Etude de la réactivité des acides (méth)acryliques et O,O-diéthyldithiophosphorique sur des systèmes éthyléniques : synthèse de monomères (méth)acryliques et O,O,S-trialkylthionophosphates

Jean-Michel Ndong Mebah

▶ **To cite this version:**

Jean-Michel Ndong Mebah. Etude de la réactivité des acides (méth)acryliques et O,O-diéthyldithiophosphorique sur des systèmes éthyléniques : synthèse de monomères (méth)acryliques et O,O,S-trialkylthionophosphates. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1992. Français. NNT : 1992METZ037S . tel-01776002

HAL Id: tel-01776002
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776002

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

UB 77875

S/M3
92/88
3 Ex

Université de METZ
UFR Sci FA

Laboratoire de Chimie Organique

THESE

Présentée
Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

MENTION CHIMIE, CHIMIE PHYSIQUE

Par

Jean Michel NDONG MEBAH
Maître ès Sciences Mention Chimie

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 19920785
Cote S/M3 92/37
Loc Magasin

ETUDE DE LA REACTIVITE DES ACIDES (METH) ACRYLIQUE ET O,O-DIETHYLDITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES.

SYNTHESE DE MONOMERES (METH)ACRYLIQUES ET O,O,S-TRIALKYLTHIONOPHOSPHATES.

Soutenue le 23 Octobre 1992 devant la commission d'examen

Membres du Jury

P. COUTROT	:	Professeur à l'Université de Nancy I.
P. LE PERCHEC	:	Directeur de Recherches au CNRS (Rapporteur).
S. MASSON	:	Directeur de Recherches au CNRS (Rapporteur).
J. L. MIELOSZYNSKI	:	Maître de Conférences à l'Université de Metz.
D. PAQUER	:	Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse).

A la mémoire de ma Grand-mère (8/5/1912 - 24/1/1991).

"Don't turn back to know the future".

M. L. KING

"Préférons la force de l'argument à l'argument de la force".

T. SANKARA

REMERCIEMENTS :

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 remerciements pour l'intérêt qu'ils lui ont toujours porté.

Je prie Monsieur P. MASSON, Directeur de Recherches au CNRS (Caen) et Monsieur P. LE PERCHEC, Directeur de Recherches au CNRS (Vernaison), de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie Monsieur P. COUTROT, Professeur à l'Université de Nancy I, qui m'a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de ma thèse et d'examiner ce mémoire.

A ces remerciements, j'associe tous les membres du Laboratoire qui m'ont permis par leur collaboration ou leur amitié d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions.

Je pense ainsi à tous les techniciens : Mme M. WANIOSKY (Spectroscopie RMN H^1 et P^{31}), Mr G. GUARATO (l'artiste), Mlle C. LUCAS (Chromatographie), Mme V. PODDIG et Mme F. WUNSCH (Secrétaire), ainsi qu'à tout le personnel enseignant (Professeurs et Maîtres de conférences).

Mon regard se tournera enfin vers mes collègues chercheurs : A. COMEL, M. AADIL, M. CURCI, H. CHANTAR, D. ROBERT, V. DODIN, C. SHIES et J. L. MELWIG, avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables.

"Je n'ai connu que vous, avant de vous connaître"

A vous...

Je ne saurais présenter ce mémoire sans avoir une pensée affectueuse pour ma famille et tous mes amis : ceux et celles qui m'ont tout le temps soutenu et ont su partager mes joies et mes tristesses tout au long de ces années de Recherches.

De cette façon,

Je tiens à remercier mes parents qui, par leur appui financier permanent et la vision optimiste du monde qu'ils m'ont toujours inculquée, m'ont permis d'arriver à ce niveau d'études.

Je dédie ce mémoire à mes cinq frères et soeurs : Alice, Brigitte, Achille, Raoul et Eric, au nom de toutes ces années d'amour et de joie que nous avons toujours partagées et que nous partagerons encore.

Qu'Alyson trouve dans ce mémoire tout l'amour, la reconnaissance et la sollicitude que j'éprouve pour elle. La patience et la compréhension dont elle a toujours fait preuve à mon égard, était pour moi le meilleur stimulant au travail.

J'exprime enfin mes plus vifs remerciements à mes amis : Guy, Franck et Anne, Théo, Bruno, Anne-Nicole, Youss, Michel, Didier et Annick, Jean-Paul, et Aline. Avec eux, j'ai appris à ne jamais être seul, à pardonner, et surtout à aimer mon prochain.

ABREVIATIONS

AA	:	Acide acrylique
ADTP	:	Acide dithiophosphorique
AE	:	Acrylate d'éthyle
AGLY	:	Acrylate de glycidyle
AM	:	Acrylate de méthyle
AMA	:	Acide méthacrylique
APTS	:	Acide paratoluènesulfonique
AXN-1010	:	Amberlyst XN-1010
A15	:	Amberlyst 15
BHT	:	3, 5-di-tert-butyl 4-hydroxytoluène
Bu	:	Butyle
n.Bu	:	n-butyle
t.Bu	:	tertio-butyle
C.A	:	Chemical abstract
C.T.P	:	Catalyse par transfert de phase
DABCO	:	1, 4-Diazabicyclo [2. 2. 2] octane
DBN	:	1, 5-Diazabicyclo [4. 3. 0] non-5-ène
DBU	:	1, 8-Diazabicyclo [5. 4. 0] undec-7-ène
DCPD	:	Dicyclopentadiène
DMSO	:	Diméthylsulfoxyde
EMHQ	:	Ether monométhylique de l'hydroquinone
Et	:	Ethyle
GRAL	:	Groupe de Recherches Acrylique Lorrain
HQ	:	Hydroquinone
I. C	:	Ionisation chimique
I. E	:	Ionisation électronique
I. F. P	:	Institut Français du Pétrole
I. R	:	Infra-rouge
L.C.O	:	Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Metz
MAE	:	Méthacrylate d'éthyle
MAGLY	:	Méthacrylate de glycidyle
MAK	:	Méthacrylate de potassium
MAM	:	Méthacrylate de méthyle
MANa	:	Méthylate de sodium
Me	:	Méthyle
MFA	:	Multifonctionnal acrylics
NBS	:	N-Bromosuccinimide
PPA	:	Acide polyphosphorique
i.pr	:	Iso propyle
PTZ	:	phénothiazine
Rdt	:	Rendement
RMN	:	Resonance Magnétique Nucléaire
SM	:	Spectroscopie de masse
SM/CG	:	Spectroscopie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse
Tg	:	Température de transition vitreuse
THF	:	Tétrahydrofuranne
UV	:	Ultraviolet
ρ	:	Rendement

SOMMAIRE

PLAN

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : PRESENTATION

I BIBLIOGRAPHIE 4

I - 1 Les acrylates et leurs applications 4

I - 2 Les O,O,S trialkylthionophosphates et leurs applications 7

II STRATEGIE DE SYNTHESE 11

CHAPITRE II : SYNTHESE DE PRODUITS DE BASE ET DE MONOMERES (METH)ACRYLIQUES (SULFURES) PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION

PARTIE A : SYNTHESE DE PRODUITS DE BASE 16

I SYNTHESE D'ALCOOLS (DI) SULFURES 16

I - 1 Réaction entre des mercaptates alcalins et des alcools chlorés 17

I - 2 Réaction entre un mercaptan et un alcène 19

I - 3 Oxydation d'alcools sulfurés 19

I - 4 Synthèse d'alcools disulfurés 20

II SYNTHESE DE CHLORURES SULFURES 22

II - 1 Action du chlorure de thionyle sur des alcools sulfurés 22

II - 2 Oxydation de chlorures sulfurés 23
II - 2 - 1 Action de l'eau oxygénée
II - 2 - 2 Action de l'acide métachloroperbenzoïque

III SYNTHESE D'ALCENES HETEROATOMIQUES 24

III - 1 Action d'un mercaptate alcalin sur un halogénure éthylénique : synthèse de sulfures éthyléniques de type allylique 25

III - 2 Condensation d'un phénate sur un chlorure éthylénique : synthèse d'éthers éthyléniques de type allylique 25

III - 3 Déshydrohalogénation 27
III - 3 - 1 Action du tertiobutylate de potassium
III - 3 - 2 Action du DBU

III - 4 Isomérisation d'alcènes hétéroatomiques 30
III - 4 - 1 Synthèse de sulfures éthyléniques de type vinylique
III - 4 - 2 Synthèse d'éthers éthyléniques de type vinylique
III - 4 - 3 Discussions

III - 5 Synthèse d'un sulfure acétylénique 33

IV SYNTHESE D'ALCENES NON HETEROATOMIQUES 34

IV - 1 Synthèse du méthylènecyclohexane 35

IV - 2 Synthèse du 4-méthyl 1-cyclohexène 35

PARTIE B : SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION / COMPARAISON AVEC L'ESTERIFICATION DIRECTE ET LA CTP 36

I INTRODUCTION 36

II SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES (SULFURES) PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION 37

II - 1 Présentation de la méthode 37
II - 2 Montage de la manipulation au laboratoire 38
II - 3 Résultats et discussions 39

III SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES SULFURES PAR REACTION D'ESTERIFICATION 42

IV SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES SULFURES PAR C.T.P 43

V COMPARAISON DES TROIS METHODES 43

CONCLUSIONS 46

CHAPITRE III : ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE ET DE L'ACIDE O,O-DIETHYLDITHIO-PHOSPHORIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES. SYNTHESE D'ACRYLATES ET DE O,O,S-TRIALKYLTHIONO-PHOSPHATES

PARTIE A : REACTIVITE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES / SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES 47

I INTRODUCTION 47

II SYNTHESE DE MONOMERES ACRYLIQUES PAR ADDITION DIRECTE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE PPA 49

II - 1 Rappel bibliographique sur le PPA 49

II - 2 Choix des conditions de travail 54

II - 3 Réactions sur des dérivés éthyléniques cycliques 55

II - 3 - 1 Réaction sur des oléfines non substituées

II - 3 - 2 Réaction sur des oléfines substituées

II - 3 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

II - 4 Réactions sur des dérivés éthyléniques acycliques 60

II - 4 - 1 Réaction sur des oléfines non substituées

II - 4 - 2 Réaction sur des oléfines substituées

II - 4 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

III SYNTHESE DE MONOMERES ACRYLIQUES PAR ADDITION DIRECTE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES EN PRESENCE D'A15 64

III - 1 Rappel bibliographique 64

III - 2 Réactions sur des dérivés éthyléniques cycliques 65
III - 2 - 1 Réaction sur des oléfines non substituées
III - 2 - 2 Réaction sur des oléfines substituées
III - 2 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

III - 2 Réactions sur des dérivés éthyléniques acycliques 67
III - 3 - 1 Réaction sur des oléfines non substituées
III - 3 - 2 Réaction sur des oléfines substituées
III - 3 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

IV AUTRES ESSAIS D'ADDITIONS 70

IV - 1 Addition d'un sel d'acide (meth) acrylique sur des systèmes éthyléniques conjugués par CTP 70
IV - 2 Addition de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques en présence de catalyseur à base de palladium 71

V CONCLUSION 72

PARTIE B : REACTIVITE DE L'ACIDE O,O-DIETHYL DITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES / SYNTHESE DE O,O,S TRIAKYLTHIONOPHOSPHATES 74

I INTRODUCTION 74

II REACTIONS SUR DES OLEFINES SIMPLES 75

II - 1 Cas d'oléfines cycliques 75
II - 2 Cas d'oléfines acycliques 80

III REACTIONS SUR DES ALCENES HETEROSUBSTITUES EN POSITION ALLYLIQUE 81

III - 1 Cas de systèmes cycliques 81
III - 2 Cas de systèmes acycliques 82

IV REACTIONS SUR DES ALCENES HETEROSUBSTITUES EN POSITION VINYLIQUE 84

IV - 1 Cas de systèmes cycliques 84
IV - 2 Cas de systèmes acycliques 86

V REACTIONS SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES CONJUGUES 87

V - 1 Cas d'acides et esters (meth) acryliques (hétéroatomiques) 87
V - 2 Cas de cyanures vinyliques 89
V - 3 Cas d'alcènes sulfonés et cétoniques 90

VI REACTIONS D'ADDITION SELECTIVE SUR DES SYSTEMES DIETHYLENIQUES 92

VI - 1 Cas de dioléfines 93

VI - 2 Cas d'alcènes conjugués contenant une double liaison 94
VI - 2 - 1 Cas de (meth) acrylates de (meth) allyle
VI - 2 - 2 Cas des systèmes du type $CH_2=C(Z)COO(CH_2)_2SCH_2C(X)=CH_2$
VI - 2 - 3 Cas du $CH_3CH=CHCOOCH=CH_2$

VII REACTIONS D'ADDITION SELECTIVE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES EPOXYDES 97

VIII REACTION SUR UN ALCYNE 99

IX CONCLUSION 100

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

I SYNTHESE D'ALCOOLS ET DE CHLORURES SULFURES 103

I - 1 Synthèse d'alcools monosulfurés 103
I - 2 Synthèse d'alcools disulfurés 106
I - 3 Synthèse de chlorures sulfurés 109
I - 4 Synthèse d'hydroxy-sulfones et sulfoxydes et de chloro-sulfones 110

II SYNTHESE D'ALCENES HETEROATOMIQUES 112

II - 1 Synthèse de sulfures éthyléniques 112
II - 2 Synthèse d'éthers éthyléniques de type allylique 116
II - 3 Synthèse de sulfures et éthers éthyléniques de type vinylique 117
II - 4 Synthèse d'un sulfure acétylénique 119
II - 5 Synthèse d'oléfines 119

III SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION 122

III - 1 Montage de la manipulation 122
III - 2 Schéma opératoire général 123

IV SYNTHESE D'ESTERS (METH) ACRYLIQUES PAR ADDITION DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES 129

IV - 1 Schéma opératoire général en présence de PPA 129
IV - 2 Schéma opératoire général en présence d'A15 129

V SYNTHESE DE O,O,S TRIALKYLTHIONOPHOSPHATES 137

V - 1 Préparation de l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique 137

V - 2 Synthèse de O,O,S trialkylthionophosphates 137

CONCLUSION GENERALE 152

ANNEXES 154

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 163

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est structuré autour de deux thèmes principaux :

- l'étude de la réactivité de l'acide (meth) acrylique sur des systèmes éthyléniques, [synthèse de monomères acryliques (hétéroatomiques)],

- l'étude de la réactivité de l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique sur des systèmes éthyléniques, [synthèse de O,O,S trialkylthiono-phosphates].

◊ Dans le cadre des dérivés acryliques, il est important de savoir que ces composés connaissent depuis ces vingt dernières années un développement considérable aussi bien dans les secteurs industriels traditionnels (textiles, peintures, adhésifs...) que dans les secteurs modernes de hautes technologies (fibres optiques, matériaux composites, résines...).

Il existe aujourd'hui une panoplie de monomères acryliques connus et ce nombre est en constante augmentation. De ce fait, il était important de faire des corrélations entre la structure chimique et les éventuelles propriétés de ces dérivés. La réalisation de ceci nécessite un immense travail de recherche fondamentale, concernant notamment l'influence des divers groupements fonctionnels sur les propriétés des polymères et copolymères obtenus.
C'est dans cette optique que le **Groupe de Recherche Acrylique Lorrain** (**GRAL**) a été crée, groupe dont notre laboratoire fait partie intégrante.

Dans le cadre de sa collaboration avec **ELF/ATOCHEM**, le **L.C.O** a alors entrepris de fonctionnaliser des monomères acryliques en

intégrant dans la chaîne estérifiante des hétéroatomes; en particulier les atomes de soufre, de phosphore, d'azote et d'oxygène.

A partir du sujet qui nous a été confié, nous avons procédé à :

- l'étude de la réactivité de l'acide (meth) acrylique ou de son sel sur des dérivés éthyléniques (hétéroatomiques), en présence de catalyseurs acides, à base de métaux lourds, ou par catalyse par transfert de phase,

- la synthèse d'acrylates par réaction de transestérification.

◊ En ce qui concerne les triesters dithiophosphorés, ce sont des molécules surtout connues pour leur utilisation comme additifs pétroliers et en tant qu'insecticides. Ces dérivés ont connu un essor certain depuis les années 1950.

Le Laboratoire de Chimie Organique de Metz qui travaille également en étroite collaboration avec l'**Institut Français du Pétrole** (**I.F.P**) s'est engagé à introduire le maximum d'hétéroatomes dans les différents radicaux de ces molécules. Ceci, afin d'augmenter éventuellement leur efficacité en tant qu'additifs extrême-pression, anti-usure et anti-oxydant.

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de O,O,S trialkylthionophosphates par une technique industriellement très intéressante, car peu onéreuse et peu polluante, qui est l'addition directe d'acides dithiophosphoriques sur des alcènes.

Dans cette optique, nous avons alors :

- étudié la réactivité d'un acide dithiophosphorique en présence de divers systèmes éthyléniques (simples, activés, conjugués) et diéthyléniques,

- mis au point une technique de synthèse générale de triesters correspondants, tout en attachant un intérêt certain aux rendements

obtenus, ceci dans le cadre d'une éventuelle application industrielle.

◊ Les monomères acryliques et les O,O,S trialkylthionophosphates sont synthétisés à partir d'esters acryliques de base (A.A, AMA, A.M, MAM) dans le premier cas et de l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique dans le second. Ceci nous a permis de préparer des réactifs fonctionnalisés (alcools et chlorures sulfurés, alcènes éthérés et sulfurés...) condensables sur ces derniers.

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

- étude bibliographique et stratégie de synthèse,

- synthèse de produits de base et de monomères acryliques par réaction de transestérification,

- étude de la réactivité de l'acide (meth) acrylique sur des systèmes éthyléniques sous l'influence d'un catalyseur,

- étude de la réactivité de l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique sur des alcènes,

- résultats expérimentaux et étude spectroscopique.

CHAPITRE I : *PRESENTATION*

I BIBLIOGRAPHIE

I - 1 LES ACRYLATES ET LEURS APPLICATIONS

Depuis 1930[1], les acrylates ont connu un essor considérable et ceci pour les raisons principales suivantes :

- les monomères sont des molécules très réactives, qui conduisent à des polymères et à des copolymères dont les propriétés sont assez variables. Les techniques de polymérisation sont bien maîtrisées et ces produits lourds sont généralement obtenus en masse, en émulsion, en solution, par U.V...

- la compatibilité de certains polymères acryliques avec les systèmes aqueux leur permet de se substituer aux produits à base de solvants tels que les encres et les peintures. De même, une aptitude au gonflement autorise leur emploi en tant que floculant.

Ainsi, l'utilisation d'acrylates se retrouve aussi bien dans les secteurs industriels traditionnels (papiers, textiles, peintures, adhésifs, détergents) que dans les domaines plus récents de hautes technologies (fibres électroniques et optoélectroniques, résines pour l'électronique, matériaux composites et alliages de polymères...).

Constamment, des recherches sur les propriétés de nouveaux polymères sont entreprises. Les exemples sélectionnés ci-dessous, permettent un tour d'horizon rapide des différentes possibilités de ces composés :

- **le verre acrylique** (polyméthacrylate de méthyle : PMMA)[2] connait de nombreuses applications du fait de ses bonnes propriétés optiques et mécaniques. Ainsi du hublot d'avion au mobilier design, de l'écran de télévision au téléphone, ce polymère est totalement intégré à notre vie quotidienne.

- **la fibre textile acrylique**[2] concurrence depuis longtemps la laine dans de nombreux domaines. Elle est industriellement obtenue par copolymérisation entre l'acrylonitrile et le (meth) acrylate de méthyle.

- **les peintures acryliques**[2] sont plus récentes. Elles présentent les particularités d'être très résistantes, solubles dans l'eau et très peu toxiques pour

l'environnement. Sans solvant, elles connaissent un succès croissant tant dans le milieu industriel qu'auprès du grand public. Ces peintures sont formulées à base de copolymères acryliques.

On peut enfin citer des **applications moins connues** qui de plus en plus se développent, particulièrement dans le domaine des adhésifs à hautes perfomances, des encres à l'eau, des détergents, des lubrifiants...
Dans ce registre, il existe également des domaines de pointe plus actuels. Nous citerons à titre d'exemple :

- les applications en optique, avec les fibres optiques acryliques, les scintillateurs,

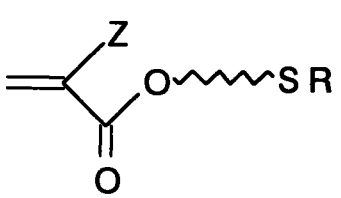
- les applications en électronique, avec les condensateurs multicouches et les photopolymères pour circuits imprimés,

- les applications biomédicales avec les matériaux pour l'art dentaire, les verres de contact, les prothèses et appareils orthopédiques.

En ce qui concerne le cas particulier des acrylates soufrés, ceux-ci ont fait l'objet d'une recherche bibliographique(3) dans le cadre de la collaboration entre ELF/ATOCHEM et notre laboratoire. Ces produits couvrent un domaine relativement peu développé et leurs utilisations sont encore mal définies. Ceci explique d'ailleurs, les nombreuses recherches axées actuellement sur ce type de composés.

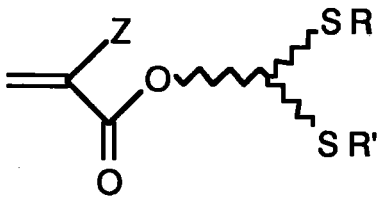
Nous remarquerons néanmoins qu'aujourd'hui, il en existe certains qui sont connus et de plus en plus utilisés, notamment :

- **les sulfures** : dont les polymères sont utilisés comme floculant(4), matériau de moulage (5-7) et additif de viscosité(8).



Z = H, M e

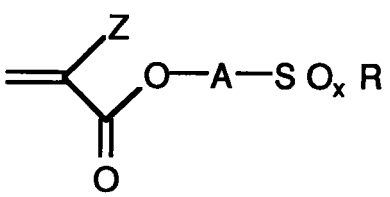
R = alkyle, thioalkyle, aryle



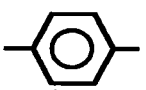
Z = H, Me

R, R' = alkyles

- **les sulfoxydes et sulfones** : utilisés une fois de plus comme additif de viscosité[8], mais également en impression[9,10] et en médécine[11] car ils facilitent la pénétration cutanée des médicaments :



Z = H, Me

A = - $(CH_2)_{n-1}$ -  (n > 1)

x = 1, 2

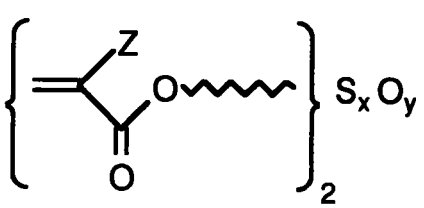
R = alkyle, aryle

- **les sulfonates, sulfates et sels de sulfonium** : ces dérivés, du fait de leur hydrosolubilité, couvre un domaine d'application beaucoup plus étendu dans lequel nous indiquerons :

- la pétrochimie[12],
- le textile (coloration de fibres acryliques)[13-15],
- la détergence, les échangeurs d'ions[16].

- **les M.F.A ("multifonctionnal acrylics")** : constitués de deux ou plusieurs motifs acryliques fonctionnalisés, greffés sur un monosulfure, disulfure ou sulfone.

Ces dérivés apportent une bonne adhésion, une bonne résistance à la chaleur et une température de transition vitreuse (Tg)[1] assez basse, d'où leur utilisation en optique[21-23] et comme réticulant[17-20].



Z = H, Me

x = 1, 2

y = 0, 2

- **les fonctions complexes** : ce sont des composés constitués essentiellement de cycles aromatiques et d'hétérocycles fonctionnalisés. Certains de ces monomères dérivent de molécules à caractère pharmaceutique d'où leur utilisation en médécine en tant que bronchodilatateurs et antidépresseurs[24], anti-bactériens[25]... ou en agronomie en tant qu'herbicides[26].

Parmi, les hétéroatomes incorporés dans la chimie des acryliques, nous noterons le phosphore pour la production d'acrylates phosphorés, chimie en plein essor actuellement[27].

I - 2 LES O,O,S TRIALKYLTHIONOPHOSPHATES ET LEURS APPLICATIONS.

L'étude des composés thiophosphoroorganiques a de tout temps intéressé les chimistes. Ceci est sûrement dû au fait que sur le plan industriel, ces dérivés trouvent de nombreuses applications que nous pouvons diviser en deux grandes catégories :

- les applications techniques, qui utilisent les dithiophosphorés comme agents de flottation, surfactants, plastifiants, additifs pour lubrifiants...

- les applications biologiques et pharmacologiques, principalement dans les insecticides, les fongicides et les médicaments.

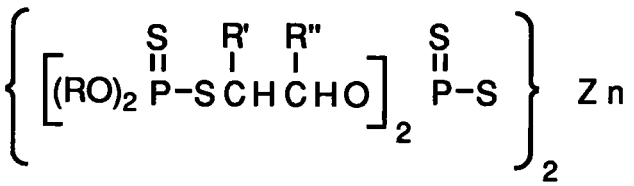
I - 2 - 1 APPLICATIONS TECHNIQUES

Le domaine de la lubrification est certainement celui dans lequel ces dérivés ont le plus servi. Les exemples en sont par conséquent nombreux.

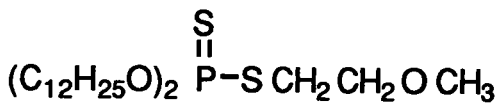
Ainsi, les dialkyldithiophosphates de zinc en particulier et les O,O,S triesters d'acides dithiophosphoriques en général possédent des propriétés mécaniques très intéressantes. Ce sont de bons agents **anti-oxydant**[28,29], **anti-usure**[30,31] et **extrême pression**[32,33]. Leur mode d'action dans ces différents registres, bien qu'encore mal défini, a fait l'objet de nombreuses publications.

La présence des atomes de soufre et de phosphore dans ces molécules semble essentielle à leur efficacité. Une étude de l'Institut Français du Pétrole

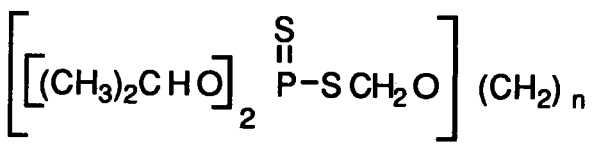
(I.F.P)[34] montre d'ailleurs que plus le nombre d'hétéroatomes est élevé, mieux ces produits (à des concentrations inférieures aux standards) montrent une plus grande efficacité. Cette expérience a été principalement effectuée sur les dialkyldithiophosphyl dithiophosphates de zinc représentés ci-dessous :



Dans ce contexte, les recherches actuelles s'orientent vers les O,O,S trialkylthionophosphates fonctionnalisés contenant le maximum d'hétéroatomes. A titre d'exemple, les dithiophosphates les plus utilisés pour le moment en industrie sont :



anti-usure[35]



anti-usure[36]

extrême pression

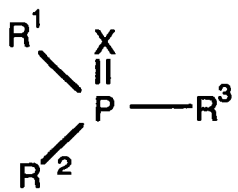
Par ailleurs, en dehors de la lubrification d'autres applications[37] sont possibles. ces composés peuvent notamment être utilisés en tant que plastifiants, antidéflagrants[38] et ignifugeants[39].

I - 2 - 2 APPLICATIONS BIOLOGIQUES ET PHARMACOLOGIQUES

Les dithiophosphates se retrouvent également abondamment dans le domaine biologique et pharmacologique.

• En **biologie**, ils interviennent dans :

- les ***insecticides*** : ce domaine d'application est très vaste et de nombreuses molécules sont commercialisées. Celles-ci agissent en fait comme inhibiteur de la cholineestérase[40-44], en créant une cholineestérase phosphorylée. Les dérivés thiophosphoroorganiques généralement utilisés ici, ont pour formule générale :

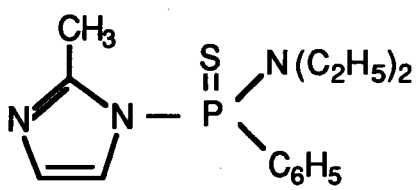


X = S, O

La "force" d'un insecticide dépendant de différents paramètres, notamment la nature de R^1, R^2, R^3, du groupe partant...; de nombreuses corrélations "structure/propriétés" ont par ailleurs été effectuées à ce sujet[45-48].

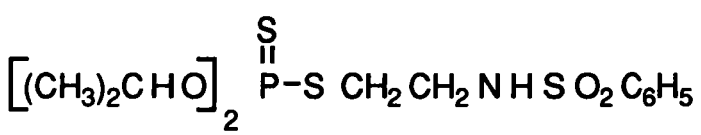
- les ***fongicides*** : les dithiophosphates qui possédent cette propriété sont peu nombreux et essentiellement représentés par les dérivés thiophosphorés contenant un radical hétérocycle[49,50].

L'un des plus représentatifs dans ce domaine est décrit ci-dessous :



- les ***herbicides*** : les dithiophosphates détruisent les mauvaises herbes en agissant de manières diverses. Ils peuvent en particulier intervenir dans le système oxydo-réducteur de la plante, bloquer certains processus biologiques, donc empêcher la photosynthèse en désactivant la chlorophylle[51,52].

On peut citer ici à titre d'exemple[51] :



• En **pharmacologie**, ces composés ont d'assez bonnes vertus thérapeutiques. Leurs applications ici sont basées sur les propriétés qu'ils ont à inhiber la cholinestérase. Ils sont de ce fait utilisés en ophtalmologie dans le traitement du glaucome(53) et dans le traitement des infections (bactéricides, anti-parasitaires)(54).

De part leur très forte activité, les potentialités des dithiophosphates dans ce domaine sont à priori innombrables. Toutefois, leur relative toxicité en réduit le nombre utilisable.

II STRATEGIE DE SYNTHESE

L'objectif de ce travail est axé sur l'étude de la réactivité des acides (meth) acrylique et O,O-diéthyldithiophosphorique sur des systèmes éthyléniques (hétéroatomiques), pour la synthèse d'esters correspondants. Dans le cadre des dérivés acryliques, nous sortons de cette étude en mettant au point la synthèse de différents monomères par réaction de transestérification.

Les composés obtenus au cours de ce travail peuvent également l'être par d'autres techniques de synthèse. Toutefois, il nous a paru souhaitable de mieux cerner la réaction acide-alcène, car cette méthode, en "une seule étape", est industriellement très convoitée du fait de la relative facilité d'obtention des dérivés éthyléniques (hétéroatomiques) et de leur chimie bien maîtrisée.

Tout au long de ces travaux, nous avons toujours essayé d'introduire le maximum d'hétéroatomes dans nos molécules, afin d'une part de mieux appréhender leur influence éventuelle sur les réactions étudiées, puis d'autre part, pour une production d'esters fonctionnalisés. Ceci, dans l'optique d'une ultérieure réalisation des corrélations "structure - propriétés".

Pour cela, il nous a donc fallu :

- dans un premier temps, préparer par différentes voies de synthèse classiques des "matières premières" (alcools, alcènes, souvent esters acryliques) suffisamment ciblés, afin de mieux répondre aux études envisagées,

- ensuite, mettre au point des techniques de synthèse adaptées, favorisant au maximum la production d'esters aussi bien dans le cadre des dérivés acryliques, que thiophosphorés.

Nous présentons dans les schémas qui suivent, les principales réactions effectuées :

- Schéma 1 : synthèse d'alcools, chlorures et alcènes hétéroatomiques.

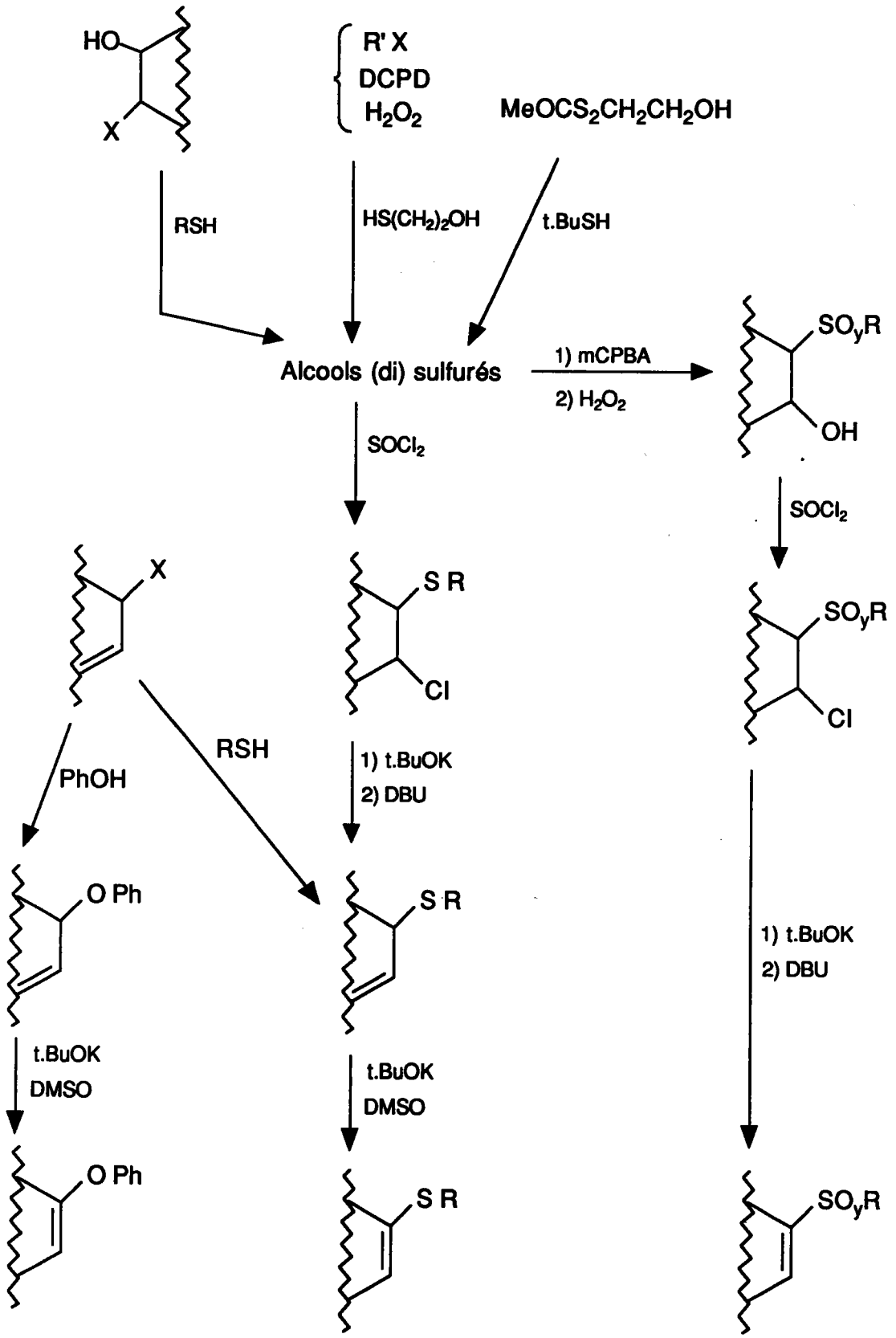
- Schéma 2 : synthèse de monomères (meth) acryliques par réaction de transestérification.

- Schéma 3 : réactivité de l'acide (meth) acrylique sur des systèmes éthyléniques / Synthèse de monomères (meth) acryliques.

- Schéma 4 : réactivité de l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique sur des systèmes éthyléniques / Synthèse de O,O,S trialkylthionophosphates.

SCHEMA 1 :

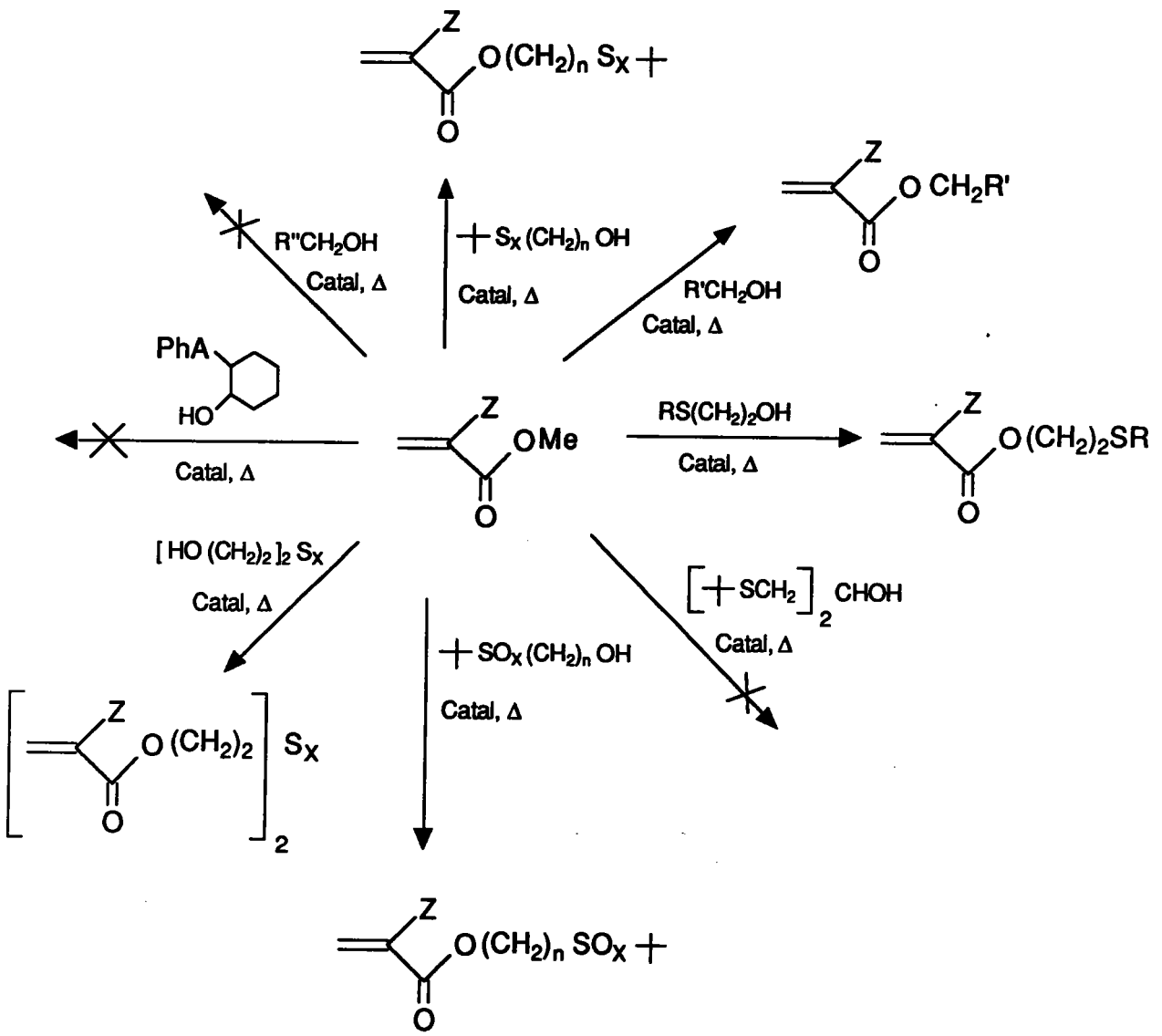
SYNTHESE D'ALCOOLS, CHLORURES ET ALCENES HETEROATOMIQUES.



X = Cl, Br. y = 1, 2. R, R', = alkyle, phényle.

SCHEMA 2 :

SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION



Z = H, Me.

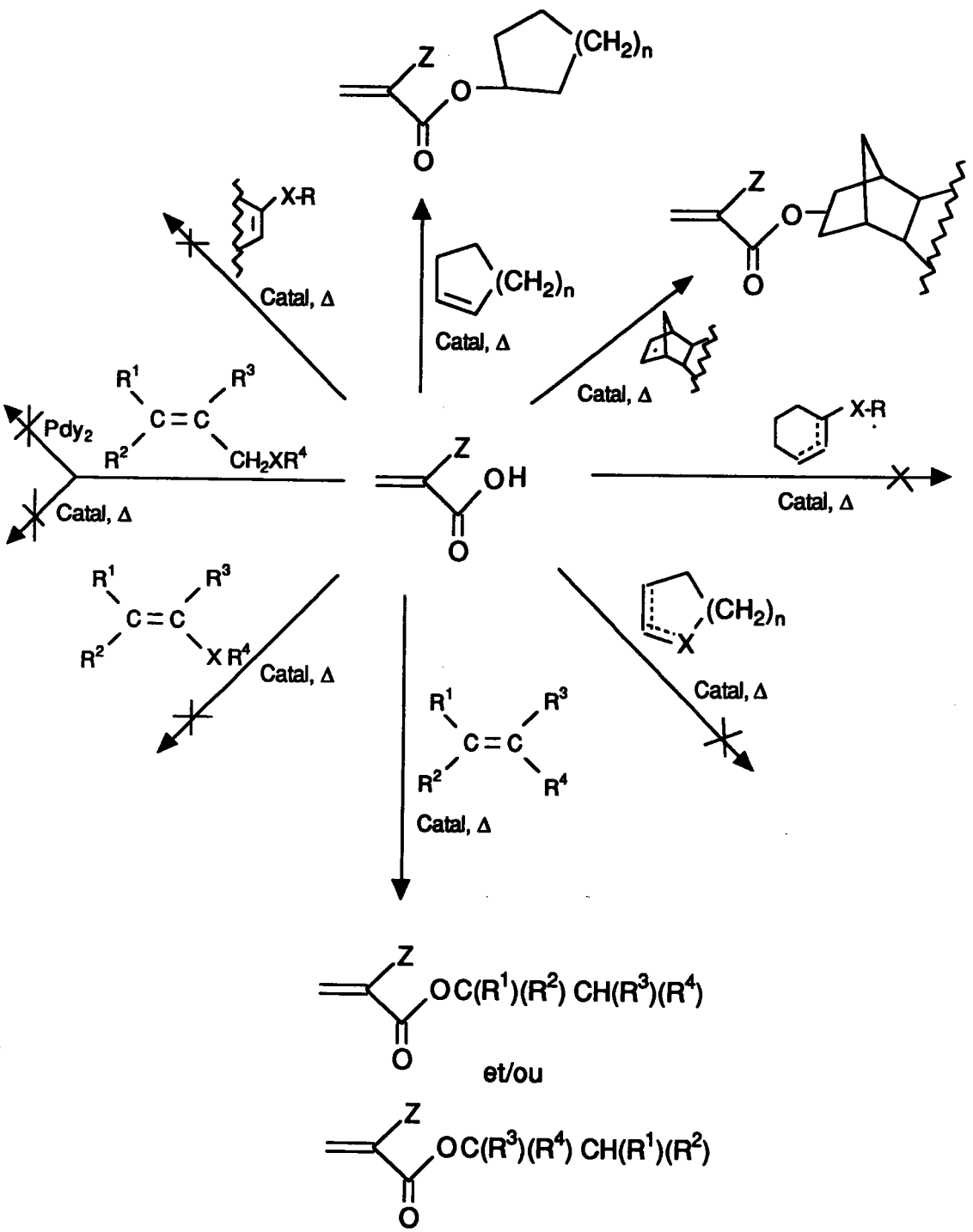
Catal : Titanates, $Zr(ACAC)_4$, APTS.

R = Ph, DCPD, $CH_2=C(Z)$....; R' = $CH_3(CH_2)_2$, Ph, $CH_2=C(Z)$...; R" = CH_2Cl, $CH_2(OCH2CH2)_2Cl$.

n = 2, 3...6 ; X = 1, 2. A = S, O.

SCHEMA 3 :

REACTIVITE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES / SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES



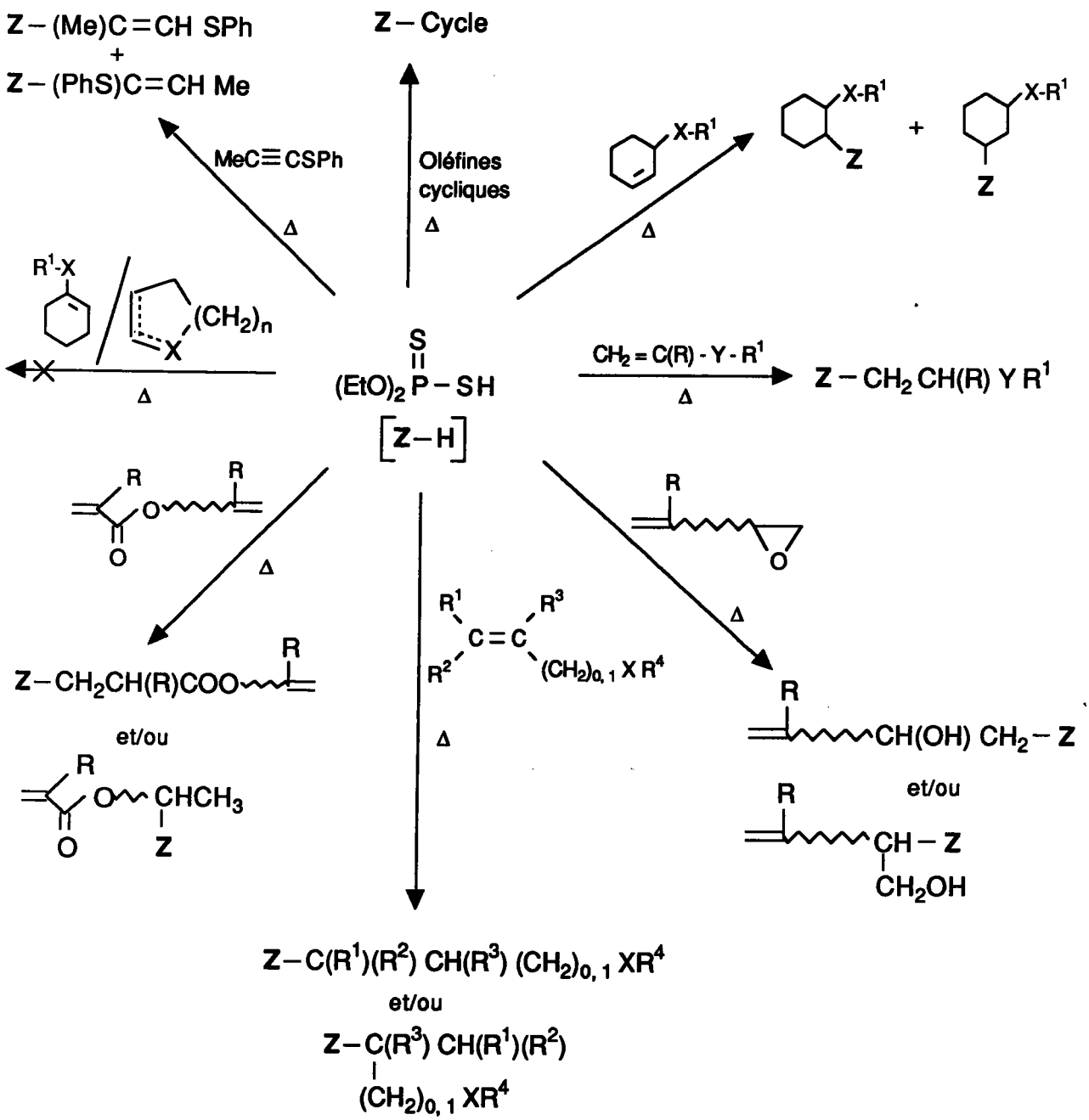
Z = H, Me.

R^1, R^2, R^3, R^4 = H, alkyle, phényle. X = O, S, N, SO_2, NO_2, CN.

Catal = PPA, A15.

SCHEMA 4 :

REACTIVITE DE L'ACIDE O,O-DIETHYLDITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES / SYNTHESE DE O,O,S TRIALKYLTHIONOPHOSPHATES.



X = O, S, N, SO_2.

Y = COO, CN, SO_2.

R^1, R^2, R^3, R^4 = H, alkyle, phényle.

R = H, Me.

CHAPITRE II :

SYNTHESE DE PRODUITS DE BASE ET DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES (SULFURES) PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION

PARTIE A : SYNTHESE DE PRODUITS DE BASE

Ainsi que nous l'avons déja mentionné notre but au niveau synthétique était de préparer :

- soit des esters (meth) acryliques par addition directe de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines simples ou des dérivés éthyléniques hétéroatomiques,

- soit des esters (meth) acryliques contenant des hétéroatomes par transestérification,

- soit des triesters dithiophosphorés par addition directe des acides correspondants sur des systèmes éthyléniques.

Pour cela, il a fallu préparer les produits de base utilisables pour chacune des réactions envisagées. En général, ces produits ont d'abord été choisis en fonction des différents esters ciblés, mais aussi en fonction des études de réactivité que nous comptions entreprendre avec les acides (meth) acrylique et diéthyldithiophosphorique.
Les dérivés éthyléniques étant rarement obtenus en une seule étape, nous avons synthétisé toute une panoplie d'alcools et de chlorures hétéroatomiques qui ont servi d'intermédiaires pour aboutir à ces produits finaux.

I SYNTHESE D'ALCOOLS (DI) SULFURES

Les alcools (di) sulfurés sont relativement aisés à obtenir. De nombreuses voies d'accés[55-60] à ce type de produits sont décrites dans la littérature. Les composés que nous avons synthétisés peuvent être classés de la manière suivante :

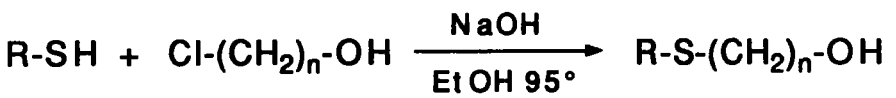
- les alcools "monosulfurés",

- les alcools disulfurés "symétriques" ou "non symétriques",

- les sulfones et sulfoxydes hydroxylés.

Lors de ces synthèses, en fonction du composé visé et de la réactivité

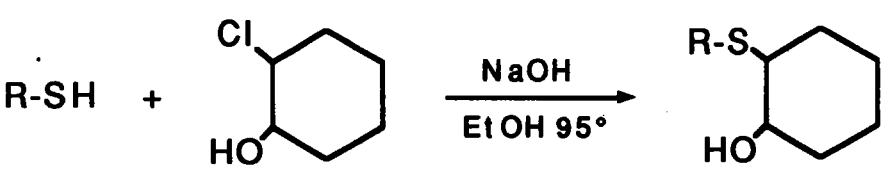
Tableau N°1 : Synthèse d'alcools sulfurés.



Essai n°	Produit n°	R	n	ρ%*
1	**1**	t.Bu	2	90
2	**2**	t.Bu	3	81
3	**3**	t.Bu	4	85
4	**4**	t.Bu	5	89
5	**5**	t.Bu	6	91
6	**6**	Ph	2	90

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

Tableau N°2 : Synthèse d'alcools sulfurés



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
8	**8**	t.Bu	84
9	**9**	n.Bu	84
10	**10**	Ph	86

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

éventuelle des fonctions présentes, nous avons choisi différentes méthodes de préparation.

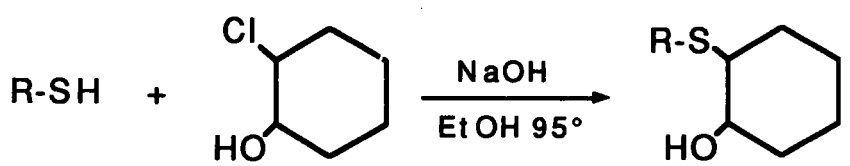
I - 1 REACTION ENTRE DES MERCAPTATES ALCALINS ET DES ALCOOLS CHLORES

Cette réaction a été effectuée selon la méthode préconisée par REIDS(61), qui consiste à réaliser des substitutions nucléophiles sur des halogéno-alcools en milieu éthanolique, à l'aide de mercaptate de soduim.

Les essais réalisés sont les suivants :

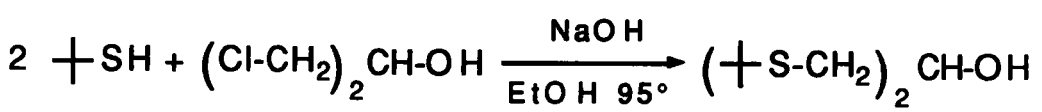
$$R\text{-}SH + Cl\text{-}(CH_2)_n\text{-}OH \xrightarrow[EtOH\ 95°]{NaOH} R\text{-}S\text{-}(CH_2)_n\text{-}OH$$

Essais n°1 à 6



Essais n°8 à 10

Nous avons également choisi un alcool secondaire dont la synthèse est décrite ci-dessous :



Essai 7 N° 7 Rdt = 84%

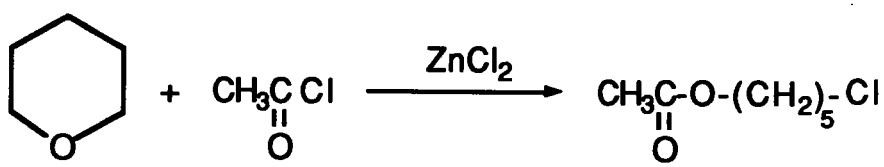
La mise en oeuvre de ces synthèses est aisée et les rendements obtenus, sont relativement bons. Les résultats sont représentés dans les tableaux **1** et **2** où nous indiquons les différents radicaux R introduits et les valeurs n correspondantes.

Remarque :

Les chloro-alcools utilisés au cours de ces réactions sont tous commerciaux à l'exception du 5-chloro 1-pentanol, que nous avons dû préparer.

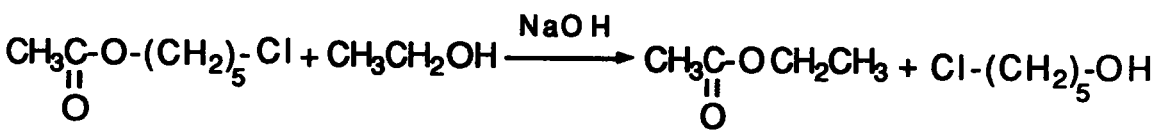
Deux possibilités[62] s'offraient à nous. Soit l'ouverture du pyranne avec l'acide chlorydrique, soit l'ouverture du pyranne à partir du chlorure d'acétyle. C'est la deuxième que nous avons choisie, car par rapport à la première, elle a l'avantage de fournir un bon rendement tout en conduisant à un composé plus facile à isoler.

• Dans un premier temps, l'acétate du 5-chloropentyle a été préparé par action du chlorure d'acétyle sur le tétrahydropyranne, en présence de chlorure de zinc.



Essai 11 N° 11 Rdt : 82%

• Cette réaction suivie d'une transestérification[63] en milieu sodique, fournit le 5-chloro 1-pentanol avec un rendement satisfaisant.



Essai n°12 N° 12 Rdt : 90%

Afin d'obtenir certains alcools sulfurés difficilement accessibles par la réaction précédente (le mercaptan correspondant n'étant pas commercial),

Tableau N°3 : synthèse d'alcools sulfurés.

$$R\text{-}X + HS\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[EtOH\ 95°]{NaOH} R\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

Essai n°	Produit n°	RX	ρ %*
13	13	CH_2=CH-CH_2Br	87
14	14	CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl	86
15	15	HOCH_2CH_2Cl	90

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

nous avons fait réagir le 2-mercaptoéthanol sur différents dérivés chlorés selon le schéma général ci-dessous :

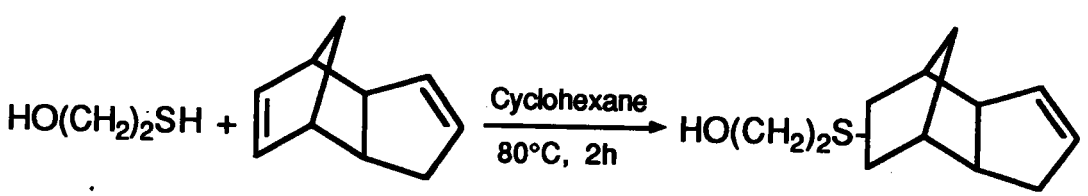
$$R\text{-}X + HS\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[EtOH\ 95°]{NaOH} R\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

Essais n°13 à 15

Les résultats obtenus et les différents groupements R utilisés sont répertoriés dans le tableau **3**.

I - 2 REACTION ENTRE UN MERCAPTAN ET UN ALCENE

L'addition d'un mercaptan sur un alcène peut conduire à de nombreux alcools sulfurés. Nous avons choisi cette méthode(55) pour la synthèse de l'hydroxyéthylthiocyclopentadiène, impossible à obtenir en utilisant les dérivés halogénés puisque ceux-ci ne sont pas commerciaux.



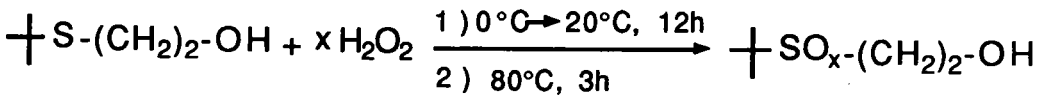
Essai n°16 N° 16 Rdt : 91%

On peut remarquer que cette réaction est totalement sélective et ne touche que la double liaison "hexacyclique", l'autre étant totalement inerte(64,65). De ce fait le produit final est un mélange contenant les quatre isomères possibles.

I - 3 OXYDATION D'ALCOOLS SULFURES

Les hydroxy-sulfones et sulfoxydes sont facilement synthétisés à partir d'alcools sulfurés par simple oxydation de l'atome de soufre. De nombreuses techniques utilisant différents agents oxydants permettent d'effectuer cette réaction.

L'expérience du L.C.O dans ce domaine a guidé notre choix[228]. Ainsi, nous avons utilisé le peroxyde d'hydrogène à 30%[66], qui donne entière satisfaction au niveau de la pureté des produits et des rendements obtenus (quasi-quantitatifs).



Essais n°17 à 18

1/ x = 1 : Essai 17 N°17 Rdt = 95%
2/ x = 2 : Essai 18 N°18 Rdt = 97%

I - 4 SYNTHESE D'ALCOOLS DISULFURES

Les alcools disulfurés sont soit symétriques, soit dissymétriques :

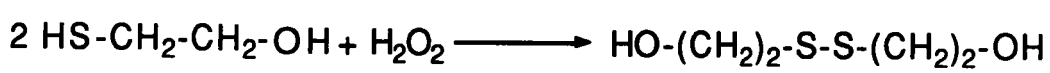
• les disulfures symétriques sont obtenus par plusieurs voies dont les plus connues sont :

- l'oxydation d'un thiol par un agent oxydant[67-69], les plus couramment utilisé étant le peroxyde d'hydrogène à 30% et le DMSO[70],

- l'attaque du disulfure de sodium sur des halogénures hydroxylés[71].

• les disulfures dissymétriques par contre, sont d'accès plus difficiles. Ils sont généralement synthétisés par un enchaînement de réactions relativement complexes[71,72].

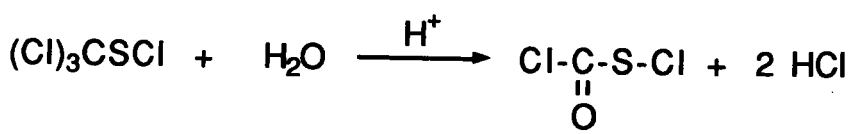
◊ Vu les objectifs fixés, nous avons préparé un disulfure symétrique [le di(hydroxyéthyl) disulfure] en oxydant le 2-mercaptoéthanol par le peroxyde d'hydrogène à 30% :



Essai 19 N° 19 Rdt : 97%

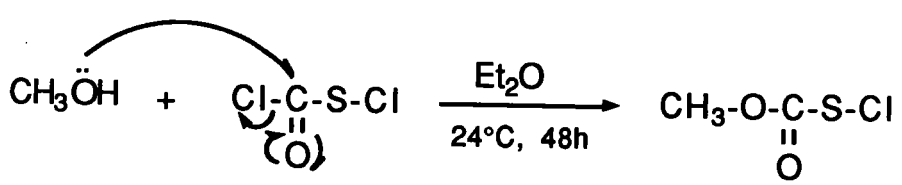
◊ De même nous avons synthétisé un disulfure dissymétrique, en l'occurence le 2-hydroxyéthyl tertiobutyl disulfure. La méthode utilisée est celle de BROIS(73), qui fait intervenir les propriétés nucléophiles d'un mercaptate sur un dérivé méthoxycarbonylsulfénylé. Cette synthèse est résumée par la réaction suivante :

- Dans un premier temps, le chlorure de chlorocarbonylsulfényle(72) est obtenu en faisant réagir le perchlorométhylmercaptan sur de l'eau, en présence d'acide sulfurique concentré :



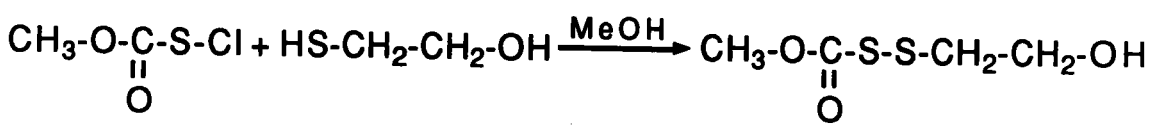
Essai 20 N° **20** Rdt : 55%

- Le méthanol est ensuite additionné au composé précédent, ce qui permet d'obtenir le dérivé méthoxylé correspondant(72) :



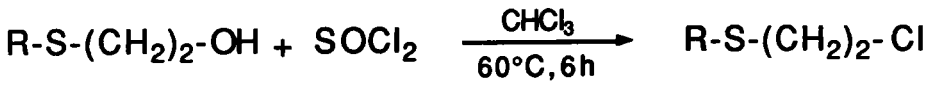
Essai 21 N° **21** Rdt : 90%

- L'action du 2-mercaptoéthanol sur le dérivé méthoxylé (N°**21**) conduit au 2-hydroxyéthyl méthoxycarbonyl disulfure (N°**22**) :



Essai 22 N° **22** Rdt : 99%

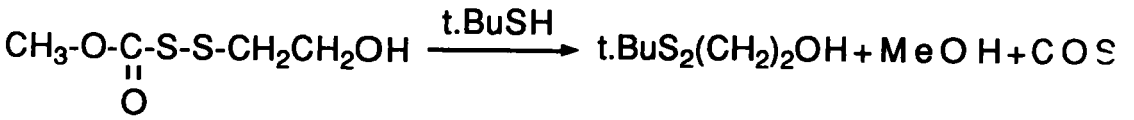
Tableau N°4 : Synthèse de **chlorures sulfurés**.



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
24	**24**	t.Bu	87
25	**25**	Ph	89

* Rendement en produit isolé pur, calculé par rapport à l'alcool sulfuré.

- Enfin, l'action du tertiobutyl mercaptan sur le composé N°**22** fournit l'alcool voulu :



Essai 23 N° **23** Rdt : 91%

Le 2-hydroxyéthyl tertiobutyl disulfure est ainsi obtenu à partir du chlorure de méthoxycarbonylsulfényle avec un rendement global de l'ordre de 80%.

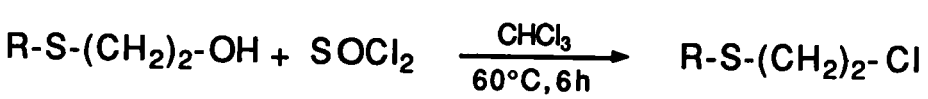
II SYNTHESE DE CHLORURES SULFURES

Les chlorures sulfurés ont été préparés esssentiellement par l'action du chlorure de thionyle sur un alcool sulfuré. L'oxydation de ceux-ci nous a permis d'accéder aux chloro-sulfones.

II - 1 ACTION DU CHLORURE DE THIONYLE SUR DES ALCOOLS SULFURES

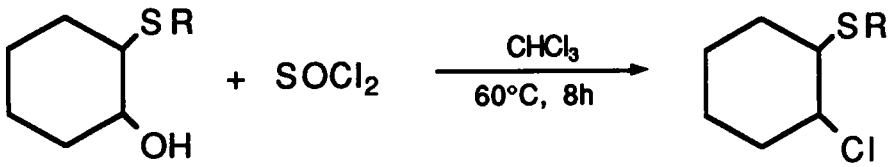
Les chlorures sulfurés sont obtenus par chloration d'alcools. De nombreux composés minéraux ($SOCl_2$, PCl_5, PCl_3...) permettent d'effectuer cette réaction dans de bonnes conditions. Nous avons adopté la méthode de KIRNER(74) qui utilise le chlorure de thionyle et consiste à l'additionner en deux fois (une moitié à température ambiante et l'autre à 60°C) à l'alcool, ceci afin d'obtenir la réaction la plus complète possible.

Les réactions effectuées sont les suivantes :



Essais n°24 et 25

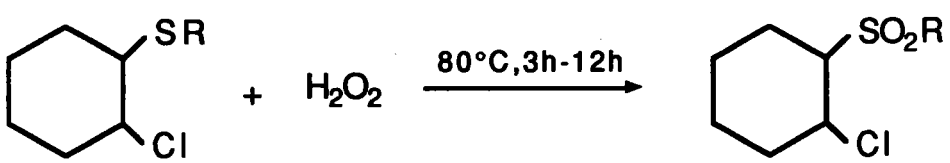
Tableau N°5 : Synthèse de **chlorures sulfurés**.



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
26	**26**	t.Bu	88
27	**27**	n.Bu	88
28	**28**	Ph	87

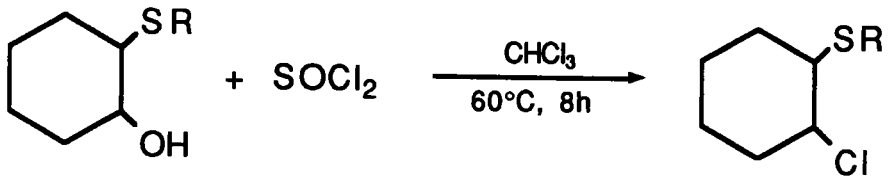
* Rendement en produit isolé pur, calculé par rapport à l'alcool sulfuré.

Tableau N°6 : Oxydation de chlorures sulfurés en présence d'eau oxygénée, synthèse de **chloro-sulfones.**



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
30	**30**	t.Bu	48
31	**31**	n.Bu	52
32	**32**	Ph	54

* Rendement en produit purifié calculé par rapport au sulfure chloré.



Essais n°26 à 28

Les dérivés chlorés obtenus en fonction de R sont présentés dans les tableaux **4** et **5**.

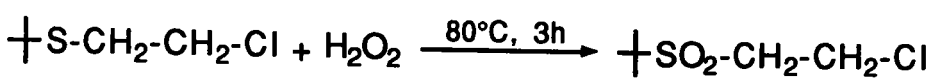
II - 2 *OXYDATION DE CHLORURES SULFURES*

L'oxydation des chlorures sulfurés précédents conduisent à d'autres chlorures sulfurés : les chloro-sulfones. Dans un premier temps, nous avions choisi l'eau oxygénée comme agent oxydant.
Cependant, dans le cas des composés cycliques, ce réactif ne donne pas entière satisfaction, car d'une part la réaction n'est jamais complète et d'autre part, la purification des produits par chromatographie sur colonne de silice entraîne des pertes importantes de matière. Pour ces raisons, nous avons finalement opté pour les acides perbenzoïques.

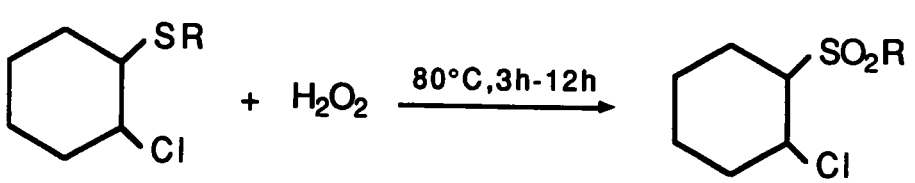
II - 2 - 1 Action du peroxyde d'hydrogène

Les chloro-sulfones ont pu être synthétisées par action du peroxyde d'hydrogène selon le procédé de TARBELL et WEAVER(66).

Les réactions effectuées sont les suivantes :

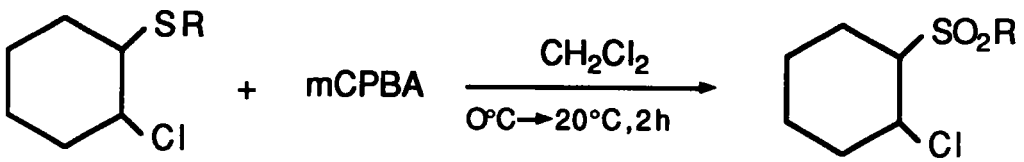


Essai 29 N° 29 Rdt : 94%



Essais 30 à 32

Tableau N°7 : Oxydation de chlorures sulfurés en présence de l'acide métachloroperbenzoïque, synthèse de **chloro-sulfones.**



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
33	**30**	t.Bu	91
34	**31**	n.Bu	92
35	**32**	Ph	95

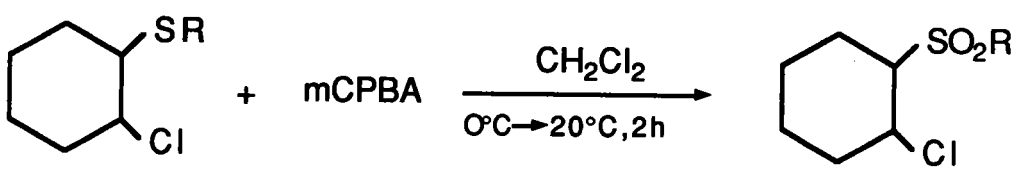
* Rendement en produit brut, calculé par rapport au sulfure chloré.

Les chloro-sulfones cycliques obtenues sont répertoriées dans le tableau **6**, ainsi que les rendements en produits purs isolés après chromatographie sur colonne de silice.

II - 2 - 2 Action de l'acide métachloroperbenzoïque

Les chloro-sulfones peuvent être synthétisées par les peracides. L'un des plus couramment utilisés dans ce cas de figure est l'acide métachloroperbenzoïque(75). La technique est simple et permet souvent comme avec nos composés (chlorures cycliques) de pallier certaines insuffisances de la méthode utilisant le peroxyde d'hydrogène.

La synthèse réalisée est la suivante :



Essais 33 à 35

Les résultats obtenus en fonction des groupements R utilisés sont représentés dans le tableau **7**.

III SYNTHESE D'ALCENES HETEROATOMIQUES

Les alcènes hétéroatomiques sont des dérivés abondamment cités dans la littérature et il existe aujourd'hui une panoplie de méthodes qui permettent leur obtention.

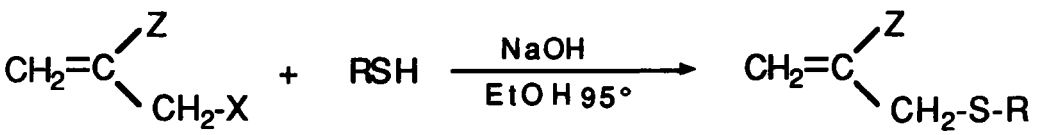
Selon nos objectifs, nous nous sommes attachés à la synthèse de trois types de composés, qui sont notamment :

- les sulfures et éthers éthyléniques de type allylique,

- les sulfures et éthers éthyléniques de type vinylique,

- les cycloalcènes sulfurés et éthérés.

Tableau N°8 : Synthèse de **sulfures éthyléniques** de type allylique.



X = Cl, Br

Essai n°	Produit n°	Z	R	ρ %*
36	**33**	Me	n.Bu	88
37	**34**	Me	t.Bu	88
38	**35**	H	Ph	91
39	**36**	Me	Ph	90

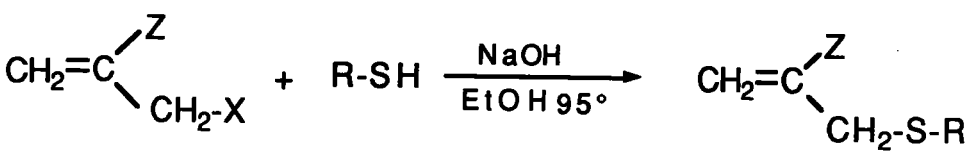
* Rendement en produit purifié, calculé par rapport à l'halogénure.

Le choix des différentes méthodes a été adapté selon le dérivé visé et la réactivité éventuelle des fonctions présentes.

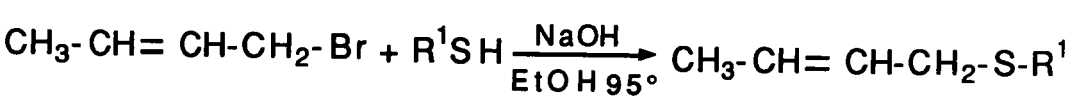
III - 1 ACTION D'UN MERCAPTATE ALCALIN SUR UN HALOGENURE ETHYLENIQUE : SYNTHESE DE SULFURES ETHYLENIQUES DE TYPE ALLYLIQUE

L'action de mercaptates alcalins sur certains halogéno-alcènes permet d'accéder à des sulfures éthyléniques de type allylique. Nous avons appliqué la méthode préconisée par TARBELL et FUKUSHIMA(76), de mise en oeuvre facile et qui donne des rendements satisfaisants.

Les réactions réalisées sur le chlorure ou bromure d'(meth) allyle et de crotyle, sont les suivantes :



Essais 36 à 39



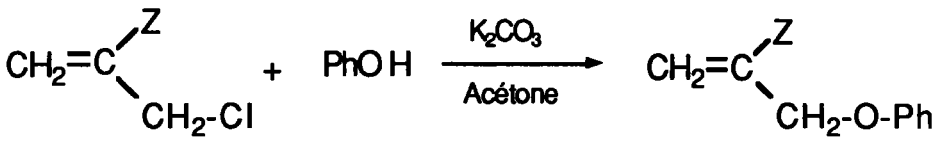
R^1 = Ph :	Essai 40	N° **37**	Rdt : 88%
R^1 = CH_2Ph :	Essai 68	N° **62**	Rdt : 85%

Les essais 36 à 39 sont répertoriés dans le tableau **8** en fonction des groupements Z et R utilisés.

III - 2 CONDENSATION D'UN PHENATE SUR UN CHLORURE ETHYLENIQUE : SYNTHESE D'ETHERS ETHYLENIQUES DE TYPE ALLYLIQUE

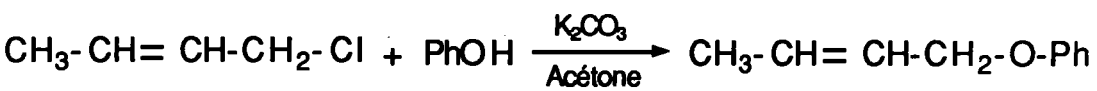
Comme avec les mercaptates, la condensation d'un phénate sur un chlorure éthylénique permet la synthèse d'éthers éthyléniques de type allylique. La méthode utilisée dans ce cas est celle de WHITE et NORCROSS(77). Le phénate, formé in situ en présence de carbonate de

potassium dans l'acétone, réagit avec le chlorure de la manière suivante :



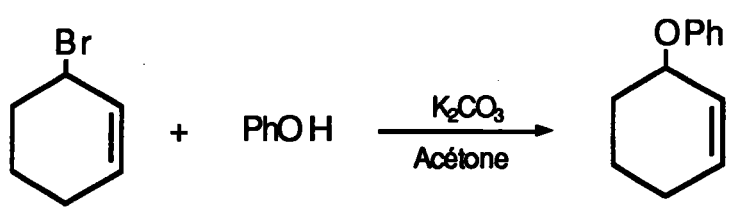
Essais 41 et 42

Z = H :	Essai 41	N° 38	Rdt = 82%
Z = Me :	Essai 42	N° 39	Rdt = 86%

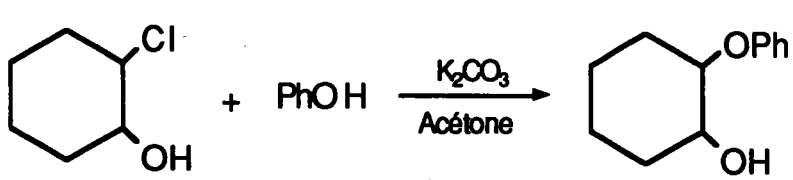


Essai 43 N° 40 Rdt = 80%

Cette méthode a également permis la synthèse d'un alcène cyclique hétéroatomique, par condensation du phénate sur le 3-bromo 1-cyclohexène [obtenu par action du N-bromosuccinimide sur le cyclohexène(78)] et d'un alcool cyclique éthéré par action du même phénate sur le 2-chlorocyclohexanol, selon les réactions représentées ci-dessous :



Essai 44 N° 41 Rdt = 78%



Essai 45 N° 42 Rdt = 82%

III - 3 DESHYDROHALOGENATION

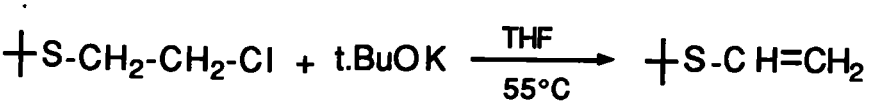
La synthèse de dérivés éthyléniques par élimination d'un hydracide à partir d'un halogénure en présence d'une base organique, est une réaction connue. De nombreuses techniques sont décrites et utilisent différentes bases, parmi lesquelles les plus citées sont : les alkoxydes (*tertio*butylate de potassuim, méthylate de sodium...), les bases azotées (triéthylamine, pyridine, quinoleïne...) et de façon plus récente, les amidines bicycliques (DBN, DBU, DABCO...).

Pour la synthèse de nos produits, nous avons choisi dans un premier temps le t.BuOK. Cependant ce réactif n'ayant pas donné entière satisfaction, notre choix s'est porté sur le 1,8-diaza bicyclo [5.4.0] undéc-7-ène (DBU).

III - 3 - 1 Action du *tertio*butylate de potassium

Le t.BuOK est très souvent employée dans les réactions de déshydrohalogénation[79-81]. Toutefois, pour avoir une réactivité correcte de cette base lors de la manipulation, il faut qu'elle soit préparée[82] juste avant utilisation. Le choix du solvant est également important (solvants fortement polaires) et l'hydrogène à attaquer doit être relativement acide. De plus, les réactions secondaires sont toujours possibles[83,84].

La réaction testée est la suivante :



Essai n° 46 N° 43 Rdt : 35%

Le traitement du produit final par chromatographie sur colonne de silice est nécessaire ici, car la conversion du chlorure en alcène n'est pas totale.

III - 3 - 2 Action du D.B.U

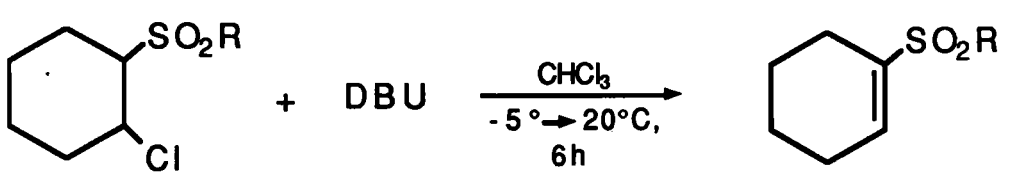
Face aux problèmes rencontrés avec le t.BuOK, nous avons opté pour les amidines bicycliques, de réactivité et de sélectivité plus élevées.

Tableau N°9 : Synthèse de **sulfures éthyléniques** de type vinylique.

Essai n°	Produit n°	R	X	ρ %*
47	**43**	t.Bu	0	52
48	**44**	Ph	0	88
49	**45**	t.Bu	2	76

* Rendement en produit purifié (recristallisé dans le cas du **N°45**), calculé par rapport au chlorure.

Tableau N°10 : Synthèse de **sulfones éthyléniques** de type vinylique.



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
50	**46**	t.Bu	98 (l)
51	**47**	n.Bu	98 (l)
52	**48**	Ph	83 (s)

* Rendement en produit brut (l) et en produit pur (s), calculé par rapport à la chloro-sulfone.

Ce sont des bases assez adaptées à ce type de réaction[75,85-89]. La méthode adoptée est celle de HOPKINS et FUCKS[75], à laquelle nous avons apporté quelques modifications selon le type de composés (proton en α, activés ou non) testés.
Différents sulfures éthyléniques ont ainsi pu être obtenus par action du DBU sur un chlorure sulfuré, en présence ou non de solvant.

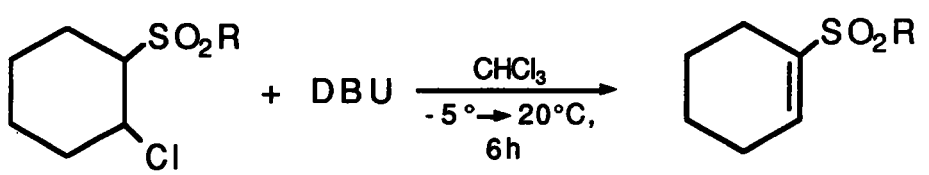
• Dans un premier temps, des dérivés éthyléniques acycliques ont été synthétisés comme indiqué ci-dessous :

$$R\text{-}SO_x\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl + DBU \longrightarrow R\text{-}SO_x\text{-}CH{=}CH_2$$

Essais 47 à 49

Les résultats sont répertoriés dans le tableau **9**.

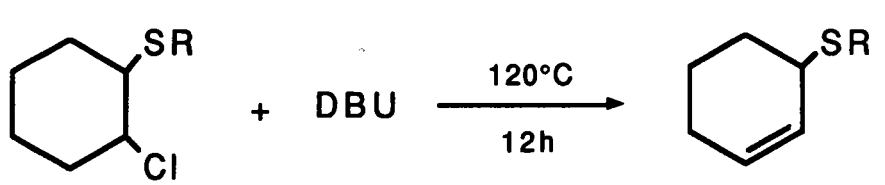
• Ensuite, nous avons obtenu des alcènes sulfonés cycliques :



Essais 50 à 52

En fonction de R, les résultats sont présentés dans le tableau **10**.

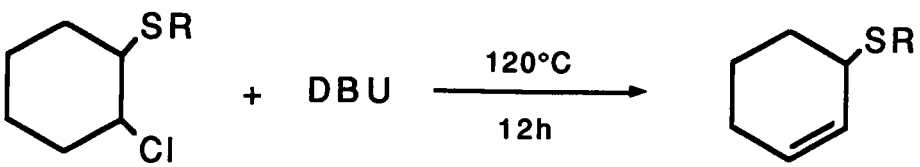
• Et enfin, des sulfures cycliques substitués en position allylique :



Essais 53 à 55

En fonction de R, les composés obtenus sont présentés dans le tableau **11**.

Tableau N°11 : Synthèse de **sulfures éthyléniques** de type allylique.

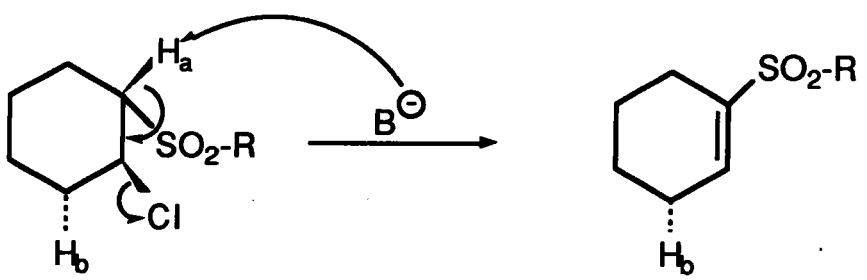


Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
53	**49**	t.Bu	75
54	**50**	n.Bu	77
55	**51**	Ph	77

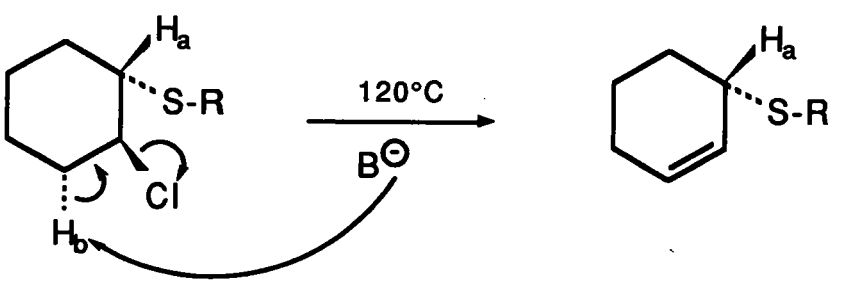
* Rendement en produit purifié, calculé par rapport au chlorure sulfuré.

Il est intéressant de s'attarder sur le comportement de la base dans les deux dernières synthèses.

- En effet pour les sulfones chlorées, le proton H_a en α de la fonction sulfone est très fortement activé du fait de sa position. L'attaque de la base se porte donc préférentiellement et essentiellement sur ce proton, par rapport au proton H_b plus faiblement acide. Ceci est valable malgré l'effet stérique dû au groupement SO_2 et au cycle.

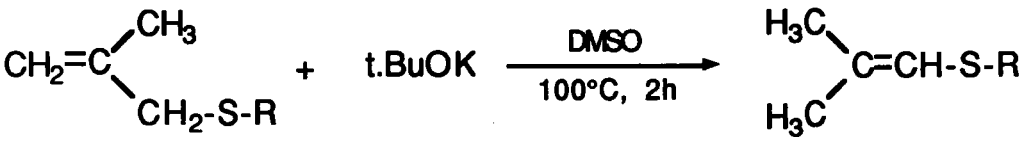


- Dans le deuxième cas, nous observons l'attaque inverse représentée ci-dessous :



Ici, le proton en α est relativement peu acide à cause du faible effet attracteur de la fonction sulfure, comparé à celui de la sulfone. En fait, la réactivité de ce proton devient comparable à celle du proton H_b. L'encombrement stérique du groupement SR l'emporte alors sur son faible effet inductif; de ce fait le proton H_b devient le plus accessible et est attaqué en premier. Toutefois, on peut remarquer qu'il faut une activation (thermique) considérable pour arracher ce proton. En effet, dans le premier cas des températures de l'ordre de -5°C sont largement suffisantes, tandis que dans le second, 120°C au minimum s'imposent.

Tableau N°12 : Synthèse de **sulfures éthyléniques** de type vinylique.



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
56	**52**	t.Bu	80
57	**53**	n.Bu	80
58	**54**	Ph	84

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport au dérivé éthylénique de départ.

Notons que, l'isomère de type vinylique correspondant à l'attaque du proton H_a est tout de même détecté dans le produit brut de réaction, avec un pourcentage de l'ordre de 4%.

III - 4 ISOMERISATION D'ALCENES HETEROATOMIQUES

Afin d'élargir la gamme d'alcènes synthétisés et avoir accès à certains alcènes sulfurés et éthérés de type vinylique, nous avons isomérisé les dérivés éthyléniques hétérosubstitués en position allylique précédemment obtenus.

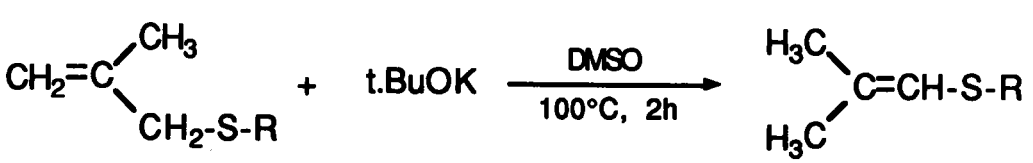
Cette réaction est une technique connue et décrite dans la littérature notamment pour les alcènes azotés(90), éthérés(91-93) et sulfurés(94-97)) . Elle est en général catalysée par une base forte (KOH, MeONa, t.BuOK...) dans un solvant aprotique polaire. Selon l'hétéroatome présent dans la molécule, les conditions d'isomérisation peuvent varier. Au cours de ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à la synthèse de sulfures et d'éthers éthyléniques de type vinylique.

III - 4 - 1 Synthèse de sulfures éthyléniques de type vinylique

Les sulfures éthyléniques de type vinylique sont facilement accessibles par cette méthode.

◊ Dans le cas des composés acycliques, nous avons appliqué la technique préconisée par PROSSER(91) qui utilise le *tertio*butylate de potassium(98) dans du DMSO sec à 100-120°C.

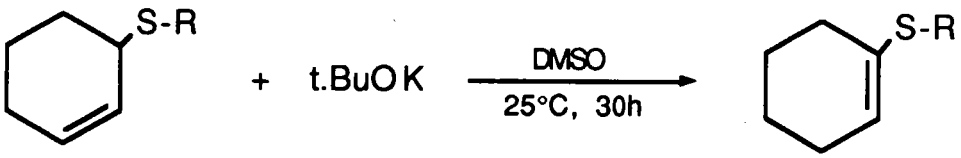
Les réactions réalisées sont les suivantes :



Essais 56 à 58

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 12.

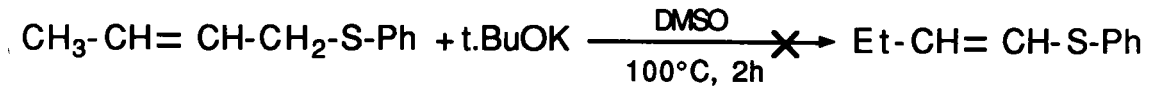
Tableau N°13 : Synthèse de **sulfures éthyléniques** de type vinylique.



Essai n°	Produit n°	R	ρ %*
60	**55**	t.Bu	79
61	**56**	n.Bu	80
62	**57**	Ph	88

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport au dérivé éthylénique de départ.

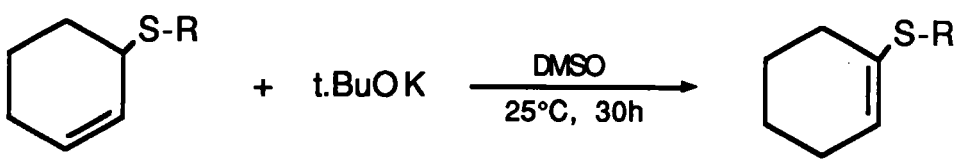
On peut noter ici que l'isomérisation du composé N°**37** n'a pas lieu :



Essai 59

◊ Pour la synthèse de sulfures éthyléniques cycliques de type vinylique, c'est plutôt la méthode de TROST *et. al.*(94) qui a été appliquée. Elle préconise également l'utilisation du t.BuOK dans le DMSO, mais cette fois à température ambiante pendant 25 à 30 heures.

La synthèse réalisée est représentée ci-dessous :

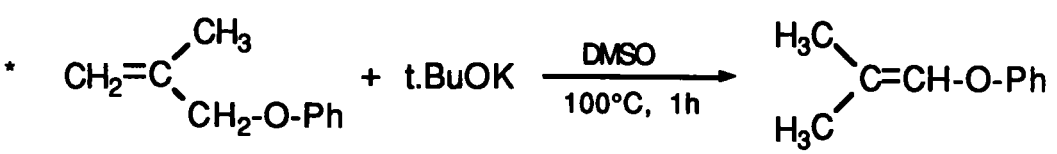


Essais 60 à 62

En fonction du radical R, les résultats sont répertoriés dans le tableau **13**.

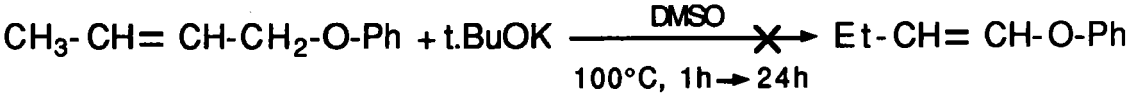
III - 4 - 2 Synthèse d'éthers éthyléniques de type vinylique

Les éthers éthyléniques de type vinylique ont pu être obtenus par la méthode de PROSSER(91) avec des rendements quasi-quantitatifs.



Essai 63 N° **58** Rdt : 97%

Comme dans le cas des sulfures, la réaction sur le phényle crotyle éther n'a pas lieu :



Essai 64

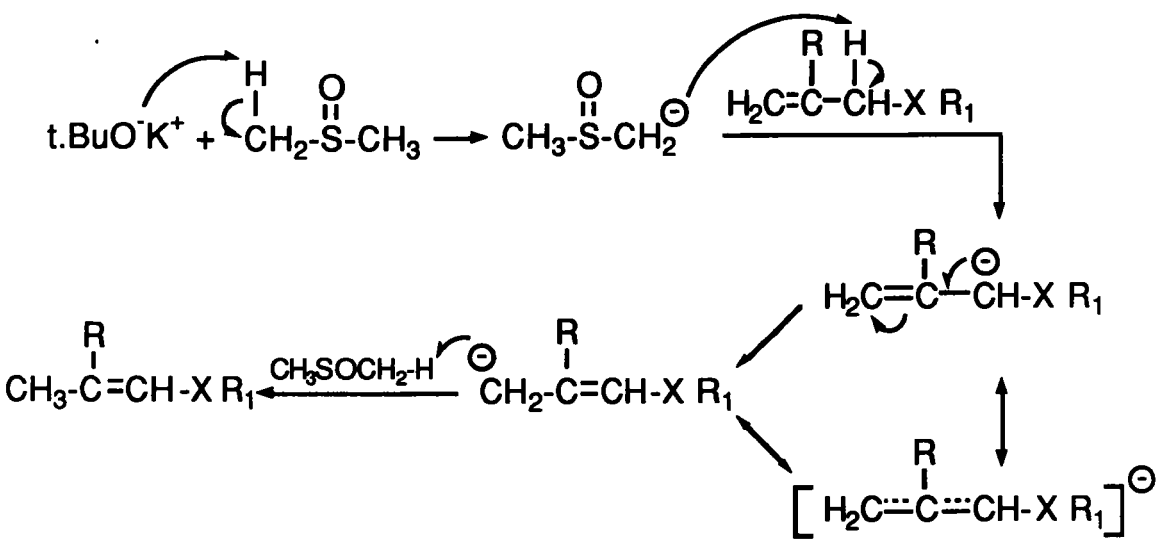
III - 4 - 3 Discussions

Les résultats obtenus par cette technique d'isomérisation sont en général satisfaisants. Si la mise en route de la réaction est aisée, les phénomènes mécanistiques qui s'y produisent sont plutôt mal connus. Certains auteurs[97] ont néanmoins essayé d'en expliquer les principales séquences.

L'attaque de la base se ferait donc :

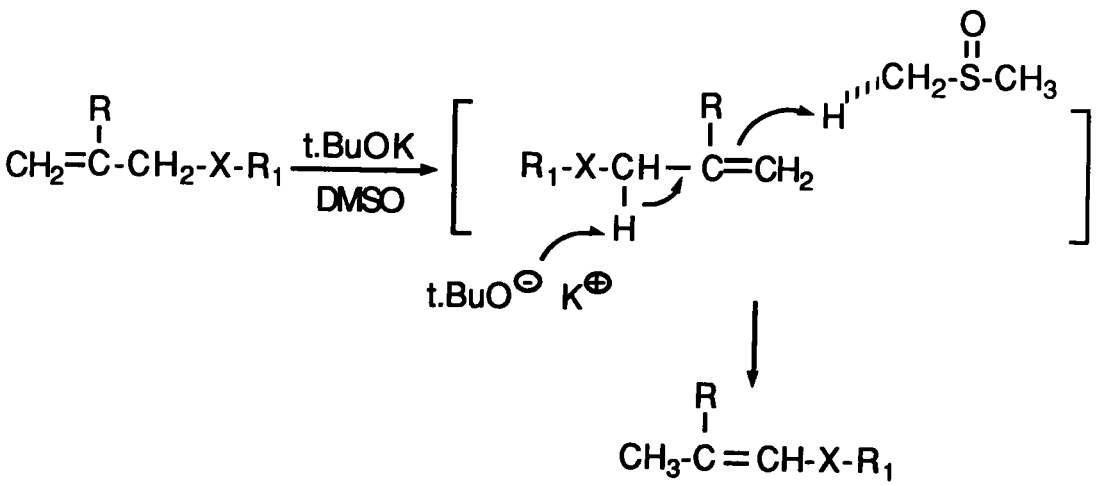
• soit d'abord sur le solvant, pour former l'anion dimesyle extrêmement réactif : celui-ci va capter le proton en α de l'hétéroatome formant ainsi un anion de type (meth) allylique, qui se réarrange[97].

On aurait alors :



• soit de manière directe sur le proton en α de l'hétéroatome[97] selon le

schéma ci-dessous :



• soit les deux en même temps.

Au cours de ce travail, nous n'avons pas cherché à mettre en évidence l'une ou l'autre de ces hypothèses.

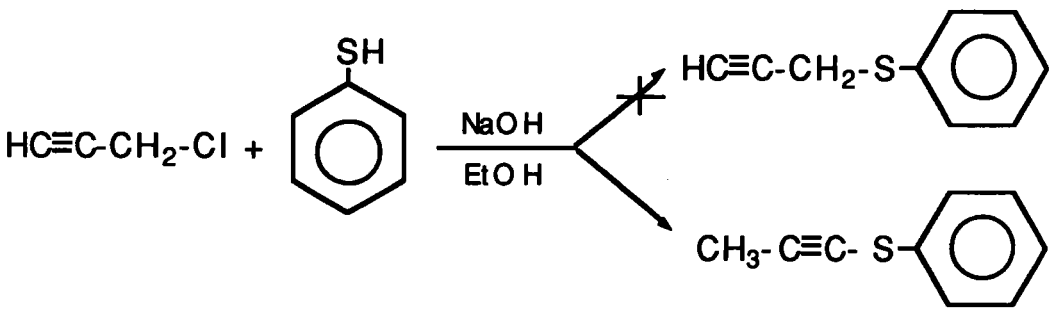
III - 5 *SYNTHESE D'UN SULFURE ACETYLENIQUE*

Pour l'étude de la réactivité des acides carboxyliques et dithiophosphoriques, nous avons voulu synthétiser un alcyne.

Nous avons donc fait réagir le thiophénate sur le 1-chloro 2-propyne en milieu éthanolique.

Contrairement à ce qu'on attendait le produit souhaité n'est pas celui obtenu,

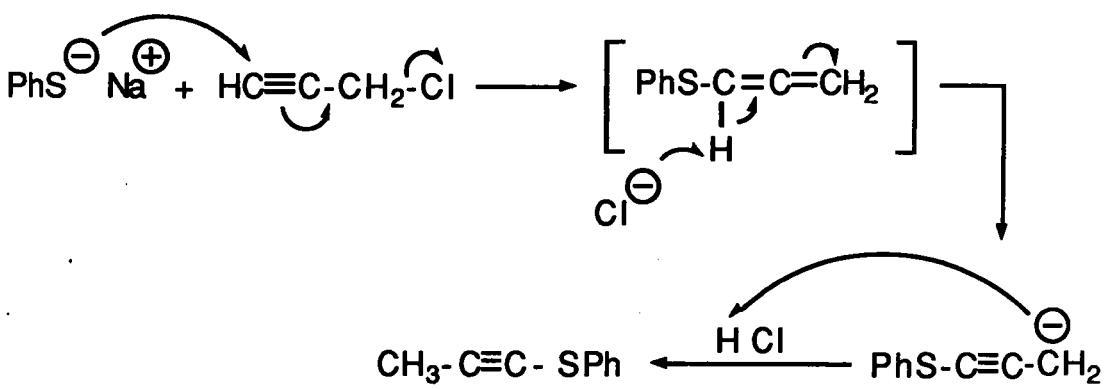
mais le composé N°**59** comme indiqué ci-dessous :



Essai 65 N° **59** Rdt : 88%

Suite à ce résultat il faut envisager, au lieu d'une attaque directe du thiophénate sur le carbone chloré, une réaction du type addition-élimination avec attaque de l'anion sulfuré sur le carbone acétylénique terminal.

Le mécanisme suivant est tout à fait envisageable :



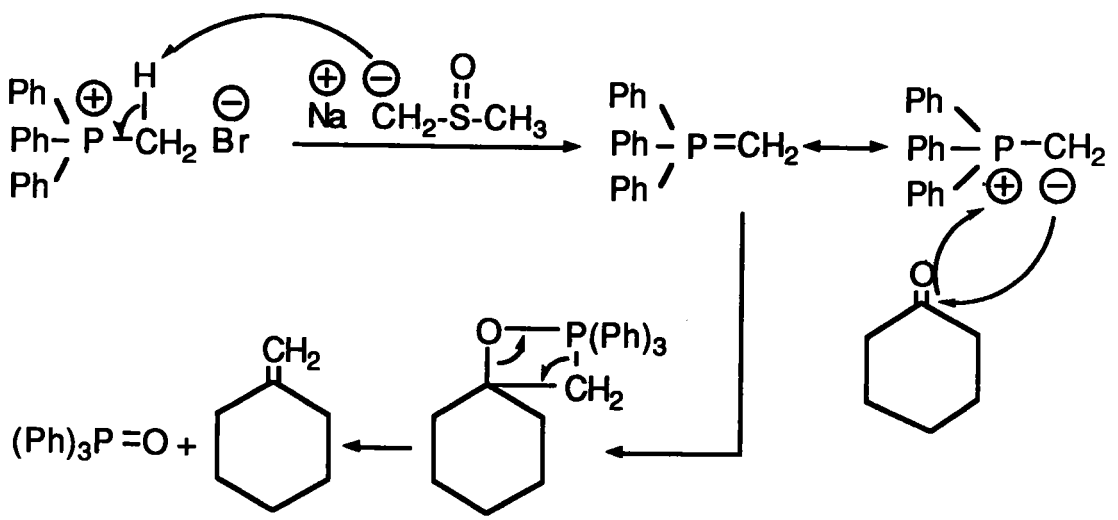
IV SYNTHESE D'ALCENES NON HETEROATOMIQUES

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à préparer certains alcènes non hétéroatomiques. Notamment le méthylènecyclohexane et le 4-méthyl 1-cyclohexène.
Suivant le type de groupement présent dans la molécule de départ, deux

méthodes de synthèse différentes ont été adoptées.

IV - 1 SYNTHESE DU METHYLENECYCLOHEXANE

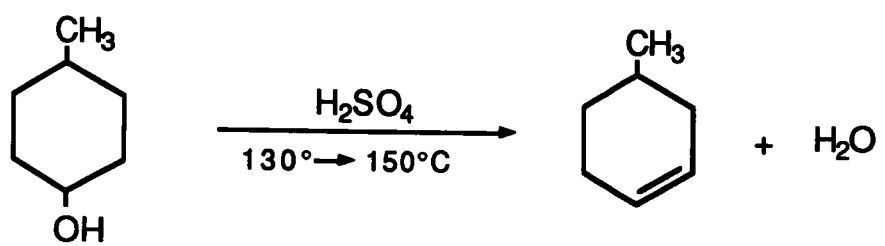
Le méthylènecyclohexane est synthétisé par la méthode de WITTIG(99) adaptée par COREY *et. al.*(100). Le méthylènetriphénylphosphoylide ($Ph_3P=CH_2$) est préparé in situ à partir d'un hydrure et du bromure de méthyltriphénylphosphonium dans le DMSO. On fait ensuite réagir la cyclohexanone sur ce composé selon le schéma suivant :



Essai 66 N° 60 Rdt : 84%

IV - 2 SYNTHESE DU 4-METHYL 1-CYCLOHEXENE

Le 4-méthyl 1-cyclohexène est obtenu par réaction de déshydratation du 4-méthyl 1-cyclohexanol en présence d'acide sulfurique concentré(101) :

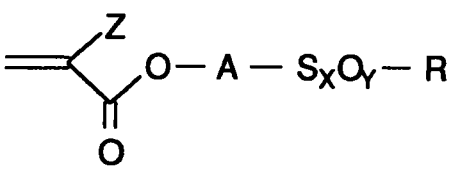


Essai 67 N° 61 Rdt : 82%

PARTIE B : SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES (SULFURES) PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION/ COMPARAISON AVEC L'ESTERIFICATION DIRECTE ET LA C.T.P.

I INTRODUCTION

Dans le cadre de la collaboration ELF-ATOCHEM/LCO, de nombreux acrylates fonctionnels[102,103] ont été synthétisés au laboratoire. Tout au long de cette partie, nous nous sommes spécialement attachés à la synthèse d'acrylates (sulfurés) de formule générale :



Z = H ou Me

Avec : X = 0 et Y = 0,
X = 1 et Y = 0, 1, 2,
X = 2 et Y = 0.

Les groupements A et R ont été ciblés d'après notre expérience dans le domaine des acryliques soufrés. Dans la plupart des cas, A représente un groupement alkylène $(CH_2)_n$, avec n égal à 1 ou 2. Pour les sulfures, seules quelques références[104-106] mentionnent le cas d'alkylènes contenant 3 à 4 atomes de carbones.

Les acrylates sulfurés sont des molécules à intérêt grandissant, qui dans la littérature sont essentiellement obtenus selon les méthodes suivantes :

• l'esterification du chlorure de (meth) acryloyle par des alcools sulfurés en présence d'une base tertiaire (triéthylamine, pyridine)[5,8,105-114],

• réaction entre un sel d'acide acrylique et un dérivé halogéné soufré[115] dans le diméthyle sulfoxyde[116,117], ou en présence d'ammonium quaternaire par C.T.P[118,119],

• l'estérification directe d'acide (meth) acrylique par des alcools sulfurés en présence d'APTS[120].

A ces méthodes utilisées en laboratoire, s'ajoute la transestérification d'esters (meth) acryliques [(meth) acrylate de méthyle : (M)AM, (meth) acrylate d'éthyle : (M)AE] par des alcools sulfurés qui elle, trouve plus son application dans le domaine industriel. D'ailleurs, dans la littérature tout ce qui concerne cette technique de synthèse d'acrylates est répertorié sous forme de brevets[19, 121-123].

Suite aux difficultés rencontrées au L.C.O lors de la synthèse de ces dérivés par estérification directe, nous avons pensé au montage de la réaction de transestérification, en faisant réagir :

- l'AM ou le MAM sur les alcools sulfurés précédemment obtenus,

- l'AM ou le MAM sur des alcools non sulfurés commerciaux.

Notre but était de synthétiser des esters ayant une gamme de radicaux R assez diversifiée, de contrôler la longueur du groupement alkylène "A" séparant la fonction acrylique du soufre et enfin de comparer les résultats obtenus par cette méthode aux techniques déja utilisées au L.C.O : principalement, l'estérification directe et la catalyse par transfert de phase[124].

II SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES (SULFURES) PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION

II - 1 PRESENTATION DE LA METHODE

La transestérification est une méthode de synthèse d'esters par réaction entre un ester et un alcool en présence d'un catalyseur.

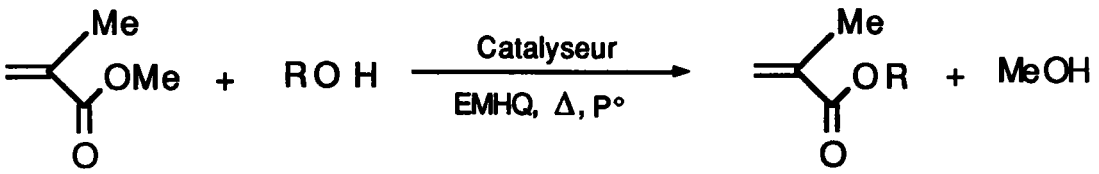
Les catalyseurs utilisés sont en général :

- soit des acides[125] : l'acide sulfurique, l'acide paratoluènesulfonique,

- soit des alkoxydes[126,127] : alkoxydes d'aluminium, de sodium, de titane.

Dans le cas des (meth) acrylates, un inhibiteur de polymérisation est nécessaire afin d'éviter les nombreux risques de polymérisation du mélange réactionnel. Nous avons ainsi choisi l'éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ).

Tableau N°15 : Synthèse d'**esters méthacryliques (sulfurés)** par réaction de transestérification.



Essai	Pdt n°	R	Catalyseur	MAM (Eq)	Cata (%)	Temps (h)	ρ* %
69	**63**	n.Bu	APTS	3	1,5	8	80
70	**63**	n.Bu	APTS	4	1,5	7	82
71	**64**	$PhCH_2$	APTS	4	1,5	6	82
72	**64**	$PhCH_2$	$(iPrO)_4Ti$	3	5	3	89
73	**64**	$PhCH_2$	$(iPrO)_4Ti$	3	2,5	5	88
74	**65**	$t.BuS(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	1	94
75	**65**	$t.BuS(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	3	2,5	2	92
76	**66**	$t.BuS(CH_2)_3$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	2,5	89
77	**67**	$t.BuS(CH_2)_4$	$(iPrO)_4Ti$	3	2,5	2	90
78	**68**	$t.BuS(CH_2)_5$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	2,5	88
79	**69**	$t.BuS(CH_2)_6$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	3	89
80	**70**	$PhS(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	2,5	91
81	**71**	**N°14**	$(iPrO)_4Ti$	4	5	2	97
82	**72**	**N°13**	$(iPrO)_4Ti$	4	5	2	96
83	**73**	$DCPD\text{-}S(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	6	5	1	82
84	**74**	$CH2{=}CHCH_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	1,5	95

La réaction globale de transestérification est la suivante :

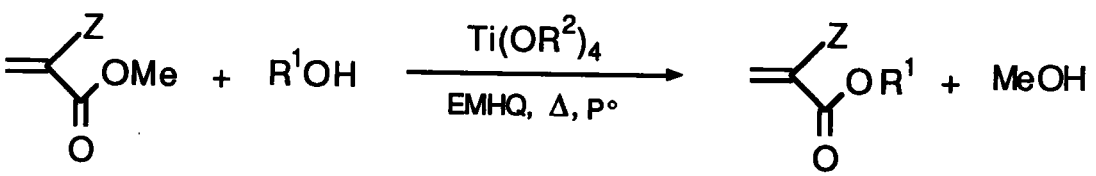
$$R\text{-}COOMe + R^1OH \xrightarrow[\Delta]{\text{Catalyseur}} R\text{-}COOR^1 + MeOH$$

Dans le cadre de ce travail :

- le radical R n'est autre que le radical (meth) acrylique et R^1 une chaîne linéaire, cyclique ou aromatique contenant souvent le soufre.

- comme catalyseur, nous avons opté pour les alkoxydes de titane(104,128-130), composés qui permettent de travailler dans des conditions extrêmement douces(233,234) tout en évitant de nombreuses réactions secondaires.
L'avantage de cette méthode est qu'elle n'utilise pas de solvants spécifiques [juste un excès de MAM (AM), facilement recyclable en fin de réaction] et donne la possibilité de faire la manipulation sous pression réduite (P°). Ceci permet d'abaisser la température de réaction, donc de diminuer au maximum les risques de polymérisation de l'acrylate.

Dans l'ensemble, la réaction suivante a été effectuée :



Z = H, Me

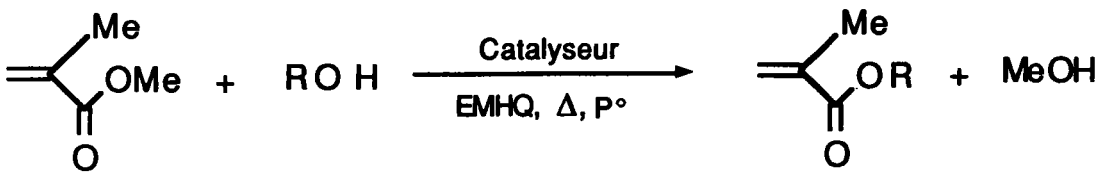
Les rendements obtenus sont convenables et les résutats sont présentés dans les tableaux **15** (esters méthacryliques) et **16** (esters acryliques).

On notera à ce niveau l'utilisation de certains catalyseurs tels que l'acide paratoluènesulfonique (APTS) et l'acétylacétonate de zirconium [Zr(ACAC)4], afin de comparer leur influence sur la réaction et leur comportement par rapport aux alkoxydes de titane : notamment l'isopropoxyde de titane [iPrO)4Ti] et le 2-éthyl cyclohexylate de titane [(Et-2 ch)4Ti].

II - 2 MONTAGE DE LA MANIPULATION AU LABORATOIRE

La transestérification d'esters (meth) acryliques en présence d'alcools (sulfurés) nécessite, du fait de la relative complexité des problèmes rencontrés avec ces monomères (entre autres, la présence de la double liaison carbone

Tableau N°15 : (suite) Synthèse d'**esters méthacryliques (sulfurés)** par réaction de transestérification.



Essai	Pdt n°	R	Catalyseur	MAM (Eq)	Cata (%)	Temps (h)	ρ* %
85	**75**	$CH_2=C(Me)CH_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	1,5	96
86	/	$(t.BuSCH_2)_2CH$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	24	0
87	/	$(t.BuSCH_2)_2CH$	$Zr(ACAC)_4$	4	5	24	0
88	/	$Cl(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	24	0
89	/	Cl-GLY-$(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	5	24	0
90	**76**	$t.BuSO_2(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	6	5	3	65
91	**77**	$t.BuSO(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	6	5	2,5	75

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'alcool.

R = N°**13** : correspond à l'alcool $CH_2=CHCH_2SCH_2CH_2OH$ (voir p.19).
R = N°**14** : correspond à l'alcool $CH_2=C(CH_3)CH_2SCH_2CH_2OH$ (voir p.19).
DCPD = groupement dicyclopentadiènyle.
R = Cl-GLY-$(CH_2)_2$: correspond à l'alcool $Cl(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$

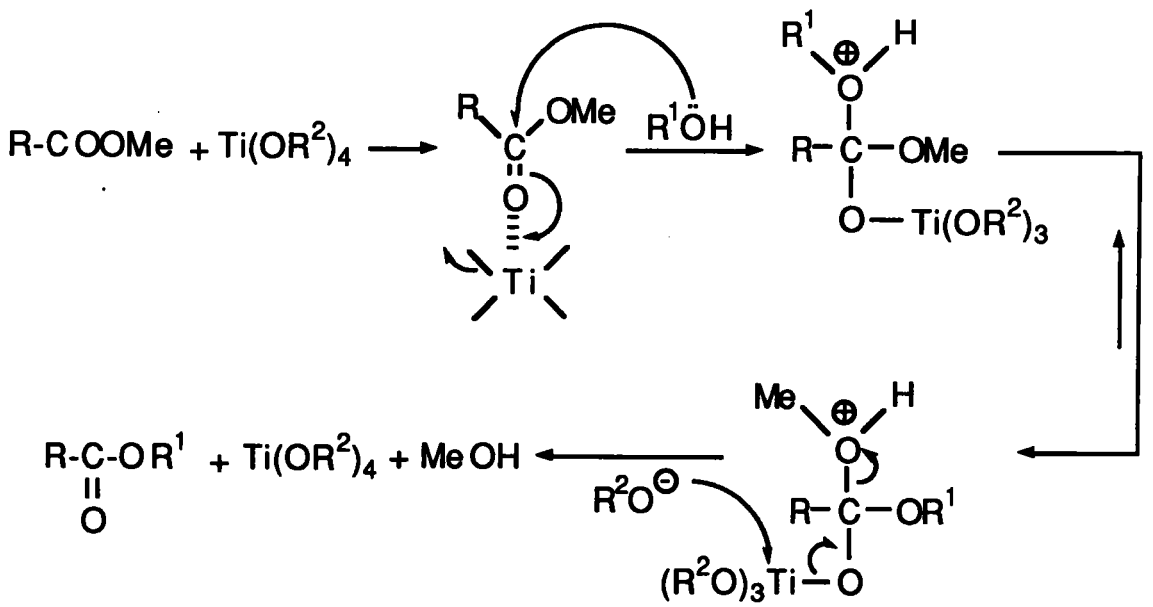
-carbone fortement réactive et par conséquent sa forte tendance à polymériser), un montage assez spécifique et un appareillage approprié dont nous présentons le détail en **partie expérimentale** et en **annexe I**.

II - 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats de l'étude qui a été réalisée autour de cette réaction, sont réunis dans les tableaux **15** et **16**.

Ces derniers permettent de constater qu'en général, la transestérification d'esters (meth) acryliques en présence d'alcools donne de bons résultats. Les rendements sont satisfaisants aussi bien en série méthacrylique qu'acrylique, bien que dans le premier cas ils soient meilleurs. Ceci est d'ailleurs un cas général que nous avons remarqué tout au long de nos travaux.
Cette technique a permis de comparer la réactivité de différents alcools. En fonction de celle-ci, nous avons fait varier certains facteurs (quantité d'AM ou de MAM, pourcentage de catalyseur, durée de réaction) de manière à optimiser en partie la réaction.

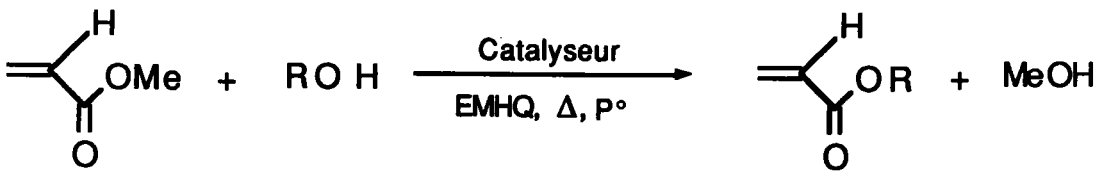
◊ Au niveau mécanistique, la réaction de transestérification catalysée par les alkoxytitanates se fait normalement selon le schéma représenté ci-dessous :



R = $CH_2=C(Z)$-

On notera que l'étape cinétiquement déterminante est l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène de l'alcool; plus son doulet sera libre, plus rapide sera l'attaque et mieux la réaction se fera.

Tableau N°16 : Synthèse de **esters acryliques (sulfures)** par réaction de transestérification.



Essai	Pdt n°	R	Catalyseur	AM (Eq)	Cata (%)	Temps (h)	ρ* %
92	**78**	t.BuS(CH2)2	(iPrO)4Ti	4	2,5	3	90
93	**78**	t.BuS(CH2)2	(Et-2ch)4Ti	4	2,5	3,2	90
94	**79**	t.BuS(CH2)3	(iPrO)4Ti	4	2,5	3	88
95	**80**	t.BuS(CH2)4	(Et-2ch)4Ti	4	2,5	3	90
96	**80**	t.BuS(CH2)4	Zr(ACAC)4	4	2,5	2,5	89
97	**81**	PhS(CH2)2	(iPrO)4Ti	4	2,5	4	89
98	**82**	[HO(CH2)2S]2	(iPrO)4Ti	4	2,5	7	80
99	**82**	[HO(CH2)2S]2	Zr(ACAC)4	4	2,5	6	80
100	**83**	**N°14**	(iPrO)4Ti	4	2,5	3	94
101	**84**	DCPD-S(CH2)2	Zr(ACAC)4	4	2,5	3	90
102	**85**	CH2=C(Me)CH2	(iPrO)4Ti	4	2,5	3	94
103	**86**	CH2=CHCH2	(iPrO)4Ti	4	2,5	3	94
104	/	Cl(CH2)2	(iPrO)4Ti	4	2,5	24	0
105	/	(t.BuSCH2)2CH	(iPrO)4Ti	4	2,5	24	0
106	/	(t.BuSCH2)2CH	Zr(ACAC)4	4	2,5	24	0

◊ En ce qui concerne la réactivité des alcools utilisés, on constatera que :

• Les alcools sulfurés fournissent des rendements relativement élevés, sauf dans le cas des sulfones et sulfoxydes (essais 90, 91, 107) où ils sont moyens (ceci est compréhensible du fait de l'importante perte de matière après la purification sur colonne de silice, nécessaire ici).
De même, avec le 1-hydroxy 2-thiophényl cyclohexane (essai 110) et l'alcool secondaire $(RSCH)_2CHOH$ (essais 86, 87, 105, 106), nous n'obtenons aucune réaction.

• Les alcools non sulfurés réagissent également bien dans l'ensemble. Toutefois des résultats négatifs sont observés avec le 2-chloroéthanol (essais 88, 104), le 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthanol (essai 89) et le 1-hydroxy 2-phénoxy cyclohexane (essai 111).

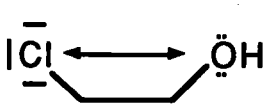
Il est intéressant de noter que tous les alcools n'ayant pas réagit, présentent les caractéristiques suivantes :

- soit, leur fonction OH est en position β d'un hétéroatome (O, S, Cl), d'où des effets électroniques relativement importants,

- soit, ce sont des alcools secondaires, donc par conséquent beaucoup moins réactifs que leurs homologues primaires,

- soit, les deux en même temps.

Il en est ainsi avec le 2-chloroéthanol, dans lequel on peut concevoir des effets électroniques entre le chlore et l'oxygène; ce qui rend la fonction hydroxyle beaucoup moins réactive :



Le même phénomène est d'ailleurs remarqué dans le cas du 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthanol, avec en plus ici, l'influence simultanée de plusieurs hétéroatomes :

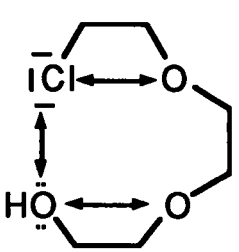
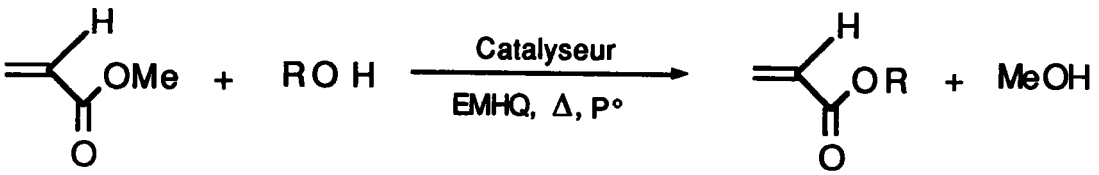


Tableau N°16 : (suite) Synthèse d'**esters acryliques (sulfurés)** par réaction de transestérification.



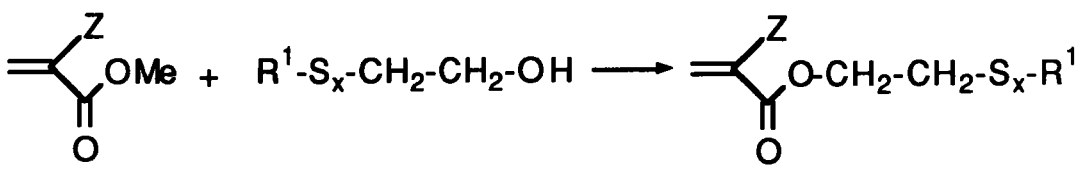
Essai	Pdt n°	R	Catalyseur	AM (Eq)	Cata (%)	Temps (h)	ρ* %
107	**87**	t.BuSO$(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	6	2,5	4,5	70
108	**88**	t.Bu$S_2(CH_2)_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	2,5	3,5	83
109	**89**	$[HO(CH_2)_2]_2S_2$	$(iPrO)_4Ti$	4	2,5	24	82
110	/	**N°10**	$Zr(ACAC)_4$	6	2,5	24	0
111	/	**N°42**	$(iPrO)_4Ti$	4	2,5	24	0
112	**78**	t.BuS$(CH_2)_2$	APTS	4	1,5	9	30

*Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'alcool.

R = N°10 : correspond à l'alcool 2-PhS 1-cyclohexanol (voir p.17).
R = N°14 : correspond à l'alcool $CH_2=C(CH_3)CH_2SCH_2CH_2OH$ (voir p.19).
R = N°42 : correspond à l'alcool 2-PhO 1-cyclohexanol (voir p.26).
DCPD = groupement dicyclopentadiényle.

Les exceptions à ce raisonnement sont toutefois apportées par les alcools sulfurés. L'atome de soufre en β de la fonction hydroxyle ne défavorise en rien la réaction de transestérification, contrairement à ce qui avait été noté en estérification directe.

A titre d'exemple, la réaction ci-dessous se fait avec un très bon rendement dans chacun des cas étudiés.



R^1 = t.Bu, DCPD, CH_2=C(Z)-CH_2; Z = H, Me; X = 1, 2.

Tous les alcools secondaires (sulfurés ou oxygénés) testés, restent eux aussi insensibles à la réaction de transestérification.

Dans le cas des dérivés cycliques (essais 110, 111), en plus de la relative faible réactivité de ces alcools, nous remarquons la trop grande proximité de l'hétéroatome, situé une fois de plus en β par rapport à la fonction OH :

Ceci favoriserait donc les effets électroniques entre l'oxygène et l'autre hétéroatome, d'où perte de réactivité de l'alcool.

Le même phénomène est remarqué dans le cas de l'alcool secondaire disulfuré (essais 86, 87, 105, 106) suivant :

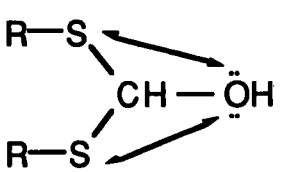
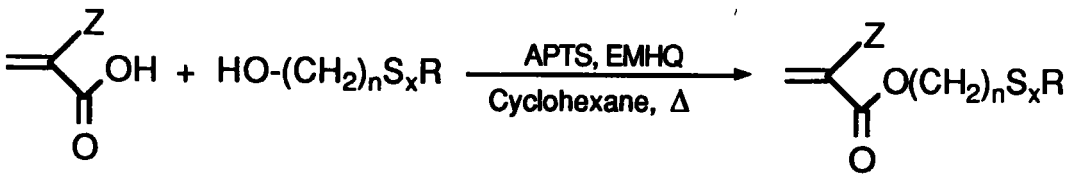


Tableau N°17 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques sulfurés** par réaction d'estérification.



Z	n	x	R	ρ %*
H	2	1	t.Bu	27
Me	2	1	t.Bu	37
Me	2	1	CH_2=C(Me)CH_2	24
Me	2	1	Ph	75
Me	2	2	t.Bu	35
Me	3	2	t.Bu	93
H	3	1	t.Bu	91
Me	3	1	t.Bu	92
Me	5	1	t.Bu	95
Me	11	1	t.Bu	89

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'alcool sulfuré.

◊ Au niveau catalyseur, les alkoxytitanates sont les plus satisfaisants car ils permettent de travailler dans des conditions très douces, tout en fournissant de bons rendements.

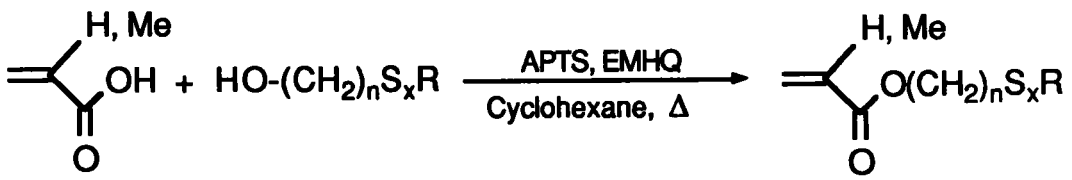
La quantité utilisée, à la limite inférieure de 2% par rapport à l'alcool, ne fait varier en rien le rendement de la réaction mais a un effet important sur sa vitesse. Le problème est que : plus le pourcentage de catalyseur est élevé, plus la viscosité du mélange réactionnel augmente et plus les risques de polymérisation s'accentuent. Aussi avons nous décidé de retenir 2,5% comme condition de travail bien qu'avec 5% on ait des gains de temps non négligeables (voir cas de l'alcool benzylique : essais 72 et 73, tableau **15**).

Il faut noter que si l'APTS utilisé en reférence donne des rendements peu satisfaisants avec les alcools testés, le $Zr(ACAC)_4$ lui se comporte comme les alkoxytitanates, avec des temps de réaction un peu plus courts pour des rendements équivalents.

◊ Au niveau du nombre d'équivalents de MAM (AM) par rapport à l'alcool, les résultats obtenus avec 4 équivalents sont en général les meilleurs.
Ceci étant, certains alcools de part leur viscosité élevée, nous ont amené à augmenter les quantités de MAM (AM) afin d'avoir une meilleure fluidité du mélange, donc de favoriser la faisabilité de la réaction sans phénomène de polymérisation.

III SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES SULFURES PAR REACTION D'ESTERIFICATION

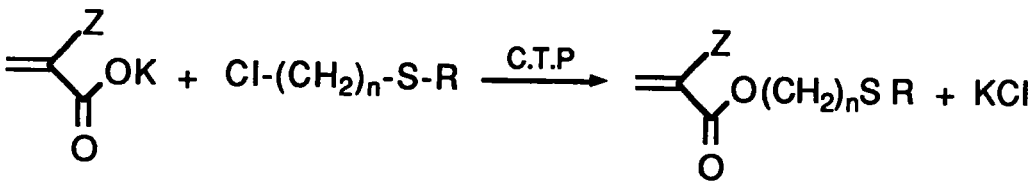
Ces travaux effectués au L.C.O[102], consistent à condenser un alcool sulfuré sur l'acide (meth) acrylique en présence d'un catalyseur et d'un inhibiteur de polymérisation.



Pour tous les alcools testés dans le cadre de cette réaction et parmi les catalyseurs les plus courament utilisés (H_2SO_4, APTS...), c'est l'acide paratoluène sulfonique en présence d'un léger excès d'acide (meth) acrylique et un entraînement azéotropique de l'eau formée (emploi du cyclohexane comme solvant), qui conduit aux meilleurs résultats.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **17**.

Tableau N°18 : Synthèse d'esters (meth) acryliques sulfurés par C.T.P.1, C. T. P. 2, C. T. P. 3.



Z	n	R	ρ% * C.T.P.1	ρ% * C.T.P.2	ρ% * C.T.P.3
H	2	t.Bu	44	50	
Me	2	t.Bu	95	90	
Me	3	t.Bu	92		
H	2	t.BuS(CH2)2	20		
Me	2	t.BuS(CH2)2	50		
H	2	PhCH2	45		
Me	2	PhCH2	82	75	
Me	6	t.Bu	85	35	80
Me	3	t.BuS	80		
Me	2	i.Bu	90		
Me	2	n.Bu	87		
Me	2	Cyclo (6)	92		
Me	2	3 Th-CH2	60		
Me	1	n.Bu		55	
Me	1	Ph			65
Me	2	n.Decyle		75	
Me	2	Fenchyle-CH2		85	
H	2	CH2=C(Me)CH2	25	35	
Me	2	CH2=C(Me)CH2	84	85	
Me	2	DCPD	68	69	
Autres acrylates sulfurés					
CH2=CHCOOCH(CH2St.Bu)2				58	
CH2=C(Me)COOCH(CH2St.Bu)2			76	70	90
[CH2=C(Me)COOCH2CH2]2S			80	76	

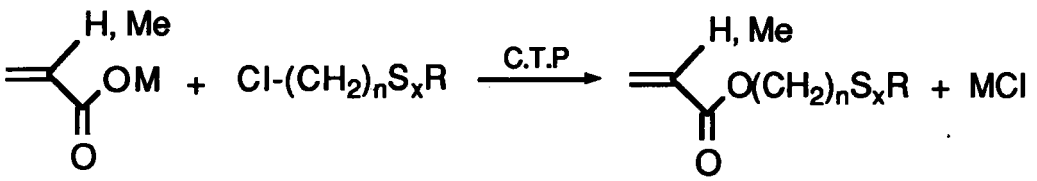
* Rendement en ester purifié, calculé par rapport au sulfure chloré.

R = Cyclo (6) : correspond au groupement cyclohexyle.
R = 3 Th-CH2 : correspond au groupement 3 thiophényle-CH2.

IV SYNTHESE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES SULFURES PAR C.T.P

Cette méthode également mise au point au L.C.O[102] pour pallier certaines insuffisances de l'estérification directe, consiste à faire réagir un réactif et un substrat présents dans deux phases non miscibles, sous l'influence d'un catalyseur de transfert de phase qui favorise et accélère la réaction.

De nombreux (meth) acrylates sulfurés ont pu être synthétisés de cette manière, en faisant réagir un sel d'acide (meth) acrylique sur un halogénure soufré en présence d'un sel d'ammonium quaternaire, comme indiqué ci-dessous :



M = Na, K.

De tous les essais effectués au L.C.O, nous présentons dans le tableau **18** les résultats des trois méthodes ayant donné les résultats les plus probants.

Brièvement, ces méthodes sont :

• CTP1 : CTP liquide/liquide sans solvant et le minimum d'eau pour diluer le MAK. l'aliquat est utilisé comme agent de transfert.

• CTP2 : CTP liquide/liquide, $H_2O/CHCl_3$. Le $nBu_4N^+HSO_4^-$ est utilisé comme agent de transfert.

• CTP3 : CTP solide/liquide, CH_3CN. l'aliquat est utilisé comme agent de transfert.

V COMPARAISON DES TROIS METHODES

A partir du tableau **19** où nous avons regroupé les résultats comparatifs obtenus dans le cadre des trois méthodes présentées, on peut en déduire que la transestérification, l'estérification et la CTP sont des techniques qui donnent accès de manière assez diversifiée aux dérivés (meth) acryliques (sulfurés).
Toutefois, chacune d'elles a ses limites et comme nous l'avons déjà indiqué, un des intérêts de ce travail était de mieux appréhender l'apport éventuel de la transestérification par rapport aux deux autres techniques déjà connues du L.C.O.

Tableau N°19 : Comparaison des trois méthodes de synthèse d'esters (meth) acryliques.

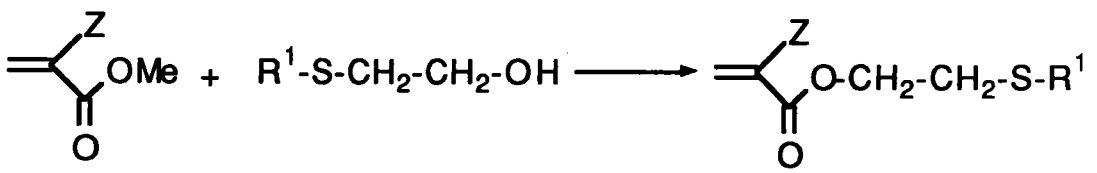
$CH_2=C(Z)-COO-R$					
N°	R	Z	Estérification directe (%)	Transester (%)	CTP (%)
65	t.BuS$(CH_2)_2$	Me	37	94	95
66	t.BuS$(CH_2)_3$	Me	92	89	92
68	t.BuS$(CH_2)_5$	Me	95	88	*
69	t.BuS$(CH_2)_6$	Me	*	89	85
70	PhS$(CH_2)_2$	Me	75	91	65
71	$CH_2=C(CH_3)CH_2S(CH_2)_2$	Me	24	97	85
73	DCPD-S-$(CH_2)_2$	Me	*	82	69
/	(t.BuS$CH_2)_2CH$	Me	*	0	90
78	t.BuS$(CH_2)_2$	H	27	90	90
79	t.BuS$(CH_2)_3$	H	91	88	*
83	$CH_2=C(CH_3)CH_2S(CH_2)_2$	H	*	94	95
/	(t.BuS$CH_2)_2CH$	H	*	0	58
88	t.BuS$_2(CH_2)_2$	H	35	83	*

* Test non effectué

◊ De prime abord, en comparant la transestérification à l'estérification directe, nous remarquons que :

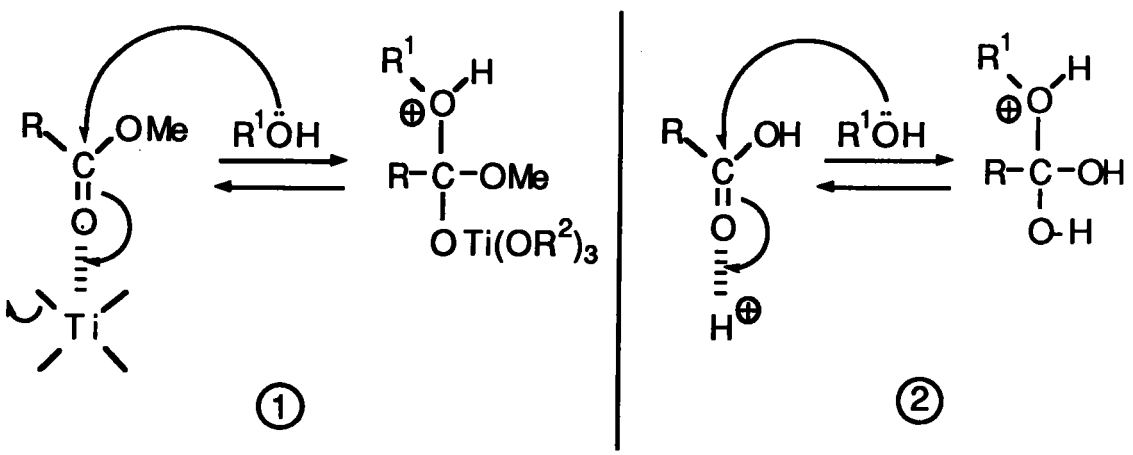
• Les rendements sont plus élevés et les temps de réaction beaucoup plus courts pour la première, ce qui est très intéressant du point de vue industriel.

• Les réactions sur les alcools β sulfurés du type :



R^1 = t.Bu, CH_2=C(Z)-CH_2; Z = H, CH_3.

qui donnaient de mauvais résultats en estérification, fournissent de très bons rendements en transestérification. La faible réactivité de ces dérivés en estérification comparée à la transestérification, trouve à nos yeux une explication difficile.
Toutefois le mécanisme de ces réactions passe exactement par les mêmes étapes cinétiquement déterminantes, représentées ci-dessous :



Il serait alors tout à fait logique de penser que la différence de réactivité ici, provienne :

- soit du catalyseur utilisé,

- soit du comportement différent de l'alcool, dans respectivement chacun des milieux réactionnels.

Afin de vérifier la première hypothèse, nous avons fait réagir le t.BuSCH_2CH_2OH

avec l'acrylate de méthyle en présence d'APTS. Nous remarquons comme l'indique l'essai 112 (tableau **16**) que le rendement de la réaction se rapproche assez de celui obtenu en estérification directe, c'est à dire de l'ordre de 30%. Ceci pourrait laisser supposer que l'acide paratoluènesulfonique est un catalyseur peu adapté à ces alcools β sulfurés aussi bien en transestérification qu'en estérification directe.
Si ce résultat confirme la première hypothèse, il n'exclue toutefois pas totalement la seconde. Mais dans ce dernier cas, pour tirer des conclusions définitives, une étude beaucoup plus mécanistique (du phénomène) sortant du cadre de notre travail, s'impose.

• La possibilité de travailler sous pression réduite en transestérification et la non utilisation de solvant rendent cette technique industriellement plus attrayante que l'estérification, le seul problème étant sa mise en oeuvre relativement difficile.

◊ En ce qui concerne la transestérification et la catalyse par transfert de phase, nous sommes en présence de deux réactions totalement différentes.

Cependant :

• La transestérification :

- offre globalement de meilleurs résultats, mais il ne faut pas oublier que nous sommes dans des conditions optimales à savoir : pourcentage de catalyseur relativement élevé. Toutefois nous avons vu que les temps de réaction augmentent considérablement lorsque le pourcentage de catalyseur diminue. Par conséquent, il serait intéressant de mener une étude cinétique pour chacune de ces réactions. Mais une fois de plus, ceci dépasse largement le cadre de notre travail.

- permet une meilleure accessibilité aux acrylates : l'acrylate de sodium ou de potassium par rapport à leur homologue méthacrylé, ayant en général montré des difficultés de réaction en catalyse par transfert de phase. Problème faiblement remarqué en transestérification avec l'AM.

• La C. T. P :

- offre des résultats proches de ceux obtenus en transestérification, bien qu'en série acrylique elle connaisse certains problèmes. Nous noterons toutefois que l'ester disulfuré (essais 86, 87, 105, 106) non obtenu en transestérification, est accessible par la CTP.

- permet un appareillage beaucoup plus simple et un "work up" appréciable industriellement.

CONCLUSIONS

Suite aux réactions exposées dans ce chapitre, nous venons :

◊ Dans un premier temps, de synthétiser un large éventail d'alcools et de dérivés éthyléniques hétéroatomiques (les chlorures ayant en général servi d'intermédiaires à l'accés aux alcènes).

Ces produits de base ne représentent cependant qu'un modeste échantillon des composés concevables par les méthodes ici exposées. Mais vu les objectifs fixés, nous nous sommes limités à la synthèse de molécules directement applicables à nos travaux.

◊ Dans un second temps, de mettre au point la synthèse d'acrylates (sulfurés) par réaction de transestérification, sous l'influence d'alkoxytitanates. Une fois de plus, les composés ici obtenus ne représentent qu'une très faible partie de produits concevables par cette méthode.

Bien que des études d'optimisation n'aient pas encore été effectuées, nous pouvons dire que cette technique donne de manière satisfaisante accès aux dérivés (meth) acryliques (sulfurés), tout en étant d'un grand intérêt industriel. C'est d'ailleurs sur ce plan que sa comparaison à l'estérification et à la CTP a été menée.

Suite aux résultats observés, nous préconisons :

- l'utilisation de la CTP en série méthacrylique,

- l'utilisation de la transestérification en série acrylique.

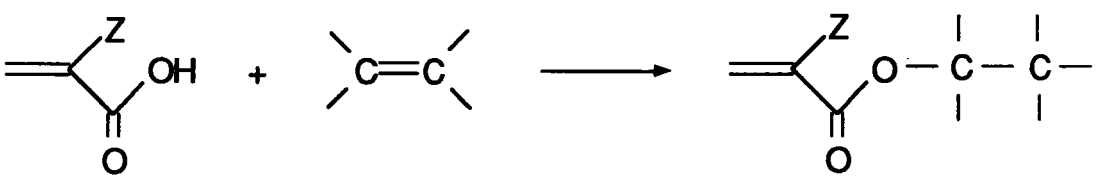
CHAPITRE III :

ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE ET DE L'ACIDE O,O-DIETHYLDITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES. SYNTHESE D'ACRYLATES ET O,O,S TRIALKYLTHIONOPHOSPHATES

PARTIE A : REACTIVITE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES / SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES.

I INTRODUCTION.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'esters (meth) acryliques par réaction d'addition de l'acide (meth) acrylique sur des alcènes, selon le schéma général suivant :



Z = H, Me.

Les systèmes éthyléniques cycliques ou acycliques utilisés, ont été :

- soit essentiellement hydrocarbonés (oléfines),

- soit activés, notamment hétérosubstitués (S, O, N) en position allylique ou vinylique,

- soit conjugués.

La synthèse d'esters par addition d'un acide organique sur un alcène est une réaction connue depuis longtemps, mais utilisée pour un cercle restreint d'alcènes. Son extention à différentes familles de dérivés éthyléniques nous a paru souhaitable, dans la mesure où la chimie de ces composés de base (les alcènes) est bien maîtrisée, leur obtention relativement aisée et leur coût (pour ceux qui sont commerciaux) abordable.

En 1925, TIMOFEEV et ANDREASOV[133] ont montré que des acides carboxyliques pouvaient être additionnés à certaines oléfines, sous l'influence

d'un acide de Lewis ou de Brönsted. C'est ainsi que, l'ester *tertio*-amylique a pu être obtenus à partir de l'acide trichloroéthanoïque et de l'amylène.

Plus tard, DORRIS *et. al.*(134) puis ZAVGORODNII(135) ont utilisé l'éthérate de trifluorure de bore comme catalyseur pour une variété d'additions de ce type entraînant la production d'esters secondaires et tertiaires avec des rendements satisfaisants.

Des applications beaucoup plus intéressantes sont arrivées avec les travaux de ALTSCHUL(136) puis JOHNSON *et. al.*(137,138) qui, décrivent la synthèse d'esters *tertio*butyliques à partir du 2-méthyl propène, en présence d'acide sulfurique concentré. Ce procédé a été poursuivi par ANDERSON et CALLAHAN(139), puis par ROESKE(140,141), comme technique de protection sélective du groupement carboxylique dans la chimie des acides aminés.

En fonction du catalyseur utilisé, l'estérification d'acides carboxyliques en présence d'oléfines a connu des fortunes diverses.

Les travaux récents (aussi bien dans le cas d'addition d'acides que d'alcools) de BALLANTINE *et. al.*(142-147) utilisant des catalyseurs silicatés échangeurs d'ions ont donné des résultats satisfaisants.

L'utilisation d'acides minéraux forts et d'acide paratoluènesulfonique(148-150) a également été abondante, mais ici se posaient des problèmes de corrosion.

Les résines échangeuses de cations H^+ quant à elles, connaissent depuis ces dix dernières années un essor considérable dans ce domaine(151-157).

En ce qui concerne l'estérification directe d'acides insaturés, dans notre cas l'acide (meth) acrylique, le problème devient plus complexe du fait de la présence de deux doubles liaisons carbone-carbone, dont une seule doit être attaquée : celle de l'alcène.

De ce fait, l'emploi de catalyseurs acides très forts tels que les acides minéraux doit s'efffectuer avec d'immenses précautions :

- soit en très faibles quantités et pour cela il faut que l'alcène de départ soit assez réactif (ce qui n'est pas le cas de la majorité des oléfines),

- soit à froid, mais ici se pose le problème de la polymérisation et de la cristallisation de notre acide de départ. Dans la même optique, l'utilisation de complexants tels que les métaux lourds devient assez délicate.

Les rares références bibliographiques concernant ce type d'estérification spécifique proviennent certainement de toutes ces difficultés de mise en route de la réaction.
Notons néamoins qu'un brevet très récent[158] décrit la synthèse d'un ester acrylique, par addition directe d'acide sur le 3, 4-dihydro-2-méthoxy-2H-pyranne en présence d'acide méthanesulfonique. De même, la production industrielle de l'acrylate de *tertio*butyle se fait depuis quelques années par réaction de l'acide acrylique sur l'isobutène.

Face à cet important challenge, nous avons donc envisagé :

- la synthèse d'esters (meth) acryliques par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines,

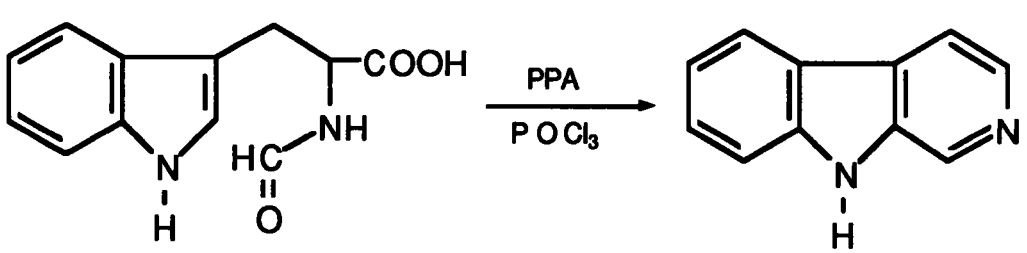
- la synthèse d'esters (meth) acryliques hétéroatomiques par additon de l'acide (meth) acrylique sur des systèmes éthyléniques hétéroatomiques.

Dans la large gamme de catalyseurs utilisables, l'amberlyst 15 (A15) et l'acide polyphosphorique (PPA) ont été ceux que nous avons choisis afin de répondre aux nombreux problèmes de corrosion, d'oligomérisation de l'alcène, de polymérisation de l'acide et de complexation de la double liaison acrylique.

II SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES PAR ADDITION DIRECTE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE PPA

II - 1 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PPA

L'acide polyphosphorique[159,160] est apparu en synthèse organique dans les années 1950; utilisé par SNYDER et WERBER[161] en présence de $POCl_3$ comme agent d'acylation, il a permis la conversion du N-formyl Tryptophan en Norharman.



Composition d'un PPA à 85% de P_2O_5 :

Composés	n	Pourcentage (%)
Ortho	0	2
Pyro	1	7
Tripoly	2	8
Tétrapoly	3	11
Pentapoly	4	10
Hexapoly	5	10
Heptapoly	6	9
Octapoly	7	8
Nonapoly	8	6
Multipoly	n	29

Depuis, ce composé a connu un essor considérable aussi bien au laboratoire qu'au stade industriel. C'est ainsi que dans la littérature, on le trouve principalement :

- comme agent de cyclisation : pour la préparation de composés hétérocycliques simples ou hétéroatomiques[162-165], puis dans les réactions d'acylation intramoléculaires[166-169] et de cyclodéshydratation d'aldéhydes, de cétones[170-172] et d'alcools[173-175],

- comme agent activant dans les réarrangements moléculaires, tels que ceux de Beckmann[170,176,177], Lossen[178], Wagner-Meerweein[179,180], Schmidt[181,182],

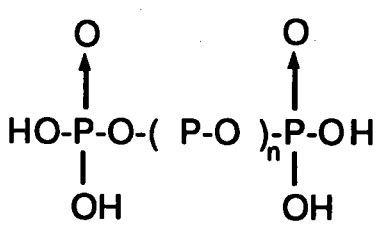
- comme agent d'acylation et d'alkylation intermoléculaires[183-187],

- comme catalyseur de polymérisation[188-190], de déshydratation[191,192],

- comme agent d'estérification[193].

La nature chimique de composé est assez complexe. Il est obtenu par réaction entre l'acide phosphorique et le pentoxyde de phosphore[194]; le PPA que nous avons utilisé[195] est titré à 85% de P_2O_5.

Sa formule chimique est décrite ci-dessous, et selon la valeur de n, on a un mélange d'ortho, pyro, tripoly, tétrapoly...phosphates.



La composition d'un PPA à 85% de P_2O_5 est représentée ci-contre.

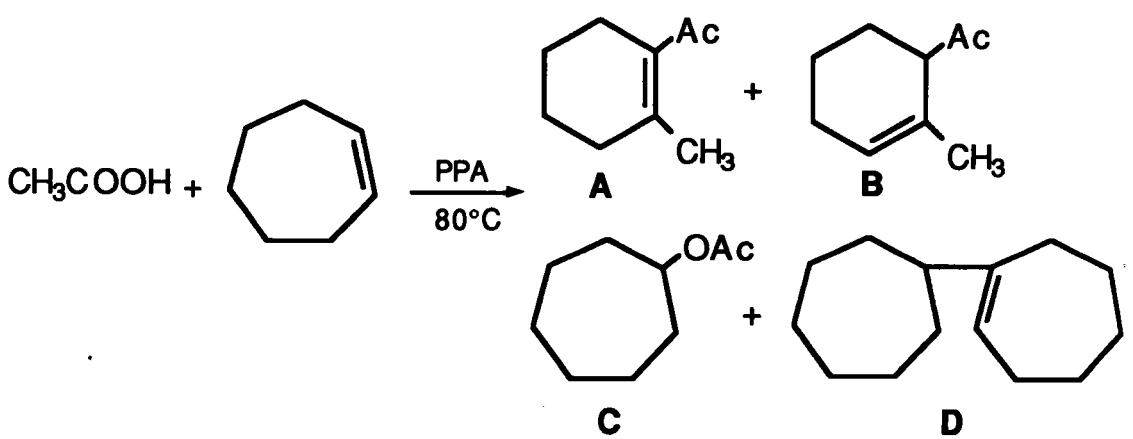
Les expériences de titration[196] de ce composé ont montré que chaque acide phosphorique possédait par atome de phosphore, un hydrogène fortement acide dont la neutralisation se fait à pH compris entre 3,8 et 4,2.

Au niveau réactionnel, les réactions catalysées par le PPA ont un comportement qui varie de manière très significative en fonction du pourcentage de P_2O_5 utilisé.

Ceci est facilement explicable du fait que de très faibles variations de ce pourcentage induisent de grosses différences sur la composition de l'acide. A titre d'exemple un PPA à 85% de P_2O_5 contient 29% de multipolyphosphates, tandis que celui à 86,25 % en contient 66%, d'où l'importance du titrage pour avoir une bonne reproductibilité des réactions.

L'addition mole à mole d'acides carboxyliques, notamment l'acide acétique, sur des oléfines cycliques en présence de PPA a été étudiée par DEV[187,194] puis par DOLINSKI[197,198]. Dans ce cas de figure, la réaction d'acylation est majoritaire (génération d'ions CH_3CO^+) et le produit de réaction est un mélange de composés résultant de divers réarrangements.

A titre d'exemple, la réaction entre l'acide acétique et le cycloheptène conduit au résultat représenté ci-dessous :

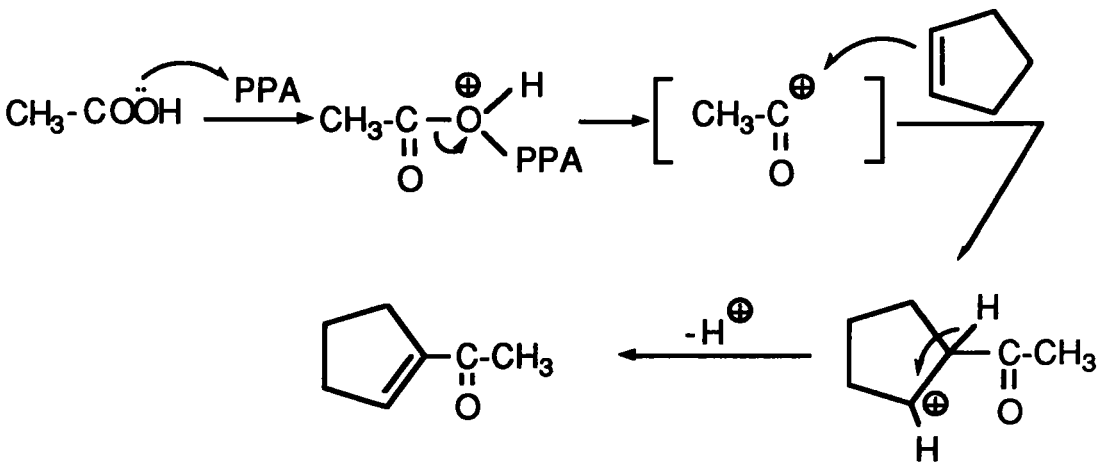


Parmi les produits obtenus, on note la présence largement majoritaire des cétones éthyléniques **A** et **B** (dérivant d'une contraction de cycle) et des composés **C** et **D** en très faibles proportions. Le rendement global de la réaction, relativement peu élevé, est de l'ordre de 30%.

Avec le cyclopentène, on obtient cette fois sans contraction de cycle, deux produits majoritaires : le 1-acétyl cyclopentène (37,2%) et le cyclopentyl acétate (12,9%). Le rendement global (35%) de la réaction est également faible.

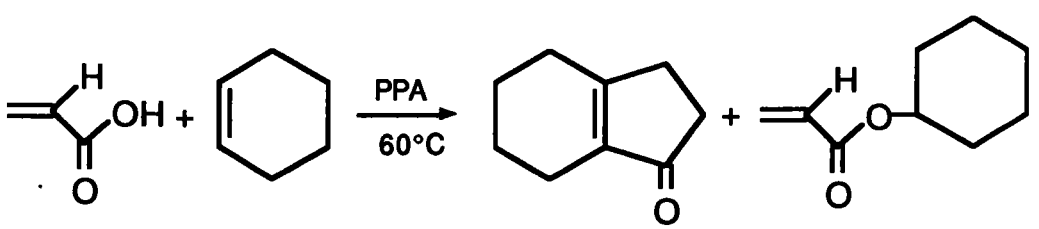
L'obtention du produit acétylé s'explique suivant le schéma ci-après, qui peut

être généralisé :

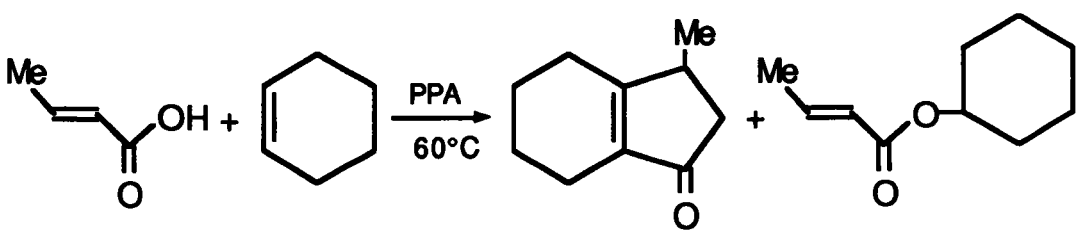


De même, cette réaction a été effectuée avec des acides carboxyliques insaturés tel que l'acide acrylique et l'acide crotonique. Les phénomènes restent identiques à ceux observés ci-dessus, avec en plus dans ce cas, des cyclisations qui interviennent.

On obtient ainsi :



13,2% 2,7%

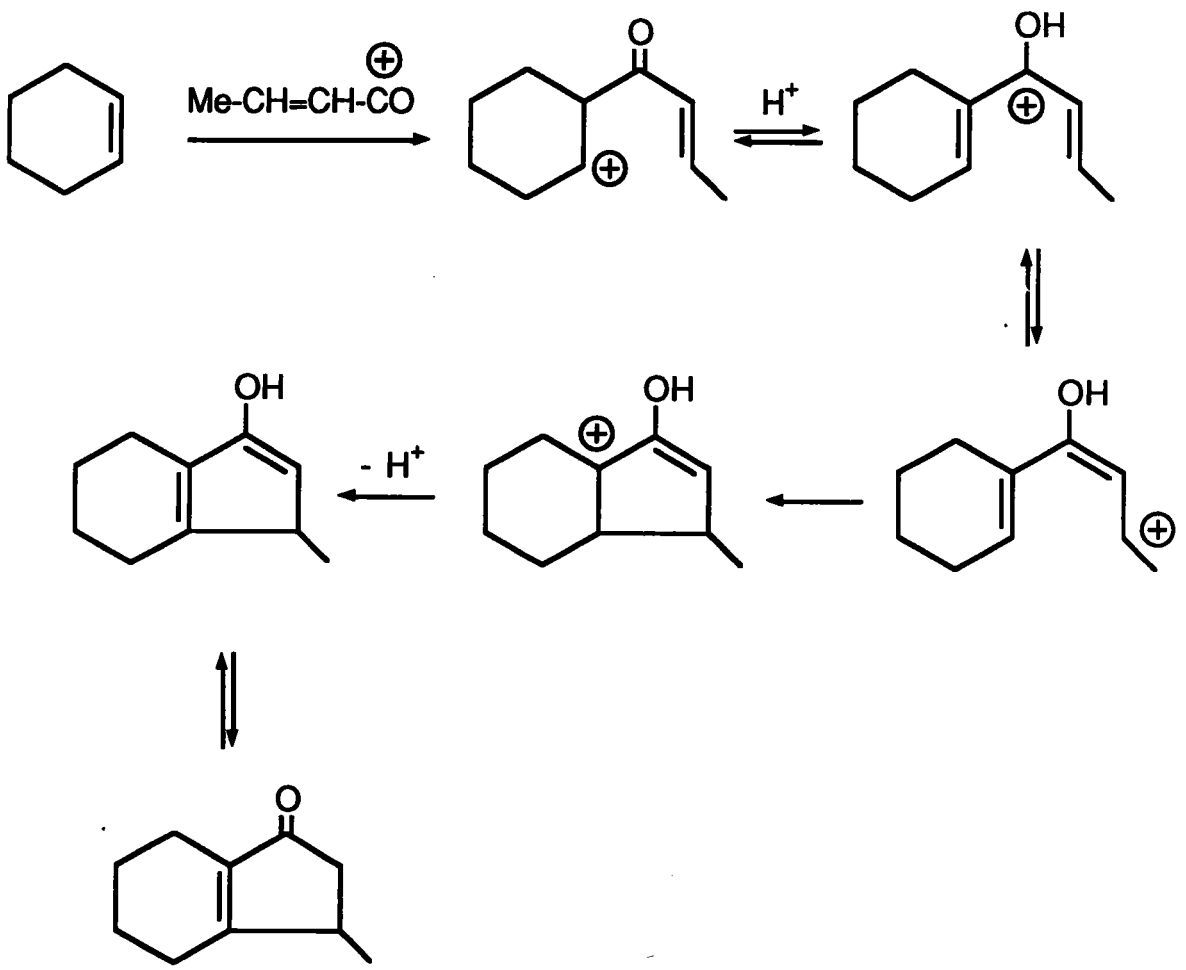


48,3% 8%

Une fois de plus la génération de l'ion "acylium" (RCO+) est favorisée. Cet ion se

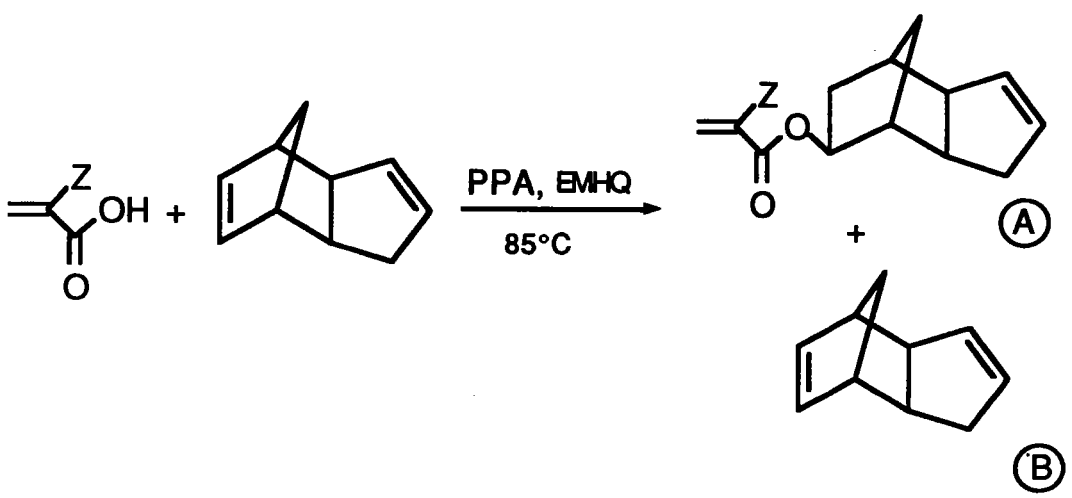
fixe donc sur la double liaison éthylénique, créant sur le cycle un pôle fortement électropositif. Ce pôle suivant des réarrangements de Wagner Merwein et des phénomènes de déshydratation bien connu du PPA, entraîne une cyclisation avec la double liaison portée par le radical R de l'ion.

A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous le mécanisme d'obtention de la cétone éthylénique à partir de l'acide crotonique et du cyclohexène :



Nous avons été confrontés à ces problèmes au début de notre travail; aussi avons nous décidé de faire varier le rapport acide/oléfine(199), jusqu'aux conditions optimales de production d'esters.

Tableau N°20 : Etude de la réaction d'addition : acide méthacrylique sur oléfine en présence de PPA, en fonction du rapport : PPA/oléfine



Z = Me.

Essai n°	PPA/oléfine (%)	%A	%B	ρ %*
113	0	0	100	0
114	5	0	100	0
115	10	0	100	0
116	25	0	100	0
117	30	60	40	36
118	50	90	10	60
119	100	100	0	70
120	200	100	0	88

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'oléfine

II - 2 CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL

L'objectif de cette étude étant la synthèse d'esters (meth) acryliques, nous avons dû favoriser l'addition de l'acide sur l'alcène, tout en éliminant au maximum les réactions d'acylation et autres réactions innattendues présentées dans le paragraphe précédent.
A cet effet, il est important de savoir que l'addition d'acides carboxyliques sur des oléfines en présence de catalyseurs acides est conditionnée par l'équilibre suivant :

$$\text{Acide carboxylique} + \text{Oléfine} \underset{K_{-1}}{\overset{H^+ \; K_1}{\rightleftharpoons}} \text{Ester}$$

Avec :

$$K_1 = \frac{[\text{Ester}]}{[\text{Oléfine}]} \qquad K_{-1} = \frac{[\text{Oléfine}]}{[\text{Ester}]}$$

Cet équilibre a été assez étudié(136,142,200,201) avec différents catalyseurs et dans divers solvants tels que le dioxanne et l'éther, pour ne citer que ces deux là. En gros, il faut remarquer que le K_1 maximum est obtenu avec un excès d'acide carboxylique par rapport à l'oléfine et inversement K_{-1}, lui, est à sa valeur minimale.

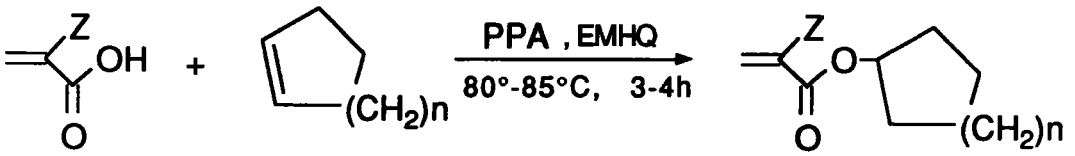
Nous n'avons pas approfondi cette étude, car ceci n'était pas le but de ce travail. Néanmoins, nous nous sommes bornés à augmenter les quantités d'acide (meth) acrylique par rapport à l'oléfine, jusqu'aux conditions optimales d'obtention d'esters (à peu près 20 équivalents d'acide dans le cas du PPA).

Par contre dans le cas du dicyclopentadiène, nous avons étudié l'influence sur la réaction du rapport PPA/oléfine. En fonction de ce dernier, nous présentons dans le tableau **20** les résultats concernant la production du méthacrylate de dicyclopentadiènyle.
Les meilleurs rendements en ester sont obtenus en utilisant deux équivalents en masse de PPA par rapport à l'oléfine. Ces quantités relativement élevées de catalyseur peuvent facilement s'expliquer par le fait que le PPA utilisé ici, est très peu riche en acide (15% de H_3PO_4).

Remarque :

Parmi les inhibiteurs de polymérisation couramment utilisés dans la chimie des dérivés acryliques : l'hydroquinone (HQ), l'éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ), le 3,5-di-tert-butyl 4-hydroxytoluène (BHT), la

Tableau N°21 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition directe d'acide (meth) acrylique sur des oléfines cycliques en présence de PPA.



Essai n°	Produit n°	Z	n	ρ %*
121	**90**	Me	1	82
122	**91**	H	1	83
123	**92**	H	2	75
124	**93**	Me	2	78
125	**94**	Me	3	65
126	**95**	H	3	65
127	**96**	Me	4	18
128	**97**	H	4	15
129	/	H	5	0
130	/	Me	5	0
131	/	H	6	0
132	/	Me	6	0
133	/	H	8	0
134	/	Me	8	0

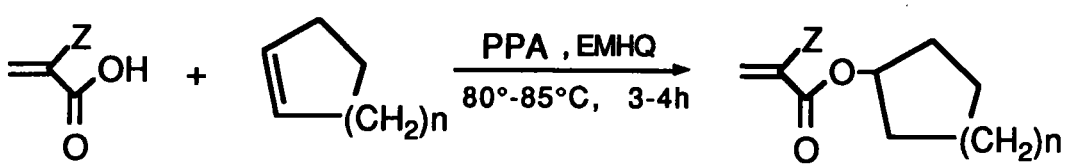
* Rendement en ester purifié, calculé par rapport l'oléfine

phénothiazine (PTZ), les sels de cuivre (CuSO4), l'expérience du L.C.O a guidé notre choix. Aussi pour ces réactions d'estérification directe, avons nous opté pour l'EMHQ en présence d'air. Cependant, malgré l'emploi de cet inhibiteur, le mélange réactionnel peut conduire à une polymérisation partielle ou totale des composés acryliques présents.

II - 3 REACTIONS SUR DES DERIVES ETHYLENIQUES CYCLIQUES

II - 3 - 1 Reaction sur des oléfines non substituées

La production de (meth) acrylates par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines cycliques non substituées en présence de PPA, se fait selon la réaction générale suivante :

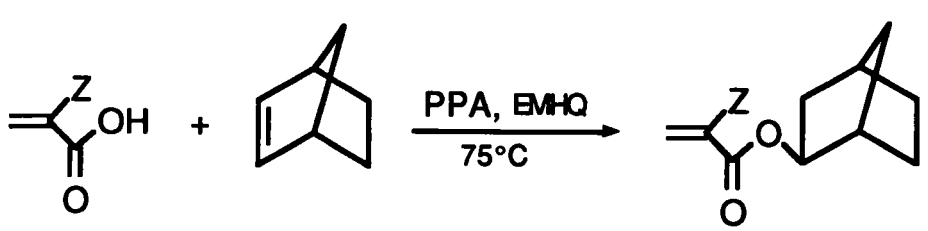


Essais 121 à 134

Les résultats obtenus en fonction de la valeur de n sont répertoriés dans le tableau **21**. Il est à noter que le rendement en esters varie de manière significative avec n, pour s'annuler à partir de $n \geq 5$.

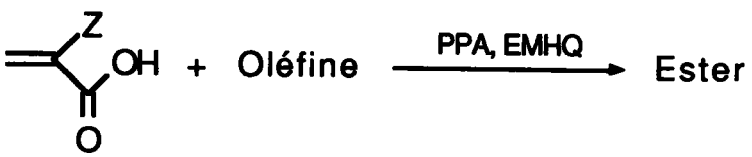
La réaction d'addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines cycliques a également été testée avec des composés tels que le 1-norbornylène et le dicyclopentadiène :

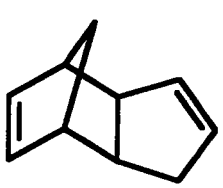
- Dans le premier cas, la synthèse réalisée est la suivante :



Essais 135 et 136

Tableau N°22 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des cycles norbornène ou dioléfiniques en présence de PPA.

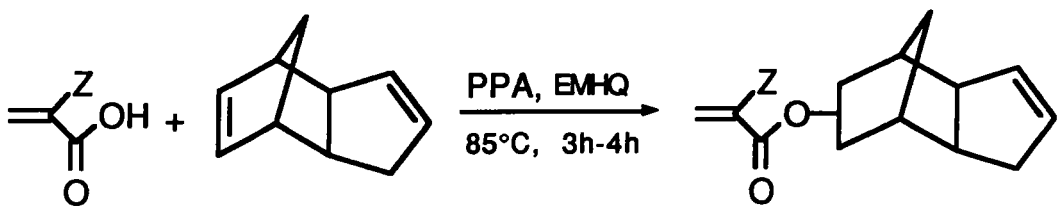


Essai	Produit	Z	Oléfine	ρ %*
135 136	**98** **99**	H Me		92 95
137 138	**100** **101**	Me H		88 90
139 140	/ /	Me H		0 0

* rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'oléfine

Comme dans la majorité d'additions électrophiles effectuées sur ce type de composé, la RMN C13 confirme que l'isomère *exo*[202,203] est le seul produit isolé.

• Dans le second cas, le (meth) acrylate de dicyclopentadiényle est également obtenu de manière satisfaisante :



Essais 137 et 138

Nous remarquerons ici que la double liaison du cycle à cinq carbones n'est pas touchée, alors que seule celle du cycle "hexacyclique" l'est. Ceci est d'ailleurs confirmé par la RMN C13, qui indique la présence de deux isomères avec pour chacun leurs formes *endo* et *exo*.

Selon le même schéma, des tests d'addition ont été effectués sur le 1, 4 cyclohexadiène (essai 139 et 140), mais dans ce cas l'ester souhaité n'est pas isolé. Nous obtenons des oligomères[157] non identifiés.

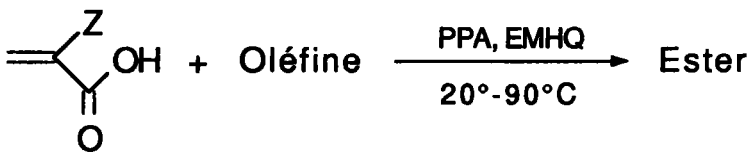
L'ensemble des résultats obtenus lors de ces différents essais sont recapitulés dans le tableau **22.**

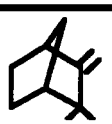
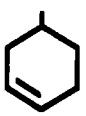
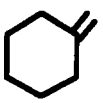
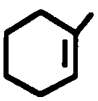
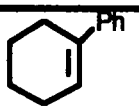
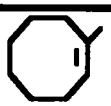
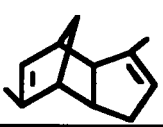
II - 3 - 2 Réaction sur des oléfines substituées

En ce qui concerne les oléfines cycliques substituées, les résultats de la "catalyse" par le PPA sont beaucoup plus aléatoires. Des systèmes différents aussi bien au niveau du cycle que du substituant, ont été testés en faisant varier le rapport acide/oléfine (qui dirige l'équilibre de la réaction) et la température (de 20° à 90°C).

Tel que l'indique le tableau **23**, nous avons en général obtenu trois types de

Tableau N°23 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines cycliques substituées en présence de PPA.



Essai	Produit	Z	Oléfine	ρ %*
141 142	**102** **103**	H Me		84 85
143 144	**104** **105**	H Me		53 53
145 146	/ /	H Me		5 6
147 148	/ /	H Me		3 5
149 150	/ /	H Me		0 0
151 152	/ /	Me H		0 0
153 154	/ /	Me H		0 0
155	/	Me		0
156	/	Me		0
157	/	Me		0

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport l'oléfine.

résultats :

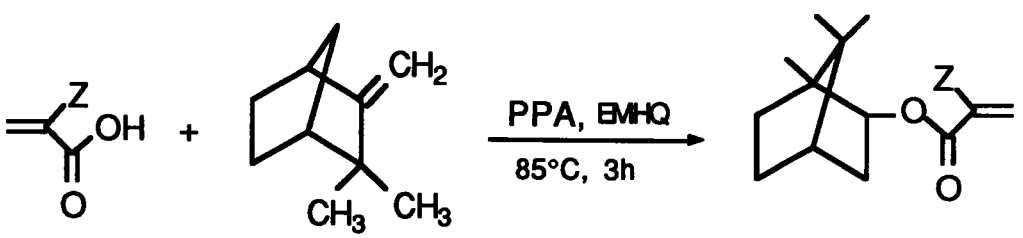
• un résultat totalement négatif, c'est à dire :

- soit aucune réaction : on récupère alors majoritairement l'oléfine de départ en fin de manipulation. Ce qui est le cas du 1-phényl 1-cyclohexène (essais 151, 152), du 1-méthyl 1-cyclooctène (essai 156) et du dicyclopentadiène dimère (essai 157).

- soit oligomérisation de l'oléfine : ceci est notamment remarqué avec l'α-pinène (essais 153, 154), le β-pinène (essai 155) et le 5-vinyl 2-norbornène (essai 149, 150).

• une conversion correcte avec obtention de produits résultants de réarrangements classiques :

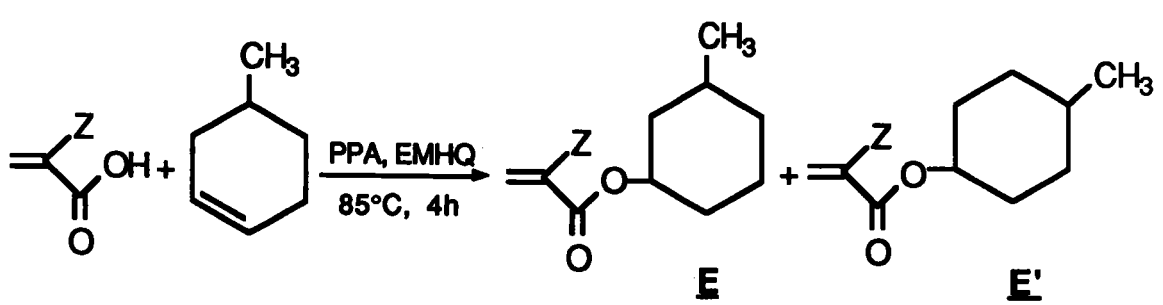
- dans le cas du (±)β-camphène, on obtient ainsi :



Essais 141 et 142

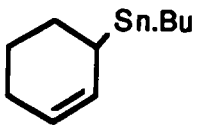
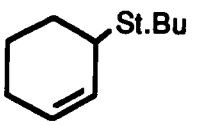
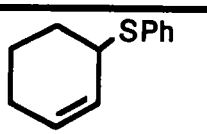
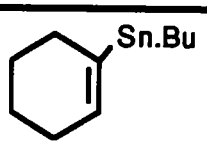
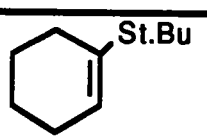
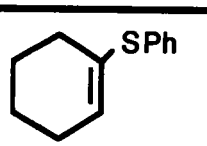
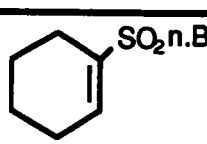
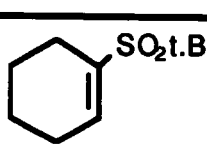
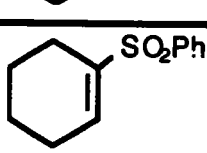
La RMN C13 indique un mélange 50/50 d'isomères *endo* et *exo*, isolés avec un rendement satisfaisant.
Le mécanisme de ce réarrangement est connu et a déjà été longuement observé dans le cadre de l'addition d'acides organiques sur ce type de composés(204).

- dans le cas du 4-méthyl 1-cyclohexène :



Essais 143 et 144

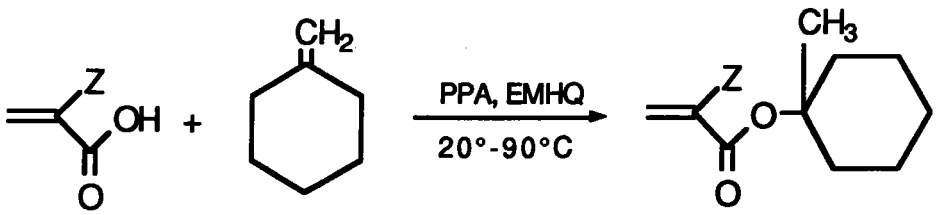
Tableau N°24 : Réaction de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques cycliques hétéroatomiques en présence de PPA.

Essai n°	Z	Ethylénique
158 159	Me H	
160 161	Me H	
162 163	Me H	
164	Me	
165	Me	
166	Me	
167 168	Me H	
169	Me	
170	Me	

La RMN C13 indique que l'addition se fait logiquement sur les deux sites réactifs, dans des proportions : **E** = 1/3, **E'** = 2/3; de plus chacun des produits est représenté sous sa forme cis et trans.

• enfin, dans le cas du 1-méthyl 1-cyclohexène (essais 147, 148) et du méthylène cyclohexane (essais 145, 146), on remarque une conversion relativement faible avec obtention d'un mélange dans lequel, la SM/CG indique très peu d'ester attendu (3 à 6%), de l'oléfine de départ, des produits d'oligomérisation de l'oléfine (majoritaire) et des polymères.

Nous présentons l'addition effectuée sur le méthylène cyclohexane. Il est à noter que l'ester obtenu est le même qu'avec le 1-méthyl 1-cyclohexène.



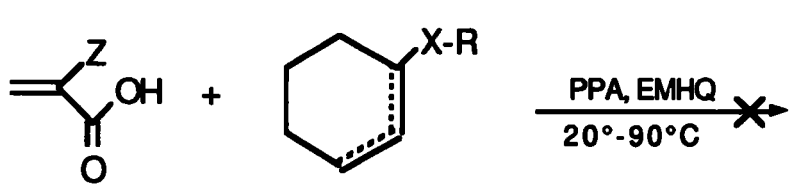
Essais 145 et 146

II - 3 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

Plusieurs alcènes cycliques hétéroatomiques [en général des cycles à six carbones; car lors de nos premiers essais (& II-3-1), c'est le cyclohexène et le cyclopentène qui donnaient de meilleurs résultats] ont été testés dans les conditions précédentes, en faisant varier différents facteurs (température, quantité d'acide, temps de réaction...).

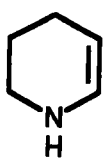
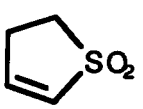
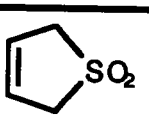
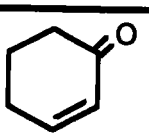
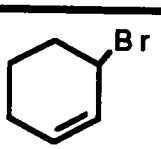
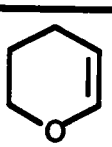
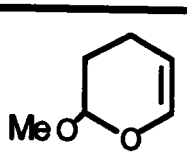
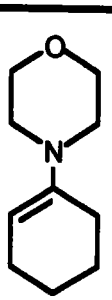
Au total, deux types de systèmes que nous avons répertoriés dans le tableau **24** ont été étudiés :

- des alcènes cycliques hétérosubstitués en position allylique ou vinylique avec l'hétéroatome porté hors du cycle. Ces composés ne conduisent pas à la réaction souhaitée :

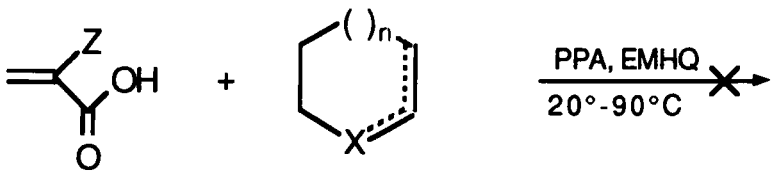


X = S, SO_2; R = Ph, Alkyl.

Tableau N°24 (suite) : Réaction de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques cycliques hétéroatomiques en présence de PPA.

Essai n°	Z	Ethylénique
171 172	Me H	
173	Me	
174	Me	
175 176	Me H	
177	Me	
178 179	Me H	
180	Me	
181	Me	

- des alcènes cycliques hétérosubstitués en position allylique ou vinylique, avec l'hétéroatome porté par le cycle. Ces composés ne donnent pas non plus la réaction attendue :



X = N, O, SO_2; n = 0, 1.

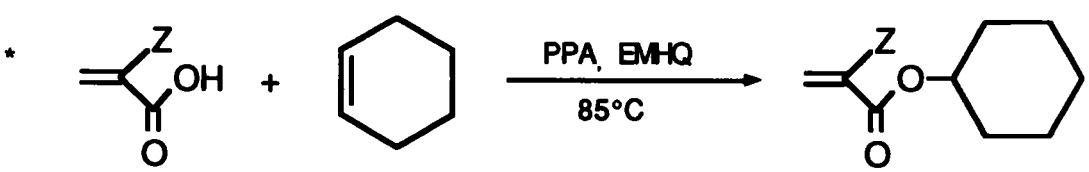
Dans aucun des deux cas, la production d'esters n'a pu être obtenue; nous récupérons l'alcène de départ inchangé (25%) et des oligomères/polymères.

On aurait pu penser qu'une activation plus forte de la double liaison éthylénique entraînerait une meilleure stabilisation du carbocation, ce qui aurait tendance à faciliter l'addition de l'acide. C'est d'ailleurs dans cette optique que nous sommes passés progressivement des alcènes de type allylique à leurs homologues de type vinylique, puis des sulfures aux sulfones.

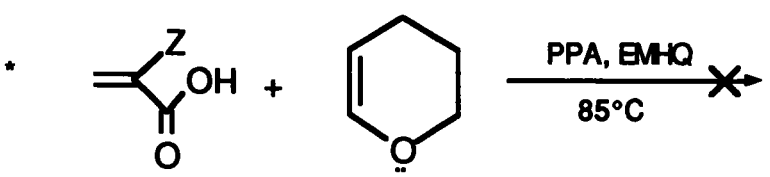
Les raisons de cette non réactivité peuvent être d'origines diverses, notamment :

- une dimunition de la tension du cycle,
- la présence de l'hétéroatome,
- la substitution du cycle.

A titre d'exemple, on notera la différence de réactivité entre le cyclohexène (essais 122, 123) et le dihydropyranne (essais 178, 179). La seule présence de l'atome d'oxygène dans le second cas, étant sûrement une des principales causes de ce phénomène.

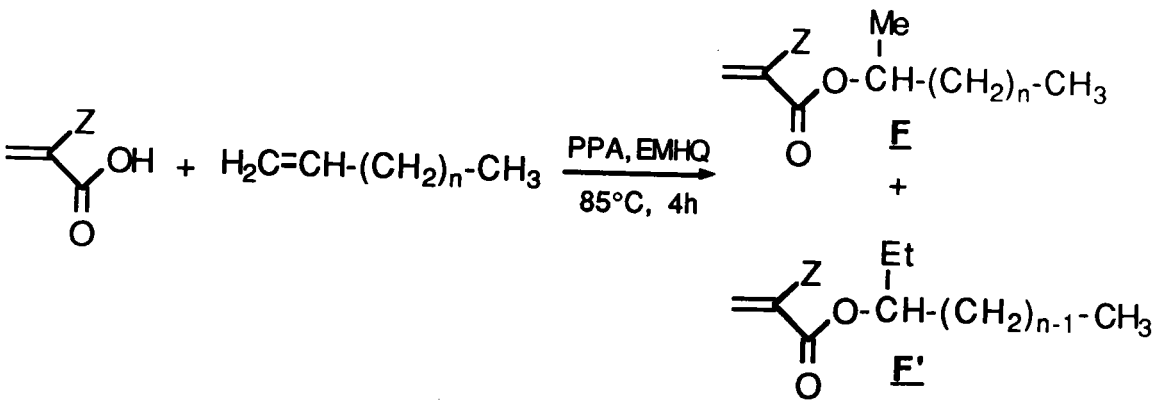


Essais 122 et 123



Essais 178 et 179

Tableau N°25 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines linéaires non substituées en présence de PPA.



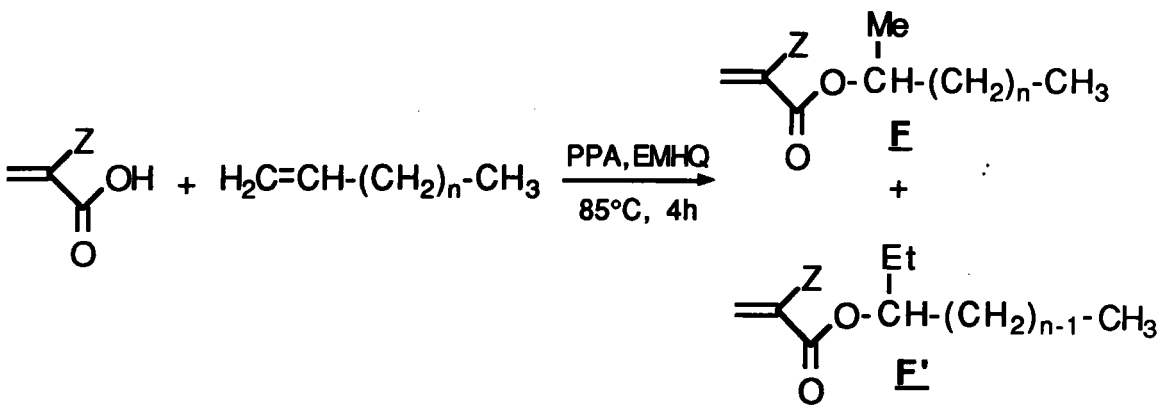
Essai n°	Produit n°	Z	n	ρ %*
182	**106+106'**	Me	2	76
183	**107+107'**	H	2	74
184	**108+108'**	Me	3	80
185	**109+109'**	H	3	80
186	**110+110'**	Me	4	85
187	**111+111'**	H	4	82
188	**112+112'**	Me	5	88
189	**113+113'**	H	5	85
190	/	Me	6	0
191	/	H	6	0
192	/	Me	7	0
193	/	H	7	0
194	/	Me	9	0
195	/	H	9	0

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'oléfine

II - 4 REACTIONS SUR DES DERIVES ETHYLENIQUES ACYCLIQUES

II - 4 - 1 Réaction sur des oléfines non substituées

L'addition se faisant bien sur certains alcènes cycliques, nous l'avons effectuée dans les mêmes conditions sur des oléfines linéaires non substituées. La réaction conduit à deux produits majoritaires comme indiqué ci-dessous :



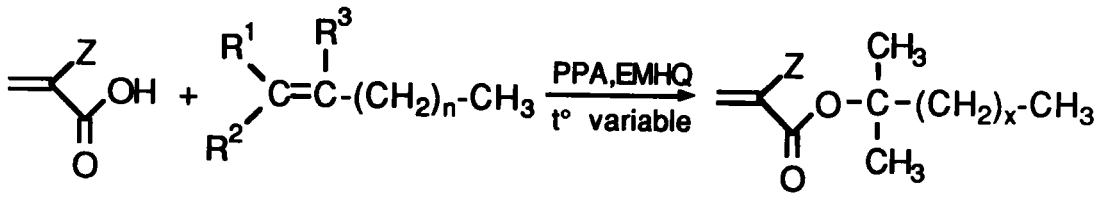
Essais 182 à 195

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **25** et comme nous l'avons déjà remarqué avec les oléfines cycliques non substituées, le rendement en esters isolés varie avec la valeur de n, pour curieusement s'annuler à partir de $n \geq 6$.

Lors de tous les essais effectués, nous constatons que le produit d'addition "anti-Markovnikov" n'est jamais obtenu. Par contre, c'est le produit "Markovnikov"[205] (**E**) qui l'est majoritairement et avec lui, un ester (**E'**) issu d'un réarrangement tel qu'il est indiqué sur le schéma ci-dessous.

Dans la majorité des cas, les deux isomères sont obtenus avec un rapport : **F/F'** = 70/30. Ces résultats suggèrent donc bien le passage par un intermédiaire carbocationique qui, selon son environnement, peut éventuellement se réarranger[206].

Tableau N°26 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines linéaires substituées en présence de PPA.

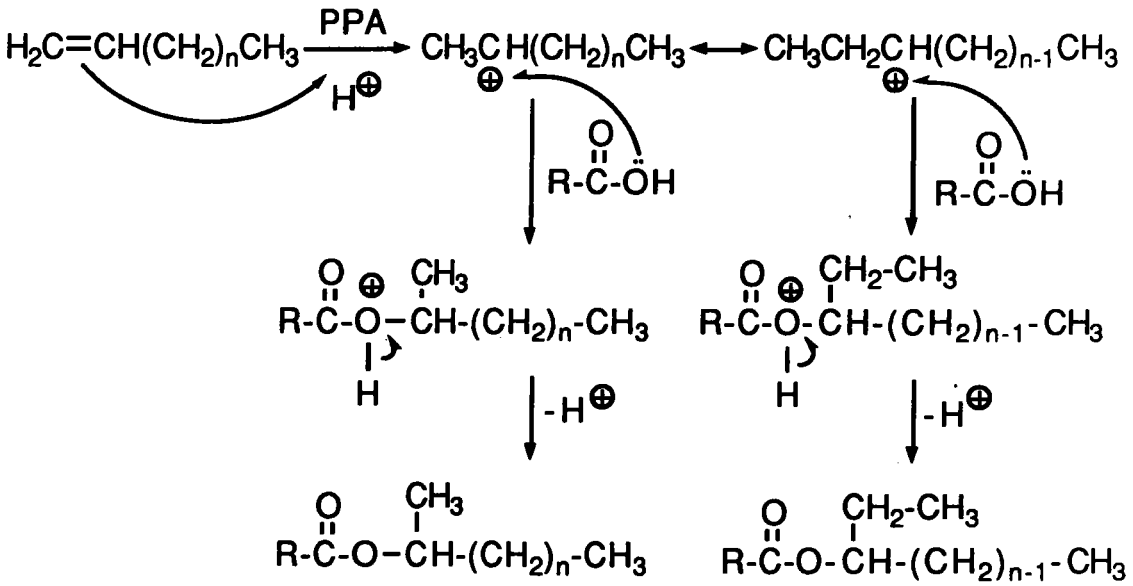


x = n : $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Me$.
x = n+1 : $R^1 = R^2 = Me$; $R^3 = H$.

Essai n°	Z	n	R1	R2	R3	t°(°C)	ρ %*
196	Me	0	Me	Me	H	85	0
197	H	0	Me	Me	H	85	0
198	Me	1	Me	Me	H	60	0
199	Me	0	Me	Me	H	20	15
200	H	0	Me	Me	H	20	12
201	Me	1	H	H	Me	60	0
202	Me	1	H	H	Me	20	14
203	H	1	H	H	Me	20	14
204	Me	1	Me	Me	H	20	8
205	H	1	Me	Me	H	20	7
206	Me	2	H	H	Me	20	7
207	H	2	H	H	Me	20	8
208	Me	2	H	H	Me	60	0
209	Me	2	Me	Me	H	60	0

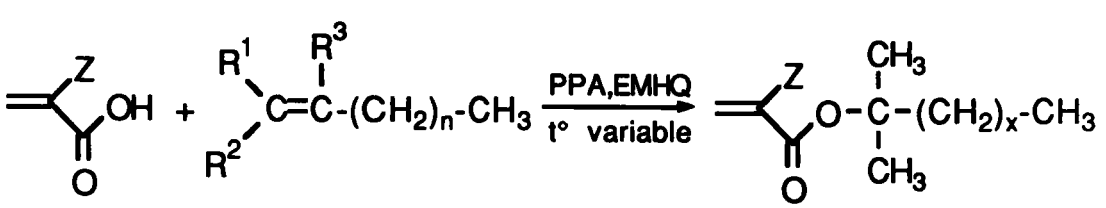
* Rendement en produit brut, calculé par rapport à l'oléfine

Ces observations permettent alors raisonnablement d'envisager le mécanisme suivant :



II - 4 - 2 Réaction sur des oléfines linéaires substituées

L'estérification directe de l'acide (meth) acrylique par des oléfines linéaires substituées selon la réaction globale ci-dessous n'a pas donné les résultats escomptés.

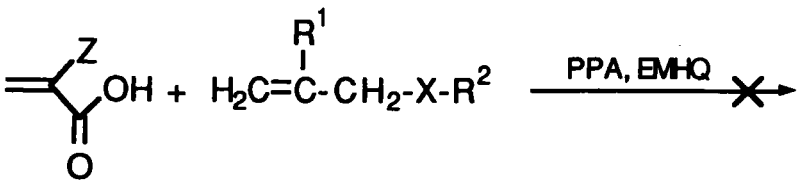


Essais 196 à 209

x = n : $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Me$.
x = n+1 : $R^1 = R^2 = Me$; $R^3 = H$.

Plusieurs essais ont été menés avec des températures réactionnelles, des

Tableau N°27 : Réaction de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques linéaires hétérosubstitués en position allylique en présence de PPA.



Essai n°	Z	R1	R2	X	t(°C)
210	Me	Me	n.Bu	S	20
211	H	Me	n.Bu	S	60
212	Me	Me	t.Bu	S	80
213	H	Me	t.Bu	S	90
214	Me	Me	Ph	S	60
215	H	Me	Ph	S	90
216	Me	H	Ph	S	20
217	Me	Me	Ph	O	20
218	H	Me	Ph	O	85
219	Me	H	Me	S	60

quantités de catalyseur, des quantités d'acide et des temps de réaction variables. Les résultats sont repertoriés dans le tableau **26**, que nous avons simplifié en y portant que les températures réactionnelles.

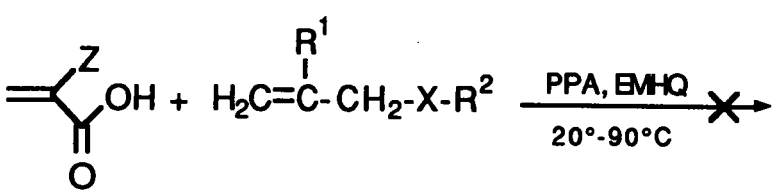
D'après les travaux de BALLANTINE *et. al.*(146), confirmés par SHARMA(157), l'addition d'acides caboxyliques (notamment l'acide acétique) sur ce types d'oléfines en présence de catalyseurs silicatés échangeurs d'ions pour l'un et de résines acides pour l'autre, ne marcherait que très modestement et ceci à une température voisine de l'ambiante (25° à 30°C). En effet, ces dérivés beaucoup plus réactifs que leurs homologues non substitués, ont logiquement plus tendance à former des oligomères.
Les conclusions de SHARMA ont alors été appliquées à nos travaux et une faible production d'esters est remarquée à 20°C. Tandis qu'entre 60° et 85°C, les produits d'oligomérisation sont essentiels.

On pourra remarquer que la variation de la quantité de PPA et d'acide (meth) acrylique n'améliore en rien le rendement de la réaction.

II - 4 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

Les alcènes linéaires hétéroatomiques testés n'ont pas réagi avec l'acide (meth) acrylique en présence de PPA.

◊ Dans un premier temps, la réaction a été effectuée sur des alcènes hétérosubstitués en position allylique :



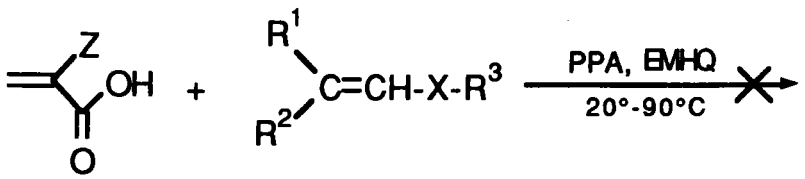
Essais 210 à 219

Les essais réalisés sont regroupés dans le tableau **27**.

Ces réactions ont été réalisées à des températures allant de 20 à 90°C, avec un rapport PPA/alcène compris entre 0,5 et 2. Cependant, la production d'esters n'est jamais remarquée.

◊ Ensuite, nous avons pensé à activer un peu plus la double liaison carbone-carbone, puis à faciliter la formation du carbocation le plus stable : en

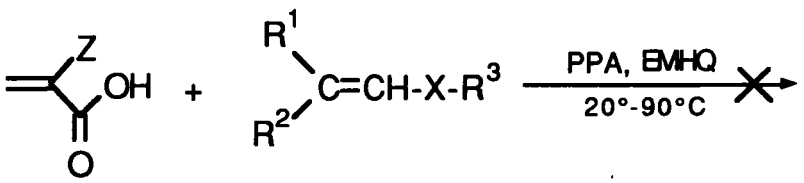
Tableau N°28 : Réaction de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques linéaires hétérosubstitués en position vinylique en présence de PPA.



Essai n°	Z	R1	R2	R3	X
220	Me	H	H	Et	O
221	H	H	H	Et	O
222	Me	H	H	t.Bu	S
223	H	H	H	t.Bu	S
224	Me	Me	Me	t.Bu	S
225	H	Me	Me	t.Bu	S
226	Me	Me	Me	n.Bu	S
227	Me	Me	Me	Ph	S
228	Me	Me	Me	Ph	O
229	H	H	H	Ph	S
230	H	H	H	t.Bu	SO_2

rapprochant l'hétéroatome de la double liaison (position vinylique) d'une part, et en encombrant l'un des carbones éthyléniques d'autre part.

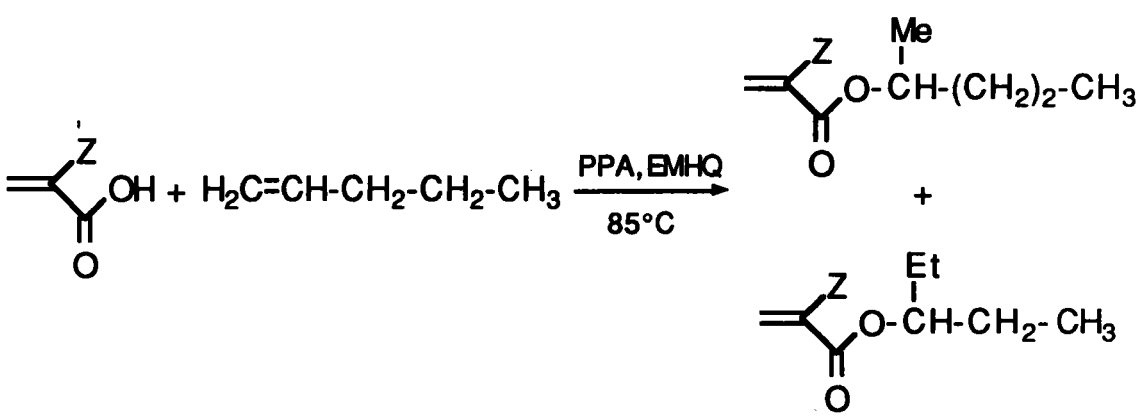
La réaction globale est la suivante :



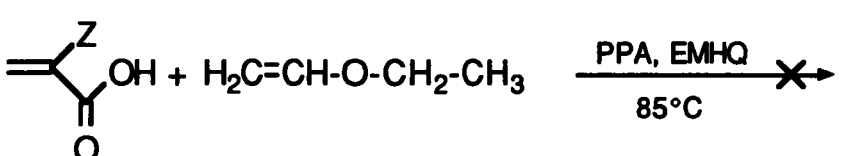
Essais 220 à 230

Une fois de plus comme l'indique le tableau **28**, à aucun moment et quelles que soient les conditions opératoires, la production d'esters n'est constatée.
Ceci provient certainement, comme avec les alcènes hétérosubstitués en position allylique, de la présence de l'hétéroatome qui a une influence indéniable sur la faisabilité de cette réaction (voir & II-3-3), mais aussi de la difficulté qu'ont au départ les oléfines substituées à réagir directement avec l'acide (voir & II-4-2).

Il est d'ailleurs intéressant de noter à ce sujet la différence de réactivité, dû au remplacement d'un groupement CH_2 par un oxygène, entre le pentène (essais 182, 183) et l'éthyle éther de vinyle (essais 220, 221) :

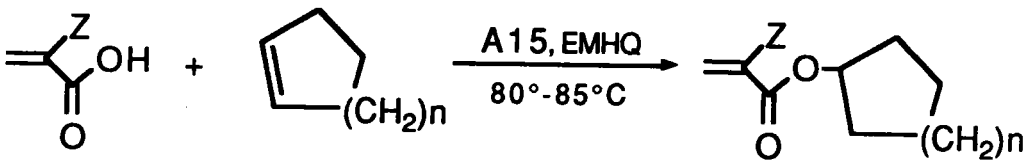


Essais 182 et 183



Essais 220 et 221

Tableau N°29 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines cycliques en présence d'A15.



Essai n°	Produit n°	Z	n	ρ %*
231	**90**	Me	1	80
232	**91**	H	1	81
233	**92**	H	2	75
234	**93**	Me	2	76
235	**94**	Me	3	70
236	**95**	H	3	68
237	**96**	Me	4	12
238	**97**	H	4	12
239	/	H	5	4
240	/	Me	5	4
241	/	H	6	0
242	/	Me	6	0
243	/	H	8	0
244	/	Me	8	0

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'oléfine

III SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES PAR ADDITION DIRECTE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES EN PRESENCE D'A15

III - 1 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

L'amberlyst 15, résine échangeuse de cations H+, a connu ces dernières années un essor considérable sur le plan industriel, principalement dans les réactions de polymérisation(207,208), d'estérification(209,210), de transestérification(211) et d'hydratation(212,213). Ceci est tout à fait compréhensible car cette résine, de part sa grande stabilité à température élevée (on peut travailler à des températures avoisinant les 130°C), son faible coût et sa technique de recyclage bien maîtrisée, présente de très nombreux avantages au niveau synthétique.

L'utilisation de résines acides (R.A) dans le cadre de l'estérification d'acides carboxyliques en présence d'oléfines, est en général effectuée à hautes températures et sous pression réduite.

C'est ainsi que dès 1977 FARBENOV *et. al.*(153) font réagir l'acide acétique sur le 1-butène de la manière suivante :

$$CH_3COOH + H_2C{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[100°C,\ 9\text{-}10\ athm]{10\text{-}40\%\ R.A} CH_3COO\text{-}CH(Me)\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

En même temps, STEPENOVA *et. al.*(154) étudient la réaction identique en présence de résine sulfonate échangeuse de cation (KU-23).

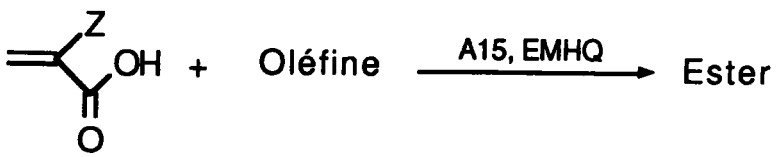
MATYSCHOK(155) en 1978, s'intéresse à la réaction de l'acide chloroacétique avec le propylène sous catalyse de résine acide et compare les résultats obtenus à ceux enrégistrés en présence d'acide sulfurique.

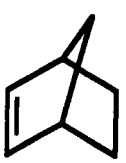
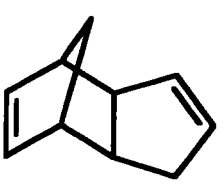
Plus récemment, c'est SHARMA(157) qui étudie l'estérification d'acide acétique avec des oléfines en présence d'A15, d'AXN1010 et de résine monodisperse K2661.

Cette technique à base de résines acides, nous a intéressé pour les raisons suivantes :

- d'abord par comparaison à celle mise au point avec le PPA, sur le plan de la facilité de mise en oeuvre de la réaction et du rendement en esters obtenus; dans ce but, nous avons travaillé dans les mêmes conditions que celles précédemment décrites,

Tableau N°30 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des cycles norbornène ou dioléfiniques en présence d'A15.



Essai	Produit n°	Z	Oléfine	ρ %*
245 246	98 99	H Me		90 92
247 248	100 101	Me H		89 88
249 250	/ /	Me H		0 0

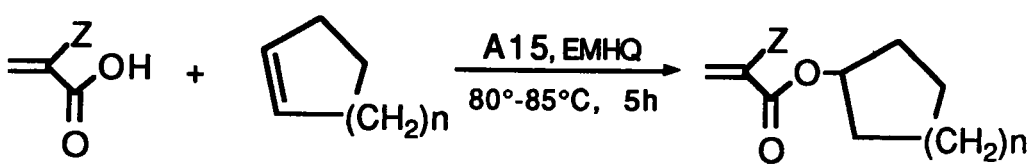
* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'oléfine

- ensuite, pour vérifier si l'A15 pouvait faciliter l'addition de l'acide (meth) acrylique sur certains alcènes hétéroatomiques, dans l'optique d'une production d'esters que nous n'avons pas pu obtenir avec le PPA.

III - 2 REACTIONS SUR DES DERIVES ETHYLENIQUES CYCLIQUES

III - 2 - 1 Réaction sur des oléfines non substituées

L'estérification d'acide (meth) acrylique par des oléfines cycliques non substituées en présence d'A15, se fait selon le schéma global ci-dessous :



Essais 231 à 244

Dans le cadre de cette réaction, les techniques décrites comme optimales avec le PPA ont été appliquées, à la seule différence que le rapport A15/oléfine est ramené à 0,1 en masse. En effet, une étude de la variation des différents facteurs influençant l'addition n'a pas été menée ici, notre but étant de comparer directement la production d'esters en présence de PPA et d'A15 selon des schémas opératoires identiques.

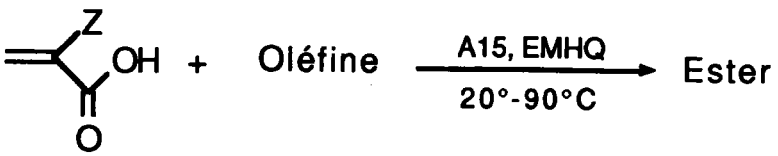
Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux **29** et **30**. On constate qu'ils sont identiques à ceux obtenus avec le PPA, à la seule différence que l'A15, lui, permet de greffer l'acide sur le cyclononène afin d'obtenir des traces d'(meth) acrylate de cyclononyle.

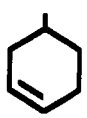
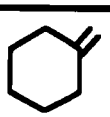
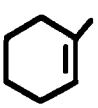
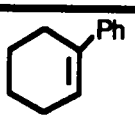
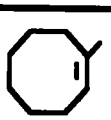
III - 2 - 2 Réaction sur des oléfines substituées

L'utilisation d'A15 n'améliore en rien l'addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines cycliques substituées. Les réactions effectuées ainsi que les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau **31**.

◊ Toutefois, il est intéressant de constater que :

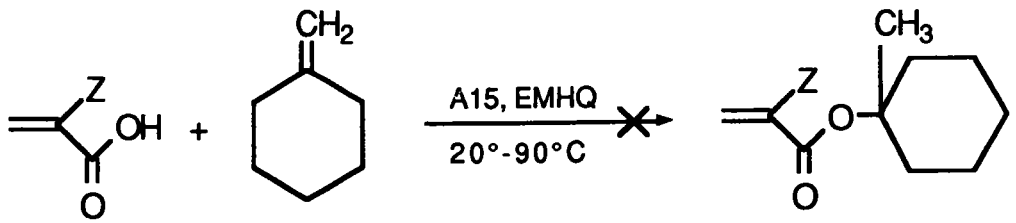
Tableau N°31 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines cycliques substituées en présence d'A15.



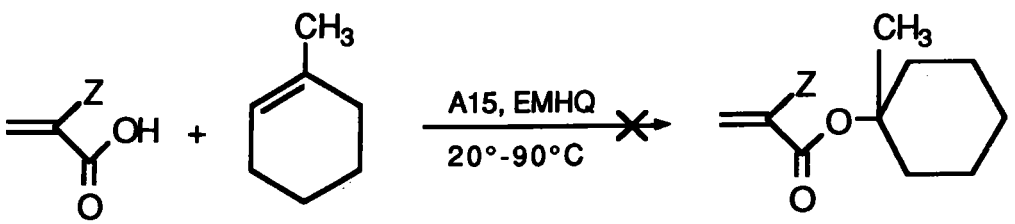
Essai	Produit	Z	Oléfine	ρ %*
251 252	102 103	H Me		83 84
253 254	104 105	H Me		48 50
255 256	/ /	H Me		0 0
257 258	/ /	H Me		0 0
259 260	/ /	Me Me		0 0
261	/	Me		0
262	/	Me		0
263	/	Me		0
264	/	H		0

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'oléfine.

• la présence d'esters n'est plus du tout remarquée dans les réactions suivantes :



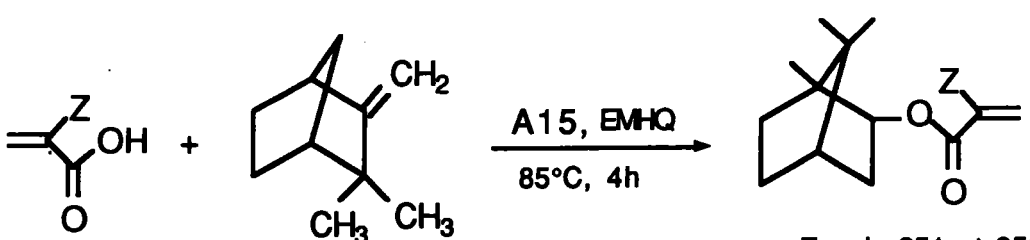
Essais 255 et 256



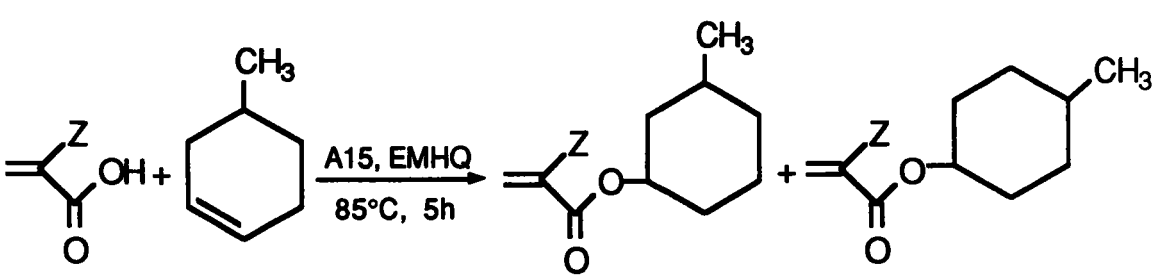
Essais 257 et 258

Le produit réactionnel isolé dans chacun des cas, est composé de 20% de l'oléfine de départ et de 80% de ses produits d'oligomérisation.

• par contre, les réactions représentées ci dessous:



Essais 251 et 252



Essais 253 et 254

fournissent des rendements comparables à ceux obtenus, dans des conditions identiques avec le PPA. Les réarrangements et les produits finaux isolés sont

Tableau N°32 : Réaction de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques cycliques hétéroatomiques en présence d'A15.

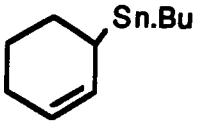
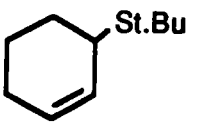
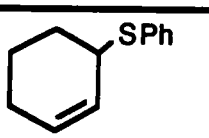
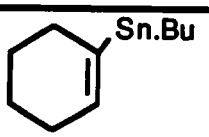
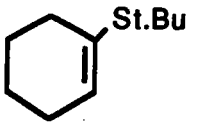
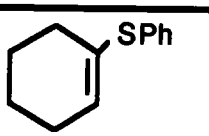
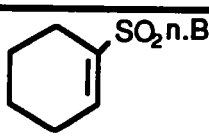
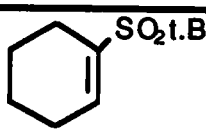
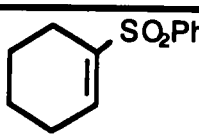
Essai n°	Z	Ethylénique
265	Me	
266	H	
267	H	
268	Me	
269	Me	
270	Me	
271	Me	
272	Me	
273	Me	

Tableau N°32 : (Suite)

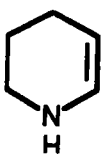
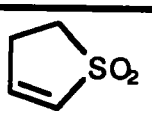
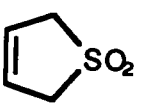
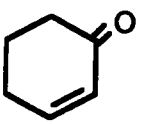
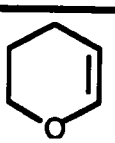
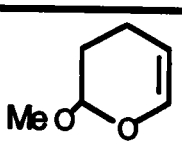
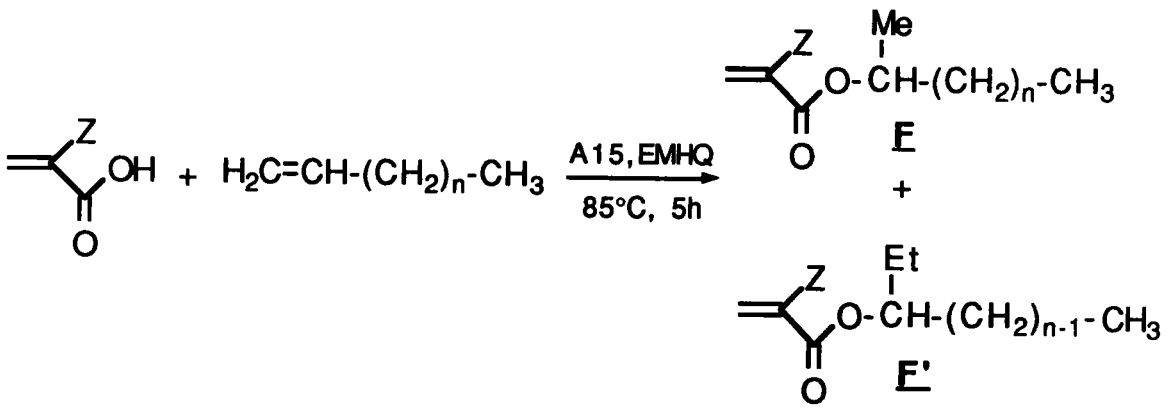
Essai n°	Z	Ethylénique
274	H	
275	Me	
276	H	
277	H	
278	Me	
279	Me	

Tableau N°33 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines linéaires non substituées en présence d'A15.



Essai n°	Produit n°	Z	n	ρ %*
280	**106+106'**	Me	2	68
281	**107+107'**	H	2	70
282	**108+108'**	Me	3	75
283	**109+109'**	H	3	76
284	**110+110'**	Me	4	83
285	**111+111'**	H	4	80
286	**112+112'**	Me	5	86
287	**113+113'**	H	5	83
288	/	Me	6	6
289	/	Me	7	0
290	/	Me	9	0
291	/	Me	11	0

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'éthylénique.

exactement les mêmes.

• enfin, dans tous les autres cas étudiés comme indiqué dans le tableau **31**, le produit isolé en fin de manipulation est soit l'oléfine de départ, soit ses produits d'oligomérisation, soit les deux.

III - 2 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

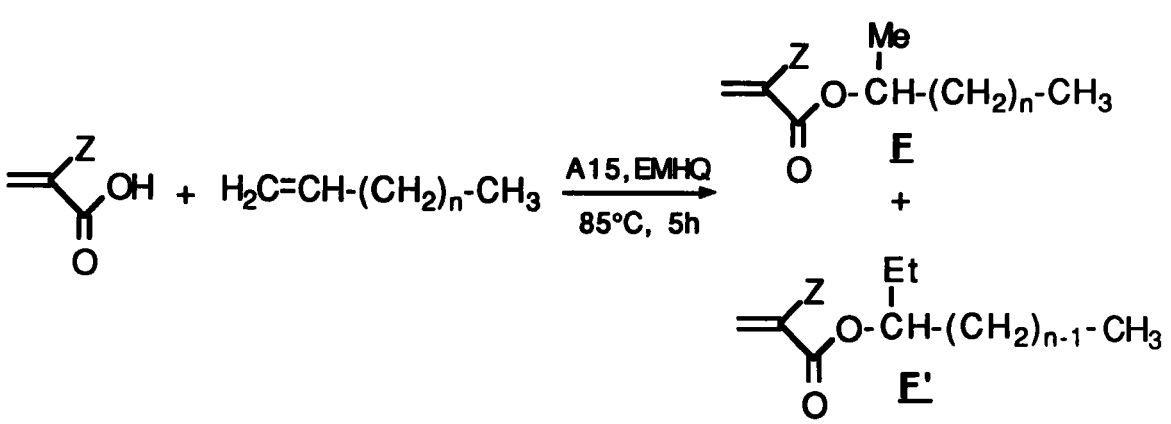
Les mêmes composés utilisés précédemment avec le PPA (voir & II-3-3) ont été testés en présence d'amberlyst 15. Dans tous les cas, l'ester n'est pas obtenu et l'alcène de départ est isolé majoritairement.

Les essais réalisés à des températures comprises entre 20°C et 90°C sont répertoriés dans le tableau **32.**

III - 3 REACTIONS SUR DES DERIVES ETHYLENIQUES ACYCLIQUES

III - 3 - 1 Réaction sur des oléfines non substituées

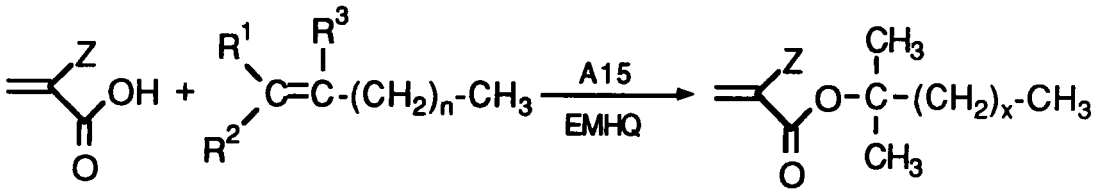
En présence d'A15, l'addition de l'acide (meth) acrylique se fait selon le schéma suivant :



Essais 280 à 291

Les résultats obtenus en fonction de n sont répertoriés dans le tableau **33.**

Tableau N°34 : Synthèse d'**esters (meth) acryliques** par addition de l'acide (meth) acrylique sur des oléfines substituées en présence d'A15.



x = n : $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Me$.
x = n+1 : $R^1 = R^2 = Me$; $R^3 = H$.

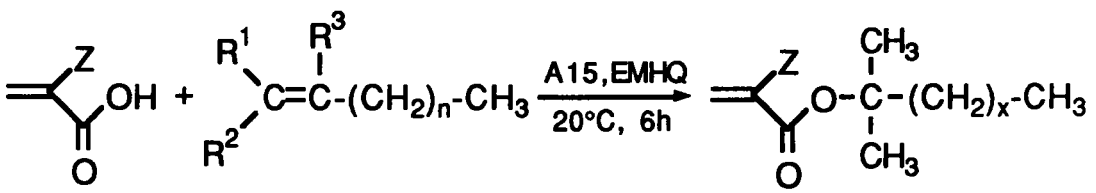
Essai	Produit	Z	n	R1	R2	R3	t (°C)	ρ %*
292	/	Me	0	Me	Me	H	85	0
293	/	Me	0	Me	Me	H	60	0
294	114	Me	0	Me	Me	H	20	70
295	115	H	0	Me	Me	H	20	68
296	/	Me	1	H	H	Me	60	0
297	114	Me	1	H	H	Me	20	62
298	115	H	1	H	H	Me	20	63
299	116	Me	1	Me	Me	H	20	72
300	117	H	1	Me	Me	H	20	73
301	116	Me	2	H	H	Me	20	65
302	117	H	2	H	H	Me	20	65
303	/	Me	2	H	H	Me	60	0
304	/	Me	1	Me	Me	H	60	0

* Rendement en ester purifié, calculé par rapport à l'oléfine.

On obtient une fois de plus les mêmes produits (proportions identiques F/F'= 70/30) que dans le cas du PPA. Donc passage par un état carbocationique (Markovnikov), puis éventuellement réarrangement. L'A15 permet néanmoins de fixer l'acide sur des oléfines telles que le 1-nonène (même très faiblement), ce qui n'était pas possible précédemment.
En réalité, même si les rendements ici sont légèrement inférieurs à ceux enrégistrés avec le PPA, la production d'esters est en général très satisfaisante.

III - 3 - 2 Réaction sur des oléfines substituées

Ce type d'oléfines réagit bien avec l'acide (meth) acrylique en présence d'A15 selon la réaction décrite ci-dessous :



Essais 292 à 304

x = n : $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Me$.
x = n+1 : $R^1 = R^2 = Me$; $R^3 = H$.

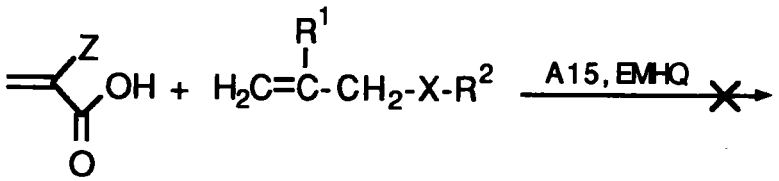
Les résultats en fonction de n et des différents groupements R, sont répertoriés dans le tableau **34**.

Les manipulations sont effectuées avec 20 équivalents d'acide et 10% d'A15 en masse, par rapport à l'oléfine. La température est fixée à 20°C et les temps de réaction portés à 6 heures, afin d'éviter les réactions d'oligomérisation remarquées dans avec ces composés à température élevée.

Contrairement aux résultats obtenus en présence de PPA, à 20°C, la production d'esters l'emporte largement sur la réaction d'oligomérisation qui néanmoins reste présente.

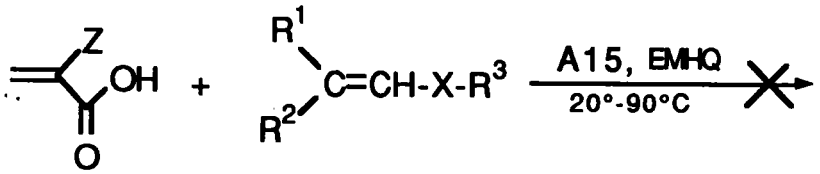
Une fois de plus, la réaction se fait dans le sens attendu (addition selon Markovnikov) et un seul ester est isolé dans tous les cas. C'est ainsi par exemple que, le 2-méthyl 1-butène (essais 301, 302) et le 2-méthyl 2-butène (essais 299,

Tableau N°35 : Réaction de l'**acide (meth) acrylique** sur des dérivés éthyléniques linéaires hétérosubstitués en position allylique en présence d'A15.



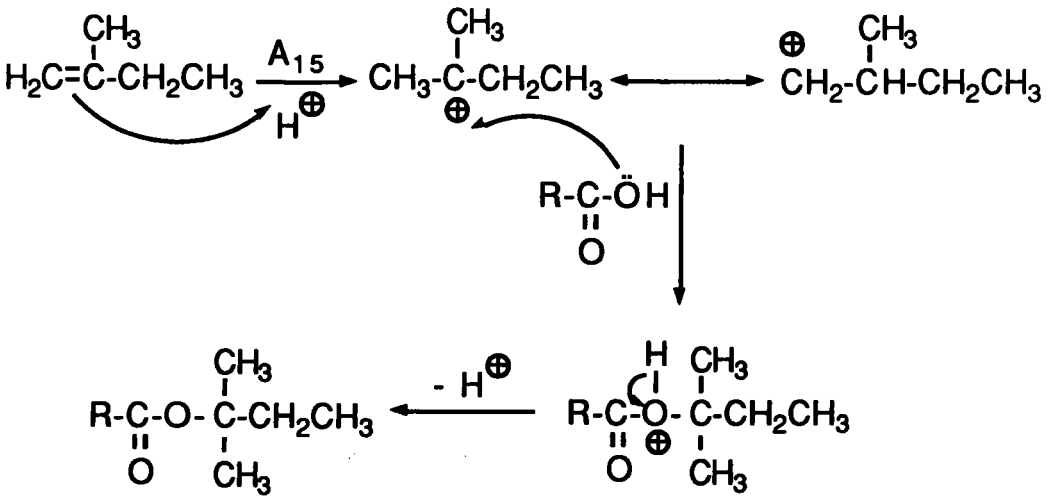
Essai n°	Z	R1	R2	X
267	H	Me	n.Bu	S
268	H	Me	t.Bu	S
269	H	Me	Ph	S
270	Me	H	Ph	S
271	Me	Me	Ph	O
272	H	H	Me	S

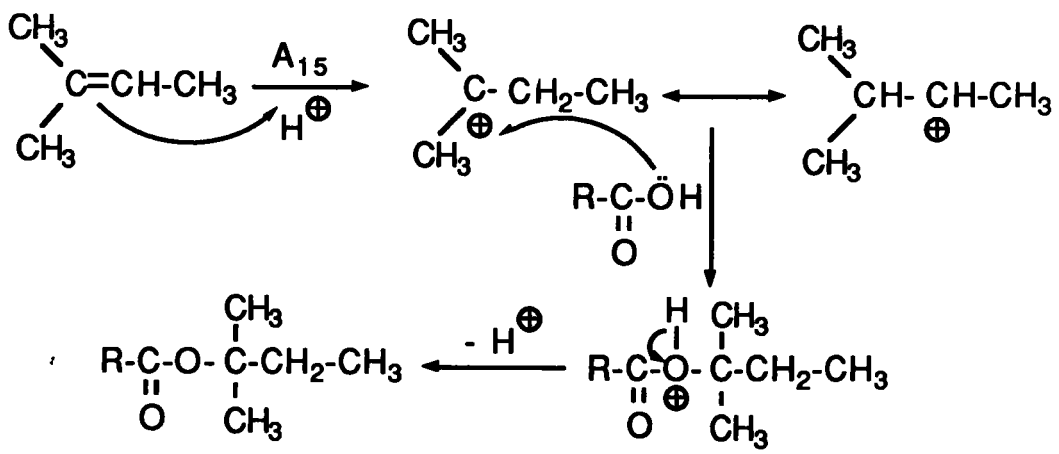
Tableau N°36 : Réaction de l'**acide (meth) acrylique** sur des dérivés éthyléniques linéaires hétérosubstitués en position vinylique en présence d'A15.



Essai n°	Z	R1	R2	R3	X
273	H	H	H	Et	O
274	H	H	H	t.Bu	S
275	Me	Me	Me	t.Bu	S
276	Me	Me	Me	n.Bu	S
277	H	Me	Me	Ph	S
278	Me	Me	Me	Ph	O
279	H	H	H	Ph	S
280	Me	H	H	t.Bu	SO_2

300) conduisent au même produit selon les mécanismes suivants :





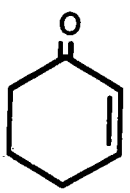
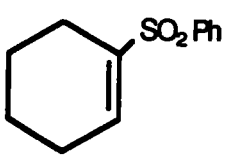
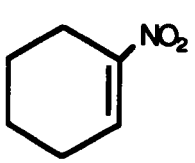
Du fait de la compétition avec l'oligomérisation qui même à température ambiante est toujours considérable, les rendements en esters isolés sont modestes. L'idéal ici serait de travailler entre 0 et 10°C, mais la cristallisation de l'acide (meth) acrylique à ces températures ne nous le permet pas.
Certains essais ont tout de même été effectués à 60 et 80°C, mais dans ces conditions l'oligomérisation de l'oléfine est essentielle.

III - 3 - 3 Réaction sur des dérivés éthyléniques hétéroatomiques

Les alcènes hétérosubstitués aussi bien en position allylique que vinylique, encombrés ou non encombrés, testés en présence de PPA, l'ont également été

Tableau N°37 : Essais d'addition d'un sel d'acide (meth) acrylique sur des systèmes éthyléniques conjugués par C.T.P.

Sel d'acide + Ethylénique $\xrightarrow[\text{solvant}]{\text{agent de transfert}}$ ✕

Essai	Sel	Ethylénique	Agent CTP	Solvant
319 320 321	MAK MAK MAK		NBu4+HSO4- NBu4+Cl- Aliquat	$H_2O/CHCl_3$ $H_2O/CHCl_3$ $H_2O/CHCl_3$
322 323	MAK MANa	$H_2C=CH-CO-CH_3$	NBu4+HSO4- NBu4+HSO4-	H_2O/CH_2Cl_2 $H_2O/CHCl_3$
324	MAK	$H_2C=C(CH_3)-CN$	NBu4+HSO4-	H_2O/CH_2Cl_2
325	MANa	$H_2C=CH-CN$	NBu4+Cl-	$H_2O/CHCl_3$
326	MAK	$H_2C=CH-SO_2Ph$	NBu4+Cl-	$H_2O/CHCl_3$
327 328	MAK MAK		NBu4+HSO4- NBu4+HSO4-	$H_2O/CHCl_3$ CH_3CN
329 330	MAK MANa		NBu4+HSO4- NBu4+HSO4-	$CHCl_3$ $H_2O/CHCl_3$
331	MAK	$H_2C=CH-COOCH_3$	NBu4+HSO4-	$H_2O/CHCl_3$

dans des conditions opératoires identiques avec l'A15. Une fois de plus, la production d'esters n'est remarquée dans aucune des réactions réalisées (voir tableaux **35** et **36**).

IV AUTRES ESSAIS D'ADDITION

Les multiples difficultés observées au cours de l'étude de cette réaction, notamment avec les alcènes hétéroatomiques, nous ont amené à sortir de la catalyse acide et à essayer des techniques complètement différentes.

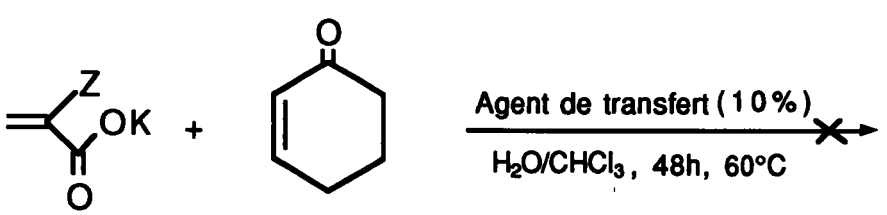
C'est ainsi que d'une part, nous avons tenté d'additionner directement des sels d'acides sur des systèmes éthyléniques conjugués en catalyse par transfert de phase; puis d'autre part, essayé de complexer la double liaison alcénique avant de faire l'attaque par l'acide ou son sel. Le but de ceci demeure l'obtention d'esters acryliques hétéroatomiques en partant d'un acide et d'un alcène.

IV - 1 ADDITION D'UN SEL D'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES CONJUGUES PAR CTP

La réaction a été effectuée en présence de sels d'ammonium quaternaire, du sel potassique ou sodique de l'acide (meth) acrylique et de différents systèmes éthyléniques conjugués. Nous avons pensé à ce type de catalyse, car contrairement aux autres O-alkylations faisant intervenir les alcools et les cétones, l'addition en milieu alcoolique de sels d'acides carboxyliques sur des systèmes éthyléniques est décrite comme difficilement réalisable[181] et à ce titre très peu exploitée dans la littérature.

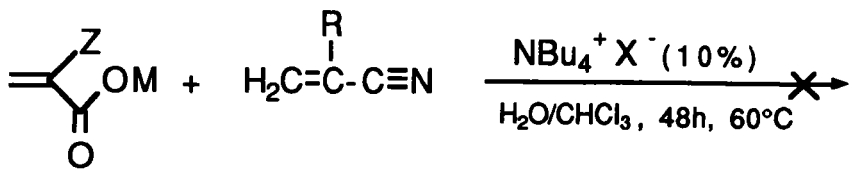
◊ Parmi les dérivés éthyléniques testés regroupés dans le tableau **37**, on peut noter :

• des cétones α, β éthyléniques (cycliques ou linéaires) :



Essais 319 à 321

• des cyanures éthyléniques et esters acryliques : avec à titre d'exemple, les réactions sur le (meth) acrylonitrile.



M = Na, K. Z, R = Me, H. Essais 324 et 325

• des sulfones éthyléniques (cycliques ou linéaires) et le 1-nitro 1-cyclohexène (essais 326 à 330).

Malgrè l'utilisation de divers agents de transfert, de solvants tels que l'acétonitrile solubilisant mieux le sel d'acide tout en permettant de travailler à haute température, puis de systèmes éthyléniques de plus en plus fortement conjugués, l'addition du nucléophile sur la double liaison n'a pas eu lieu.

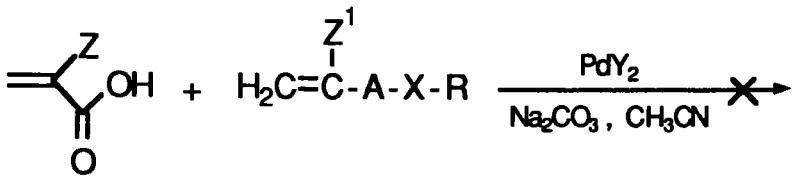
Dans tous les cas, les produits isolés en fin de manipulation sont les dérivés éthyléniques de départ.

IV - 2 ADDITION DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR A BASE DE PALLADIUM

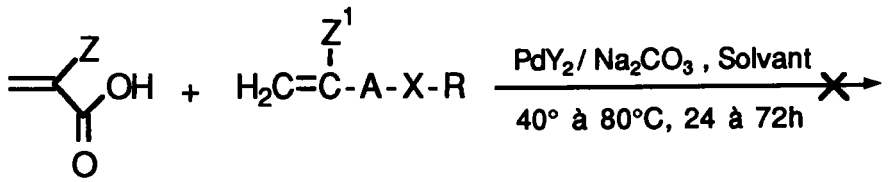
Les catalyseurs à base de palladium sont de bons complexants pour les doubles liaisons éthyléniques[215-217]. Nous avons tenté de faire réagir sur le complexe formé, un sel d'acide (meth) acrylique préparé in situ.

La démarche adoptée est décrite dans la littérature, et surtout applicable aux acides[218-220], cétones[221], alcools[222-224] et amines[224,225] benzoïques halogénées, en présence de 1,3 diènes. Elle a été modifiée et mise en route selon le schéma général ci-après :

Tableau N°38 : Essai d'addition de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques en présence d'un catalyseur à base de palladium.



Essai n°	Z	Z^1	A	X	R
332	Me	H	/	O	n.Bu
333	Me	H	/	S	Ph
334	Me	Me	$-CH_2-$	S	Ph
335	H	Me	$-CH_2-$	O	Ph



Essais 332 à 335

Les groupements portés par le palladium sont soit le chlore, soit le groupement acétate.

Comme l'indique le tableau **38**, des essais ont été effectués sur certains alcènes hétéroatomiques, mais aucune réaction n'a donné le résultat souhaité. Une des raisons de cet échec serait cette fois imputable à la présence de la double liaison acrylique, qui doit elle aussi être complexée par le catalyseur.

V CONCLUSION

Comme on vient de le montrer, la synthèse d'esters (meth) acryliques par addition de l'acide (meth) acrylique sur des systémes éthyléniques est une technique de prime abord intéressante, mais qui pose des problèmes de réactivité aussi bien au niveau de l'acide que des alcènes.

Parmi les deux méthodes de synthèse développées, on remarquera :

- l'utilisation du PPA, technique nouvelle dans le cadre des composés acryliques, mise au point au cours de ce travail. Elle permet de greffer de manière satisfaisante, le radical (meth) acrylique sur des oléfines cycliques et linéaires généralement non substituées. Cependant, elle reste complètement inactive dans le cas de dérivés éthyléniques hétéroatomiques ; qu'ils soient cycliques ou linéaires, de type vinylique ou allylique.

- l'utilisation d'A15, technique essentiellement décrite dans les brevets et que nous avons essayé de mieux appréhender dans ce travail. Elle permet également l'addition d'acide (meth) acrylique sur certaines oléfines linéaires et cycliques avec des rendements satisfaisants.

On peut toutefois noter que ces deux méthodes se rapprochent fondamentalement l'une de l'autre, car ce sont des catalyses acides qui conduisent exactement aux mêmes produits de réarrangements. Leur différence est surtout apparue au niveau de l'addition sur des oléfines linéaires substituées, réactions que l'A15 arrive beaucoup mieux à favoriser.

La priorité de ce travail qui visait surtout la synthèse d'esters hétéroatomiques n'a pu être atteinte. Les raisons de cet échec sont diverses et sont imputables aux phénomènes d'oligomérisation (alcène), de polymérisation et à la présence de l'hétéroatome dans la molécule alcénique.
Cependant, les travaux effectués ont permis de mettre au point une technique nouvelle de synthèse de monomères (meth) acryliques, par addition de l'acide sur des oléfines en présence de PPA, et la vulgarisation d'une autre qui faisait son apparition sur le plan industriel : la production d'esters (meth) acryliques par addition de l'acide correspondant sur des oléfines en présence d'A15.

PARTIE B : REACTIVITE DE L'ACIDE O,O-DIETHYL-DITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES / SYNTHESE DE O,O,S-TRIALKYLTHIONOPHOSPHATES

I INTRODUCTION

Les acides dithiophosphoriques sont synthétisés par réaction d'un alcool avec le décasulfure de tétraphosphore[226,227] selon la réaction générale suivante :

$$8\,ROH + P_4S_{10} \xrightarrow{\Delta} 4\,(RO)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}\text{-}SH + 2\,H_2S\uparrow$$

De nombreux acides peuvent être ainsi obtenus[228,229], les conditions opératoires variant selon la nature et la réactivité de l'alcool. Néanmoins, ces composés sont généralement instables à l'air à température ambiante, d'où leur conversion directe en des triesters dithiophosphorés plus stables.

Dans le cadre de nos travaux, l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique a été choisi comme réactif car il est facile à préparer et surtout aisé à purifier[238].

Il est obtenu suivant le schéma ci-dessous :

$$8\,EtOH + P_4S_{10} \xrightarrow{60°C} 4\,(EtO)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}\text{-}SH + 2\,H_2S\uparrow$$

Essai 336 N°118 Rdt = 91%

Cependant, le produit isolé en fin de manipulation n'est pas pur. En effet, la RMN P31 montre la formation de produits secondaires ou de dégradation [en particulier $(RO)_3P{=}S$, $\delta(P)$ = 69,0ppm]. La distillation sous pression réduite permet néanmoins l'obtention d'un acide pur.

Quelques travaux font mention de la réactivité des acides dithiophosphoriques et ces derniers conduisent principalement aux réactions

suivantes :

- formation de chélates avec les métaux[230,231],

- addition sur les doubles liaisons carbone-hétéroatome[232,233] et carbone-carbone[238-243],

- ouverture d'époxydes[234],

- substitution nucléophile sur des halogénures d'alkyles[235-237].

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'addition de ces acides sur des systèmes éthyléniques simples, conjugués, hétéroatomiques, contenant une autre fonction réactive (éthylénique, epoxyde).

Cette étude devrait nous permettre de mieux maîtriser le mécanisme d'attaque des ADTP et leur sélectivité. Du point de vue synthétique, elle permettrait la préparation de nombreux composés fonctionnalisés nouveaux. En effet, les triesters d'acides dithiophosphoriques trouvent de nombreuses applications comme additifs pour lubrifiants en pétrochimie[28-33] et dans la chimie des insecticides[40-44].

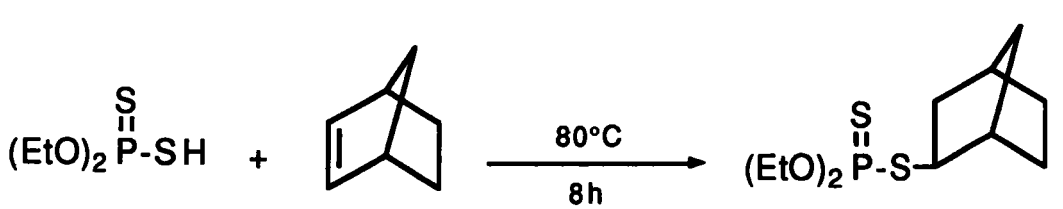
II REACTIONS SUR DES OLEFINES SIMPLES

III - 1 CAS D'OLEFINES CYCLIQUES

Cette réaction consiste à additionner l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique sur des oléfines cycliques substituées ou non, initialement à température ambiante, puis à température élevée (100° à 120°C); ceci sans solvant et sans catalyseur.

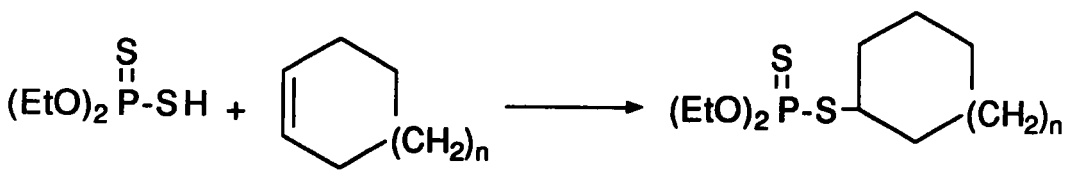
◊ Dans le cas de cycles non substitués, les réactions suivantes ont été effectuées :

• avec le 2-norbornylène, nous obtenons un seul produit qui correspond à l'isomère exo (202,203).



Essai 337 N°119 Rdt = 95%

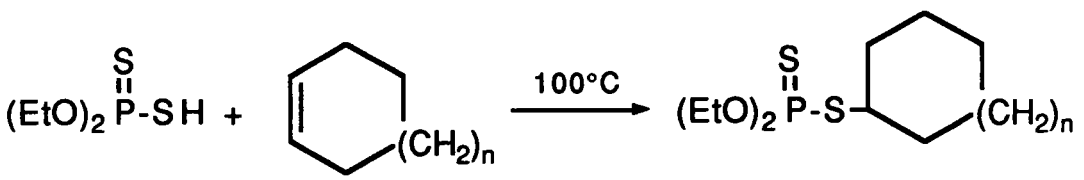
Tableau N°40 : Addition d'ADTP sur des cycloolefines.



Essai n°	Produit n°	n	ρ %*
338	**120**	1	88
339	**121**	2	86
340	**122**	3	85

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport à l'oléfine.

• l'action sur des cyclooléfines selon la réaction ci-dessous, donnent les résultats répertoriés dans le tableau **40.**

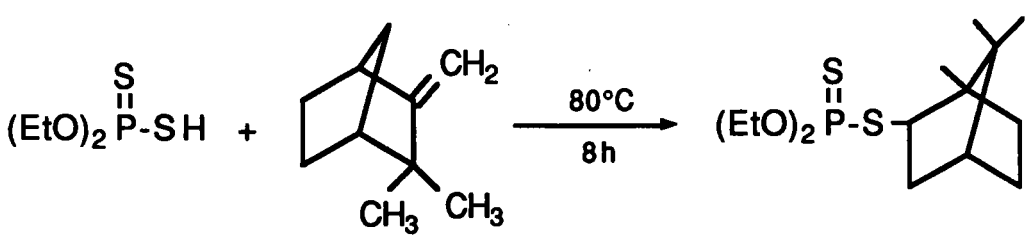


Essais 338 et 340

On peut constater que le rendement est pratiquement invariable avec la valeur de n.

◊ Dans le cas des cycles substitués, de nombreuses réactions ont été effectuées :

• Avec le (±)β-camphène, nous obtenons un produit de réaction propre à ce type de composés lorsqu'ils sont traités en milieu acide[204], c'est à dire un produit de réarrangement comme indiqué dans la réaction suivante :

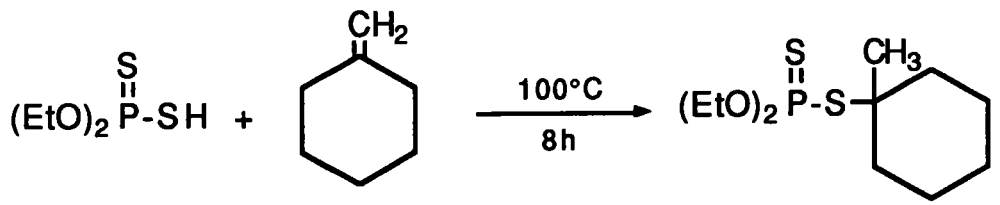


Essai 341 N° **123** Rdt = 90%

La RMN C13 indique la présence des deux isomères *endo* et *exo* avec un rapport de 50/50.

Ce résultat impliquerait un passage par un carbocation, exactement dans les mêmes conditions que celles remarquées dans le cadre d'addition de l'acide (meth) acrylique.

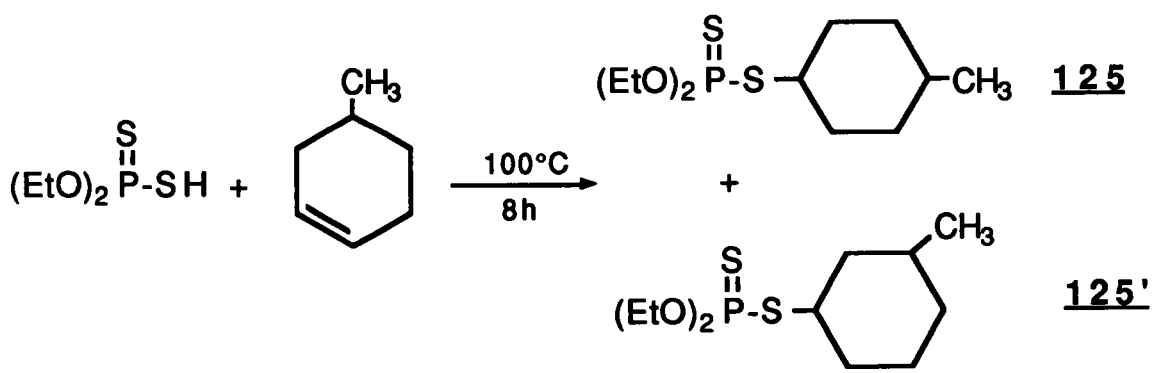
• Ce passage par un état carbocationique serait alors confirmé par la réaction avec le méthylènecyclohexane où le produit obtenu dérive du carbocation le plus stable, selon le schéma ci-dessous :



Essai 342 N° 124 Rdt = 72%

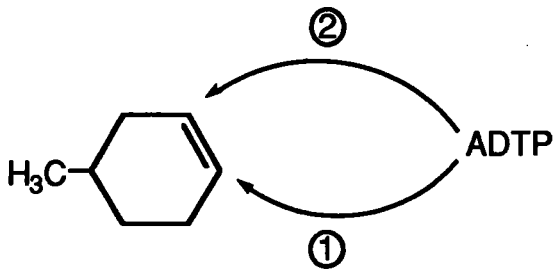
• L'addition sur des cyclo-oléfines diversement substituées conduit à deux types de résultats :

- Avec des composés β ou γ substitués, elle donne lieu à la condensation de l'acide dithiophosphorique sur le cycle avec obtention de deux isomères.
A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous la réaction sur le 4-méthyl 1-cyclohexène :



Essai 342 N° 125+125' Rdt = 85%

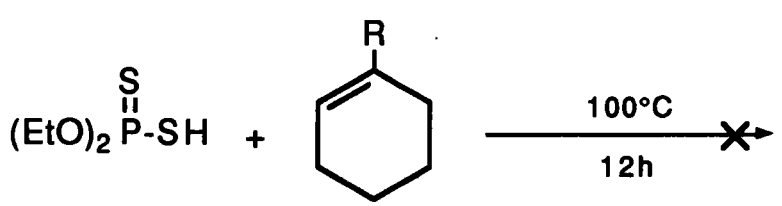
Le rendement global de la réaction est satisfaisant et l'obtention des deux isomères s'explique bien par le fait qu'il existe deux sites d'attaque **1** et **2** pour l'acide.



L'affinité de l'acide dithiophosphorique pour l'un ou l'autre de ces sites, explique les proportions différentes obtenues pour les deux isomères : **125/125'**=60/40. Ce rapport est déterminé par RMN P31.

- Par contre, l'addition sur des cycles substitués en α de la double liaison ne nous permet pas d'obtenir les produits attendus, mais plutôt un mélange composé de produits lourds et de l'oléfine n'ayant pas réagi.

Les essais réalisés dans ce cas sont les suivants :

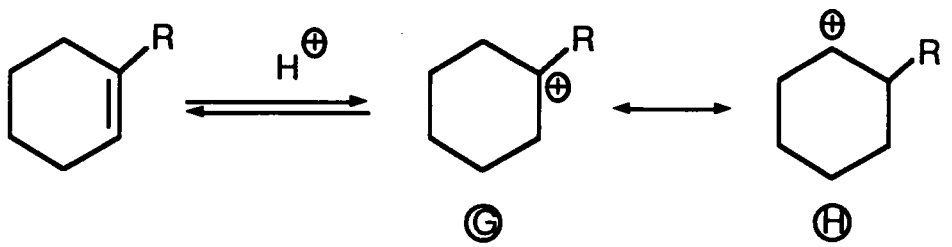


Essai 344 R = Me
Essai 345 R = Ph

Hypothèse:

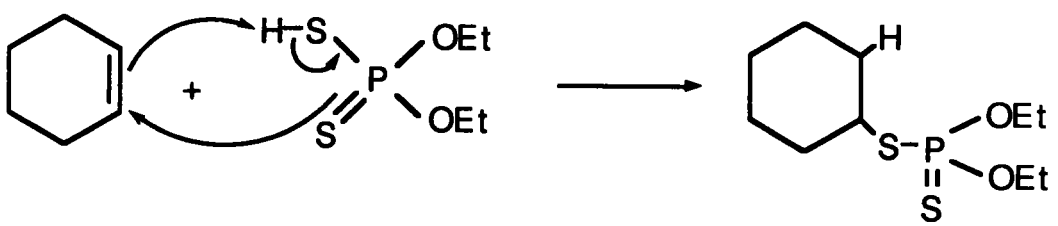
Si l'on se refère aux résultats observés avec le (±)β-camphène (essai 341) et le méthylènecyclohexane (essai 342), il devrait y avoir passage par le

carbocation le plus stable (**G**) indiqué ci-dessous :

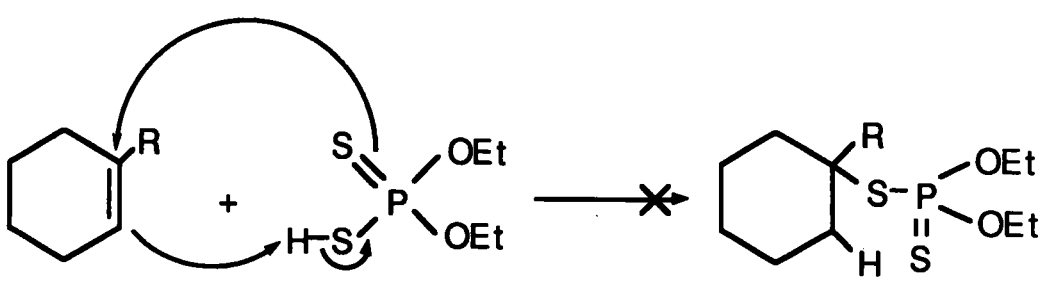


Or nous n'obtenons pas de produit issu de la formation d'un tel carbocation, pas plus que celui du carbocation le moins stable (**H**).

Ceci pourrait donc laisser entrevoir une étape mécanistique un peu plus complexe, impliquant une réaction concertée entre la double liaison et l'ADTP. Ainsi, avec le cyclohexène, on pourrait envisager :

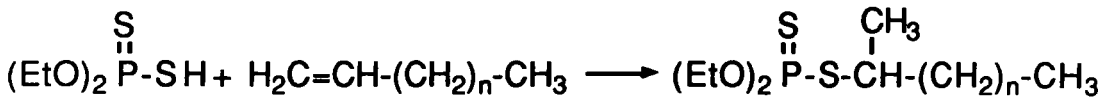


De même, dans le cas d'un cyclohexène α substitué, on aurait alors le schéma suivant :



L'ADTP, qui devrait se présenter sous cet angle afin d'attaquer le carbone le plus

Tableau N°41 : Addition d'ADTP sur des oléfines acycliques non substituées.



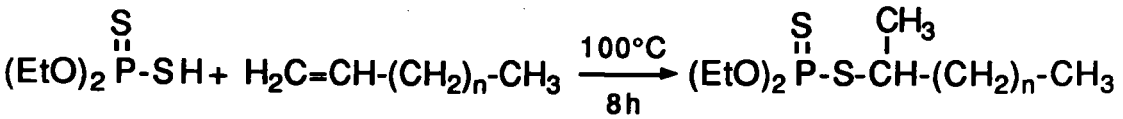
Essai n°	Produit n°	n	ρ %*
346	**126**	2	85
347	**127**	3	82

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport de l'oléfine

substitué, en est sûrement empêché par un phénomène d'encombrement stérique. Ce qui pourrait à ce niveau expliquer l'échec de l'addition.

II - 2 CAS D'OLEFINES ACYCLIQUES

◊ Les acides dithiophosphoriques s'additionnent sur les oléfines linéaires non substituées et conduisent aux produits "Markovnikov". La réaction est effectuée comme avec les oléfines cycliques à 100°C, sans catalyseur et sans solvant.

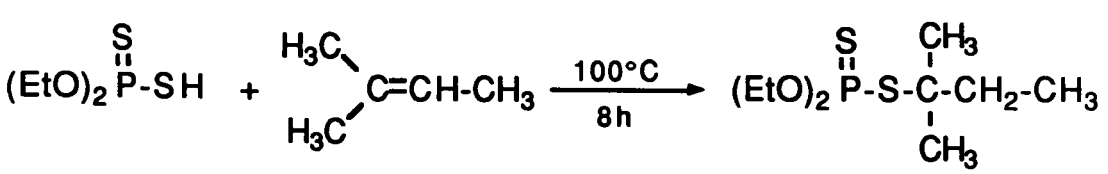


Essais 346 et 347

Les rendements obtenus sont très satisfaisants, ainsi que la pureté des produits contrôlée par RMN P31. Les essais réalisés sont représentés dans le tableau **41.**
Au cours de cette réaction, contrairement à ce qu'on obtenait avec l'acide (meth) acrylique pour ces mêmes oléfines, il est intéressant de remarquer qu'aucun produit de réarrangement n'est isolé. Ceci serait en faveur d'un mécanisme de type concerté [hypothèse].

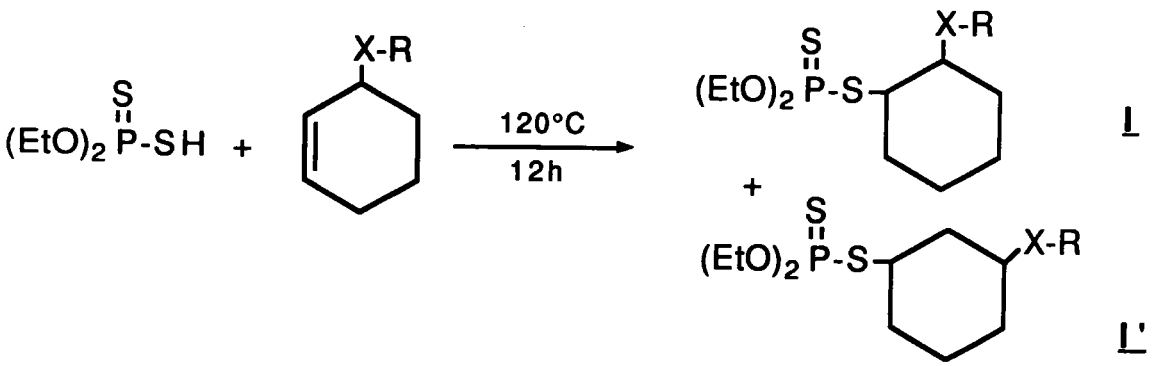
◊ Avec les oléfines linéaires substituées, c'est également l'attaque selon "Markovnikov" qui est observée.

A titre d'exemple, la réaction sur le 2-méthyl 2-butène a été effectuée et le triester est obtenu de manière satisfaisante :



Essai 348 N° 128 Rdt = 82%

Tableau N°42 : Addition d'ADTP sur des dérivés éthyléniques cycliques hétérosubstitués en position allylique.



Essai n°	Produit n°	R	X	ρ %*
349	129+129'	Ph	S	60
350	130+130'	t.Bu	S	58
351	131+131'	Ph	O	55

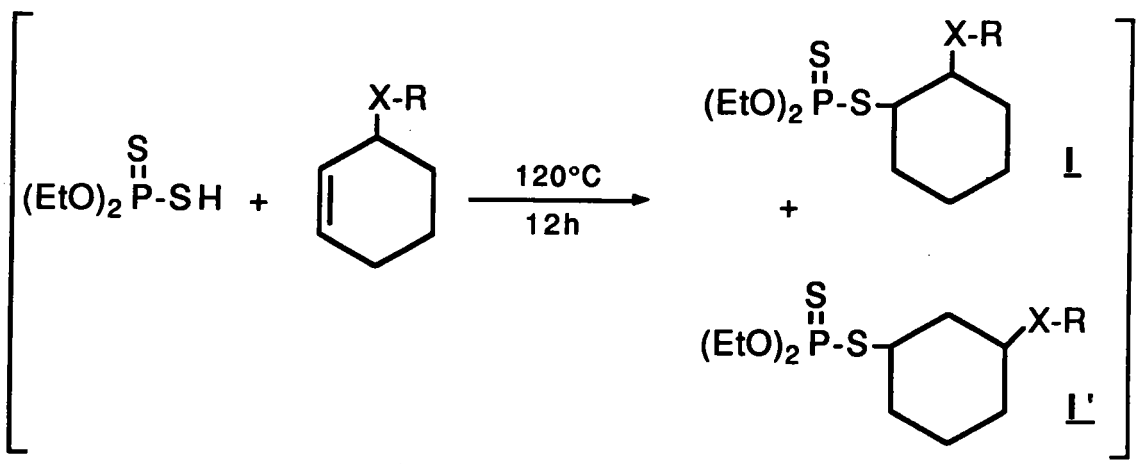
* Rendement en produit purifié, calculé par rapport à l'alcène.

III REACTIONS SUR DES ALCENES HETEROSUBSTITUES EN POSITION ALLYLIQUE

III - 1 CAS DES SYSTEMES CYCLIQUES

Plusieurs types d'alcènes cycliques hétérosubstitués en position allylique ont été testés sur l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique, notamment :

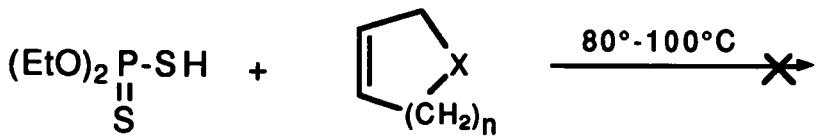
• des sulfures et éthers éthyléniques de type allylique (l'hétéroatome se trouvant hors du cycle) :



Essais 349 à 351

On peut constater par comparaison au groupement méthyle (voir essai 349), que l'apport de la fonction sulfure ou éther n'a pas une influence remarquable sur cette réaction (le pourcentage d'isomères **I/I'** reste de l'ordre de 40/60). Toutefois, les rendements sont plus faibles (tableau **42**), ce qui peut être imputable à l'encombrement du groupement XR. Ceci, en restant bien évidemment dans l'hypothèse d'un mécanisme concerté.

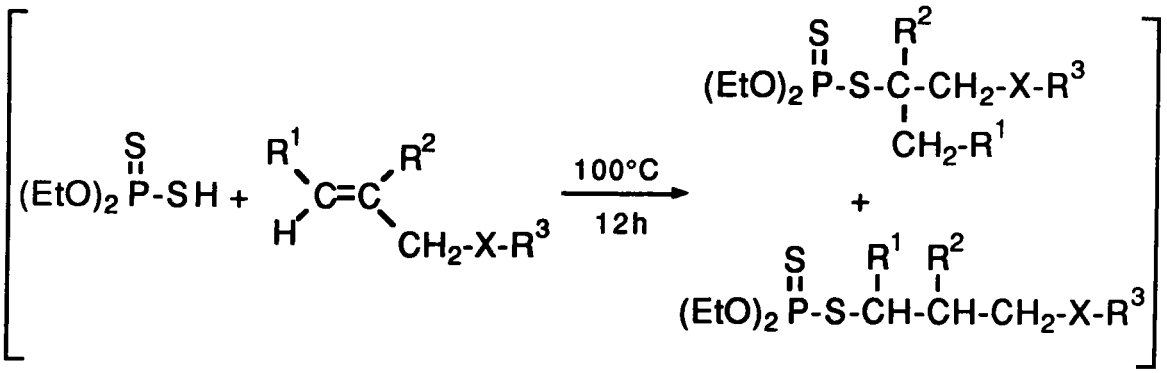
• des hétérocycloalcènes de type allylique (hétéroatome porté par le cycle), selon la réaction suivante :



Essais 352 à 354

Essai 352	n = 1	X = SO_2
Essai 353	n = 2	X = NH
Essai 354	n = 2	X = O

Tableau N°43 : Addition d'ADTP sur des alcènes hétérosubstitués en position allylique.



Essais 355 à 363

Essai n°	Produit n°	R1	R2	R3	X	ρ %*
355	132	H	Me	n.Bu	S	60
356	133	H	Me	Ph	S	65
357	134	H	H	Ph	S	62
358	135	H	Me	t.Bu	S	60
359	136	H	Me	Ph	O	70
360	137+137'	Me	H	Ph	S	80
361	138+138'	Me	H	Ph	O	82
362	139	H	H	CN	S	78
363	140	H	H	/	CN	81

* Rendement en produit isolé pur, calculé par rapport à l'alcène.

Ces essais n'ont donné aucun résultat satisfaisant et le produit de réaction est dans tous les cas un mélange de produits que nous n'avons pu identifier.

Cependant, il faut remarquer que pour ce type de composés, nous pouvons avoir :

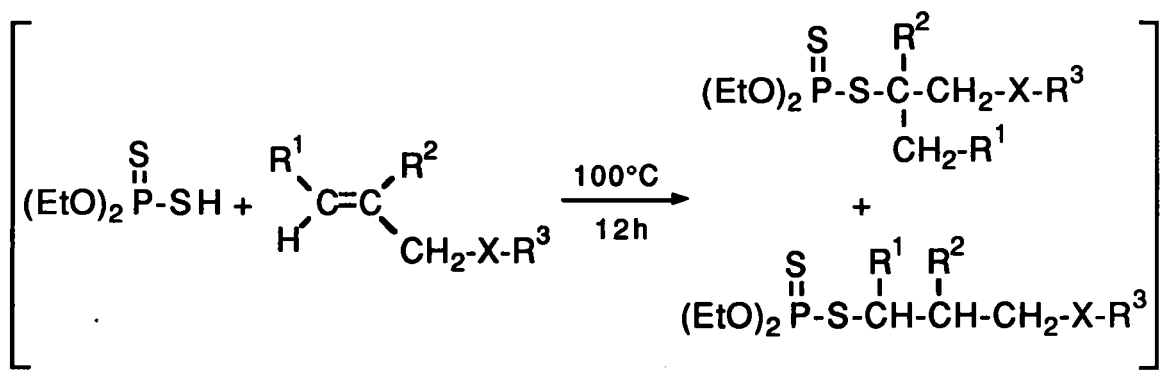
- soit une ouverture de cycle (essai 354),
- soit une réaction acido-basique (essai 353),
- soit une extrusion de dioxyde de soufre (essai 352).

III - 2 CAS DE SYSTEMES ACYCLIQUES

Il nous semblait intéressant de mieux cerner l'influence de l'hétéroatome en fonction de sa position, sur cette réaction d'addition.

Suite aux résultats obtenus avec les dérivés cycliques, nous avons logiquement choisi de faire réagir l'ADTP sur des systèmes linéaires différemment substitués.

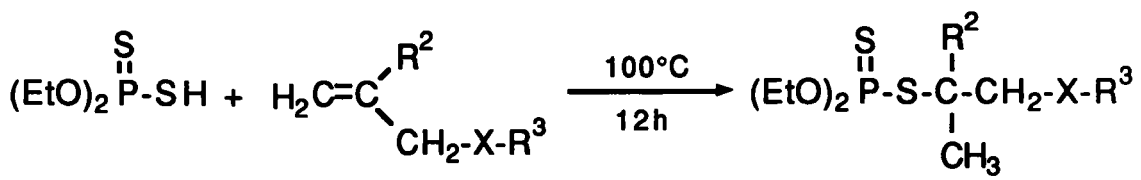
La réaction se fait généralement de manière satisfaisante et les résultats obtenus en fonction des différents radicaux portés par l'alcène sont répertoriés dans le tableau **43**.



Essais 355 à 363

Les remarques suivantes s'imposent :

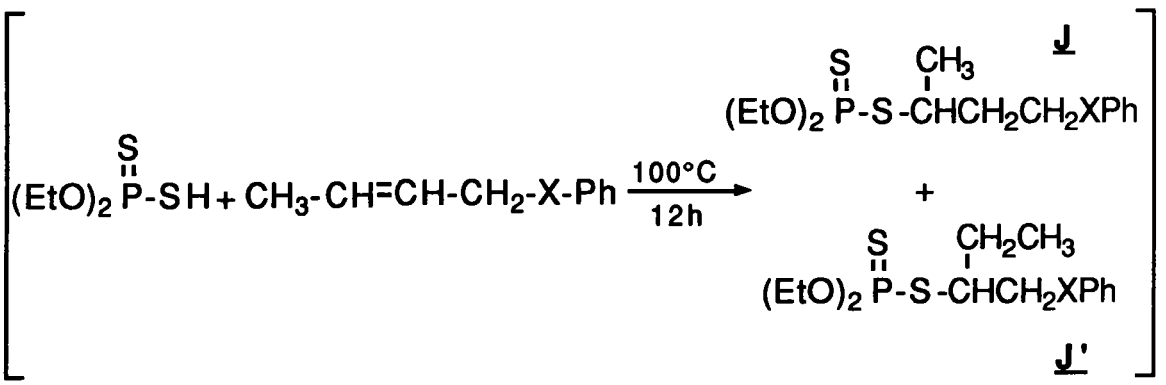
• Dans le cas où R^1 = H, on obtient le produit "Markovnikov" correspondant à l'attaque sur le carbone éthylénique le plus substitué.



• Par contre quand R^1 = Me et R^2 = H, en fonction du groupement R^3 porté

par l'hétéroatome, on observe deux types de résultats :

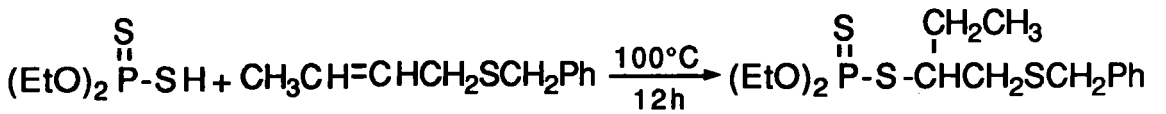
- Avec R^3 = Ph, l'addition de l'ADTP se fait sur les deux carbones éthyléniques comme l'indique le schéma ci-dessous :



Essais 360 et 361

Le rapport **J/J'** est fonction de l'hétéroatome porté. Il est de l'ordre de 70/30 dans le cas du soufre et de 90/10 dans le cas de l'oxygène.

- Pour R^3 = CH_2Ph, avec X = S; la réaction conduit à un seul produit, correspondant à l'addition de l'acide sur le carbone le plus proche de l'hétéroatome.



Essai 364 N° **141** Rdt = 78%

<u>Discussions</u> :

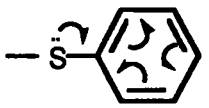
Les résultats obtenus ici prouvent de manière induscutable l'influence de l'hétéroatome, ainsi que celle du groupement porté par ce dernier.

Dans le cas R^3 = Ph, les deux isomères obtenus aussi bien dans le cas du soufre que de l'oxygène proviennent de la formation des deux "speudo-carbocations" possibles :

C1 **C2**

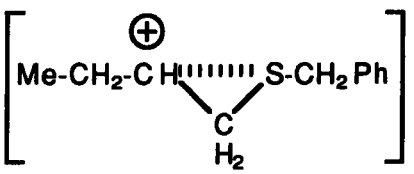
L'hétéroatome ne peut stabiliser que très faiblement le carbocation **C2**, car ses

doublets "libres" participent à la délocalisation sur le noyau benzénique(244) :



Ceci explique alors la priorité donnée au carbocation le moins encombré **C1**, par l'attaque de l'acide (70% pour S et 90% pour O).

Par contre quand $R^3 = CH_2Ph$, les doublets "libres" du soufre ne sont pas impliqués dans le système électronique du noyau aromatique. Ils peuvent alors stabiliser le carbocation le plus proche selon le schéma ci-dessous :



Ce qui explique la formation du seul produit obtenu.

Dans le cas où $R^1 = H$, tous ces phénomènes sont difficilement remarquables car la priorité est automatiquement donnée au carbocation le plus substitué.

IV REACTION SUR DES ALCENES HETEROSUBSTITUES EN POSITION VINYLIQUE

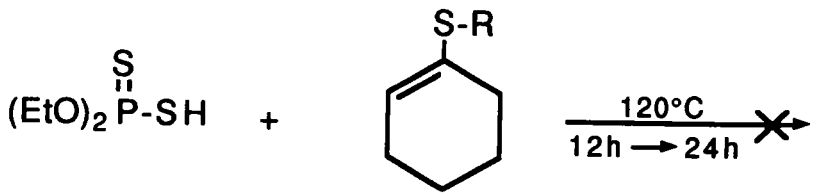
IV - 1 CAS DE SYSTEMES CYCLIQUES

Les problèmes rencontrés avec le 1-méthyl 1-cyclohexène et le 1-phényl 1-cyclohexène (& II-1, essais 344 et 345) nous ont poussés à remplacer les groupements phényle et méthyle par des groupements hétéroatomiques. Nous désirions voir si l'introduction d'un hétéroatome directement porté par la double liaison éthylénique, ne modifierait pas la réactivité de l'alcène.

Les réactions sont menées dans les mêmes conditions que celles

précédemment décrites.

◊ Dans un premier temps, l'ADTP a été mis en présence de sulfures éthyléniques de type vinylique, selon la réaction suivante :

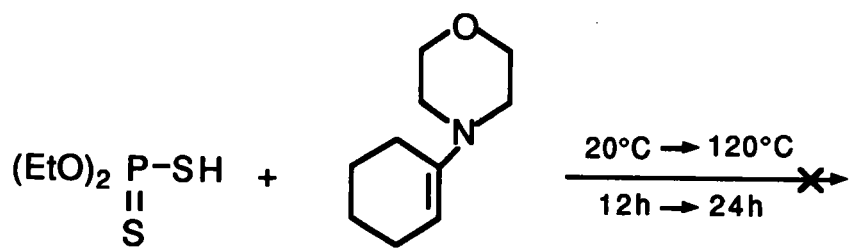


Essai 365	R = n.Bu
Essai 366	R = t.Bu
Essai 367	R = Ph

Quelque soit R, le triester dithiophosphoré n'est pas obtenu.

Comme dans le cas du 1-méthyl 1-cyclohexène, le produit réactionnel est un mélange de dérivés lourds où l'alcène de départ est représenté à plus de 40%. Dans le cadre de cette réaction, les sulfures éthyléniques de type vinylique sont encore moins réactifs que leurs homologues méthylé et phénylé. Les difficultés d'addition constatées ici peuvent une fois de plus provenir du groupement SR, trés volumineux.

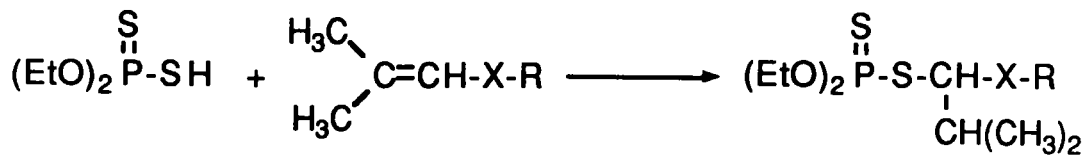
◊ Dans un deuxième temps, l'hétéroatome a été changé et le 1-morpholino cyclohexène testé.



Essai 368

Les problèmes demeurent les mêmes et au cours de cette réaction une ouverture de cycle se fait très probablement.

Tableau N°44 : Addition d'ADTP sur des alcènes hétérosubstitués en position vinylique.



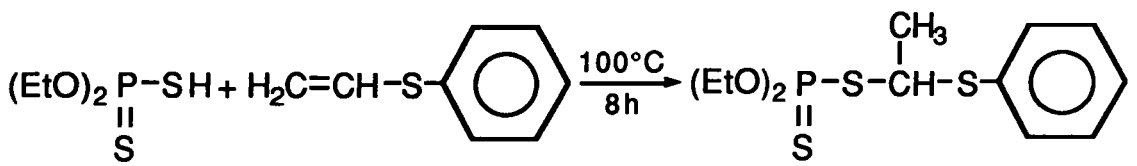
Essai	Produit	X	R	ρ%*
370	**143**	S	Ph	80
371	**144**	O	Ph	81

* Rendement isolé pur, calculé par rapport à l'alcène.

IV - 2 CAS DE SYSTEMES ACYCLIQUES

L'addition s'étant effectuée avec satisfaction sur les alcènes acycliques hétérosubstitués en position allylique, nous avons voulu savoir s'il en était de même pour des systèmes éthyléniques linéaires de type vinylique.

◊ C'est ainsi que l'addition de l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique sur le phényle sulfure de vinyle a été effectuée :

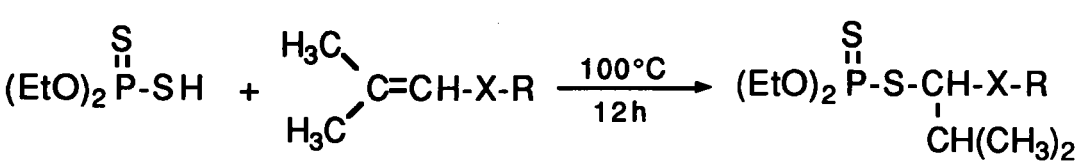


Essai 369 N° **142** Rdt = 85%

Après purification par chromatographie, le rendement est satisfaisant et le produit obtenu est celui de l'addition selon "Markovnikov".

◊ Ensuite, nous avons testé des alcènes encombrés hétérosubstitués en position vinylique, afin de voir l'effet de l'encombrement stérique sur l'addition d'ADTP sur ce type de composés.

Dans cette optique, la réaction suivante a été réalisée :



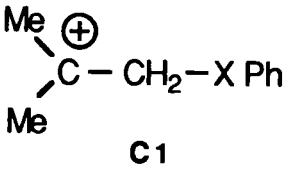
Essais 370 et 371

Les résultats observés en fonction de l'hétéroatome utilisé sont répertoriés dans le tableau **44.**

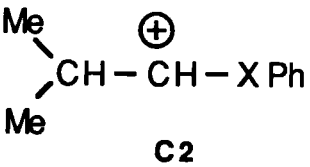
Discussions :

L'addition d'ADTP sur ces dérivés éthyléniques encombrés confirme une fois de plus l'influence d'un hétéroatome sur cette réaction.

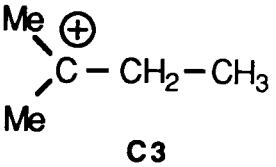
Si nous comparons les résultats obtenus ici à celui fournit par le 2-méthyl 2-butène (substitué de manière identique mais ne contenant pas d'hétéroatome), nous constatons que nous assistons à deux phénomènes différents.



C1

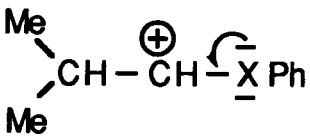


C2



C3

Avec le 2-methyl 2-butène, l'ADTP se fixe de manière très logique sur le carbone tertiaire **C3**. Pourtant, dans le cas des dérivés vinyliques, le produit réactionnel indique parfaitement le passage par le carbocation **C2**.
En effet, la compétition entre **C1** et **C2** tourne largement à l'avantage de ce dernier. Contrairement au phénomène précédemment observé (& III-2), la trop grande proximité de la charge positive ici, empêche le doublet de l'hétéroatome de résonner avec le noyau aromatique[245,246]. Ceci confère de ce fait au système **C2** une très grande stabilisation comme indiqué ci-dessous :



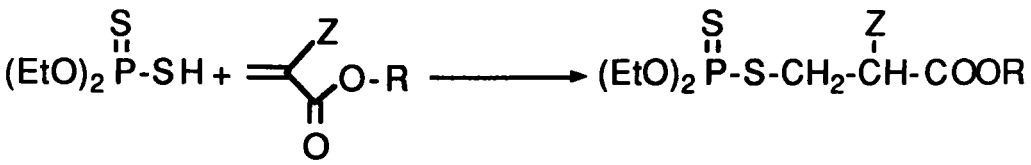
V. REACTIONS SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES CONJUGUES

Les ADTP réagissent également sur des systèmes éthyléniques conjugués. Mais contrairement aux cas étudiés jusqu'ici, l'addition s'effectue selon "Michaël" et fait par conséquent appel aux propriétés nucléophiles de l'acide dithiophosphorique. Ce phénomène est observé alors que les essais sont réalisés dans des conditions identiques aux précédentes.

V - 1 CAS D'ACIDES ET ESTERS (METH) ACRYLIQUES (HETEROATOMIQUES)

◊ Les réactions d'ADTP sur des (meth) acrylates (hétéroatomiques) conduisent à des triesters dithiophosphorés ayant un nombre relativement élevé d'hétéroatomes.

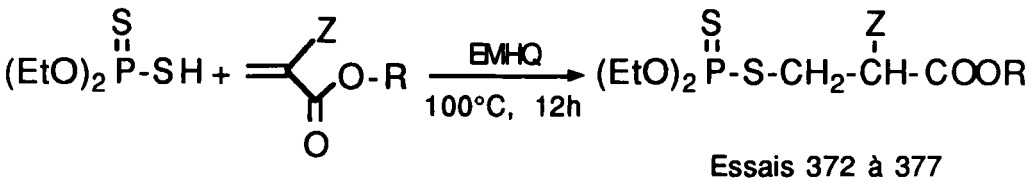
Tableau N°45 : Addition d'ADTP sur des esters (meth) acryliques (hétéroatomiques).



Essai n°	Produit n°	Z	R	ρ %*
372	**145**	H	Me	84
373	**146**	Me	Me	80
374	**147**	Me	DCPD	74
375	**148**	H	$(CH_2)_2$-S-DCPD	78
376	**149**	Me	$(CH_2)_2$-S-DCPD	77
377	**150**	Me	CH_2Ph	80

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

Ceci pourrait être intéressant dans l'optique d'une application industrielle, par exemple en lubrification(34).



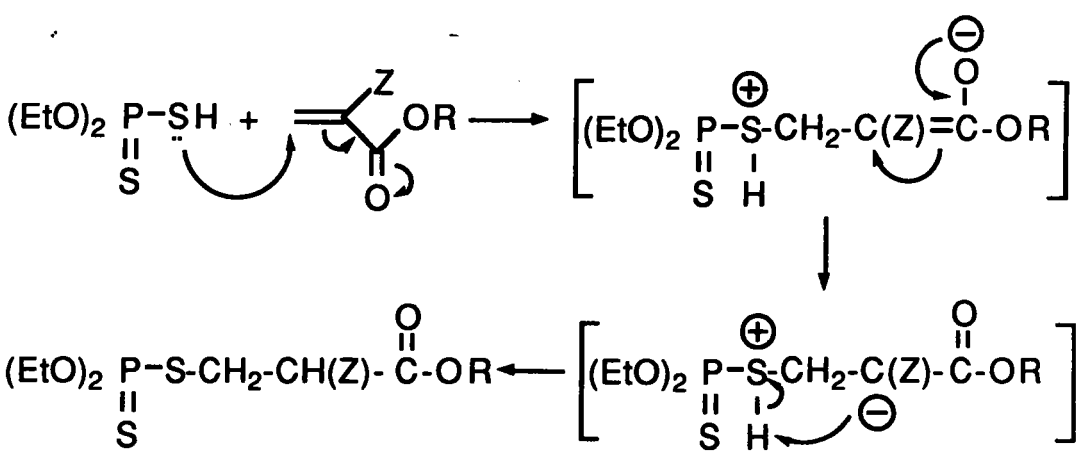
Essais 372 à 377

L'agent stabilisant (EMHQ) est ajouté afin d'éviter la production de dérivés lourds. Les rendements obtenus sont très satisfaisants et en général plus élevés avec les dérivés acryliques qu'avec leurs homologues méthacryliques.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **45**. La pureté de tous les produits de réaction est contrôlée par RMN P31, après purification par chromatographie sur colonne de silice.

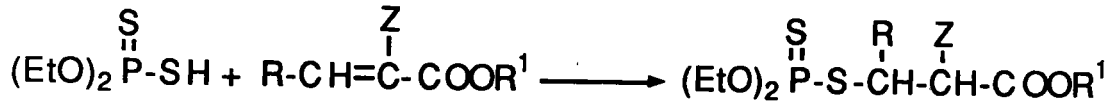
On peut faire les remarques suivantes :

• Aucune trace d'addition "Markovnikov" n'est remarquée, en dehors de celle de "Michaël" qui se fait de manière quasi-totale selon le mécanisme suivant :



• Une fois de plus, dans le cas d'esters contenant le groupement DCPD (essais 374 à 376), la double liaison "pentacyclique" est complétement inerte,

Tableau N°46 : Addition d'ADTP sur des acides organiques éthyléniques.



Essai n°	Produit	R	Z	R1	ρ%*
378	**151**	H	H	H	82
379	**152**	H	Me	H	80
380	**153**	Me	H	H	75
381	**154**	H	Me	$(CH_2)_2S(CH_2)_2CO_2H$•	78

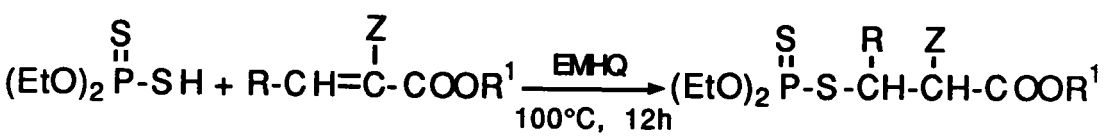
* Rendement en produit brut, calculé par rapport à l'alcène.

• Ref : 103

ceci quelque soit la quantité d'acide utilisée par rapport au dérivé éthylénique.

◊ Nous avons également testé cette réaction sur des acides (meth) acrylique et crotonique, afin de voir l'effet éventuel de l'acidité de ces derniers sur la réaction.
Malgré la présence d'un proton labile, l'addition se fait bien selon "Michaël" et conduit à des rendements satisfaisants.
De plus dans le cas de l'acide crotonique, la présence du groupement méthyle porté par le carbone éthylénique en 1 nous a permis de vérifier l'influence de l'encombrement stérique sur l'addition de Michaël. Nous pouvons constater que l'addition de l'ADTP a bien lieu ici et ceci avec des temps de réaction quasi-identiques à ceux notés avec les acides acrylique et méthacrylique. Toutefois, pour en tirer des conclusions définitives, il faudrait réaliser des essais sur des groupements plus volumineux.

La réaction suivante a donc été effectuée :

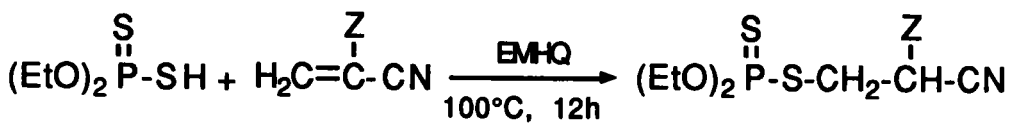


Essais 378 à 381

Les résultats obtenus sont repertoriés dans le tableau **46**.

V - 2 CAS DE CYANURES VINYLIQUES

La réaction d'ADTP sur les (meth) acrylonitriles se fait comme dans le cas d'esters et acides (meth) acryliques selon une addition du type "Michaël". On peut de cette manière avoir accès à des O,O,S trialkylthionophosphates contenant la fonction nitrile(243).



Essais 382 à 383

Les résultats obtenus en fonction de Z sont présentés dans le tableau **47**.

Tableau N°47 : Addition d'ADTP sur des (meth) acrylonitriles.

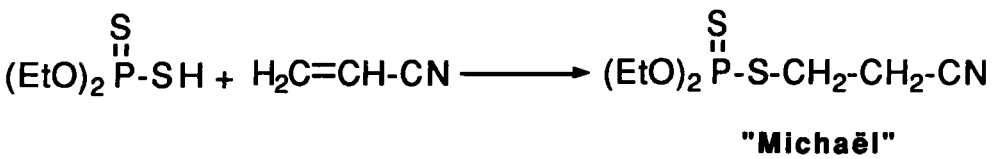
Essai	Produit	Z	ρ%*
382	**155**	H	87
383	**156**	Me	85

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport à le (meth) acrylonitrile.

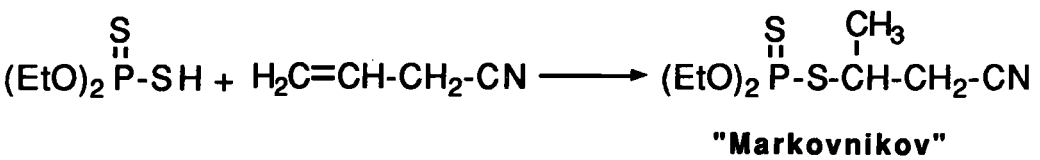
On pourra constater que :

• la triple liaison carbone-azote n'est pas affectée,

• la différence de réactivité dû à la conjugaison de la double liaison (influence du groupement CN), entre l'acrylonitrile (essai 382) et le cyanure d'allyle (essai 356) :



"Michaël"



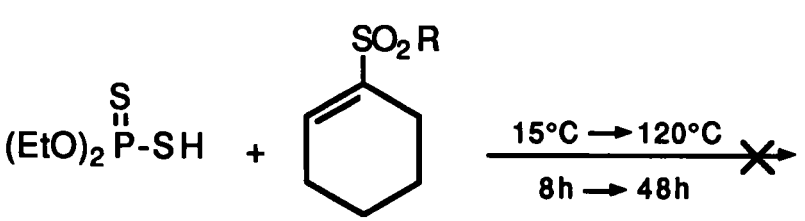
"Markovnikov"

V - 3 CAS D'ALCENES SULFONES ET CETONIQUES

Deux types de composés ont été étudiés : les cycliques et les acycliques.

◊ Dans le cas de dérivés cycliques conjugués, l'addition d'ADTP se fait difficilement et quand bien même elle a lieu, c'est pour donner des produits lourds non identifiables. Aussi pour pallier ces inconvénients, nous avons travaillé à des températures allant de 15° à 120°C, mais ceci sans changements sur les résultats obtenus.

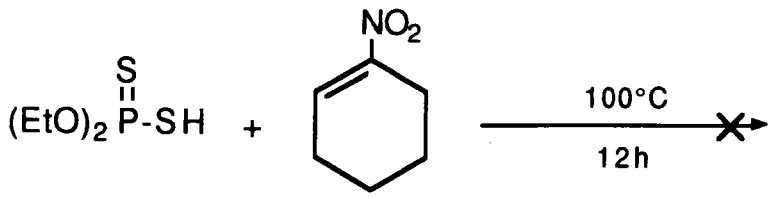
• Dans un premier temps, des sulfones contenant différents groupements alkyle et phényle ont été testés :



Essais 384 à 386

Essai 384 R = n.Bu
Essai 385 R = t.Bu
Essai 386 R = Ph

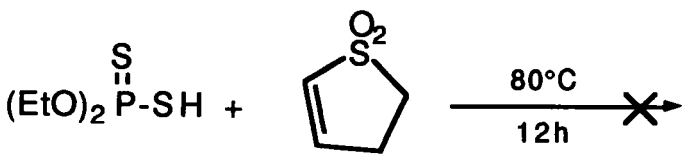
• Puis, la réaction sur le 1-nitro 1-cyclohexène a été étudiée :



Essai 387

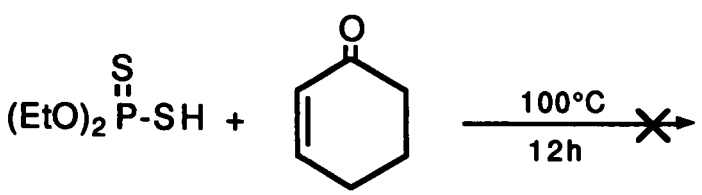
L'apport de l'azote ne change en rien les résultats.

• Ensuite, nous nous sommes tournés vers les systèmes type sulfolène, avec l'hétéroatome intracyclique :



Essai 388

• Enfin la 2-cyclohexène 1-one, système conjugué libre de toute substitution en α.

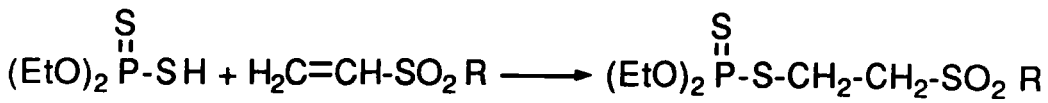


Essai 389

Dans tous les cas, l'addition ne se fait pas de la manière souhaitée et le produit de réaction est en général constitué de 50% de l'alcène de départ et de produits lourds non identifiés.

◊ Les dérivés cycliques n'ayant pas donné les résultats escomptés, nous avons testé la réactivité de l'ADTP sur des dérivés acycliques à peu prés

Tableau N°48 : Addition d'ADTP sur des sulfones vinyliques linéaires.

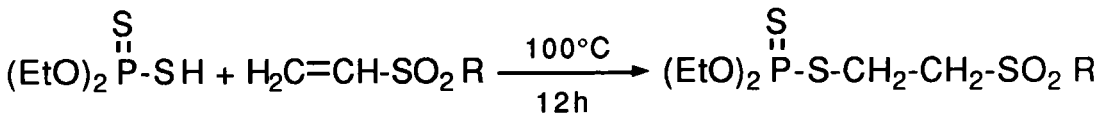


Essai	Produit	R	ρ%*
390	**157**	t.Bu	70
391	**158**	Ph	78

*** Rendement en produit purifié, calculé par rapport à la sulfone.**

identiques. Notamment :

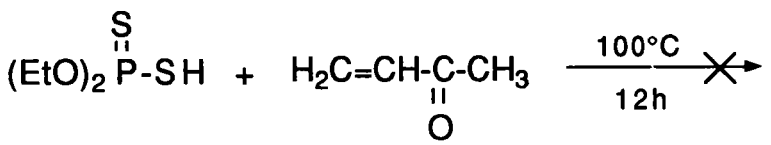
• sur des sulfones vinyliques linéaires :



Essais 390 et 391

Dans ce cas l'addition de "Michaël" a bien lieu et aucune trace du produit "Markovnikov" n'est remarquée. Les rendements restent néanmoins assez moyens par rapport aux autres additions en 1, 4 réalisées. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau **48.**

• sur une cétone α, β éthylénique, en l'occurence la 3-butèn-2-one :



Essai 392

La cétone, une fois de plus ne donne pas le composé attendu et les produits de cette réaction n'ont pu être définis avec précision.

VI REACTIONS D'ADDITION SELECTIVE SUR DES SYSTEMES DIETHYLENIQUES

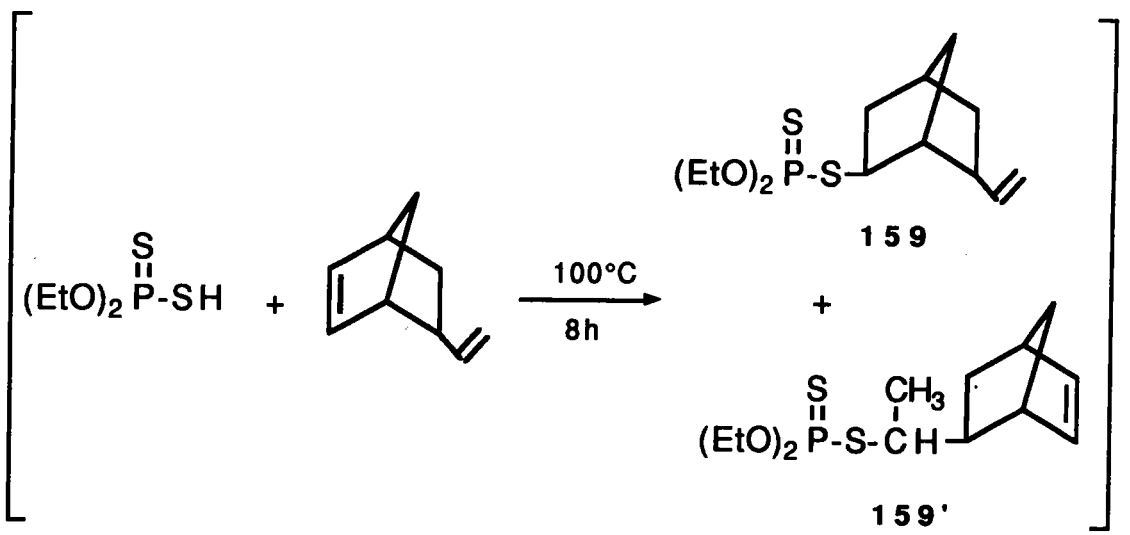
Nous venons de montrer que les acides dithiophosphoriques s'additionnent sur des doubles liaisons éthyléniques de manière différente suivant qu'elles soient simples, substituées ou conjuguées.

Par conséquent, il nous a semblé important d'étudier la sélectivité de cette réaction vis à vis de systèmes contenant deux doubles liaisons de nature différentes. D'autant plus qu'au niveau synthétique, ceci permettrait d'accéder à des triesters dithiophosphorés fontionnalisés.

VI - 1 CAS DE DIOLEFINES

Dans le cas où deux doubles liaisons simples sont mises en compétition, les réactions suivantes ont été effectuées :

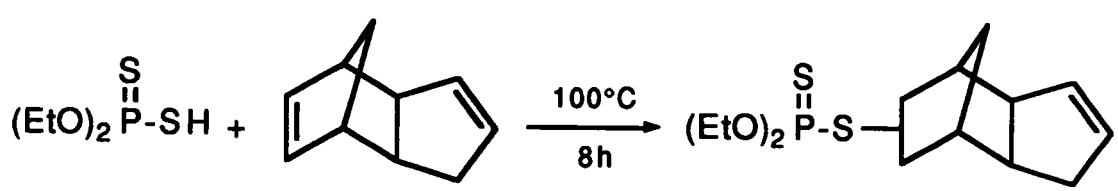
• L'addition sur le 5-vinyl 2-norbornène :



Essai 393 N° **159+159'** Rdt : 86%

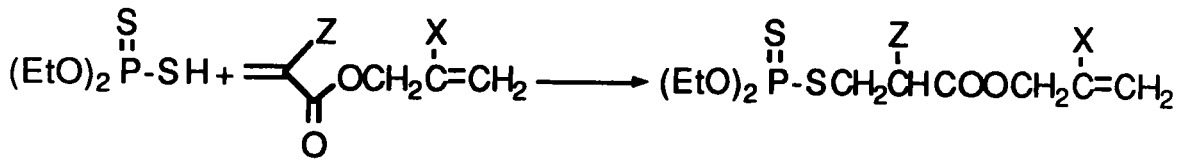
L'addition se fait simultanément sur les deux doubles liaisons carbone-carbone. Le rendement global observé est satisfaisant et le rapport des deux produits majoritaires donné par la RMN P31 est de : 159/159' = 70/30. Ceci est tout à fait normal, les oléfines cycliques (surtout du type norbornène) ayant en général montré une meilleure affinité à l'acide que leur homologue linéaire. Nous proposons cependant ce résultat sous réserve; en effet, les composés n'ont pu être séparés et les spectres du mélange (RMN H1 et C13) très difficiles à analyser.

• La réaction sur le dicyclopentadiène, molécule comportant notamment un système éthylénique réactif et un autre qui l'est trés peu.



Essai 394 N°**160** Rdt = 88%

Tableau N°49 : Addition d'ADTP sur des (meth)acrylates de (meth)allyle.



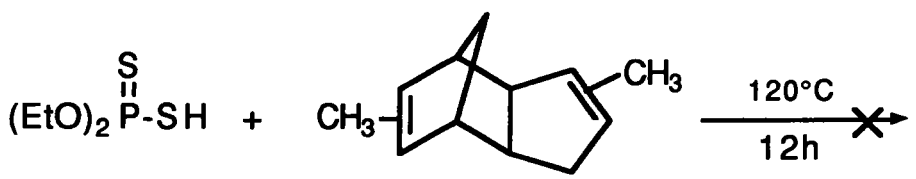
Essai	Produit n°	Z	X	ρ%*
396	161	Me	Me	75
397	162	H	Me	81
398	163	Me	H	74
399	164	H	H	80

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport à le (meth) acrylate.

Dans ce cas, l'ADTP réagit essentiellement sur la double liaison du cycle à 6 carbones. Celle du cycle en C5 étant une fois de plus inerte, malgré la force de l'acide et les conditions de travail assez vigoureuses.

La pureté du produit obtenu est contrôlée par RMN P31 et la C13 permet de noter la présence de deux isomères avec chacun leurs formes *endo* et *exo*.

• Enfin, la réaction sur le diméthyl dicyclopentadiène dimère contenant deux systèmes éthyléniques très peu réactifs :



Essai 395

En substituant la double liaison "hexacyclique" avec un groupement méthyle, la réaction ne se fait plus. Le produit de réaction est essentiellement constitué de l'oléfine de départ.

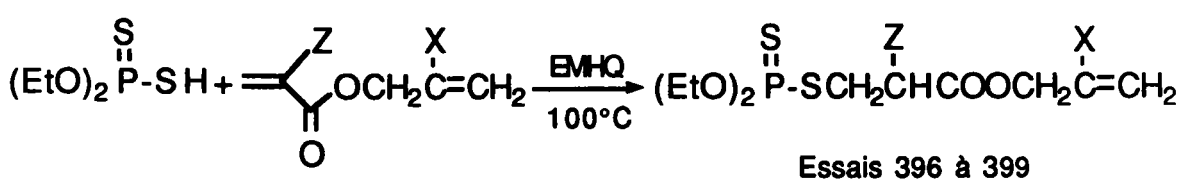
VI - 2 CAS D'ALCENES CONJUGUES CONTENANT UNE DOUBLE LIAISON

Nous avons ensuite mis l'ADTP en présence de composés contenant :

- un système éthylénique dont nous avons fait varier l'encombrement en α ou en β,
- un système éthylénique activé (système acrylique).

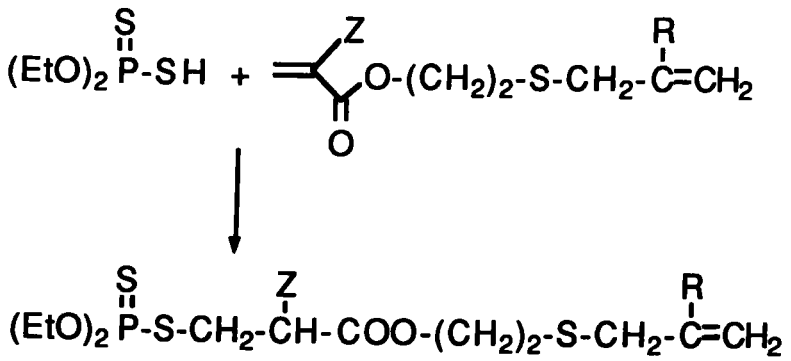
VI - 2 - 1 Cas de (meth) acrylates de (meth) allyle

L'acide O,O-diéthyldithiophosphorique réagit à 100°C en présence d'EMHQ sur ces dérivés de la manière suivante :



Essais 396 à 399

Tableau N°50 : Addition d'ADTP sur des systèmes du type $CH_2=C(Z)COO(CH_2)_2SCH_2C(X)=CH_2$.



Essai	Produit n°	Z	R	ρ%*
400	**165**	Me	Me	65
401	**166**	H	Me	74
402	**167**	Me	H	68
403	**168**	H	H	77

* Rendement en produit purifié, calculé par rapport à le (meth) acrylate.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau **49**.

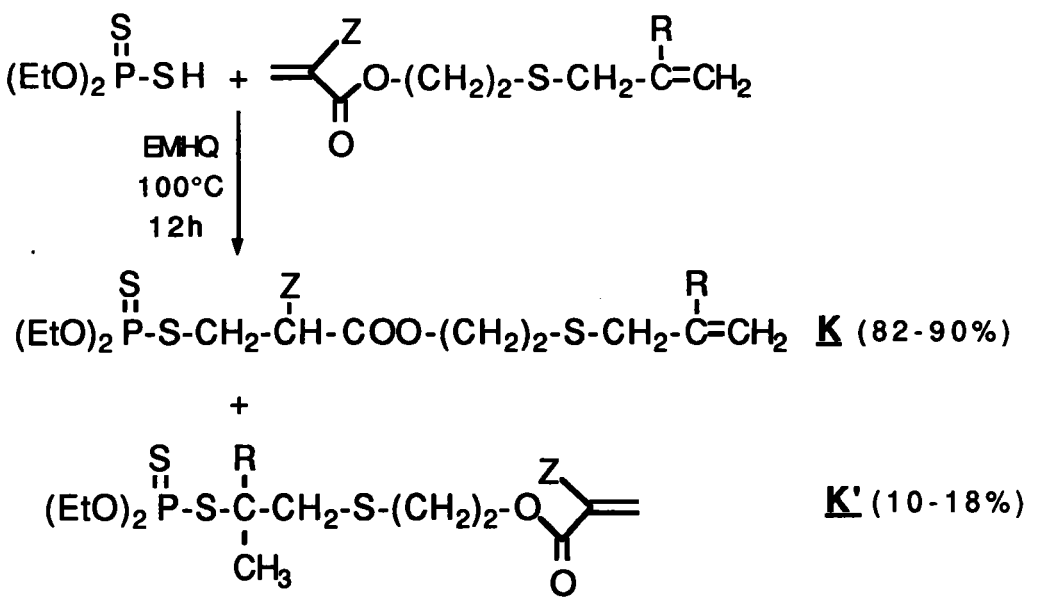
On constate, au vue des produits isolés, que ce sont les propriétés nucléophiles de l'ADTP qui l'emportent sur les propriétés électrophiles. En effet, nous obtenons essentiellement une addition du type "Michaël".

Toutefois, on pourra une fois de plus noter la différence de réactivité entre un système acrylique et son homologue méthacrylique.

Dans le premier cas (essais 397, 399), le système acrylique est libre de tout encombrement et tellement activé que la double liaison allylique n'est pas touchée. Dans le deuxième cas par contre, la présence du groupement méthyle sur le système conjugué entraine inévitablement une légère dimunition de l'addition de "Michaël", d'ou baisse de rendement.

VI - 2 - 2 Cas des systèmes du type $CH_2=C(Z)COOCH_2CH_2SCH_2C(X)=CH_2$

Dans un deuxième temps, nous avons éloigné la double liaison (meth) allylique de la fonction carboxyle et integré un atome de soufre afin de l'activer un peu plus.



Essais 400 et 403

Les manipulations effectuées sont présentées dans le tableau **50**, où nous ne portons que les rendements obtenus en produit majoritaire (**K**), le seul a avoir pu être isolé pur.

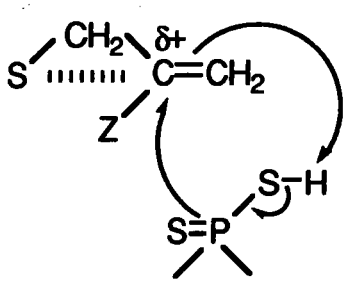
Dans le cas de ces systèmes particuliers, on constate encore que les propriétés nucléophiles de l'ADTP l'emportent nettement sur ses propriétés

électrophiles, puisque le triester issu l'addition de Michaël est largement majoritaire.
Cependant, on pourra noter que la sélectivité est moins bonne qu'avec les systèmes (meth)allyliques (meth)acrylés (essais 396 à 399). En effet, nous obtenons 10% d'addition électrophile dans le cas où Z = H (essais 401, 403) et 18% avec Z = Me (essais 400, 402).

Cette différence de sélectivité peut être imputable à :

- l'éloignement du groupement carboxyle, d'ou un effet inductif moins important. ceci faciliterait alors l'attaque du second système éthylénique qui serait alors moins désactivé.

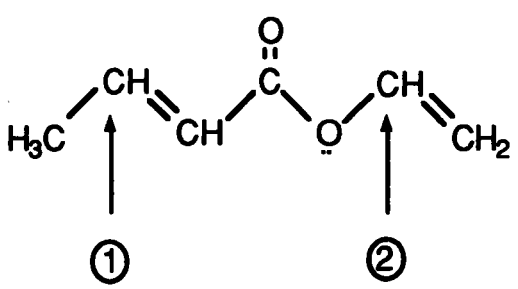
- la stabilisation d'un site positif dû à la présence et à la proximité de l'atome de soufre, d'où meilleure stabilisation du système qui devient de ce fait plus réactif.



IV - 2 - 3 Cas du CH_3-CH=CH-COO-CH=CH_2

Nous avons fait agir l'ADTP sur le crotonate de vinyle dans les mêmes conditions que précédemment.

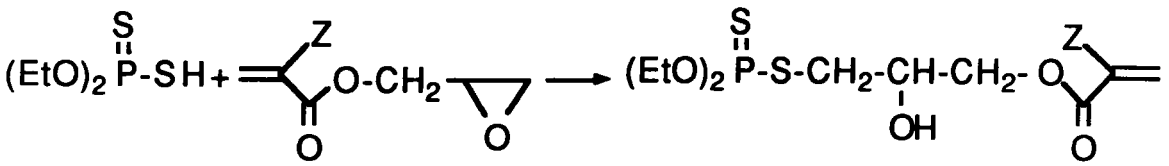
A priori, on devrait s'attendre à deux attaques possibles :



- soit en position **1** selon "Michaël",

- soit en position **2** selon "Markovnikov".

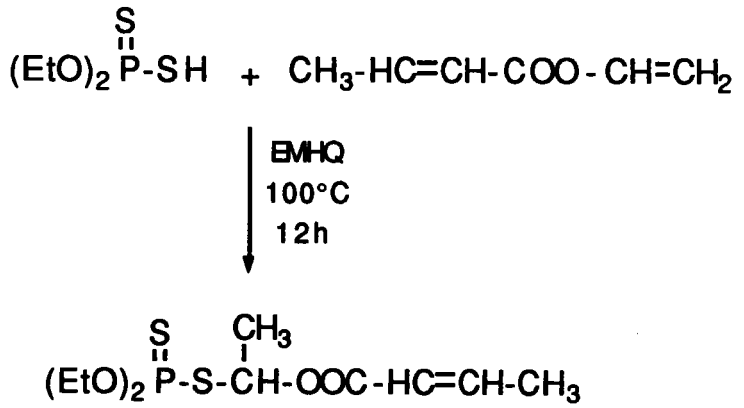
Tableau N°51 : Addition d'ADTP sur des esters (meth) acryliques époxydés.



Essai	Produit	Z	ρ%*
405	170	H	82
406	171	Me	85

* Rendement en produit isolé pur, calculé par rapport à l'acrylate.

La réaction effectuée est présentée ci-dessous :



Essai 404 N°169 Rdt = 70%

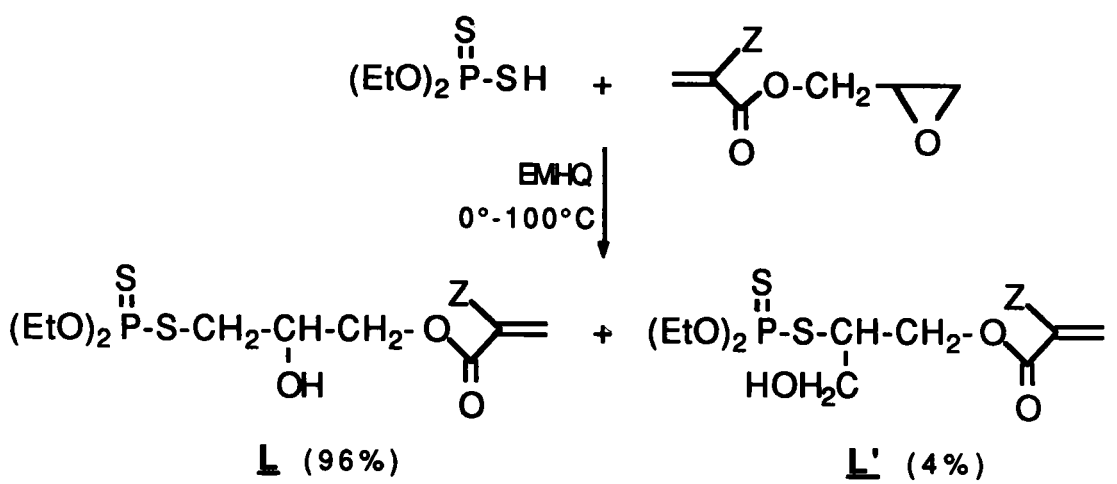
Nous constatons que le seul produit obtenu correspond à l'attaque en **2** et par conséquent, les propriétés électrophiles de l'ADTP l'emportent nettement sur les propriétés nucléophiles. Ceci est parfaitement logique, puisque :

- le système conjuqué est "désactivé" de part la présence du groupement méthyle,
- nous avons pratiquement un système du type éther vinylique et de ce fait, une grande possibilité de stabilisation de la charge positive lors de l'attaque de l'ADTP.

VII REACTIONS D'ADDITION SELECTIVE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES EPOXYDES

Cette réaction a été étudiée sur deux types de dérivés éthyléniques : des esters acryliques époxydés et un éther allylique époxydé.

◊ Dans le premier cas, l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique est mis en présence du (meth) acrylate de glycidyle [(M)AGLY].



L (96%) **L'** (4%)

Essais 405 et 406

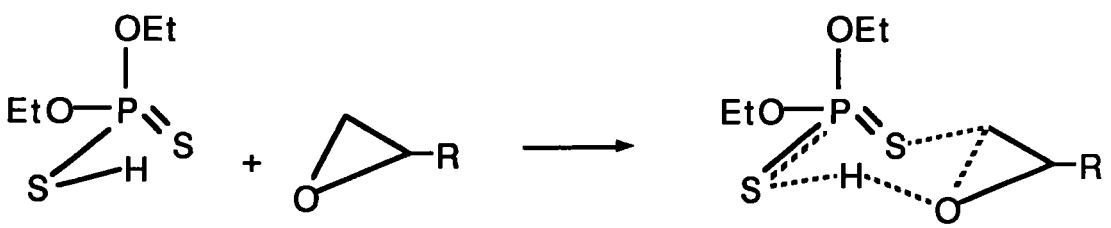
Les rendements présentés dans le tableau **51** sont calculés en produit purifié par chromatographie sur colonne de silice.

Les analyses RMN C13 et P31 révèlent l'ouverture préferentielle du côté le moins encombré avec obtention des isomères **L** et **L'** dans les proportions de 96/4.

Ceci peut s'expliquer par différentes hypothèses, en particulier :

- l'encombrement stérique. En effet, le gros volume de l'anion dithiophosphoryle [$(EtO)_2$ P(S)S$^-$] doit favoriser l'attaque du côté le moins encombré,

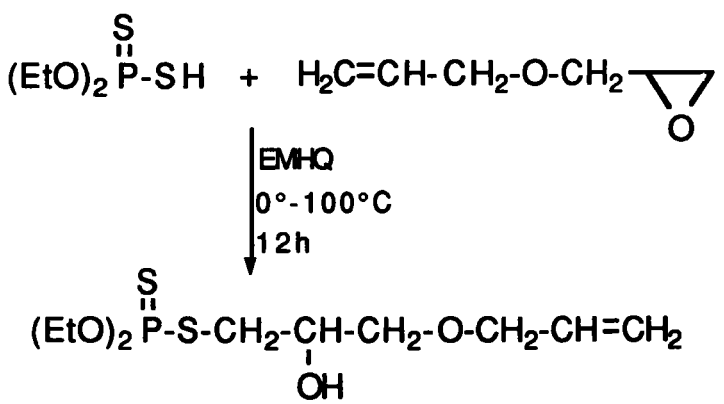
- un mécanisme concerté déja envisagé dans le cas de systèmes éthyléniques encombrés. Etant donné le pourcentage élevé d'isomère **L** obtenu (96%), nous pouvons envisager une assistance électrophile du proton sur l'hétéroatome. Cette hypothèse conduirait au schéma suivant :



En revanche, la formation de l'isomère **L'** très minoritaire peut être dû à un processus d'ouverture "normal" en milieu acide.

Notons ici qu'aucun produit d'addition de Michaël n'est obtenu, ce qui prouve bien la sélectivité de cette réaction.

◊ Dans un deuxième temps, l'attaque sur l'éther d'allyle glycidyle a été réalisée.



Essai 407 N°172 Rdt = 85%

L'addition se fait une fois de plus essentiellement sur l'époxyde, pour donner ici accès à un seul produit.

Ces différents essais prouvent bien que quelque soit la double liaison éthylénique en concurrence avec la fonction époxyde, l'attaque sur le système époxydé est toujours prioritaire. Ce résultat est évidemment lié à la réactivité particulière de cette fonction.

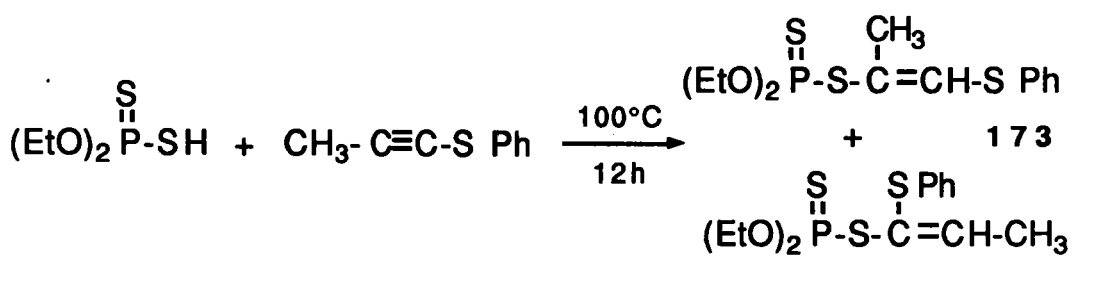
Remarque :

Dans la synthèse d'esters acryliques et d'autres dérivés d'acides dithiophosphoriques, cette réaction peut présenter un intèrêt industriel non négligeable, de part sa mise en oeuvre simple et son rendement satisfaisant. Dans la chimie des acryliques, elle donne accès à des esters fonctionnalisés contenant à la fois le soufre, le phosphore et l'oxygène.

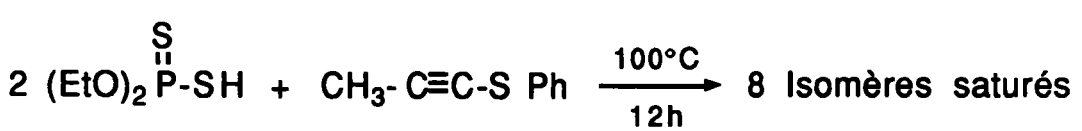
VIII REACTION SUR UN ALCYNE

Avant de clotûrer l'étude de l'addition d'ADTP sur des systèmes éthyléniques, notre curiosité nous a poussé à tester selon le même schéma cette réaction sur un alcyne.
En premier lieu nous avons travailler avec un équivalent d'acide par rapport à l'alcyne, puis dans un second temps avec deux équivalents.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :



Essai 408 N°173+173' Rdt = 83%



Essai 409 Rdt = 75%

• Dans le premier cas, on note la formation de deux isomères dans le

rapport **173/173'** = 75/25 , ceci selon que l'addition se fasse du côté du CH3-C ou celui du C-SPh. La pureté des deux produits et le rapport sont confirmés par RMN P31.

• Dans le second cas, la RMN P31 et la RMN H1 confirment la présence de huit isomères et l'absence de toute liaison éthylénique. On peut donc logiquement penser qu'un équivalent est utilisé pour former les alcènes intermédiaires (**N°173** et **N°173'**) et que le deuxième sature ces derniers.
Nous n'avons pas cherché à isoler chacun des produits car ceci n'était pas le but de ce travail.

On peut toutefois remarquer :

- qu'il est possible de ne toucher qu'une liaison π d'un système acétylénique,

- que les produits obtenus possèdent des structures très particulières qui pourraient être mise à profit dans un travail ultérieur.

IX CONCLUSION

L'addition d'acides dithiophosphoriques (particulièrement l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique) sur des systèmes éthyléniques se fait en général de manière très satisfaisante. Cette méthode peut ainsi permettre d'avoir accès à de nombreux trialkyldithiophosphates dont nous ne présentons qu'un nombre très restreint dans ce chapitre.

Si sur la majorité des dérivés éthyléniques testés nous obtenons une addition de l'acide, il existe néanmoins des cas où elle n'a pas lieu. Ceci est principalement remarqué avec les oléfines cycliques α-substituées et les alcènes cycliques hétérosubstitués en position vinylique, phénomène que nous avons imputé à des problèmes d'encombrement stérique dûs au cycle. Toutefois, la réaction quand elle se fait, conduit toujours au produit "Markovnikov" dans le cadre d'alcènes (hétéroatomiques) substitués et au produit "Michaël" avec des systèmes éthyléniques conjugués.

Cette étude nous a permis :

- de mieux maitriser et montrer l'influence d'un hétéroatome au cours de la réaction d'addition de l'ADTP,

- de montrer au niveau selectivité que l'acide dithiophosphorique a dans l'ordre, plus d'affinité pour des systèmes époxydés que pour des systèmes éthylèniques conjugués et pour ces derniers que pour des systèmes éthyléniques hétérosubstitués ou simples,

- d'émettre des hypothèses au niveau mécanistique : notamment un

mécanisme de type concerté qui nous semble plus plausible dans le cadre de cette réaction qu'un mécanisme de type ionique,

- d'envisager l'addition d'ADTP sur des alcynes, réaction aux résultats très prometteurs.

CHAPITRE IV : *PARTIE EXPERIMENTALE*

TECHNIQUES UTILISEES

• Les spectres **RMN H1** ont été enrégistrés sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400MHz (Université de Nancy I) et un appareil JEOL PMX-60 fonctionnant à 60MHz (L.C.O Université de Metz). Les solvants utilisés sont le CCl_4 et le $CDCl_3$. Le tétraméthylsilane est pris comme référence interne.

Pour caractériser les signaux, nous avons employé les abréviations suivantes :

s : singulet d : doublet t : triplet q : quadruplet
m : multiplet dd : doublet de doublet ps : pseudo singulet
pd : pseudo doublet pt : pseudo triplet
ddd : doublet de doublet de doublet

• Les spectres de **RMN C13** ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP-80 fonctionnant à 80MHz (L.C.O Université de Metz). Le solvant utilisé est le $CDCl_3$ dont la raie centrale du triplet est fixée à 77,0 ppm. La technique utilisée est l'écho de spin par transformée de Fourier (SEFT). [Annexe III]

• Les spectres **RMN P31** ont été enrégistrés sur un appareil BRUKER WP- 80 fonctionnant à 80MHz (L.C.O Université de Metz). Le solvant utilisé est le $CDCl_3$, avec l'acide phosphorique pris comme référence externe. Dans tous les cas, nous avons opéré avec découplage du proton.

• Les **spectres de masse** ont été enrégistrés sur un spectromètre HEWLETT PACKARD 5971 A (tenion d'ionisation 70 ev). [Annexe II]

• Les spectres **I. R** ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 881 (L.C.O Université de Metz) à partir d'échantillons dilués dans le tétrachlorure de carbone.

Les abréviations utilisées pour caractérier les bandes sont :

(s) : strong (m) : méduim (w) : weak

• Les **analyses élémentaires** ont été effectuées par le service central du CNRS à Vernaison.

Tableau N°52a : RMN H1 des alcools sulfurés (δ ppm).

N°	R	n	CH3	CH2S/CHS	CH2O/CHO	CH2/CH	OH
RS(CH2)nOH							
1	t.Bu	2	1,3s(9H)	2,75t(2H)	3,7t(2H)		2,8s
2	t.Bu	3	1,3s(9H)	2,6t(2H)	3,7t(2H)		2,7s
3	t.Bu	4	1,3s(9H)	2,6t(2H)	3,7t(2H)		2,7s
4	t.Bu	5	1,3s(9H)	2,5t(2H)	3,6t(2H) 1,5m(2H)	1,6m(4H)	2,6s
5	t.Bu	6	1,3s(9H)	2,5t(2H)	3,65t(2H) 1,4m(4H)	1,55m(4H)	1,9s
6	Ph	2		3,0t(2H)	3,5t(2H)	7,2m(5H)	3,1s
(t.BuSCH2)2CHOH							
7			1,35s	2,66dd(2H) 2,88dd(2H)	3,8m(1H)		3,0s
2-RS 1-Cyclohexanol							
8	t.Bu		1,3s(9H)	2,4m(1H)	3,1m(1H)	1,1/2,2m (8H)	2,8s
9	n.Bu		0,9pt(3H)	2,3/2,7m (2H+1H)	3,2m(1H)	1,1/2,4m (8H+4H)	2,8s
10	Ph			2,7m(1H)	3,3m(1H)	1,2/2,4m (8H)	3,0s

I SYNTHESE D'ALCOOLS ET DE CHLORURES SULFURES

I - 1 SYNTHESE D'ALCOOLS MONOSULFURES

a) PREPARATION DU 5-CHLORO 1-PENTANOL

• Préparation de l'acétate du 5-chloro pentyle (composé N°11)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 1 mole de chlorure d'acétyle et 1,1 moles de tétrahydropyranne.

A 0°C, on ajoute par petites portions, 0,02 mole de chlorure de zinc. Une fois l'addition terminée, le mélange est porté à 85°C pendant 2 heures, puis refroidi. La solution est reprise avec 250 ml de benzène, lavée plusieurs fois avec de l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium, le benzène est éliminé sous pression réduite.

On recueille un résidu marron qui peut être purifié par distillation, pour donner un liquide incolore.

N°11 $CH_3C(O)O(CH_2)_5Cl$

Rdt = 82% Eb°C/mmHg : 70/1

RMN H1:

	CH3	CH2O	CH2Cl	CH2
δ (ppm) :	2,05 s	4,1 t	3,5 t	1,8 m (2H) 1,7 m (2H) 1,5 m (2H)

• Préparation du 5-chloro 1-pentanol (composé N°12)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,8 mole du composé N°11, 5,6 moles d'éthanol et 400 ml d'une solution de soude 2,5N.

Le mélange est alors laissé sous agitation pendant 48 heures à température ambiante, puis l'éthanol en excès est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est repris au benzène, lavé plusieurs fois à l'eau et séché au sulfate de soduim. Après élimination du solvant, le liquide jaune obtenu est distillé sous pression réduite. On recueille un liquide incolore.

Tableau N°52b : RMN C13 des **alcools sulfurés** (δ ppm).

t.BuS(CH2)nOH

N°	n	CH3	C	C-S	C-O	C1	C2	C3	C4
1	2	31,1	42,3	31,9	61,5				
2	3	30,7	42,0	24,9	61,8	32,4			
4	5	30,8	41,4	25,0	62,3	32,3	27,8	29,2	
5	6	30,8	41,3	25,2	62,3	32,3	28,0	28,6	29,6

PhS-CH2-CH2-OH

N°	CH2S	CH2O	C1	C2	C3	C4
6	36,1	60,3	135,0	129,8	128,9	126,4

(t.BuSCH2)2CHOH

N°	CH3(t.Bu)	C(t.Bu)	CH2S	CHO
7	30,9	42,3	34,9	69,8

2-RS 1-Cyclohexanol

N°	R	CH3	CH2(C6)	CH2	CH2S	CHS	CHO	C1/C2	C3/C4
9	n.Bu	13,6	33,8 32,5 26,4 24,5	22,0 29,7	33,0	53,6	72,2		
10	Ph		33,8 32,6 26,0 24,1			56,3	72,0	132,8 133,5	128,7 127,5

N°12 $HO(CH_2)_5Cl$

Rdt : 90% Eb°C/mm Hg : 58/1

RMN H1 :

	CH2O	CH2Cl	CH2	OH
δ (ppm) :	3,65 t	3,55 t	1,8 m (2H) 1,6 m (2H) 1,55 m (2H)	1,9 s

b) Reaction d'un mercaptan sur un alcool chloré (composés N°1 à 10)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 0,3 mole de soude dans 200 ml d'éthanol à 95°. Après totale dissolution de la soude, le mélange est porté à 50°C et 0,25 mole de mercaptan est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée à cette température pendant 30 minutes, puis refroidie.
A 20°C, on introduit goutte à goutte 0,25 mole du dérivé chloré. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est neutralisé par une solution de HCl 2N, puis la phase organique extraite avec 3 x 100 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies et lavées plusieurs fois avec de l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est eliminé sous pression réduite.

On recueille un résidu marron foncé qui peut être distillé, pour donner un liquide soit incolore (composés acycliques), soit jaune pâle (composés cycliques).

$RS(CH_2)_nOH$

N° :	1	2	3	4	5	6
R :	t.Bu	t.Bu	t.Bu	t.Bu	t.Bu	Ph
n :	2	3	4	5	6	2
Eb°C/mmHg :	62/1	77/1	86/1	97/1	112/1	115/2
Rdt (%) :	90	81	85	89	91	90

Tableau N°53a : RMN H1 d'**alcools sulfurés** (δ ppm).

N°	R	CH3	CH2S	CH2O	CH2=	CH=	OH
1 3	CH2=CHCH2		3,17d(2H) 2,60t(2H)	3,7t(2H)	4,9/5,4m	5,5/6,1m	3,15s
1 4	CH2=CMeCH2	1,85s	3,15s(2H) 2,65t(2H)	3,7t(2H)	4,8s(2H)		2,3s
1 5	HOCH2CH2		2,75t(4H)	3,8t(4H)			2,5s

Tableau N°53b : RMN C13 d'**alcools sulfurés** (δ ppm).

N°	R	CH3	CH2S	CH2O	CH2=	C=
1 3	CH2=CH-CH2		34,2 33,3	60,3	117,0	134,0
1 4	CH2=CMeCH2	20,0	38,4 33,3	60,0	113,4	140,5
1 5	HOCH2CH2		40,9	60,0		

2-RS 1-cyclohexanol

N° :	**8**	**9**	**10**
R :	t.Bu	n.Bu	Ph
Eb°C/mmHg :	130/1	133/1	140/1
Rdt (%) :	84	84	86

N° **7** : **(t.BuSCH$_2$)$_2$CHOH** Eb°C/mmHg : 138/1 Rdt = 84 %

c) Réaction du 2-mercaptoéthanol sur un halogénure (composés N°13 à 15)

Le mode opératoire est identique au précédent (réaction d'un mercaptan sur un alcool chloré), à la seule différence qu'on remplace l'alkyle ou le phényle mercaptan par le 2-mercaptoéthanol et l'alcool chloré par un halogénure d'alkyle.

Remarque :

Dans le cas du composé N°**15** : HO(CH$_2$)$_2$S(CH$_2$)$_2$OH, le mode opératoire doit être légèrement modifié, du fait de sa grande miscibilité à l'eau.
En fin de réaction, l'extraction au dichlorométhane est remplacée par une élimination directe de l'éthanol à l'évaporateur rotatif. Le résidu marron foncé récupéré, est ensuite distillé sous pression réduite pour donner un liquide incolore.

RS(CH$_2$)$_2$O H

N° :	**13**	**14**	**15**
R :	CH2=CHCH2	CH2=C(Me)CH2	HOCH2CH2
Eb°C/mmHg :	56/1	60/1	94/0,3
Rdt (%) :	87	86	90

RMN H1 : Tableau N°**53a**
RMN C13 : Tableau N°**53b**

d) Réaction d'un mercaptan sur un alcène (composé N°16)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'un agitateur magnétique, on introduit 0,25 mole de dicyclopentadiène et 150 ml de cyclohexane. L'ensemble est ensuite porté à reflux, puis 0,2875 mole de mercaptan est additionnée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est maintenue sous agitation à cette température pendant 2 heures.
Le mélange refroidi à 25°C est lavé avec une solution de soude 2N, puis avec de l'eau et enfin séché sur sulfate de sodium.

Après élimination du solvant sous pression réduite, on recupère un liquide jaune foncé qui une fois distillé, devient incolore.

N°16 : DCPD-S-$(CH_2)_2OH$ Eb°C/mmHg : 148/1 Rdt = 91%

RMN H1 :

	CH2S/CHS	CH2O	CH2/CH	CH=	OH
δ (ppm) :	2,75 m(2H+1H)	3,65 t(2H)	1,1/2,6 m(11H)	5,6 m(2H)	2,2 s

I - 2 SYNTHESE D'ALCOOLS DISULFURES

a) Synthèse du di(hydroxyéthyl)disulfure (composé N°19)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,25 mole de 2-mercaptoéthanol. On ajoute goutte à goutte 15 g de peroxyde d'hydrogène à 30%, en maintenant la température entre 50° et 60°C à l'aide d'un bain d'eau froide.
A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures à température ambiante, puis l'eau formée est éliminée par évaporation sous pression réduite. On isole un liquide incolore.

N°19 : $HO(CH_2)_2SS(CH_2)_2OH$ Rdt = 98%

RMN H1 :

	CH2S	CH2O	OH
δ (ppm) :	3,1t (4H)	4,1t (4H)	2,5 s

RMN C13 :

	C-S	C-O
δ (ppm) :	40,9	60,0

b) Synthèse du t.Bu$S_2(CH_2)_2OH$

• *Synthèse du chlorure de chlorocarboxylsulfényle (composé N°20)*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 56 ml d'acide sulfurique concentré. On ajoute goutte à goutte 269 mmoles d'eau.
La solution est ensuite refroidie à 20°C avec un bain d'eau, puis on additionne goutte à goutte 269 mmoles de perchlorométhylmercaptan. Le mélange est maintenu pendant 2 heures à 45°-50°C, puis refroidi. On sépare les deux phases par décantation et la phase organique recueillie est séchée sur sulfate de sodium, puis purifiée par distillation sous pression réduite (trompe à eau).

On isole un liquide jaune.

N°20 : ClC(O)SCl Eb°C/mmHg : 21/16 Rdt = 57%

I.R : υ (C=O) = 1750 cm^{-1} (s)

• *Synthèse du chlorure de méthoxycarbonylsulfényle (composé N°21)*

Dans un réacteur, on introduit 120 mmoles de chlorure de sulfényle et 50 ml d'éther. A 25°C et sous vive agitation, on additionne goutte à goutte 125 mmoles de méthanol dilué dans 100 ml d'éther.
Le mélange est ensuite agité à cette température pendant 48 heures. Après élimination de l'éther sous pression atmosphérique, le résidu est distillé sous pression réduite (trompe à eau).

On recueille un liquide jaune.

N°21 : $CH_3OC(O)SCl$ Eb°C/mmHg : 44/16 Rdt = 82%

I.R : υ (C=O) = 1760 cm^{-1} (s)

RMN H1 : δ (CH3) = 3,9 ppm

• ***Synthèse du 2-hydroxy éthyl méthoxycarbonyl disulfure (composé N°22)***

Dans un réacteur, on introduit 50 mmoles du composé N°**21** et 60 ml de méthanol. La solution est maintenue à 0°C à l'aide d'un bain de glace, puis on ajoute goutte à goutte 50 mmoles de 2-mercaptoéthanol. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité à 0°C pendant une heure.

Après élimination du méthanol sous pression réduite, on récupère un liquide jaune.

N°**22** : **$CH_3OC(O)S_2CH_2CH_2OH$** Rdt = 99%

RMN H1 :

	CH3	CH2S2	CH2O	OH
δ (ppm) :	3,9 s	2,85 t	3,7 t	2,6 s

• ***Synthèse de $t.BuS_2CH_2CH_2OH$ (composé N°23)***

Dans un réacteur, on introduit 45 mmoles du composé N°**22** et 10 ml d'éthanol. On ajoute 2 à 3 gouttes de triéthylamine, puis 45 mmoles de tertiobutylmercaptan sont additionnées goutte à goutte. Le mélange est ensuite agité pendant une heure à température ambiante.

Après élimination du méthanol à l'évaporateur rotatif, on obtient un liquide jaune.

N°**23** : **$t.BuS_2CH_2CH_2OH$** Rdt = 91%

RMN H1 :

	CH3	CH2S2	CH2O	OH
δ (ppm) :	1,35 s (9H)	2,9 t	3,9 t	2,7 s

RMN C13 :

	CH3(t.Bu)	C-S2	C-O	C(t.Bu)
δ (ppm) :	29,2	42,3	60,4	47,8

Tableau N°54a : RMN H1 **de sulfures chlorés** (δ ppm).

N°	R	CH3	CH2S/CHS	CH2Cl/CHCl	CH2(C6)	CH2	CH(Ar)
RS-(CH2)n-Cl							
24	t.Bu	1,3s (9H)	2,8t(2H)	3,6t(2H)			
25	Ph		3,15m(2H)	3,55m(2H)			7,2m
2-RS 1-Chlorocyclohexane							
26	t.Bu	1,35s(9H)	2,9m(1H)	4,1m(1H)	1,2/2,4m (8H)		
27	n.Bu	0,95m(3H)	2,85m(1H) 2,55m(1H)	4,1m(1H)	1,2/2,5m (8H)	1,5m (4H)	
28	Ph		3,3m(1H)	4,0m(1H)	1,2/2,6m (8H)		7,3m (5H)

Tableau N°54b : RMN C13 de **sulfures chlorés** (δ ppm).

N°	R	CH3	CH2S/CHS	CH2Cl/CHCl	C	C1/C2	C3/C4
RS-(CH2)2-Cl							
24	t.Bu	30,9	30,7	43,2	41,3		
25	Ph		36,1	42,2		134,3 130,4	129,1 126,9
1-RS 1-Chlorocyclohexane							
27	n.Bu	13,6	30,7 50,2	63,7			
		CH2 (n.Bu): 31,9; 21,9 CH2 cycle : 33,5; 23,4; 22,8;					
28	Ph		52,9	62,0		134,0 132,7	129,0 127,4
		CH2 cycle : 33,2; 30,0; 23,4; 22,8					

I - 3 SYNTHESE DE CHLORURES SULFURES

- **Action du chlorure de thionyle sur des alcools sulfurés (composés N°24 à 28)**

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,1 mole d'alcool soufré dilué dans 60 ml de chloroforme.
A 20°C, on ajoute goutte à goutte la moitié des 0,11 moles de chlorure de thionyle diluées dans 30 ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux et la seconde moitié de chlorure de thionyle additionnée. A la fin de l'addition, le reflux est maintenu pendant 4 heures.
Après refroidissement, le chloroforme est éliminé à l'évaporateur rotatif et le résidu noir recueilli, distillé sous pression réduite.

On isole un liquide jaune.

$RSCH_2CH_2Cl$

N° :	**24**	**25**
R :	t.Bu	Ph
Eb°C/mmHg :	58/1	85/1
Rdt (%) :	87	89

2-RS 1-chlorocyclohexane

N° :	**26**	**27**	**28**
R :	t.Bu	n.Bu	Ph
Rdt (%) :	88	88	87

RMN H1 : Tableau N°**54a**
RMN C13 : Tableau N°**54b**

I - 4 SYNTHESE D'HYDROXYSULFONES ET SULFOXYDES ET DE CHLOROSULFONES

a) Action de l'eau oxygénée

• *Synthèse d'hydroxysulfoxyde (composé N°17)*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmoles d'alcool monosulfuré. A 0°C, on additionne goutte à goutte 52,5 mmoles d'eau oxygénée à 30%. A la fin de l'addition, on maintient la température à 0°C jusqu'à obtention d'une solution limpide.
Le mélange est ensuite ramené à température ambiante et l'agitation poursuivie pendant 24 heures. La solution est alors reprise au chloroforme et la phase organique séchée sur sulfate de sodium.

Après élimination du solvant, on obtient un liquide visqueux incolore.

N°17 : **t.BuSOCH$_2$CH$_2$OH** Rdt = 95%

RMN H1 :

	CH3	CH2S	CH2O	OH
δ (ppm) :	1,3 s (9H)	2,75 m (2H)	4,2 m (2H)	3,5 s

• Synthèse de sulfones (composés N°18, 29 à 32)

Dans un réacteur, on introduit 50 mmoles d'alcool ou de chlorure sulfuré et 105 mmoles d'eau oxygénée à 30%. La solution se trouble, puis après obtention d'une solution limpide (environ 24 h), elle est portée à reflux pendant 3 heures.
Après refroidissement, le mélange réactionnel est repris au chloroforme et la phase organique est séchée sur sulfate de soduim. Le chloroforme est éliminé sous pression réduite et on isole les composés souhaités.

Remarque :
Les sulfones cycliques (**N°30 à 32**) nécessitent une purification par chromatographie sur colonne de silice.
Eluant : chloroforme/acétate d'éthyle (90/10).

Les autres sulfones quant à elles, sont obtenues quasiment pures en fin de réaction.

Tableau N°55a : RMN H1 de **sulfones chlorés** et **hydroxy-sulfones.**

N°	R	X	CH3	CH2S/CHS	CH2X/CHX	CH2/CH	OH
t.Bu-SO2-(CH2)2-X							
1 8 2 9		OH Cl	1,4s 1,43s	3,2t 3,35t	4,2t 3,8t		2,1s
2-RSO2 1-Chlorocyclohexane							
3 0 3 1 3 2	t.Bu n.Bu Ph		1,42s 0,95m	3,2m 3,1m (2H+1H) 3,3m (1H)	4,2m 4,2m 4,35m (1H)	1,3/2,5m 1,65m(4H) 1,3/2,6m (8H) 1,2/2,5m (8H) 7,8m(5H)	

Tableau N°55b : RMN C13 de **sulfones chlorés** et **hydroxy-sulfones.**

N°	CH3	CH2S/CHS	CH2Cl/CHCl	CH2(C6)	CH2(nBu)	CH2O	C
t.BuSO2CH2-CH2-OH							
1 8	23,1	42,4				60,2	58,9
2-n.BuSO2 1-chlorocyclohexane							
3 1	13,4	55,3 57,1	65,7	20,7 21,1 23,8 24,3	36,2 23,5		

t.BuSO$_2$CH$_2$CH$_2$X

N° :	18	29
X :	OH	Cl
Rdt (%) :	97	94

2-RSO$_2$ 1-chlorocyclohexanol

N° :	30	31	32
R :	t.Bu	n.Bu	Ph
Rdt (%) :	48	52	54

RMN H1 : Tableau N°**55a**
RMN C13 : Tableau N°**55b**

b) Action du mCPBA

- **Synthèse de sulfones chlorées cycliques (composés N°30 à 32)**

Dans un réacteur, on introduit 50 mmoles de dérivé chloré dilué dans 100 ml de dichlorométhane. A 0°C, 120 mmoles de mCPBA à 85% sont ajoutées par petites portions (réaction très exothermique).
A la fin de l'addition, la solution est agitée pendant 3 heures à température ambiante. 50 ml d'une solution à 10% de sulfite de sodium sont ensuite ajoutés, et le mélange versé dans 100 ml d'éther. La phase organique est lavée avec 10 ml d'une solution à 10% de carbonate de sodium, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, le solvant est éliminé sous pression réduite. on recueille un liquide jaune clair très viqueux.

2-RSO$_2$ 1-chlorocyclohexane

N° :	30	31	32
R :	t.Bu	n.Bu	Ph
Rdt (%) :	91	92	95

Tableau N°56a : RMN H1 de **sulfures éthyléniques acycliques** (δ ppm)

N°	R'	Z	R	CH3	CH2S	CH2=	CH=	CH2/CH
R'-CH=C(Z)-CH2-SR								
3 3	H	Me	n.Bu	1,83d 0,95t	3,05s 2,35t	4,8s		1,5m
3 4	H	Me	t.Bu	1,83d 1,3s	3,1s	4,84m		
3 5	H	H	Ph		3,4d	5,0m	5,6m	7,2m
3 6	H	Me	Ph	1,85m	3,4s	4,75m		7,2m
3 7	Me	H	Ph	1,75m	3,45m		5,45m	7,15m
6 2	Me	H	CH2Ph	1,65m	2,85m 3,5m		5,4m	7,15m

Tableau N°56b : RMN C13 de **sulfures éthyléniques acycliques.**

N°	R	CH3	CH2S	CH2	CH2=	C=	C		
CH2=C(CH3)-CH2-SR									
3 3	t.Bu	30,7 21,3	36,2		112,8	142,8	42,2		
3 4	n.Bu	22,0 13,6	39,4 35,5	31,3 31,2 20,6	113,0	141,5			
N°	R'	Z	R	CH3	CH2S	CH2=	CH=/C=	C1/C2	C3/C4
R'-CH=C(Z)-CH2-SR									
3 5	H	H	Ph		37,1	117,2	133,6	136,0 129,8	128,7 126,4
3 6	H	Me	Ph	21,1	41,9	113,9	140,8	136,5 130,0	128,7 126,1
3 7	Me	H	Ph	17,6	36,3		132,6 130,7 127,4	136,4 129,6 129,9	128,6 128,8 126,1 125,9

Les spectres RMN H1 et C13 des produits isolés par cette méthode, identiques à ceux obtenus par la technique au peroxyde d'hydrogène, sont répertoriés dans les tableaux **55a** et **55b**.

II SYNTHESE D'ALCENES HETEROATOMIQUES

II - 1 SYNTHESE DE SULFURES ETHYLENIQUES

a) Action d'un mercaptate alcalin sur un chlorure éthylénique (composés N°33 à 37, 62)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 120 mmoles de soude dans 100 ml d'éthanol à 95°.
Après totale dissolution de la soude, le mélange est porté à 50°C, puis 100 mmoles de mercaptan sont additionnées. La température est maintenue à 50°C pendant 30 minutes. Après refroidissement à 20°C, on introduit goutte à goutte 100 mmoles du dérivé halogéné et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 6 heures.
Après refroidissement, le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est neutralisé par une solution d'acide chlorydrique 2N, puis extrait avec 3 x 50 ml de chloroforme. La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

On recueille un liquide marron clair qui une fois distillé, devient incolore.

R'-CH=C(Z)-CH_2-S-R

N°	R'	Z'	R	Eb°C/mmHg	Rdt %
33	H	Me	n.Bu	80/20	88
34	H	Me	t.Bu	76/20	88
35	H	H	Ph	120/10	91
36	H	Me	Ph	125/10	92
37	Me	H	Ph	126/10	88
62	Me	H	CH_2Ph	131/10	85

RMN H1 : Tableau N°**56a**
RMN C13 : Tableau N°**56b**

b) Action d'une base forte sur un chlorure (réaction de déshydrohalogénation)

- ***Action du t.BuOK (composé N°43)***

Dans un réacteur, on introduit 40 mmoles de tertiobutylate de potassium fraîchement préparé et 50 ml de tétrahydrofuranne anhydre.
Après dissolution de la base, 20 mmoles de dérivé chloré sont additionnées goutte à goutte de telle manière que la température ne dépasse pas les 55°C. Pendant 2 heures, le mélange réactionnel est maintenu à cette température, ensuite refroidi, puis lentement hydrolysé avec une solution de chlorure d'ammonium (10 g dans 40 ml d'eau).
La phase aqueuse est extraite à l'éther et la phase organique recueillie est séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite, puis le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Eluant : pentane/éther (85/15).

N°43 : **t.BuS-CH=CH$_2$** Rdt = 35%

RMN H1 :

	CH3	H_{trans}	H_{cis}	H_{gem}
δ (ppm) :	1,35 s	6,45 ddd	5,15 d	5,4 d

- **Action du DBU**

Synthèse de sulfures et sulfones éthyléniques acycliques

- Cas des sulfures (composés N°43 et 44)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 200 mmoles de DBU. A 100°C, 100 mmoles du dérivé chloré est additionné goutte à goutte.
A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à cette température pendant 1 heure, puis refroidi. L'ensemble est alors repris avec une solution d'acide chlorhydrique à 2% et extrait avec 100 ml d'éther. Cette dernière est ensuite lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis séchée sur sulfate de sodium.

Le solvant est enfin éliminé à l'évaporateur rotatif et le résidu jaune obtenu, peut être distillé sous pression réduite.

On isole un liquide jaune très clair.

Remarque :

Dans le cas du composé N°**43**, le mode opératoire doit être légèrement modifié. l'addition du chloré se fait ici à 130°C et la réaction n'étant pas complète (car il reste toujours du dérivé chloré), la purification du produit se fait par chromatographie sur colonne de silice. Eluant : pentane/éther (85/15).

R-S-CH=CH$_2$

N° :	**43**	**44**
R :	t.Bu	Ph
Eb°C/mmHg :	/	27/0,5
Rdt (%) :	35	88

N°44 CH$_2$=CH-SPh

RMN H1 :

	H trans	H cis	H gem	H arom
δ (ppm) :	6,5 ddd (1H)	5,15 d (1H)	5,45 d (1H)	7,3 m (5H)

RMN C13 :

	CH2=	CH=	C1	C2	C3	C4
δ (ppm) :	115,3	131,8	134,1	130,4	129,0	127,0

- Cas des sulfones (composé N°45)

Dans un réacteur, on introduit 100 mmoles de sulfone chlorée et 75 ml de dichlorométhane. A 0°C, 105 mmoles de DBU sont ajoutées de telle façon que la température ne dépasse jamais les 5°C.
A la fin de l'addition, le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures puis versé dans 100 ml d'éther. La solution est ensuite lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 2%, puis avec de l'eau et enfin avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite.

Tableau N°57a : RMN H1 de **sulfures éthyléniques cycliques** (δ ppm).

N°	R	CH3	CH2S/CHS	CH2(C6)	CH2/CH	CH=
3-RS 1-Cyclohexène						
4 9	t.Bu	1,33s	3,25m	1,5/2,3 m		5,6m
5 0	n.Bu	0,95pt	2,5pt(2H) 3,25m(1H)	1,3/2,4m	1,5m	5,65m
5 1	Ph		3,75m	1,4/2,3m		5,7m 7,3m

Tableau N°57b : RMN C13 de **sulfures éthyléniques cycliques.**

N°	R	CH3	CH2S/CHS	CH2(C6)	CH2	CH=	CHS	C1/C2	C3/C4
3-RS 1-Cyclohexène									
5 0	n.Bu	13,6	30,6 40,6	29,5 24,9 19,9	32,1 22,1	129,2 128,1	40,6		
5 1	Ph			19,5 25,0 28,9		130,3 126,6		136,0 131,3	128,8 127,0

On recueille un solide jaune qui une fois recristallisé dans un mélange éther/hexane (50/50), devient blanc.

N°45 : t.BuSO$_2$-CH=CH$_2$ Rdt = 84%

RMN H1 :

	CH3	CH2=	CH=
δ (ppm) :	1,4 s (9H)	6,64 m	6,4 m

RMN C13 :

	CH3(t.Bu)	CH2=	CH=	C(t.Bu)
δ (ppm) :	23,0	132,0	132,0	58,0

Synthèse de sulfures et sulfones éthyléniques cycliques

- Cas des sulfures (composés N°49 à 51)

Le mode opératoire est à peu près identique à celui des sulfures éthyléniques acycliques à la différence qu'ici :

- l'addition du dérivé chloré se fait à 120°C,

- le temps de réaction est ramené à 9 heures,

- la distillation du produit final est suivie d'une séparation par chromatographie sur colonne de silice. Eluant : hexane.

3-RS 1-cyclohexène

N° :	49	50	51
R :	t.Bu	n.Bu	Ph
Eb°C/mmHg :	72/0,2	75/0,2	110/0,2
Rdt (%) :	76	77	77

RMN H1 : Tableau N°57a
RMN C13 : Tableau N°57b

Tableau N°58 : RMN H1 de sulfones éthyléniques cycliques (δ ppm).

N°	R	CH3	CH2S	CH2(C6)	CH2	CH=	CH Ar
1-RSO2 1-Cyclohexène							
4 6	t.Bu	1,4 s		1,3/2,6 m		6,7 m	
4 7	n.Bu	0,95 pt	2,8 t	1,3/2,5 m	1,6 m	6,7 m	
4 8	Ph			1,5/2,5 m		7,1 m	7,8 m

RMN C13 : (δ ppm)

N° 47 1-n.BuSO2 1-Cyclohexène

CH3	CH2S	CH2(C6)	CH2	CH=	C=
13,3	51,5	24,1 23,3 21,4 20,7	25,3 21,8	139,7	138,0

- Cas des sulfones (composés N°46 à 48)

Le mode opératoire est identique à celui des sulfones éthyléniques acycliques.

1-RSO2 1-cyclohexène

N° :	46	47	48
R :	t.Bu	n.Bu	Ph
T°f (°C) :	/	/	43
Rdt (%) :	98	98	83

RMN H1 : Tableau N°58a
RMN C13 : Tableau N°58b

II - 2 SYNTHESE D'ETHERS ETHYLENIQUES DE TYPE ALLYLIQUE

- ***Action d'un phénate sur un halogénure éthylénique (composés N°38 à 42)***

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 200 mmoles de phénol, 230 mmoles de dérivé halogéné, 200 mmoles de carbonate de potassium et 200 ml d'acétone. Le mélange est porté à reflux pendant 12 heures, puis refroidi.
La solution hétérogène est ensuite versée dans 300 ml d'eau et extraite avec 3 x 50 ml d'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution de soude à 10%, puis trois fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium, le composé final (jaune clair) est obtenu par évaporation du solvant.
La distillation sous pression réduite permet d'isoler un liquide incolore.

R-CH=C(Z)-CH_2OPh

N° :	38	39	40
R :	H	H	Me
Z :	H	Me	H
Eb°C/mmHg :	114/30	120/30	121/30
Rdt (%) :	86	86	80

Tableau N°59a : RMN H1 d'éthers éthyléniques (δ ppm).

N°	R	Z	CH3	CH2O/CHO	CH2=/CH=	CH2	CH Ar
R-CH=C(Z)-CH2-OPh							
38	H	H		4,3d			6,8m 7,1m
39	H	Me	1,8m	4,35s	4,85ps(1H) 5,0ps(1H)		6,8m 7,1m
40	Me	H	1,6m	4,3m	5,6m (1H+1H)		6,8m 7,1m
3-PhO 1-Cyclohexène							
41				4,7m	5,8m (1H+1H)	1,2/2,4m	6,8m 7,1m

Tableau N°59b : RMN C13 d'éthers éthyléniques (δ ppm).

N°	R	Z	CH3	CH2O/CHO	CH2=	CH2	CH=	C1/C2	C3/C4
R-CH=C(Z)-CH2-OPh									
39	H	Me	19,3	71,6	112,5		141,0	158,8 114,8	129,3 120,7
40	Me	H	17,6	68,4			126,1	158,6 114,6	129,2 120,5
3-PhO 1-Cyclohexène									
41				70,9		28,4 25,1 19,0	131,8 126,5	157,9 115,9	129,4 120,6

N°41 : 3-PhO 1-cyclohexène Eb°C/mmHg : 154/30 Rdt = 78%

RMN H1 : Tableau N°59a
RMN C13 : Tableau N°59b

N°42 : 2-PhO 1-cyclohexanol Rdt = 82%

RMN H1 :

	CH2	CHO	CHAr	OH
δ(ppm) :	1,0/2,3 m (8H)	3,3/4,1 m (1H+1H)	6,7/7,3 m (5H)	2,9 s (1H)

RMN C13 :

	CH2	C-O	C1	C2	C3	C4
δ(ppm) :	23,7 29,1 31,9	73,2 81,9	157,8	116,3	129,3	121,1

II - 3 SYNTHESE DE SULFURES ET ETHERS ETHYLENIQUES DE TYPE VINYLIQUE

II - 3 - 1 Isomérisation de dérivés allyliques en présence de t.BuOK

• *Cas des dérivés acycliques (composés N°52 à 54, 58)*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 25 mmoles de t.BuOK et 60 ml de DMSO distillé.
A 100°C, une fois la base entièrement dissoute, 25 mmoles de dérivé éthylénique sont additionnées goutte à goutte. A la fin de l'addition, le mélange est maintenu à cette température pendant une heure, puis refroidi.
La solution est ensuite versée dans 150 ml d'eau, puis extraite au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau, séchée sur sulfate de sodium et le solvant évaporé.

On recueille un résidu marron qui, après distillation sous pression réduite, donne un liquide jaune clair.

Tableau N°60a : RMN H1 des dérivés éthyléniques de type vinylique

N°	R	X	CH3	CH2S	CH2	CH=	CH Ar
(CH3)2C=CH-X-R							
5 2	t.Bu	S	1,85m(6H) 1,3s(9H)			5,7m	
5 3	n.Bu	S	1,8m(6H) 0,95pt(3H)	2,55t	1,5m(4H)	5,6m	
5 4	Ph	S	1,6m			5,8m	7,1m
5 8	Ph	O	1,7m			6,1m	6,8m 7,1m
1-RS 1-Cyclohexène							
5 5	t.Bu	S	1,3s		2,35m(4H) 1,65m(4H)	6,05m	
5 6	n.Bu	S	0,95pt	2,6t	2,15m(4H) 1,35m(4H)	5,9m	
5 7	Ph	S			1,5m(4H) 2,2m(4H) 1,7m(4H)	5,9m	7,3m

Tableau N°60b : RMN C13 des dérivés éthyléniques de type vinylique.

N°	R	X	CH3	CH2	CH=	C=	C	C1/C2	C3/C4
(CH3)2C=CH-X-R									
5 2	t.Bu	S	30,8 25,5 29,6		114,5	137,7	43,7		
5 4	Ph	S	25,3 19,7		115,3	137,5		140,0 128,8	127,9 125,5
5 8	Ph	O	19,4 15,1		*	117,6		157,9 115,8	129,9 121,9
1-PhS 1-Cyclohexène									
5 7				21,7 23,6 26,8 30,0	132,5	131,5		135,3 130,2	128,8 126,2

$(CH_3)_2C=CH-X-R$

N° :	**52**	**53**	**54**	**58**
X :	S	S	S	O
R :	t.Bu	n.Bu	Ph	Ph
Eb°C/mmHg :	77/20	79/20	127/30	122/30
Rdt (%) :	80	80	84	97

RMN H1 : Tableau N°**60a**
RMN C13 : Tableau N°**60b**

- ***Cas des dérivés cycliques (composés N°55 à 57)***

Dans un réacteur, on introduit 30 mmoles de t.BuOK et 70 ml de DMSO distillé. A 25°C, une fois la solution homogène, on ajoute goutte à goutte le dérivé éthylénique.
A la fin de l'addition, la solution est maintenue à cette température et agitée pendant 30 heures.
Le mélange est ensuite repris avec 150 ml d'eau, puis extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et le solvant évaporé.

Le résidu marron obtenu est distillé sous pression réduite, pour donner un liquide jaune.

1-RS 1-cyclohexène

N° :	**55**	**56**	**57**
R :	t.Bu	n.Bu	Ph
Rdt (%) :	79	80	88

RMN H1 : Tableau N°**61a**
RMN C13 : Tableau N°**61b**

II - 4 SYNTHESE D'UN SULFURE ACETYLENIQUE (composé N°59)

• *Action d'un thiophénate sur le bromure de crotyle*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 120 mmoles de soude et 100 ml d'ethanol à 95°.
Après totale dissolution de la soude, le mélange est porté à 50°C, puis 100 mmoles de thiophénol sont ajoutées goutte à goutte. A la fin de l'addition, la température est maintenue à 50°C pendant 30 mn, puis le mélange est refroidi.
A 20°C, on introduit alors 100 mmoles de bromure de crotyle et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 6 heures.
Après refroidissement, le sel formé est éliminé par filtration. le filtrat est neutralisé par une solution d'acide chlorhydrique 2N, puis extrait avec 3 x 50 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies et lavées plusieurs fois avec de l'eau. Le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif après séchage sur sulfate de sodium.

On recueille un résidu rouge qui après distillation sous pression réduite, donne un liquide jaune très clair.

N°59 : CH_3-C&C-S-Ph Rdt = 88%

RMN H1 :

	CH3	H arom
δ (ppm):	2,1 s	7,3 m

RMN C13 :

	CH3	C-S	C-CH3	C1	C2	C3	C4
δ (ppm) :	4,9	95,0	63,7	133,4	128,8	125,9	125,7

Spectroscopie de masse : $M^{+\bullet}$(59) = 149

II - 5 SYNTHESE D'OLEFINES

II - 5 - 1 Préparation du méthylène cyclohexane (composé N°60)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un

thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 92,4 mmoles d'hydrure de soduim. Sous courant d'azote et vive agitation, 50 ml de DMSO distillé sont ensuite ajoutés goutte à goutte. Le mélange est alors porté à 80°C et chauffé à cette température jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse (environ 3/4 d'heure), puis est refroidi.
A 0°C, on additionne goutte à goutte 92,4 mmoles de bromure de triphénylméthylphosphine dissout dans 100 ml de DMSO. A la fin de l'addition, on laisse réagir l'ensemble pendant 20 minutes, puis toujours à 0°C, 102 mmoles de cyclohexanone fraîchement distillée sont ajoutées goutte à goutte. Une fois l'addition terminée, le mélange est ramené à température ambiante et laissé sous agitation pendant 45 minutes.

Le réfrigérant est alors remplacé par un montage de distillation, puis sous une pression de 105 mmHg, le méthylène cyclohexane est distillé et recueilli dans un récepteur maintenu à -10°C.

N°60 : méthylènecyclohexane Eb°C/mmHg : 35 /105 Rdt = 84%

RMN H1 :

	CH2=	CH2(cycle)
δ (ppm) :	4,55 m (2H)	2,1 m 1,5 m

RMN C13 :

	CH2=	CH2	C=
δ (ppm) :	106,4	35,4 28,3 26,3	150,2

I - 5 - 2 Préparation du 4-méthyl 1-cyclohexène (Composé N°61)

Dans un ballon monocol, on introduit 0,52 mole d'alcool et 5 ml d'acide sulfurique concentré. Au dessus du ballon, on installe un montage de distillation se terminant par un récepteur trempé dans un bain de glace.
Le mélange est ensuite porté à 140°C et la distillation arrêtée quand il ne reste plus qu'un fond de ballon. Le distillat est alors saturé de chlorure de soduim, puis le produit séparé de la phase aqueuse par décantation. Le liquide recueilli, est séché sur chlorure de calcium et redistillé sous pression réduite.

N°61 : 4-méthyl 1-cyclohexène Eb°C/mmHg : 30/10 Rdt = 82%

RMN H1 :

	CH3	CH2/CH	CH=
δ (ppm) :	0,9 d	1,1/2,4 m	5,5 m

RMN C13 :

	CH3	CH2	CH=	CH
δ (ppm) :	22,0	25,3 30,9 33,7	126,6 126,7	28,5

III SYNTHESE DE MONOMERES (METH) ACRYLIQUES PAR REACTION DE TRANSESTERIFICATION

III - 1 MONTAGE DE LA MANIPULATION

Le montage réalisé dont voici le détail, est représenté sur la ***figure 1*** en **Annexe I** :

Sur un réacteur à double enveloppe (permettant le chauffage de l'ensemble), on installe une agitation magnétique, une arrivée d'air facilitant l'action de l'anti-polymérisant sur le mélange réactionnel et une sortie permettant le montage :

• d'une colonne de distillation, dans laquelle distillera le MAM ou L'AM en début de réaction, puis l'azéotrope MAM (AM)/MeOH dès que la production d'ester débutera.
Nous avons porté sur la ***figure 2*** en **Annexe I**, les courbes de distillation MAM/MeOH en fonction de la pression,

• sur la colonne, est placé un tube spécial muni d'un thermomètre par lequel devrait passer l'azéotrope produit (reconnu à la température en tête de colonne). Ce tube est équipé d'un système empêchant le retour de l'azéotrope dans le réacteur,

• le tube est relié à un récupérateur de fractions permettant surtout la récupération de l'azéotrope. La réaction peut ainsi être suivie par un réfractomètre, en analysant le pourcentage de MeOH contenu dans ce dernier au fur et à mesure de sa production.
Nous avons porté sur la ***figure 3*** en **Annexe I**, les courbes donnant le pourcentage de MeOH, en fonction de l'indice de réfraction,

• un réfrigérant est enfin monté sur le tube afin d'assurer le refroidissement et la condensation de l'azéotrope,

• les problèmes de polymérisation nous ont poussés à installer un système de régulation sous vide, qu'on a directement relié au réfrigérant et au récupérateur. Ceci permet d'effectuer la réaction à des températures relativement basses afin d'éviter toute production de dérivés lourds.

III - 2 *SCHEMA OPERATOIRE GENERAL*

Dans un réacteur de 250 ml, on introduit 500 mmoles de méthacrylate de méthyle/acrylate de méthyle, 125 mmoles d'alcool, 2,5% (en masse par rapport à l'alcool) de catalyseur et 800 ppm d'EMHQ.
Sous vive agitation, le mélange est ensuite chauffé en fonction de la pression fixée au départ jusqu'à reflux du MAM/AM. Après un certain temps (qui dépend de la réactivité de l'alcool utilisé), l'azéotrope se met à distiller. La teneur en MAM/MeOH de ce dernier est controlée toutes les 30 mn, en effectuant en tête de colonne des prélèvements qui seront analysés au réfractomètre. Quand la réaction est complète, le distillat recueilli ne contient plus que du MAM/AM.
Le mélange est alors transvasé à chaud dans un ballon monocol, puis le MAM/AM en excès est directement éliminé à l'évaporateur rotatif.

Le résidu rouge (titanate) ou blanc-lait (APTS, Zr(ACAC)4) recueilli est : soit purifié par distillation, soit chromatographié sur colonne de silice.
Eluant : pentane/éther (90/10).

◊ $CH_2=C(Z)-COO-(CH_2)_nS$ t.Bu

RMN H1 : Tableau **61a**
RMN C13 : Tableau **61b**

N°	Z	n	Eb°C/mmHg
65	Me	2	90/1
66	Me	3	103/1,5
67	Me	4	115/1
68	Me	5	126/1
69	Me	6	137/1
78	H	2	80/1
79	H	3	92/1
80	H	4	106/1

Spectroscopie de masse :

$M^{+\bullet}$(**65**) = 202
$M^{+\bullet}$(**67**) = 230
$M^{+\bullet}$(**69**) = 258
$M^{+\bullet}$(**80**) = 216

Tableau N°61a : RMN H1 de **sulfures (meth) acryliques** δ(ppm).

N°	Z	n	CH3	CH2=C(Z)-	CH2O	CH2S	CH2
6 5	Me	2	1,35s 1,95m	5,6m 6,1m	4,2t	2,75t	
6 6	Me	3	1,3s 1,95m	5,55m 6,1m	4,3t	2,6t	1,95m
6 7	Me	4	1,33s 1,95m	5,6m 6,15m	4,2t	2,55t	1,8m
6 8	Me	5	1,35s 1,95m	5,55m 6,1m	4,15t	2,55t	2,05m 1,6m
6 9	Me	6	1,3s 1,95m	5,55m 6,05m	4,15t	2,5t	1,1/2,0m
7 8	H	2	1,35s	5,6/6,4m	4,2t	2,75t	
7 9	H	3	1,3s	5,6/6,4m	4,25t	2,6t	1,95m
8 0	H	4	1,33s	5,6/6,4m	4,2	2,55t	1,8m

Tableau N°61b : RMN C13 de **sulfures (meth) acryliques** δ(ppm).

N°	Z	n	CH3	CH2=	C(Z)=	CH2S	CH2O	CH2	C=O	C
6 5	Me	2	31,0 18,1	125,4	136,1	26,8	64,2		167,0	42,3
6 6	Me	3	29,6 18,1	124,7	135,8	24,1	63,0	24,2	166,7	41,4
6 8	Me	5	30,6 17,9	124,6	136,2	25,3	64,2	29,1 28,0 27,6	166,9	41,4
6 9	Me	6	30,6 17,8	124,5	136,1	25,1	64,1	29,2 28,3 28,0 27,1	166,7	41,2
7 8	H	2		130,7	128,2	27,0	64,2		165,7	42,3
7 9	H	3	30,9	130,4	128,4	24,3	63,3	29,0	165,8	42,0

◊ $CH_2=C(Z)-COO-(CH_2)_2-S_xO_y$ t.Bu

RMN H1 : Tableau **62a**
RMN C13 : Tableau **62b**

Tableau N°62a : RMN H1 d'**acrylates soufrés** δ(ppm).

N°	Z	X	Y	CH3	CH2=C(Z)-	CH2O	CH2S
76	Me	1	1	1,35s 2,0m	5,65m 6,15 m	4,63m	2,85m
77	Me	1	2	1,39s 1,95m	5,65m 6,15m	4,65t	3,35t
87	H	1	1	1,35s	5,65/6,35m	4,65m	2,90m
88	H	2	0	1,35s	5,6/6,4m	4,4t	2,87t

Tableau N°62b : RMN C13 d'**acrylates soufrés** δ(ppm).

N°	Z	X	Y	CH3	CH2=	C(Z)=	CH2S	CH2O	C=O	C
76	Me	1	1	22,5 17,9	125,8	135,7	45,0	58,2	166,7	52,9
77	Me	1	2	23,0 17,7	126,4	135,3	45,1	57,0	166,9	59,3
87	H	1	1	22,3	132,1	127,4	45,5	58,1	165,1	53,6
88	H	2	0	18,1	125,4	136,1	64,1	64,3	166,9	48,0

◊ $CH_2=C(Z)-COO-(CH_2)_2-S-R$

RMN H1 : Tableau N°**63a**
RMN C13 : Tableau N°**63b**

Tableau N°63a : RMN H1 de **sulfures (meth) acryliques éthyléniques** δ(ppm).

N°	R	Z	CH3	CH2=C(Z)	CH2=/ CH=	CH2S/ CHS	CH2O	CH2/CH
70	Ph	Me	1,9m	5,5m 6,0m		3,1t	4,2t	7,3m
71	CH2=C(Me)CH2	Me	1,95m 1,85m	5,6m 6,1m	4,85m (2H)	3,15s 2,85t	4,2t	
72	CH2=CH-CH2	Me	1,9m	5,6m 6,1m	5,1m 5,8m	3,1pd 2,65t	4,2t	
73	DCPD	Me	1,95m	5,6m 6,1m	5,6m (2H)	2,7t 3,0m	4,2 t	0,9/2,6m
83	CH2=C(Me)CH2	H	1,84m	5,6/6,4m	4,85m (2H)	3,13s 2,8t	4,25t	
84	DCPD	H		5,6/6,4m	5,7m (2H)	2,7t 3,0m	4,3t	0,9/2,7m
81	Ph	H		5,6/6,4m	4,2t	3,15m	4,2t	7,3m

Tableau N°63b : RMN C13 de **sulfures (meth) acryliques éthyléniques** δ(ppm).

N°	R	Z	CH3	CH2=	C(Z)=	CH=/ C(Me)=	CH2O/ CH2S	C1/C2	C3/C4	C=O
70	Ph	Me	18,1	125,6	136,0		63,1 32,3	135,2 129,8	128,9 126,4	166,9
71	CH2=C(Me)CH2	Me	18,0 20,1	125,4 113,6	136,0	140,7	63,1 39,1 29,0			166,8
72	CH2=CHCH2	Me	17,9	125,3 117,0	136,2	133,8	63,2 34,5 28,7			166,8

Spectroscopie de masse : $M^{+\bullet}$(70) = 222 ; $M^{+\bullet}$(71) = 200 ;
$M^{+\bullet}$(84) = 264 ; $M^{+\bullet}$(72) = 186.

◊ **CH_2=C(Z)-COO-CH_2-R**

RMN H1 : Tableau **64a**
RMN C13 : Tableau **64b**

Tableau N°64a : RMN H1 **d'esters (meth) acryliques non hétéroatomiques** δ(ppm).

N°	R	Z	CH3	CH2=C(Z)	CH2=C(CH3) CH2=CH	CH2O	CH2/CH
6 3	(CH2)2-CH3	Me	1,95m 1,0m	5,55m 6,1m		4,2t	1,65m
6 4	Ph	Me	1,95m	5,55m 6,1m		5,15t	7,35m
7 4	CH2=CH-	Me	1,95m	5,5m 6,1m	5,05/6,3m (2H+1H)	4,8m	
7 5	CH2=C(CH3)	Me	1,95m 1,9m	5,6m 6,1m	4,85m (2H)	4,7s	
8 5	CH2=C(CH3)	H	1,9m	5,6/6,4m	4,9m (2H)	4,75s	
8 6	CH2=CH-	H		5,7/6,5m	5,25m(2H) 6,0m(1H)	4,65m	

Tableau N°64a : RMN C13 **d'esters (meth) acryliques non hétéroatomiques** δ(ppm).

N°	Z	R	CH3	CH2=	C(Z)=	CH=	CH2O	C=O	C1/C2	C3/C4
6 4	Me	Ph	18,1	125,6	136,1		66,3	167,1	136,2 127,9	128,4 128,0
7 4	Me	CH2=CH-	18,0	125,2 117,6	136,2	132,2	65,0	166,7		
8 6	H	CH2=CH-		130,2 117,1	128,0	131,8	64,5	165,2		

Spectroscopie de masse : $M^{+\bullet}$(74) = 126 ; $M^{+\bullet}$(75) = 112 ; $M^{+\bullet}$(86) = 112.

N°82 $[CH_2=CH-COO-(CH_2)_2-S]_2$

RMN H1 :

	CH2O	CH2S	CH2=CH
δ(ppm) :	4,4 t (4H)	2,95 t (4H)	5,6/6,5 m (4H+2H)

N°89 $[CH_2=CH-COO-(CH_2)_2]_2S$

RMN H1 :

	CH2O	CH2S	CH2=CH
δ(ppm) :	4,35 t (4H)	2,9 t (4H)	5,6/6,4 m (4H+2H)

IV SYNTHESE D'ESTERS (METH) ACRYLIQUES PAR ADDITION DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES

IV - 1 Schéma opératoire général en présence de PPA

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 15 g de PPA, 1 mole d'acide (meth) acrylique et une pointe de spatule d'EMHQ.
Le mélange est porté sous vive agitation à 85°C, puis 0,05 mole d'alcène est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée pendant 3 à 4 heures, ensuite elle est directement versée dans 250 ml d'un mélange eau/glace.
La phase aqueuse est extraite avec 3 x 50 ml d'éther de pétrole. Les phases organiques sont alors réunies et lavées avec 200 ml d'eau, puis avec une solution de 10 g de soude dans 50 ml d'eau préalablement refroidie à -5°C, plusieurs fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et enfin avec 300 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium.
La solution est séchée avec du sulfate de sodium, filtrée et le solvant éliminé à l'évaporateur rotatif.

On recueille un liquide marron qui après distillation sous pression réduite, devient incolore.

IV - 2 Schéma opératoire général en présence d'A15

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,2 g d'A15 (2,5% en masse par rapport à l'alcène), 1 mole d'acide (meth) acrylique et une pointe de spatule d'EMHQ.
A 85°C, on additionne goutte à goutte 0,05 mole d'alcène et le mélange est maintenu sous agitation à cette température pendant 5 à 6 heures. Après refroidissement, l'A15 est recupéré par filtration et le filtrat repris dans 300 ml d'eau.
La phase aqueuse est extraite avec 3 x 50 ml d'éther de pétrole. Les phases organiques sont ensuite réunies, lavées avec 200ml d'eau, ensuite avec une solution de 10 g de soude dans 50 ml d'eau refroidie au préalable à -5°C, puis plusieurs fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et enfin avec 300 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium. La solution est alors séchée sur sulfate de sodium, puis filtrée.
Après évaporation du solvant, on recueille un résidu jaune qui, une fois

Tableau N°65a: RMN H1 d'esters (meth) acryliques cycliques.

N°	Z	n	CH3	CH2=C(Z)-	CH2	CHO
90	Me	1	1,95m	5,4m 6,0m	1,7m	5,1m
91	H	1		5,6/6,4m (2H+1H)	1,7m	5,15m
92	H	2		5,6/6,4m (2H+1H)	1,3/2,0m	4,8m
93	Me	2	1,95m	5,4m 6,0m	1,3/2,0m	4,7m
94	Me	3	1,95m	5,4m 6,0m	1,7m	4,9m
95	H	3		5,6/6,4m (2H+1H)	1,65m	4,9m
96	Me	4	1,95m	5,4m 6,0m	1,2/2,3m	4,85m
97	H	4		5,6/6,4m (2H+1H)	1,25/2,3m	4,8m

Tableau N°65b : RMN C13 d'esters (meth) acryliques cycliques.

N°	Z	n	CH3	CH2	CH2=	C(Z)=	C-O	C=O
91	H	1		32,4(2C) 23,5(2C)	128,9	128,9	75,4	165,7
92	H	2		31,2(2C) 25,0(1C) 23,3(2C)	129,4	129,4	72,2	165,1
93	Me	2	17,9	31,2(2C) 25,1(1C) 23,2(2C)	124,3	136,7	72,2	166,4
94	Me	3	18,1	33,6(2C) 28,1(2C) 22,8(2C)	124,5	135,9	75,0	166,6
95	H	3		33,4(2C) 27,9(2C) 22,6(2C)	129,5	129,5	74,8	165,1

distillé sous pression réduite, donne un liquide incolore.

◊ CH_2=C(Z)-COO-(cycle)$_n$ (N°90 à 97)

RMN H1 : Tableau **65a**
RMN C13 : Tableau **65b**

Analyse élémentaire :

		C %	H %	O %
N°91	Exp :	68,62	8,55	22,89
	Cal :	68,57	8,57	22,86
		C %	H %	O %
N°92	Exp :	70,15	9,10	20,75
	Cal :	70,13	9,09	20,78
		C %	H %	O %
N°93	Exp :	71,41	9,52	19,07
	Cal :	71,43	9,52	19,05

Spectroscopie de masse : $[MH]^+$(90) = 153 ; $[MH]^+$(94) = 181 ; $[MH]^+$(97) = 195.

◊ 2-CH_2=C(Z)-COO-norbornyl (N°98, 99)

RMN H1 :

N°	Z	CH3	CH2=C(Z)	CH2/CH	CHO
98	H		5,6/6,4 m	2,3 m 1,0/2,0 m	4,6 m
99	Me	1,95 m	5,4 m 6,0 m	2,3 m 1,0/2,0 m	4,55 m

RMN C13 :

N°	Z	CH3	CH2=	C(Z)=	CH2/CH	C-O	C=O
98	H		129,7	129,7	41,3 39,4 35,3 35,1 28,0 24,2	76,7	165,6
99	Me	18,1	124,6	136,9	41,4 39,5 35,3(2C) 28,1 24,2	77,6	166,9

Analyse élémentaire :

		C %	H %	O %
N°99	Exp :	72,28	8,41	19,31
	Cal :	72,29	8,43	19,28

Spectroscopie de masse : [MH]+(98) = 167

◊ **CH2=C(Z)-COO-DCPD (N°100, 101)**

RMN H1 :

N°	Z	CH3	CH2=C(Z)	CH2/CH	CH=	CHO
100	Me	1,95 m 6,0 m	5,4 m	1,0/2,7 m	5,65 m(2H)	4,65 m
101	H		5,6/6,4 m	1,0/2,7 m	5,7 m(2H)	4,65 m

RMN C13 :

N°	Z	CH3	CH2=	C(Z)=	CH2/CH	CH=	C-O	C=O
100	Me	18,1	124,7	136,6	*	132,5 130,7 132,1 131,7	77,7 76,8 75,2	166,9
101	H		129,9	129,9	50,8 45,8 42,9 41,8 39,2 39,1 38,8 28,8	132,6 130,8	77,7	165,7

Analyse élémentaire :

		C %	H %	O %
N°100	Exp :	77,05	8,26	14,69
	Cal :	77,06	8,26	14,68

Spectroscopie de masse : [MH]+(101) = 205

◊ 2-CH_2=C(Z)-COO-[1,7,7 triméthyl norbornane] (N°102, 103)

RMN H1 :

N°	Z	CH3	CH2=C(Z)	CH2	CHO
102	H	0,9 s(6H) 1,0 s(3H)	5,6/6,4 m	1,0/2,0 m	4,8 m
103	Me	1,95 m(3H) 0,90 s(6H) 1,05 s(3H)	5,4 m 6,0 m	1,0/2,0 m	4,85 m

RMN C13 :

N°	Z	CH3	CH2=	C(Z)=	CH2/CH/C	C-O	C=O
103	Me	18,2 (Z) 11,4 19,9 20,0	124,8	136,9	27,0 33,7 38,8 45,1 46,9 48,8	81,6	166,9

Analyse élémentaire :

		C %	H %	O %
N°103	Exp :	76,70	9,93	14,37
	Cal :	75,68	9,91	14,41

Spectroscopie de masse : [MH]+(102) = 208 ; [MH]+(101) = 222

◊ **CH2=C(Z)-COO-[3-methyl cyclohexyl]** **(N°104, 105)**
CH2=C(Z)-COO-[4-methyl cyclohexyl] **(N°104', 105')**

RMN H1 :

N°	Z	CH3	CH2=C(Z)-	CH2/CH	CHO
104 104'	H	0,95 d	5,6/6,4 m	1,2/2,0 m	4,9 m
105 105'	Me	1,95 m 0,95 m	5,4 m 6,0 m	1,3/2,0 m	4,95 m

RMN C13 :

N°	Z	CH3	CH2=	C(Z)=	CHO	C=O
105	Me	18,3	124,6	137,0	70,2 69,6	165,5
105'	Me	18,1	124,5	136,9	73,2 73,4	166,5

On a bien un isomère (70,2 et 69,6) correspondant à 2/3 et l'autre (73,2 et 73,4) correspondant à1/3, avec pour chacun les formes cis et trans.

Tableau N°66b : RMN C13 d'esters (meth) acryliques à chaîne lineaire

N°	Z	n	CH3	CH2=	C(Z)=	CH2	CHO	C=O
106	Me	2	18,1(Z) 19,8 13,8	124,5	136,9	38,1 18,5	70,9	166,9
106'	Me	2	18,1(Z) 9,4	124,5	136,9	18,1 9,4	76,8	167,1
107	H	2	19,9 13,8	129,8	129,1	35,8 27,0 22,4	71,2	165,8
107'	H	2	13,8 9,4	129,8	129,1	35,6 27,5	*	167,2
108	Me	3	18,2(Z) 19,8 13,8	124,5	136,9	35,9 31,6 24,9 22,5	71,2	167,2
108'	Me	3	18,2(Z) 13,8 9,4	124,5	136,9	36,3 27,4 26,9 22,5	*	167,0
110	Me	4	18,2(Z) 19,8 13,9	124,5	136,9	35,9 31,6 29,0 25,2 22,5	71,2	167,1
110'	Me	4	18,2(Z) 13,9 9,4	124,5	136,9	36,3 31,6 26,9 24,9 22,5	78,8	167,0

Analyse élémentaire :

		C %	H %	O %
N°106	Exp :	69,22	10,22	20,56
106'	Cal :	69,23	10,26	20,51
N°109	Exp :	69,20	10,25	20,55
109'	Cal :	69,23	10,26	20,51
N°112	Exp :	71,74	10,85	17,43
112'	Cal :	71,74	10,87	17,39

◊ **$CH_2=C(Z)-COO-CH(Me)-(CH_2)_{n+1}-CH_3$** (N°106 à 113)
$CH_2=C(Z)-COO-CH(Et)-(CH_2)_n-CH_3$ (N°106' à 113')

RMN H1 : Tableau **66a**
RMN C13 : Tableau **66b**

Tableau N°66a : RMN H1 d'esters (meth) acryliques à chaîne lineaire

N°	Z	n	CH3	CH2=C(Z)-	CH2	CHO
106 106'	Me	2	1,95m 1,25d 0,90m	5,4m 6,0m	1,2/1,8m	4,85m
107 107'	H	2	1,25d 0,85m	5,6/6,4m	1,1/1,8m	4,8m
108 108'	Me	3	1,95m 1,2d 0,9m	5,4m 6,0m	1,1/1,85m	4,9m
109 109'	H	3	1,2d 0,9m	5,6/6,4m	1,1/1,85m	4,85m
110 110'	Me	4	1,95m 1,25d 0,9m	5,4m 6,0m	1,1/1,8m	4,85m
111 111'	H	4	1,2d 0,85m	5,6/6,4m	1,1/1,85m	4,85m
112 112'	Me	5	1,95m 1,25d 0,85m	5,4m 6,0m	1,1/1,85m	4,9m
113 113'	H	5	1,2d 0,85m	5,6/6,4m	1,05/1,85 m	4,85 m

La RMN H1 ne permet pas de différencier les deux isomères dans chacun des cas

Spectroscopie de masse : **[MH]+(106/106') = 157 ; [MH]+(109/109') = 157 ; [MH]+(110/110') = 157 ; [MH]+(112/112') = 157.**

$CH_2=C(Z)-COO-C(Me)_2-(CH_2)_x-CH_3$ (N°114 à 117)

RMN H1 : Tableau **67a**
RMN C13 : Tableau **67b**

Tableau N°67a : RMN H1 d'esters (meth) acryliques à chaîne linéaire

N°	Z	x	CH3	CH2=C(Z)-	CH2
114	Me	1	1,95m(3H) 1,45s(6H) 0,95m(3H)	5,4m 6,0m	1,1/1,7m
115	H	1	1,4s 0,9m	5,6/6,4m	1,1/1,7m
116	Me	2	1,95m 1,5s 0,95m	5,4m 6,0m	1,1/1,85m
117	H	2	1,45s 0,9m	5,6/6,4m	1,1/1,85m

Tableau N°67b : RMN C13 d'esters (meth) acryliques à chaîne linéaire

N°	x	CH3	CH2=	C(Z)=	CH2/CH	C-O	C=O
114	1	25,4 18,2 8,1	123,9	138,0	33,6	82,6	166,6
115	1	25,5 8,1	129,0	130,4	33,5	82,9	165,4
116	2	25,9 18,3 14,4	124,0	138,0	43,2 17,2	82,5	166,6
117	2	26,0 14,3	129,0	130,4	43,1 17,1	82,7	165,4

Analyse élémentaire :

		C %	H %	O %
N°115	Exp :	69,16	10,28	20,56
	Cal :	69,23	10,26	20,51

		C %	H %	O %
N°116	Exp :	69,21	10,26	20,53
	Cal :	69,23	10,26	20,51

Spectroscopie de masse : $[MH]^+(115) = 157$; $[MH]^+(116) = 171$.

V SYNTHESE DE O,O,S TRIAKYLTHIONOPHOSPHATES

V - 1 PREPARATION DE L'ACIDE O,O' DIETHYLDITHIO-PHOSPHORIQUE

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmoles d'éthanol absolu. L'alcool est porté à 60°C, puis 25 mmoles de P_4S_{10} sont ajoutées en petites portions, sous vive agitation (la température du mélange réactionnel ne doit dépasser pas 70°C).
A la fin de l'addition, la solution est maintenue sous agitation à 60°C pendant 2 heures, puis refroidie. Le mélange est ensuite repris avec 75 ml de chloroforme et filtré afin d'éliminer le P_4S_{10} n'ayant pas réagit. Le solvant est enfin éliminé à l'évaporateur rotatif et le résidu jaune obtenu, distillé sous pression réduite.

On isole un liquide jaune très clair, fortement nauséabond.

N°118 **(EtO)2P(S)SH** Rdt = 90% Eb°C/mmHg : 62/1

RMN H1 :

	CH3	CH2O	SH
δ (ppm) :	1,4 t	4,2 m	3,3 s

RMN C13 :

	CH3	CH2O
δ (ppm) :	15,9 15,4 J(PC) J=5,8	64,2 64,0 J(PC) J=8,3

RMN P31 : $\delta(P)_{118} = 84,7$ ppm

V - 2 SYNTHESE DE O,O,S TRIALKYLTHIONOPHOSPHATES

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 25 mmoles d'ADTP. A 20°C, 25 mmoles du dérivé éthylénique sont ajoutées goutte à goutte de telle façon que la température ne dépasse pas 40°C.
A la fin de l'addition, le mélange est porté à 100°C durant 8h, puis refroidi. La solution est alors reprise avec 60 ml de chloroforme et lavée avec 100 ml d'une solution de KOH 3N, puis avec 2 x 100 ml d'H_2O.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu recueilli est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice. Eluant : pentane/éther (98-90/2-10).

Remarque :

* Lorsque le dérivé éthylénique utilisé est un ester (meth) acrylique, on rajoute 800ppm d'EMHQ dans le milieu réactionnel à 20°C. Ceci afin d'éviter toute production de dérivés lourds.

* Si le dérivé éthylénique utilisé est un alcène époxydé, son addition se fait à 0°C et celle-ci terminée, le mélange est porté à 100°C.

◊ 2-(EtO)2P(S)S-norbornyl N° 119

RMN H1 :

	CH3	CH2O	CH2/CH	CHS
δ(ppm) :	1,35 t	4,2 m	0,85/2,5 m	3,15 m

RMN C13 :

	CH3	CH2O	C-S	C2'	C1'	C3'/C5'	C4'/C7'
δ(ppm) :	15,9	63,6	49,8	44,3	40,5	36,4	28,6
	15,5	63,3	49,6	44,1	40,1	35,7	28,1
	dJ(PC) J=8,3	dJ(PC) J=6,1	J=3,9	J=4,1	J=8,0		

RMN P31 : $\delta(P)_{119}$ = 93,5 ppm

◊ (EtO)2P(S)S-(cycle)n N°120 à 122

RMN H1 :

N°	n	CH3	CH2O	CH2	CHS
120	1	1,40 t	4,2 m	1,3/2,3 m	3,2 m
121	2	1,4 t	4,2 m	1,4/2,4 m	3,3 m
122	3	1,4 t	4,15 m	1,5/2,4 m	3,4 m

RMN C13 :

N°	n	CH3	CH2O	CH2	CHS
120	1	16,0 15,5 dJ(PC) J=8,4	63,8 63,4 dJ(PC) J=6,3	34,9 34,6 J=5,7 25,8 25,2	48,4 48,2 dJ(PC) J=3,8
122	3	16,0 15,6 dJ(PC) J=8,2	63,8 63,5 dJ(PC) J=6,2	33,8 33,5 27,2 25,6 24,9	50,4 50,2 dJ(PC) J=3,8

RMN P31 : δ(P)120 = 94,8 ppm; δ(P)121 = 94,9 ppm; δ(P)122 = 95,0 ppm

◊ 2-(EtO)2P(S)S-[1,7,7 triméthyl norbornane] N°123

RMN H1 :

	CH3	CH2O	CH2/CH	CHS
δ(ppm) :	1,35t(6H) 1,0s(6H) 0,88d(3H)	4,2 m	0,75/2,1 m	3,2 m

RMN C13 :

	CH3	CH2O	C-S(C1')	C2'	C3'/4'	C5'/6'	C7'/8'	C9'/10'
δ(ppm) :	16,0	63,8	49,8	55,8	38,3	27,1	47,5	19,9
	15,6	63,5	49,6	55,6	46,1	41,6	20,3	14,2
	dJ(PC)	dJ(PC)	dJ(PC)	dJ(PC)				
	J= 8,5	J= 6,0	J= 4,5	J= 4,3				

On distingue bien pour le CH2O un autre δ : 63,6 et 63,3 (dJ(PC)), J=6,0 correspondant à l'isomère *exo*. Les autres δ restant inchangés pour ce dernier

RMN P31 : δ(P)123 = 95,3 ppm

◊ **(EtO)2P(S)S-[1-methyl cyclohexyl]** **N°124**

RMN H1 :

	CH3	CH2O	CH2/CH
δ(ppm) :	1,2/1,5 m (9H)	4,1 m	0,95/2,2 m

RMN C13 :

	CH3	CH2O	CH2	C
δ(ppm) :	15,7 15,6 dJ(PC) J=8,9 29,6	63,5 63,4 dJ(PC) J=5,7	25,3 22,3 22,3	39,6 39,6 dJ(PC) J=6,6

RMN P31 : $\delta(P)_{124}$ = 90,8 ppm

◊ **(EtO)2P(S)S-[3-methyl cyclohexyl]** **N°125**
(EtO)2P(S)S-[4-methyl cyclohexyl] **N°125'**

RMN H1 :

	CH3	CH2O	CH2/CH	CHS
δ(ppm) :	1,4 t 1,0 m	4,2 m	1,3/2,3 m	3,2 m

RMN P31 : $\delta(P)_{125}$ = 93,9 ppm; $\delta(P)_{125'}$ = 94,8 ppm

◊ **(EtO)2P(S)S-CH(CH3)-(CH2)n-CH3** **N°126, 127**

RMN H1 :

N°	n	CH3	CH2O	CH2	CHS
126	2	1,1/1,6 m (6H+3H) 0,9 m(3H)	4,1 m	1,05/1,85 m	3,15 m
127	3	1,1/1,6 m (6H+3H) 0,95 m(3H)	4,15 m	1,05/1,85 m	3,2 m

RMN C13 :

N°	n	CH3	CH2O	CH2	C-S
127	3	16,0 15,6 dJ(PC) J=8,4 23,0 13,8	63,8 63,5 dJ(PC) J=6,2	37,9 37,6 dJ(PC) J=7,3 29,0 22,4	45,8 45,6 dJ(PC) J=4,0

RMN P31: $\delta(P)_{126}$ = 94,7 ; $\delta(P)_{127}$ = 94,4.

◊ **(EtO)2P(S)S-C(CH_3)$_2$-CH_2-CH_3 N°128**

RMN H1 :

CH3	CH2O	CH2
0,9 t(3H) 1,0 t(6H) 1,5 s(6H)	4,2 m	1,7 q

RMN C13 :

CH3	CH2O	CH2	C-S
15,8 15,3 J=8,5 29,2 29,0 J=5,4 8,9	63,4 63,1 J=6,2	36,4 36,2 J=6,2	56,4 56,2 J=5,8

RMN P31: $\delta(P)_{128}$ = 90,4 ppm

◊ **(EtO)2P(S)S-[2-RX cyclohexyl] N°129 à 130**

(EtO)2P(S)S-[3-RX cyclohexyl] N°129' à 130'

RMN H1 :

N°	R	X	CH3	CH2O	CH2	CHS/CHO	CHAr
129	Ph	S	1,3 t	4,1 m	1,1/2,2 m	3,4 m	7,2 m
129'			(6H)	(4H)	(8H)	(1H+1H)	(5H)
130	t.Bu	S	1,35 m	4,1 m	1,2/2,2 m	3,4 m	
130'			(9H+6H)	(4H)	(8H)	(1H+1H)	
131	Ph	O	1,3 t	4,2 m	1,1/2,1 m	3,3 m	6,9 m
131'			(6H)	(4H)	(8H)	4,5 m	(5H)

RMN P31: $\delta(P)_{129/129'}$ = 92,7/93,2 ppm ; $\delta(P)_{130/130'}$ = 92,8/93,5 ppm ;
$\delta(P)_{129/129'}$ = 94,7/94,1 ppm.

RMN C13 : Tableau **68b**

N°	R1	R2	R3	X	CH3	CH2O	CH2S/ CHS	CH2/ CH	C	C1/C2	C3/C4
140	H	H	CN		15,7 21,4	63,8 J=6,2	40,1 J=3,6	26,6 J=3,6	117,0		
132	H	Me	n.Bu	S	15,7 15,6 dJ(PC) J=8,5 27,6 13,5	63,8 63,7 dJ(PC) J=6,3	45,9 45,9 dJ(PC) J=3,7	22,0 27,6 31,3	44,6 44,5 dJ(PC) J=6,5		
133	H	Me	Ph	S	27,4 27,4 dJ(PC) J=3,4 15,6 15,5 dJ(PC) J=5,3	63,5 63,4 dJ(PC) J=5,8	45,2		48,0 47,0 dJ(PC) J=6,7	130,5 128,6	128,5 125,9
134	H	H	Ph	S	21,0 20,9 dJ(PC) J=6,7 15,7 15,7 dJ(PC) J=8,7	63,9 63,8 dJ(PC) J=6,3	41,9 41,8 dJ(PC) J=4,6 43,9 43,8 dJ(PC) J=3,4			135,3 129,8	128,9 126,4
136	H	Me	Ph	O	26,8 26,8 dJ(PC) J=7,0 15,7 15,6 dJ(PC) J=8,3	63,8 63,7 dJ(PC) J=6,8 74,7 74,7 dJ(PC) J=3,3			53,8 53,7 dJ(PC) J=6,4	158,5 114,4	129,3 120,9
137	Me	H	Ph	S	15,9 15,5 dJ(PC) J=8,4	63,9 63,6 dJ(PC) J=6,3				135,8 135,6 129,2 129,9	128,8 128,8 126,0 126,3
137'											
138	Me	H	Ph	O	15,7 J=8,4 23,5	63,8 J=6,2 64,9	42,4	37,4		158,7 114,5	129,4 120,8
138'											

CH2/CH ali : 50,8(-), 44,4(-), 37,4(+), 37,1(+), 30,8(+), 26,6(+), 23,0(-) 22,7(-) : impossible de savoir si doublet (PC) ou signal simple.
On a bien un mélange **137'/137** : 70/30; le majoritaire est cité en premier.
Pour les CH3CH2O, les deux formes donnent le même déplacement (δ).

On obtient un mélange : **138'/138** : 90/10.
Ici, nous ne présentons que les δ du produit majoritaire : N°**138'**

◊ **$(EtO)_2P(S)S-C(R^1)(CH_2R^2)-CH_2-X-R^3$** N°132 à 141

$(EtO)_2P(S)S-C(R^2)(CH_2R^1)-CH_2-X-R^3$ N°137', 138'

RMN H1 : Tableau **68a**
RMN C13 : Tableau **68b**

RMN H1: Tableau **68a**

N°	R1	R2	R3	X	CH3	CH2O	CH2S/CHS	CH2/CH
139	H	H	CN	S	1,1/1,65m (6H+3H)	4,1m	2,5/3,6m (2H+1H)	
140	H	H	CN		1,4t(6H) 1,6d(3H)	4,15m	2,6d(2H) 3,45m(1H)	
132	H	Me	n.Bu	S	0,95m(3H) 1,35m(12H)	4,1m	2,5pt 3,15d	1,2/1,7m (4H)
133	H	Me	Ph	S	1,35s(6H) 1,35m(6H)	4,1m	2,95d J(P-H) J=12Hz	7,3m(5H)
134	H	H	Ph	S	1,3d(3H) 1,3t(6H)	4,05m	2,7/3,6m (2H+1H)	7,25m(5H)
135	H	Me	t.Bu	S	1,3s(9H) 1,35t(6H) 1,35d(6H)	4,1m	3,2d	
136	H	Me	Ph	O	1,35t 1,4s	4,2m 4,2s		6,8m(3H) 7,1m(2H)
137 137'	Me	H	Ph	S	1,3m	4,1m	2,8/3,8m 1,5/2,3m	7,3m(5H)
138 138'	Me	H	Ph	O	1,3m	4,1m 4,1s	3,1/3,7m 1,7/2,1m	6,85m(3H) 7,15m(2H)
141	Me	H	CH2Ph	S	1,3m	4,1m	3,7ps 2,4/3,5m (2H+1H)	7,2m(5H)

RMN P31 : $\delta(P)_{140}$ = 90,8 ppm ; $\delta(P)_{132}$ = 95,6 ppm ; $\delta(P)_{133}$ = 94,6 ppm ;
$\delta(P)_{134}$ = 92,2 ppm ; $\delta(P)_{136}$ = 89,1 ppm ; $\delta(P)_{141}$ = 93,6 ppm ;
$\delta(P)_{137/137'}$ = 93,5/93,2ppm ; $\delta(P)_{138/138'}$ = 93,1/93,7 ppm ;

◊ (EtO)2P(S)S-CH(Et)-CH_2-S-CH_2-Ph N°141

RMN C13 :

	CH3	CH2O	CH2S	CH2	CHS	C1/C2	C3/C4
δ(ppm) :	15,9 15,3 dJ(PC) J=8,2 10,7	64,0 63,7 dJ(PC) J=6,5	37,6 37,5 dJ(PC) J=3,9 36,8	27,0 26,7 dJ(PC) J=6,8	51,9 51,8 dJ(PC) J=3,5	138,1 128,4	128,3 126,9

◊ (EtO)2P(S)S-CH(Me)-S-Ph N°142

RMN H1 :

	CH3	CH2O	SCHS	CH Ar
δ(ppm) :	1,7 d J(PH) J=7Hz 1,3 pt	4,0 m	4,5 m	7,3 m

RMN C13 :

	CH3	CH2O	CHS	C1/C2	C3/C4
δ(ppm) :	15,9 15,5 dJ(PC) J=8,5 24,7	64,0 63,9 dJ(PC) J=6,3	53,2 53,0 dJ(PC) J=4,7	133,0 133,4	128,9 128,2

RMN P31: δ(P)142 = 91,6 ppm

◊ (EtO)2P(S)S-CH(i.Pr)-X-Ph N°143, 144

RMN H1 :

N°	X	CH3	CH2O/CHO	CHS	CH	CH Ar
143	S	1,0/1,4 m (6H+6H)	4,0 m	4,6 dd J(HH)=5,0 J(PH)=12,0	2,2 m	7,3 m
144	O	1,0/1,4 m (6H+6H)	4,0 m 5,7 dd J(HH)=5,0 J(PH)=12,0		2,3 m	6,9/7,5 m

RMN C13 :

N°	X	CH3	CH2O/ CHO	CHS	CH	C1/C2	C3/C4
143	S	15,7 J=8,4 18,6 19,5	63,8 J=6,2	67,1 J=4,7	34,6	133,9 128,9	127,8 127,2
144	O	15,6 J=8,1 18,6 17,4	63,9 J=6,3 75,0		35,6 J=4,6	156,5 117,8	129,2 122,5

RMN P31 : $\delta(P)_{143}$ = 93,6 ppm ; $\delta(P)_{144}$ = 92,5 ppm.

◊ (EtO)2P(S)S-CH2-CH(Z)-COOR N°145 à 150

RMN H1 : Tableau 69a
RMN C13 : Tableau 69b

RMN H1 : Tableau 69a

N°	Z	R	CH3	CH2O/CHO	CH2S/CHS	CH2/CH	CH=
145	H	Me	1,35t (6H) 3,65s (3H)	4,15m	3,15m (2H)	2,7m (1H)	
146	Me	Me	1,1/1,6m (9H) 3,65s (3H)	4,15m	2,6/3,3m (2 H)	2,6/3,3m (1H)	
147	Me	DCPD	1,1/1,6m	4,15m (4H) 4,6m (1H)	2,6/3,3m	2,6/3,3m 1,0/2,7m	5,6m (2H)
148	H	(CH2)2SDCPD	1,35t	4,2m (4H+2H)	2,5/3,3m	2,6m (2H) 0,9/2,5 m	5,6m
149	Me	(CH2)2SDCPD	1,2/1,6m (6H+3H)	4,15m	2,5/3,3m	2,5/3,3m 0,9/2,5 m	5,6m
150	Me	CH2-Ph	1,3t 1,25d	4,1m 5,1m (2H)	1,6/3,3m (2H)	2,6m (1H)	7,3m

RMN C13: tableau **69b**

N°	Z	R	CH3	CH2O/ CHO	CH2S/ CHS	CH2/ CH	CH=	C=O
145	H	Me	15,8 15,4 dJ(PC) J=8,3 51,5	63,9 63,6 dJ(PC) J=6,1	34,9 34,7 dJ(PC) J=3,9	28,1 27,9 dJ(PC) J=3,8		171,2
146	Me	Me	15,9 15,5 dJ(PC) J=8,4 16,8 51,8	64,1 63,8 dJ(PC) J=6,2	36,1	40,5 40,3 dJ(PC) J=3,6		174,6
147	Me	DCPD	15,8 15,7 dJ(PC) J=8,2 16,8 16,8	63,8 63,7 dJ(PC) J=6,2 77,7 77,4	36,0 J=3,8	40,6 J=4,0	130,6 131,6 132,3 132,6	173,7
CH (DCPD) : 54,6 ; 51,0/ 45,7 ; 45,7/ 42,7 ;41,6 CH2 (DCPD) : 39,0 ; 39,0/ 38,9 ; 38,9/ 28,7 ; 28,7								
149	Me	(CH2)2SDCPD	15,7 15,6 dJ(PC) J=8,2 16,8 16,8	63,8 63,8 dJ(PC) J=6,2 63,7 63,6	40,7 J=4,0 40,4	30,2	132,3 131,5 131,3 130,3	173,8
CH (DCPD) : 53,0 ; 52,0/ 47,3 ; 45,3/ 43,0 ; 42,1 CH2 (DCPD) : 38,4 ; 38,0/ 36,0 ; 35,8/ 32,1 ; 31,9								
150	Me	CH2-Ph	15,8 15,3 dJ(PC) J=8,1 16,5	63,5 63,4 dJ(PC) J=5,7 66,0	35,6	40,2 40,1 dJ(PC) J=3,4	135,3 (C1) 127,7 (C2) 128,1 (C3) 128,0 (C4)	173,5

RMN P31 : $\delta(P)_{145}$ = 93,7 ppm ; $\delta(P)_{146}$ = 94,4 ppm; $\delta(P)_{147}$ = 94,3 ppm
$\delta(P)_{148}$ = 93,7 ppm ; $\delta(P)_{149}$ = 94,3 ppm; $\delta(P)_{150}$ = 94,1 ppm

◊ (EtO)2P(S)S-CH(R)-CH(Z)-COOR1 N°151 à 154

RMN H1 :

N°	R	Z	R1	CH3	CH2O	CH2S/CHS	CH2/CH	OH
151	H	H	H	1,4t	4,1m	2,4/3,4m (2H)	2,4/3,4m (2H)	11,7s
152	H	Me	H	1,4/1,9m (6H+3H)	4,1m	2,5/3,4m (2H)	2,5/3,4m (1H)	11,9s
153	Me	H	H	1,4/2,0m (6H+3H)	4,1m	2,5/3,5m (2H)	2,5/3,5m (1H)	11,8s
154	H	Me	(CH2)2S(CH2)2COOH	1,0/1,6m (6H+3H)	4,2m (4H+2H)	2,2/3,4m (4H)	2,2/3,4m (2H+1H)	11,7s

RMN C13 :

N°	R	Z	R1	CH3	CH2O	CH2S	CH	C=O
152	H	Me	H	15,5 15,9 dJ(PC) J=8,2 16,7 16,8 J=2,9	64,2 63,8 dJ(PC) J=6,2	35,6 35,4 dJ(PC)	40,6 40,4 dJ(PC) J=4,1	180,3

RMN P31: $\delta(P)_{151}$ = 93,5 ppm ; $\delta(P)_{152}$ = 94,0 ppm; $\delta(P)_{154}$ = 94,1 ppm

◊ (EtO)2P(S)S-CH2-CH(Z)-CN N°155, 156

RMN H1 :

N°	Z	CH3	CH2O	CH2S	CH2/CH
155	H	1,4 t	4,15 m	3,0 m (2H)	3,0 m (2H)
156	Me	1,4 t 1,35 d	4,15 m	3,1 m (2H)	3,1 m (1H)

RMN C13 :

N°	Z	CH3	CH2O	CH2S	CH2	CN
155	H	15,8 15,4 dJ(PC) J=8,1	64,2 62,2 dJ(PC) J=6,5	28,9 28,7 dJ(PC) J=3,8	19,2 19,1 dJ(PC) J=3,2	117,3

RMN P31 : $\delta(P)_{155}$ = 93,6 ppm ; $\delta(P)_{156}$ = 94,1ppm .

◊ $(EtO)_2P(S)S-CH_2-CH_2-SO_2-R$ N°157 à 158

RMN H1 :

N°	R	CH3	CH2O	CH2S	CH2SO2	CH Ar
157	t.Bu	1,35 s 1,35 t	4,15 m	3,2 m	3,2 m	
158	Ph	1,35 t	4,1 m	3,1 m	3,1 m	7,7 m

RMN C13 :

N°	R	CH3	CH2O	CH2S	CH2SO2	C	C1/C2	C3/C4
157	t.Bu	15,3 15,7 dJ(PC) J=8,0 22,9	63,8 64,1 dJ(PC) J=6,5	24,4 24,6 dJ(PC) J=3,7	46,7 46,6 dJ(PC) J=2,9	59,2		
158	Ph	15,4 15,8 dJ(PC) J=8,0	63,3 64,0 dJ(PC) J=6,5	25,7 J=3,8	56,2 J=2,9		138,3 129,3	127,9 133,9

RMN P31 : $\delta(P)_{157}$ = 92,0 ppm; $\delta(P)_{158}$ = 92,1ppm.

◊ (EtO)2P(S)S-DCPD N°160

RMN H1 :

	CH3	CH2O	CH2/CH	CHS	CH=
δ (ppm) :	1,35 t	4,1 m	1,0/3,1 m	3,15 m	5,7m

RMN C13 :

	CH3	CH2O	CH=	CH=
δ (ppm) :	15,7	63,4	131,9	131,2
	15,6	63,3	131,3	130,6
	dJ(PC)	dJ(PC)		
	J=8,1	J=6,2		

CH aliph : 53,1/ 51,4/ 49,1/ 49,0/ 47,0/ 47,0/ 46,6/ 46,5/43,7/ 43,6/ 42,4/ 40,9/ 39,8.

CH2 aliph : 38,5/ 38,4/ 35,9/ 35,7/ 35,8/ 32,7/ 32,1/ 31,5.

RMN P31 : δ(P)160 = 93,7 ppm.

◊ (EtO)2P(S)S-CH2-CH(Z)-COO-CH2-C(X)=CH2 N°161 à 164

RMN H1 :

N°	Z	X	CH3	CH2O	CH2S	CH2/CH	CH2=C(X)
161	Me	Me	1,35 t	4,15 m	2,9 m	2,9 m	4,9 m
			1,35 d	4,55 m			
162	H	Me	1,4 t	4,15 m	3,0 m	3,0 m	4,9 m
				4,55 m			
163	Me	H	1,4 t	4,15 m	3,0 m	3,0 m	5,1/6,35 m
			1,35 d	4,65 d			(2H+1H)
164	H	H	1,4 t	4,15 m	2,95 m	2,95 m	5,1/6,35 m
				4,6 d			(2H+1H)

RMN C13 :

N°	Z	X	CH3	CH2O	CH2S	CH2/CH	CH2=	C(X)=	C=O
163	Me	H	15,9	64,0	36,2	40,7	118,2	131,9	173,8
			15,5	63,8	36,0	40,5			
			dJ(PC)	dJ(PC)	dJ(PC)	dJ(PC)			
			J=8,2	J=6,3	J=3,8	J=4,3			
			16,8	65,3					
164	H	H	15,8	63,9	35,0	28,2	118,2	131,7	170,5
			15,4	63,6	34,9	28,0			
			dJ(PC)	dJ(PC)	dJ(PC)	dJ(PC)			
			J=8,1	J=6,2	J=3,7	J=3,8			
				65,2					

RMN P31 : $\delta(P)_{161}$ = 94,1 ppm; $\delta(P)_{162}$ = 93,9 ppm
$\delta(P)_{163}$ = 94,0 ppm; $\delta(P)_{164}$ = 93,7 ppm

◊ $(EtO)_2P(S)S-CH_2-CH(Z)-COO-CH_2-CH_2-S-CH_2-C(X)=CH_2$ N°165 à 168

RMN H1 :

N°	Z	X	CH3	CH2O	CH2S	CH2/CH	CH2=C(X)
165	Me	Me	1,35 t 1,3 d 1,35 ps	4,1 m (4H+2H)	3,15 ps (2H) 2,6 m (4H)	2,6 m (1H)	4,8 m (2H)
166	H	Me	1,4 t 1,85 ps	4,2 m (4H+2H)	3,15 ps 2,6 m	2,6 m (2H)	4,8 m (2H)
167	Me	H	1,4 t 1,3 d	4,1 m (4H+2H)	2,85 m (4H+2H)	2,85 m (1H)	4,9/6,1 m (2H+1H)
168	H	H	1,4 t	4,2 m (4H+2H)	2,8 m (4H+2H)	2,8 m (2H)	4,9/6,1 m (2H+1H)

RMN C13 :

N°	Z	X	CH3	CH2O	CH2S	CH2/CH	CH2=	C(X)=	C=O
166	H	Me	15,9 15,5 dJ(PC) J=8,1 20,3	64,0 67,3 dJ(PC) J=6,2 63,2	34,9 35,1 dJ(PC) J=3,9 29,0 39,3	28,0 28,2 dJ(PC) J=3,7	140,7	113,8	170,7
167	Me	H	15,5 15,9 dJ(PC) J=8,1 16,8	64,0 63,7 dJ(PC) J=6,2 63,2	34,7 34,9 dJ(PC) J=3,8 28,9 31,1	40,4 40,6 dJ(PC) J=4,3	117,3	136,0	173,9

RMN P31 : $\delta(P)_{165}$ = 94,2 ppm; $\delta(P)_{166}$ = 93,8 ppm
$\delta(P)_{167}$ = 94,0 ppm; $\delta(P)_{168}$ = 93,7 ppm

◊ (EtO)2P(S)S-CH(CH_3)-O-CO-CH=CH-CH_3 N°169

RMN H1 :

	CH3	CH2O	CH=	CH=	CH
δ (ppm) :	1,4 t (6H) 1,7 d(3H) 1,9 dd(3H)	4,15 m	5,8 m	7,0 m	6,25 q

RMN C13 :

	CH3	CH2O	CH=	CH=	CH	C=0
δ (ppm) :	15,5 15,9 dJ(PC) J=8,4 22,8 23,1 dJ(PC) J=8,0 17,9	63,8 64,1 dJ(PC) J=5,9	121,9	146	76,2	164,1

RMN P31 : δ $(P)_{169}$ = 88,2 ppm

◊ (EtO)2P(S)S-CH_2-CH(OH)-CH_2-OOC-C(Z)=CH_2 N°170, 171

RMN H1 :

N°	Z	CH3	CH2O	CH2S	CH2=C(Z)	CHO	OH
170	H	1,4 t	4,2 m (4H+2H)	3,0 m	5,6/6,4 m (1H)	4,2 m	2,6
171	Me	1,4 t 1,95 m	4,15 m (4H+2H)	3,0 m	6,15 m (1H) 5,6 m (1H)	4,15 m (1H)	2,7

RMN C13 :

N°	Z	CH3	CH2O	CH2S	CH2=	C(Z)=	CHO	C=O
171	Me	15,8 15,4 dJ(PC) J=8,1 18,2	64,4 64,0 dJ(PC) J=6,4 66,3	37,1 36,8 dJ(PC) J=6,3	126,3	135,7	69,2	167,0

RMN P31 : δ $(P)_{170}$ = 94,6 ppm; δ $(P)_{171}$ = 94,8 ppm.

◊ **(EtO)2P(S)S-CH2-CH(OH)-CH2-O-CH2-CH=CH2 N°172**

RMN H1 :

CH3	CH2O	CH2S	CH2=	CH=	CHO	OH
1,4 t	4,2 m(4H) 4,0 m(2H) 2,0 m(2H)	3,05 m	5,25 m	5,95 m	4,2m	2,6

RMN C13 :

CH3	CH2O	CH2S	CH2=	CH=	CHO
15,7 15,6 dJ(PC) J=8,1	63,9 64,0 dJ(PC) J=6,4 72,1	36,5 36,4 dJ(PC) J=6,3	117,2	134,1	69,5

RMN P31 : δ (P)172 = 94,8 ppm

◊ **(EtO)2P(S)S-C(CH3)=CH-S-Ph N°173**
(EtO)2P(S)S-C(SPh)=CH-CH3 N°173'

RMN H1 :

CH3	CH2O	CH=	CHAr
1,4 t(6H)	4,1 m	6,5 m(1H)	7,2 m(5H)

RMN C13 :

173+173'	CH3	CH2O	C1/C2	C3/C4
	15,9 15,5 J=8,7	64,2 63,9 J=5,5	134,7 129,9	129,0 127,1

173 : CH3 : 26,2; CH= : 130,2; C= : 124,2.

173' : CH3 : 26,1; CH= : 128,9; C= : 123,8.

RMN P31 : δ (P)173 = 87,4 ppm; δ (P)173' = 88,4 ppm.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les monomères acryliques et les O,O,S trialkylthionophosphates sont des composés qui, de part leurs multiples applications industrielles, ont beaucoup intéressé les chimistes. Depuis ces vingt dernières années, l'abondance bibliographique concernant ces molécules prouve bien le regain d'activité qu'elles connaissent dans le monde entier.

◊ Dans le cadre des dérivés acryliques, nos travaux ont permis d'une part la synthèse de différents monomères (hétéroatomiques) par réaction de transestérification, et d'autre part l'étude de la réactivité de l'acide (meth) acrylique sur des systèmes éthyléniques.

• Dans le premier cas; nous avons étudié la transestérification d'acrylates (catalyseurs adaptés, températures réactionnelles, quantités de produits de départ...) et ceci nous a permis de comparer cette dernière avec d'autres méthodes telles que la CTP ou l'estérification directe. Nos résultats ont montré en ce qui concerne la réaction des alcools sulfurés, que la transestérification est tout à fait comparable à la CTP et supérieure à l'estérification directe. En particulier la transestérification qui utilise des titanates permet de faire réagir des alcools β sulfurés, ce qui n'était pas possible en estérification directe. L'intervention des alkoxytitanates à quelque niveau que ce soit, reste bien évidemment à démontrer.

• Dans le deuxième cas; nous avons travaillé sur l'action en milieu acide de l'acide (meth) acrylique sur des dérivés éthyléniques, réaction étudiée industriellement mais appliquée uniquement à certains cas spécifiques. Nous avons pu ainsi généralisé cette méthode à une gamme assez importante de produits, ce qui a permis de mettre en valeur les aptitudes du PPA pour ce type de réaction. Cette méthode a toutefois des limites, celles-ci étant essentiellement imputables à la faible réactivité et/ou à la structure même des composés éthyléniques de départ.
Nous avons également au cours de ce travail, comparé l'action du PPA à celle de l'A15, réactif plus utilisé sur le plan industriel.

◊ En ce qui concerne les O,O,S trialkylthionophosphates, ces travaux ont été principalement axés sur l'étude de la réactivité de l'acide O,O-diéthyl-dithiophosphorique sur des dérivés éthyléniques. Au point de vue pratique, cette méthode est particulièrement intéressante puisqu'elle ne nécessite aucun

solvant ou catalyseur, les propriétés de l'ADTP intervenant seules au niveau de la réaction.

Nous avons ainsi montré que l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique s'additionne parfaitement sur des systèmes éthyléniques simples, cycliques, hétéroatomiques ou conjugués, avec l'aide de ses propriétés électrophiles ou nucléophiles.

- Avec les systèmes simples, la réactivité de l'ADTP est tout à fait comparable à l'action de réactifs électrophiles sur de tels systèmes en milieu acide. Les produits obtenus sont, de ce fait, issus d'une ouverture selon "Markovnikov".

- Avec les dérivés hétéroatomiques, l'ouverture est en général guidée par l'hétéroatome qui peut apporter une assistance électrophile, orientant ainsi la réaction vers tel ou tel produit.

- Dans le cas des systèmes conjugués, la réactivité même de ces molécules fait que ce sont les propriétés nucléophiles de l'ADTP qui interviennent, ce qui donnent lieu à une addition du type "Michaël".

Cette étude nous a permis en outre d'appréhender la réactivité de l'acide O,O-diéthyldithiophosphorique sur des systèmes bifonctionnalisés et de mettre ainsi en avant la régiosélectivité de cette réaction.

Finalement, ce travail qui a déjà fait l'objet d'une publication[247] (quatre autres sont en cours) nous a permis de cerner certains types de réactions, ce qui pourrait éventuellement être mis à profit pour une application industrielle, en particulier la transestérification des dérivés (meth) acryliques.
Au point de vue fondamental, essentiellement pour les acides dithiophosphoriques, il serait souhaitable d'approfondir certains points restés obscurs tels que le mécanisme même de l'addition, ayant mis en avant la possibilité d'une addition de type concerté.

ANNEXES

Annexe I

Figure 1 : Appareillage de transestérification.

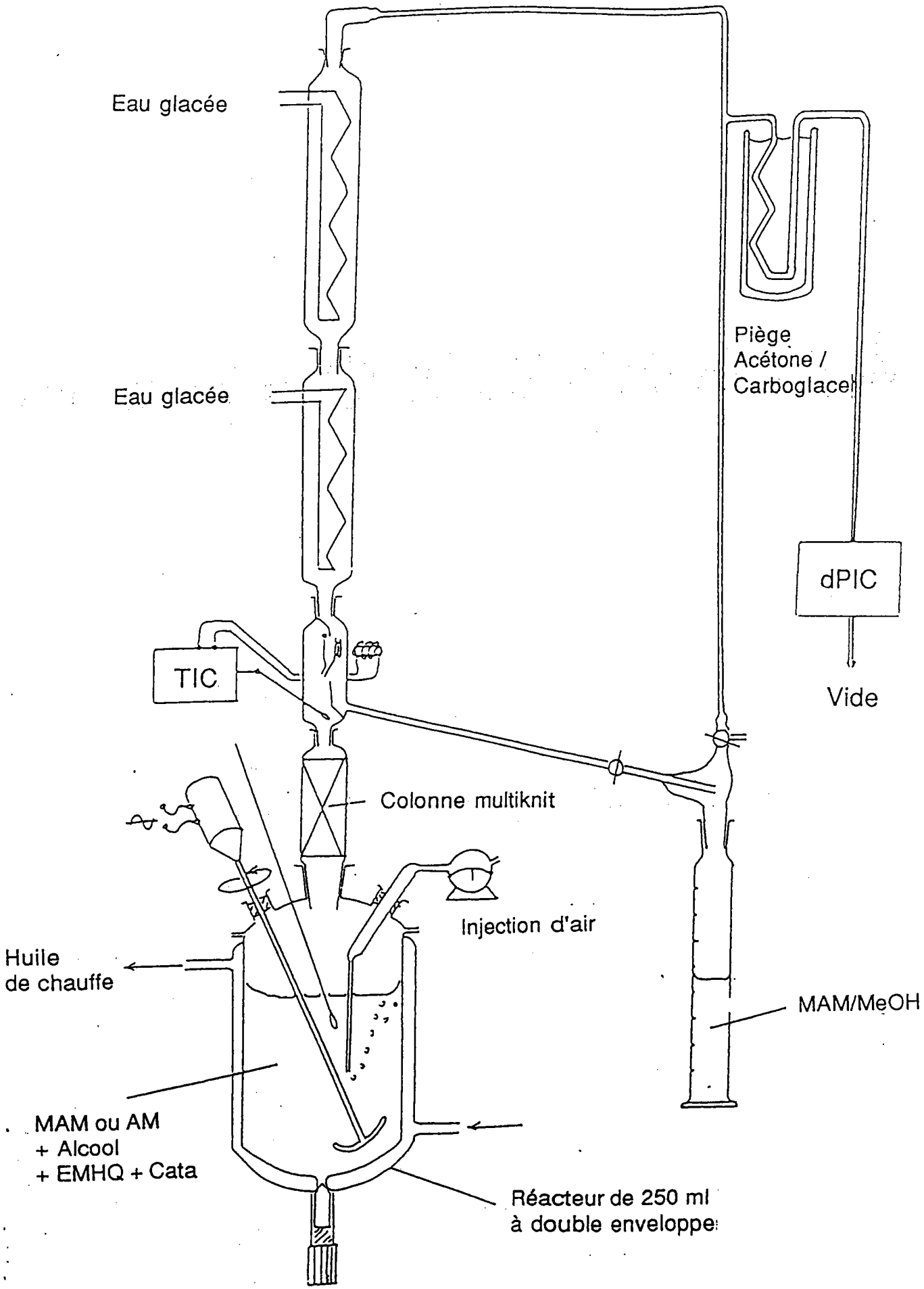
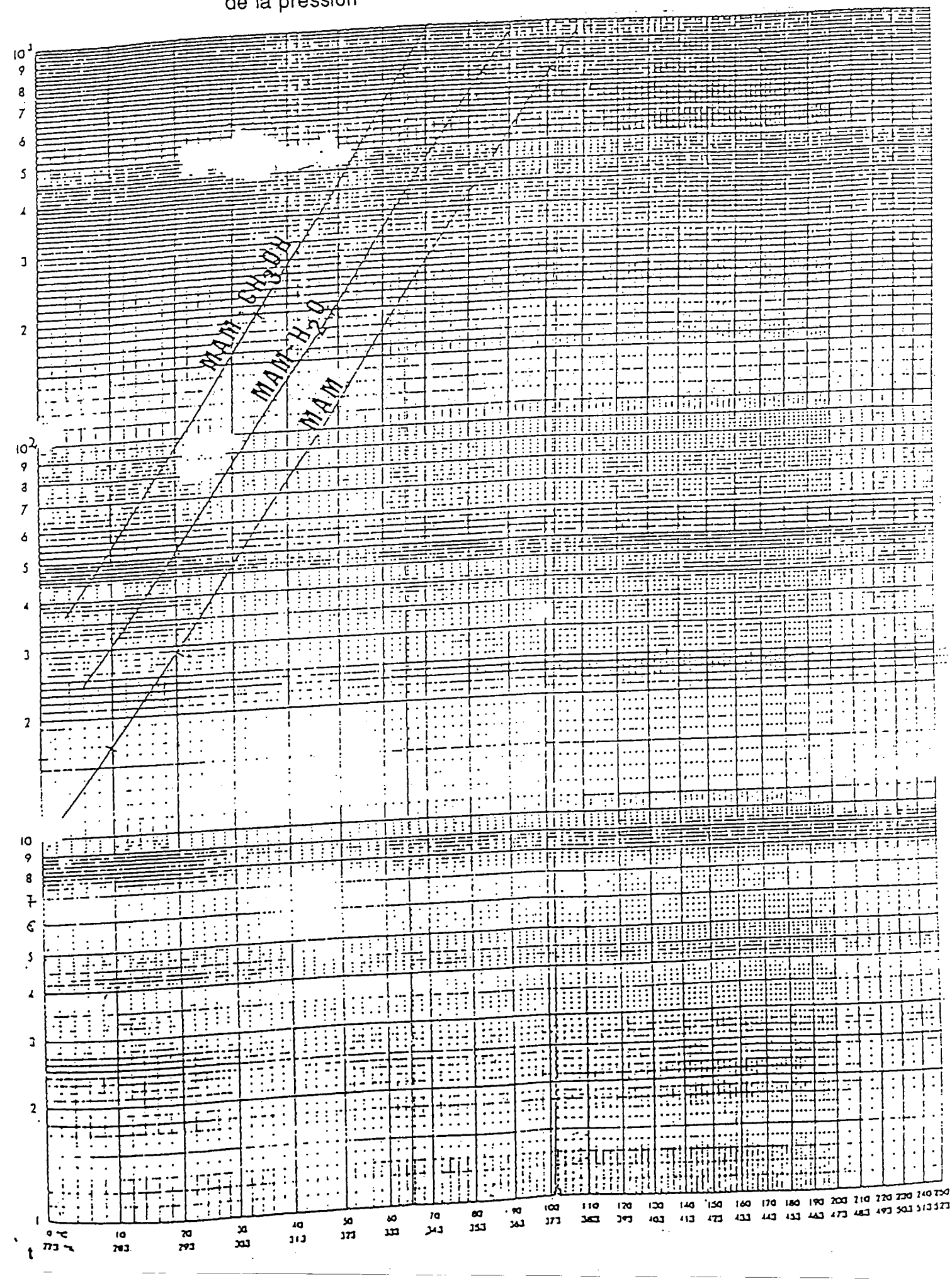
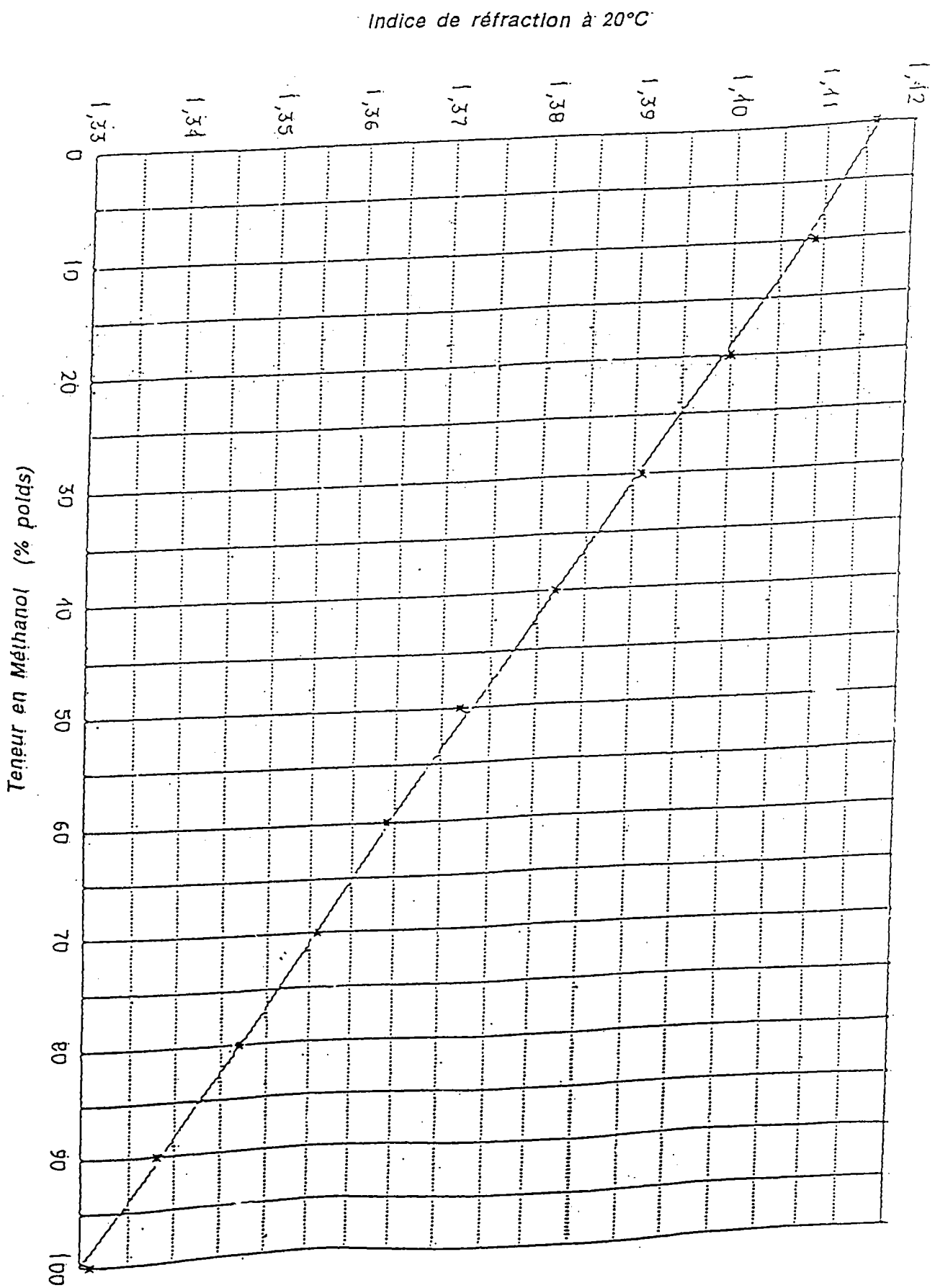


Figure 2 : Température d'ébullition de l'Azéotrope (MAM/MeOH) en fonction de la pression



Annexe 1

Figure 3 : Indice de réfraction à 20°C en fonction de la teneur en MeOH de l'azéotrope.



Annexe II

INTERPRETATION DES SPECTRES DE MASSE D'ESTERS (METH) ACRYLIQUES OBTENUS PAR ACTION DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE SUR DES SYSTEMES ETHYLENIQUES.

Précision :

Les ions ou ions radicaux caractérisés sont toujours présentés de la façon suivante :

$Z]^+$ ou $Z]^{+\bullet}$

Nous avons enregistré plusieurs spectres de masse des composés synthétisés. Ces spectres n'ont pas été enregistrés systématiquement pour une simple raison économique.
D'une façon générale nous nous sommes attachés aux réactions qui conduisaient à des mélanges.

Tous ces spectres ont été obtenus suite à une introduction GC [couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse].

Spectres enregistrés en SM/IE

Les esters (meth) acryliques étudiés ont les fragmentations caractéristiques présentées ci-dessous :

• L'ion radical moléculaire $M^{+\bullet}$ n'est jamais observé en SM/IE. Il faut noter que les masses moléculaires des composés isolés sont vérifiées en SM/IC par la présence du signal $[MH]^+$ ou pic moléculaire "M+1" [voir Partie expérimentale].

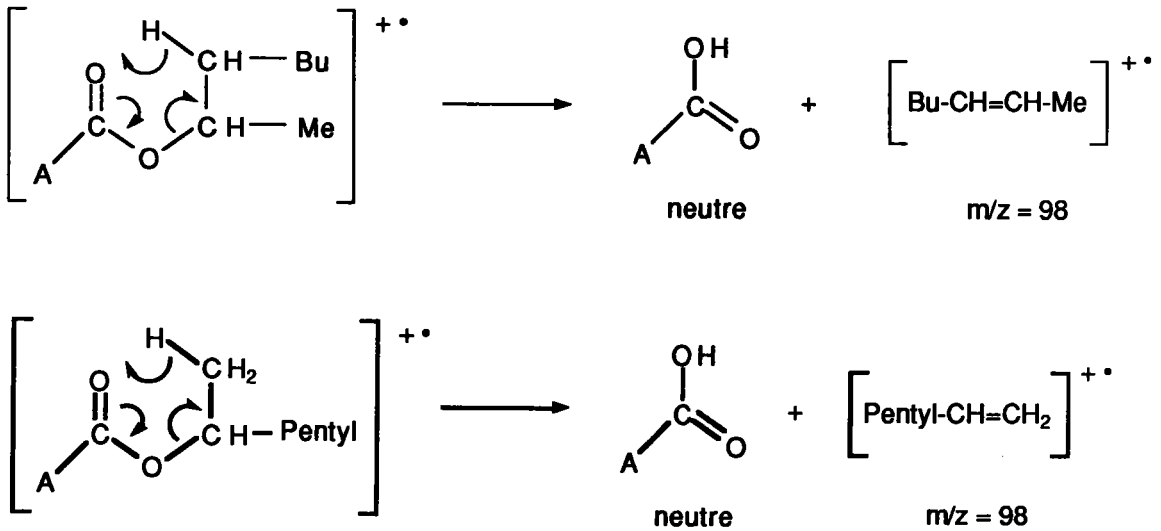
• Le signal 100% du spectre est le plus souvent l'ion $CH_2=C(Me)-CO]^+$ qui correspond à une coupure classique[248] en α du CO.

• Le signal m/z = 57 est obtenu pour les composés comportant un groupement Butyle : $C_4H_9]$.

• Un **réarrangement de Mac Lafferty** caractéristique est observé pour les produits étudiés . Il faut noter que ce réarrangement de Mac Lafferty[248] conduit à un fragment *neutre* comportant les atomes d'oxygène et à un *ion radical* du type alcène, ce qui est caractéristique des composés étudiés. La structure des composés synthétisés permettait d'envisager 2 réarrangements de Mac Lafferty différents conduisant au même m/z.

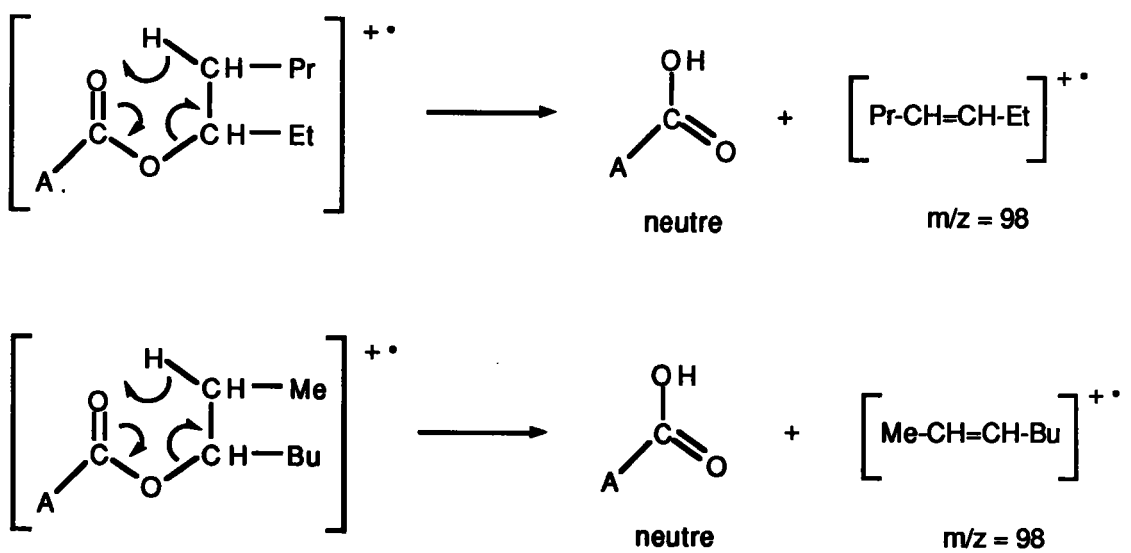
Deux exemples de ces possibilités sont proposés ci-après :

Exemple 1 : composé **N°110** .



A : CH_2=C(Me)-

Exemple 2 : composé **N°110'** .



A : CH_2=C(Me)-

Annexe III

RMN C13 : COMPARAISONS DES ∂ EXPERIMENTAUX ET DES ∂ CALCULES.

Les carbones du type O-C ne sont pas pris en compte [Zi en cours de modification]
Les carbones du groupe [Et-O]2-P(S)-S ne sont pas portés : ils servent à la détermination de l'incrément de la fonction citée .
Les δ sont calculés par la méthode "PS".(249)

N°	C	Δ∂	CH	Δ∂	CH2	Δ∂	Me	Δ∂
126	**Z-CH(Me)-Bu**							
	∂(exp):		45,7		37,8		13,8	
	∂(calc):		41,9	3,8	37,9	-0,1	14,0	-0,2
	∂(exp):				29,0			
	∂(calc):				29,7	-0,7		
	∂(exp):				22,4			
	∂(calc):				23,1	-0,7		
134	**Z-CH(Me)-CH2-S-Ph**							
	∂(exp):		43,9		41,9		21,0	
	∂(calc):		41,7	2,2	42,0	-0,1	18,8	2,2
140	**Z-CH(Me)-CH2-CN**							
	∂(exp):		40,1		26,6		21,4	
	∂(calc):		37,1	3,0	25,0	1,6	18,6	2,8
136	**Z-C(Me)2-CH2-O-Ph**							
	∂(exp): 53,8						26,8	
	∂(calc): 51,3	2,5					25,4	1,4
133	**Z-C(Me)2-CH2-S-Ph**							
	∂(exp): 48,0				45,2		27,4	
	∂(calc): 50,8	-2,8			51,4	-6,2	28,2	-0,8
138'	**Z-CH(Me)-(CH2)2-O-Ph**							
	∂(exp):		42,4		37,4		23,5	
	∂(calc):		38,2	4,2	38,5	-1,1	19,4	4,1
137'	**Z-CH(Me)-(CH2)2-S-Ph**							
	∂(exp):		44,3		37,3		22,9	
	∂(calc):		41,0	3,3	38,0	-0,7	19,3	3,6
	∂(exp):				30,8			
	∂(calc):				31,6	-0,8		

RMN C13 : Tableau comparatif (suite)

N°	C	Δ∂	CH	Δ∂	CH2	Δ∂	Me	Δ∂
142	**Z-CH(Me)-S-Ph**							
	∂(exp):		53,1				24,7	
	∂(calc):		45,7	7,4			19,3	5,4
144	**Z-CH(i.Pr)-O-Ph**							
	∂(exp):		35,6				18,0	
	∂(calc):		38,2	-2,6			17,2	0,8
143	**Z-CH(i.Pr)-S-Ph**							
	∂(exp):		34,6				19,1	
	∂(calc):		37,7	-3,1			20,0	-0,9
128	**Z-C(Me)2-CH2-Me**							
	∂(exp): 56,3				36,4		29,1	
	∂(calc): 53,2	3,1			40,4	-4,0	28,8	0,3
	∂(exp):						8,9	
	∂(calc):						8,7	0,2
158	**Z-(CH2)2-SO2-Ph**							
	∂(exp):				25,7			
	∂(calc):				25,1	0,6		
	∂(exp):				56,2			
	δ(calc):				54,7	1,5		
157	**Z-(CH2)2-SO2-t.Bu**							
	∂(exp):				24,5			
	∂(calc):				26,1	-1,6		
	∂(exp):				46,6			
	∂(calc):				47,3	-0,7		
155	**Z-(CH2)2-CN**							
	∂(exp):				28,8			
	∂(calc):				28,0	0,8		
	∂(exp):				19,2			
	∂(calc):				25,0	-5,8		
141	**Z-CH(Et)-CH2-S-CH2-Ph**							
	∂(exp):		51,8		37,6		10,7	
	∂(calc):		51,5	0,3	37,7	-0,1	11,1	
	∂(exp):				36,8			
	∂(calc):				37,0	-0,2		
	∂(exp):				26,9			
	∂(calc):				31,8	-4,9		
	MOYENNE:		0,9		2,1		-1,2	
	ECART TYPE:		3,2		3,4		2,3	

RMN C13 : Détermination des ∂ calculés										
N°		base	a	a	ß	ß	g	g	∂	Total
126	**Z-CH(Me)-Bu**									
CH	C3	-2,3	18,8	18,2	9,4		-2,5		0,3	41,9
CH2	C4	-2,3	9,1	9,1	5,7	18,8	-2,5			37,9
CH2	C5	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5		29,7
CH2	C6	-2,3	9,1	9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1
Me	C7	-2,3	9,1		9,4		-2,5		0,3	14,0
134	**Z-CH(Me)-CH2-S-Ph**									
CH	C3	-2,3	18,8	18,2	9,6		-2,6			41,7
CH2	C4	-2,3	9,1	10,8	9,4	15,0				42,0
Me	C5	-2,3	9,1		9,4	5,7	-3,4		0,3	18,8
140	**Z-CH(Me)-CH2-CN**									
CH	C3	-2,3	18,8	18,2	2,4					37,1
CH2	C4	-2,3	9,1	3,1	9,4	5,7				25,0
Me	C6	-2,3	9,1		9,4	5,7	-3,3			18,6
136	**Z-C(Me)2-CH2-O-Ph**									
C	C3	-2,3	18,8	27,3	10,1		-2,6			51,3
CH2-O	C4	-2,3	9,1	49,0	18,8	15,0				89,6
Me	C5	-2,3	9,1		18,8	5,7	-6,2		0,3	25,4
133	**Z-C(Me)2-CH2-S-Ph**									
C	C3	-2,3	18,8	27,3	9,6		-2,6			50,8
CH2	C4	-2,3	9,1	10,8	18,8	15,0				51,4
Me	C5	-2,3	9,1		18,8	5,7	-3,4		0,3	28,2
138	**Z-CH(Me)-(CH2)2-O-Ph**									
CH	C3	-2,3	18,8	18,2	9,4		-6,2		0,3	38,2
CH2	C4	-2,3	9,1	9,1	10,1	15,1	-2,6			38,5
CH2-O	C5	-2,3	9,1	49,0	9,4	9,3	-2,5	-2,5	0,3	69,8
Me	C6	-2,3	9,1		9,4	5,7	-2,5		0,0	19,4
137	**Z-CH(Me)-(CH2)2-S-Ph**									
CH	C3	-2,3	18,8	18,2	9,4		-3,4		0,3	41,0
CH2	C4	-2,3	9,1	9,1	9,6	15,1	-2,6			38,0
CH2-S	C5	-2,3	9,1	10,8	9,4	9,3	-2,5	-2,5	0,3	31,6
Me	C6	-2,3	9,1		9,4	5,7	-2,5		-0,1	19,3
142	**Z-CH(Me)-S-Ph**									
CH	C3	-2,3	27,9	10,8	9,3					45,7
Me	C4	-2,3	9,1		9,4	5,7	-2,6			19,3
144	**Z-CH(i.Pr)-O-Ph**									
CH	C3	-2,3	27,9	49,0	18,8	9,3				102,7
CH	C4	-2,3	18,2	9,1	5,7	10,1	-2,6			38,2
Me	C5	-2,3	9,1		9,4	9,4	-6,2	-2,5	0,3	17,2
143	**Z-CH(i.Pr)-S-Ph**									
CH	C3	-2,3	27,9	10,8	18,8	9,3				64,5
CH	C4	-2,3	18,2	9,1	5,7	9,6	-2,6			37,7
Me	C5	-2,3	9,1		9,4	9,4	-3,4	-2,5	0,3	20,0
128	**Z-C(Me)2-CH2-Me**									
C	C3	-2,3	18,8	27,3	9,4					53,2
CH2	C4	-2,3	9,1	9,1	18,8	5,7				40,4
Me	C5	-2,3	9,1		9,4		-5,0	-2,5		8,7
Me	C6	-2,3	9,1		18,8	5,7		-2,5		28,8

RMN C13 : Détermination des ∂ calculés [suite]										
N°		base	a	a	ß	ß	g	g	∂	Total
158	**Z-(CH2)2-SO2-Ph**									
CH2	C3	-2,3	18,8	9,1	2,1		-2,6			25,1
CH2	C4	-2,3	9,1	32,9	9,3	5,7				54,7
157	**Z-(CH2)2-SO2-t.Bu**									
CH2	C3	-2,3	18,8	9,1	2,1		-2,5		0,9	26,1
CH2	C4	-2,3	9,1	32,9	9,4	5,7	-7,5			47,3
155	**Z-(CH2)2-CN**									
CH2	C3	-2,3	18,8	9,1	2,4					28,0
CH2	C4	-2,3	9,1	3,1	9,4	5,7				25,0
141	**Z-CH(Et)-CH2-S-CH2-Ph**									
CH	C3	-2,3	18,8	18,2	9,4	9,6	-2,5		0,3	51,5
CH2	C4	-2,3	9,1	10,8	18,8	5,7	-2,6	-2,5		37,0
CH2	C5	-2,3	22,1	10,8	9,4			-2,5	0,2	37,7
CH2	C6	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,6		-3,4	0,3	31,8
Me	C7	-2,3	9,1		9,4		-2,5	-2,5	-0,1	11,1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 NORSOLOR, GROUPE CdF CHIMIE
"La Chimie des Acryliques" Techno-Nathan N°288421

2 ALTULOR / ORKEM
"Le PPMA" Techno-Nathan N°288426

3 M. CERF, J. L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Rapport : "Etude bibliographique d'acrylates soufrés" (1989)

4 F. E. BAILEY, E. M. LACOMBE
• J. Macromol. Sci. Chem 4(6), 1293 (1970); C. A. 72 : 54677 f
• Belg. 621, 148 (1962); C. A. 58 : 12740 d
• US 3, 214, 370 (1965); C. A. : 8479 b

5 A. MITSUOTO, S. HIROYUKI
Jp 62, 195, 357 [87, 195, 357] (1986); C. A. 108 : 57489 u

6 S. W. OSBORN, T. F. WELLS, E. L. KUTCH
US 3, 359, 248 (1967); C. A. 68 : 40284 f

7 TOSHIDA YOSHI
Jp 01, 180, 854 [89, 180, 854] (1989) ; C. A. 112 : 56997 d

8 F. E. BAILEY, E. M. LACOMBE, R. H. RAINES
US 3, 278, 500 (1966); C. A. 66 : 19036 a

9 K. TOKUO, I. KIYOTAKA
Jp 62, 113, 590 [87, 113, 590] (1985); C. A. 108 : 46906 b

10 S. TAKEZO, S. FUMIOKI, Y. OSAMU
Jp 62, 263, 086 [87, 263, 086] (1986); C. A. 109 : 30253 w

11 H. G. BATZ, V. HOFMANN, H. RINGSDORF
Ger. Offen 2, 434, 550 (1975); C. A. 83 : 136897 u

12 V. A. KABANOV, V. P. ZUBOV, V. V. EGORV, 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

13 E. M. LACOMBE
US 3, 269, 991 (1963); C. A. 66 : 38339 t

14 N. SHOGO, H. YOSHIHIRO, Y. KYOHEI
Ger. Offen. 2, 104, 020 (1970); C.A. 76 : 25757 j

15 K. NOBUO, N. YOSHIO
Jp 74, 95, 924 (1973); C. A. 82 : 73627 n

16 H. POHLEMANN, R. WURMB
Ger. Offen. 1, 813, 364 (1968); C. A. 73 : 66027 c

17 A. M. RABIE
Eur. Polym. J. **8** (5), 687 (1972); C. A. 77 : 488704

18 A. A. BERLIN, A. M. RABIE
Vysokomol. Soedin., Ser. B **15** (6), 416 (1973); C.A. 79 : 115906 y

19 E. R. BERTOZZI
Ger. Offen. 2, 817,022 (1977); C. A. 90 : 187929 h

20 N. V. MENZHITSAKAYA, YU. V. OVCHINNIKOL, L. V. STUPEN, I. V. PETRUKHIN, V. A. FOMIN, O. G. SOLOKHINA
USSR SU 1, 420, 009 (1986); C. A. 110 : 174424 w

21 S. TADASHI, I. AKIHIKO
Jp 01, 136 [89, 136, 106] (1987); C. A. 111 : 244318 u

22 K. TAKAO, K. MAKOTO, A. OSAMU, H. YOSHIE
Ger. Offen. DE 3, 838, 350 (1987); C. A. 112 : 21765 z

23 M. SHINGO, A. MASAHIRO, K. YASUJI
Jp 02, 59, 570 [90, 59, 570] (1988); C. A. 112 : 21765 z

24 R. KUBELA, P. D. EDWARDS, L. A. HUGHES
Ger. Offen. 2, 735, 051 (1976); C. A. 88 : 169979 d

25 V. HOFMANN, M. PRZYBYYLSKI, H. RINGSDORF, H. RITTER
Makromol. Chem. **177**, 1791 (1976); C. A. 85 : 47133 r

26 F. WU, J. KRENZER
Brit. 1, 555, 619 (1977); C. A. 93 : 46667 w

27 M. CERF, M. CURCI, J. L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Rapport : "Etude bibliographique d'acrylates phosphorés"

28 F. G. ROUNDS
Asle Trans. **18**, 79 (1989)

29 P. A. WILLERMET, L. A. MAHONEY, C. M. BISHOP
Asle Trans. **23**, 217 (1980)

30 P. A. WILLERMET, L. A. MAHONEY, C. M. BISHOP
Asle Trans. **23**, 225 (1980)

31 J. M. PALACIOS
Wear **114**,41 (1987)

32 F. T. BARCROFT, D. PARK
Wear **108**, 213 (1986)

33 A. CAMERON
Proc. Inst. Mech. Eng. , I. Mech. E. Conf., 355 (1987)

34 T. TABEAUD
Rapport de stage (Novembre 1986), N°34752 I. F. P

35 A. I. POPENOV, M. R. MAVLUROV, A. I. SPIVAK, G. V. KONESEV, Z. M. SHAKHAMAEV, R. A. ISMAKOV, R. A. MULVUKOV
USSR SU 1, 177, 339 (1985)

36 A. M. KULIEV, M. A. KULIEVA, M. R. SAFAROVA, SH. M. SHIKALIEV
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) **57**, 2564 (1984)

37 R. DUMON
Le Phosphore et les composés phosphorés, propriétés-utilisations (1980).

38 E. SCHMIDT, C. BEERMANN
Ger. Offen. 2, 052, 569 (1972)

39 H. J. KLEINER
Can. **1**, 053, 690 (1979)

40 M. I. KABACHNIK
Pharmacological Rev **22**, 355 (1970)

41 M. I. KABACHNIK
USP Khim, 1050 (1970)

42 P. BRACHA, R. D. O'BRIEN
Biochemistry **7**, 1545 (1968)

43 P. BRACHA, R. D. O'BRIEN
Biochemistry **9**, 741 (1970)

44 P. BRACHA, R. D. O'BRIEN
Biochemistry **7**, 1555 (1970)

45 W. N. ALDRIDGE, A. N. DAVISON
Biochem, J.**51**, 62 (1952)

46 T. R. FUKUTO, R. L. METCALF
J. Agr. Food. Chem. **4**, 930 (1956)

47 U. E. BRADY Jr, B. N. ARTHUR
J. Econ. Entomol. **56**, 477 (1953)

48 T. R. FUKUTO
Ann. Rev. Entomol. **6**, 313 (1961)

49 H. TOLKMITH, D. R. MUSSELL
World Rev. Pest control **6**, 74 (1967)

50 H. TOLKMITH, H. O. SENKBEIL
Science **155**, 85 (1967)

51 L. W. FANCHER, C. L. DEWALD
U. S. 3, **205**, 253 (1965)

52 CHEMAGRO CORP.
Brit. 1, 183, 130 (1970)

53 I. H. LEOPOLD, P. GOLD, M. GOLD
Arch. Ophtalmol., 363 (1967)

54 H. R. SNYDER Jr
Brevet Belge 630,616 (1963)

55 K. GRIESBAUM
Angew. Chem. Intern. Ed., 9, 273 (1970)

56 A. W. HERRIOTT, D. PICKER
Synthesis, 447 (1975)

57 Y. TAMURA, T. SAITO, H. ISHIBASHI, M. IKEDA
Synthesis, 641 (1975)

58 Y. TANIGAWA, H. HANAMURU, S. MURAHASHI
Tetrahedron letters, 4655 (1975)

59 D. N. HARPP
J. Am. Chem. Soc., **90**, 4181 (1968)

60 H. C. BROWN, M. M. MIDLAND
J. Am. Chem. Soc., **93**, 3291 (1971)

61 E. REIDS
"Organic Chemistry of Bivalent Sulfur"
Chemical Publishing Co. NY. Vol 1, 118 (1958)

62 D. START, R. M. HIXON
Org. Synth. coll. Vol., **1**, 571 (1943)

63 D. E. AMES, P. J. ISLIP
J. Chem. Soc., 4363 (1963)

64 A. A. OSWALD, F. NOEL
J. Org. Chem., **26**, 3948 (1961)

65 H. A. BRUSON, T. W. RIENER
J. Am. Chem. Soc., **68**, 8 (1946)

66 D. S. TARBELL, C. WEAVER
J. Am. Chem. Soc., **63**, 2939 (1941)

67 T. AIDA, T. AKASAKA, N. FURUKAWA, S. OAE
Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, 1441 (1976)

68 J. DRABOWICZ, M. MIKOLAJCZYK
Synthesis, 32 (1980)

69 W. A. PRYOR, D. F. CHURCH, C. K. GOVINDAN, G. CRANK
J. Org. Chem., **47**, 156 (1982)

70 G. CAPOZZI, G. MODENA
"The Chemistry Of The Thiol Group"
In Patai, Wiley, N. Y. **2**, 785-839 (1974)

71 E. E. REID
"Organic Chemistry Of Bivalent Sulfur"
Chemical Publishing Co. NY. Vol.3, 362 (1960)

72 L. FIELD, R. RAVICHANDRAN
J. Org. Chem., **44**, 2624 (1979)

73 S. J. BROIS, J. F. PILOT, H. W. BARNUM
J. Am. Chem. Soc., **92**, 7629 (1970)

74 W. R. KIRNER, W. WINDUS
Organic Synthesis. Coll. Vol., **2**, 136 (1943)

75 P. B. HOPKINS, PHILIP. L. FUCHS
J. Org. Chem., **43**, 1208 (1978)

76 D. S. TARBELL, D. K. FUKUSHIMA
Org. Syn., **27**, 81 (1947)

77 W. N. WHITE, B. E. NORCROSS
J. Am. Chem. Soc., **83**, 3265 (1961)

78 F. L. GREENWOOD, M. D. KELLERT, J. SEDLAK
Org. Syn., Coll. Vol., **4**, 108 (1963)

79 M. J. TREMELLING, S. P. HOPPER, P. C. MENDELOWITZ
J. Org. Chem., **43**, 3076 (1978)

80 R. H. EVERHANDUS, L. BRANDSMA
Synthesis, 359 (1978)

81 W. VERBOOM, J. MEIJER, L. BRANDSMA
Synthesis, 577 (1978)

82 W. S. JOHNSON, W. P. SCHNEIDER
Org. Syn. Coll. Vol., **4**, 132 (1963)

83 C. L. OSBORN, T. C. SHIELDS, B. A. SHOULDERS, J. F. KRAUSE, H. V. CORTEZ, P. D. GARDNER
J. Am. Chem. Soc., **87**, 3158 (1965)

84 F. C. CHANG
Tetrahedron Letters, 305 (1964)

85 H. OEDIGER, F. MOLLER, K. FITER
Synthesis, 591 (1972)

86 E. VOGEL, F. G. KLANER
• Angew. Chem., **80**, 402 (1968)
• Angew. Chem. Internat. Edit., **7**, 374 (1968)

87 E. M. FRANSEN-ZEILSTRA, G. E. HALL, J. P. WARD
Rec. Trav. Chim., **91**, 146 (1972)

88 H. OEDIGER, F. MOLLER
• Angew. Chem., **79**, 53 (1967)
• Angew. Chem. Internat., Edit. **6**, 76 (1967)

89 S. J. RHOADS, J. M WATSON
J. Am. Chem. Soc., **93**, 5813 (1961)

90 C. C. PRICE, W. H. SNYDER
Tetrahedron Letters, **2**, 69 (1962)

91 T. J. PROSSER
J. Am. Chem. Soc., **83**, 1701 (1961)

92 J. CUNNINGHAN, R. GIGG, C. D. WARREN
Tetrahedron Letters, **19**, 1191 (1964)

93 C. C. PRICE, W. H. SNYDER
J. Am. Chem. Soc., **83**, 1773 (1961)

94 B. M. TROST, K. HIROI, S. KUROZUM
J. Am. Chem. Soc., **97**, 483 (1975)

95 D. A. EVANS, G. C. ANDREWS
J. Am. Chem. Soc., **94**, 2891 (1972)

96 D. E. O'CONNOR, W. I. LYNESS
J. Am. Chem. Soc., **86**, 3840 (1964)

97 D. S. TARBELL, W. E. LOVETT
J. Am. Chem. Soc., **52**, 2259 (1956)

98 Le t.BuOK commercial (Aldrich) est suffisant pour faire la réaction.

99 G. WITTIG, G. GEISLER
Ann. Chem., **580**, 44 (1953)

100 R. GREENWALD, M. CHAYKOVSKY, E. J. COREY
J. Org. Chem., **28**, 1128 (1963)

101 G. H. COLEMAN, H. F. JOHNSTONE
Org. Syn. coll. Vol., **1**, 183 (1941)

102 M. CERF
Thèse de Docteur Ingénieur de l'Université de Metz (Juillet 1991)

103 M. CURCI
Thèse de Docteur Ingénieur de l'Université de Metz (Septembre 1992)

104 J. H. PRADER, R. M. MC CURDY, G. B. RATHMANN
J. Polymer. Sci. Pt. **A 2(4)**, 1941 (1964); C. A. 61 : 802 h

105 R. C. MC CURDY, J. H. PRADER
US 2, 925, 406 (1960); C. A. 55 : 11921a

106 R. M. CURDY, J. H. PRADER
J. Polymer. Sci. Pt. **A 2(3)**, 1185 (1964)

107 F. YASUAKI, M. TATSUTO, T. NORIO
Jp 63 77, 871 (88, 77, 871) (1986); C. A. 112 : 21765z

108 M. KURMANALIEV, E. E. ERGOZMIN
Vestn. Akad. Nauk. kaz. **27** (9), 53 (1971); C. A. 76 : 60360w

109 O. V. LUZHETSAYA, L. V. VID, M. E. YARISH, L. S. CHUIKO
Vopr. Khim. Kim. Tkhnol. **88**, 43 (1988)

110 K. R. HOLLISTER
Ger. Offen. 1, 904, 149 (1969); C. A. 71 : 101336k

111 L. I. FIKSEL, R. HK. ZARIPOV, I. N. AZERBAEV
Viniti, **8**, 392 (1975); C. A. 86 : 189153s

112 F. CATALINA, C. PEINADO, E. L. MADRUGA, R. S. SASTRE, J. L. MATEO, N. S. ALLEN
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. **28**(5), 967 (1990); C.A. 111 : 123848a

113 K. KATSUHIRKL,K. HIROSHI, S. HIDEO
Jp 01 75, 482 (89,75,482) (1987); C. A. 111 : 123848a

114 T. AKIRA, N. SETSUO, S. NAOFUMI
Jp 80 33, 429 (1978); C. A. 93 : 167900a

115 A. N. AKOPYAN, A. A. SAAKYAN, V. B. GAVALYAN, A. G. SMBATYAN
Zh. Org. Khim., **24**(7), 1521 (1988); C. A. 110 : 114603u

116 F. YASUAKI, M. TATSUTO, T. NORIO
Jp 63 77, 872 (88, 77, 872) (1986); C. A. 110 : 8033y

117 F. YASUAKI, M. TATSUTO, T. NORIO
Jp 63 77, 873 (88, 77, 873) (1986); C. A. 110 : 8034Z

118 F. YASUAKI, M. TATSUTO, T. NORIO, Y. MASASHIRO
Jp 63 250, 375 (88, 250, 375) (1987) : C. A. 110 : 193562f

119 M. A. KORSHUNOV, R. G. KUZOVLEVA, I. V. FURAEVA
USSR 432, 128 (1974); C. A. 81 : 77496w

120 C. F. ALLEN, F. W. SPANGLER
Org. Syn. Coll. Vol., **3**, 203 (1955)

121 M. A. KORSHUNOV, R. G. KUZOVLEVA, I. V. FURAEVA
USSR 432, 128 (1974); C. A. 70 : 114623f

122 G. N. SHVAREVA, A. A. BERLIN, M. A. KORSHUNOV
Vysokomol. Soedin. Ser. B. **18**(2), 132 (1976); C. A. 84 : 151191y

123 M. A. KORSHUNOV, R. G. KUZOLEVA, I. V. FUVRAEVA
Prom. Sin. Kauch. Nauch. Tek. Sb **8**, 10 (1970); C. A. 77 : 88876p

124 M. CERF, J. L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Brevet Français N°90/08109

125 C. E. REHBERG
Organic Syntheses, Coll. Vol., **3**, 146 (1955)

126 T. MUKAIYAMA
Angew. Chem. Int. Ed., **16**, 817 (1977)

127 Chem. Eng. News. **33**, 4226 (1955)

128 H. H. JUERGEN
Ger. Off. DE 3, 431, 844 (1984); C. A. 106 : 13884y

129 K. F. WILHEM, H. HEINRICH
Ger. Off. DE 3, 321, 501 (1984); C. A. 102 : 114115w

130 K. F. WILHEM, H. HENRICH
Ger. Off. DE 3, 331, 502 (1984); C. A. 102 : 114150d

131 D. SEEBACH, E. HUNGERBUHLER, R. NAEF, P. SCHNURRENBERGER, B. WEIDMANN, M. ZUGER
Synthesis, 138 (1982)

132 H. REHWINKEL, W. STEGLICH
Synthesis, 826 (1982)

133 G. TIMOFEEV, L. ANDREASOV
Chem. Zentralbl., **96** (2), 1652 (1925)

134 T. B. DORRIS, F. J. SOWA, J. A. NEUWLAND
J. Am. Chem. Soc., **56**, 2689 (1934)

135 S. V. ZAVGORODNII
Tr. Voronezh. Gos. Univ., **10**, 41 (1938) : Chem. Abstr., 33, 5805 (1939)

136 R. ALTSCHUL
J. Am. Chem. Soc., **68**, 2605 (1946)

137 W. S. JOHNSON, A. L. MC CLOSKEY, D. A. DUNNIGAN
J .Am. Chem. Soc., **72**, 516 (1950)

138 A. L. MC CLOSKEY, G. S. FONKEN, R. W. KLUIBER, W. S. JOHNSON
Org. Synth. Coll. Vol., **4**, 261 (1963)

139 G. W. ANDERSON, F. M. CALLAHAN
J. Am. Chem. Soc., **82**, 3359 (1960)

140 R. W. ROESKE
Chem. Ind. (London), 1121 (1959)

141 R. W. ROESKE
J. Org. Chem., **28**, 1251 (1963)

142 J. H. PURNELL, J. A. BALLANTINE
J. Mol. Catal., **27**, 169 (1984)

143 J. M. ADAMS, J. A. BALLANTINE, S. H. GRAHAM, R. J. LAUB, J. H. PURNELL, P. I. REID, W. Y. M. SHAMAN, J. M. THOMAS
Angew. Chem. Int. Ed., **17**, 282 (1978)

144 J. M. ADAMS, J. A. BALLANTINE, S. H. GRAHAM, R. J. LAUB, J. H. PURNELL, P. I. REID, W. Y. M. SHAMAN, J. M. THOMAS
Journal of Catalysis, **58**, 238 (1979)

145 J. A. BALLANTINE, M. DAVIES, H. PURNELL, M. RAYANAKORN, J. M. THOMAS, K. J. WILLIAMS
J. C. S. Chem. Comm., 427 (1981)

146 J. A. BALLANTINE, M. DAVIES, R. M. O'NEIL, I. PATEL, J. H. PURNELL, M. RAYANAKORN, K. J. WILLIAMS, J. M. THOMAS
J. Mol. Catal., **26**, 57 (1984)

147 J. A. BALLANTINE, M. DAVIES, J. H. PURNELL, M. RAYANAKORN, J. M. THOMAS, K. J. WILLIAMS
J. C. S. Chem. comm., 8 (1981)

148 R. E. STRUBE
Organic syntheses, Coll. Vol., **4**, 417 (1957)

149 P. E. PETERSON, G. ALLEN
J. Org. Chem., **27**, 1505 (1962)

150 T. J. BLACKLOCK, J. W. BUTCHER, P. SOHAR, T. R. LAMANEC, E. J. J. GRABOWSKI
J. Org. Chem., **54**, 3907 (1989)

151 L. B. YOUNG
U. S. US4, 448, 983 (1984); Chem. Abstr., 101, 54583 (1984)

152 L. B. YOUNG
U. S. US4, 365, 052 (1982); Chem. Abstr., 98, 125436 (1983)

153 M. I. FARBENOV, A. V. BONDARENKO, V. M. CHAKHOV, G. N. SHUTOVKAYA
U.S.S.R. 560875 (1977); Chem. Abstr. 87, 133909 (1977)

154 I. P. STEPANOVA, A. V. BONDARENKO, V. M. OBUKHOV, M. I. FARBENOV
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 50, 640 (1977)

155 H. MATYSCHOCK
Chem. Stosow, **22**, 463 (1978); Chem. Abstr. 90, 186321 (1979)

156 R. J. KNOF, L. THEILING, J. FOSTER
Eur. Pat. Appl. EP129, 919 (1985); Chem. Abstr. 103, 5887 (1985)

157 A. A. PATWARDHAN, M. M. SHARMA
Reactive polymers, **13**, 161 (1990)

158 ECOLAB INC
U. S. US-4908381, 124375 (1990)

159 R. VERHE, N. SCHAMP
Ind. Chim. Belg., **38**, 945 (1973)

160 F. D. POPP, W. E. MC EVEN
Chem. Review., **58**, 321 (1958)

161 H. R. SNYDER, F. X. WERBER
J. Am. Chem. Soc., **72**, 2962 (1950)

162 H. M. KISSMAN, D. W. FARNSWORTH, B. WITKOP
J. Am. Chem. Soc., **74**, 3948 (1952)

163 V. M. ANDREEV, Z. V. FOMEHENKO, V. G. GVOZDAREV, L. A. KHEIFITS
Pishch. Prom. St. (Moscow), **11**, 55 (1990)

164 H. SINGER, W. SHIVE
J. Org. Chem., **22**, 84 (1957)

165 S. DEV
Chem. Ind., 1071 (1954)

166 S. DEV
J. Indian. Chem. Soc.,**32**, 255 (1955)

167 J. KOO
J. Am. Chem. Soc., **75**, 1891 (1953)

168 A. ANJANEYULI
Current Sc., **37**, 513 (1969)

169 A. RUWET, D. JANNE, M. RENSON
Bull. Soc. Chim. Belg., 79 (1970)

170 A. GUY, J. P. GUETTE, G. LANG
Synthesis, 222 (1980)

171 H. W. THOMAS
J. Org. Chem., **33**, 621 (1968)

172 G. DESCOTES, M. FOURNIER, R. MUGNIER
Bull. Soc. Chim. France., 382 (1968)

173 R. L. LETSINGER, J. D. JAMISON, A. S. HUSSEY
J. Org. Chem., **26**, 97 (1961)

174 V. GHATAK, J. CHAKRAVARTY
Tetrahedron Letters, 2449 (1966)

175 G. BAVIN, S. DEWAR
J. Chem. Soc., 4479 (1953)

176 P. T. LANSBURRY, J. G. COLSON, N. R. MANCUSO
J. Am. Chem. Soc., **86**, 5225 (1964)

177 A. NENZ, G. RIBALDONE
Chem. Ind., **48**, 142 (1966)

178 H. R. SNYDER, C. T. ELSTON, D. B. KELLOM
J. Am. Chem. Soc., **75**, 2014 (1953)

179 S. ISOE, M. NAKAZAKI
Bull. Chem. Soc. Japan., **37**, 151 (1964)

180 P. M. BAVIN, S. DEWAR
J. Chem. Soc., **26**, 692 (1961)

181 R. F. STOCKEL, D. M. HALL
Nature, **197**, 787 (1963)

182 R. T. CONLEY, B. E. NOWAK
J. Org. Chem., **26**, 692 (1961)

183 S. DEV
J. Ind. Chem. Soc., **33**, 703 (1956)

184 S. DEV
J. Ind. Chem. Soc., **34**, 169 (1957)

185 S. K. DATTA, N. K. BHATTACHARYA
Indian. J. Chem., **1**, 231 (1963)

186 B. P. GUPTA, C. N. HAKSAR
Agra. Univ. J. Res.,**11**, 165, (1962)

187 S. B. KULKARNI, S. DEV
Tetrahedron, **24**, 545 (1968)

188 K. FUKUYA, A. KUWANA
Jp 02, 262, 574 [90, 262, 574] (1990); C. A. 114 : 165087 u

189 T. IMAI, P. T. BARGER, H. U. HAMMERSHAIMB
U. S. US 5, 043, 509 (1991); C. A. 115 : 256902 t

190 N. B. NEVREKAR
Man-Made Textiles In India, 613 , December (1984)

191 A. J. BIRCH, L. RAO
Tetrahedron Letters, 2763 (1967)

192 Y. KONDO, M. TAKAKI, R. ASAMI
Kobunshi Ronbunshu, **46**, 769 (1989); C. A. 112 : 139866 m

193 A. R. BADER
J. Am. Chem. Soc., **75**, 5416 (1963)

194 S. DEV
J. Ind. Chem. Soc., **32**, 262 (1955)

195 Le PPA commercial dont nous nous sommes servis est celui de Aldrich and Co :
85% P_2O_5 + 15% H_3PO_4

196 J. R. VANWAZER, K. A. HOLST
J. Am. Chem. Soc., **72**, 639 (1950)

197 L. RAND, R. J. DOLINSKI
J. Org. Chem., **31**, 4061 (1966)

198 L. RAND, R. J. DOLINSKI
J. Org. Chem., **31**, 3063 (1966)

199 S. B. KULKARNI, S. DEV
Tetrahedron, **24**, 561 (1968)

200 R. J. ALTSCHUL
J. Am. Chem. Soc., **70**, 2569 (1948)

201 P. E. PETERSON, E. V. P. TAO
J. Org. Chem., **29**, 2322 (1963)

202 H. C. BROWN, J. H. KAWAKAMI, K. LIU
J. Am. Chem. Soc., **92**, 5536 (1970)

203 J. K. STILLE, R. D. HUGHES
J. Org. Chem., **36**, 340 (1971)

204 J. A. BERSON
"Molecular Rearrangements". P. Mayo, Ed.
Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1963

205 V. MARKOVNIKOV
Justus Liebiegs. Ann. Chem., **153**, 220 (1870)

206 N. ISENBERG, M. GRDINIC
•J. Chem. Educ., **46**, 601 (1969)
•Chem. Rep., **4**, 145 (1970)

207 H. YOSHISA, T. MIYAMA
Jp 61, 213, 216 [86, 213, 216] (1986); C. A. 107 : 134872 x

208 H. INOUE, S. KOHAMA
Kagaku Tokogyo, **60**, 120 (1987); C. A. 105 : 209504 y

209 M. PETRINI, R. BALLINI, E. MARCANTONI, G. ROSINI
Synth. Comm.,**18**(8), 847 (1988)

210 H. IWASAKI, M. KOBAYASHI
Jp 63, 57, 554 [88, 57, 554] (1988); C. A. 110 : 8800 w

211 M. J. GREEN
Eur. Pat. Appl. Ep 168, 167 (1986); C. A. 105 : 26123 d

212 A. DELION, B. TORCK. M. HELLIN
J. Catal., **103**, 177 (1987)

213 A. DELION, B. TORCK. M. HELLIN
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **25**, 889 (1986)

214 H. A. BRUSON
Organic reactions, **5**, 79 (1949)

215 B. M. TROST
Tetrahedron, **33**, 2615 (1977)

216 P. M. MAITLIS
"The Organic chemistry of palladuim", Vol. **1** and **2**, Academic Press,
New York (1971)

217 B. M. TROST
Angew. Chem. Int. Ed., **28**, 1173 (1989)

218 R. C. LAROCK, H. SONG
Synth. Comm., **19**, 1463 (1989)

219 R. C. LAROCK, L. W. HARRISON, M. H. HSU
J. Org. Chem., **49**, 3662, (1984)

220 R. C. LAROCK, S. VARAPRATH, H. H. LAU, C. A. FELLOWS
J. Am. Chem. Soc., **106**, 5274 (1984)

221 B. M. TROST, S. A. KING, T. J. SCHMIDT
J. Am. Chem. Soc., **11**, 5902 (1989)

222 R. C. LAROCK, N. BERRIOS-PENA, K. NARAYANAN
J. Org. Chem., **55**, 3447 (1990)

223 J. VAN DER LOUW, J. L. VAN DER BAAN, H. STICHTER, G. J. J. OUT, F. BICKELHAUPT
G. W. KLUMPP
Tetrahedron Letters, **30**, 4863 (1989)

224 J. IQBAL, R. R. STIVASTAVA, K. B. GUPTA, A. KHAN
Synthetic Communications, **19**, 901 (1989)

225 J. M. O'CONNOR, B. J. STALLMAN, W. G. CLARK, A. Y. L. SHU, R. E. SPADA,
T. M. STEVENSON, H. A. DIECK
J. Org. Chem., **48**, 807 (1983)

226 L. CARIUS
Ann. **119**, 189 (1861)

227 T. W. MARTIN, G. R. NORMAN, E. A. WEILMUENSTER
J. Am. Chem. Soc., **67**, 1662 (1945)

228 O. ABERKANE
Thèse de Docteur de l'Université de Metz (1991)

229 J. M. NDONG. MEBAH
Mémoire du Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) de l'Université de Nancy1 (1989)

230 W. W. HANNEMAN, R. S. PORTER
J. Org. Chem., **29**, 2996 (1964)

231 J. J. DICKERT Jr, C. N. ROWE
J. Org. Chem., **32**, 647 (1967)

232 R. L. Mc CONNELL, H. W. COOYER
U. S. 2, 849, 476 (1958)

233 G. F. OTTMANN, H. HOOKS Jr
Angew. Chem., **78**, 748 (1966)

234 H. BODOT, E. DIEUZEIDE, J. JULIEN
Bull. Soc. Chim. France., 1086 (1960)

235 C. K. TSENG, J. H. CHAN
Tetrahedron Letters, 699 (1971)

236 O. SCHERER, H. HAHN, G. STAHLER
Ger. **1**, 015, 794 (1957)

237 R. S. EDMUNSON
Tetrahedron, **20**, 2781 (1964)

238 W. E. BACON, W. M. LESUER
J. Am. Chem. Soc., **76**, 670 (1954)

239 T. NISHIWAKI
Tetrahedron, **23**, 2181 (1967)

240 T. NISHIWAKI
J. Chem. Soc., 2680 (1967)

241 K. SASSE
"Methoden der Organische Chemie". Georg Thieme Verlag, Stuttgart,
Band **XII/2**, 709 (1964)

242 A. A. OSWALD, K. GRIESBAUM, B. E. HUDSON Jr
J. Org. Chem., **28**, 1262 (1963)

243 G. R. NORMAN, W. M. LESUER, T. W. MASTIN
J. Am. Chem. Soc., **74**, 161 (1952)

244 H. BOHME, H. FISCHER, R. FRANK
Ann. **563**, 54 (1949)

245 C. C. PRICE, S. OAE
"Sulfur Bonding", Ronald Press, New York (1962)

246 F. G. BORDWELL, P. J. BOUTAN
J. Am. Chem. Soc., **78**, 854 (1956)

247 J. M. NDONG MEBAH, J. L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
"Reactivity of O,O-diethyldithiophosphoric acid towards differents ethylenic systems"
Phosphorus, Sulfur, and Silicon. (Sous presse).

248 P. LONGEVIALLE
Spectrométrie de Masse des Substances Organiques, Masson Editeur (1981)

249 a) J.L MIELOSZYNSKY, J. V. WEBER, M. SCHNEIDER, D. PAQUER, M. BORN, G. PARC
Sulfur Letters, **8**, 27 (1988)
b) M. SCHNEIDER, J. L. MIELOSZYNSKI, Y. FORT, D. PAQUER
Sulfur Letters, **14, 175** (1992)

Résumé :

La réactivité des acides (meth)acrylique et O,O-diéthyldithiophosphorique sur différents systèmes éthyléniques a été abordée dans ce mémoire. Ceci a permis la synthèse de divers monomères (meth)acryliques et de O,O,S trialkylthionophosphates. D'autre part la synthèse d'acrylates fonctionnalisés a été envisagée par reaction de transestérification, technique plus présente sur le plan industriel.

Ces différentes synthèses reposent en premier lieu sur la préparation de produits de départ comportant du soufre ou de l'oxygène. De cette manière, différents alcools, chlorures et dérivés éthyléniques ont été synthétisés.

Les études de réactivité de l'acide (meth)acrylique sur des dérivés insaturés étaient prioritairemment axées sur la synthèse d'esters. Elles ont ainsi permis la mise au point d'une technique de synthèse nouvelle (utilisation de PPA comme catalyseur) d'acrylates et une meilleure approche d'une autre (utilisation d'A15 comme catalyseur), plus connue du milieu industriel.

L'addition de l'acide O,O-diéthyldithiphosphorique sur des systèmes éthyléniques a permis de mieux maîtriser l'influence d'un hétéroatome sur ce type de réaction, puis d'avoir une meilleure approche du mécanisme d'attaque de ces acides. De nombreuses additions sélectives sur des fonctions compétitives ont ainsi été effectuées, pour une production de O,O,S trialkylthionophosphates fonctionnalisés et pouvant contenir un nombre très élévé d'hétéroatomes (Propriété très recherchée en lubrification).

Ces travaux ont donné lieu à une publication et quatre autres sont en cours de dépôt.

Abstract :

The reactivity of (meth)acrylic and O,O-diethyldithiophosphoric acids towards differents ethylenic systems has been investigated. This has permitted the synthesis of various (meth)acrylic monomers and O,O,S trialkylthionophosphates. On the other side, the preparation of functionnalised (meth)acrylates has been carried out by the transesterification method.

These differents synthesis rest first and foremost, on the preparation of starting materials containing sulfur and/or oxygen. In this way, various alcohols, chlorides, and ethylenic compounds have been synthetized.

The study concerning the reactivity of (meth)acrylic acid towards unsaturated derivates were essentially effectued in view of a good production of acrylic esters. This has permitted on the one hand, the perfecting of a new method of preparation of (meth)acrylates [with PPA as catalyst], and on the other, a better approach of another technique [with A15 as catalyst], known as an industrial method of production of these adducts.

The addition of O,O-diethyldithiophosphoric to various ethylenic compounds has allowed to prove the influence of an heteroatom in this type of reaction and to have a better apprehension of the mechanism of attack of the dithiophosphoric acid. This general type of reaction has been of interest for our work in the preparation of a variety of functionnalised O,O,S trialkylthionophosphates; important as oil additives and insecticides.

One publication has been registered and four others are at present time being studied.

Mots clefs :

alcènes, thioéthers, acide (meth)acrylique, (meth)acrylates, PPA, A15, acides dithiophosphoriques, O,O,S trialkylthionophosphates, transestérification, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, RMN ^{31}P.