O-diester de l'acide (thio)phosphorique : nous procédons avec un excès d'acrylate hydroxylé à reflux du solvant pour le premier et de 10°C à 50°C pour le second. Dans chacun des cas, deux produits sont obtenus en fin de réaction [ROH + (RO)₃P(X) ; (RO)₃P(X) + (RO)₂P(X)Cl, R représentant le dérivé acrylique].
- le dichloro O-ester de l'acide (thio)phosphorique : la réaction est réalisée avec un excès de PXCl₃ à basse température (T < 5°C), ce qui donne en fin de réaction le produit attendu et l'excès de PXCl₃.

Les différentes molécules ainsi synthétisées sont répertoriées dans le tableau 32. Les rendements observés pour cette réaction sont corrects. La pureté de ces produits est contrôlée par RMN ³¹P.

Tableau 33 : Synthèse d'acrylates (thio)phosphorés dissymétriques



$\rho^* > 95\%$

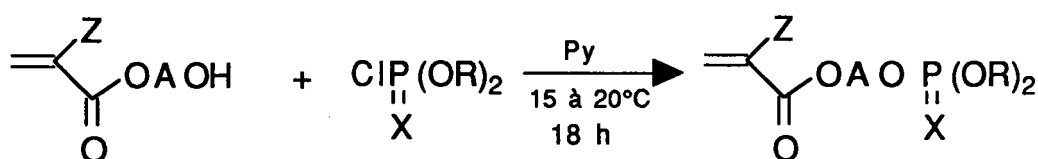
essai	Produit	Z	A	R	X
304	192	Me	-(CH ₂) ₂ -	Et	O
305	193	Me	-(CH ₂) ₂ -	Et	S
306	194	Me	-(CH ₂) ₂ -	i.Pr	O
307	195	Me	-(CH ₂) ₂ -	i.Pr	S
308	196	Me	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₃ S t.Bu	O
309	197	Me	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₃ S t.Bu	S
310	198	Me	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₆ S t.Bu	O
311	199	Me	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₆ S t.Bu	S
313	200	Me	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ S t.Bu	O
314	201	Me	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ S t.Bu	S
315	202	Me	-CH ₂ CH(Me)-	Et	O
316	203	H	-(CH ₂) ₂ -	Et	O
317	204	H	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₃ S t.Bu	O
318	205	Me	-(CH ₂) ₂ -	-CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ -	S

* Rendement en produit isolé calculé par rapport à l'acrylate hydroxylé

De tels monomères peuvent être utilisés entre autre comme synthon pour la synthèse de phosphates³⁰⁶.

III-2-2 Réaction entre des chlorures de (thio)phosphoryle et des acrylates hydroxylés

Cette réaction consiste à faire réagir des monochlorures de phosphoryle ou de thiophosphoryle avec des acrylates hydroxylés en présence de pyridine afin d'obtenir des (thio)phosphates dissymétriques^{307,308} :



X = O, S; Z = H, Me

A = (CH₂)_a, CH₂CH(Me) a = 2, 3

R = alkyle, alkyle sulfuré

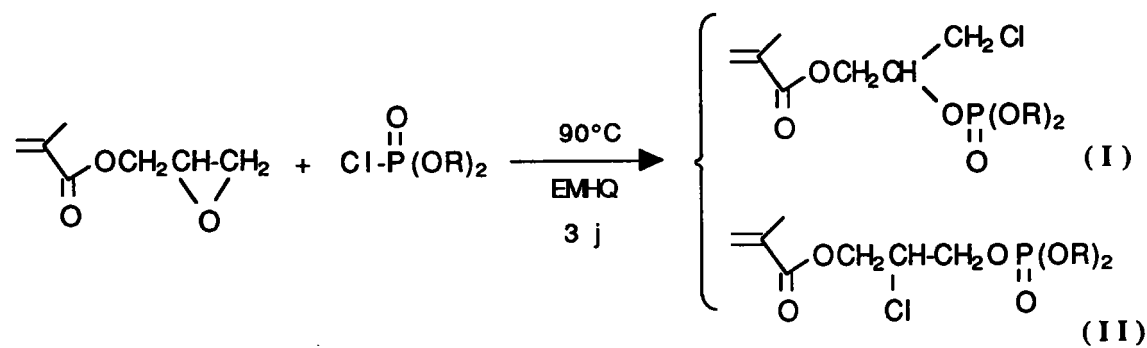
Les rendements de cette réaction dépendent essentiellement de la pureté du chlorure de (thio)phosphoryle de départ ; s'il est pur, les rendements sont quantitatifs.

Les différents essais réalisés sont regroupés dans le tableau 33. Ainsi l'HE(M)A, l'HPMA(I) et l'HPMA(II) ont été condensés sur différents chlorures de (thio)phosphoryle (R représente des alkyles et des dérivés sulfurés). Ceci nous a permis d'obtenir une gamme relativement variée de ce type de produits.

III-2-3 Réaction entre des chlorures de phosphoryle et le (M)AGLY

L'AGLY et le MAGLY réagissent sur les chlorures de phosphoryle pour donner deux dérivés phosphorés acryliques chlorés selon la réaction suivante :

Tableau 34 : Synthèse d'acrylates phosphorés (§ III-2-3)



essai	Produit	Z	R	p%*
318	206	H	Et	72
319	207	Me	Et	71
320	208	Me	i.Pr	74
321	209	Me	-(CH ₂) ₃ S t.Bu	79

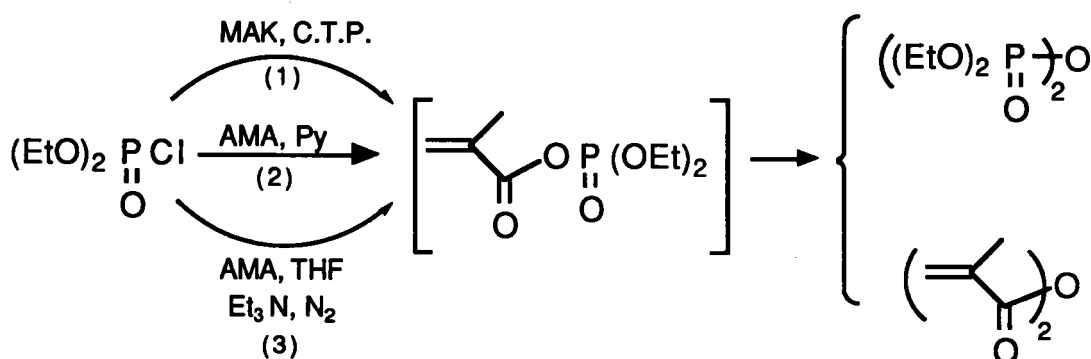
* Rendement de (I) + (II) calculé par rapport au MAGLY

diéthylester). Ce type d'anhydride est généralement connu comme intermédiaire réactionnel, le dérivé phosphoré permettant en effet d'activer les acides carboxyliques.

La réaction a été réalisée selon deux méthodes :

- par C.T.P. solide/liquide, dans l'acétonitrile avec l'aliquat 336 comme agent de transfert,
- en présence d'une base tertiaire : pyridine ou triéthyle amine.

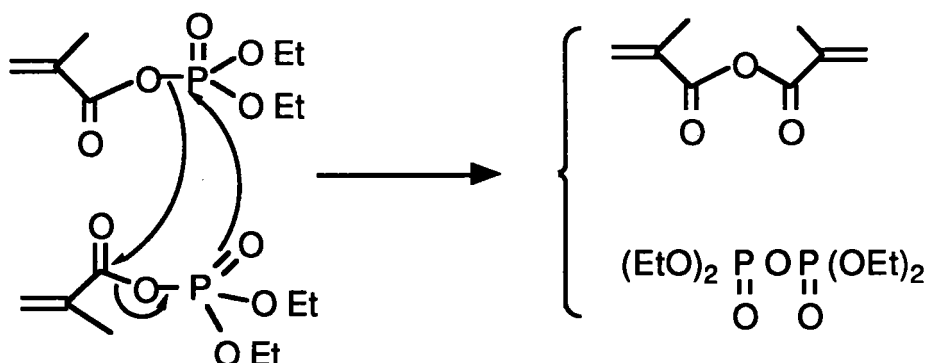
Les conditions opératoires que nous avons utilisées pour la substitution sur un halogénure d'alkyle (§ B. I-2-1-2) (voie 1) et sur un chlorure de phosphoryle (§ B. III-2-2) (voie 2), ont conduit à un réarrangement direct du produit attendu en anhydride méthacrylique et en pyrophosphate. La dernière méthode (voie 3), classique pour la formation d'anhydride phosphorocarboxylique^{285,286} a conduit au même résultat :



La réaction est rapide : $(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})\text{Cl}$ disparaît du milieu réactionnel en 2 heures (voie 1) ou 3 heures (voies 2, 3) (suivi C.P.V.), au fur à mesure que se forment l'anhydride méthacrylique et le pyrophosphate.

Au vu de ces résultats nous pouvons conclure que l'anhydride phosphoracrylique est particulièrement instable et qu'il se décompose spontanément avec les conditions opératoires testées.

L'obtention des deux produits indiqués se conçoit aisément en considérant le mécanisme ci-après :



L'analyse RMN ^{31}P révèle en plus de la présence du pyrophosphate celle du phosphate ((EtO) $_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $\delta = -0,49$ ppm) dans un rapport 69/31.

III-3 SYNTHESE D'ACRYLATES DITHIOPHOSPHORES

(Schéma 3-b,c)

Les acrylates dithiophosphorés ont été synthétisés selon deux stratégies :

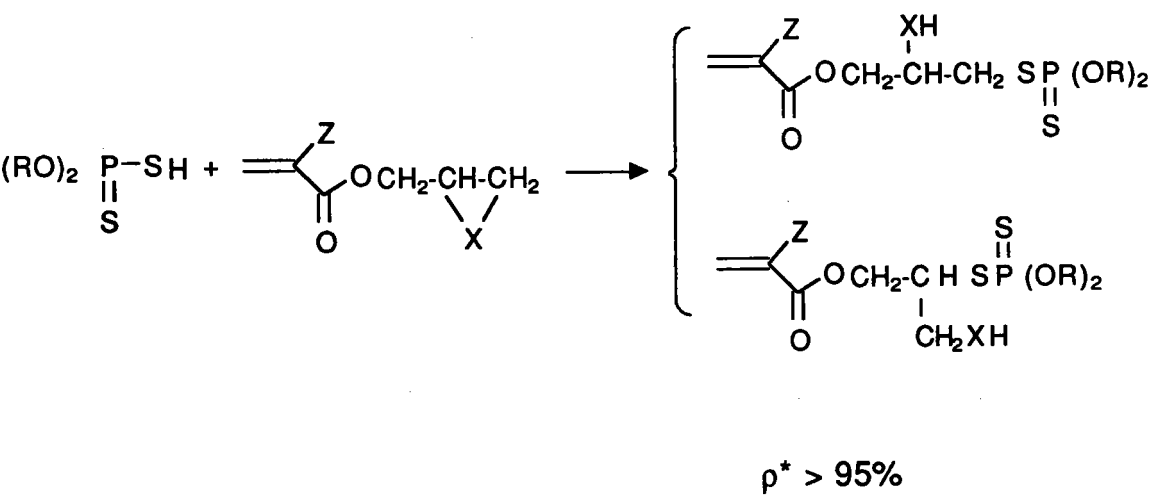
- soit par condensation de dérivés dithiophosphorés non acrylés, dont nous avons vu la synthèse au début de ce chapitre (acides dithiophosphoriques (§ III-1-2-2) et dithiophosphates fonctionnalisés [alcool, thiol (§ III-1-2-3)], sur des monomères acryliques de base [A(M)A, C(M)AO, (M)AGLY...]
- soit par réaction d'acides dithiophosphoriques acrylés avec diverses fonctions (époxydes, halogénures d'alkyles, doubles liaisons, métaux).

III-3-1 Réaction à partir de dérivés dithiophosphorés non acrylés

Nous avons envisagé avec les acides dithiophosphoriques non acrylés :

- des réactions d'ouverture d'hétérocycles à 3 chaînons (époxydes, thiiranes) acrylés,
- des réactions de condensations avec le C(M)AO.

Tableau 35 : Condensation d'acides dithiophosphoriques sur l'AGLY, le MAGLY et le MATGLY

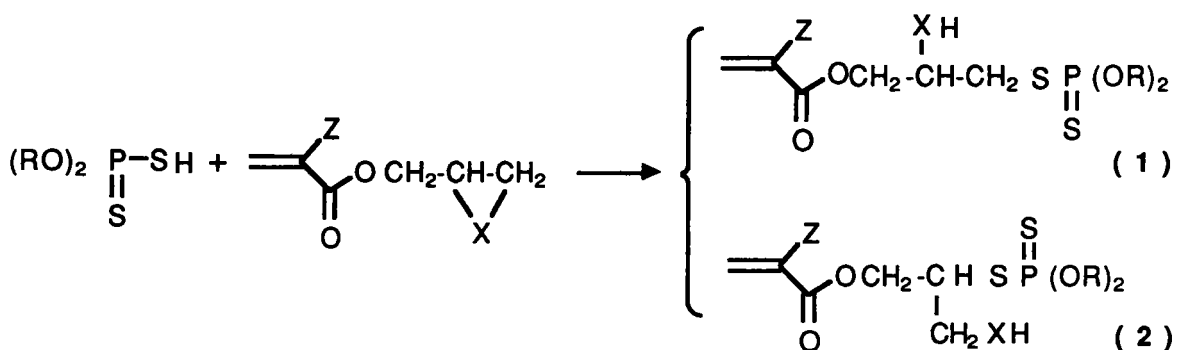


essai	Produit	Z	X	R
322	2 1 0	H	O	i.Pr
323	2 1 1	H	O	-(CH2)3S cyclo(6)
324	2 1 2	H	O	-(CH2)3SO2 t.Bu
325	2 1 3	Me	O	Et
326	2 1 4	Me	S	Et
327	2 1 5	Me	O	i.Pr
328	2 1 6	Me	O	Ph
329	2 1 7	Me	O	-(CH2)3S t.Bu
330	2 1 8	Me	S	-(CH2)3S t.Bu
331	2 1 9	Me	O	-(CH2)5S t.Bu
332	2 2 0	Me	O	-(CH2)3S cyclo(6)
333	2 2 1	Me	S	-(CH2)3S cyclo(6)
334	2 2 2	Me	O	-(CH2)6S cyclo(6)
335	2 2 3	Me	O	-(CH2)2SO2 t.Bu
336	2 2 4	Me	O	-(CH2)3SO2 t.Bu

* Rendement calculé par rapport au MAGLY

III-3-1-1 Réaction entre des acides dithiophosphoriques et des oxirannes ou thiirannes acrylés

Cette réaction, étudiée avec l'AGLY, le MAGLY et le MATGLY, est représentée ci-dessous :

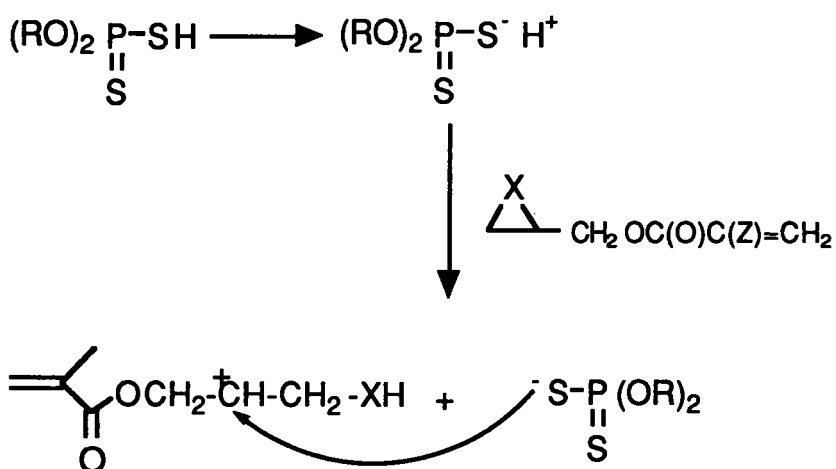


Z = H, Me

X = O, S

R : voir tableau 35

Les acides dithiophosphoriques sont des acides forts et il est intéressant d'examiner de plus près le mécanisme mis en oeuvre au cours de la réaction. En effet, du fait de l'acidité on pourrait s'attendre à une coupure hétérolytique de l'acide dithiophosphorique, ce qui conduirait à l'isomère (2)

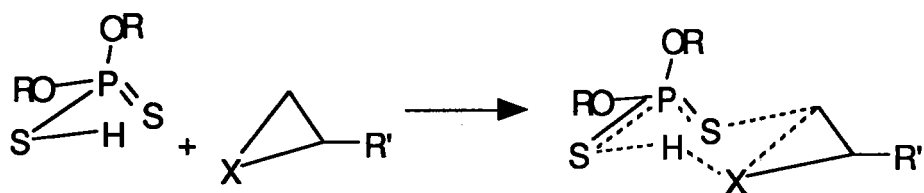


Cependant les analyses RMN ^{13}C et ^{31}P révèlent l'ouverture préférentielle du côté le moins encombré avec obtention des isomères (1) et (2) dans les proportions respectives 95/5.

proportions respectives 95/5.

Il faut donc tenir compte d'autres facteurs, en particulier :

- l'encombrement stérique : en effet, l'encombrement de l'anion dithiophosphoryle $[(RO)_2P(S)S^-]$ doit favoriser l'attaque du côté le moins encombré,
- un mécanisme concerté : étant donné le faible pourcentage d'isomère (2) obtenu (5 %), nous pouvons envisager une assistance électrophile du proton sur l'hétéroatome. Cette hypothèse nous conduit à proposer un mécanisme concerté à six centres :



Remarque : Lors de cette réaction, nous n'obtenons jamais de produit de Michael que ce soit en série acrylique ou en série méthacrylique. Or, on sait que les acides dithiophosphoriques réagissent très bien avec les acrylates par une réaction du type 1-4 (voir § B. III-3-2-4). Cette constatation peut être un argument en faveur d'un mécanisme concerté.

En revanche la formation de l'isomère (2) minoritaire s'explique par un processus d'ouverture "normal" et est liée à la stabilisation d'un carbocation. En effet, la coupure hétérolytique de l'acide dithiophosphorique entraîne la présence d'ion H^+ , et implique donc la formation d'un ion oxiranium (ou thiiranium) (I). Il s'en suit un état de transition qui fait intervenir une stabilisation de charge sur le carbone central "C" de l'époxyde (ou thiiranne) par le radical lié à l'hétérocycle ($CH_2=C(Z)CO_2CH_2-$, $Z = H, Me$).

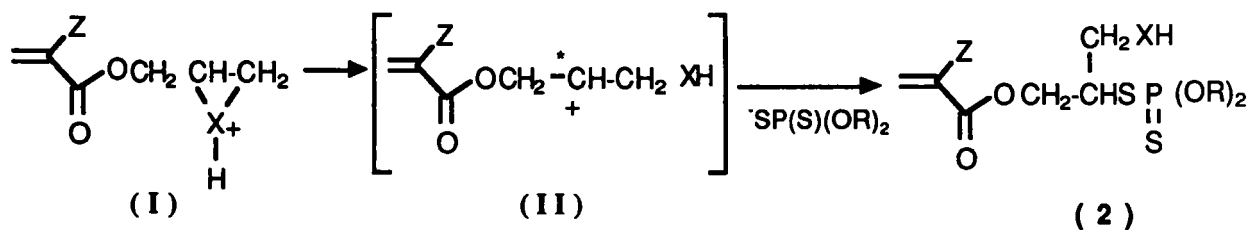
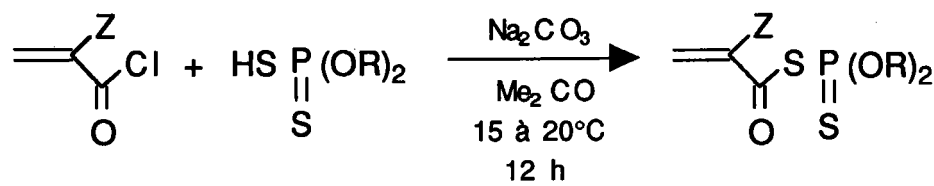


Tableau 36 : Condensation des acides dithiophosphoriques sur le C(M)AO



essai	Produit	Z	R	ρ%*
337	2 2 5	H	Et	7 8
338	2 2 6	Me	Et	7 6
339	2 2 7	Me	i.Pr	8 6
340	2 2 8	Me	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	8 3
341	2 2 9	Me	(CH ₂) ₆ S cyclo(6)	8 5
342	2 3 0	Me	(CH ₂) ₂ SO ₂ t.Bu	5 1

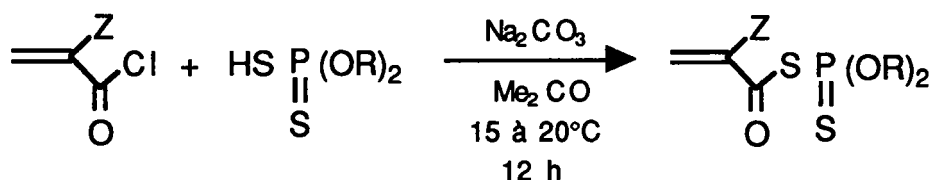
* Rendement en produit purifié calculé par rapport à l'acide dithiophosphorique

Les différents acides dithiophosphoriques testés avec l'AGLY, le MAGLY ou le MATGLY sont représentés dans le tableau 35 et conduisent dans tous les cas à un rendement quasi quantitatif de l'ouverture de l'hétérocycle (isomères (1) et (2) confondus).

Cette réaction peut présenter un intérêt industriel non négligeable de part sa mise en oeuvre simple (sans solvant, sans catalyseur, température accessible, temps de réaction convenable) et les rendements obtenus.

III-3-1-2 Réaction entre des acides dithiophosphoriques et les chlorures d'acides acryliques

Les condensations entre les acides dithiophosphoriques et le C(M)AO sont réalisées dans l'acétone, entre 15 et 20°C, durant 12 heures, en présence de carbonate de sodium :



Z = H, Me ; R = alkyle, alkyle soufré

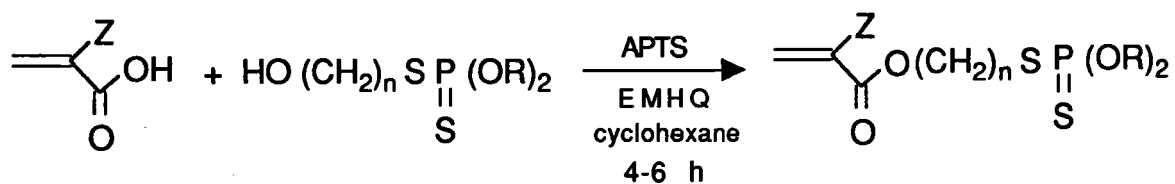
Cette "thioestérification" conduit à des produits stables contrairement à leurs homologues oxygénés (§ B III-2-4). Ils sont répertoriés dans le tableau 36. Les rendements observés sont convenables, de l'ordre de 80 %, hormis pour l'essai 342.

III-3-1-3 Réaction entre des dithiophosphates hydroxylés et des acides acryliques

La condensation des dithiophosphates hydroxylés (tableaux 30, 31) sur l'acide acrylique ou méthacrylique a été réalisée dans les mêmes conditions que l'estérification avec les sulfures hydroxylés (§ B. I-2-1-1) :

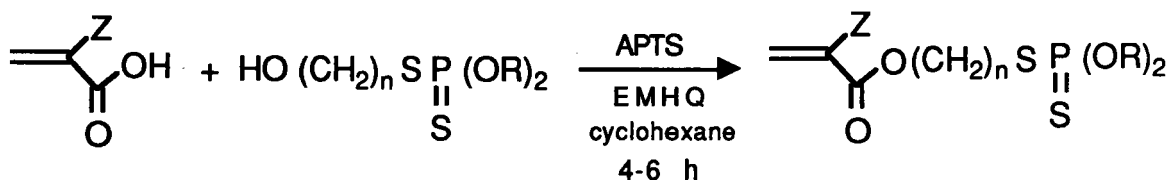
- catalyseur : APTS,
- stabilisant : EMHQ,
- entraînement azéotropique de l'eau formée.

Tableau 37 : Réaction d'estérification de dithiophosphates hydroxylés sur l'AA ou AMA



essai	Produit	Z	n	R	p%*
343	231	H	3	Et	89.5
344	232	Me	3	Et	75
345	233	Me	6	i.Pr	74
346	234	Me	2	i.Pr	50
347	235	Me	2	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	32

* Rendement en produit isolé calculé par rapport à HO(CH₂)_nSP(S)(OR)₂

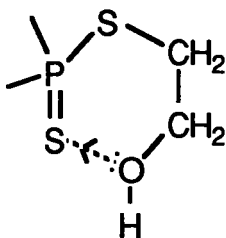


$n = 2, 3, 6$

$Z = \text{H, Me}$

$R = \text{alkyle, alkyle soufré}$

Nous n'avons pas cherché à multiplier les essais [tableau 37]. Cependant nous remarquons que pour $n \geq 3$ la réaction permet d'obtenir le dérivé acrylique dithiophosphoré avec des rendements corrects ($\rho \geq 75 \%$), alors que pour $n = 2$ ceux-ci sont beaucoup plus faibles ($\rho \leq 50 \%$). Nous retrouvons ici les mêmes résultats que ceux décrits dans le paragraphe B. 1-2-1-1 concernant les acrylates sulfurés. Nous pouvons, une fois de plus, supposer une "complexation" de l'oxygène de l'alcool par le soufre du dithiophosphate (voir schéma suivant), ce qui a pour effet de ralentir la réaction :

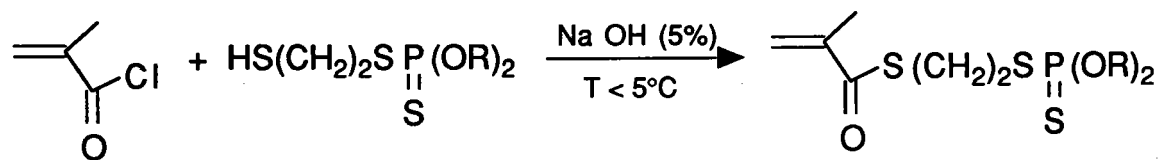


III-3-1-4 Réaction entre des mercaptates dithiophosphorés et le CMAO

Pour préparer des thioesters acryliques dithiophosphorés nous voulions, dans un premier temps, appliquer la méthode de synthèse de thioestérification que nous préconisons : "mercaptate alcalin + C(M)AO, milieu organique, $T < 0^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'azote" (§ B. II-2-2-4).

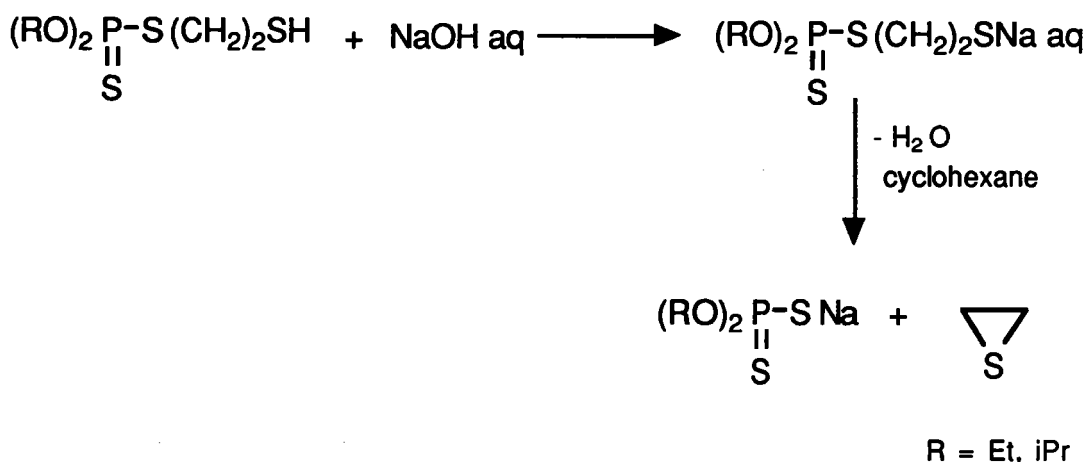
Or, lors de la préparation des mercaptates de sodium à partir des β -mercaptans dithiophosphorés présentés précédemment (§ III-1-2-3 a), selon la méthode "RSH + NaOHaq suivi d'un entraînement azéotropique de l'eau", nous observons une élimination directe du sulfure d'éthylène :

Tableau 38 : Réaction de thioestérification entre un mercaptan dithiophosphoré et le CMAO

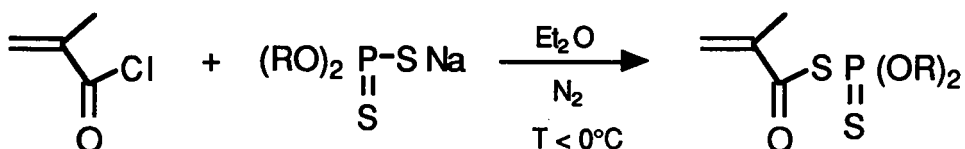


essai N°	Produit	R	ρ%*
349	236	Et	52
350	237	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	54

* Rendement en produit isolé calculé par rapport à HS(CH₂)₂SP(S)(OR)₂

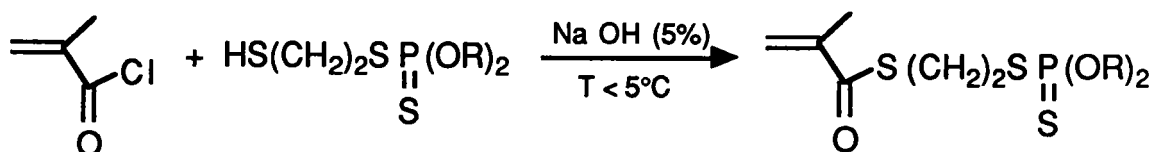


Cette élimination a été mise en évidence par réaction du sel isolé avec le CMAO, ce qui a conduit à la formation du thiophosphate thioacrylé :



essai 348 N° 2 2 6 R = Et p = 84%

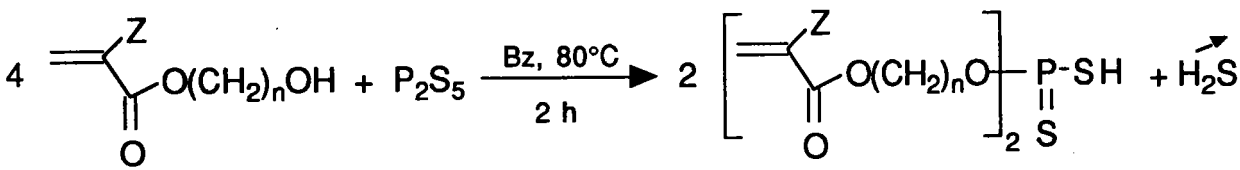
Nous avons donc choisi une autre méthode qui consiste à faire réagir le CMAO *in situ* suite à la formation du mercaptate dithiophosphoré en milieu aqueux :



R : voir tableau 38

Les rendements observés pour les deux essais réalisés sont faibles du fait des réactions parasites pouvant intervenir (voir § B. II) [tableau 38].

Tableau 39 : Synthèse d'acides dithiophosphoriques acrylés

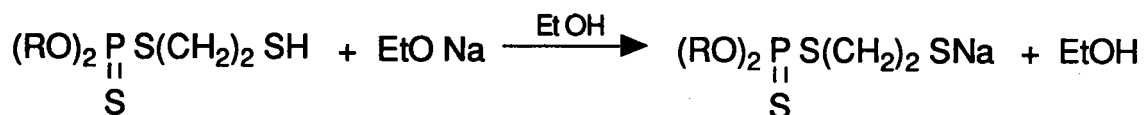


essai	Produit	Z	A	ρ%*
351	238	H	(CH ₂) ₂	63
352	239	Me	(CH ₂) ₂	94
353	240	Me	(CH ₂) ₃	> 95
354	241	Me	(CH ₂) ₆	> 95

* Rendement en produit isolé calculé par rapport à l'acrylate hydroxylé

Bien entendu, nous aurions pu envisager la formation de mercaptates :

- soit par réaction d'échange avec l'éthylate de sodium :



- soit par la méthode testée précédemment (réaction de NaOHaq puis entraînement azéotropique de l'eau) à condition de l'appliquer à des mercaptans dithiophosphorés du type $(RO)_2P(S)S(CH_2)_nSH$, avec $n \geq 3$. Ceux-ci ne subiront pas l'élimination qui est observée avec les β -mercaptates dithiophosphorés, le soufre du thiolate n'ayant plus sa position privilégiée pour réaliser celle-ci.

Si le mercaptate dithiophosphoré pouvait être isolé, nous pourrions alors lui appliquer notre méthode de thioestérification (§ B. II-2-2-4) et probablement obtenir de meilleurs résultats.

III-3-2 Réaction à partir des dithiophosphates acrylés

III-3-2-1 Synthèse des acides dithiophosphoriques acrylés (ADTPA)

Les acides dithiophosphoriques acrylés (ADTPA) ont été préparés par réaction d'acrylates hydroxylés avec le pentasulfure de phosphore. La méthode est identique à celle que nous avons employée dans le cas d'autres alcools (§ B. III-1-2-2) :

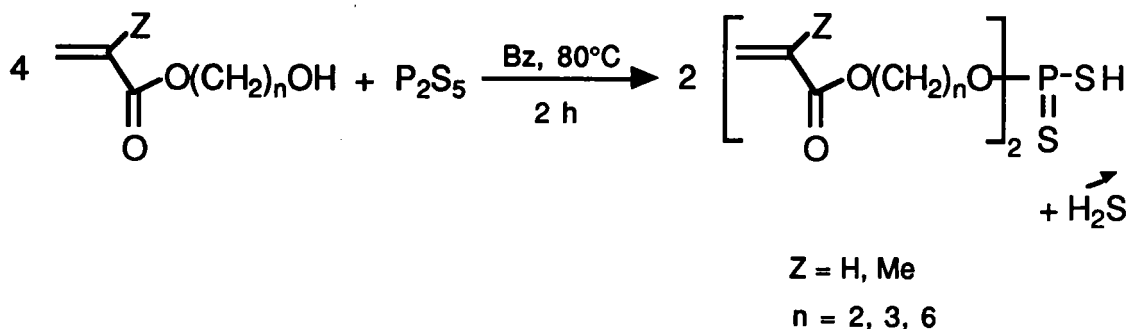
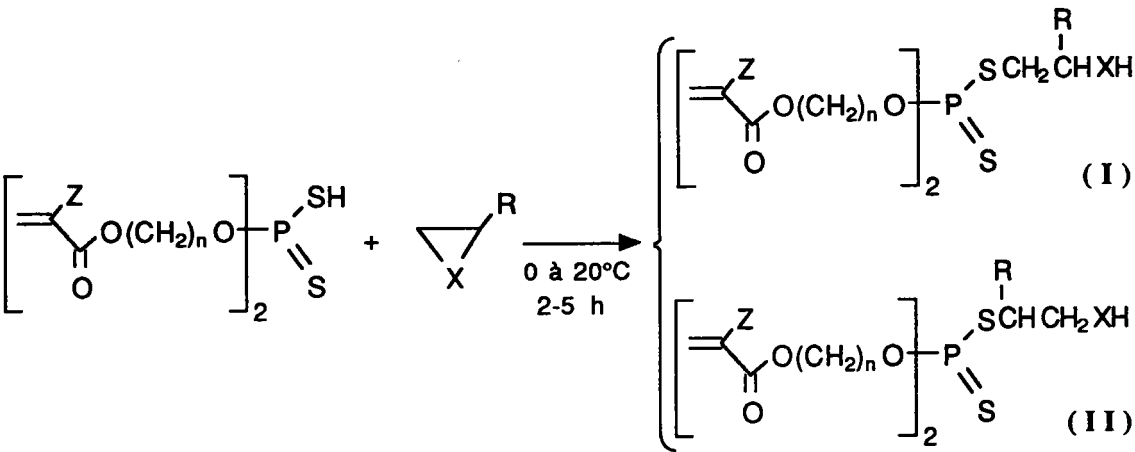


Tableau 40 : Réaction entre des oxirannes ou le sulfure d'éthylène et des acides dithiophosphoriques acrylés



essai	Produit	n	X	Z	R	ρ%*
355	2 4 2	2	O	Me	Me	> 95
356	2 4 3	3	O	Me	Me	> 95
357	2 4 4	6	O	Me	Me	> 95
358	2 4 5	2	S	Me	H	55
359	2 4 6	3	S	Me	H	58
360	2 4 7	2	O	Me	CH ₂ -OC(O)C(Me)=CH ₂	> 95
361	2 4 8	3	O	Me	CH ₂ -OC(O)C(Me)=CH ₂	> 95

*Rendement en produit purifié calculé par rapport à l'ADTPA

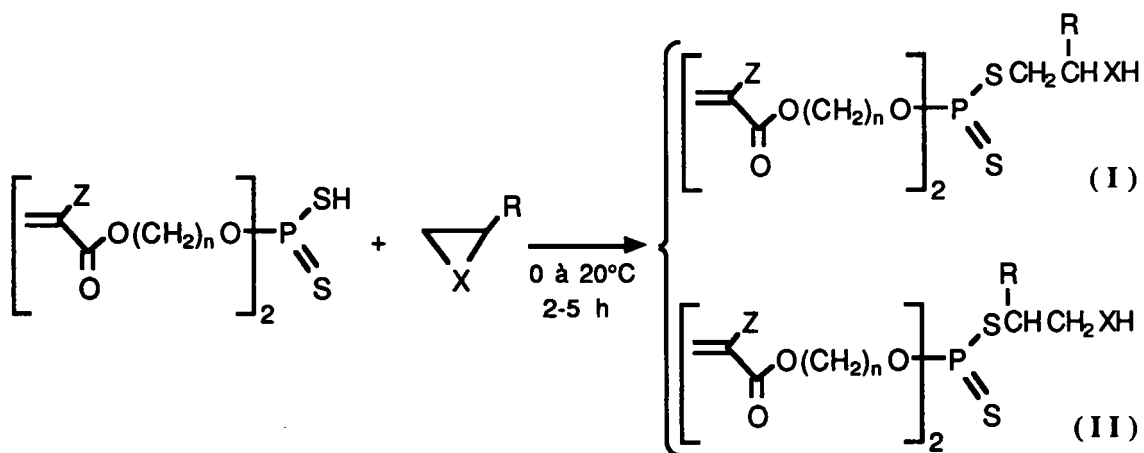
Cette réaction, appliquée à l'HEA, conduit non seulement à l'acide dithiophosphorique mais aussi à des produits secondaires d'addition sur la double liaison acrylique, ce qui diminue considérablement le rendement (essai N° 351). Toutefois en série méthacrylique on observe peu de produit d'addition de Michael, et les rendements sont tout à fait satisfaisants [tableau 39].

A partir de ces ADTPA, nous avons envisagé plusieurs réactions. Ce sont :

- la réaction d'ouverture d'époxydes et de thiiranes,²¹⁷
- la réaction de substitution d'halogénures hydroxylés,³⁰⁵
- la réaction d'addition sur la double liaison acrylique,
- la formation de chélates avec des métaux.³⁰⁹⁻³¹¹

III-3-2-2 Réaction entre les ADTPA et des oxirannes et des thiirannes

Nous avons fait réagir les ADTPA cités précédemment avec des oxirannes (oxyde de propylène, MAGLY), et le sulfure d'éthylène. Nous avons conservé les mêmes conditions opératoires que celles appliquées aux acides dithiophosphoriques présentés dans les paragraphes B. III-1-2-3 et III-3-1-1.



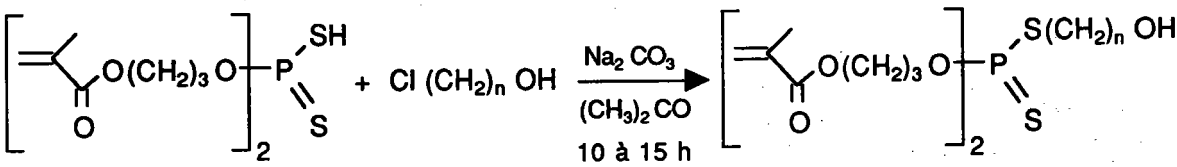
X = O, S; n = 2, 3, 6

Z = H, Me

R = H, Me, CH₂OC(O)C(Me)=CH₂

Les résultats observés [tableau 40] sont tout à fait comparables à ceux obtenus jusqu'à présent pour ce type de réaction, en particulier :

Tableau 41 : Synthèse de dithiophosphates acrylés hydroxylés



essai N°	Produit	n	ρ%*
362	249	3	41
363	250	6	51

* Rendement en produit purifié calculé par rapport au chloro-alcool

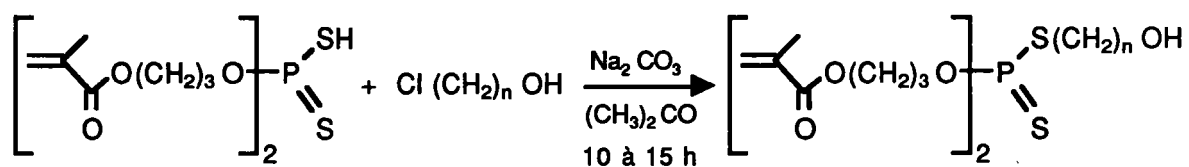
♦ la réaction d'ouverture de la fonction époxyde de l'oxyde de propylène et du MAGLY conduisent à des rendements quasi quantitatifs avec un mélange des deux isomères (I) et (II) dans les proportions respectives 85/15 (oxyde de propylène), 95/5 (MAGLY). La faible différence entre ces deux résultats peut être attribuée soit à l'encombrement stérique plus important dans le cas du MAGLY soit à l'effet de stabilisation de charge plus grand dans le cas de l'oxyde de propylène (groupement : CH₃) que dans le cas du MAGLY (groupement : CH₂OC(O)C(Me)=CH₂). Ceci est en accord avec les mécanismes présentés précédemment (§ B. III-3-1-1)

♦ la réaction d'ouverture du sulfure d'éthylène conduit à des rendements beaucoup plus faibles ; ceci provient de la facilité avec laquelle celui-ci se polymérise.

Cette réaction a de nouveau permis la préparation, avec une mise en œuvre aisée, de nouveaux monomères acryliques dithiophosphorés fonctionnalisés avec des rendements très satisfaisants. Nous notons le cas particulier des réactions avec le MAGLY qui conduisent à des tri-acrylates dithiophosphorés hydroxylés.

III-3-2-3 Réaction entre les ADTPA et des chloroalcools³⁰⁵

Nous avons réalisé la condensation d'un ADTPA sur le chloropropanol et le chlorohexanol dans les mêmes conditions que celles que nous préconisons dans le paragraphe III-1-2-3 pour la synthèse de dithiophosphates hydroxylés non acrylés.

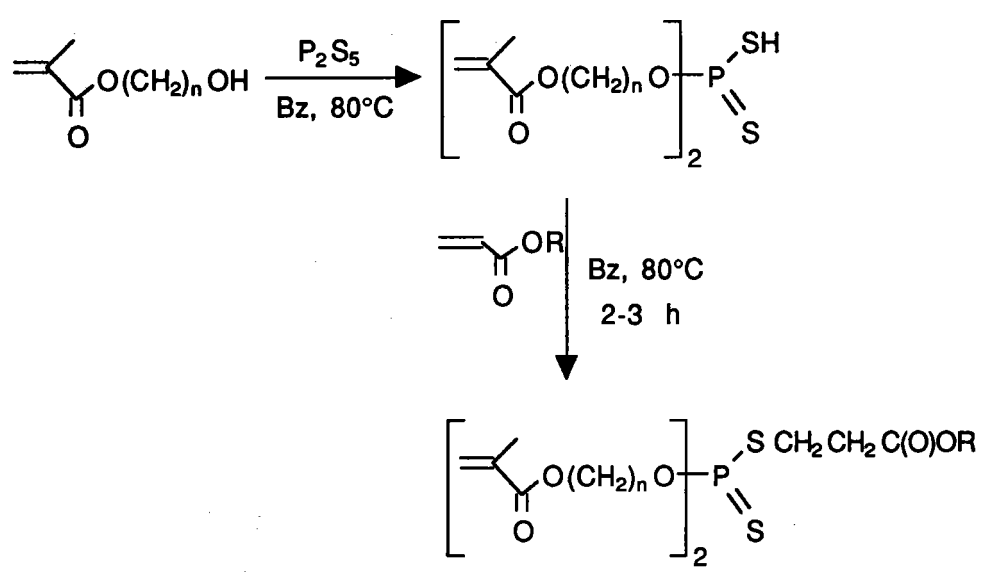


$$n = 3, 6$$

Les rendements de cette réaction sont faibles [tableau 41] comparativement aux essais précédents qui étaient de l'ordre de 70% [tableau 31]. Cet état de fait peut être attribué à la fragilité particulière du système acrylique en présence de la fonction P(S)SH dans les conditions réactionnelles employées. Nous observons :

- la formation de produits lourds,
- la formation de produits issus de l'addition de Michael.

Tableau 42 : Synthèse de dithiophosphates acrylés "carboxyliques"



essai	Produit	n	R	ρ%*
364	2 5 1	2	H	53
365	2 5 2	2	Me	55
366	2 5 3	3	Me	53

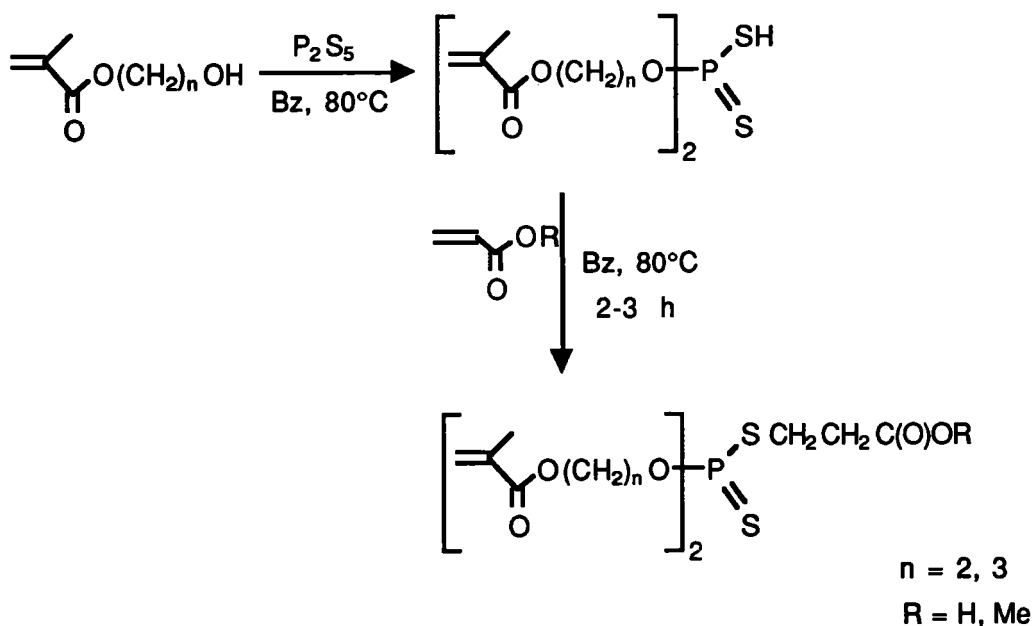
* Rendement en produit purifié calculé par rapport à l'acrylate hydroxylé

La synthèse de dérivés dithiophosphorés acryliques hydroxylés à longueur de chaînes hydrocarbonées variables est donc tout à fait envisageable par la réaction présentée. Les faibles rendements observés pourraient probablement être améliorés par optimisation de la réaction.

III-3-2-4 Réaction entre les ADTPA et l'AA ou l'AM

Lors de la synthèse d'acides dithiophosphoriques acrylés (§ B. III-3-2-1), nous avons remarqué que la réaction conduite avec l'HEA donnait une réaction secondaire d'addition de Michael non négligeable, alors que celle-ci est peu observée avec le système méthacrylique.

Nous avons donc envisagé une réaction mettant en jeu simultanément les deux systèmes acryliques. Pour ceci, nous avons fait réagir un acide dithiophosphorique méthacrylé avec un monomère acrylique (AA, AM) :

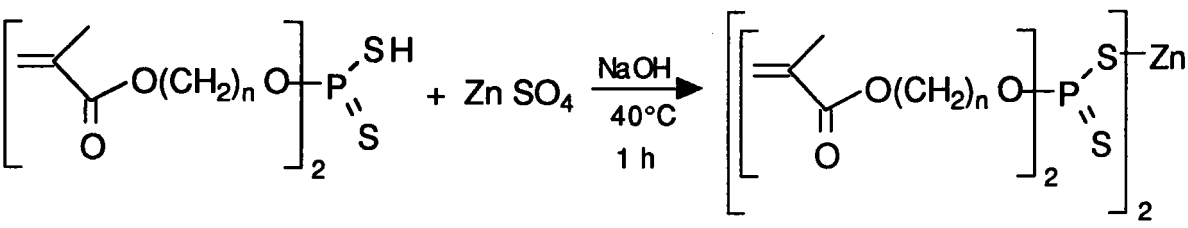


La réaction réalisée *in situ* évite d'isoler l'acide dithiophosphorique méthacrylé. Elle conduit à des rendements de l'ordre de 55% en produit purifié [tableau 42].

III-3-2-5 Réaction entre les ADTPA et un sel de zinc

Les ADTPA réagissent facilement avec les sels métalliques pour former des chélates (dithiophosphates métalliques)³⁰⁹⁻³¹¹ Nous avons choisi la réaction avec un sel de zinc qui conduit à des dérivés dithiophosphorés connus

Tableau N° 43 : Synthèse de dithiophosphates de zinc acrylés

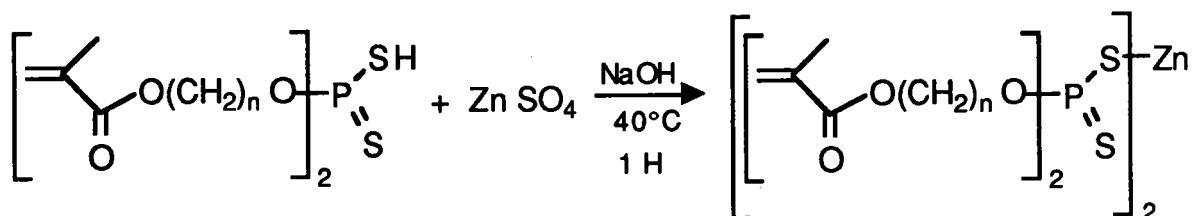


essai N°	Produit	n	p%*
367	2 5 4	3	73
368	2 5 5	6	89

* Rendement en produit isolé calculé par rapport à l'ADTPA

pour leur propriété antioxydante dans les huiles lubrifiantes^{312,313}.

La réaction réalisée en milieu alcalin permet la formation intermédiaire du dithiophosphate de sodium, lequel par réaction d'échange avec ZnSO_4 conduit au sel de zinc attendu. Les rendements correspondants sont indiqués dans le tableau 43.



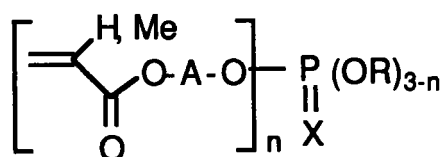
III-4 CONCLUSIONS

Nous avons introduit, par diverses réactions, du phosphore dans la chaîne estérifiante sous la forme :

- de dérivés phosphorés,
- de dérivés thiophosphorés,
- de dérivés dithiophosphorés.

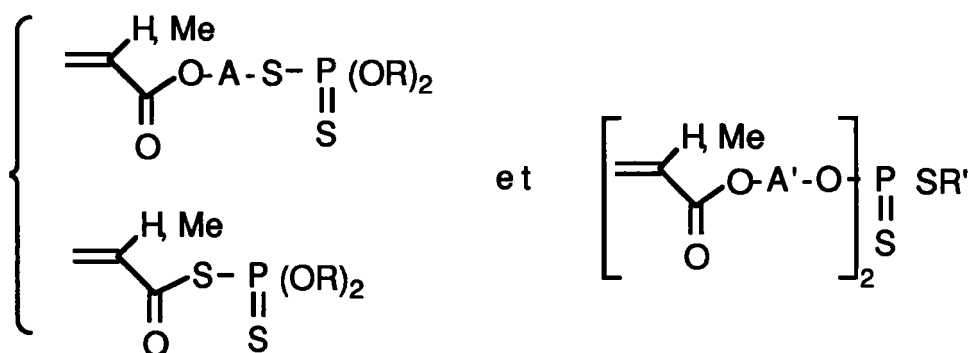
♦ Les monomères acryliques phosphorés et thiophosphorés sont obtenus selon le même schéma réactionnel.

Ils sont du type :



Dans la plupart de ces monomères $n = 1$, la chaîne alkylène (A) peut être plus ou moins longue, et les groupements R introduits sont principalement des alkyles, des alkyles soufrés. Ils sont généralement nouveaux, et certains d'entre eux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.³¹⁴

♦ Les monomères acryliques dithiophosphorés ont été synthétisés par différentes méthodes. Nous aboutissons à deux structures principales :



- A est une chaîne hydrocarbonée ou fonctionnalisée,
- A' est une chaîne hydrocarbonée,
- R représente divers groupements dont des alkyles, des alkyles soufrés,
- R' est un groupement fonctionnalisé (alcool, thiol, acide, ester, acrylique, métal (Zn)).

Tous ces monomères **acryliques dithiophosphorés** sont **nouveaux**. Certains d'entre eux ont fait l'objet du dépôt d'un brevet³¹⁵ :

- Les monomères résultants de la réaction d'ouverture de l'AGLY, du MAGLY ou du MATGLY par un acide dithiophosphorique,
- les sels de zinc

Nous pouvons en conclure

- que les divers monomères acryliques phosphorés synthétisés recouvrent une large gamme de produits,
- que certaines réactions mises en œuvre, d'accès faciles, conduisent en outre à de très bons rendements. Elles pourraient faire l'objet d'une exploitation industrielle.

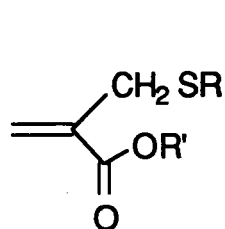
IV INTRODUCTION DE SOUFRE ET DE PHOSPHORE DANS LA PARTIE α DU SYSTEME ACRYLIQUE

Le plus souvent, l'introduction de soufre et de phosphore dans la partie α d'un monomère acrylique est réalisée par une méthode indirecte : la double liaison du système acrylique est formée lors d'une dernière étape par une réaction d'élimination³¹⁶⁻³²⁰ ou par une réaction de Wittig^{322,323}. Dans notre optique cette voie ne nous intéressait pas particulièrement. En revanche nous avons réalisé des réactions à partir de dérivés hydroxylés³²¹ et halogénés dans la partie α .

Nous avons utilisé principalement l' α -hydroxy ou l' α -bromométhyl acrylate d'éthyle. Ces composés décrits dans la littérature sont obtenus par des méthodes indirectes :

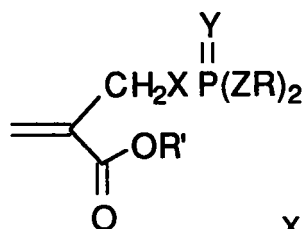
- soit à partir du bis(hydroxyméthyl)malonate de diéthyle par réaction d'acide bromhydrique à 48%, qui permet d'obtenir le dérivé α -bromométhyl acrylé^{324,325},
- soit à partir du O,O diéthylester phosphonoacétate d'éthyle par réaction avec le formaldéhyde en présence de carbonate de potassium, qui conduit à l' α -hydroxyméthyl acrylate d'éthyle³²⁶. Ce dernier peut également conduire au dérivé α -bromé par réaction avec PBr_3 .

Nous avons alors envisagé la synthèse des monomères acryliques du type suivant :



(I)

et



(II)

X, Y, Z = O, S

R' = H, Et

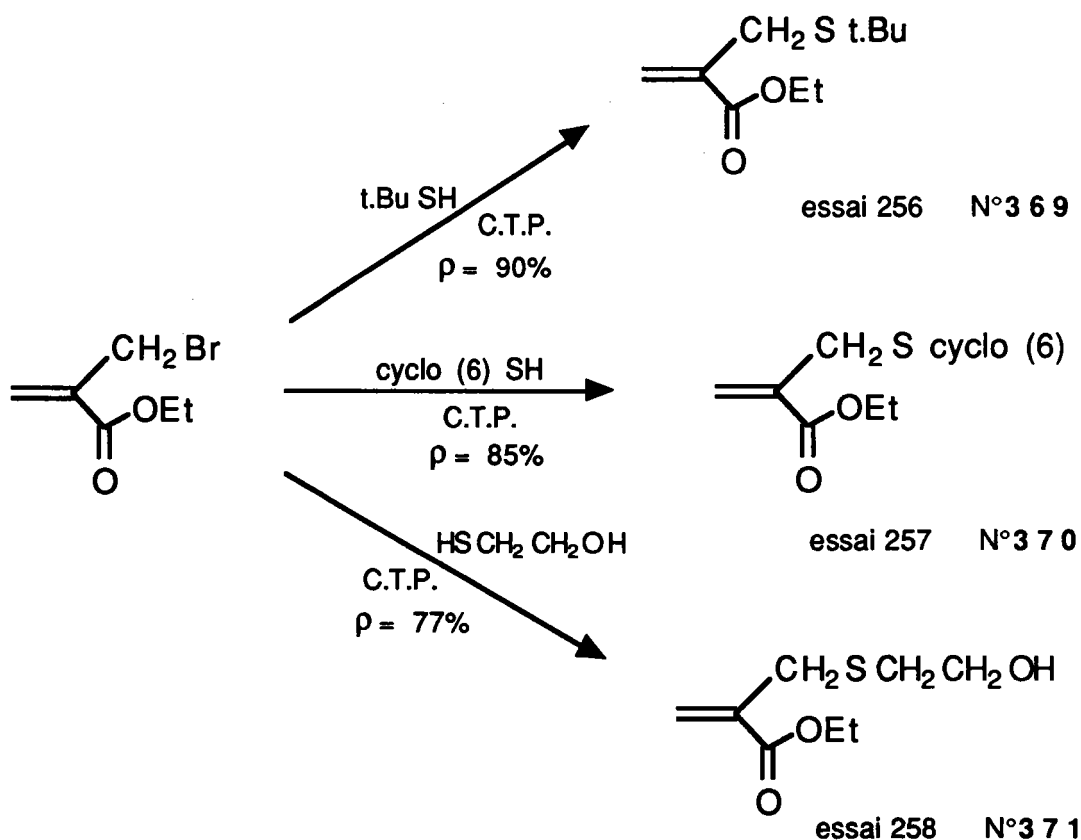
R = alkyle, alkyle sulfuré

Ces synthèses devaient nous permettre d'introduire, en α du système acrylique, des fonctions analogues à celles introduites dans la chaîne estérifiante des acrylates présentés au cours les chapitres précédents, à savoir :

- des fonctions sulfurées,
- des fonctions phosphorées et dithiophosphorées.

IV-1 SYNTHÈSE D'ESTERS α -ALKYLTHIOMETHYL ACRYLIQUES (type I) (Schéma 4)

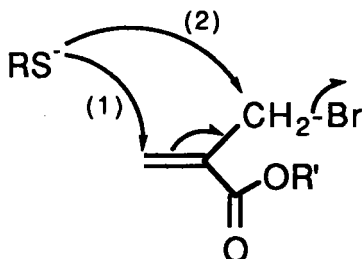
Les dérivés sulfurés en α du type I précédent sont obtenus par réaction de mercaptates avec l' α -bromométhylacrylate d'éthyle (α -BMAE) par une Catalyse par Transfert de Phase liquide/liquide (agent de transfert : hydrogénosulfate de tétrabutyl ammonium)



Les rendements obtenus sont tout à fait corrects pour les trois essais réalisés et ceci est dû à la structure même du dérivé bromé (produit de type allylique). De ce fait, les deux réactions envisageables conduisent au même

résultat :

- substitution directe de l'halogène (voie 2),
- réaction d'addition-élimination (voie 1),



On pourra noter que l'action du mercapto-éthanol permet d'obtenir un dérivé sulfuré fonctionnalisé dans la partie α du système acrylique.

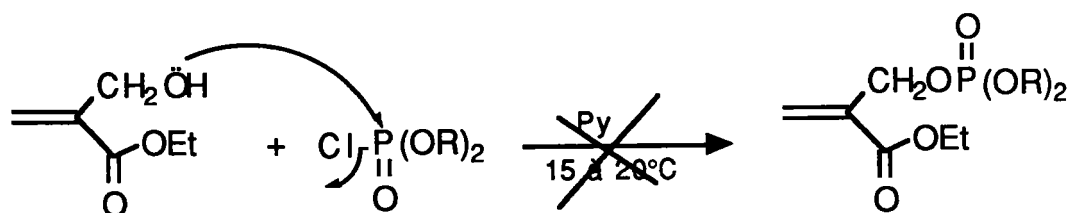
IV-2 SYNTHÈSE D'ESTERS α -PHOSPHOROMETHYL ACRYLIQUE (type II) (Schéma 4)

Nous avons essayé d'introduire du phosphore dans la partie α du système acrylique par trois réactions :

- réaction de chlorures de phosphoryles avec l' α -hydroxyméthyl acrylate d'éthyle (α -HMAE),
- réaction de $POCl_3$ avec l' α -HMAE,
- réaction d'acides dithiophosphoriques avec l' α -BMAE.

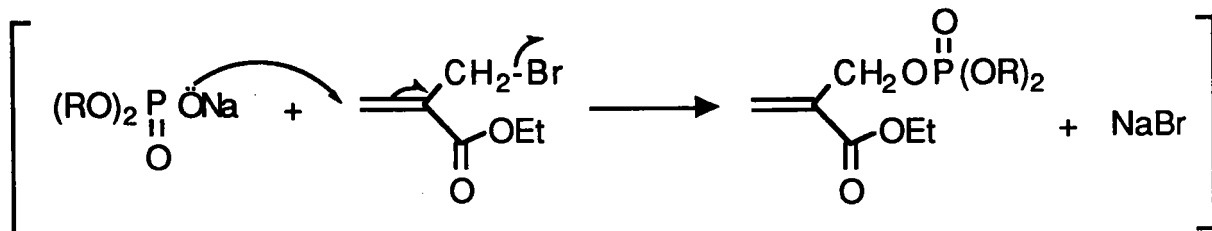
IV-2-1 Réaction entre des chlorures de phosphoryles et l' α -HMAE

Nous avons tenté de synthétiser des dérivés phosphorés du type II dans lesquels X, Y, Z correspondent à l'atome d'oxygène. Dans ce but nous avons appliqué une réaction analogue à celle développée lorsque nous avons incorporé du "phosphore" dans la chaîne estérifiante (§ B. III-2-2). Elle consiste en l'action de chlorure de phosphoryle avec l' α -HMAE en présence de pyridine. Or, pour les divers chlorures de phosphoryles testés [$R = Et, iPr, (CH_2)_3S$ cyclo(6)], la réaction n'aboutit pas :



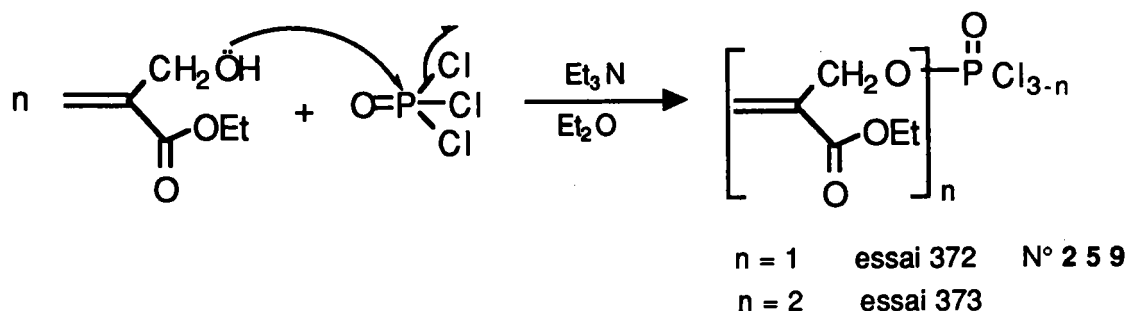
l' α -HMAE est entièrement récupéré après 18 heures, alors que la même réaction avec des acrylates hydroxylés (fonction hydroxyle dans la chaîne estérifiante) conduit aux dérivés phosphorés avec des rendements quasi quantitatifs. Dans l'état actuel des recherches nous pouvons seulement supposer que l'encombrement stérique empêche une approche suffisante des deux réactifs et interdit ainsi la réaction.

Nous pensons toutefois que ce type de monomères α -phosphorométhylé serait accessible par réaction de l'O,O diester phosphate de sodium avec l' α -BMAE. Cette réaction devrait permettre en effet de contourner le problème d'encombrement stérique grâce à une réaction d'addition-élimination :

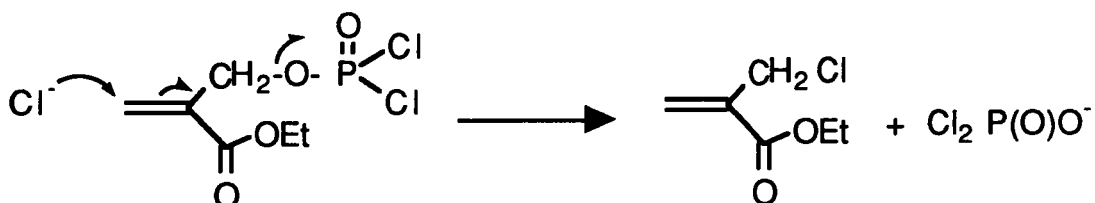


IV-2-2 Réaction entre le POCl₃ et l' α -HMAE

Là encore nous avons testé une réaction analogue à celle utilisée pour introduire du phosphore dans la chaîne estérifiante. Nous avons fait réagir l' α -HMAE avec l'oxychlorure de phosphore :



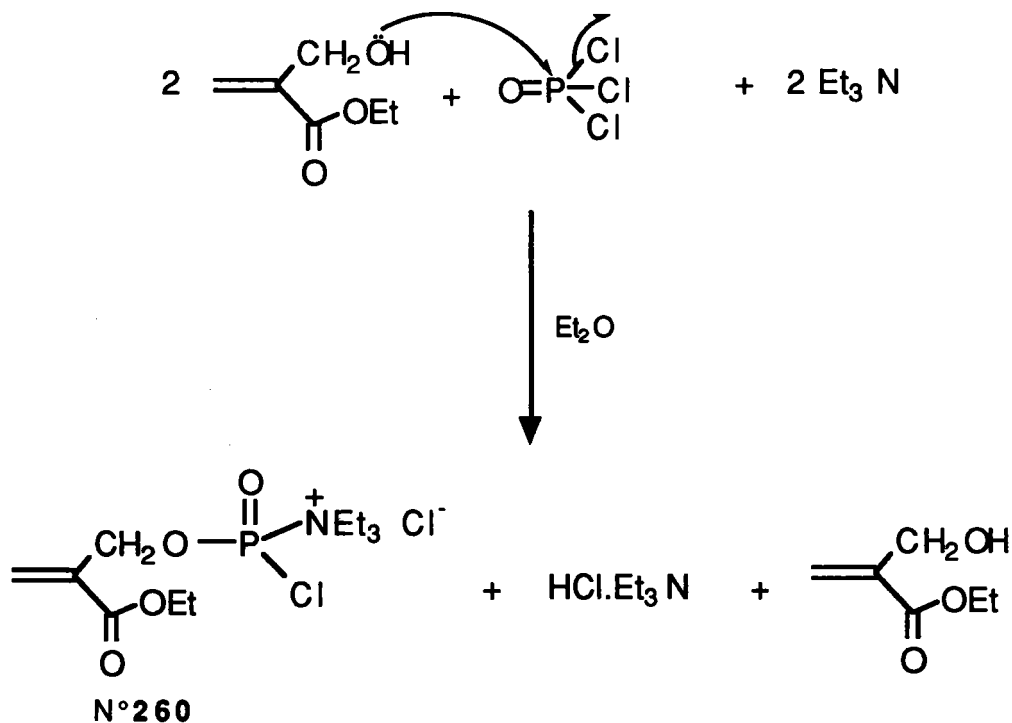
Pour la valeur de $n = 1$ nous observons la formation du produit attendu avec un rendement de 57% (essai 372). Il se forme également au cours de cette réaction de l' α -chlorométhyl acrylate d'éthyle dont le pourcentage augmente avec le temps de réaction ; ce produit est la conséquence d'une réaction secondaire d'addition sur la double liaison de l'ion chlorure, qui est suivie d'une élimination :



Pour $n = 2$, le produit attendu ne se forme pas ; nous récupérons en fin de réaction 50% d' α -HMAE initial et un solide qui pourrait correspondre à un mélange de deux sels d'ammonium :

- $\text{HCl.Et}_3\text{N}$, résultant d'une monosubstitution de l' α -HMAE sur POCl_3 qui conduit au composé **259**,

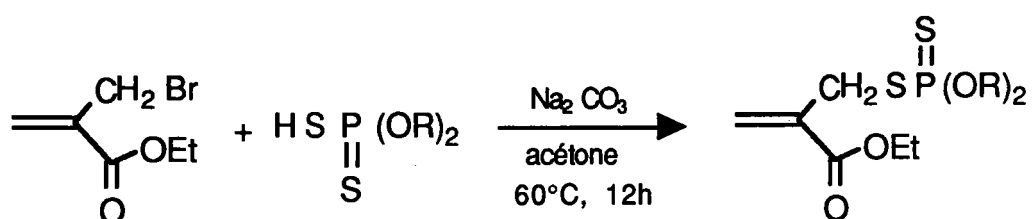
- le sel **260** (représenté dans la réaction ci-dessous) résultant de l'action du deuxième équivalent de triéthylamine sur le produit **259** formé.



Suite à ce dernier résultat, nous n'avons pas poursuivi cette étude pour $n = 3$ et pour des réactions avec $P(S)Cl_3$.

IV-2-3 Réaction entre des acides dithiophosphoriques et l' α -BMAE

Nous avons fait réagir des acides dithiophosphoriques avec l' α -BMAE de façon à substituer le brome pour obtenir des dithiophosphates³⁰⁵ :



essai 374 N°261 R = Et $\rho = 98\%$

essai 375 N°262 R = $(\text{CH}_2)_3\text{S cyclo(6)}$ $\rho = 90\%$

Les rendements observés pour les deux essais réalisés sont tout à fait satisfaisants. Une fois encore, la réaction doit passer par une addition-élimination ; ce qui permet d'éviter les problèmes d'encombrement stérique liés à une substitution directe du brome par le dithiophosphate.

Les deux essais que nous avons effectués pourraient être étendus à d'autres groupements R (alkyles, alkyles soufrés) analogues à ceux introduits dans la chaîne estérifiante.

IV-3 CONCLUSION

L'introduction de soufre et de phosphore dans la partie α du système acrylique a été principalement réalisée à partir de l' α -BMAE par substitution

nucléophile. Elle est facilitée par une réaction d'addition-élimination qui conduit au même monomère qu'une substitution directe.

Comme cela est précisé dans les chapitres précédents, ce type de réaction peut être étendu à un nombre "infini" de mercaptans et d'acides dithiophosphoriques.

L'obtention de ces différents produits devrait nous permettre d'effectuer des tests de polymérisation comparatifs entre des acrylates comportant la même fonction soit en α , soit dans la chaîne estérifiante.

PARTIE C

PARTIE

EXPERIMENTALE

TECHNIQUES UTILISEES

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz (Nancy I) et un appareil JEOL PMX fonctionnant à 60 MHz (L.C.O.) . Les solvants utilisés sont le CCl_4 et le CDCl_3 . Le tétraméthyl-silane (TMS) est pris comme référence interne.

Les abréviations employées pour caractériser les signaux sont :

s : singulet	d : doublet	t : triplet	q : quadruplet	m : multiplet
dd : doublet de doublet		dt : doublet de triplet		pt : pseudo triplet

Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur l'appareil BRUKER WP-80 fonctionnant à 80 MHz (L.C.O.). Le solvant utilisé est le CDCl_3 dont la raie centrale du signal (triplet) est fixée à 77,0 ppm. La technique utilisée est l'Echo de Spin par Transformée de Fourier (SEFT).

Les spectres de RMN ^{31}P ont été enregistrés sur l'appareil BRUKER WP-80 fonctionnant à 80 MHz (L.C.O.). Le solvant utilisé est le CDCl_3 et la référence externe est l'acide phosphorique. Dans tous les cas, nous avons opéré avec découplage du proton.

Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 881 sur des échantillons dilués dans CCl_4 .

Les abréviations employées pour caractériser les bandes sont

(s) : strong	(m) : medium	(w) : weak
--------------	--------------	------------

Les spectres de masse ont été réalisés au L.C.O. sur un appareil HEWLETT PACKARD 5971 A (tension de ionisation 70 eV).

Les analyses élémentaires ont été faites par le service d'analyse du L.C.O. et par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison.

Remarque : une étude spectroscopique RMN ^{13}C et RMN ^{31}P concernant les dérivés acryliques et thioacryliques soufrés et phosphorés est présenté dans l'Annexe 3.

Tableau 44 a : RMN 1H des alcools sulfurés (δ ppm)						
N°	R/n	CHS/CH ₂ S	CHO/CH ₂ O	CH/CH ₂	CH ₃	OH
RS(CH₂)_nOH						
1	t.Bu/2	2,75 t (2H)	3,7 t (2H)		1,35 s (9H)	2,8 sl
2	t.Bu/3	2,6 t (2H)	3,7 t (2H)	1,85 m (2H)	1,35 s (9H)	2,7 sl
3	t.Bu/5	2,5 m (2H)	3,6 m (2H)	1,65 m (6H)	1,3 s (9H)	2,8 sl
4	t.Bu/6	2,5 t (2H)	3,65 t (2H)	1,55 m (4H) 1,4 m (4H)	1,3 s (9H)	1,8 sl
5	n.Bu/2	2,6 m (2H)	3,7 t (2H)	1,5 m (4H)	0,95 m (3H)	2,75 sl
6	i.Bu/2	2,5 d (2H) 2,75 pt (2H)	3,7 pt (2H)		1,0 d (6H)	1,75 sl
7	cyclo(6)/2	2,85 pt (3H)	3,65 pt (2H)	1,0/2,3 m (10H)		3,5 sl
8	Ph	2,95 t (2H)	3,63 t (2H)	7,2 m (5H)		3,6 sl
16	t.Bu/11	2,6 pt (2H)	3,6 pt(2H)	1,35 m (18H)	1,3 s (9H)	1,8 sl
(t.BuSCH₂)₂CHOH						
9		2,6 dd (2H) 2,8 dd (2H)	3,8 m (1H)		1,35 s (18H)	2,9 sl
RS(CH₂)₂OH						
	R					
10	PhCH ₂	3,75 s (2H) 2,7 t (2H)	3,6 t (2H)	7,3 m (5H)		1,8 sl
11	3-ThCH ₂	3,75 s (2H) 2,65 t(2H)	3,65 t (2H)	7,1 m (3H)		2,25 sl
12	t.BuS(CH ₂) ₂	2,75 m (3*2H)	3,75 t (2H)		1,3 s (9H)	2,25 sl
13	CH ₂ CMe=CH ₂	3,15 s (2H) 2,65 t (2H)	3,7 t (2H)	4,8 s (2H)	1,85 s (3H)	2,25 sl
14	HO(CH ₂) ₂	2,75 t (4H)	3,8 t (4H)			2,6 sl
15	n.C ₁₀ H ₂₁	2,9 m (4H)	3,7 t (2H)	1,35 m (16H)	0,95 m (3H)	1,7 sl
17	DCPD	2,75 t (2+1H)	3,65 t (2H)	1,0/2,6 (11 H) 5,6 m (2H)		2,2 s
18	fenchyle	2,75 t (2H) 2,65 m (2H)	3,7 t (2H)	1,1/1,9 m (9H)	0,97 s (3H) 0,85 s (3H)	2,1 sl

I SYNTHÈSE D'ALCOOLS ET DE CHLORURES SOUFRES

I-1 PRÉPARATION DES ALCOOLS MONOSULFURES

Réaction d'un mercaptan sur un alcool chloré (composés N° 1 à 9)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 1 mole de soude dans 400 ml d'éthanol à 95°.

A 50°C on ajoute 0,9 mole de mercaptan et on maintient à 50°C durant 30 minutes. La solution est alors ramenée à température ordinaire afin d'ajouter goutte à goutte 0,9 mole du chloro-alcool. A la fin de l'addition le mélange est porté à reflux pendant 6h. Après refroidissement le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est neutralisé par HCl 1N puis la phase organique est extraite avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont lavées puis séchées sur du sulfate de sodium. Après élimination du solvant sous pression réduite on récupère un liquide coloré qui peut être distillé (sous 1 mmHg) pour donner un liquide incolore.

RS (CH₂)_nOH

N°	1	2	3	4	5	6	7	8
R	t.Bu	t.Bu	t.Bu	t.Bu	n.Bu	i.Bu	cyclo(6)	Ph
n	2	3	5	6	2	2	2	2
Eb°C/ mmHg	65/1	78/1	95/1	110/1	69/1	68/1	91/1	122/3
Rdt%	82	77	88	89	77	78	86	82

N° 9 (t.BuS CH₂)₂ CHOH

Eb = 145°C/1mmHg

RMN ¹H : Tableau 44 a

RMN ¹³C : Tableau 44 b

Réaction du mercapto-éthanol sur des halogénures primaires
(composés N° 10 à 15)

Le mode opératoire est identique au précédent ; on remplace simplement l'alkyle mercaptan par le mercapto-éthanol et le chloro-alcool par un halogénure d'alkyle

Tableau 44 b : RMN 13C des alcools sulfurés (δ ppm)									
N°		C-OH	C-S	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(t.Bu)	CH3,t.Bu
t.BuS(CH2)nOH									
	n								
1	2	61,5	31,9					42,3	31,1
2	3	61,8	24,9	32,4				42	30,8
3	5	62,3	25	32,3	27,8	29,2		41,3	30,9
4	6	62,2	25,2	32,3	28	28,7	29,6	41,3	30,9
t.BuS2(CH2)nOH									
	n								
23	2	60,4	42,3					47,8	29,2
24	3	60,9	37	31,9				47,7	29,9
25	4	62	40,3	31,6	25,3			47,3	29,7
26	5	62,3	40,4	32,4	24,4	28,7		47,2	29,6
27	6	62,4	40,7	32,4	25,2	29,1	28,1	47,4	29,8
RS(CH2)2OH									
	R								
5	n.Bu	60,2	35,1	31,1		31,5	21,6		13,3
14	HO(CH2)2	61	34,6						
19	HO(CH2)2S	60	40,9						
			C3/C4	CH2=(C1)	C=(C2)				
13	CH2=CM _e CH2	60	38,4						20
			33,3						
(t.BuSCH2)2CHOH									
9	69,8	34,9						42,3	30,9

Remarque : le mode opératoire doit être légèrement modifié pour le composé $\text{HO}(\text{CH}_2)_2 \text{S} (\text{CH}_2)_2 \text{OH}$ du fait de sa grande miscibilité à l'eau. En fin de réaction il faut remplacer l'extraction par une élimination de l'éthanol sous pression réduite.

$\text{RS} (\text{CH}_2)_2 \text{OH}$

N°	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
R	PhCH ₂	3-ThCH ₂	t.BuS(CH ₂) ₂	CH ₂ =C(Me)CH ₂	HO(CH ₂) ₂	n.C ₁₀ H ₂₁
Eb°C/ mmHg	128/1	148/1	125/1	62/1	94/0,3	132/1,5
Rdt%	91	86	91	85	90	89

RMN ¹H : Tableau 44 a

RMN ¹³C : Tableau 44 b

Réaction d'un mercaptan sur une double liaison (composés N° 16 à 18)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,1 mole du dérivé alcénique, 30 ml de cyclohexane et 0,4 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN). La solution est ensuite irradiée à l'aide d'une lampe de 200 W [ceci est suffisant pour assurer le reflux]. On ajoute ensuite goutte à goutte 0,115 mole du mercaptan. A la fin de l'addition l'irradiation est maintenue pendant 30 mn [on s'assure que la réaction est totale par RMN H1]. La solution refroidie à 25°C est lavée par une solution alcaline [NaOH , 1N] puis à l'eau et enfin séchée sur du sulfate de sodium. Après élimination du solvant sous pression réduite on récupère un liquide jaune qui peut être purifié par distillation.

$\text{RS} (\text{CH}_2)_n \text{OH}$

N°	1 6	1 7	1 8
R	t.Bu	DCPD	fenchyle
n	11	2	2
Eb°C/1mmHg	/	142	135
Rdt%	92	94	70

/ : le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂)

RMN ¹H : Tableau 44 a

Tableau 45 : RMN 1H des alcools disulfurés (δ ppm)						
N°		CHS/CH ₂ S	CHO/CH ₂ O	CH/CH ₂	CH ₃	OH
(HO CH ₂ CH ₂) ₂ S ₂						
19		3,1 t (4H)	4,1 t (4H)			2,6 sl
t.BuS ₂ (CH ₂) _n OH						
	n					
23	2	2,8 t (2H)	3,8 t (2H)		1,35 s (9H)	2,7 sl
24	3	2,8 t (2H)	3,75 t (2H)	2,1 m (2H)	1,35 s (9H)	2,4 sl
25	4	2,8 t (2H)	3,75 t (2H)	1,9 m (2H)	1,3 s (9H)	2,1 sl
26	5	2,75 t (2H)	3,65 t (2H)	1,7 m (4H)	1,3 s (9H)	1,6 sl
27	6	2,7 t (2H)	3,6 t (2H)	1,6 m (4H)	1,3 s (9H)	1,6 sl
				1,4 m (4H)		

I-2 PREPARATION D'ALCOOLS DISULFURES

Préparation du bis-hydroxy-2 éthyl disulfure (N° 19)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,4 mole de mercapto éthanol. On ajoute goutte à goutte 24 g de peroxyde d'hydrogène à 30% durant 30 mn en maintenant la température entre 50 et 60°C à l'aide d'un bain d'eau froide. L'agitation est poursuivie pendant 2h après la fin de l'addition, à température ambiante.

L'eau formée est éliminée par distillation sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide incolore.

N° 19 Rdt% = 98%

RMN ^1H : Tableau 45

Préparation d'alcools disulfurés non symétriques

Méthode A : synthèse de $t\text{-BuS}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (N°23)

a) Synthèse du chlorure de chlorocarbonylsulfényle (N°20)

Dans un réacteur, on introduit 57 ml d'acide sulfurique concentré. On ajoute goutte à goutte 270 mmoles d'eau. La solution est ensuite refroidie à 20°C avec un bain d'eau. On additionne goutte à goutte 270 mmoles de perchlorométhylmercaptan, sous vive agitation. Le mélange est maintenu pendant deux heures à 45-50°C, puis il est refroidi. On sépare les deux phases par décantation. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , puis purifiée par distillation sous pression réduite (trompe à eau). On obtient un liquide jaune.

Rdt = 57% Eb₂₀ = 30-31°C

IR : $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1750 \text{ cm}^{-1}$

b) Synthèse de chlorure de méthoxycarbonylsulfényle (N°21)

On introduit dans un réacteur, 82 mmoles de chlorure de sulfényle et 30 ml d'éther. A 25°C on additionne goutte à goutte, en agitant, 82 mmoles de méthanol dilué dans 6 ml d'éther.

Le mélange réactionnel est ensuite agité durant 48h.

Après élimination de l'éther, on isole un produit jaune qui est purifié par simple distillation.

Rdt = 90% Eb₁₄ = 40°C

IR : $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1760 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^1H : $\delta = 3.9 \text{ ppm}$

c) Synthèse de MeO-CO-S₂-CH₂-CH₂-OH (N°22)

Dans un réacteur, on introduit 24 mmoles du composé précédent et 40 ml de méthanol. La solution est maintenue à 0°C puis on introduit 26 mmoles de mercapto-éthanol. Ce mélange est agité à 0°C pendant 1h. Après élimination du méthanol sous pression réduite, on isole un liquide jaune.

Rdt = 98%

RMN ¹ H	CH ₃	CH ₂ S ₂	CH ₂ O	OH
δ(ppm)	3.9 s (3H)	2.85 t (2H)	3.7 t (2H)	2.5 s (1H)

d) Synthèse de t.Bu-S₂-CH₂-CH₂-OH (N°23)

Dans un réacteur, on introduit 21 mmoles du disulfure précédent et 5 ml de méthanol. On ajoute de la triéthylamine en quantité catalytique puis on introduit, goutte à goutte, 21 mmoles de t.Butylmercaptan. Ce mélange est agité à température ambiante pendant 1h. Après élimination du méthanol sous pression réduite on isole un liquide marron clair.

Rdt = 93%

RMN ¹ H	CH ₃	CH ₂ S ₂	CH ₂ O	OH
δ(ppm)	1.5 s (9H)	2.9 t (2H)	3.9 t (2H)	2.7 s (1H)

Méthode B : synthèse des composés t.BuS₂(CH₂)_nOH, n≥2 (composés N° 23 à 27)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 0,345 mole de soude dans 150 ml d'éthanol à 95°. A 50°C on ajoute goutte à goutte 0,3 mole de t.Butylmercaptan puis on introduit 0,3 mole de soufre par petites portions ; ce mélange est maintenu à 50°C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. La solution est alors ramenée à température ordinaire afin d'additionner goutte à goutte 0,3 mole du chloro alcool. A la fin de l'addition le mélange est porté à reflux pendant 5h. Après refroidissement le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait avec du dichlorométhane puis les phases organiques sont lavées et séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant sous pression réduite on récupère un liquide jaune qui est chromatographié sur silice afin de séparer le produit attendu des polysulfures [éluant : hexane (élimination des polysulfures) et éther (récupération du composé souhaité)]. Le produit obtenu est un liquide jaune qu'il est préférable de ne pas distiller.

Tableau 46 a : RMN 1H des chlorures sulfurés (δ ppm)					
N°		CHS/CH ₂ S	CHCl/CH ₂ Cl	CH/CH ₂	CH ₃
RS(CH₂)₂Cl					
	R				
28	t.Bu	2,8 t (2H)	3,6 t (2H)		
29	PhCH ₂	2,73 t (2H)	3,5 t (3H)	7,29 m (5H)	
		3,73 s (2H)			
30	3-ThCH ₂	2,76 t (2H)	3,53 t (2H)	7,1 m (3H)	
		3,8 s (2H)			
31	t.BuS(CH ₂) ₂	2,71 s (4H)	3,65 t (2H)		1,33 s (0H)
		2,9 t (2H)			
32	CH ₂ =CMeCH ₂	3,15 s (2H)	3,6 t (2H)	4,9 s (2H)	1,8 s (3H)
		2,8 t (2H)			
33	DCPD	2,73 pt (3H)	3,55 t (2H)	1,0/2,6 (11H)	
34	Cl(CH ₂) ₂	2,86 t (4H)	3,63 t (4H)		
35	fenchyle	2,86 t (2H)	3,6 t (2H)	1,1/1,9 (9H)	0,96 s (3H)
		2,7 m (2H)			0,85 s (3H)
36	n.C ₁₀ H ₂₁	2,9 m 4H)	3,55 t (2H)	1,35 m (16H)	0,95 m (3H)
37	n.Bu	2,7 m (4H)	3,6 t (2H)	1,5 m (4H)	0,95 m (3H)
38	i.Bu	2,6 m (1H)	3,55 t (2H)		1,0 d (6H)
		2,85 t (2H)			
39	cyclo(6)	2,8 st (3H)	3,55 t (2H)	1,0/2,0 (10H)	
40	t.BuS	3,0 t (2H)	3,73 t (2H)		1,33 s (9H)
t.BuS₂(CH₂)₃Cl					
41		2,83 t (2H)	3,63 t (2H)	2,16 m (2H)	1,33 s (9H)
(t.BuSCH₂)CHCl					
42		2,9 dd (4H)	4,1 m (1H)		1,3 s (18H)
		3,1 dd (4H)			
t.BuS(CH₂)₆Cl					
43		2,5 t (2H)	3,5 t (2H)	1,6 m (8H)	1,3 s (9H)
RSCH₂Cl					
	R				
44	Ph	4,83 s (2H)		7,2 m (5H)	
45	n.Bu	4,66 s (2H)		1,53 m (4H)	0,93 t (3H)
		2,6 t (2H)			



N°	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
n	2	3	4	5	6
Rdt%	30	65	65	75	80

RMN ¹H : Tableau 45

I-3 PREPARATION DE CHLORURES SULFURES

Réaction de SOCl₂ sur les alcools soufrés (composés N° 28 à 43)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40 mmoles d'alcool soufré dans 20ml de chloroforme sec. On ajoute goutte à goutte la quantité stoechiométrique de chlorure de thionyle dilué dans 10 ml de chloroforme. A la moitié de l'addition, le mélange est porté à reflux et le chauffage est poursuivi jusqu'à réaction totale (environ 4h).

Le chloroforme est éliminé sous pression réduite et l'on isole un liquide jaune qui peut être distillé pour les **monosulfures**.

Note : Lorsque l'alcool soufré visé doit présenter une **double liaison**, le mode opératoire doit être légèrement modifié. Dans ce cas il faut introduire une quantité stoechiométrique de pyridine avant l'addition du chlorure de thionyle. En fin de réaction le mélange réactionnel est lavé avec une solution légèrement acide (HCl/0,05N) puis séché sur sulfate de sodium avant l'élimination du chloroforme.



N°	x	R	n	Eb°C /mmHg	Rdt%
2 8	1	t.Bu	2	57/1	81
2 9	1	PhCH ₂	2	105/1	81
3 0	1	3-ThCH ₂	2	135/1	82
3 1	1	t.BuS(CH ₂) ₂	2	108/1	78
3 2	1	CH ₂ =C(Me)CH ₂	2	57/1	65
3 3	1	DCPD	2	127/1	83
3 4	1	ClCH ₂ CH ₂	2	85/0,2	65
3 5	1	fenchyle	2	123/1	55
3 6	1	n.C ₁₀ H ₂₁	2	127/1,5	82
3 7	1	n.Bu	2	62/1	79
3 8	1	i.Bu	2	62/1	80
3 9	1	cyclo(6)	2	86/1	86
4 0	2	t.Bu	2	/	72
4 1	2	t.Bu	3	/	75
4 3	1	t.Bu	6	102/1	81

Tableau 46 b : RMN 13C des chlorures sulfurés (δ ppm)					
N°		CH ₂ Cl	CS/CHS/CH ₂	CH ₂ /CH	CH ₃
RS(CH ₂) ₂ Cl					
	R				
28	t.Bu	43,2	30,7		30,8
			42,5		
37	n.Bu	42,9	34,1	31,9	13,4
			31,6	21,6	
38	i.Bu	42,9	41,6	34,8	21,7
			28,7 (CH)		
32	CH ₂ =CMeCH ₂	42,4	39,3	113,6 (CH ₂ =)	20,1
			32,6	140,6 (C=)	

Autre chlorure sulfuré

N°	produit	Eb°C	Rdt%
4 2	(t.BuS CH ₂) ₂ CHCl	100/1	85

RMN ¹H : Tableau 46 a

RMN ¹³C : Tableau 46 b

Préparation de chloro-méthylsulfure (composés 44 et 45)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 ml de benzène et 8,1 g (0,27 mole) de polyoxyméthylène. Après quelques minutes d'agitation on ajoute rapidement 100 ml d'HCl. La solution est alors chauffée à 30°C durant 10 mn puis on ajoute avec précaution 0,27 mole de mercaptan (la température est portée à 40°C).

Les additions terminées le mélange est maintenu à 50°C durant 3,5 h.

La phase organique est séparée, lavée avec de la soude 2N, séchée sur sulfate de sodium et enfin concentrée.

Les produits obtenus sont purifiés par distillation sous pression réduite pour donner un liquide incolore.

N° 4 4	Ph-S-CH ₂ -Cl	Eb = 62°C/0,5mmHg	Rdt = 70%
N° 4 5	n.Bu-S-CH ₂ -Cl	Eb = 33°C/0,5mmHg	Rdt = 40%

RMN ¹H : Tableau 46 a

RMN ¹³C : Tableau 46 b

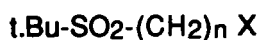
I-4 SYNTHÈSE D'HYDROXYSULFONES ET DE CHLOROSULFONES (composés 46 à 49)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,1 mole d'alcool soufré ou de chlorure soufré. A 7°C on ajoute 0,22 mole d'H₂O₂ à 30%. On laisse revenir à température ordinaire et on agite jusqu'à l'obtention d'une solution homogène (environ 24h). On chauffe alors à reflux durant 1h.

Le mélange réactionnel est extrait au chloroforme et la phase organique est séchée sur sulfate de sodium. Le chloroforme est éliminé sous pression réduite et on isole les composés souhaités.

Tableau 47 a : RMN 1H des sulfones chlorées ou hydroxylées (δ ppm)						
N°		CH ₂ S	CH ₂ Cl/CH ₂ OH	CH ₂	OH	CH ₃
t.BuSO ₂ (CH ₂) ₂ Cl						
46		3,33 t (2H)	3,76 t (2H)			1,43 s (9H)
t.BuSO ₂ (CH ₂) _n OH						
	n					
47	2	3,2 t (2H)	4,2 t (2H)		2,2 sl	1,4 s (9H)
48	3	3,1 t (2H)	3,7 t (2H)	2,1 m (2H)	2,7 sl	1,4 s (9H)
49	5	3,0 t (2H)	3,6 t (2H)	1,6 m (6H)	2,8 sl	1,4 s (9H)

Tableau 47 b : RMN 13C des sulfones hydroxylées								
N°		COH (C1)	CSO2	C(2)	C(3)	C(4)	C(t.Bu)	CH3
t.BuSO2(CH2)nOH								
	n							
48	3	60,3	42,4	23,6			58,8	23,1
49	5	61,7	45,2	31	24,8	20,2	58,7	23,2



N°	4 6	4 7	4 8	4 9
n	2	2	3	5
X	Cl	OH	OH	OH
Rdt%	87	75	92	93

RMN ¹H : Tableau 47 a

RMN ¹³C : Tableau 47 b

Analyse :		C%	H%	O%	S%
N° 4 6	Exp.	39,01	7,01	17,36	17,31
	Cal.	39,02	7,03	17,34	17,34
N° 4 9	Exp.	51,95	9,68	23,05	15,32
	Cal.	51,92	9,61	23,07	15,38

II SYNTHÈSE DE MONOMÈRES ACRYLIQUES SOUFRES

II-1 PRÉPARATION D'ACRYLATES SULFURES PAR ESTÉRIFICATION (composés 50 à 59)

Dans un réacteur muni d'un Dean-Stark, d'un thermomètre, d'une entrée d'air (mise sous pression du système et barbotage d'air pour stabiliser l'EMHQ) et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 70 mmoles d'acide (méth)acrylique, 60 mmoles d'alcool soufré, 60 ml de cyclohexane, de l'APTS (35% molaire) et 800 ppm d'EMHQ. On chauffe à reflux jusqu'à élimination de la quantité d'eau attendue. Le mélange réactionnel est alors lavé avec des solutions de soude (2N puis 5N). Après séchage de la phase organique, le cyclohexane est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner le composé attendu. La purification du produit peut être réalisée par distillation ou chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂)

Tableau 48 a : RMN 1H des acrylates soufrés (δ ppm)								
CH ₂ =C(Z)-COOR								
N°	R	Z	Ha/Hb a en cis	Hx et autres	CH ₂ -O CH-O	CH ₂ -S CH-S	CH ₂ CH	Me
50	(CH ₂) ₂ S t.Bu	H	5,85 m 6,45 m	6,15 m	4,30 t	2,8 t		1,35 s
51	(CH ₂) ₂ S t.Bu	Me	5,60 m 6,15 m		4,25 t	2,8 t		1,95 m 1,35 s
52	(CH ₂) ₂ SCH ₂ C(Me)=CH ₂	Me	5,60 m 6,15 m	4,85 m	4,30 t	3,20 s 2,70 t		1,95 m 1,80 m
53	(CH ₂) ₂ SPh	Me	5,60 m 6,15 m	7,15 m	4,30 t	2,75 t		1,95 m
54	(CH ₂) ₂ S ₂ t.Bu	Me	5,60 m 6,15 m		4,40 t	2,90 t		1,95 m 1,35 s
55	(CH ₂) ₃ S ₂ t.Bu	Me	5,55 m 6,15 m		4,25 t	2,85 m	2,15 m	1,95 m 1,30 s
56	(CH ₂) ₃ St.Bu	H	5,85 m 6,45 m	6,15 m	4,30 t	2,60 t	1,95 m	1,30 s
57	(CH ₂) ₃ S t.Bu	Me	5,55 m 6,10 m		4,25 t	2,60 t	1,95 m	1,95 m 1,30 s
58	(CH ₂) ₅ S t.Bu	Me	5,50 m 6,10 m		4,15 m	2,55 m	2,00 m	1,95 m 1,60 m 1,35 s
59	(CH ₂) ₁₁ S t.Bu	Me	5,55 m 6,10 m		4,15 m	2,55 m	1,40 m	1,95 m 1,30 s
60	(CH ₂) ₆ S t.Bu	Me	5,55 m 6,10 m		4,20 m	2,55 m	1,60 m	1,95 m 1,40 m 1,30 s
61	(CH ₂) ₂ S n.decyle	Me	5,60 m 6,15 m		4,55 m	3,05 m	1,35 m	2,0 m 0,95 m
62	(CH ₂) ₂ SCH ₂ [DCPD]	Me	5,60 m 6,15 m	5,60 m	4,3 t	2,75 t	1,0/2,6	1,95 m
63	(CH ₂) ₂ S fenchyle	Me	5,55 m 6,15 m		4,30 t	2,75 t 2,65 m	1,1/1,9	1,95 m 0,97 s 0,85 s
64	CH(CH ₂ S t.Bu) ₂	Me	5,60 m 6,15 m		4,50 m	2,90 m		1,95 m 2,80 m 1,30 s
64'	CH ₂ CH(CH ₂ St.Bu)St.Bu	Me	5,60 m 6,15 m		4,20 m	2,80 m		1,95 s 3,10 m 1,33 s
65	(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ S t.Bu	H	5,85 m 6,45 m	6,15 m	4,35 t	2,85 t 2,75 s		1,35 s
66	(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ S t.Bu	Me	5,60 s 6,15 s		4,35 t	2,85 t 2,75 s		1,35 s
67	(CH ₂) ₂ SCH ₂ Ph	H	5,85 m 6,45 m	6,15 m	4,30 t	3,75 s 2,75 t		
68	(CH ₂) ₂ SCH ₂ Ph	Me	5,60 m 6,15 m		4,30 t	2,75 t		1,95 m
69	(CH ₂) ₂ S i.Bu	Me	5,60 m 6,15 m		4,30 t	2,75 t 2,50 m		1,95 m 1,0 d
70	(CH ₂) ₂ S n.Bu	Me	5,60 m 6,15 m		4,30 t	2,75 t 2,65 m	1,65 m	1,95 m 1,0 m



N°	Z	n	x	R	Eb°C/ y mmHg	Rdt%
5 0	H	2	1	t.Bu	85/1	27
5 1	Me	2	1	t.Bu	94/1	37
5 2	Me	2	1	CH ₂ C(Me)=CH ₂	90/1	24
5 3	Me	2	1	Ph	75/0,4	75
5 4	Me	2	2	t.Bu	/	35
5 5	Me	3	2	t.Bu	/	93
5 6	H	3	1	t.Bu	108/1	91
5 7	Me	3	1	t.Bu	98/1	92
5 8	Me	5	1	t.Bu	130/1	95
5 9	Me	11	1	t.Bu	155/1	89

RMN ¹H : Tableau 48 a

RMN ¹³C : Tableau 48 b

Analyse		C%	H%	O%	S%
N°56	Exp.	59,28	8,89	15,84	15,86
	Cal.	59,33	8,90	15,82	15,80
N°58	Exp.	63,86	9,85	13,09	13,12
	Cal.	63,93	9,83	13,11	13,11

Masse

M⁺⁺ (51) = 202 M⁺⁺ (52) = 200

M⁺⁺ (55) = 248 M⁺⁺ (57) = 216

II-2 PREPARATION D'ACRYLATES SULFURES PAR C.T.P.

Mode opératoire CTP1 (Liquide/Liquide)

Dans un réacteur on place 0,15 mole de MAK dilué dans le minimum d'eau (0,7 équivalent). On introduit ensuite dans le réacteur 0,1 mole de chlorure soufré pur, 0,01 mole de catalyseur de transfert de phase (ex. aliquat) et 50 ppm de stabilisant (ex. EMHQ).

Ce mélange est alors chauffé à 98°C sous agitation durant 5h.

La phase organique est alors recueillie (éventuellement à l'aide d'une extraction au dichlorométhane), lavée à l'eau puis séchée. Le composé final est obtenu par évaporation du solvant organique. Il peut éventuellement être purifié (problème de couleur en particulier) soit par distillation soit par filtration sur gel de silice.

Les rendements et résultats spectroscopiques sont indiqués ci-après.

Mode opératoire CTP2 (Liquide/Liquide)

Dans un réacteur, on place 0,12 mole de MAK dilué dans 25 ml d'eau. On introduit ensuite dans

le réacteur 0,1 mole de chlorure soufré dilué dans 25 ml de chloroforme, 0,01 mole de catalyseur de transfert de phase (ex. hydrogénosulfate de tétrabutylammonium) et 50 ppm de stabilisant (ex. EMHQ). Ce mélange est alors chauffé à reflux sous agitation durant 18h.

Le mélange est alors décanté et la phase organique est lavée à l'eau puis séchée. Le composé final est obtenu par évaporation du solvant organique. Il peut éventuellement être purifié (problème de couleur en particulier) soit par distillation soit par filtration sur gel de silice.

Les rendements et résultats spectroscopiques sont indiqués ci-après.

Mode opératoire CTP3 (Solide/Liquide)

Dans un réacteur on place 0,15 mole de MAK puis on introduit 0,1 mole de chlorure soufré dilué dans 30 ml d'acétonitrile, 0,01 mole de catalyseur de transfert de phase (ex. aliquat) et 50 ppm de stabilisant (ex. EMHQ). Ce mélange est alors chauffé à reflux sous agitation durant 5h. Le mélange est alors filtré. Le composé final est obtenu par évaporation du solvant organique. Il peut éventuellement être purifié (problème de couleur en particulier) soit par distillation soit par filtration sur gel de silice.



N°	Z	n	R	Eb°C /mmHg	ρ % C.T.P.1	ρ % C.T.P.2	ρ % C.T.P.3
5 0	H	2	t.Bu	85/1	44	50	
5 1	Me	2	t.Bu	94/1	95	90	
5 7	Me	3	t.Bu	108/1	92		
6 5	H	2	(CH ₂) ₂ St.Bu	/	20		
6 6	Me	2	(CH ₂) ₂ St.Bu	/	50		
6 7	H	2	CH ₂ Ph	129/1	45		
6 8	Me	2	CH ₂ Ph	133/1	82	75	
6 0	Me	6	t.Bu	136/1	85	35	80
5 5	Me	3	St.Bu	/	80		
6 9	Me	2	i.Bu	95/1		90	
7 0	Me	2	n.Bu	96/1	87		
7 1	Me	2	cyclo (6)	116/1	92		
7 2	Me	2	CH ₂ -Th(3)	155/1	60		
7 3	Me	1	n.Bu	/		55	
7 4	Me	1	Ph	/			65
6 1	Me	2	n.decyle	148/1,5		75	
6 3	Me	2	CH ₂ -fenchyle	156/1		85	
7 5	H	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	84/1	25	35	
5 2	Me	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	91/1	84	85	
6 2	Me	2	DCPD	165/1	68	69	

Tableau 48 b : RMN 13C des dérivés acryliques sulfurés (δ ppm)									
CH₂=CH-COOR									
N°	R =	C=O	CH ₂ =	CH=	O-CH ₂	CH ₂ -S	CH ₂ et CH-S	C	Me
50	(CH ₂) ₂ S t.Bu	165,8	130,8	128,2	64,1	27,0		42,3	31,0
79	(CH ₂) ₂ SO t.Bu	165,3	131,2	127,6	58,1	45,7		53,6	22,4
57	(CH ₂) ₃ S t.Bu	165,9	130,4	128,4	63,3	24,6	29,1	41,9	30,8

Autres acrylates sulfurés

N°	produits	Eb°C /mmHg	p % C.T.P.1	p % C.T.P.2	p % C.T.P.3
7 6	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CH}_2\text{St.Bu})_2$	/		58 *	
7 6'	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{St.Bu})\text{St.Bu}$				
6 4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COOCH}(\text{CH}_2\text{St.Bu})_2$	132/1	76 *	70 *	90 *
6 4'	$\text{CH}_2=\text{CMeCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{St.Bu})\text{St.Bu}$				
7 7	$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$	/	80	76	

* ce rendement est celui obtenu pour le mélange des deux isomères

RMN ^1H : Tableau 48 a

RMN ^{13}C : Tableau 48 b

Analyse		C%	H%	O%	S%
N° 6 6	Exp.	53,88	8,27	12,21	24,35
	Cal.	54,89	8,38	12,19	24,39

Masse

$M^{++} (76) = 290$

$M^{++} (64) = 304$

$M^{++} (72) = 242$

II-3 REACTION ENTRE LE MACLE ET DES MERCAPTATES ALCALINS

Réaction entre le MACLE et le t.Butyl mercaptate de sodium dans l'éthanol

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 10 mmoles de soude dans 20 ml d'éthanol à 95°.

A 50°C on ajoute 9 mmoles de t.Butyl mercaptan et on maintient à 50°C durant 30 minutes. La solution est alors ramenée à température ordinaire afin d'ajouter goutte à goutte 9 mmoles de MACLE. L'addition terminée le mélange est porté à reflux pendant 6 H. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré. Le filtrat est neutralisé par HCl 1N puis est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée puis séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant sous pression réduite on récupère un liquide coloré. L'analyse RMN ^1H révèle la présence de deux produits qui sont t.BuSCH₂CH(Me)CO₂CH₂CH₂Cl et t.BuSCH₂CH₂OH avec un rendement de 70% et 30% respectivement.

Réaction entre le MACLE et le t.Butyl mercaptate de sodium par C.T.P.(L.L.)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on place 10 mmoles de MACLE dilué dans 15 ml de CHCl₃. On ajoute une solution aqueuse de t.BuSNa préalablement préparée (11 mmoles de soude dans 15 ml d'eau puis addition de 11 mmoles de t.BuSH). 0.5 g d'hydrogénosulfate de tétrabutyl ammonium est alors introduit.

Le mélange réactionnel est alors chauffé à reflux pendant 18 H. On isole un produit qui est identifié par RMN ^1H : $\text{t.BuSCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

N° 78 Rdt = 97%

Réaction entre le MACLE et le t.Butyl mercaptate de sodium par C.T.P. (S.L.)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 11 mmoles de t.Butyl mercaptate de sodium, 15 ml d'acétonitrile, 10 mmoles de MACLE et 1 mmole d'agent de transfert (éther couronne, aliquat 336). le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 18 H. Après filtration du solide, le solvant est éliminé sous pression réduite. On récupère un produit qui est identifié par RMN ^1H : $\text{t.BuSCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

N° 78 Rdt = 94%

Réaction entre le MACLE et le t.Butyl mercaptate de sodium par C.T.P. (Ilique/Ilique sans solvant)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 11 mmoles de t.Butyl mercaptate de sodium qu'on solubilise dans un minimum d'eau (5 ml). On y ajoute 10 mmoles de MACLE et 1 mmole d'aliquat 336. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 18 H. On extrait alors le produit au dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau puis séchées sur sulfate de sodium. On récupère un produit que l'on identifie par RMN ^1H : $\text{t.BuSCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

N°78 Rdt = 94%

Réaction entre le MACLE et le sulfure de sodium dans le DMF

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on place 20 ml de DMF et on ajoute à 50°C par fraction 10 mmoles de sulfure de sodium. Quand la solution est devenue homogène, on additionne goutte à goutte 5 mmoles de MACLE et 50 ppm d'EMHQ. On chauffe à reflux. Le suivi de la réaction par c.c.m. n'indique aucun changement du milieu réactionnel ; on récupère en effet après plusieurs heures de chauffage le produit de départ.

N°78 $\text{t.BuSCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

RMN ^1H

	CH_2O	CH_2Cl	CH_2S	Me	CH
δ (ppm)	4.2 t (2H)	3.6 t (2H)	2.6 m(2H)	1.27 m (3H) 1.25 s (9H)	1.51 m (1H)

II - 4 REACTION ENTRE UNE β -CHLOROETHYL SULFONE ET LE MAK PAR C.T.P.

Dans un réacteur, on place 12 mmoles de MAK diluées dans 20 ml d'eau. On introduit ensuite dans le réacteur 10 mmoles de β -chloroéthyl sulfone t.Butylique diluée dans 20 ml de chloroforme, 1 mmole d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium et 50 ppm d'EMHQ. Ce mélange est alors chauffé à reflux sous agitation durant 18h.

La phase organique est recueillie, lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit récupéré est identifié comme étant la t.Butylvinyl sulfone : $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{t.Bu}$

N° 92 Rdt = 98%

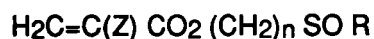
RMN 1H

	CH ₂	CH	CH ₃
δ (ppm)	6.64 m (2H)	6.4 m (1H)	1.4 s (9H)

II-5 PREPARATION DE SULFOXYDES ET SULFONES ACRYLIQUES

Préparation de sulfoxydes acrylés (composés N° 79 à 87)

Dans un réacteur maintenu à 0°C on place 0,1 mole de sulfure acrylique. On ajoute goutte à goutte 0,1 mole d'eau oxygénée à 30%. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est agité à 18°C durant 24 h ou jusqu'à obtention d'une solution homogène. Le mélange réactionnel est alors extrait au chloroforme. Après séchage de la phase organique, le composé final est obtenu par évaporation du solvant.



N°	Z	n	R	Rdt%
79	H	2	t.Bu	91
80	Me	2	t.Bu	90
81	H	3	t.Bu	95
82	Me	3	t.Bu	96
83	Me	5	t.Bu	98
84	Me	11	t.Bu	97
85	Me	2	$\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$	99
86	Me	1	Ph	99
87	Me	2	n.Décyle	98

RMN 1H : Tableau 48 a

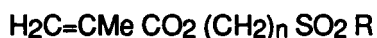
RMN13C : Tableau 48 b

Analyse		C%	H%	O%	S%
N° 83	Exp.	59,72	9,14	18,51	12,6
	Cal.	60,00	9,23	18,46	12,3

Préparation de sulfones acrylées

a) Oxydation d'acrylates sulfurés par H₂O₂ (composés 88 à 91)

Dans un réacteur maintenu à 7 °C on place 0,1 mole de sulfure acrylique et 50 ppm d'EMHQ. On ajoute goutte à goutte 0,22 mole d'eau oxygénée à 30%. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est agité à 18°C durant 24h , puis on chauffe à 45°C durant 72h. Le mélange réactionnel est extrait au chloroforme. Après séchage de la phase organique, le composé final est obtenu par évaporation du solvant . Le produit brut peut éventuellement être purifié par filtration sur gel de silice.



N°	n	R	Rdt%
88	2	t.Bu	98
89	5	t.Bu	97
90	11	t.Bu	95
91	2	CH ₂ C(Me)=CH ₂	99

RMN ¹H : Tableau 48 a

RMN ¹³C : Tableau 48 b

b) Reaction d'estérification de l'AMA par des sulfones hydroxylées (composés 88, 89, 93)

Dans un réacteur muni d'un Dean-Stark, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 70 mmoles d'acide méthacrylique , 60 mmoles d'hydroxy-sulfone, 60 ml de cyclohexane, de l'APTS (35% molaire) et 80 ppm de PTZ. On chauffe à reflux jusqu'à élimination de la quantité d'eau attendue. Le mélange réactionnel est alors lavé avec des solutions de soude (2N puis 5N). Après séchage de la phase organique, le cyclohexane est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner le composé attendu.



N°	n	R	Rdt%
88	2	t.Bu	52
89	5	t.Bu	90
93	3	t.Bu	82

RMN ¹H : Tableau 48 a

RMN ¹³C : Tableau 48 b

Masse

M⁺• (88) = 234

M⁺• (89) = 276

II-6 SYNTHÈSE DE L'ATGLY ET DU MATGLY

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.2 mole de thiocyanate de potassium, 20 ml d'eau et 20 ml de dioxanne. On ajoute goutte à goutte 0.18 mole de (M)AGLY, 50 ppm d'EMHQ et on chauffe pendant 1 heure à 60°C. La solution ainsi obtenue est versée dans un mélange eau-glace (2:1) puis le produit est extrait à l'éther. L'éther est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner le méthacrylate de thioglycidyle qui peut être purifié par distillation.

N° 94	ATGLY	Eb = 114°C/3mmHg	Rdt = 38%
N° 95	MATGLY	Eb = 120°C/3 mmHg	Rdt = 40%

RMN ¹H (δ/ppm)

	CH ₂ = CH=	CH ₂ O	CHS	CH ₂ S	CH ₃ CH
N° 94	6,2 m (2H) 5,58 m (1H)	4,16 m (2H)	3,1 q (1H)	2,4 sdd (2H)	
N° 95	6,15 m (1H) 5,65 m (1H)	4,15 m (2H)	3,05 q (1H)	2,4 sdd (2H)	1,95 m (3H)

RMN ¹³C (δ/ppm)

N° 94	165,7 (C=O)	131,3 (CH ₂ =)	128,0 (CH=)	68,4 (OCH ₂)	30,7 (CH ₂ S) 23,7 (CH S)
-------	-------------	---------------------------	-------------	--------------------------	---

Masse

M⁺• (95) = 158

IR	N° 94	√(C=O) = 1731 cm ⁻¹	√(C=C) = 1635 cm ⁻¹
	N° 95	√(C=O) = 1722 cm ⁻¹	√(C=C) = 1637 cm ⁻¹

Tableau 49 : RMN 1H des mercaptans synthétisés, δ ppm						
RS(CH ₂) _n SH						
N°	R	n	CH ₂ S/CHS	SH	CH ₂ /CH	CH ₃
			CH ₂ O	OH		
96	t.Bu	2	2,7 m (4H)	2,63 t (1H)		1,3 s (9H)
97	t.Bu	3	2,56 m (4H)	1,23 t (1H)	1,83 q (2H)	1,3 s (9H)
98	t.Bu	5	2,5 t (4H)	1,2 t (1H)	1,55 m (6H)	1,3 s (9H)
99	t.Bu	6	2,43 t (4H)	1,4 t (1H)	1,43 m (8H)	1,3 s (9H)
100	cyclo(6)	3	2,6 m (5H)	1,3 (1H)	1,3/1,9 (12H)	
101	DCPD	2	2,75 m (5H)	1,3 (1H)	1,3/1,9 m (10H)	
					5,53 m (2H)	
102	Ph	2	3,03 m (2H)	1,5 t (1H)	7,1 m (5H)	
			2,6 m (2H)			
HS(CH ₂) ₆ OH						
103			2,53 t (2H)	1,5 (1H)	1,53 m (8H)	
			3,56 t(2H)	3,66 sl (1H)		

III SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES

III-1 PRÉPARATION DE MERCAPTANS (composés N° 96 à 103)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 33 mmoles de thiourée et 4 ml de triéthylène glycol. On chauffe à 75°C sous agitation jusqu'à homogénéité de la solution. On ajoute 30 mmoles de chlorure (soufré) goutte à goutte et on poursuit le chauffage pendant 30 mn après retour de l'homogénéité. On laisse refroidir le mélange réactionnel puis on remplace le réfrigérant par un appareil à distiller. On introduit alors dans le mélange réactionnel 18 mmoles de tétraéthylène pentamine, et on distille sous vide le mercaptan

Remarque : pour les produits 99, 101, 102 et 103, le triéthylène glycol distille en même temps que le mercaptan, on isole ce dernier par chromatographie sur colonne de silice (éluant, Hexane/ éther : 85/15)

Mercaptans sulfurés : $RS(CH_2)_nSH$

N°	R	n	Rdt %	Eb °C/mb
96	t.Bu	2	86	65/2
97	t.Bu	3	86	82/2
98	t.Bu	5	80	95/2
99	t.Bu	6	85	105/2
100	cyclohexyle	3	83	57/1
101	DCPD	2	86	136/1
102	phényle	2	75	100/2

Autre mercaptan

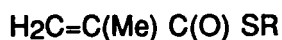
103	HS (CH ₂) ₆ OH		60	105/0.8
-----	---------------------------------------	--	----	---------

RMN 1H : Tableau 49

III-2 RÉACTION ENTRE L'AMA ET DES MERCAPTANS (composés N° 104, 105)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on place 10 mmoles d'AMA diluées dans 10ml de dichlorométhane anhydre. On ajoute 0.1 g de DMAP et 10 mmoles de mercaptan. 10 mmoles de DCC sont additionnées au mélange réactionnel à 0°C. L'agitation est poursuivie à 0°C pendant 5 mn et 5 h à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré, puis lavé avec une solution 0.5 N d'HCl et ensuite avec une solution de soude 0.5 N. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, le solvant est éliminé. On récupère ainsi un mélange de deux produits pour les deux essais réalisés dont les pourcentages respectifs sont déterminés par RMN 1H

Tableau 50 a : RMN 1H des thioesters acryliques (δ ppm)							
CH ₂ =C(Z)-CO-S-R							
N°	R =	Z =	CH ₂ = CH=	Ar	CH ₂ -S	CH ₂	Me
104	cyclo(6)	Me	5,40 m 5,90 m		3,4 m	1,2/2,2 m	2,00 m
105	t.Bu	Me	5,30 m 5,90 m				1,90 m 1,50 s
106	n.Bu	Me	5,4 m 5,90 m		3,0 m	1,6 m	2,0 m 1,25 m
107	Ph	Me	5,60 m 6,35 m	7,30 m			
111	(CH ₂) ₂ OCOCH=CH ₂	H	5,60 m 6,30 m		3,15 t	4,20 m	
112	(CH ₂) ₂ OCOC(Me)=CH ₂	Me	5,50 m 6,00 m		3,15 t	4,20 t	1,95 m
113	Et	Me	5,50 m 6,0 m		2,85 q		2,0 m 1,25 t
114	benzo Thiazole-1,3	Me	5,60 m 6,10 m	7,0 à 8,0 m			2,00 m
115	cyclo(6)	H	5,50 m 6,30 m		3,4 m	1,2/2,2 m	2,00 m
116	t.Bu	H	5,50 m 6,30 m				1,40 s
117	Ph	H	5,60 m 6,35 m 6,25 m	7,30 m			
118	CH ₂ Furyl-3	Me	5,50 m 6,00 m	7,20 m 6,15 m	4,15 s		2,00 m
119	PhCH ₂	Me	5,50 m 6,00 m	7,30 m	4,10 s		2,00 m
120	(CH ₂) ₂ S t.Bu	Me	5,50 m 6,00 m		2,7/3,5 m		2,00 m 1,35 s
121	(CH ₂) ₃ S t.Bu	Me	5,50 m 6,00 m		3,00 m(t) 2,55 m	1,90 m	2,00 m 1,30 s
122	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	Me	5,50 m 6,00 m		3,00 t 2,50 pt	1,2/2,0 m	2,00 m
123	(CH ₂) ₂ SPh	Me	5,45 m 5,95 m	7,30 m	3,00 ps		1,95 m
124	(CH ₂) ₂ [DCPD]	Me	5,55 m 6,00 m		3,00 m 2,60 m	1,2/2,5 m	1,95 m
125	(CH ₂) ₆ OCOC(Me)=CH ₂	Me	5,50 m		3,0 m	4,20 m	1,95 m



N°	R	Rdt%	Eb°C/mmHg
104	cyclo(6)	49	87/1.5
105	t.Bu	37	47/2



N°	R	Rdt%	Eb°C/mmHg
104'	cyclo(6)	38	
105'	t.Bu	51	

RMN 1H : Tableau 50 a

RMN 13C : Tableau 50 c

III-3 REACTION ENTRE LE C(M)AO ET DES MERCAPTANS OU DES MERCAPTATES (composés N° 104 à 125)

Réaction par C.T.P.

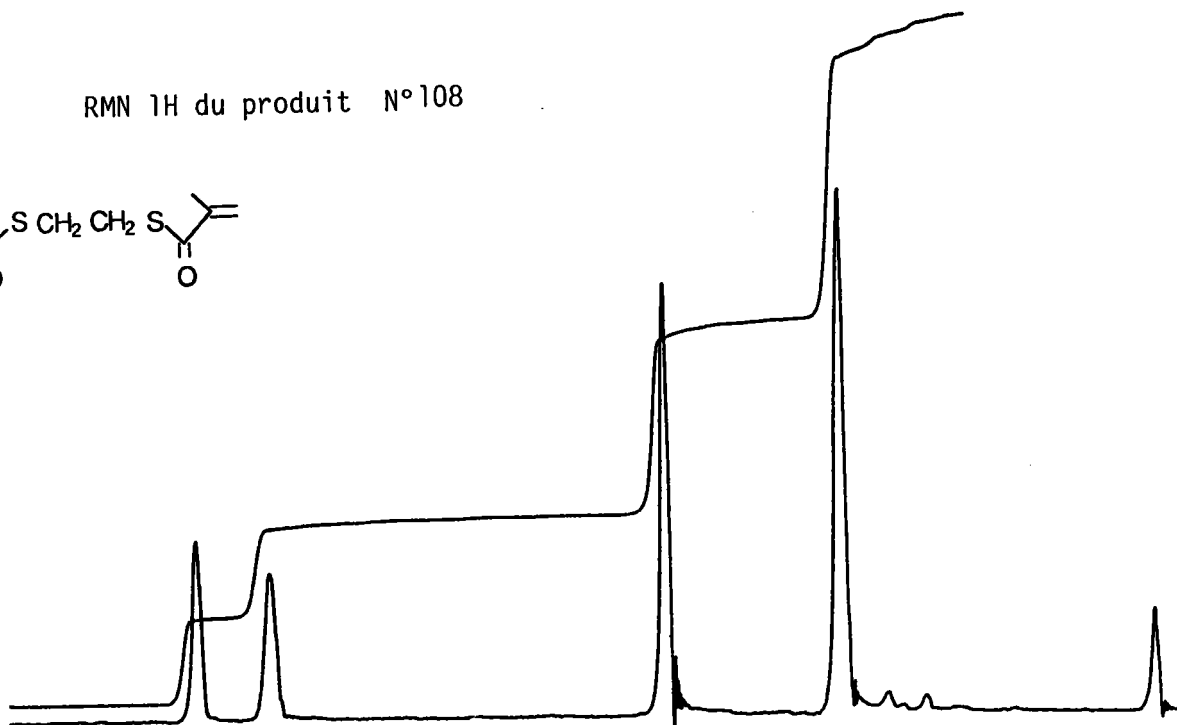
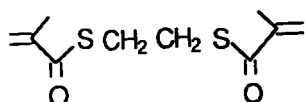
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmoles de chlorure de (méth)acrylate dans 20 ml de chloroforme. On diminue la température du mélange réactionnel à 5°C, on ajoute goutte à goutte 50 mmoles de mercaptate (ou 25 mmoles de bis-mercaptate ou bien 25 mmoles de mercaptate hydroxylé) en solution aqueuse (20 ml) et 5 mmoles d'agent de transfert [Aliquat ou (n.Bu)₄N+HSO₄⁻]. On poursuit l'agitation pendant 2 heures. La phase organique est recueillie, séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le dérivé (bis)thioacrylique ainsi isolé peut être purifié par distillation sous pression réduite ou par chromatographie sur gel de silice (éluant, hexane/acétate d'éthyle 4 :1).



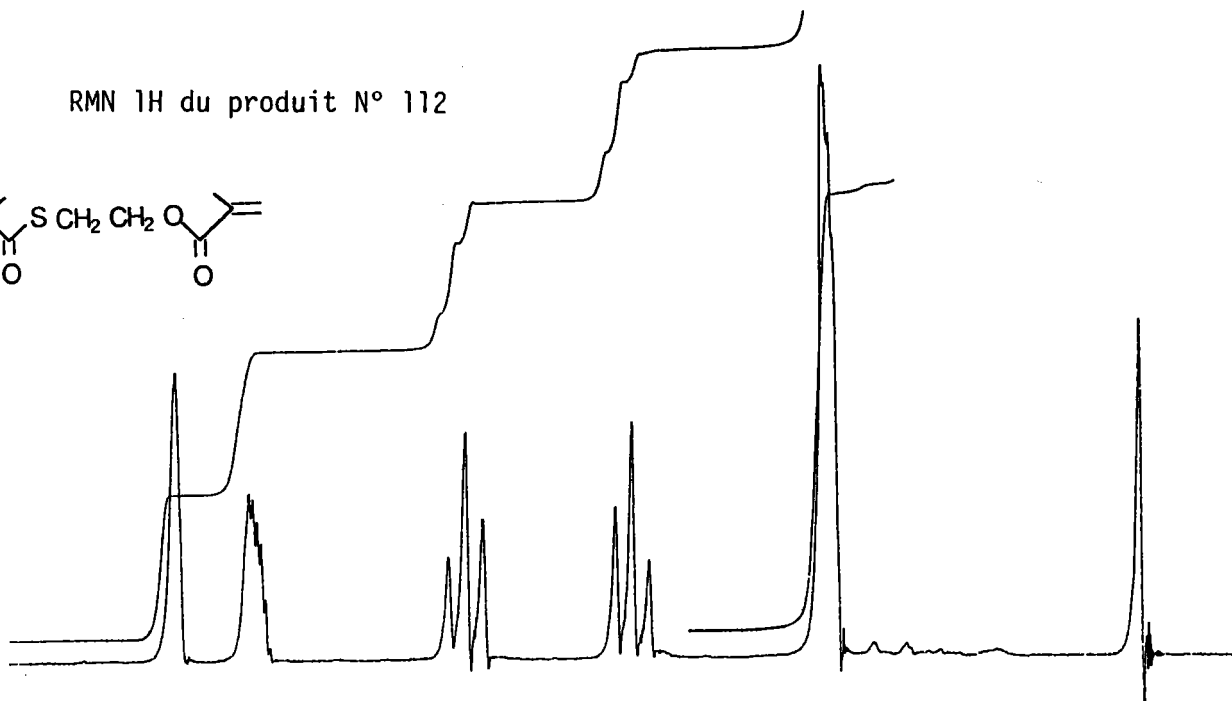
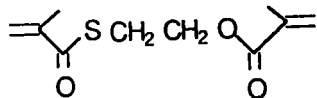
N°	R	Rdt%*	Eb°C/mmHg
104	cyclo(6)	32	87/1.5
105	t.Bu	35	47/2
106	n.Bu	34	60/0,8
107	Ph	72	70°C/2

Tableau 50 b : Synthèse de bis-thioesters acryliques							
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Z})-\text{CO}-\text{S}-\text{A}-\text{S}-\text{CO}-\text{C}(\text{Z})=\text{CH}_2$							
	A =	Z =	$\text{CH}_2=$ $\text{CH}=\text{}$	Ar	CH_2-S	CH_2	Me
108	-(CH ₂) ₂ -	Me	5,50 m 6,00 m		3,10 s		2,00 m
109	-(CH ₂) ₂ -	H	5,60 m 6,30 m		3,15 s		
110	-(CH ₂) ₆ -	Me	5,50 m 6,00 m		2,90 m	1,2 à 2,3 m	2,00 m

RMN 1H du produit N°108



RMN 1H du produit N° 112





N°	R	Rdt%*
104'	cyclo(6)	23
105'	t.Bu	24
106'	n.Bu	24
107'	Ph	< 5



N°	Z	Y	n	Rdt%*	Eb°C/mmHg
108	Me	S	2	90	
109	H	S	2	38	
110	Me	S	6	17	
111	H	O	2	35	90/3
112	Me	O	2	85	90/1.5

* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 19

RMN ¹H : Tableau 50 a,b

RMN ¹³C : Tableau 50 c,d

Masse M⁺ (112) = 214

IR N° 112 $\sqrt{\text{C=O}} = 1722 \text{ cm}^{-1}$; 1671 cm^{-1}
 $\sqrt{\text{C=C}} = 1634 \text{ cm}^{-1}$

Réaction en présence d'un acide de lewis

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous azote 25 ml de dichlorométhane anhydre, 55 mmoles de CMAO et 2.3 mmoles de FeCl₃. 50 mmoles de mercaptan sont ajoutées goutte à goutte à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité 2 h à 30°C et il est ensuite lavé successivement avec une solution aqueuse contenant de l'acide citrique et une solution alcaline NaOH (0.5 N). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est éliminé sous pression réduite. On récupère un liquide brun.

Remarque : Des essais ont également été réalisés en introduisant dans le milieu réactionnel du carbonate de sodium avec le CMAO. A la fin de la réaction, le mélange est filtré et on procède comme ci-dessus.

Tableau 50 c : RMN 13C des thioesters acryliques (δ ppm)									
CH ₂ =C(Z)-CO-S-R									
N°	R =	Z =	C=O	CH ₂ = C1	C(Z)=	S-CH ₂	CH ₂ et CH	C and CH ₃	CH ₃ Metha
105	t.Bu	Me	193,9	121,5	144,3			47,0 29,5	17,7
106	n.Bu	Me	193,2	122,3	143,7	28,4	31,5 21,9	13,4	17,9
107	Ph	Me	191,3	123,6	143,5				18,1
	∂ (Ph) --->		127,7	134,8	129,0	129,2			
			C1	C2	C3	C4			
113	Et	Me	193,4	122,5	143,7	23,1		14,5	17,9
114	benzo thiazole-1,3	Me	188,0	123,0	142,9				17,9
	∂ (Benzo thiazole) --->		157,9	125,4	126,2	125,8	121,1	136,1	151,8
			C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9
117	Ph	H	187,3	127,5	134,2				
	∂ (Ph) --->		127,5	134,5	129,3	129,4			
			C1	C2	C3	C4			
118	CH ₂ Fu-3	Me	192,0	123,3	143,4	25,6			17,9
	∂ (Fu) --->		105,7	152,3	144,7	109,0			
			C2	C3	C4	C5			
119	CH ₂ Ph	Me	192,5	123,0	143,4	33,2			17,9
	∂ (Ph) --->		137,5	128,8	128,5	127,1			
			C1	C2	C3	C4			
120	CH ₂ CH ₂ S t.Bu	Me	191,8	123,2	143,7	30,0	<-C4 28,7	42,6 31,3	18,1
121	(CH ₂) ₃ S t.Bu	Me	191,6	122,3	143,0	29,3	27,5	41,2 30,4	17,4
122	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	Me	191,5	122,6	143,7	30,0	29,0 ou 27,9		17,9
	∂ (cyclohexyl)--->		43,2	33,7	26,1	26,1			
			C1'	C2'	C3'	C4'			
123	CH ₂ CH ₂ S Ph	Me	191,9	123,0	142,9	32,6 28,2			17,5
			134,8	128,7	128,5	125,7			
			C1	C2	C3	C4			
133	(CH ₂) ₂ Cl	H	188,7	134,4		30,8	42,3		
134	(CH ₂) ₂ Cl	Me	192,3	123,6	143,1	30,9	42,4		
137	(CH ₂) ₃ SO cyclo(6)	Me	191,5	122,6	142,5	entre 22,4 et 24,6 (3C)			17,1
138	CH ₂ CH ₂ SO Ph	Me	191,2	123,1	142,4	54,9 20,6			17,1
			142,1	123,2	128,5	130,3			
			C1	C2	C3	C4			

H₂C=C(Me) C(O) SR

N°	R	Rdt%*	Eb°C/mmHg
104	cyclo(6)	< 10	87/1.5
105	t.Bu	58	47/2
106	n.Bu	60	60/0,8
107	Ph	60	70°C/2
113	Et	50	
114	2-Bztz	15	

RCH₂ CHMe C(O) SR

N°	R	Rdt%*	Eb°C/mmHg
104'	cyclo(6)	27	
105'	t.Bu	19	
106'	n.Bu	15	
107'	Ph	18	
113'	Et	21	
114'	2-Bztz	15	

* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 20

RMN ¹H : Tableau 50 a

RMN ¹³C : Tableau 50 c

Réaction en présence d'une base tertiaire

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous azote 55 mmoles de C(M)AO dilué dans 25 ml de solvant (acétonitrile, acétone, toluène). A T°C (-10 ou 60°C), on ajoute goutte à goutte le mélange mercaptan (50 mmoles)/triéthylamine (55 mmoles) dilué dans 10 ml de solvant. L'agitation est poursuivie à la même température pendant 3 à 4 heures. Après élimination du sel formé, le solvant est éliminé. Le résidu est repris au dichlorométhane, lavé avec une solution de soude (0.5 N), séché sur sulfate de sodium. Le dichlorométhane est alors éliminé sous pression réduite pour donner un liquide jaunâtre.

H₂C=C(Z) C(O) SR

N°	Z	R	Rdt%*	Eb°C/mmHg
104	Me	cyclo(6)	68	87/1.5
105	Me	t.Bu	52/16	47/2
115	H	cyclo(6)	55	

Tableae 50 d : RMN 13C des thioesters acryliques fonctionnalisés (δ ppm)

CH₂=C(Z)-CO-S-A-S-CO-C(Z)=CH₂									
	A =								
109	(CH ₂) ₂	H	189,5	126,8	134,8	28,5			
108	(CH ₂) ₂	Me	192,4	123,6	143,5	28,6			17,9
110	(CH ₂) ₆	Me	193,3	122,5	143,7	29,3	28,7		
							28,3		
CH₂=C(Z)-CO-S-A-O-CO-C(Z)=CH₂									
	A =		C=O	CH₂=	C(Z)=	CH₂-O	CH₂-S	CH	CH₃
	Le chiffre cité en premier correspond à la partie thioacrylique								
112	(CH ₂) ₂	Me	190,6	124,6	142,7		26,6		16,9
			165,5	122,5	135,3	62,1			17,2
136	CH ₂ CH(Cl)CH ₂	Me	190,7	125,8	143,0	62,8	32,5	43,8	17,7
	isomère majo		166,3	124,0	135,5				17,9
	CH(CH ₂ Cl)CH ₂	Me	191,4				43,6		
	isomère mino						CH ₂ Cl		



N°	Z	R	Rdt%*
104'	Me	cyclo(6)	11
105'	Me	t.Bu	14/12
115'	H	cyclo(6)	19

* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 21-a

RMN ¹H : Tableau 50 a

RMN ¹³C : Tableau 50 c

Réaction en présence de carbonate de sodium

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous azote 55 mmoles de CMAO dilué dans 25 ml d'acétone. A température ambiante, on ajoute 50 mmoles de mercaptan. Le mélange réactionnel est filtré après 5 h d'agitation à 20°C. Le solvant est éliminé sous pression réduite. Le résidu est repris au dichlorméthane, lavé avec une solution de soude 0.5 N, séché sur sulfate de sodium. Le dichlorométhane est éliminé sous pression réduite pour donner un liquide jaunâtre.



N°	R	Rdt%*	Eb°C/mmHg
105	t.Bu	10	47/2
107	Ph	53	70/2



N°	R	Rdt%*	Eb°C/mmHg
105'	t.Bu	19	
107'	Ph	< 5	

* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 21-b

RMN ¹H : Tableau 50 a

RMN ¹³C : Tableau 50 c

Réaction en présence d'une solution aqueuse de soude

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40 ml d'une solution alcaline de soude (5%) puis 50 mmoles de mercaptan. La température du mélange réactionnel est abaissée à 5°C, puis on ajoute goutte à goutte le C(M)AO. Après 30 mn d'agitation à 5°C, le mélange réactionnel est extrait au dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium. Le dichlorométhane est éliminé sous pression réduite pour donner un liquide jaunâtre (huile dans le cas du dérivé benzothiazoylé).

$H_2C=C(Z) C(O) SR$

N°	Z	R	Rdt%*	Eb°C/mmHg
105	Me	t.Bu	47	47/2
107	Me	Ph	85	70/2
114	Me	2-Bztz	50	
116	H	t.Bu	20	
117	H	Ph	25	58/2

$RCH_2CHZC(O)SR$

N°	Z	R	Rdt%*
105'	Me	t.Bu	21
107'	Me	Ph	< 3
114'	Me	2-Bztz	17
116'	H	t.Bu	35
117'	H	Ph	24

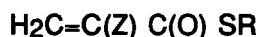
* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 21-c

RMN 1H : Tableau 50 a

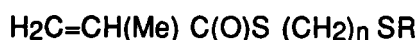
RMN ^{13}C : Tableau 50 c

Réaction entre un mercaptate alcalin et le C(M)AO en milieu organique

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous courant d'azote, 12 mmoles de chlorure de méthacryloyle et 20 ml de toluène anhydre ou d'éther. On refroidit le mélange réactionnel à -10°C et on introduit par fraction 10 mmoles de mercaptate de sodium (ou 5 mmoles de bis-mercaptate de sodium). L'agitation est poursuivie à -10°C jusqu'à la fin de la réaction. Après filtration le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le (bis)thioester acrylique ainsi obtenu peut être purifié par distillation ou par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane/éther = 85/15).



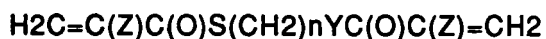
N°	Z	R	Rdt%	Eb°C/mmHg
104	Me	cyclo(6)	89	87/1.5
105	Me	t.Bu	65	47/2
107	Me	Ph	95	70/2
113	Me	Et	85	
114	Me	2-Bztz	81	
116	H	t.Bu	40	
117	H	Ph	70	58/2
118	Me	furfuryle	69	
119	Me	Bn	85	



N°	R	n	Rdt%	Eb°C/mmHg
120	t.Bu	2	76	95°C/2.0 mb
121	t.Bu	3	72	103°C/1.5 mb
122	cyclo(6)	3	77	145°C/2.0 mb
123	Ph	2	74	140°C/1.5 mb
124	DCPD	2	62	160°C/0.8 mb

Cas particulier : la réaction entre le mercapto-6 hexanol et 2 équivalents de CMAO :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous azote 5 mmoles d'hydroxy-6 hexyl mercaptate de sodium, 30 ml de toluène et 5.5 mmoles de pyridine. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C et on ajoute goutte à goutte 11 mmoles de chlorure de méthacryloyle (côntrole de la température). L'agitation est poursuivie 6 heures à -10°C. Le sel de pyridinium formé est éliminé par filtration. Le filtrat est passé au rotavapor rotatif. Le produit obtenu peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 70/30).



N°	Z	Y	n	Rdt%
108	Me	S	2	85
110	Me	S	6	78
125	Me	O	6	53

RMN ¹H : Tableau 50 a,b

RMN ¹³C : Tableau 50 c,d

Masse	$M^{+•} (107) = 164$	$M^{+•} (117) = 164$	$M^{+•} (123) = 243$
IR	N° 107	N° 117	
	$\sqrt{(C=O)} = 1681 \text{ cm}^{-1}$	$\sqrt{(C=O)} = 1681 \text{ cm}^{-1}$	
	$\sqrt{(C=C)} = 1615 \text{ cm}^{-1}$	$\sqrt{(C=C)} = 1615 \text{ cm}^{-1}$	
	1582 cm^{-1}	1585 cm^{-1}	
	1477 cm^{-1}	1479 cm^{-1}	
	1441 cm^{-1}	1441 cm^{-1}	
	N° 113		
	$\sqrt{(C=O)} = 1666 \text{ cm}^{-1}$		
	$\sqrt{(C=C)} = 1631 \text{ cm}^{-1}$		

III-4 REACTION FAISANT INTERVENIR LE THIOACETAMIDE

Condensation d'un halogénure d'alkyl thioéthanimium sur le C(M)AO

première étape (composés 126 à 128):

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous courant d'azote 50 mmoles de thioacétamide, 50 mmoles d'halogénure hydrocarboné (RX) et 50 ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, le sel est récupéré par filtration et lavage à l'éther.



N°	1 2 6	1 2 7	1 2 8
R	PhCH ₂	H ₂ C=CMeCH ₂	3-ThCH ₂
X	Br	Cl	Br
Rdt%	90	88	91

RMN ¹H (δ/ppm)

N°	CH ₂ S	CH/CH ₂	NH ₂	Me
1 2 6	4.8 s (2H)	7.3-7.4 m (5H)	11.8 s (2H)	2.75 s (3H)
1 2 7	4.73 s (2H)	5.1 d (2H)	11.6 s (2H)	2.76 s (3H)
				1.9 s (3H)
1 2 8	4.73 s (2H)	7.1-7.6 m (3H)	12 s (2H)	2.7 s (3H)

Remarque : la seconde étape réactionnel peut être réalisée in situ, sans isoler le sel

deuxième étape (composés 119, 129 à 132 puis 119', 129' à 132'):

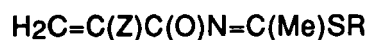
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et

Tableau 51 : RMN 1H de thioesters et N thioimides acryliques (δ ppm)					
N°	R	H2C=	CH2S	CH/CH2	Me
H2C=CHC(O)SCH2R					
129	Ph	5,6 m (1H) 6,3 m (1H)	4,22 s (2H)	7,2 s (5H)	
131	3-Th	5,66 m (1H) 6,3 m(1H)	4,23 s (2H)	6,9/7,3 (3H)	
H2C=CMeC(O)SCH2R					
119	Ph	5,55 m (1H) 6,1 m (1H)	4,2 s (2H)	7,23 s (5H)	1,92 s (3H)
130	C(Me)=CH2	5,43 m (1H) 5,96 m (1H)	3,55 s (2H)	4,78 m (2H) 2 pseudo-s	1,93 s (3H) 1,76 s (3H)
132	3-Th	5,5 m (1H) 6,0 m (1H)	4,06 s (2H)	6,8/7,2 (3H)	1,96 s (3H)
H2C=CHC(O)N=C(Me)SCH2R					
129'	Ph	5,78 m (1H) 6,03 m (1H)	4,1 s (2H)	7,2 s (5H)	2,1 s (3H)
131'	3-Th	5,8 m (1H) 6,06 m (1H)	4,16 s (2H)	7,1/7,3 (3H)	2,13 s (3H)
H2C=CMeC(O)N=C(Me)SCH2R					
119'	Ph	5,5 m (1H) 5,58 m (1H)	4,1 s (2H)	7,26 s (5H)	2,1 s (3H) 1,95 s (3H)
130'	C(Me)=CH2	5,6 m (1H) 5,8 m (1H)	3,58 s (2H)	4,9 m (2H) 2 pseudo-s	2,1 s (3H) 1,95 s (3H)
132'	3-Th	5,66 m (2H)	4,1 s (2H)	7,1/7,3 (3H)	1,77 s (3H) 2,1 s (3H) 1,95 s (3H)

équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles du sel précédemment préparé, 10 mmoles de C(M)AO, 0.3 mmoles de TBAB, 50 ml de chloroforme et 50 ml d'une solution aqueuse de soude (30%). Le mélange réactionnel est vigoureusement agité sous atmosphère azote à 30°C pendant 15 mn. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite.



N°	Z	R	Rdt%
119	Me	PhCH ₂	15
129	H	PhCH ₂	13
130	Me	H ₂ C=CMeCH ₂	23
131	H	3-ThCH ₂	25
132	Me	3-ThCH ₂	30



N°	Z	R	Rdt%
119'	Me	PhCH ₂	85
129'	H	PhCH ₂	87
130'	Me	H ₂ C=CMeCH ₂	77
131'	H	3-ThCH ₂	75
132'	Me	3-ThCH ₂	70

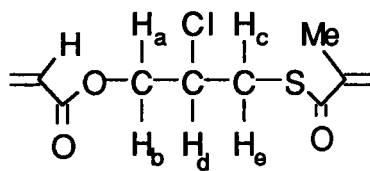
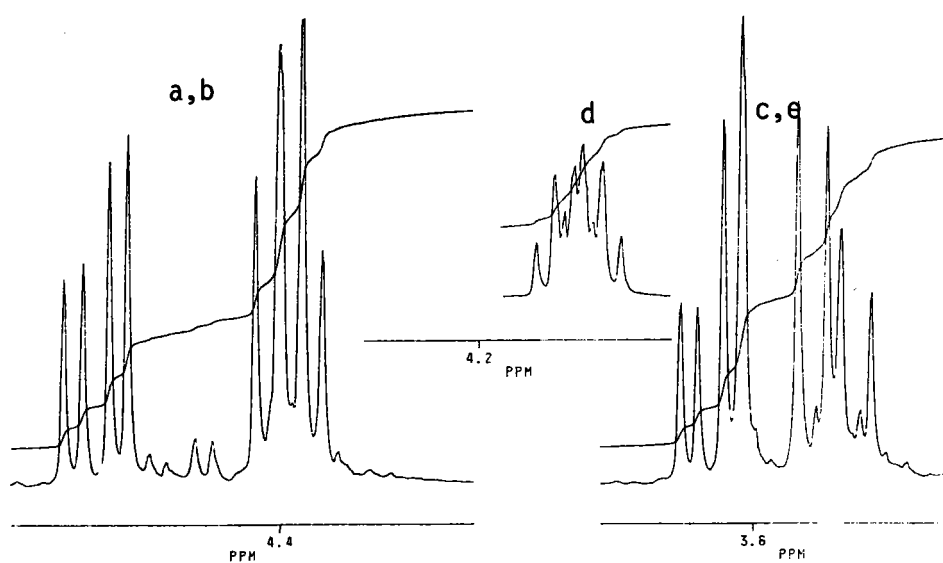
RMN 1H : Tableau 51

Formation d'un sel de thioéthaniminium alcalin condensable sur le CMAO, puis réaction avec le bromure de benzyle (composé N° 119)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous courant d'azote 50 mmoles de thioacétamide dilué dans 50 ml de toluène et 4 g d'une solution aqueuse de soude à 50%. On distille azéotropiquement l'eau du milieu réactionnel. On diminue la température du mélange à -10°C et on ajoute goutte à goutte 50 mmoles de CMAO. L'agitation est poursuivie 4 h à la même température. On ajoute alors dans le milieu réactionnel 50 mmoles de bromure de benzyle, 50 g d'une solution aqueuse à 7.5% et 0.4 g de TBAB. Après 1 heure de vive agitation, on récupère la phase organique qu'on lave à l'eau et qu'on sèche sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite. On récupère un liquide jaune-vert qu'on chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 85/100)

N° 119 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{Ph}$ Rdt = 48%

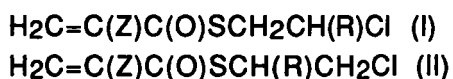
RMN ^1H du produit N°1 3 5, déplacements des protons a, b, c, d



RMN 1H : Tableau 51

III-5 REACTION ENTRE LE C(M)AO ET UN THIIRANNE (N° 133 à 136)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 55 mmoles de sulfure d'éthylène ou 50 mmoles de MATGLY et 50 ppm d'EMHQ. A température ambiante, on ajoute goutte à goutte 50 mmoles de chlorure d'acide acrylique. Le mélange est porté à reflux pendant 1.5 heure pour le sulfure d'éthylène et 12 heures pour le MATGLY. On obtient un produit incolore qui peut être purifié soit par chromatographie sur colonne de silice, soit par distillation.



N°	Z	R	Eb°C/mmHg	Rdt%(I+II)
133	H	H	90/15	60
134	Me	H	60/1	68
135	H	CH ₂ OC(O)C(Me)=CH ₂	/	86
136	Me	CH ₂ OC(O)C(Me)=CH ₂	162/1	90

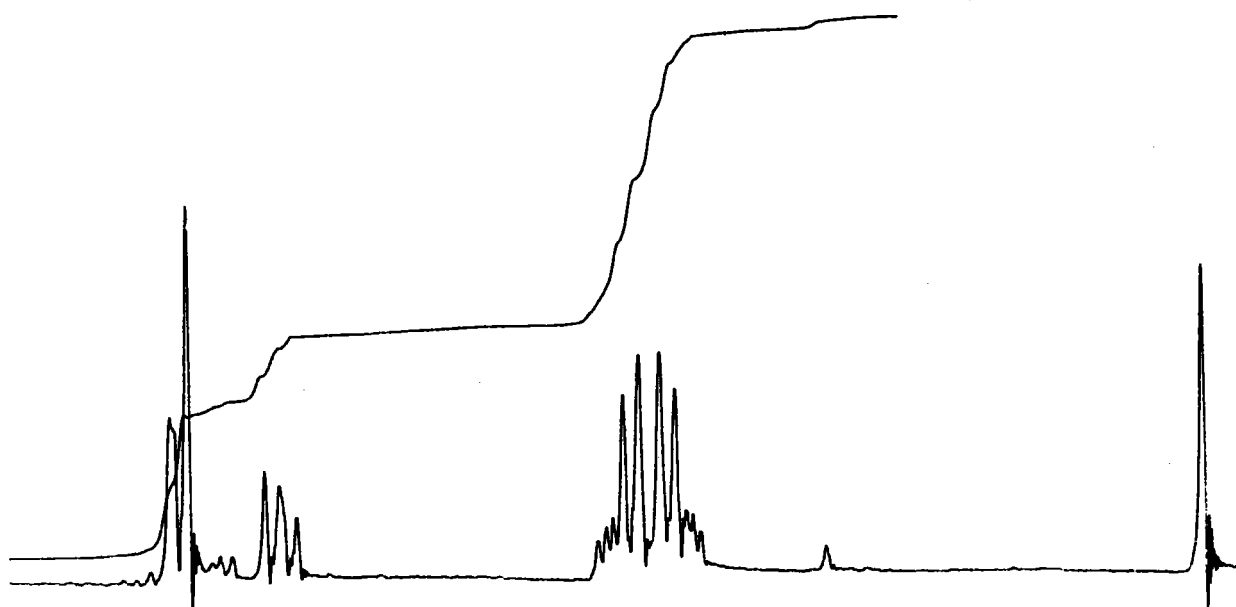
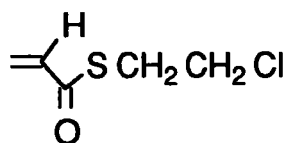
RMN 1H (δ/ppm)

N°	CH ₂ = CH=	CH ₂ S CHS	CH ₂ O	CH ₂ Cl CHCl	Me
133	6.30 m (1H) 5.73 m (1H)	3.28 m (2H)		3.53 m (2H)	
134	6.30 m (1H) 5.60 m (1H)	3.26 m (2H)		3.56 m (2H)	2 m (3H)
135	6.42 m (1H) 6.30 m (1H) 6.06 m (1H) 5.76 m (1H) 5.56 m (1H)	3.76 m	4.43 m	4.16 m	1.95 m (3H)
136	6.06 m (2H) 5.60 m (1H) 5.53 m (1H)	3,70 m	4.36 m	4.06 m	1.96 m (6H)

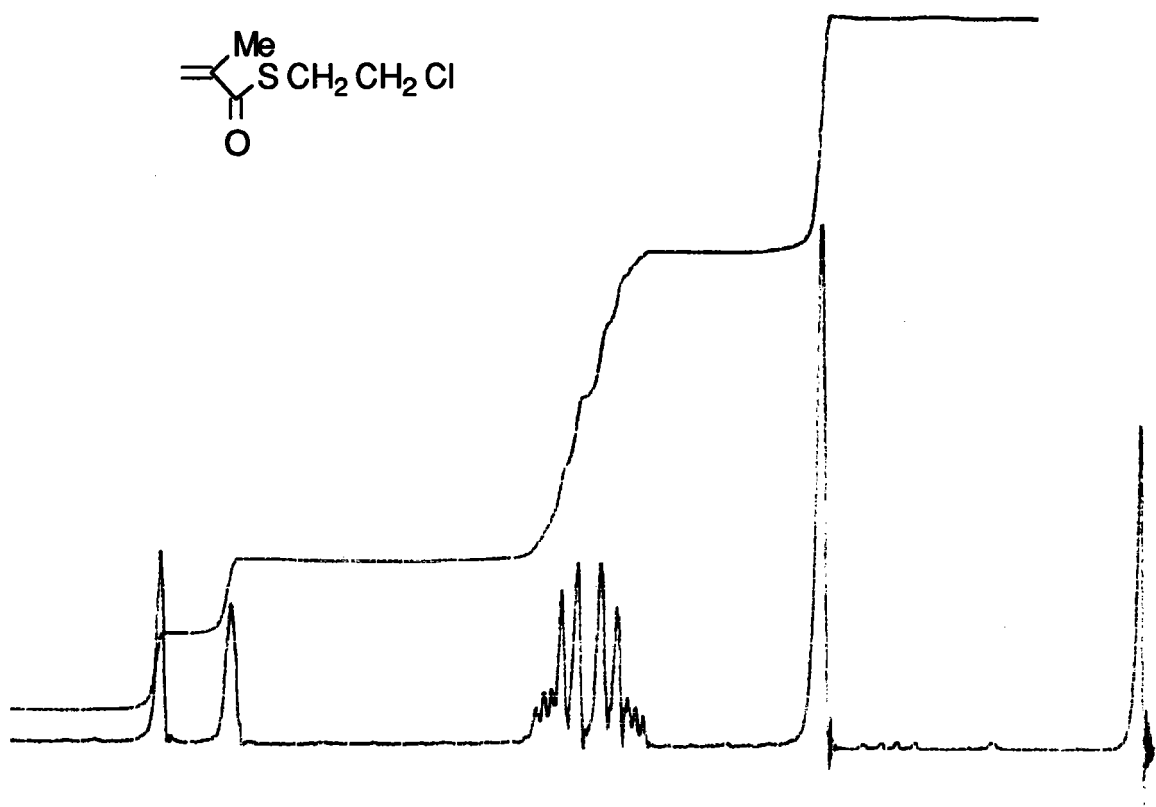
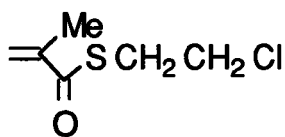
Remarque : La RMN 1H ne permet pas de distinguer les deux isomères; pour les produits N°135 et N° 136 les déplacements des protons CH₂Cl/CH₂S ou CHS/CHCl sont pratiquement identiques.

RMN 13C : Tableau 50 c,d

RMN ^1H du produit N°1 3 3, réalisé sur l'appareil JEOL PMX



RMN ^1H du produit N°1 3 4, réalisé sur l'appareil JEOL PMX



Analyse		C%	H%	O%	S%	Cl%
N°133	Exp.	39,13	4,67	10,64	21,32	23,62
	Cal.	39,82	4,64	10,61	21,23	23,56
N°134	Exp.	43,78	5,41	9,81	19,38	21,41
	Cal.	43,72	5,46	9,72	19,43	21,55
IR	N°133	$\sqrt{(C=O)} = 1677 \text{ cm}^{-1}$				
		$\sqrt{(C=C)} = 1615 \text{ cm}^{-1}$				
	N°134	$\sqrt{(C=O)} = 1673 \text{ cm}^{-1}$				
		$\sqrt{(C=C)} = 1631 \text{ cm}^{-1}$				

III-6 SYNTHÈSE DE THIOESTERS ACRYLIQUES SULFOXYDES (composés 137, 138)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles de thioacrylates sulfurés. A 0°C, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles de peroxyde d'hydrogène à 30%. L'agitation est poursuivie jusqu'à homogénéité. La solution est alors reprise au dichlorométhane, séchée sur sulfate de sodium et le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. On obtient un produit incolore correspondant au sulfoxyde.



N°	n	R	Rdt%
137	3	cyclo(6)	96
138	2	Ph	94

RMN 1H (δ/ppm)

N°	CH ₂ =	CH ₂ S CHS	CH ₂	Me
137	5.5 m	3.0 t	1.2/2.0 m	2.0 m
	6.0 m	2.7 m		
138	5.5 m	3.0 m		1.95 m
	6.0 m			

RMN 13C : Tableau 50 c

Tableau 52 a : RMN 1H des chlorures de (thio)phosphoryles					
(RO)2P(X)Cl					
N°	R/X	CH2O/CHO	CH2S CHS	CH2/CH	CH3
142	Et/O	4,0/4,4 m (4H)			1,4 t (6H)
143	i.Pr/O	4,6 m (2H)			1,4 (12H) 2 doublets
147	Et/S	4,0/4,4 m (4H)			1,45 t (6H)
148	i.Pr/S	4,6 m (2H)			1,4 (12 H) 2 doublets
151	Ph/S	7,3 m (5H)			
152	(-CH2)2CMe2	3,7 à 4,23 m(4H)			1,33 s (3H) 0,93 s (3H)
(RS(CH2)3O)2P(X)Cl					
	R/X				
144	cyclo(6)/O	4,3 m (4H)	2,6 pt (6H)	1,3/2,3 (24 H)	
145	t.Bu/O	4,3 m (4H)	2,6 m (4H)	2,0 m (4 H)	1,3 s (18H)
149	t.Bu/S	4,3 m (4H)	2,6 m (4H)	2,0 m (4 H)	1,3 s (18H)
(RS(CH2)6O)2P(X)Cl					
146	t.Bu/O	4,20 m (4H)	2,6 m (4H)	1,3/2,1 m (16H)	1,30 s (18H)
150	t.Bu/S	4,20 m (4H)	2,6 m (4H)	1,3/2,1 m (16H)	1,30 s (18H)

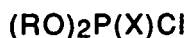
Tableau 52 b : RMN 31P des chlorures de phosphoryles					
N°	R	X	δ ppm		δ autres
(RO)2P(X)Cl					
142	Et	O	4,20		-13,4
143	i.Pr	O	1,90		
147	Et	S	68,00		
148	i.Pr	S	65,10		
151	Ph	S	59,00		
152	(-CH2)2CMe2	S	63,60		
145	t.BuS(CH2)3	O	4,60		

IV SYNTHÈSE D'ACRYLATES PHOSPHORES ET PHOSPHO-SOUFRES

IV-1 DERIVES PHOSPHORES ET PHOSPHO-SOUFRES NON ACRYLES

Préparation de chlorure de (thio)phosphoryle (composés 142 à 152)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de $PXCl_3$ ($X=O,S$) dilué dans 30 ml de benzène. A 5°C on ajoute goutte à goutte 0.22 mole d'alcool (alcools hydrocarbonés, alcools soufrés) dilué dans 10 ml de benzène et 0.22 mole de pyridine. En fin d'addition on laisse revenir à température ambiante, puis on chauffe (à reflux si $X=O$; à 50°C si $X=S$) durant 1 heure. Le sel de pyridinium est éliminé par filtration, et le filtrat est lavé à l'eau glacée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le chlorure de (thio)phosphoryle ainsi obtenu peut être purifié par distillation ou chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther:75/25).



N°	142	143	147	148	151	152
X	O	O	S	S	S	S
R	Et	i.Pr	Et	i.Pr	Ph	$(-CH_2)_2CMe_2$
Eb°C/mmHg	58/13	66/2	60/2	54/1	89/15	PF :91°C
Rdt%*	87	64	63	57	35	40

* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 28



N°	144	145	146	149	150
X	O	O	O	S	S
n	3	3	6	3	6
R	cyclo(6)	t.Bu	t.Bu	t.Bu	t.Bu
Rdt%*	91	92	75	68	65

* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 28

RMN 1H : Tableau 52 a

RMN ^{31}P : Tableau 52 b

Tableau 53 a : RMN 1H des acides dithiophosphoriques (δ ppm)							
(R-O)2P(S)-SH							
N°	R =	CH2= CH-	CH2-O CH-O	SH	CH2-S CH-S	CH2 CH	Me
153	Ethyl		4,2 m	3,1			1,4 t
154	i.Propyl		4,9 m	3,1			1,4 d
155	Phényl			3,5		7,3 m	
156	t.BuS(CH2)3		4,2 m	3,4	2,6 t	2,0 m	1,3 s
157	t.BuS(CH2)5		4,2 m	3,6	2,6 t	1,55 m	1,3 s
158	Cyclo(6)S(CH2)3		4,3 m	3,4	2,7 m	1,3 à 2,2	
159	Cyclo(6)S(CH2)6		4,2 m	3,5	2,6 m	1,3 à 2,2	
160	t.BuSO(CH2)3		4,2 m	3,8	2,66 t	2,0 m	1,33 s
161	t.BuSO2(CH2)2		4,6 m	3	3,4 t		1,43 s
162	t.BuSO2(CH2)3		4,35 m	3,2	3,2 t	2,1 m	1,43 s
238	CH2=CHCOO(CH2)2	6,33 m 6,1 m 5,83 m	4,3 m	3,3			
239	CH2=CMeCOO(CH2)2	5,6 m 6,1 m	4,3 m	3,2			2,0 m
240	CH2=CMeCOO(CH2)3	5,6 m 6,1 m	4,3 m	3,2		2,1 m	2,0 m
241	CH2=CMeCOO(CH2)6	5,6 m 6,1 m	4,3 m	3,2		1 à 2 m	2,0 m

Analyse		C%	H%	O%	S%	Cl%	P%
N°151	Exp.	50,67	3,52	11,22	11,19	12,41	10,91
		50,61	3,51	11,25	11,25	12,48	10,89
N°152	Exp.	29,92	5,07	15,89	15,88	17,62	15,49
	Cal.	29,90	4,98	15,95	15,95	17,69	15,45

Synthèse d'acide dithiophosphorique (RO)₂ P(S)SH.

a) Pour les alcools classiques: EtOH, iPrOH, PhOH (composés N° 153 à 155)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous courant d'azote 12 mmoles d'alcool. On chauffe à reflux, puis on introduit 3.2 mmoles de pentasulfure de phosphore par fraction. Le chauffage est poursuivi pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, l'excès de P₂S₅ est filtré et on récupère l'acide dithiophosphorique jaune pâle.



N°	153	154	155
R	Et	i.Pr	Ph
Eb°C/mmHg	60/1	71/3	PF : 61°C
Rdt%	90	96	90

RMN ¹H : Tableau 53 a

RMN ¹³C : Tableau 53 b

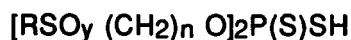
RMN ³¹P : Tableau 53 c

b) Pour les alcools soufrés du type RS(CH₂)_nOH (composés N° 156 à 162)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous courant d'azote 12 mmoles d'alcool soufré et 10 mmI de benzène anhydre. On chauffe à reflux, puis on introduit par fraction 3.2 mmoles de pentasulfure de phosphore par fraction et on poursuit le chauffage à reflux pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, l'excès de P₂S₅ est filtré et le benzène est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif, on récupère l'acide dithiophosphorique jaune clair avec un rendement quantitatif.

Tableau 53 b : RMN 13C des acides dithiophosphoriques							
(RO)2P(S)-SH							
N°	R	C-O	C-S	CH2	CH2	t.Bu	t.Bu
		C1				C	CH3
153	CH3-CH2	64,3					15,8
		64,0					15,4
		d J(PC)					d J(PC)
		J = 5,8					J = 8,3
156	t.BuS(CH2)3	67,2	24,3	30,4		42,1	30,9
		66,9		30,0			
		d J(PC)		d J(PC)			
		J = 6,1		J = 8,5			
157	t.BuS(CH2)5	68,1	25,0	29,6	29,2	41,7	30,9
		67,8		(C2)	(C4)		
		d J(PC)		27,9			
		J = 6,0		(C3)			
	R	C1	C2	C3	C4		
			ortho	méta	para		
155	Ph	150,7	121,6	129,7	126,0		
		150,2	121,4	129,6	125,9		
		d J(PC)	d J(PC)	d J(PC)	d J(PC)		
		J=9,7	J=5,0	J=1,6	J=2,3		

Tableau 53 c : RMN 31P des acides dithiophosphoriques (δ ppm)						
N°			δ		δ	
			ppm		autres	
(RO)2P(S)SH						
	R					
153	Et		84,7		68,8	
154	i.Pr		81,3			
155	Ar = Ph		78,5		69,8	
156	t.BuS(CH2)3		85,9			
157	t.BuS(CH2)5		85,6			
158	Cyclo(6)S(CH2)3		85,5		69,9	
159	Cyclo(6)S(CH2)6		85,3		69,6	
160	t.BuSO(CH2)3		86,2			
161	t.BuSO2(CH2)2		86,9			
162	t.BuSO2(CH2)3		86,6		65,0	



N°	1 5 6	1 5 7	1 5 8	1 5 9	1 6 0	1 6 1	1 6 2
R	t.Bu	t.Bu	cyclo(6)	cyclo(6)	t.Bu	t.Bu	t.Bu
y	0	0	0	0	1	2	2
n	3	5	3	6	3	2	3
Rdt%*	99	99	99.5	98	85	98	98.5

* Les conditions opératoires sont précisées dans le tableau 29

RMN ^1H : Tableau 53 a

RMN ^{13}C : Tableau 53 b

RMN ^{31}P : Tableau 53 c

Synthèse d'hydroxy et de mercapto-dithiophosphates

a) *Réaction entre des acides dithiophosphoriques et l'oxyde d'éthylène ou le sulfure d'éthylène (composés N° 163 à 166)*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles d'acide dithiophosphorique. Le réacteur est placé à 0°C, puis on ajoute goutte à goutte 11 mmoles d'oxyde d'éthylène ou de sulfure d'éthylène. En fin d'addition, l'agitation est poursuivie 30 mn à 0°C puis 5 heures à 23°C. On recueille alors, une huile incolore correspondant au produit attendu qui peut être purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant, hexane/éther : 50/50).



N°	1 6 3	1 6 4	1 6 5	1 6 6
R	i.Pr	(CH ₂) ₃ cyclo(6)	Et	(CH ₂) ₃ cyclo(6)
X	O	O	S	S
Rdt%	98	97	75	73

RMN ^1H : Tableau 54 a

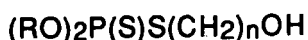
RMN ^{31}P : Tableau 54 b

Tableau 54 a : RMN 1H des hydroxy et mercapto-dithiophosphates (δ ppm)						
(RO)P(S)SCH ₂ CH ₂ OH						
N°	R	CHO/CH ₂ O	CHS/CH ₂ S	CH/CH ₂	OH/SH	CH ₃
163	i.Pr	4,8 m (1H) 3,83 t (2H)	3,1 dt (2H) J(PH)=18Hz		2,3 s	1,4 d (12H)
164	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	4,16 m (4H) 3,80 t (2H)	2,7 m (6H) 3,1 dt (2H) J(PH)=18Hz	1,3/2,2 m (24H)	2,25 s	
(RO)P(S)SCH ₂ CH ₂ SH						
165	Et	4,16 m (4H)	3,1 dt (2H) J(PH)=24Hz 2,86 m (2H)		1,6 (1H)	1,43 t (6H)
166	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	4,2 m (4H)	3,1 dt (2H) 2,7 m (8H)	1,3/2,2 m (24 H)	1,8 (1H)	
(RO)P(S)S(CH ₂) ₃ OH						
167	i.Pr	4,82 m (2H) 3,8 t (2H)	3,1 dt (2H) J(PH)=18Hz		2,3 s	1,4 d (12H)
168	Et	4,13 m (4H) 3,6 t (2H)	2,9 dt (2H) J(PH)=15Hz	1,83 q (2H)	2,73 s	1,4 t (6H)
(RO)P(S)S(CH ₂) ₆ OH						
169	Et	4,16 m (4H) 3,66 t (2H)	2,86 dt (2H) J(PH)=16Hz	1,2/1,8 m (8H)	2,6 s	1,4 t (6H)
170	i.Pr	4,8 m (2H) 3,8 t (2H)	3,0 dt (2H) J(PH)=16	1,2/1,8 m (8H)	2,7 s	1,4 d (12H)

Tableau 54 b : RMN 31P des dithiophosphates hydroxylés				
(RO) ₂ P(S)S(CH ₂) _n OH				
N°	R	X	n	δ ppm
163	i.Pr	O	2	91,7
164	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	O	2	95,9
166	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)	S	2	95,03
168	Et	O	3	95,1
169	Et	O	6	94,9
170	i.Pr	O	6	91,9

b) Réaction entre des acides dithiophosphoriques et des chloroalcools
(composés N° 163, 164, 168-170)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 11.5 mmoles de carbonate de sodium et 15 ml d'acétone anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles d'acide dithiophosphorique (fraîchement préparé) de façon à éviter la formation de mousse et en maintenant la température à $T < 25^{\circ}\text{C}$. Après 15 mn, 10 mmoles de chloroalcool sont ajoutées goutte à goutte. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 18 heures. Après filtration, l'acétone est éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit ainsi obtenu est un liquide incolore qui peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, éther/hexane : 75/25).



N°	163	164	168	169	170
R	i.Pr	(CH ₂) ₃ cyclo(6)	Et	Et	i.Pr
n	2	2	3	6	6
Rdt%	65	70	65	70	83

RMN ¹H : Tableau 54 a

RMN ³¹P : Tableau 54 b

IV-2 PREPARATION D'ACRYLATES HYDROXYLES
(composés 139 à 140)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 12 mmoles de MAK, 10 mmoles de chloroalcool, 30 mm^l d'acétonitrile, 800 ppm d'EMHQ et 5% d'aliquat. Le mélange est porté à reflux pendant 5 heures (contrôle de la réaction par c.c.m.). Après filtration, l'acétonitrile est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit brut ainsi obtenu peut être distillé pour donner un liquide incolore.



N°	139	140	141
A	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₆	(CH ₂ CH ₂ O) ₂
Eb°C/1 mmHg	90	119	119
Rdt%	72	70	45

Tableau 55 a : RMN 1H des acrylates hydroxylés						
CH ₂ =C(Me)CO ₂ AOH						
N°	A	CH ₂ =	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃	CH
139	(CH ₂) ₃	6,0 m (1H) 5,4 m (1H)	4,2 t (2H) 3,6 t (2H)	1,8 m (2H)	1,9 s (3H)	3 sl
140	(CH ₂) ₆	6,0 m (1H) 5,45 m (1H)	4,0 t (2H) 3,5 t (2H)	1,43 m (8H)	1,9 s (3H)	2,9 sl
141	(CH ₂ CH ₂ O) ₂	6,0 m (1H) 5,43 m (1H)	4,2 t (2H) 3,53 m (6H)		1,9 s (3H)	2,93 sl

Tableau 55 b : RMN 13C des acrylates hydroxylés							
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) _n OH							
N°	n	C=O	CH ₂ =	C=	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃
139	3	167,4	125,2	135,9	61,6 59,6	24	17,9
140	6	167,1	124,8	136,1	64,3 62,2	32,3 28,2	17,9
						25,4	
						25,1	

RMN ¹H : Tableau 55 a

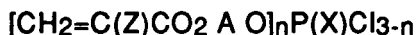
RMN ¹³C : Tableau 55 b

IV-3 PREPARATION DE (THIO)PHOSPHATES ACRYLES

Réaction entre des acrylates hydroxylés et PXC_l₃ (X=O, S) ; synthèse de [CH₂=C(Z)COO(CH₂)_mO]_nP(X)Cl_{3-n} (composés 172 à 191)

Pour n=2,3

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de PXC_l₃ (X=O,S) dilué dans 30 ml de benzène. A 5°C on ajoute goutte à goutte 0.11 n mole d'alcool acrylé dilué dans 10 ml de benzène et 0.11 n mole de pyridine. En fin d'addition on laisse revenir à température ambiante, puis on chauffe (à reflux si X=O; à 50°C si X=S) durant 1 à 2 heures. Le sel de pyridinium est éliminé par filtration, et le filtrat est lavé à l'eau glacée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit ainsi obtenu peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 75/25 pour n=2 ; hexane/éther : 25/75 pour n=3).



N°	Z	n	X	A	Rdt%
172	H	2	O	(CH ₂) ₂	63
173	H	3	O	(CH ₂) ₂	67
175	H	2	S	(CH ₂) ₂	65
176	H	3	S	(CH ₂) ₂	59
178	Me	2	O	(CH ₂) ₂	51
179	Me	3	O	(CH ₂) ₂	72
181	Me	2	S	(CH ₂) ₂	64
182	Me	3	S	(CH ₂) ₂	53
183	H	2	O	CH ₂ CHMe	61
184	H	3	O	CH ₂ CHMe	66
185	H	3	S	CH ₂ CHMe	58
186	Me	2	O	CH ₂ CHMe	65
187	Me	3	O	CH ₂ CHMe	61
188	Me	3	S	CH ₂ CHMe	53
189	Me	2	S	(CH ₂) ₃	62
190	Me	3	S	(CH ₂) ₃	54
191	Me	3	S	(CH ₂) ₃	56

Tableau 56 a : RMN 1H des (RO)nP(X)Cl3-n acrylés (δ ppm)							
(H2C=CHCO2AO)nP(X)Cl3-n							
N°	A	n	X	CH2=	CH=	CH2O/CHO	Me
171	(CH2)2	1	O	6,4/6,16	5,9	4,30 m	
172	(CH2)2	2	O	6,4/6,16	5,9	4,30 m	
173	(CH2)2	3	O	6,4/6,16	5,9	4,30 m	
174	(CH2)2	1	S	6,4/6,16	5,9	4,30 m	
175	(CH2)2	2	S	6,4/6,16	5,9	4,30 m	
176	(CH2)2	3	S	6,4/6,16	5,9	4,30 m	
183	CH2CHMe	2	O	6,4/6,16	5,9	4,30 m	1,35 d
						4,66 m	
184	CH2CHMe	3	O	6,3/6,1	5,9	4,30 m	1,36 d
						4,58 m	
185	CH2CHMe	3	S	6,3/6,1	5,9	4,30 m	1,36 d
						4,60 m	
(H2C=C(Me)CO2AO)nP(X)Cl3-n							
177	(CH2)2	1	O	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
178	(CH2)2	2	O	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
179	(CH2)2	3	O	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
180	(CH2)2	1	S	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
181	(CH2)2	2	S	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
182	(CH2)2	3	S	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
186	CH2CHMe	2	O	5,60 m		4,56 m	2,0 m
				6,10 m		4,30 m	1,36 d
187	CH2CHMe	3	O	5,60 m		4,55 m	2,0 m
				6,10 m		4,30 m	1,36 d
188	CH2CHMe	3	S	5,60 m		4,60 m	2,0 m
				6,10 m		4,30 m	1,36 d
189	(CH2)3	2	S	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
190	(CH2)3	3	S	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			
191	(CH2)3	3	S	5,60 m		4,30 m	2,0 m
				6,10 m			

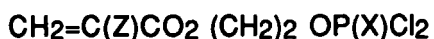
RMN 1H : Tableau 56 a

RMN 31P : Tableau 56 b

Analyse		C%	H%	O%	Cl%	P%
N°172	Exp.	38,36	4,52	35,43	11,81	9,34
	Cal.	38,40	4,48	35,84	11,36	9,92
N°173	Exp.	46,00	5,41	39,93	0,04	7,86
	Cal.	45,88	5,35	40,78	0,00	7,90
N°178	Exp.	42,36	5,26	32,78	10,38	8,95
	Cal.	42,25	5,29	32,89	10,42	9,10
N°179	Exp.	49,44	6,21	36,49	0,11	6,99
	Cal.	49,42	6,17	36,61	0,00	7,08

pour n=1

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.12 mole de $PXCl_3$ ($X=O,S$) dilué dans 30 ml de benzène. A 5°C on ajoute goutte à goutte 0.1 mole d'alcool acrylé dilué dans 10 ml de benzène et 0.11 mole de pyridine. En fin d'addition, on poursuit l'agitation à la même température durant 1 à 2 heures. Le sel de pyridinium est éliminé par filtration, puis le filtrat est lavé à l'eau glacée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit ainsi obtenu peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 75/25).



N°	171	174	177	180
Z	H	H	Me	Me
X	O	S	O	S
Rdt%	58	61	62	59

RMN 1H : Tableau 56 a

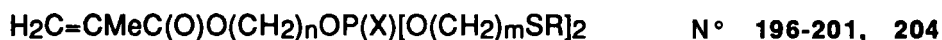
RMN 31P : Tableau 56 b

Analyse		C%	H%	O%	Cl%	P%
N°177	Exp.	29,39	3,86	25,83	28,4	12,42
	Cal.	29,13	3,64	25,89	28,72	12,54

Tableau 56 b : RMN 31P des (RO)nP(X)Cl3-n acrylés (δ ppm)				
(H2C=C(Z)CO2CH2CH2O)nP(O)Cl3-n				
N°	n	Z	δ ppm	
172	2	H	4,51	
173	3	H	-1,75	
178	2	Me	4,45	
179	3	Me	-1,75	
(H2C=C(Z)CO2[CH2]mO)nP(S)Cl3-n				
N°	n	m	Z	δ ppm
174	1	2	H	52,99
175	2	2	H	69,37
182	3	2	Me	68,49
189	2	3	Me	68,8

Réaction entre des acrylates hydroxylés et des chlorures de (thio)phosphoryles (composés N° 192 à 205)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles de (méth)acrylate hydroxylé et 10 mmoles de pyridine. A 15°C, on ajoute goutte à goutte, 10 mmoles du chlorure (RO)₂P(X)Cl. On laisse revenir à température ambiante et on continue l'agitation durant 18 heures. On ajoute alors au mélange réactionnel 10 ml d'éther anhydre puis on élimine le sel de pyridinium. Après élimination de l'éther à l'évaporateur rotatif on obtient un liquide incolore. Le produit isolé est alors purifié par chromatographie sur colonne de silice. Le rendement en (thio)phosphate (méth)acrylique, exprimé par rapport au chlorure de phosphoryle, est au moins égal à 95% dans chaque cas (Tableau 33).



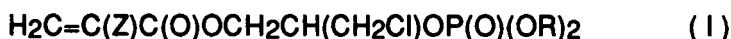
RMN ¹H : Tableau 57 a

RMN ¹³C : Tableau 57 b

RMN ³¹P : Tableau 57 c

Réaction du chlorure de phosphoryle sur l'AGLY et le MAGLY (composés N° 206 à 209)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles de (M)AGLY et 100 ppm d'EMHQ. On ajoute goutte à goutte 10 mmoles de chlorure de phosphoryle à température ambiante. On chauffe sous agitation à 90°C jusqu'à disparition du (M)AGLY (suivi RMN ¹H ou CPV) c'est à dire environ 3 jours. On obtient ainsi un liquide incolore qui peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 25/75).



N°	206	207	208	209
Z	H	Me	Me	Me
R	Et	Et	i.Pr	(CH ₂) ₃ St.Bu
Rdt% (I +II)	72	71	74	79

Tableau 57 a : RMN H1 de composés phospho-soufrés (δ ppm)								
N°	R	n	Y	CH2=CH=	CH2O/CHO	CH2-S	CH2/CH	Me
CH2=C(Me)COO-(CH2)n-O-P(Y)[OR]2								
192	Ethyl	2	O	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m			2,00 m 1,30 t
193	Ethyl	2	S	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m			2,00 m 1,30 t
194	i.Propyl	2	O	5,60 m 6,10 m	4,30 m 4,60 m			2,00 m 1,30 d
195	i.Propyl	2	S	5,60 m 6,10 m	4,30 m 4,60 m			2,00 m 1,30 d
196	t.Bu S(CH2)3	2	O	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m	2,60 m	2,00 m	2,00 m 1,30 s
197	t.Bu S(CH2)3	2	S	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m	2,60 m	2,00 m	2,00 m 1,30 s
198	t.Bu S(CH2)6	2	O	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m	2,60 m	1,3 à 2,1 m	2,00 m 1,30 s
199	t.Bu S(CH2)6	2	S	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m	2,60 m	1,3 à 2,1 m	2,00 m 1,30 s
200	t.Bu S(CH2)3	3	O	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m	2,60 m	2,00 m	2,00 m 1,30 s
201	t.Bu S(CH2)3	3	S	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m	2,60 m	2,00 m	2,00 m 1,30 s
205	(-CH2)2CMe2	2	S	5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m			1,3 s 0,9 s
CH2=CHCOO-(CH2)n-O-P(Y)[OR]2								
203	Ethyl	2	O	5,85 m 6,45 m	4,0 à 4,4 m			2,00 m 1,30 t
204	t.Bu S(CH2)3	2	O	5,85 m 6,45 m	4,0 à 4,4 m	2,60 m	2,00 m	2,00 m 1,30 s
CH2=C(Me)COO-CH2-CH(Me)-O-P(Y)[OR]2								
202	Et		O	5,50 m 6,10 m	4,05 m ts les CHO et CH2O			1,95 m 1,35 m
CH2=C(Z)COOCH2CHClCH2OP(O)[OR]2 + isomère								
		Z				CH2Cl/CHCl		
206	Et	H		5,85 m 6,45 m	4,30 m	3,63 m		1,93 m 1,30 t
207	Et	Me		5,56 m 6,10 m	4,30 m	3,63 m		1,93 m 1,30 t
208	i.Pr	Me		5,55 m 6,10 m	4,76 m 4,23 m	3,7 m		1,95 m 1,40 d
209	t.Bu S(CH2)3	Me		5,60 m 6,10 m	4,0 à 4,4 m	3,7 m	2,00 m	2,00 m 1,30 s

Tableau 57 b : RMN C13 : δ des Composés phospho-soufrés [fonction P(O)O]								
N°	C=O	CH2= C1	C=	C-O	C-S	CH2	t.Bu CH3	
[CH2=C(Me)COO(CH2)2O]P(O)(OEt)2								
192	166,8	125,8	135,8	65,6 65,3 d J(PC) J=5,1 64,4 64,1 d J(PC) J=5,5 63,8	<--C5 <--C6 <--C4		18,1 15,9 15,5 d J(PC) J=7,3	
[CH2=C(Me)COOCH2CH(CH2Cl)O]P(O)(Oi.Pr)2								
208	166,4	125,3	135,3			45,0	22,9	
			CH-->	73,9			22,8	
		d J(PC) 2 ème	CH-->	73,8 68,5			d J(PC)	
			CH2	64,8			17,6	

Tableau 57 c : RMN 31P de composés phosphorés				
H2C=C(Z)CO2AOP(O)(OR)2				
N°	Z	A *	R	δ ppm
198	Me	CH2CH2	(CH2)6St.Bu	-1,37
203	H	CH2CH2	Et	-1,6
204	H	CH2CH2	(CH2)3St.Bu	-1,49
202	Me	CH2CHMe	Et	-2,31
207	Me	CH2CHClCH2	Et	-1,56
208	Me	CH2CHClCH2	i.Pr	-1,19
209	Me	CH2CHClCH2	(CH2)3St.Bu	0,06
* Pour A = CH2CHClCH2, on considère également l'isomère				

RMN ¹H : Tableau 57 a

RMN ¹³C : Tableau 57 b

RMN ³¹P : Tableau 57 c

Réactions du chlorure de phosphoryle avec l'acide méthacrylique

a) Réaction entre le MAK et des chlorures de phosphoryles par C.T.P.

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles de MAK, 50 ppm d'EMHQ, 20 ml d'acétonitrile et 5% d'aliquat. On ajoute le chlorure de phosphoryle et on chauffe à 90°C pendant 5 heures. Après filtration, l'acétonitrile est éliminé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le mélange obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 50/50) pour donner de l'anhydride méthacrylique et le pyrophosphate

b) Réaction entre l'AMA et des chlorures de thiophosphoryles

b-1) En présence de pyridine

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles d'acide méthacrylique et 10 mmoles de pyridine. A 15°C, on ajoute goutte à goutte, 10 mmoles du chlorure (RO)₂P(X)Cl. On laisse revenir à température ambiante et on continue l'agitation durant 18 heures. On ajoute alors au mélange réactionnel 10 ml d'éther anhydre puis on filtre le sel de pyridinium. Après élimination de l'éther à l'évaporateur rotatif on obtient un liquide incolore. Les produits isolés par chromatographie sur colonne de silice correspondent comme précédemment à l'anhydride méthacrylique et au pyrophosphate.

b-2) En présence de triéthylamine dans le THF

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles d'acide méthacrylique, 11 mmoles de triéthylamine et 10 ml de THF. On ajoute goutte à goutte 10 mmoles de chlorure de phosphoryle sous courant d'azote à température ambiante. L'agitation est poursuivie pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est alors filtré, et le solvant est éliminé sous pression réduite. Le résidu est chromatographié. Les produits isolés correspondent comme précédemment à l'anhydride méthacrylique et au pyrophosphate.



RMN¹H δ CH₂ = 6.26 m (2H)
 5.63 m (2H)

δ CH₃ = 2 m (6H)



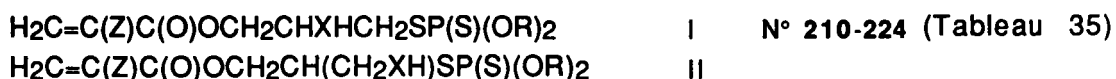
RMN¹H δ CH₂ = 4,3 m (8H) δ CH₃ = 1,3 t (12H)

IV-4 PREPARATION DE DERIVES ACRYLIQUES DITHIOPHOSPHORES

IV-4-1 Réaction à partir de dérivés dithiophosphorés non acrylés

Réaction d'ouverture de l'AGLY, du MAGLY ou du MATGLY par des acides dithiophosphoriques (composés N° 210 à 224)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles d'acide dithiophosphorique. Le réacteur est placé à 0°C, puis on ajoute goutte à goutte 10 mmoles d'AGLY, de MAGLY ou de MATGLY. En fin d'addition, l'agitation est poursuivie 30 mn à 0°C puis 2 heures à 23°C. On recueille alors, une huile incolore correspondant à un mélange de deux isomères I/II dans un rapport 95/5 (détermination par RMN ³¹P). Le mélange des deux isomères peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 40/60). Le rendement global est quantitatif pour tous les essais réalisés.



RMN ¹H : Tableau 58 a

RMN ¹³C : Tableau 58 b

RMN ³¹P : Tableau 58 c

Analyse		C%	H%	O%	S%	P%
N°213	Exp.	40,27	6,51	24,41	19,48	9,39
	Cal.	40,24	6,40	24,39	19,51	9,41
N°215	Exp.	43,83	7,09	22,47	17,82	8,66
	Cal.	43,79	7,01	22,46	17,97	8,70
N°217	Exp.	41,76	8,09	15,89	25,48	6,18
	Cal.	41,79	8,16	15,92	25,47	6,17
N°219	Exp.	51,07	8,41	13,82	21,68	5,22
	Cal.	51,02	8,33	13,60	21,77	5,27

Tableau 58 a : RMN H1 de composés phospho-soufrés (méth)acryliques									
(RO)2-P(S)-S-CH2-CH(XH)-CH2-OCO-C(Z)=CH2									
N°	R	Z	X	Ha/Hb/Hx Ar	CH2-O CH-O	CH2-S CH-S	CH2 CH	CH SH	Me
210	i.Propyl	H	O	5,90 m 6,40 m 6,20 m	4,90 m 4,30 m	2,7 à 3,3 m		2,80	1,40 d
211	cyclo(6) S(CH2)3	H	O	5,90 m 6,40 m 6,20 m	4,30 m	2,7 à 3,3 m 2,60 m	1,2 à 2,2 m	2,70	
212	t.Bu SO2(CH2)3	H	O	5,90 m 6,40 m 6,20 m	4,20 m	4,56 m 2,7 à 3,43	2,0 m	3,00	2,00 m 1,43 s
213	Ethyl	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,30 m	2,8 à 3,4 m		2,80	2,00 m 1,40 t
214	Ethyl	Me	S	5,60 m 6,10 m	4,30 m	2,8 à 3,4 m		2,60	2,00 m 1,40 t
215	i.Propyl	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,90 m 4,30 m	2,8 à 3,4 m		2,80	2,00 m 1,30 d
216	Phenyl	Me	O	5,60 m 6,10 m 7,40 m	4,20 m	2,8 à 3,4 m		2,90	2,00 m
217	t.Bu S(CH2)3	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,20 m	2,7 à 3,3 m	2,00 m	2,60	2,00 m 1,30 s
218	t.Bu S(CH2)3	Me	S	5,60 m 6,10 m	4,20 m	2,7 à 3,4 m	2,00 m	2,50	2,00 m 1,30 s
219	t.Bu S(CH2)5	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,20 m	2,7 à 3,3 m 2,60 m	1,5 à 2,0 m	2,70	2,00 m 1,30 s
220	cyclo(6) S(CH2)3	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,30 m	2,7 à 3,3 m 2,60 m	1,2 à 2,2 m	3,00	2,00 m
221	cyclo(6) S(CH2)3	Me	S	5,60 m 6,10 m	4,20 m	2,8 à 3,4 m 2,60 m	1,2 à 2,2 m	2,50	2,00 m
222	cyclo(6) S(CH2)6	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,30 m	2,7 à 3,3 m 2,60 m	1,2 à 2,2 m	3,00	2,00 m
223	t.Bu SO2(CH2)2	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,20 m	4,6 m 2,7 à 3,5 m		2,80	2,00 m 1,43 s
224	t.Bu SO2(CH2)3	Me	O	5,60 m 6,10 m	4,20 m	4,56 m 2,7 à 3,43	2,0 m	3,00	2,00 m 1,43 s

Tableau 58 b : RMN C13 des Composés phospho-soufrés méthacrylique									
N°	C=O	CH2=C1	C(Z)=	C-O	C-O	C-S	t.Bu	CH3	
(i.Pr-O)2P(S)-S-CH2-CH(OH)-CH2-O-CO-CH=CH2									
215	165,2	130,8	127,3	72,9/C7	65,9	36,1	22,9		
				68,0/C5	C4				
Spectre sur le 300 MHz : couplages J(PC) non mesurables .									
On voit des couplages pour le CH et le Me du groupe i.Pr .									
(Et-O)2P(S)-S-CH2-CH(OH)-CH2-O-CO-C(Me)=CH2									
213	167,1	126,1	135,6	69,1/C5	64,3	37,1	18,1		
				66,4/C4	64,0	36,8	15,8		
					d J(PC)	d J(PC)	15,4		
					J=6,4	J=6,3	d J(PC)		
							J=8,1		

Tableau 58 c : RMN 31P de composés phospho-soufrés				
(méth)acryliques				
(RO)2P(S)SCH2CH(OH)CH2OC(O)C(Z)=CH2				
N°	R	Z	δ ppm	
210	i.Pr	H	91,7	
211	Cyclo(6) S(CH2)3	H	96,2	
213	Et	Me	94,8	
215	i.Pr	Me	91,7	
216	Ph	Me	91,3	
217	t.Bu S(CH2)3	Me	96,2	
219	t.Bu S(CH2)5	Me	95,5	
220	Cyclo(6) S(CH2)3	Me	96,2	
222	Cyclo(6) S(CH2)6	Me	96,3	
223	t.Bu SO2(CH2)2	Me	96,5	
(RO)2P(S)SCH2CH(SH)CH2OC(O)C(Z)=CH2				
214	Et	Me	94,5	
218	t.Bu S(CH2)3	Me	95,3	
221	Cyclo(6) S(CH2)3	Me	95,2	

Tableau 59 a : RMN H1 des composés phospho-soufrés "thioacrylé"						
N°	R	CH2= CH=	CH2-O CH-O	CH2-S	CH2 CH	Me
(RO)2P(S)-S-CO-C(Me)=CH2						
225	Et	5,50 m 6,30 m	4,30 m			2,00 m 1,40 t
(RO)2P(S)-S-CO-C(Me)=CH2						
226	Et	5,78 m 6,13 m	4,30 m			2,00 m 1,40 t
227	i.Pr	5,80 m 6,20 m	5,00 m			2,00 m 1,40
						2 doublets
228	Cyclo(6) S(CH2)3	5,80 m 6,20 m	4,30 m	2,70 m	1,3 à 2,3 m	2,00 m
229	Cyclo(6) S(CH2)6	5,80 m 6,20 m	4,30 m	2,70 m	1,3 à 2,2 m	2,00 m
230	t.Bu SO2(CH2)2	5,80 m 6,20 m	4,20 m	4,56 m		2,00 m 1,43 s

Tableau 59b : RMN 31P des composés phospho-soufrés "thioacrylés"				
(RO)2P(S)S-CO-C(Me)=CH2				
N°	R		δ ppm	
226	Et		79,8	
227	i.Pr		76,1	
228	Cyclo(6) S(CH2)3		80,7	
229	Cyclo(6) S(CH2)3		80,4	

Réaction entre des acides dithiophosphoriques et le C(M)AO (composés 225 à 230)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 23 mmoles de carbonate de sodium et 20 ml d'acétone anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles d'acide dithiophosphorique (fraîchement préparé) de façon à éviter la formation de mousse. Puis après 15 mn d'agitation, on ajoute goutte à goutte le chlorure d'acide acrylique à 15 °C (contrôle de la température par un bain d'eau et de glace). On poursuit l'agitation pendant 15 heures à température ambiante. Après filtration, l'acétone est éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner un liquide jaune qui peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther/hexane:50/50).



N°	225	226	227
Z	H	Me	Me
R	Et	Et	i.Pr
Rdt%	78	76	86

N°	228	229	230
Z	Me	Me	Me
R	(CH ₂) ₃ Scyclo(6)	(CH ₂) ₃ Scyclo(6)	(CH ₂) ₂ SO ₂ t.Bu
Rdt%	83	85	51

RMN ¹H : Tableau 59 a

RMN ³¹P : Tableau 59 b

Réaction d'estérification entre un dithiophosphate hydroxylé et l'AA ou l'AMA (composés N° 231 à 235)

Dans un réacteur muni d'un Dean-Stark, d'un thermomètre, d'une agitation magnétique, on introduit 2 mmoles d'hydroxy dithiophosphate, 2.3 mmoles d'acide (méth)acrylique, 15 ml de cyclohexane, 800 ppm d'EMHQ et 3% d'APTS. Le mélange est porté à reflux le temps de l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction (4 heures). Le mélange est alors lavé avec une solution de soude 5N puis 2N. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium, et le cyclohexane est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit obtenu peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther/hexane : 50/50).

Tableau 60 a : RMN 1H des (thio)acrylates dithiophosphorés linéaires

(RO)2P(S)S(CH2)nOC(O)C(Z)=CH2								
N°	R	n	Z	CH2= CH=	CH2O CHO	CH2S CHS	CH/CH2	CH3
231	Et	3	H	5,90 m 6,40 m 6,20 m	4,30 m	3 dt JPH=17	2,1 m	2,00 m 1,40 t
232	Et	3	Me	5,60 m 6,10 m	4,30 m	2,9 dt JPH=17	2,0 m	2,00 m 1,35 t
233	i.Pr	6	Me	5,44 m 6,05 m	4,8 m 4,1 m	2,9 dt JPH=16	1,3/1,9	2,00 m 1,33 d
234	i.Pr	2	Me	5,5 m 6,10 m	4,90 m 4,30 m	2,8 à 3,4		2,00 m 1,33 d
235	(CH2)3S Cyclo(6)	2	Me	5,60 m 6,10 m	4,20 m	3,1 dt JPH=18 2,6 m	1,2 à 2,2 m	2,00 m
(RO)2P(S)S(CH2)nSC(O)C(Z)=CH2								
236	Et	2	Me	5,78 m 6,13 m	4,30 m	2,7 à 3,3 m		1,95 m 1,4 t
237	(CH2)3S Cyclo(6)	2	Me	5,80 m 6,20 m	4,20 m	2,7 à 3,3 m	1,2 à 2,3 m	2,00 m

Tableau 60 b : RMN 31P des acrylates dithiophosphorés linéaires

(RO)2P(S)S(CH2)nXC(O)C(Me)=CH2					
N°	R	n	X	δ ppm	
232	Et	3	O	94,3	
233	i.Pr	6	O	92	
234	i.pr	2	O	90,6	
236	Et	2	S	94,2	
237	Cyclo(6) S(CH2)3	2	S	95	



N°	2 3 1	2 3 2	2 3 3	2 3 4	2 3 5
Z	H	Me	Me	Me	Me
n	3	3	6	2	2
R	Et	Et	i.Pr	i.Pr	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)
Rdt%	90	75	74	50	32

RMN ¹H : Tableau 60 a

RMN ³¹P : Tableau 60 b

Préparation de thioesters méthacryliques dithiophosphorés (composés N° 236, 237)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 5 mmoles de mercaptan dithiophosphoré, puis goutte à goutte une solution 5% de NaOH (5.25 mmoles). L'agitation est alors poursuivie pendant 30 mn à 20°C et la température est abaissée à 5°C. On ajoute alors goutte à goutte 5.5 mmoles de chlorure de méthacryloyle. A la fin de l'addition l'agitation est poursuivie pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est extrait au dichlorométhane, la phase organique lavée à l'eau et ensuite séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit obtenu, jaunâtre peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane/éther : 25/75).



N°	2 3 6	2 3 7
R	Et	(CH ₂) ₃ S cyclo(6)
Rdt%	52	54

RMN ¹H : Tableau 60 a

RMN ³¹P : Tableau 60 b

IV-4-2 Réaction à partir d'acides dithiophosphoriques acrylés

Préparation des acides dithiophosphoriques acrylés (composés N° 238 à 241)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation

Tableau 61 a : RMN H1 de composés phospho-soufrés (méth)acryliques

[CH ₂ =C(Z)COO(CH ₂) _n O]2P(S)SCH ₂ CH(OH)CH ₃									
N°	n	Z		Ha/Hb/Hx	CH ₂ -O	CH ₂ -S	CH ₂	CH	Me
				Ar	CH-O	CH-S	CH	SH	
242	2	Me		5,60 m	4,30 m	2,8 à		2,70	2,00 m
				6,10 m		3,3 m			1,30 d
243	3	Me		5,60 m	4,30 m	2,8 à	2,10 m	2,70	2,00 m
				6,10 m		3,3 m			1,30 d
244	6	Me		5,60 m	4,30 m	2,8 à	1,3 à	2,50	2,00 m
				6,10 m		3,3 m	2,2 m		1,30 d
[CH ₂ =C(Z)COO(CH ₂) _n O]2P(S)SCH ₂ CH ₂ SH									
245	2	Me		5,53 m	4,16 m	2,6 à		2,70	1,90 m
				6,05 m		3,3 m			
246	3	Me		5,55 m	4,2 m	2,6 à	2,06 m	2,86	1,90 m
				6,05 m		3,3 m			
[CH ₂ =C(Z)COO(CH ₂) _n O]2P(S)SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OC(O)C(Me)=CH ₂									
247	2	Me		5,6 m	4,33 m	2,5 à			1,90 m
				6,1 m		3,3 m			
248	3	Me		5,55 m	4,3 m	2,5 à	2,06 m		1,90 m
				6,05 m		3,3 m			
[CH ₂ =C(Z)COO(CH ₂) ₃ O]2P(S)S(CH ₂) _m OH									
	m								
249	3	Me		5,6 m	4,2 m	3,0 dt	2,1 m	2,26 s	2,0 m
				6,1 m	3,7 t	J=16			
250	6	Me		5,6 m	4,2 m		2,1 m	2,4 s	1,9 m
				6,1 m	3,6 t	2,85 dt	1,3 à		
						J=16	1,7 m		
J : constante de couplage entre P et H en Hz									

magnétique, on introduit sous courant d'azote 12 mmoles d'acrylate hydroxylé, 50 ppm d'EMHQ et 10 ml de benzène anhydre. On chauffe à reflux, puis on introduit par fraction 3.2 mmoles de pentasulfure de phosphore par fraction et on poursuit le chauffage à reflux pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, l'excès de P₂S₅ est filtré et le benzène est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. On obtient l'acide dithiophosphorique acrylé jaune clair.



N°	2 3 8	2 3 9	2 4 0	2 4 1
Z	H	Me	Me	Me
n	2	2	3	6
Rdt%	63	94	> 95	> 95

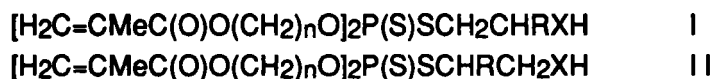
RMN ¹H : Tableau 53 a

Préparation de dérivés acryliques dithiophosphorés fonctionnalisés

a) Fonctionnalisation par un alcool ou un mercaptan (composés N° 242 à 248)

Réaction entre un acide dithiophosphorique acrylé et un époxyde ou un thiirane

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles d'acide dithiophosphorique acrylé. Le réacteur est placé à 0°C, puis on ajoute goutte à goutte 11 mmoles d'oxyde de propylène ou de sulfure d'éthylène ou 10 mmoles de MAGLY. En fin d'addition, l'agitation est poursuivie 30 mn à 0°C puis 2 heures à 23°C. On recueille alors, avec un rendement supérieur à 95%, une huile incolore correspondant au mélange des deux isomères I/II attendu, dans un rapport 85/15 pour les produits 242-244 et 95/5 pour les produits 247,248 (détermination RMN ³¹P).

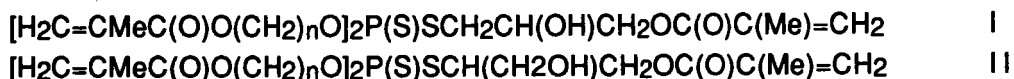


N°	2 4 2	2 4 3	2 4 4	2 4 5	2 4 6
n	2	3	6	2	3
X	O	O	O	S	S
R	Me	Me	Me	H	H
Rdt%*	> 95	> 95	> 95	55	58

* Rendement global de I + II calculé par rapport à l'ADTPA

Tableau 61 b : RMN 31P de composés phospho-soufrés méthacryliques

N°	n		δ ppm		
[CH₂=C(Me)COO(CH₂)_nO]2P(S)SCH₂CH(OH)Me					
242	2		96,7		
244	6		96,6		
[CH₂=C(Me)COO(CH₂)_nO]2P(S)SCH(Me)CH₂OH (isomère des précédents)					
242'	2		97,5		
244'	6		95,8		
[CH₂=C(Me)COO(CH₂)_nO]2P(S)SCH₂CH₂SH					
246	3		95,8		
[CH₂=C(Me)COO(CH₂)_nO]2P(S)SCH₂CH(OH)CH₂OC(O)C(Me)=CH₂					
248	3		96,8		
[CH₂=C(Me)COO(CH₂)₃O]2P(S)S(CH₂)_mOH					
	m				
249	3		96,7		
250	6		96,6		



N°	2 4 7	2 4 8
n	2	3
Rdt%*	> 95	> 95

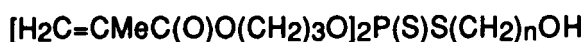
* Rendement global de I + II calculé par rapport à l'ADTPA

RMN ¹H : Tableau 61 a

RMN ³¹P : Tableau 61 b

Réaction de substitution nucléophile d'un acide dithiophosphorique acrylé sur un chloroalcool (composés N° 249, 250)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 11.5 mmoles de carbonate de sodium, 50 ppm d'EMHQ et 15 ml d'acétone anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles d'acide dithiophosphorique acrylé (fraîchement préparé) de façon à éviter la formation de mousse et en maintenant la température à T<25°C. Après 15 mn, 10 mmoles de chloroalcool sont ajoutées goutte à goutte. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 18 heures. Après filtration, l'acétone est éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit ainsi obtenu est un liquide incolore qui peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther/hexane : 75/25).



N°	2 4 9	2 5 0
n	3	6
Rdt%	40.5	51

RMN ¹H : Tableau 61 a

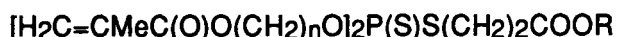
RMN ³¹P : Tableau 61 b

Tableau 62 a : RMN 1H des acrylates dithiophosphorés carboxylés (δ ppm)								
[H ₂ C=C(Me)C(O)O(CH ₂) _n O]2P(S)S(CH ₂)COOR								
N°	n	R	CH ₂ =	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃	CH
251	2	H	5,6 m 6,1 m	4,3 m	2,7 à 3,3 m		2,0 m	10,3 sl
252	2	Me	5,6 m 6,1 m	4,3 m	2,7 à 3,3 m		2,0 m 3,9 s	
253	3	Me	5,6 m 6,1 m	4,3 m	2,7 à 3,3 m	2,1 m	2,0 m 3,9 s	

Tableau 62 b : RMN 31P des acrylates dithiophosphorés carboxylés					
[H ₂ C=C(Me)C(O)O(CH ₂) _n O]2P(S)S(CH ₂)COOR					
N°	n	R		δ ppm	
251	2	H		95,5	
252	2	Me		95,6	
253	3	Me		95,6	

b) Fonctionnalisation par une fonction carboxylique
(composés N° 251 à 253)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous courant d'azote 12 mmoles de méthacrylate hydroxylé et 10 ml de benzène anhydre. On chauffe à reflux, puis on introduit par fraction 3 mmoles de pentasulfure de phosphore et on poursuit le chauffage à reflux pendant 2 heures (ou jusqu'à disparition du P₂S₅). Puis on ajoute rapidement 6.5 mmoles d'acide acrylique ou d'acrylate de méthyle. On poursuit le chauffage pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, le benzène est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. On obtient l'acide dithiophosphorique méthacrylé carboxylé qui peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther:50/50).



N°	2 5 1	2 5 2	2 5 3
n	2	2	3
R	H	Me	Me
Rdt%	53	55	53

RMN ¹H : Tableau 62 a

RMN ³¹P : Tableau 62 b

Préparation de dithiophosphates de zinc acrylés (composés 254, 255)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 60 mmoles d'acide dithiophosphorique acrylé (fraîchement préparé). On ajoute goutte à goutte une solution de soude (0.28 g dans 10 ml d'eau) en contrôlant la température (T<30°C). On chauffe ensuite à 40°C pendant 1 heure, puis on ajoute une solution de sulfate de zinc (1 g pour 10 ml d'eau). Le sel de zinc se forme immédiatement, on agite vigoureusement pendant 30 mn. Le produit est extrait avec du dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner une huile jaune.



N°	2 5 4	2 5 5
n	3	6
Rdt%	73	89

RMN ¹H (δ/ppm)

N°	CH ₂ =	CH ₂ O	CH ₂	Me
254	5,6 m (4H) 6,1 m (4H)	4,3 m (16H)	2,1 m (8H)	2,0 m (12H)
255	5,6 m (4H) 6,1 m (4H)	4,3 m (16H)	2,0 m (32H)	2,0 m (12H)

RMN ³¹P

N°	254	255
δ/ppm	95.7	96.3

V PREPARATION D'ACRYLATES SOUFRES ET PHOSPHO-SOUFRES EN α

L'α-HMAE et l'α-BMAE sont préparés selon le mode opératoire décrit par J VILLIERAS *et al.*³²⁶

V-1 PREPARATION D'α-THIOMETHYL ACRYLATES D'ETHYLE (composés 256 à 259)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 12 mmoles de mercaptan dans 10 ml d'une solution de NaOH

1,2 N. Après agitation on ajoute 10 mmoles d'α-bromoéthyl acrylate d'éthyl dans 10ml de chloroforme. L'agent de transfert [(n.Bu)₄ N⁺ HSO₄⁻] est alors additionné et le mélange réactionnel est porté à reflux, sous agitation, durant 18 h.

La phase organique est recueillie, séchée sur sulfate de sodium puis concentrée.

Le dérivé acrylique ainsi isolé peut être purifié par distillation sous pression réduite ou par chromatographie sur gel de silice.



N°	256	257	259
R	t.Bu	cyclo(6)	CH ₂ CH ₂ OH
Eb/mmHg		115/1.5	115/0.4
Rdt%	90	85	77

RMN ^1H (δ /ppm)

	$\text{H}_2\text{C=}$	CH_2S CHS	CH_2O	CH_3/CH	OH
256	5.85(m,1H) 6.3(m,1H)	3.45(s,2H)	4.25(q,2H)	1.35(s,9H) 1.3(t,3H)	
257	5.7(m,1H) 6.2(m,1H)	3.35(s,2H) 2.6(m,1H)	4.25(q,2H)	1.0/2.0(10H) 1.3(t,3H)	
258	5.75(m,1H) 6.25(m,1H)	3.5(s,2H) 2.75(t,2H)	4.3(q,2H) 3.8(t,2H)	1.3(t,3H)	2.75(sl)

RMN ^{13}C (δ /ppm)

	CO	$\text{H}_2\text{C=}$	C=	OCH_2	CH_2S CHS	CH_2 CH
257	165.9	125.0	137.7	60.5	42.9(C1) 30.6	33.1(C2) 25.7(C3) 25.7(C4)
258	165.5	125.6	136.6	60.5	34.1 32.0	

V-2 PREPARATION D'ACRYLATES PHOSPHO-SOUFRES EN α

Réaction de l' α -hydroxyméthyl acrylate d'éthyle avec un chlorure de phosphoryle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles d' α -hydroxyméthyl acrylate d'éthyle et 10 mmoles de pyridine. A 15°C , on ajoute goutte à goutte, 10 mmoles du chlorure $(\text{RO})_2\text{P}(\text{X})\text{Cl}$. On laisse revenir à température ambiante et on continue l'agitation durant 18 heures. On ajoute alors au mélange réactionnel 10 ml d'éther anhydre puis on élimine le sel de pyridinium. Après élimination de l'éther à l'évaporateur rotatif on obtient un liquide incolore qui correspond à l'alcool de départ.

Réaction entre le POCl_3 et l' α -HMAE (composé 259)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.12 mole de PXCl_3 ($\text{X}=\text{O},\text{S}$) dilué dans 30 ml de benzène. A 5°C on ajoute goutte à goutte 0.1 mole d' α -HMAE dilué dans 10 ml de benzène et 0.11 mole de pyridine. En fin d'addition, on poursuit l'agitation à la même température durant 1 à 2

heures. Le sel de pyridinium est éliminé par filtration, et le filtrat est lavé à l'eau glacée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit ainsi obtenu peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, hexane/éther : 75/25).



RMN ^1H (δ , ppm)

$\text{H}_2\text{C}=\text{}$	CH_2OP	CH_2O	CH_3
6.03(m, 1H)	5.0(d, 2H) $J_{\text{PH}} = 10\text{Hz}$	4.2(m, 2H)	1.33(m, 3H)

RMN ^{31}P $\delta(\text{P})_{259} = 6.8 \text{ ppm}$

Réaction d'acides dithiophosphoriques avec l' α -bromométhyl acrylate d'éthyle (composés 261, 262)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 11.5 mmoles de carbonate de sodium, 50 ppm d'EMHQ et 15 ml d'acétone anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles d'acide dithiophosphorique acrylé (fraîchement préparé) de façon à éviter la formation de mousse et en maintenant la température à $T < 25^\circ\text{C}$. Après 15 mn, 10 mmoles d' α -bromométhyl acrylate d'éthyle sont ajoutées goutte à goutte. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 18 heures. Après filtration, l'acétone est éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit ainsi obtenu est un liquide incolore qui peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther/hexane : 75/25).



N°	261	262
R	Et	$(\text{CH}_2)_3\text{S cyclo}(6)$
Rdt%	98	90

RMN ^1H (δ , ppm)

	$\text{H}_2\text{C}=\text{}$	CH_2SP	OCH_2	CH_2S CHS	CH_2/CH_3
261	5.88(m, 1H) 6.23(m, 1H)	3.7(d, 2H) $J_{\text{PH}} = 17 \text{ Hz}$	4.13(m, 6H)		1.33(t, 9H)
262	5.9(m, 1H)	3.7(d, 2H) $J_{\text{PH}} = 18 \text{ Hz}$	4.06(m, 6H)	1.1/2.0(24H)	1.3(t, 3H)

CONCLUSION

CONCLUSION

Les monomères acryliques ont fait l'objet de nombreux travaux de part le monde. Cependant, en ce qui concerne les monomères acryliques soufrés et phosphorés, peu de molécules sont décrites. Toutefois, comme nous l'avons précisé au début de ce mémoire, nous notons actuellement un regain d'intérêt pour ce type de monomères pour lesquels le soufre et le phosphore peuvent apporter des propriétés physico-chimiques particulières à leurs polymères et copolymères.

Nos travaux ont permis de synthétiser une large gamme de monomères acryliques soufrés et phosphorés, nouveaux pour la plupart d'entre eux. Ces monomères sont :

- des acrylates soufrés²⁴⁵,
- des thioesters acryliques²⁸⁸,
- des acrylates phosphorés, thiophosphorés
et dithiophosphorés^{314,315}.

Pour chacune de ces familles, nous avons essayé de déterminer une voie d'accès applicable à plusieurs types de réactifs, en particulier :

- ♦ la C.T.P. liquide/liquide sans solvant entre l'AK ou le MAK et des chlorures sulfurés, pour la synthèse des acrylates soufrés,
- ♦ la condensation de mercaptates de sodium sur le CAO ou le CMAO en milieu organique pour accéder aux thioesters acryliques grâce à des conditions opératoires bien spécifiques,
- ♦ diverses condensations entre des acryliques de "base" et des dérivés phosphorés, qui sont entre autres :
 - la réaction entre des acrylates hydroxylés et des chlorures de (thio)phosphoryles,
 - la réaction entre des oxirannes (ou thiirannes) acrylés et des acides dithiophosphoriques.

Les monomères acryliques soufrés et phosphorés ainsi synthétisés ont notamment abouti au dépôt de trois brevets^{245,314,315} et un quatrième est en cours d'élaboration²⁸⁸.

Certains de ces produits ont déjà fait l'objet de quelques tests de polymérisation (Annexe 2), mais les résultats sont encore insuffisants pour pouvoir conclure. Des essais supplémentaires avec différentes familles devraient permettre d'évaluer et de mieux connaître les propriétés engendrées par la présence de diverses fonctions soufrées (sulfure, sulfoxyde, sulfone...) et phosphorées (dérivés phosphorés, mono et dithiophosphorés) dans la synthèse de nouveaux polymères ou copolymères.

A partir de ces résultats, une structure "type" pourrait être établie et permettre une application industrielle.

ANNEXES

ANNEXE 1

Synthèse d'acrylates sulfurés par transestérification²⁴¹



Z = H

Alcools	Catalyseur (2,5 éq)	équiv. de AM	temps de réaction (h)	Rdt%
t.Bu(CH ₂) ₂ OH	(i.PrO) ₄ Ti	4	3	90,3
t.Bu(CH ₂) ₂ OH	(Et-2 C ₆ H ₁₂ O) ₄ Ti	4	3,15	90,2
H ₂ C=CMeCH ₂ S(CH ₂) ₂ OH	(i.PrO) ₄ Ti	4	3	93,6
[DCPD]S(CH ₂) ₂ OH	(ACAC) ₄ Zr	4	3	89,5
t.Bu(CH ₂) ₄ OH	(Et-2 C ₆ H ₁₂ O) ₄ Ti	4	3	90,8
t.Bu(CH ₂) ₄ OH	(ACAC) ₄ Zr	4	2,5	89,9
[HO(CH ₂) ₂ S] ₂	(i.PrO) ₄ Ti	4	7	80,0
[HO(CH ₂) ₂ S] ₂	(ACAC) ₄ Zr	4	6	80,0
(t.BuSCH ₂) ₂ CHOH	(i.PrO) ₄ Ti	4	24	0,00
(t.BuSCH ₂) ₂ CHOH	(ACAC) ₄ Zr	4	24	0,00

Z = Me

Alcools	Catalyseur	équiv. de MAM	temps de réaction (h)	Rdt%
t.Bu(CH ₂) ₆ OH	(i.PrO) ₄ Ti (5%)	4	3	89,4
t.Bu(CH ₂) ₄ OH	(i.PrO) ₄ Ti (2,5%)	3	2	90,2
t.Bu(CH ₂) ₃ OH	(i.PrO) ₄ Ti (5%)	4	2,5	89,0
t.Bu(CH ₂) ₂ OH	(i.PrO) ₄ Ti (5%)	4	1	93,5
H ₂ C=CMeCH ₂ S(CH ₂) ₂ OH	(i.PrO) ₄ Ti (5%)	4	2	97,3
[DCPD]S(CH ₂) ₂ OH	(i.PrO) ₄ Ti (5%)	6	1	82,4
PhS(CH ₂) ₂ OH	(i.PrO) ₄ Ti	4	2,5	90,8
(t.BuSCH ₂) ₂ CHOH	(ACAC) ₄ Zr (2,5%)	3	24	0,00

ANNEXE 2

Résultats des premiers tests de polymérisation³²⁹

$H_2C=C(Me)CO_2R$

Monomères R	Rdt%	Tg	Sol	MAM / monomère	Rdt%	Tg	Sol
(CH ₂) ₁₁ St.Bu	70	- 46	heptane				
(CH ₂) ₅ St.Bu	70	- 11	acétone AcOEt	70/30	75	48 65	acétone AcOEt
(CH ₂) ₂ S t.Bu	70	35	acétone AcOEt	60/40	75	70	acétone AcOEt
(CH ₂) ₂ S i.Bu	80	- 12,5	acétone AcOEt MEK	70/30	90	75	
(CH ₂) ₂ S n.Bu	55	- 27	acétone AcOEt	75/25	95	63	
(CH ₂)S CH ₂ CMe=CH ₂		- 20		80/20		67	acétone AcEt
(CH ₂) ₂ S CH ₂ Ph	95	7	acétone AcOEt		90	70 80	
(CH ₂) ₂ S Ph	90	13,5	acétone AcOEt	60/40	85	69	
(CH ₂) ₂ S [DCPD]	90	52					
(CH ₂) ₂ SO t.Bu	70	78		50/50	100	78	
(CH ₂) ₃ S ₂ t.Bu	90	20					

$H_2C=C(Z)CO_2CH_2CH(OH)CH_2SP(S)(OEt)$

Monomères Z	Rdt%	Tg	Sol	MAM / monomère	Rdt%	Tg	Sol
H	60	- 10	acétone MEK			78	acétone MEK
Me	>60	15	acétone MEK			70	acétone MEK

H₂C=C(Z)C(O)SCH₂CH₂Cl

Monomères Z	Rdt%	Tg	Sol	MAM / monomère	Rdt%	Tg	Sol
H	91	- 9	acétone MEK	72/28	97		acétone MEK
Me	95	- 10	MeOH	69/31	73		acétone MEK

MATGLY

	Rdt%	Tg	Sol	MAM / monomère	Rdt%	Tg	Sol
	51	30		45/55	98		acétone MEK

Tableau 63 : RMN 13C des composés acryliques								
CH ₂ =C(H,Me)-COOR								
δ(exp) des carbones sp ² ---> Moyenne et écart type								
R	Z = Me	δ C=O	δ CH ₂	δ C(Z)	Z = H	δ C=O	δ CH ₂	δ C(Z)
(CH ₂)S n.Bu		166,2	125,4	135,6				
(CH ₂)SPh		166,2	126,1	135,7				
(CH ₂)2S n.Bu		166,7	125,3	135,8				
(CH ₂)2S i.Bu		166,8	125,4	135,9				
(CH ₂)2S t.Bu		167,1	125,5	136,2		165,8	130,8	128,2
(CH ₂)2SO t.Bu		166,6	125,9	135,5		165,3	131,2	127,6
(CH ₂)2SO ₂ t.Bu		166,7	126,4	135,4				
(CH ₂)2S (CH ₂) ₉ CH ₃		166,7	125,4	136,0				
(CH ₂)2S(CH ₂) ₂ S t.Bu		166,7	125,5	135,8				
(CH ₂)3S t.Bu		166,7	124,7	135,8		165,9	130,4	128,4
(CH ₂)3S ₂ t.Bu		166,9	125,0	136,0				
(CH ₂)5S t.Bu		166,9	124,7	136,1				
(CH ₂)5SO t.Bu		166,9	124,8	135,9				
(CH ₂)6S t.Bu		166,8	124,5	136,0				
(CH ₂)11S t.Bu		167,2	124,8	136,4				
(CH ₂)11SO t.Bu		167,3	124,8	136,4				
(CH ₂)11SO ₂ t.Bu		167,0	124,8	136,1				
(CH ₂)2SCH ₂ C(Me)=CH ₂		166,8	125,4	136,0				
(CH ₂)2SOCH ₂ C(Me)=CH ₂		166,5	126,0	135,4				
(CH ₂)2SO ₂ CH ₂ C(Me)=CH ₂		166,4	126,4	135,4				
(CH ₂)2Cl		166,1	125,5	135,2				
(CH ₂)3OH		167,4	125,2	135,9				
(CH ₂)6OH		167,1	124,8	136,1				
CH ₂ COOH	102	166,6	127,0	135,2	101			
(CH ₂)2COOH	104	167,1	125,9	135,9	103			
(CH ₂)3COOH	106	167,3	125,5	136,1	105			
(CH ₂)4COOH	108	167,4	125,5	136,3	107			
(CH ₂)5COOH	110	167,5	125,2	136,4	109			
(CH ₂)2S(CH ₂) COOH	122	167,2	126,0	135,9	121	166,0	131,3	127,9
(CH ₂)2S(CH ₂) ₂ COOH	124	167,2	125,8	136,0	123	165,9	131,1	128,0
(CH ₂)2S(CH ₂) ₃ COOH	126	167,2	125,7	136,0	125	166,0	131,1	128,1
(CH ₂)2S(CH ₂) ₄ COOH	128	167,2	125,7	136,1	127	165,8	130,9	128,1
(CH ₂)2S(CH ₂) ₅ COOH	130	167,1	125,7	136,1	129	165,9	131,0	128,2
(CH ₂)2S(CH ₂) ₂ COOt.Bu	144				143	165,7	130,9	128,1
(CH ₂)2S(CH ₂) ₃ COOt.Bu	146	167,0	125,6	136,1	145			
(CH ₂)2S(CH ₂) ₄ COOt.Bu	148	167,0	125,5	136,1	147	165,7	130,8	128,2
(CH ₂)2S(CH ₂) ₅ COOt.Bu	150	167,0	125,5	136,1	149	165,7	130,8	128,2
MOYENNE		166,9	125,5	135,9		165,8	130,9	128,1
ECART TYPE		0,3	0,5	0,3		0,2	0,2	0,2

Les composés comportant une fonction COOH (COOR) ont été préparés par M. CURCI(306

ANNEXE 3

ETUDES SPECTROSCOPIQUES³²⁷

I Nature de la conjugaison dans les systèmes acryliques et thioacryliques - observation des $\delta(\text{C=O})$ et des $\delta(\text{C=C})$.

• Dans un système (méth)acrylique ou thio(méth)acrylique nous devons considérer deux variables :

- La variation de Z [Z = H ou Me] .
- La variation de l'hétéroatome : système -C(O)-O- ou -C(O)-S- .

Il est évident que la seconde variation est de loin la plus importante .

En effet pour une structure générale du type :



l'influence de Z est constante et l'influence de R est pratiquement toujours la même compte tenu des composés étudiés .

• Il y a toujours une différence entre un système acrylique et un système méthacrylique pour le $\delta(\text{C=O})$.



Cette différence très faible est bien illustrée par les valeurs portées dans le tableau 63 :

- En moyenne $\delta(\text{CO}) = 165,8$ pour un composé acrylique .
- En moyenne $\delta(\text{CO}) = 166,9$ pour un composé méthacrylique .

Ceci correspond dans les deux cas à un carbonyle parfaitement conjugué avec une double liaison.

• Lorsque l'on remplace l'oxygène -O- par un soufre -S- , les déplacements chimiques sont très largement modifiés .

Oublions ici les distinctions [Z = H ou Me] pour nous concentrer sur la différence entre les deux systèmes (exemple choisi : Z = Me) :



Les tableaux 63 et 64 donnent les $\delta(\text{CO})$ des composés acryliques et thio acryliques .

Il serait anormal d'indiquer qu'un système thioacrylique est moins conjugué qu'un système acrylique du fait des δ observés .

En effet il faut comparer ces résultats de façon relative .

* Pour un C=O [non conjugué] à un C=S [non conjugué], nous avons en moyenne :

$$\delta(\text{CO}) = 210 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CS}) = 245 \text{ ppm} \quad [\text{Ref } 327]$$

Ceci est dû à la spécificité du Soufre en RMN comparativement à celle de l'Oxygène

[Rappel (RMN H1 : $\delta\text{CH}_3-\text{C}(\text{S}) = 2,65 \text{ ppm}$; $\delta\text{CH}_3-\text{C}(\text{O}) = 2,10 \text{ ppm}$)] .

* Ceci veut dire que pour des systèmes acryliques ou thioacryliques nous avons un phénomène parfaitement comparable :

$$\delta(\text{CO} \text{ conjugué ; acrylique}) = 166,9 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CO} \text{ conjugué ; thioacrylique}) = 192,2 \text{ ppm} .$$

En clair le rôle de la conjugaison semble constant .

Tableau 64 : RMN 13C des composés thio(méth)acryliques								
CH₂=C(Z)-CO-S-R								
δ(exp) des carbones sp² ---> Moyenne et écart type								
R =	Z =	δ	δ	δ	Z =	δ	δ	δ
	Me	C=O	CH ₂	C(Z)	H	C=O	CH ₂	C(Z)
Et		193,4	122,5	143,7				
n.Bu		193,2	122,3	143,7				
t.Bu		193,9	121,5	144,3				
Ph		191,3	123,6	143,5		187,3	127,5	134,2
CH ₂ Ph		192,2	123,0	143,1				
CH ₂ Fu-3		192,0	123,3	143,4				
CH ₂ CH ₂ St.Bu		191,8	123,2	143,7				
CH ₂ CH ₂ SPh		191,9	123,0	142,9				
CH ₂ CH ₂ SOPh		191,2	123,1	142,4				
(CH ₂) ₃ St.Bu		191,6	122,3	143,0				
(CH ₂) ₃ Scyclohexyl		191,5	122,6	143,7				
(CH ₂) ₃ SOcyclohexyl		191,5	122,6	142,5				
CH₂=C(Z)-CO-S-A-S-CO-C(Z)=CH₂								
A =								
(CH ₂) ₂		192,4	123,6	143,5		189,5	126,8	134,8
(CH ₂) ₆		193,3	122,5	143,7				
MOYENNE		192,2	122,8	143,4		188,4	127,2	134,5
ECART TYPE		0,9	0,6	0,5		1,6	0,5	0,4

Conclusion

Notre travail de chimiste organicien ne consiste pas à proposer des δ en RMN mais à exploiter ces informations pour des évolutions (possibles) de réactions .

Les résultats présentés ci-dessus montrent que "la conjugaison dans son ensemble" est la même pour un système acrylique et un système thioacrylique .

Cependant il faut noter que les "phénomènes électriques" globaux observés sont différents .

En effet la présence d'un atome de SOUFRE [composés thioacryliques] tend à accroître la différence "d'électrification" entre les 2 carbones sp^2 de la double liaison $CH_2=C(Z)-$ [voir Schéma suivant] .

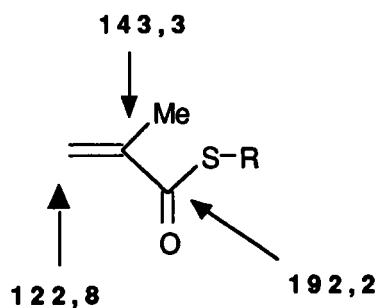
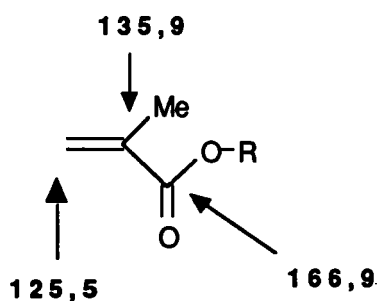
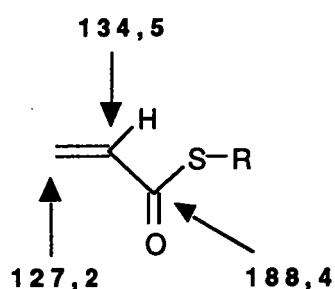
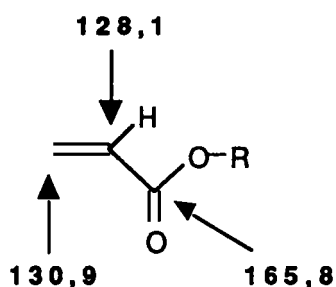


TABLEAU 65 : RMN C13 /INCREMENTS Z en série aliphatique				
FONCTION Z	Za	Zβ	Zγ	Zδ
-S-CO-C=C	14,3	*	*	*
Ecart type	1,1			
Mesures	6			
-O-P(S)-SH	54,5	7,6	-4,5	-0,9
Ecart type	1,4	1,4	0,9	0,6
Mesures	6	5	4	3
-O-P(S)-SR	54,6	7,0	-4,4	-1,1
Ecart type	1,6	0,7	0,9	0,6
Mesures	10	10	6	4
-S-P(S)-SR	18,8	5,7	-2,5	0,0
Ecart type	0,9	0,1	évalué	évalué
Mesures	3	3		
* Valeurs expérimentales trop peu nombreuses et δ(exp) incertains .				
TABLEAU (suite) RMN C13 : INCREMENTS Z en série aromatique				
Les chiffres portés correspondent au Δδ par rapport à 128,5				
FONCTION Z	Z(porteur)	Z(ortho)	Z(méta)	Z(para)
-S-CO-C=C	-0,9	6,2	0,7	0,8
-CH2-S-CO-C=C	9,0	0,3	0,0	-1,4

II Déterminations de divers incréments Z en RMN C13 .

Les déterminations d'incrémentes pour diverses fonctions chimiques sont importantes pour la mise en place d'un système de calcul, en particulier pour les composés sulfurés et/ou phosphorés .

Ce thème est développé au laboratoire par M. SCHNEIDER³²⁷ et nous avons résumé brièvement ci-dessous nos principales contributions .

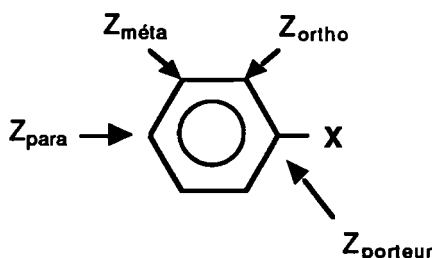
Rappel du principe de calcul:

- En série aliphatique on a pour un carbone recherché :

$$\partial' - \gamma' - \beta' - \alpha' - \text{C} - \alpha - \beta - \gamma - \partial \quad \partial(\text{C}) = -2,3 + Z_{\alpha} + Z_{\beta} + Z_{\gamma} + Z_{\partial} + Z_{\alpha'} + Z_{\beta'} + Z_{\gamma'} + Z_{\partial'}$$

- En série aromatique on a pour un carbone recherché :

$$\partial = 128,5 + \sum(Z_i)$$



La valeur de l'incrément Z_i étant fonction de la position du substituant X par rapport au carbone recherché [carbone porteur, carbone en ortho, carbone en méta, carbone en para] .

On détermine ainsi une valeur [généralement utilisée] $\Delta\partial$ qui correspond à :

$$\Delta\partial = \partial - 128,5$$

Les principaux incréments Z que nous avons pu déterminer , grâce aux composés nouveaux synthétisés et à leurs ∂ expérimentaux sont portés dans le tableau 65 .

A côté de ces incréments Z nous avons également indiqué les écarts type ainsi que le nombre de mesures réalisées .

Conclusion

L'examen de ces résultats nous permet de tirer les conclusions exposées ci-dessous .

- **Il faut noter** (en série aliphatique) l'excellente concordance qui existe entre les groupes -O-P(S)-SH et -O-P(S)-SR ; ceci est parfaitement logique et nous aurions pu proposer un seul incrément pour ces 2 groupes . En fait nous avons adopté la démarche classique des spectroscopistes qui consiste à distinguer un système -X-H d'un système -X-R .
- **Il faut noter** (en série aliphatique) la différence importante qui existe entre le système -O-P(S)-SR et son homologue -S-P(S)-SR . Ceci est également logique compte tenu de l'électronégativité de l'atome d'oxygène [*Rappel* : le Z_{α} pour -O- est de 49,0 ppm ; le Z_{α} pour -S- est de 10,8 ppm] .
- **Il faut noter** (en série aromatique) le **comportement caractéristique** du groupe -S-CO-C=C . En effet un $\Delta\partial$ négatif sur le carbone porteur et positif sur le carbone ortho sont très rares . Ceci devrait pouvoir être exploité au niveau de réactions de substitution sur le

noyau aromatique .

Par comparaison le groupe $-\text{CH}_2\text{-S-CO-C}\equiv\text{C}$ a un comportement parfaitement classique .

III $\delta(\text{P}=\text{S})$ des principaux composés préparés au LCO .

[Le travail expérimental a été réalisé en collaboration avec O. ABERKANE²¹⁷ [O. A] et A. COMEL³²⁸ [A. C]

• Notre travail et celui de nos collègues du LCO, nous a permis de déterminer de façon précise le déplacement chimique en RMN P31 (Ref. H_3PO_4) de diverses fonctions phosphorées comportant le groupement $\text{P}=\text{S}$. Nous présentons dans le tableau 66 un résumé de nos résultats expérimentaux.

Dans ce tableau 66 nous avons porté les δ expérimentaux, la moyenne pour une fonction phosphorée donnée et les écarts type .

Ces résultats permettent une différenciation aisée des divers composés synthétisés au LCO .

Un résumé illustratif est proposé dans le schéma 15 pour les composés aliphatiques .

Schéma 15 : $\delta(\text{P}=\text{S})$ observés sur des composés aliphatiques

$\delta(\text{P}=\text{S})$ en RMN P31 [Mesures du LCO]

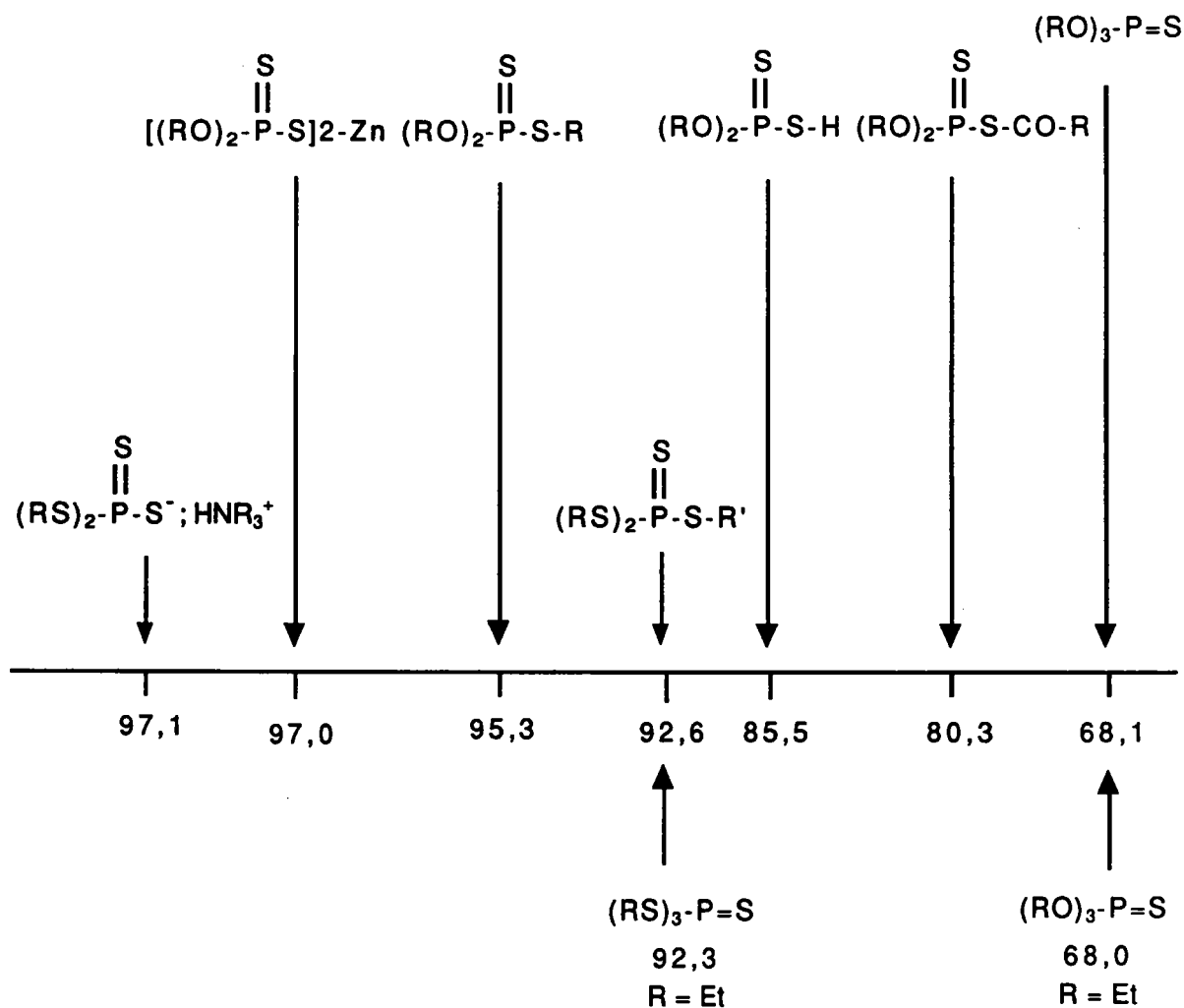


Tableau 66 : RMN 31P - $\delta(P=S)$ des principaux composés préparés au L.C.O.			
COMPOSES		δ	
(ZO)2P(S)SH			
Z			
Et		84,7	
i.Pr		81,3	
t.BuS(CH2)3		85,9	
t.BuS(CH2)5		85,6	
Cyclo(6) S(CH2)3		85,5	
Cyclo(6) S(CH2)6		85,3	
t.BuS2(CH2)2		85,7	
Moyenne		84,9	
Ecart type		1,6	
A noter le comportement du groupe i.Propyle.			
Il en serait probablement de même avec le groupe t.butyle			
En dehors de ce groupe, nous avons			
Et		84,7	
t.BuS(CH2)3		85,9	
t.BuS(CH2)5		85,6	
Cyclo(6) S(CH2)3		85,5	
Cyclo(6) S(CH2)6		85,3	
t.BuS2(CH2)2		85,7	
Moyenne		85,5	
Ecart type		0,4	
(ArO)2P(S)SH			
Ar			
Ph		78,5	
Naphtyl-2		79,4	
Moyenne		79	
Ecart type		0,6	
(ZO)2P(S)SR			
Z	R		
Et	(CH2)3OH	95,1	
Et	(CH2)6OH	94,9	
i.Pr	(CH2)2OH	91,7	
i.Pr	(CH2)6OH	91,9	
i.Pr	CH2CH(MeOH	92,4	O.A
i.Pr	CH(Me)CH2OH	91,2	O.A
Et	(CH2)3OCOC(Me)=CH2	94,3	
i.Pr	(CH2)2OCOC(Me)=CH2	90,6	
i.Pr	CH2CH(OH)CH2OCOCH=CH2	91,7	
(Me)2CHCH2CH(Me)	CH2CH(Me)OH	93,5	O.A
(Me)2CHCH2CH(Me)	CH(Me)CH2OH	92,5	O.A
Cyclo(6) S(CH2)3	CH2CH(OH)CH2OCOCH=CH2	96,2	
Et	CH2CH(OH)CH2OCOCMe=CH2	94,8	
t.BuS(CH2)3	(CH2)2OH	95,9	O.A

Tableau 66 (suite 1)			
(ZO)2P(S)SR			
Z	R	d	
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(Me)OH	96	O.A
t.BuS(CH ₂) ₃	CH(Me)CH ₂ OH	94,6	O.A
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(CH ₂ Cl)OH	95,5	O.A
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	96,2	
t.BuS(CH ₂) ₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	95,5	
Cyclo(6) S(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	96,2	
Et	CH ₂ CH(SH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	94,5	
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(SH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	95,3	
Cyclo(6) S(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(SH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	95,2	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₂	CH ₂ CH(Me)OH	97,4	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₂	CH(Me)CH ₂ OH	96,4	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₆	CH ₂ CH(Me)OH	95,8	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₆	CH(Me)CH ₂ OH	95,4	
Moyenne		94,5	
Ecart type		1,9	
A noter de nouveau le comportement du groupe i.Propyle			
En dehors de ce groupe, nous avons			
Et	(CH ₂) ₃ OH	95,1	
Et	(CH ₂) ₆ OH	94,9	
Et	(CH ₂) ₃ OCOC(Me)=CH ₂	94,3	
(Me) ₂ CHCH ₂ CH(Me)	CH ₂ CH(Me)OH	93,5	O.A
(Me) ₂ CHCH ₂ CH(Me)	CH(Me)CH ₂ OH	92,5	O.A
Cyclo(6) S(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOCH=CH ₂	96,2	
Et	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOCMe=CH ₂	94,8	
t.BuS(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₂ OH	95,9	O.A
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(Me)OH	96	O.A
t.BuS(CH ₂) ₃	CH(Me)CH ₂ OH	94,6	O.A
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(CH ₂ Cl)OH	95,5	O.A
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	96,2	
t.BuS(CH ₂) ₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	95,5	
Cyclo(6) S(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	96,2	
Et	CH ₂ CH(SH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	94,5	
t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(SH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	95,3	
Cyclo(6) S(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(SH)CH ₂ OCOC(Me)=CH ₂	95,2	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₂	CH ₂ CH(Me)OH	97,4	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₂	CH(Me)CH ₂ OH	96,4	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₆	CH ₂ CH(Me)OH	95,8	
H ₂ C=C(Me)CO ₂ (CH ₂) ₆	CH(Me)CH ₂ OH	95,4	
Moyenne		95,3	
Ecart type		1,1	
(ArO)2P(S)SR			
Ar			
p.Me-Ph	(CH ₂) ₂ OH	91,7	
(Me)-3,5 Ph	(CH ₂) ₂ OH	90,8	
Moyenne		91,3	
Ecart type		0,6	

Tableau 66 (suite 2)			
(ZO)2P(S)SC(O)R			
Z	R		
Et	C(Me)=CH2	79,8	
i.Pr	C(Me)=CH2	76,1	
Cyclo(6) S(CH2)3	C(Me)=CH2	80,7	
Cyclo(6) S(CH2)6	C(Me)=CH2	80,4	
Moyenne		79,3	
Ecart type		2,1	
A noter de nouveau le comportement du groupe i.Propyle			
En dehors de ce groupe, nous avons			
Et	C(Me)=CH2	79,8	
Cyclo(6) S(CH2)3	C(Me)=CH2	80,7	
Cyclo(6) S(CH2)6	C(Me)=CH2	80,4	
Moyenne		79,3	
Ecart type		2,1	
[(ZO)2P(S)S]2 Zn			
Z			
Et		96,8	OA
i.Pr		93,3	OA
t.BuS(CH2)3		97,9	OA
t.Bu(CH2)6		98,1	OA
H2C=C(Me)CO2(CH2)3		95,7	
H2C=C(Me)CO2(CH2)6		96,3	
Moyenne		96,4	
Ecart type		1,8	
A noter de nouveau le comportement du groupe i.Propyle			
En dehors de ce groupe, nous avons			
Et		96,8	
t.BuS(CH2)3		97,9	
t.Bu(CH2)6		98,1	
H2C=C(Me)CO2(CH2)3		95,7	
H2C=C(Me)CO2(CH2)6		96,3	
Moyenne		97	
Ecart type		1	
(RS)2P(S)SR'			
R	R'		
Et	Bn	91,9	A.C
Bu	Allyle	93,1	A.C
Furfuryle	Bn	90,3	A.C
Ph	Me	95,5	A.C
Ph	Ph	92	A.C
Moyenne		92,6	
Ecart type		1,9	

Tableau 66 (suite 3)			
(RS)2P(S)SH.Et3N			
R			
Bu		97,2	A.C
cyclo(6)		95,2	A.C
Bn		96,7	A.C
Ph		99,3	A.C
Moyenne		97,1	
Ecart type		1,7	

ANNEXE 4

RMN ³¹P, δ caractéristiques des principales fonctions étudiées³²⁷

Tableau 67 : RMN ³¹ P, δ caractéristiques des principales fonctions étudiées					
CLASSEMENT PAR FONCTION					
Methyle	δ	Alkyle	δ	Phényle (ou Ar)	δ
Atome de phosphore trivalent					
PH ₃	-240,0				
(Me) PH ₂	-163,0	(Bu) PH ₂	-135,0	(Ph) PH ₂	-122,0
(Me) ₂ PH	-99,0	(Et) ₂ PH	-55,5	(Ph) ₂ PH	-41,0
		(Pr) ₂ PH	-73,0		
		(Bu) ₂ PH	-69,0		
(Me) ₃ P	-62,0	(Et) ₃ P	-20,0	(Ph) ₃ P	-6,0
		(Pr) ₃ P	-32,5		
		(Bu) ₃ P	-32,5		
(Me) ₂ P Cl	93,0			(Ph) ₂ P Cl	80,0
(Me) P Cl ₂	192,0	(Bu) P Cl ₂	190,0	(Ph) P Cl ₂	162,0
PCl ₃	220,0				
(MeO) P Cl ₂	180,5	(EtO) P Cl ₂	177,0	(PhO) P Cl ₂	173,5
		(BuO) P Cl ₂	178,8		
(MeO) ₂ P Cl	169,0	(EtO) ₂ P Cl	164,5	(PhO) ₂ P Cl	158,0
		(i.PrO) ₂ P Cl	165,4		
(MeO) ₃ P	141,0	(EtO) ₃ P	138,0	(PhO) ₃ P	128,0
		(PrO) ₃ P	137,9		
		(BuO) ₃ P	139,0		
(MeO) ₂ P Me	200,8	(BuO) ₂ P Ph	178,0	(PhO) ₂ P Ph	165,0
		(EtSCH ₂ CH ₂ O) ₃ P	138,5		
(MeS) P Cl ₂	206,0	(EtS) P Cl ₂	210,7	(PhS) P Cl ₂	204,5
		(BuS) P Cl ₂	209,5		
(MeO) P(SBu) ₂	162,1	(EtO) P(SET) ₂	153,5		
(MeS) ₃ P	125,0	(EtS) ₃ P	115,0	(PhS) ₃ P	131,0
		(PrS) ₃ P	118,0		
		(BuS) ₃ P	117,0		
Atome de phosphore pentavalent [P=O]					
P[O]Cl ₃	2,0				
(Me) P[O] Cl ₂	44,0	(Et) P[O] Cl ₂	53,0	(Ph) P[O] Cl ₂	34,5
(Me) ₂ P[O] Cl	64,5	(Et) ₂ P[O] Cl	76,0	(Ph) ₂ P[O] Cl	42,7
		(Bu) ₂ P[O] Cl	70,5		
(Me) ₂ P[O] H	63,2	(Bu) ₂ P[O] H	29,0	(Ph) ₂ P[O] H	23,0
(Me) ₃ P[O]	36,2	(Et) ₃ P[O]	48,3	(Ph) ₃ P[O]	24,7
		(Bu) ₃ P[O]	44,0		
(MeO) P[O] Cl ₂	5,6	(EtO) P[O] Cl ₂	5,5	(PhO) P[O] Cl ₂	1,6
(MeO) ₂ P[O] Cl	6,4	(EtO) ₂ P[O] Cl	3,0	(PhO) ₂ P[O] Cl	-6,1
		(BuO) ₂ P[O] Cl	3,4		
(MeO) P[O] H ₂	19,0	(EtO) P[O] H ₂	15,0		
		(BuO) P[O] H ₂	15,6		

Tableau 67 (suite)					
Methyle	δ	Alkyle	δ	Phényle (ou Ar)	δ
(MeO) ₂ P[O] H	11,0	(EtO) ₂ P[O] H	7,5	(PhO) ₂ P[O] H	0,0
		(PrO) ₂ P[O] H	7,0		
		(BuO) ₂ P[O] H	7,6		
		(ZO) ₂ P[O] OH	0,9	(PhO) ₂ P[O] OH	-10,6
(MeO) ₃ P[O]	1,2	(EtO) ₃ P[O]	-0,9	(PhO) ₃ P[O]	-17,8
		(PrO) ₃ P[O]	-0,7	(ArO) ₃ P[O]	-17,6
		(BuO) ₃ P[O]	-0,7		
(MeO) ₂ P[O] Me	32,4	(EtO) ₂ P[O] Me	30,0	(PhO) ₂ P[O] Me	22,5
		(PrO) ₂ P[O] Me	27,4		
(MeO) ₂ P[O] SPr	31,0				
(MeS) ₃ P[O]	66,5	(EtS) ₃ P[O]	61,3	(PhS) ₃ P[O]	55,2
		(BuS) ₃ P[O]	62,7		
Atome de phosphore pentavalent [P=S]					
P[S] Cl ₃	28,8				
(Me) P[S] Cl ₂	79,8	(Et) P[S] Cl ₂	94,0	(Ph) P[S] Cl ₂	74,8
		(Pr) P[S] Cl ₂	90,1		
		(Bu) P[S] Cl ₂	90,6		
(Me) ₂ P[S] Cl	87,3	(Et) ₂ P[S] Cl	108,5	(Ph) ₂ P[S] Cl	79,5
		(i.Bu) ₂ P[S] Cl	100,0		
(Me) ₃ P[S]	59,1	(Et) ₃ P[S]	54,5	(Ph) ₃ P[S]	42,6
		(Bu) ₃ P[S]	48,0		
(MeO) P[S] Cl ₂	59,2	(EtO) P[S] Cl ₂	55,9	(PhO) P[S] Cl ₂	53,7
		(PrO) P[S] Cl ₂	56,3		
		(BuO) P[S] Cl ₂	56,4		
(MeO) ₂ P[S] Cl	68,1	(EtO) ₂ P[S] Cl	68,4	(PhO) ₂ P[S] Cl	59,0
		(i.PrO) ₂ P[S] Cl	65,1		
(MeO) ₂ P[S] H	74,0	(EtO) ₂ P[S] H	69,0		
		(PrO) ₂ P[S] H	69,3		
		(EtO) ₂ P[S] SH	84,7	(PhO) ₂ P[S] SH	78,5
(MeO) ₂ P[S] SMe	99,5	(EtO) ₂ P[S] SEt	94,8		
		{{(EtO) ₂ P[S] S } ₂ Zn	96,8	{{(ArO) ₂ P[S] S } ₂ Zn	94,5
(MeO) ₃ P[S]	73,0	(EtO) ₃ P[S]	68,1	(PhO) ₃ P[S]	53,4
		(PrO) ₃ P[S]	68,2		
		(BuO) ₃ P[S]	69,0		
		(t.BuO) ₃ P[S]	41,2		
(MeS) ₃ P[S]	98,0	(EtS) ₃ P[S]	92,5	(PhS) ₃ P[S]	92,0
		(PrS) ₃ P[S]	92,5		
		(BuS) ₃ P[S]	92,5		
(MeS) ₂ P[S] Me	82,6	(BuS) ₂ P[S] Me	78,4		

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 *J. REDTENBACHER*
Ann. 47, 125 (1843)
- 2 *W. CASPARY, B. TOLLENS*
Ann. 167, 240 (1873)
- 3 *NORSOLOR, GROUPE CdF CHIMIE*
"La Chimie des Acryliques" Techno-Nathan N°288421
- 4 *ALTULOR / ORKEM*
"Le PMMA" Techno-Nathan N°288426
- 5 *M. CERF, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Rapport : "Etude bibliographique d'acrylates soufrés" (1989)
- 6 *M. CERF, M. CURCI, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Rapport : "Etude bibliographique d'acrylates phosphorés" (1990)
- 7 *M. CERF, M. CURCI, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Rapport : "Etude bibliographique de thioesters acryliques" (1991)
- 8 *M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, I.V. FURAEVA*
USSR 232,248 (1968); C.A. 70: 114623 f
- 9 *M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, I.V. FURAEVA*
USSR 432,128 (1974); C.A. 81: 77 496 w
- 10 *M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, I.V. FURAEVA*
Zh. Khim. Abstr. N° 6ZH176 (1975); C.A. 83: 114975 r
- 11 *G.N. SHVAREVA, A.A. BERLIN, M.A. KORSHUNOV*
Vysokomol. Soedin. Ser. B 18(2), 132 (1976); C.A. 84: 151191 y
- 12 *R.I. EZRIELEV, T.E. EFIMTSEVA, A.F. GLADKIKH*
Zh. Org. Khim. 12(3), 562 (1976); C.A. 85: 5173 y
- 13 *L.I. FIKSEL; R.K. ZARIPOV, I.N. AZERBAEV*
Viniti 8, 392 (1975); C.A. 86: 189153 s
- 14 *F.E. BAILEY, E.M. LA COMBE*
a) J. Macromol. Sci. Chem. 4(6), 1293 (1970); C.A. 72: 54677 f
b) Belg. 621,148 (1962); C.A. 58: 12740 d
c) US 3,214,370 (1965); C.A. 64: 8479 b
- 15 *ARITOMI MITSUTOSHI, SATO HIROYUKI*
JP 62,195,357 [87,195,357] (1986); C.A. 108: 57489 u
- 16 *S.W. OSBORN, T.F. WELLS, E.L. KUTCH*
US 3,359,248 (1967); C.A. 68: 40284 f

- 17 *TOSHIDA YOSHI*
JP 01,180,854 [89,180,854] (1989); C.A. 112: 56997 d
- 18 *F.E. BAILEY, E.M. LA COMBE, R.H. RAINES*
US 3,278,500 (1966); C.A. 66:19036 a
- 19 *KURISU TOKUO, IYAMA KIYOTAKA*
JP 62,113,590 [87,113,590] (1985); C.A. 108: 46906 b
- 20 *SONADA TAKEZO, SHIMIOYAMA FUMIOKI, YOSHIDA OSAMU*
JP 62,263,086 [87,263,086] (1986); C.A.109:30253 w
- 21 *H.G. BATZ, V. HOFMANN, H. RINGSDORF*
Ger. Offen. 2,434,550 (1975); C.A. 83: 136897 u
- 22 *V.A. KABANOV, V.P. ZUBOV, V.V. EGOROV, G.A. SIMAKOVA, A.N. PRAVEDNIKOV,
I.A. GRITSKOVA, E.B. MALYUKOVA, S.V. NESMELOVA*
USSR SU 1,010,058 (1981); C.A. 99: 56274 d
- 23 *W.F. HOSKYNS*
BRIT 1,148,285 (1966); C.A.70: 115839 t
- 24 *UEDA EIICHI, TACHIBANA NORIKI, MASUDA KOSAKU*
JP 62 89,036 (1985); C.A. 107: 187273 j
- 25 *UEDA EIICHI, TACHIBANA NORIKI, MASUDA KOSAKU*
JP 62,115,438 [87,115,438] (1985); C.A. 108: 85258 m
- 26 *UEDA EIICHI, TACHIBANA NORIKI, MASUDA KOSAKU*
JP 62,111,251 [87,111,251] (1985); C.A. 108: 158982 e
- 27 *KINOSSHITA MITSUO, AOYAMA HARUHIRO, IMAMURA SHIGERU, SUGIURA FUMITOSHI*
JP 62,212,253 [87,212,253] (1986); C.A. 108: 100176 d
- 28 *J.C. SALOMONE, A.M. THOMPSON, M.K. RAHEJA, C.H. SU, A.C. WATTERSON*
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 29(1),281 (1988)
C.A. 109: 74354 j
- 29 *PAN YONGURA, TANG HUI*
Tuliao Gongye 1, 1 (1988); C.A. 109: 38315 p
- 30 *E.M. LA COMBE*
US 3,269,991 (1963); C.A. 66: 38339 t
- 31 *NUKINA SHOGO, HAYASHI YOSHIHIRO, YAMADA KYOHEI*
Ger. Offen. 2,104,020 (1970); C.A. 76: 25757 j
- 32 *KAMETA NOBUO, NAKAI YOSHIO*
JP 74 95,924 (1973); C.A. 82: 73627 n
- 33 *S. NESPUREK, M. SORM, J. NOVAK, K. ULBERT*
CS 202,676 (1976); C.A. 100: 193651 c

- 34 *HOZUMI YOSHIYUKI, RAKUTANI KENJI, GOTO TAKAKYO*
JP 63,284,157 [88,284,157] (1987); C.A. 111: 58496 t
- 35 *H. POHLEMANN, R. WURMB*
Ger. Offen. 1,813,364 (1968); C.A. 73: 66027 c
- 36 *G.I. KOSTRYKINA, N.R. BUTUSOVA, N.D. ZAKHAROV, V.A. PODGORNOVA*
USSR SU 1,165,693 (1984); C.A. 104: 7013 f
- 37 *H. NAARMANN, H. WILLERSINN*
Ger. Offen. 2,031,136 (1970); C.A. 76: 113874 a
- 38 *W. VON BONIN, E. WOLFF*
Ger. Offen. 2,100,222 (1971); C.A. 77: 153286 n
- 39 *A. ECKELL, K.D. RUEMLER*
Ger. Offen. 2,226,270 (1972); C.A. 80: 70322 g
- 40 *P.O. SHERMAN, S. SMITH*
US 3,916,053 (1970); C.A. 84: 152150 w
- 41 *DAINIPPON INK AND CHEMICALS INC.*
JP 81,38,345 (1979); C.A. 95: 99244 d
- 42 *TOYOBO Co., Ltd.*
JP 59,288,071 (1983); C.A. 102: 168285 v
- 43 *HASHIMOTO YUKATA, KAMEI MASAYUKI*
JP 61 69,813 (1984); C.A. 105: 154811 p
- 44 *HASHIMOTO YUKATA, KAMEI MASAYUKI, BABA TOSHIHIKO*
JP 61,275,365 [86,275,365] (1985); C.A. 107: 9003 p
- 45 *KOMURA IKUO, OKADA KOICHI, YAMAUCHI JUNICHI*
JP 62,292,774 [87,292,774] (1986); C.A. 108: 223196 t
- 46 *R. GEHM, F. ROEMER*
Ger. Offen. 2,104,868 (1971); C.A. 77: 139440 b
- 47 *MACHIDA KATSUTOSHI, SAKUMA HARUHIKO, KIDA SHUJI*
JP 60,185,945 [85,185,945] (1983); C.A. 104: 139225 m
- 48 *OKA MASASHI, KOMIYA KAORU*
JP 62,104,803 (1985); C.A. 107: 1999134 c
- 49 *A.S. ROTHENBERG, D.W. LIPP, S.S. WANG, D.P. SPITZER*
US 4,744,893 (1985); C.A. 109: 153607 x
- 50 *E. ANDRZEJEWSKA, G. WILCZYNSHI*
Polymery 33, 213 (1988); C.A. 110: 39433 h
- 51 *E. KLEINER, A. KARYDAS*
EP 190,993 (1985); C.A. 106: 34576 q

- 52 *SEKO KENJI, KONDO TOSHIO*
JP 63,221,177 [88,221,177] (1987); C.A. 110: 85543 s
- 53 *SEKO KENJI, KONDO TOSHIO*
JP 63,221,178 [88,221,178] (1987); C.A. 110: 85544 t
- 54 *AKAGI TAKESHI, SEKO KENJI, IWAZAWA NAOZUMI*
JP 64 03,163 [89 03,163] (1987); C.A. 111: 144124 b
- 55 *AKAGI TAKESHI, SEKO KENJI, KONDO TOSHIO*
JP 01 04,671 [89 04,671] (1987); C.A. 111: 234208 y
- 56 *FUJIMARU NORIO, SAKANE YOSHUKI, KAI SHIGEYUKI, ISHIKAWA SAN, KITAHARA TAKESHI*
JP 63 59,482 [88 59,482] (1986); C.A. 110: 25347 w
- 57 *KITAHARA TAKESHI, MURAKAMI SHIRO, SAKANE YOSHUKI, TSUCHA NORIHISA*
JP 62,268,874 [87,268,874] (1986), C.A. 108: 206240 k
- 58 *OKUMURA, KENJI, AKIMOTO KOKICHI, ISHIKAWA SAN*
JP 63,175,178 [88,175,178] (1987); C.A. 110: 116607 x
- 59 *K.R. GEDDES*
GB 2,206,819 (1987); C.A. 111: 78905 d
- 60 *M. TORSTENSSON, B. RANBY, A. HULT*
Macromolecules 23, 126 (1990); C.A. 112: 38703 a
- 61 *MATSUMOTO YASUHIRO, KAMEI MASAYUKI*
JP 01,203,405 [89,203,405] (1988); C.A. 112: 159131 w
- 62 *C. SUELING, J. ROETTGER, H. BACHEM, J. PROBST, W. KORTMANN*
EP 345,552 (1988); C.A. 112: 200557 e
- 63 *KAI SHIGEYUKI, ISHIKAWA SAN, SAEKI KUNIO, INUKAI HIDEO*
JP 01,148,877 [89,148,877], C.A. 112: 22312 m
- 64 *A.H. AHLBRECHT, H.A. BROWN, S. SMITH*
US 2,803,615 (1957); C.A. 52: 745 h
- 65 *M.K. BERNETT, W.A. ZISMAN*
J. Phys. Chem. 66,1207 (1962); C.A. 58: 1544 c
- 66 *DU PONT DE NEMOURS & Co.*
Brit. 988,473 (1965); C.A. 63: 733 a
- 67 *H. ENDERS, H.K. WIEST, H. DEINER, J. BROCKMEIER*
US 3,232,790 (1961); C.A. 64: 16056 d
- 68 *A.N. BOLSTAD, P.O. SHERMAN, S. SMITH*
US 3,252,932 (1962); C.A. 65: 9130 f

- 69 **J.H. PRAGER, R.M. MC CURDY, G.B. RATHMANN**
J. Polymer. Sci. Pt A 2(4),1941 (1964); C.A. 61: 802 h
- 70 **V. HOFMANN, M. PRZYBYLSKI, H. RINGSDORF, H. RITTER**
Makromol. Chem. 177, 1791 (1976); C.A. 85: 47133 r
- 71 **FUNAE YASUAKI, MATSUDA TATSUTO, TAKATANI NORIO**
JP 63 77,871 [88 77,871] (1986); C.A. 110:8032 x
- 72 **FUNAE YASUAKI, MATSUDA TATSUTO, TAKATANI NORIO**
JP 63 77,872 [88 77,872] (1986); C.A. 110: 8033 y
- 73 **FUNAE YASUAKI, MATSUDA TATSUTO, TAKATANI NORIO**
JP 63 77,873 [88 77,873] (1986); C.A. 110: 8034 z
- 74 **SATOMURA MASATO, IWAKURA KEN**
JP 63,126,841 [88,126,841] (1986); C.A. 110: 58264 v
- 75 **A.N. AKOPYAN, A.A. SAAKYAN, V.B. GAVALYAN, A.G. SMBATYAN**
Zh. Org. Khim. 24(7), 1521 (1988); C.A. 110: 114603 u
- 76 **FUNAE YASUAKI, MATSUDA TATSUTO, TAKATANI NORIO, YOSHIDA MASASHIRO**
JP 63,250,375 [88,250,375] (1987); C.A. 110: 193562f
- 77 **R.A. WESSLING, D.L. SCHMIDT, K.I. AIKAWA**
US 4,797,456 (1982); C.A. 110: 110: 194740 z
- 78 **M.I. MUNOZ, L. GARGALLO, D. RADIC**
Thermochim. Acta. 146, 137 (1989); C.A. 111: 195787 c
- 79 **A.M. RABIE**
Eur. Polym. J. 8(5), 687 (1972); C.A. 77: 48870 u
- 80 **A.A. BERLIN, A.M. RABIE**
Vysokomol. Soedin., Ser. B 15(6), 416 (1973); C.A. 79: 115906 y
- 81 **E.R. BERTOZZI**
Ger. Offen. 2,817,022 (1977); C.A. 90: 187929 h
- 82 **N.V. MENZHITSKAYA, YU.V. OVCHINNIKOV, L.V. STUPEN, I.V. PETRUKHIN, V.A. FOMIN, O.G. SOLOKHINA**
USSR SU 1,420,009 (1986); C.A. 110: 174424 w
- 83 **SHIMIZU TADASHI, IKEDA AKIHIKO**
JP 01,136,106 [89,136,106] (1987); C.A. 111: 244318 m
- 84 **KAWAKI TAKAO, KOBAYASHI MAKOTO, AOKI OSAMU, HIRAMATSU YOSHIE**
Ger. Offen. DE 3,838,350 (1987); C.A. 112: 21765 z
- 85 **MATSUOKA SHINGO, AMANO MASAHIRO, KIDA YASUJI**
JP 02 59,570 [90 59, 570] (1988); C.A. 112: 21765 z

- 86 *M. KURMANALIEV, E.E. ERGOZHIN*
Vestn. Akad. Nauk. Kaz. 27(9), 53 (1971); C.A. 76: 60360 w
- 87 *O.W. WOLTERS DORF*
EP 70,239 (1981); C.A. 99: 38451 e
US 4,416,890 (1981); C.A. 100: 85684 g
- 88 *R. KUBELA, P.D. EDWARDS, L.A. HUGHES*
Ger. Offen. 2,735,051 (1976); C.A. 88: 169979 d
- 89 *F. WU, J. KRENZER*
Brit. 1,555,619 (1977); C.A. 93: 46667 w
- 90 *OTSU TAKAYUKI, TSUDA KAZUICHI, FUKUMIZU TOMIYA*
Makromol. Chem. 119, 140 (1968); C.A. 70: 29348 a
- 91 *ONO KATSUMICHI, MURAKAMI KENKICHI*
Diagaku Hisuiyoeiki Kagaku kenkyusho Hokoku 24, 37 (1974); C.A. 82: 112392 d
- 92 *N.A. MUKHITDINOVA, L.V. MALTVESA, S.I. VITYAEVA, M.A. ASKAROV*
Sin. Vyokomol. Soedin. 26 (1972); C.A. 79:12867 g
- 93 *MATSUDA TATSUTO, FUNAE YASUAKI, YOSHIDA MASAHIRO, YAMAMOTO TETSUYA, TAKATANI NORIO*
JP 01,207,307 [89,207,307] (1988); C.A. 112: 78207
- 94 *HUPTSCH E IN, R.B. HAGER, T.C. ALLEN*
Brit 1,211,034 (1967); C.A. 74: 23512 t
- 95 *W. OPITZ, E. ETSCHENBERG, H.D. DELL, H. JACOBI*
Ger. Offen. 2,753,768 (1977); C.A. 91: 232082 a
- 96 *MATSUDA TATSUTO, FUNAE YASUAKI, YOSHIDA MASAHIRO, TAKAYA TSUGUO*
Eur. Pat. Appl. EP 273,710 (1986); C.A. 109: 232082 a
- 97 *IMAI MASAO, KANEMURA YOSHINOBU, SASAGAWA KATSUYOSHI*
JP 63,188,660 [88,188,660] (1987); C.A. 110: 115497 z
- 98 *MATSUDA TATSUTO, FUNAE YASUAKI, YOSHIDA MASAHIRO, YAMAMOTO TETSUYA, TAKATANI NORIO*
JP 63,188,660 [88,188,660] (1987); C.A. 113: 98693 c
- 99 *MARUYAMA SATOSHI, MINORIKAWA NAOKI, ARAKAWA STUTOMU, YOSHIDA HARUO*
PTC. Int. Appl. WO 90 04,587 (1988); C.A. 113: 133036 q
- 100 *KANEMURA YOSHINOBU, SASAGAWA KATSUOSHI*
JP 63,316,766 [88,316,766] (1987); C.A. 111: 40074 u
- 101 *C.D. DEBOER*
FR 2,500,459 (1981); C.A. 98: 54694 w
- 102 *DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES*
JP 59,134,776 [84,134,776] (1983); C.A. 101: 21071 d

- 103 *MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL Co. Ltd.*
JP 59,182,408 [84,182,408] (1983) C.A. 53737 b
- 104 *KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY Co. Ltd.*
JP 60 26,009 [85,26,009] (1983); C.A. 103: 196561 w
- 105 *D.P. WARREN*
US 4,606,864 (1965); C.A. 106: 5588q
- 106 *A. ARMEN, R.E. GENTRY*
US 2,945,843 (1960); C.A. 54: 23428 h
- 107 *R.H. KLINE*
US 4,165,333 (1978); C.A. 91: 176153 v
- 108 *A.S. BANK, E.N. SHAKIROVA, B.D. SAIDOV*
Sin. Novykh Monomerov 118 (1973); C.A. 84: 105018 z
- 109 *J.F. KNIFTON*
US 3,933,884 (1973); C.A. 84: 105018 z
- 110 *OTSU TAKAYUKI, ONISHI HIROSHI, ENDO KIYOSHI, NAKATA TAKASHI*
J. Macromol. Sci. Chem. A 14(8), 1219 (1980); C.A. 93: 150720 u
- 111 *M.G. BADAKHANOVA, U.A. SAFAEV, A.T. DZHALILOV, D.M. YARIEV*
Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 31(2),82 (1988);
C.A. 108: 222209 n
- 112 *M.G. BADAKHANOVA, A.T. DZHALILOV, V.A. SAFAEV, A.M. LUKASHENKO*
Kauch. Rezina 4, 43 (1988); C.A. 109: 24089 f
- 113 *G.H. BEREZIN, G.H. HARRIS*
US 3,231,598 (1961); C.A. 64: 12554 h
- 114 *FARBENFABRIKEN BAYER A.-G.*
Neth. Appl. 6,601,856 (1965); C.A. 66:28547 v
- 115 *OYAMA HIROSHI, UMEDA TEN*
JP 60,149,554 [85,149,554] (1984); C.A. 104: 33875 h
- 116 *OMURA IKUO, YAMAUCHI JUNICHI, KAWASHIMA MITSUNOBU*
EP 277,413 (1986); C.A. 110: 179573 d
- 117 *MATSUDA TATSUTO, FUNAE YASUAKI, YOSHIDA MASAHIRO, YAMAMOTO TETSUYA, TAKATANI NORIO*
JP 01,226,870 [89,226,870] (1988); C.A. 112: 99463 u
- 118 *H.J. VAHLENSIECK, J. AMORT*
Ger. Offen. 2,508,931 (1975); C.A. 85: 161286 t
- 119 *TAKAMIZAWA MINORU, OKADA FUMIO, HARA YASUAKI, INOUE YOSHIO*
Ger. Offen. 3,032,626 (1979); C.A. 95: 8957 z

- 120 **OTSUKA JUNICHI, SUGAWARA TOSHIO**
JP 01 92,247 (1987); C.A. 112: 37919 p
- 121 **P.L. PACINI**
US 3,445,491 (1967); C.A. 71: 40163 c
- 122 **E.K. KLEINER, P.L. PACINI**
US 3,497,575 (1967); C.A. 72: 80281 s
- 123 **PLURIPHARM. DEMANDE 2,035,789 (1969); C.A. 75: 80280 c**
- 124 **G.E. KHOLODENKO, A.P. SINEOKOV, V.S. ETLIS**
Tr. Khim. khim. Tekhnol. 1,148 (1971); C.A. 77: 163986 e
- 125 **M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, L.V. KHOKHLOVA**
Sb. Nauch. Tr., Yaroslav. Tekhnol. Inst 22, 90 (1972); C.A. 79: 115087 g
- 126 **E. SCHMIDT, C. BEERMANN**
Ger. Offen. 2,052,568 (1972); C.A. 77: 62502 p
- 127 **E. SCHMIDT, C. BEERMANN**
Ger. Offen. 2,052,569 (1972); C.A. 77: 75738 v
- 128 **F. LINKE, W. DUERSCH, H.J. KLEINER**
Ger. Offen. 2,449,465 (1974); C.A. 85: 48231 h
- 129 **B. HUBER, H.J. KLEINER**
Ger. 2,449,468 (1974); C.A. 85: 109980 a
- 130 **A.A. MUSLINKIN, I.D. NEKLESOVA, M.A. KUDRINA, N.V. EGOROVA, I.S. IRAIDOVA, V.B. LOGINOV**
Vzv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 4, 883 (1973); C.A. 79: 42612 n
- 131 **OUHARA MOTOI, TOSAKA HACHIRO, MINAMITANI TOSHIKI, TOMITA MASAMI**
JP 63,178,257 [88,178,257] (1987); C.A. 110: 182903 s
- 132 **MINAMITANI TOSSHIKI, TOSAKA HACHIRO, TSUBUSHI KAZUO, OGAWARA MAKOTO**
JP 63,239,460 [88,239,460] (1986); C.A. 110: 202832 y
- 133 **G. BORISOV, M. GRIGOROVA**
C.R. Acad. Bulg. Sci. 21, 335 (1968); C.A. 69: 27946 z
- 134 **I.K. RUBTSOVA, V.I. KIRILOVICH, S.M. SHNER, N.I. ERMILINA, A.V. KHRENOVA, L.P. BOCHAROVA, V.S. AFONINA, N.A. OBRAZTSOVA, Z.V. MILHAILOVA**
Plast. Massy 44 (1973); C.A. 79: 54108 r
- 135 **B.A. ARBUZOV, A.A. MUSLINKIN, A.O. VIZEL, V.I. KOVALENKO, N.N. VYRINA, N.M. KAPUSTINA**
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 8, 1828 (1973); C.A. 79: 146596 b
- 136 **W. DUERSCH**
Ger. Offen. 2,449,733 (1974); C.A. 85: 125736 f

- 137 *H.J. KLEINER*
Ger. Offen. 2,449,466 (1974); C.A. 85: 94889 b
- 138 *H.J. KLEINER*
Can. 1,053,690 (1979); C.A. 91: 157898 a
- 139 *J.L. O'RIEN, C.A. LANE*
US 2,934,555 (1960); C.A. 54: 18357 c
- 140 *A.N. PUDOVIK, E.I. KASHEVAROVA, Yu.P. RUDNEV*
Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 140, 841 (1961); C.A. 56: 3506 h
- 141 *J.L. O'RIEN, C.A. LANE*
US 3,030,347 (1960); C.A. 57: 2432 a
- 142 *HASHIMOTO SHIZUNOBU*
JP 68 08,092 (1965); C.A. 70: 4274 k
- 143 *BABA YASUO, KODAMA HIROSHI*
JP 68 11,209 (1966); C.A. 70: 37918 b
- 144 *T.V. POLETAEVA, A.N. SMIRNOV, R.N. FILATKINA, A.P. KHARDIN, V.E. SHISHKIN*
Nauch. Tr. Volgograd. politekh. Inst. 523 (1967); C.A. 70: 97751 b
- 145 *SANO KEIZO, YANAGI SEIMI, OHSUGI SEISHI, ICHIKAWA YOSHIMITSU, KOSAKA YOSHIICHI*
JP 71 19,758 (1968); C.A. 76: 155539 a
- 146 *P.GOHBORN*
a) US 3,780,146 (1972); C.A. 80: 70961 q
b) Ger. Offen. 2,309,734 (1972); C.A. 80: 72037 s
c) Fr. Demande 2,174,209 (1972); C.A. 81: 65143 r
- 147 *M.I. ILIOPULOS, W.K.E. EGE*
US 3,879,498 (1971); C.A. 83: 148003 n
- 148 *G.F. D'ALELIO*
US 3,900,536 (1968); C.A. 84: 45180 j
- 149 *G.F. D'ALELIO*
US 4,016,224 (1968); C.A. 87: 22386 d
- 150 *E.D. WEIL*
US 4,049,754 (1976); C.A. 87: 186031 k
- 151 *Z.V. MIKHAILOVA, A.A. BERLIN, I.K. RUBTSOVA, S.M. SHNER, G.A. ORLOVA, L.P. BOCHAROVA, T.V. KUZMINA, E.L. SAPOZHNIKOVA, V.V. MESHCHERYAKOV*
U.S.S.R. SU 392,701 (1970); C.A. 98: 17590 p
- 152 *SAITO YOSHIHIRO, KANDA KAZUSATO, FUKUDA KIMIO*
JP 63,310,895 [88,310,895] (1987); C.A. 111: 201682 h

- 153 *E.HABERLAND, K.HERTZOG, U. SCHUELKE*
Ger. (East) DD 273,846 (1987); C.A. 113: 7579 f
- 154 *G.F. D'ALELIO*
US 3,980,737 (1968); C.A. 86: 73367 k
- 155 *MISATO TOMOMASA, KO KEIDO, HONMA YASUO, TAKEDO MAKOTO, KONNO KAZUHIKO, FUGA NOBUHIKO*
Japan. Kokai 76,125,750 (1974); C.A. 86: 166380 z
- 156 *YOKOYAMA NAOKI, ARIMURA HIDEKI*
JP 01,265,094 [89,265,094] (1988); C.A. 112: 198799 q
- 157 *S. SAHNI, I. CABASSO*
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. 26, 3251 (1988); C.A. 111: 78624 m
- 158 *B. COOK*
EP 360,746 (1988); C.A. 113: 79222 g
- 159 *ROHM & HAAS Co.*
Ger. 1,100,287 (1957); C.A. 56: 7520 d
- 160 *G.F. D'ALELIO*
US 3,950,457 (1968); C.A. 85: 47507 r
- 161 *E.D. WEIL*
US 3,955,028 (1974); C.A. 85: 64749 p
- 162 *MATSUI TAKESHI*
Japan. Kokai 76,151,770 (1975); C.A. 86: 122903 t
- 163 *G.J. ATCHISON, G.K. McEWEN, V.L. STEVENS*
US 4,228,108 (1978); C.A. 94: 123266 q
- 164 *MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, Ltd.*
JP 57,205,138 [82,205,138] (1981); C.A. 98: 216591 q
- 165 *MORI YOICHI*
JP 01 42,494 [89 42,494] (1987); C.A. 111: 97935 e
- 166 *KATAYAMA SHIGERU, YAMAMOTO HIROSHI, YAMAMOTO KAZUNARI, SUZUKI TOSHIMICHI, KITO OSAMU, SUZUKI SHIGEKI, NITTA MASAKI*
JP 01 98,651 [89 98,651] (1987); C.A. 111: 175509 k
- 167 *KOMURA IKUO, YAMAUCHI JUNICHI*
JP 01 90,276 [89 90,276] (1987); C.A. 111: 175728 f
- 168 *KOJIMA KATSUNORI, KADOMA YOSHINORI, IMAI YOJI*
JP 01,138,282 [89,138,282] (1987); C.A. 112: 78666 x
- 169 *A. MILNE, I.S. MILLICHAMP*
GB 2,218,708 (1988); C.A. 112: 181568 r

- 170 *R. ARAD-YELLIN, A. WARSHAWSKY*
React. Polym. 11, 21 (1989); C.A. 112: 57300 h
- 171 *YAMANAKA HIROSHI*
JP 01,245,008 [89,245,008] (1988); C.A. 112: 218947 s
- 172 *OKADA KOICHI, OMURA IKUO*
EP 333,503 (1988); C.A. 112: 240558 n
- 173 *ISHIHARA KAZUHIKO, UEDA TOMOKO, NAKABAYASHI NOBUO*
Polym. J. 22, 355 (1990); C.A. 113: 98114 q
- 174 *T.A. DEL DONNO*
EP 376,591 (1988); C.A. 113: 233420 d
- 175 *AOKI HISASHI, SATO NAOMI, OBA TOSHIO*
JP 02,110,121 [90,110,121] (1988); C.A. 113: 80669 q
- 176 *R.A. DICKIE, J. CASSATTA*
Ger. Offen. 2,500,489 (1974); C.A. 83: 207697 s
- 177 *GOOH CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.*
JP 57, 180,618 [82,180,618] (1981); C.A. 98: 145124 b
- 178 *OMURA IKUO, YAMAUCHI JUNICHI, NAGASE YOSHINORI, UEMURA FUMIKO*
EP 74,708 (1981); C.A. 99: 43580 a
- 179 *KURARAY Co., Ltd.*
JP 59,129,278 [84,129,278] (1983); C.A. 102: 32320 v
- 180 *FUNATO SUSUMU, YAMAMOTO EI, WATANABE MASA HARU, ISOBE TOMOHISA*
JP 6,198,757 [85,198,757] (1984); C.A. 104: 35208 s
- 181 *ASAO KOJI, TAKAYANAGI TAKASHI*
JP 62 08,144 [87 08,144] (1985); C.A. 107: 68019 w
- 182 *KATAMURA SHUJI, NAKAE KIYOHICO, HAYASHIDA HARUO, SHIBA SEIICHI*
JP 62,101,611 [87,101,611] (1985); C.A. 107: 177488 u
- 183 *NAKABAYASHI NOBUO, KANDA KAZUSATO*
Nippon kagaku kaishi 11, 2222 (1987); C.A. 108: 26945 k
- 184 *NAKABAYASHI NORIO, NIKAIDO TORU*
JP 63,286,484 [88,286,484] (1987); C.A. 110: 101898 u
- 185 *SANKIN INDUSTRY Co., Ltd.*
JP 82 38,793 (1980); C.A. 97: 61066 a
- 186 *SANKIN INDUSTRY Co., Ltd.*
JP 57,154,114 [82,154,114] (1981); C.A. 98: 22309 h
- 187 *R.W. BILLINGTON, G.B. BLACKWELL, T.E. PRODGER*
EP 88,527 (1982); C.A. 99: 218636 c

- 188 *NAKABAYASHI NORIO, KANDA KAZUSATO*
JP 62,281,885 [87,281,885] (1986); C.A. 110: 82531 a
- 189 *C.H. HUANG, S.R. JEFFERIES*
US 4,814,423 (1987); C.A. 111: 239586 t
- 190 *NITTO ELECTRI INDUSTRIAL Co., Ltd.*
JP 60 90,856 [85 90,856] (1983); C.A. 103: 165096 u
- 191 *AKAGI TAKESHI, SEKO KENJI, KONDO TOSHIO*
JP 01 04,672 [89 04,672] (1987), C.A. 110: 240238 s
- 192 *KATO EIICHI, ISHII KAZUO, ITAKURA RYOSUKE, SERA HIDEFUMI*
JP 63 96,669 [88 96,669] (1986); C.A. 109: 201545 z
- 193 *HORIE TAKAHIRO, UENOCHI SHIGERU, TSUCHIDA SATORU, YOKONO HARUKI, ISHIBASHI TAKEHIKO*
JP 01,294,782 [89,294,782] (1988); C.A. 112: 218964 v
- 194 *AOZAI FUMITO, FURUBAYASHI YOSHIMASA, HADO HISAKO*
JP 02 75,637 [90 75,637] (1988); C.A. 113: 88273 b
- 195 *NONAKA TAKAMASA, EGAWA HIROAKI*
J. Appl. Polym. Sci. 40, 769 (1990); C.A. 113: 85363 v
- 196 *A.N. PUDOVIK, E.I. KASHEVAROVA, G.L. GOLOVEN'KIN*
Zh. Obshch. Khim. 34, 3240 (1964); C.A. 62: 3922 b
- 197 *L.P. BOCHAROVA, S.M. SHNER, I.K. RUBTSOVA*
U.S.S.R. 419,526 (1972); C.A. 80: 145395 u
- 198 *T. Kh. GAZIZOV, A.P. PASHINKIN, A.N. PUDOVIK*
Zh. Obshch. Khim. 40, 31 (1970); C.A. 72: 100826 d
- 199 *T. Kh. GAZIZOV, Yu.V. CHUGUNOV, R.U. BELYALOV, A.N. PUDOVIK*
Zh. Obshch. Khim. 58, 1478 (1988); C.A. 110: 212937 a
- 200 *MINAMITANI TOSHIKI, TOSAKA HACHIRO, TOMITA MASAMI, ORIHARA MOTOI*
JP 63,157,168 [88,157,168] (1986); C.A. 110: 85458 t
- 201 *J.D. GREEN, G.K. McEWEN, D.G. HUNT*
US 4,738,870 (1986); C.A. 109: 75407 r
- 202 *F. FEKETE*
US 2,831,838 (1958); C.A. 52: 13314 b
- 203 *G.R. HOFFARTH, W. RICHTER, J.Jr. GOOSSENS, W. PODSZUR, C. SUELING, H.J. BUYSCH, K. WALZ*
Ger. Offen. DE 3,426,197 (1984); C.A. 105: 24767 t
- 204 *M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, I.V. FURAEVA*
Prom. Sin. Kauch. Nauch. Tekh. Sb 8,10 (1970); C.A. 77: 88876 p

- 205 *HOHAGE HEINZ JUERGEN*
Ger. Offen DE 3,431,844 (1984); C.A. 106: 138864 y
- 206 *K.F. WILHEM, H. HEINRICH*
Ger. Offen. DE 3,321,501 (1984); C.A. 102: 114115 w
- 207 *K.F. WILHEM, H. HEINRICH*
Ger. Offen. DE 3,321,502 (1984); C.A. 102: 114150 d
- 208 *O.V. LUZHETSKAYA, L.V. VID, M.E. YARISH, L.S. CHUIKO*
Vopr. Khim. Khim. Tkhmol. **88**, 43 (1988)
- 209 *K.R. HOLLISTER*
Ger. Offen. 1,904,149 (1969); C.A. 71: 101336 k
- 210 *L.I. FIKSEL; R.K. ZARIPOV, I.N. AZERBAEV*
Viniti 8, 392 (1975); C.A. 86: 189153 s
- 211 *R.M. Mc CURDY, J.H. PRADER*
US 2,925,406 (1960); C.A. 55: 11921 a
- 212 *R.M. Mc CURDY, J.H. PRADER*
J. Polymer. Sci. Pt. A **2**(3), 1185 (1964)
- 213 *F. CATALINA, C. PEINADO, E.L. MADRUGA, R. SASTRE, J.L. MATEO, N.S. ALLEN*
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. **28**(5), 967 (1990); C.A. 113: 41372 t
- 214 *KOBOYASSHI KATSUHIKI, KAWABATA HIROSHI, SATO HIDEO*
JP 01 75,482 [89 75,482] (1987); C.A. 111: 123848 a
- 215 *TANIUCHI AKIRA, NISHIHORI SETSUO, SUZUKI NAOFUMI*
JP 80 33,429 (1978); C.A. 93: 167900 a
- 216 *M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, I.V. FURAEVA*
USSR 432,128 (1974); C.A. 81: 77 496 w
- 217 *O. ABERKANE*
Thèse de Doctorat de l'Université, Metz (1990)
- 218 *K. GRIESBAUM*
Angew. Chem. Intern. Ed. **9**, 273 (1970)
- 219 *A.W. HERRIOTT, D. PICKER*
Synthesis 447 (1975)
- 220 *Y. TAMURA, T. SAITO, H. ISHIBASHI, M. IKEDA*
Synthesis 641 (1975)
- 221 *Y. TANIGAWA, H. HANAMURU, S. MURAHASHI*
Tetrahedron letters 4655 (1975)
- 222 *D.N. HARPP*
J. Am. Chem. Soc. **90**, 4181 (1968)

- 223 *H.C. BROWM, M.M. MIDLAND*
J. Am. Chem. Soc. **93**, 3291 (1971)
- 224 *E. REIDS*
"Organic Chemistry of Bivalent Sulfur"
Chemical Publishing Co. NY. Vol 1, 118 (1958)
- 225 *A.A. OSWALD, K. GRIESBAUM*
Organic Sulfur Compounds Vol. 2, 233-256 Perg. N.Y. (1966)
- 226 *A.A. OSWALD, F. NOEL*
J. Org. Chem. **26**, 3948 (1961)
- 227 *H.A. BRUSON, T.W. RIENER*
J. Am. Chem. Soc. **68**, 8 (1946)
- 228 *T. AIDA, T. AKASAKA, N. FURUKAWA, S. OAE,*
Bull. Chem. Soc. Jpn **49**, 1441 (1976)
- 229 *J. DRABOWICZ, M. MIKOLAJCZYK*
Synthesis 32 (1980)
- 230 *W.A. PRYOR, D.F. CHURCH, C.K. GOVINDAN, G. CRANK*
J. Org. Chem. **47**, 156 (1982)
- 231 *G. CAPOZZI, G. MODENA*
"The Chemistry of the Thiol Group" in Patai, Wiley, N.Y. **2**, 785-839 (1974)
- 232 *E.E. REID*
"Organic Chemistry of Bivalent Sulfur"
Chemical Publishing Co. NY. Vol. 3, 362 (1960)
- 233 *S.J. BROIS, J.F. PILOT, H.W. BARNUM*
J. Am. Chem. Soc. **92**, 7629 (1970)
- 234 *L. FIELD, R. RAVICHANDRAN*
J. Org. Chem **44**, 2624 (1979)
- 235 *W.R. KIRNER, W. WINDUS*
Org. Synth. Coll. Vol. 2, 136 (1943)
- 236 *D. JAMES, R. MASSY*
Synthesis 589 (1987)
- 237 *I.E. POLLAK, G.F. GRILLOT*
J. Org. Chem. **32**, 3101, (1967)
- 238 *O.S. WONG, L.A. STERNSEN, R.L. SCHOWEN*
J. Am. Chem. Soc. **107**, 6421 (1985)
- 239 *R.G. KALLEN*
J. Am. Chem. Soc. **93**, 6236 (1971)

- 240 *D.S. TARBELL, C. WEAVER*
J. Am. Chem. Soc. **63**, 2939 (1941)
- 241 *J.M. NDONG MEBAH*
Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (1992)
- 242 *P. SALOMAA, A. KANKAANPERÄ, K. PIHLAJA*
in Patai, "The Chemistry of the Hydroxyl Group" pt. 1, 454-466,
Interscience, N.Y. (1971)
- 243 *E.V. DEHMLow, S.S. DEHMLow*
Phase Transfer Catalysis, Monographs in Modern Chemistry, **Vol.11**,
Verlag Chemie (1980)
- 244 *P. CAUBERE*
Le transfert de phase et son utilisation en chimie organique,
Masson S.A. (1982)
- 245 *M.CERF, J.M. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Brevet N° 90/08109
- 245' *J. DRABOWICZ, M. MIKOLAJCZYK*
Org. Prep. Proc. Intern. **14**, 45-89 (1982)
- 246 *M. SANDER*
Chem. Rev. **66**, 297 (1966)
- 247 *C.O. GUSS, D.L. CHAMBERLAIN, Jr*
J. Am. Chem. Soc. **74**, 1342 (1952)
- 248 *BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK*
Ger. 805,641 (1951); C.A. 47: 602 g
- 249 *W. REPPE, A. MAGIN, C. SCHUSTER, R. KELLER*
Ann. **582**, 1 (1953); C.A. 48: 11307 d
- 250 *BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK*
Ger. 856,293 (1952); C.A. 50: 1896 a
- 251 *H.T. NEHER, E.H. SPECHT, E.J. KELLEY*
US 2,888,480 (1959); C.A. 53: 21670 a
- 252 *BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK*
Belg. 615,697 (1961); C.A. 58: 10087 c
- 253 *J.F. KNIFTON*
US 3,933,884 (1973); C.A. 84: 105018 z
- 254 *E. SCHAUMANN, B. MERGARDT*
J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. **7**, 1361 (1989)
- 255 *J. LAB, R. GREEN*
J. Org. Chem. **20**, 1030 (1955); C.A. 50: 6452 i

- 256 *M.M. KOTON, T.M. KISELEVA, K.S. PODGORSKAYA*
Zh. Obshch. Khim. **26**, 475 (1956); C.A. 50: 13815 a
- 257 *G. SUMRELL, G.E. HAM, E.D. HORNBAKER*
J. Am. Chem. Soc. **80**, 2509 (1958); C.A. 52: 18202 i
- 258 *A.E. BRACHMAN*
J. Polymer Sci. **36**, 560 (1959); C.A. 53: 17563 i
- 259 *M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, L.V. FURAEVA*
USSR 308,008 (1970); C.A. 75: 140283 t
- 260 *M.A. KORSHUNOV, R.G. KUZOVLEVA, L.V. FURAEVA*
USSR 246,511 (1968); C.A. 80: 145464 r
- 261 *H.C.C. CHRISTOPHERSEN*
Acta. Chem. Scand. **25**(3), 1162 (1971); C.A. 75: 76086 b
- 262 *G.P. SHARNIN, V.V. NURGATIN, L.A. TRUTNEVA*
Zh. Org. Khim. **8**(7), 1490 (1972); C.A. 77: 113989 n
- 263 *O.M. YARIEV, A.T. DZHALILOV, M.A. ASKAROV, N.N. YADGAROV*
USSR 525,679 (1975); C.A. 86: 55422 v
- 264 *JUNJI FURUKAWA, AKIHIRO KAWASAKI*
Kogyo Kagaku Zasshi **68**(1), 210 (1965); C.A. 62: 14829 d
- 265 *N. KYDONIEUS, S.R. SANDLER*
Ger. Offen. 2,519,305 (1974); C.A. 84: 58662 t
- 266 *MATSUDA TATSUHIITO, FUNAE YASUAKI, YOSIDA MASAHIRO, TAKAYA TSUGUO*
EP 273,661 (1986); C.A. 110: 39509 n
- 267 *MATSUDA TATSUTO, FUNAE YASUAKI, YOSIDA MASAHIRO, YAMAMOTO TETSUYA, TAKATANI NORIO*
JP 02 03,675 (1988); C.A. 113: 5723z
- 268 *G. BRAUDE*
J. Org. Chem. **22**, 1675 (1957); C.A. 52: 8949 i
- 269 *I.I. KANDROR, I.O. BRAGINA, YU.G. GOLOLOBOV*
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Kim. **7**, 1703 (1989); C.A. 112: 97998 y
- 270 *A.P. SINEOKOV, V.S. ETLIS*
USSR 213,022 (1967); C.A. 69: 105933 j
- 271 *A.P. SINEOKOV, G.E. KHOLODENKO, V.S. ETLIS*
Zh. Org. Khim. **5**(1), 95 (1969); C.A. 70: 86984 d
- 272 *J.W. GREIDANUS, W.J. SCHWALM*
Can. J. Chem. **47**, 3715 (1969)

- 273 *J.D. OVERMAN, J. SMOOT, L.E. OVERMAN*
Synthesis 59 (1974)
- 274 *W.E. VAUGHAN, F.F. RUST*
J. Org. Chem. 7, 472, (1942)
- 275 *F.W. STACEY, J.F. HARRIS*
Org. Reactions 13, 191 (1963)
- 276 *J. LUCIEN, J. BARRAULT, M. GUISET, R. MAUREL*
Nouveau J. Chem. 3, 15 (1979)
- 277 *T. NISHIO*
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 4, 205, (1989)
- 278 *E. REIDS*
"Organic Chemistry of Bivalent Sulfur"
Chemical publishing Co. N.Y. Vol. 1, 21-29 (1958), Vol. 5, 27-34 (1963)
- 279 *G.G. URGUHART, J.W. GATES, J. CONNER, R. CONNER*
Org. Synth. 21, 36 (1941)
- 280 *L. ROBERT, F. SMITH, V. SMITH*
J. Am. Chem. Soc. 68, 2103 (1946)
- 281 *I. DEGANI, R. FOCHI, M. SANTI*
Synthesis 873 (1977)
- 282 *B.C. COSSAR, J.O. FOURNIER, D.L. FIELDS, D.D. REYNOLDS*
J. Org. Chem. 27, 93 (1962)
- 283 *L. FIELD*
Synthesis 713 (1978)
- 284 *B. NEISES, W. STEGLICH*
Angew. Chem. Intern. Ed. 17, 522 (1978)
- 285 *S. MASAMUNE*
Can. J. Chem. 53, 3693 (1975)
- 286 *S. YAMADA, Y. YOKOYAMA, T. SHIOURI*
J. Org. Chem. 39, 3302 (1974)
- 287 *G. HÖFLE, W. STEGLICH, H. VORBRÜGGEN*
Angew. Chem. Intern. Ed. 17, 569 (1978)
- 288 *M. CERF, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Brevet "Thioesters acryliques" en cours
- 289 a) *T. TAKIDO, M. TORIYAMA, K. ITABASHI*
Synthesis 404 (1988)
b) *T. TAKIDO, K. ITABASHI*
Synthesis 817 (1987)

- 290 a) *W.H. MUELLER*
Angew. Chem. Intern. Ed. **8**, 482 (1969)
b) *W.H. MUELLER, P.E. BUTLER*
J.Am.Chem.Soc. **90**, 2075 (1968)
- 291 *C.C.J. CULVENOR, W. DAVIES, N.S. HEATH*
J. Chem. Soc. 282 (1949)
- 292 *J.M. STEWART*
J. Org. Chem. **28**, 596 (1963)
- 293 *W. DAVIES, W.E. SAVIGE*
a) J. Chem. Soc. 317 (1950)
b) J. Chem. Soc. 774 (1951)
- 294 *B. HANSEN*
Acta. Chem. Scand. **11**, 537 (1957)
- 295 *TSUNEKAWA MASAYOSHI, YOSHIDA SHINZO, KOMURA TAMOTSU*
Ger. Offen. DE 3,205,030 (1981); C.A. 98:54654 h
- 296 *KURARAY Co., Ltd.*
J.P. 58 21,688 [83 21,888]; C.A. 98: 198446 q
- 297 *SANKIN INDUSTRY Co.*
JP 57 56,490 [82 56,490]
- 298 *O.I. TUZHIKOV, A.M. LUGANTSEV*
U.S.S.R. 621,679 (1976); C.A. 89: 197719 h
- 299 *WAKATSUKI JUNYA, KATO TOUR, KUROSAKI TOMIHIRO*
JP 62,195,390 [87,195,390] (1986); C.A. 109: 6733 g
- 300 *A. DORINSON*
Asle Trans. **22**, 190 (1979)
- 301 *G.R. DUTTON, C.R. NOLLER*
Org. Synth. Coll. Vol. **2**, 109 (1943)
- 302 *G. SOSNOVSKY, E.H. ZARET*
J. Org. Chem. **34**, 968 (1969)
- 303 a) *L. CARIUS*
Ann **119**, 189 (1861)
b) *P. COURTEMANCHE, J.C. MERLIN*
Compt. rend. **261**, 1551 (1965)
- 304 *H. CHANTAR*
Thèse de doctorat de l'Université de Metz (1992)

- 305 a) *E.I. HOEGBERG, J.T. CASSADAY*
J. Am. Chem. Soc. **73**, 557 (1951)
- b) *R.J.W. CREMLYN*
J. Chem. Soc. 2475 (1964)
- c) *G. BERKELHAMMER, S. DU BREUIL, R.W. YOUNG*
J. Org. Chem. **26**, 2281 (1961)
- 306 *M. CURCI*
Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (1992)
- 307 *R.L. MAGOLDA, P.R. JOHNSON*
Tetrahedron letters **26**, 1167 (1985)
- 308 a) *E.I. KASHEVAROVA, G.L. GOLOVEN'KIN*
Zh. Obshch. khim. **34**, 3240 (1964); C.A. 62: 3922b
- b) *F.G. D'ALEGIO*
U.S. 3,950,457 (1968); C.A. 85: 47507r
- c) *F.G. D'ALEGIO*
U.S. 4,016,224 (1968); C.A. 87: 22386d
- 309 *W.W. HANNEMAN, R.S. PORTE*
J. Org. Chem. **29**, 2996 (1964)
- 310 *J.J. DICKERT, C.N. ROWE*
J. Org. Chem. **32**, 647 (1967)
- 311 *M.G.B. DREW, M.HASAN, R.J. HOBSON, D.A. RICE*
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1161 (1986)
- 312 *F.G. ROUNDS*
Asle trans. **18**, 79 (1989)
- 313 *P.A. WILLERMET, L.A. MAHONEY, C.M. BISHOP*
Asle Trans. **23**, 217 (1980)
- 314 *M. CERF, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Brevet N° 90/07438
- 315 *M. CERF, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Brevet N° 90/07439
- 316 *W.A. KLESCHICK, C.H. HEATHCOCK*
J. Org. Chem. **43**, 1256 (1978)
- 317 *E. GIPSTEIN, C.G. WILLSON, H. SACHDEV*
J. Org. Chem. **45**, 1486 (1980)
- 318 *S. MITSUO, O. KIYOMI, Y. KHOJI, H. TSUJIKI*
J. Org. Chem. **46**, 2097 (1981)

- 319 *D.H. RICH, J.P. TAM*
Tetrahedron Letters 9, 749 (1977)
- 320 *I. JUJA, E. ROKURO, M. SHIGEKI*
Chem. Letters 4, 401 (1978)
- 321 La synthèse de monomères acryliques hydroxylés dans la partie α du système acrylique est réalisée par l'équipe du Professeur P. CAUBERE (Nancy I) en collaboration avec la Société ATOCHEM.
- 322 *M.F. SEMMELHACK, J.C. TOMESCH, M. CZARNY, S. BOETTGER*
J. Org. Chem. 43, 1250 (1978)
- 323 *R.H. DAVIDSON, G.L. KENYON*
J. Org. Chem. 42, 1030 (1977)
- 324 *K. RAMARAJAN, K. RAMALINGAM, D.J. O'DONNELL, K.D. BERLIN*
Org. synth. Vol. 61, 56 (1983)
- 325 *J.M. CASSADY, G.A. HOWIE, J.M. ROBINSON, I.K. STAMOS*
Org. Synth. Vol. 61, 77 (1983)
- 326 *J. VILLIERAS, M. RAMBAUD*
Org. synth. Vol. 66, 220 (1988)
- 327 Travaux de D. PAQUER et M. SCHNEIDER réalisés au L.C.O.
- 328 *A. COMEL*
Thèse de Docteur de l'Université de Metz (1991)
- 329 Les tests de polymérisation ont été réalisés par l'équipe de M LEGROS et l'équipe de P. GROSJUS (ATOACHEM)

Résumé

Différentes familles d'acrylates ou de thioacrylates soufrés et phosphorés sont décrites. Ces monomères acryliques sont principalement obtenus par diverses condensations de produits soufrés et phosphorés sur des dérivés acryliques.

Leur synthèse repose donc en premier lieu sur la préparation de produits "de départ" contenant du soufre et/ou du phosphore. Des alcools et des chlorures soufrés, des mercaptans, des chlorures de (thio)phosphoryle, des acides dithiophosphoriques contenant des substituants variés ont ainsi été préparés.

Suite à ces préparations, ont été synthétisés :

- ♦ des acrylates soufrés : soit par estérification de l'AA ou l'AMA par des alcools sulfurés soit par C.T.P. de chlorures sulfurés avec l'AK ou le MAK.

La deuxième voie a pu être généralisée à un grand nombre de chlorures sulfurés avec des rendements satisfaisants.

Certains de ces monomères sulfurés ont été oxydés avec le peroxyde d'hydrogène en sulfoxydes et en sulfones avec des rendements quasi-quantitatifs.

- ♦ des thioesters acryliques : différentes méthodes décrites dans la littérature ont été testées. Les facteurs influençant la thioestérification ou l'addition de Michael (réaction compétitive) ont été déterminés. Une nouvelle méthode de synthèse a alors été mise au point. Les rendements observés sont convenables et meilleurs que ceux annoncés dans la littérature. Des thioesters acryliques sulfoxydés ont également été synthétisés par oxydation de thioesters acryliques sulfurés avec le peroxyde d'hydrogène.

- ♦ des acrylates phosphorés : le phosphore a été introduit sous forme d'esters phosphoriques, mono et dithiophosphoriques.

Les réactions testées présentent une mise en œuvre aisée et permettent d'obtenir les produits avec des rendements quasi-quantitatifs.

- ♦ des acrylates contenant du soufre et/ou du phosphore dans la partie α du système acrylique ont été synthétisés à partir de l' α -hydroxyméthyl et de l' α -bromométhyl acrylate d'éthyle.

La plupart des monomères acryliques obtenus sont nouveaux. Ces divers travaux ont conduit à trois brevets déposés par la société ATOCHEM, un quatrième est en cours d'étude.

Abstract

Acrylic and thioacrylic monomers containing sulfur and/or phosphorus are described. They are mainly obtained by different condensations of sulfuretted and phosphorated compounds on acrylic derivatives.

First, the compounds containing sulfur and/or phosphorus have been prepared, such as sulfuretted alcohols and chlorides, mercaptans, (thio)phosphoryl chlorides, dithiophosphoric acids, many of them with various radicals.

Thus, acrylic monomers have been synthesized from these products :

- ♦ sulfuretted acrylic monomers : either by esterification of AA and AMA with sulfuretted alcohols or by P.T.C. of AK and MAK with sulfuretted chlorides.

The last method has been applied to a great number of sulfuretted chlorides with good yields.

Some of these compounds have been oxidized in sulfinyl and sulfonyl derivatives by means of hydrogen peroxide. Yields are almost quantitative.

- ♦ thioacrylic monomers : different methods described in the literature have been tested. The main factors which have an influence on the "thioesterification" or Michael addition (by-side reaction) have been determined. A new way has therefore been focused. Yields obtained are good and usually better than those cited of the literature.

- ♦ phosphorated acrylic monomers : phosphorus has been introduced in the form of phosphoric, or as mono or dithiophosphoric esters. The work-up of most of the reactions are easy and allow to obtain products with good yields.

- ♦ sulfur and phosphorus have been introduced by similar ways in α of the acrylic system from either ethyl α -hydroxymethylacrylic ester or ethyl α -bromomethylacrylic ester.

Most of the synthesized monomers are new. Three patents have been registered by ATOCHEM, and an other one is at present time being studied.

Mots clefs

- acrylique, acrylate, thioacrylate
- sulfure, disulfure, sulfoxyde, sulfone
- ester phosphorique, thiophosphorique, dithiophosphorique
- RMN 1H , ^{13}C , ^{31}P
- C.T.P.