



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

présentée à l'université de METZ
en vue de l'obtention du grade de

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

par

Michèle CURCI
Ingénieur E.N.S.C.R.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19920825
Cote	S/M ₃ 92/41
Loc	Maparin

SYNTHESE DE MONOMERES (METH)ACRYLIQUES SOUFRES ET / OU PHOSPHORES COMPORTANT DES FONCTIONS POUVANT GENERER DES SELS

soutenue le 25 septembre 1992 devant la commission d'examen

Membres du Jury

J.P. MORIZUR	Directeur de recherches au C.N.R.S (rapporteur)
A. MORTREUX	Professeur à l'Université de LILLE (rapporteur)
S. MASSON	Directeur de recherches C.N.R.S. CAEN (rapporteur)
P. GROSIUS	Directeur de recherches adjoint à ELF-ATOCHEM / Carling
D. PAQUER	Professeur à l'Université de METZ (Directeur de thèse)
J.L.MIELOSZYNSKI	Maître de conférences à l'Université de METZ

REMERCIEMENTS

Le travail décrit dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique (LCO) à l'Université de Metz sous la direction de Monsieur le Professeur D. PAQUER, et de Monsieur J.L. MIELOSZYNSKI, Maître de Conférence. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements pour leurs conseils et la disponibilité qu'ils m'ont témoignés.

J'adresse mes remerciements à la société ELF-ATOCHEM et au Centre National de Recherches Scientifique (CNRS) pour l'aide financière dont ils m'ont fait bénéficier et qui a permis la réalisation de ce travail.

Que Monsieur J.P. MORIZUR, Directeur de Recherche au CNRS, Monsieur le Professeur A. MORTREUX (ENSC LILLE) ainsi que Monsieur S. MASSON, Directeur de Recherche à l'ISMRA (CAEN) soient remerciés pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier :

- Messieurs S. DELAVARENNE, Conseiller Scientifique à ELF-ATOCHEM, G. HECQUET, Directeur du secteur Recherche-Developpement-Innovation chez ELF-ATOCHEM et le Professeur P. CAUBERE (Université de NANCY 1) pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail à l'occasion des réunions GRAL.

- Monsieur P. GROSIOUS, responsable du Groupe Organique au Centre de Recherche de Lorraine (ELF-ATOCHEM). Qu'il soit remercié pour sa participation au jury de thèse. Mes remerciements vont également aux membres de son équipe, notamment Monsieur A. RIONDEL, ingénieur, et J-F. CROIZY, ingénieur (qui a parrainé ce travail) pour leur collaboration tout au long de cette thèse.

Je remercie chaleureusement tous les techniciens du laboratoire et plus précisément M^{me} M. WANIOWSKI (RMN ¹³C et ³¹P), M^{lle} C. LUCAS (Spectrométrie de Masse), M^{me} V. PODDIG (Analyse élémentaire) et Mr G. GUARATO, ainsi que M^{me} F. WUNSCH (secrétaire).

Mes pensées vont également à tous les membres du laboratoire, notamment au professeur G. KIRSCH et à Mr R. GRUBER, enseignant à l'IUT et responsable de recherches au LCO. Que mes collègues de laboratoire trouvent ici un témoignage de mon amitié : Mina AADIL, Hassan CHANTAR, Alain COMEL, Jean-Yves MELWIG, Jean-Michel NDONG MEBAH, Didier ROBERT ainsi que tous les autres. Enfin, je n'oublierai pas les moments passés avec Martine CERF et Mohamed DARIF qui ont déjà soutenu leurs travaux.

Notes concernant la numérotation utilisée :

- pour les produits de départ ou les produits de réaction non acryliques, nous utiliserons des chiffres simples.

Exemple : **8**

- pour les produits (méth)acryliques, nous emploierons un chiffre suivi d'une lettre : **m** pour les composés méthacryliques et **a** pour les composés acryliques.

Exemple : **5m, 5a**

- pour les produits non isolés, nous appliquerons la même règle en ajoutant des crochets.

Exemple : **[7m]**

Un résumé des formules utilisées est situé en fin de mémoire.

ABREVIATIONS

AA	: Acide acrylique
AcOEt	: Acétate d'éthyle
Add. Mich.	: Addition de Michæl
AIBN	: Azobisisobutyronitrile
AMA	: Acide méthacrylique
APTS	: Acide paratoluènesulfonique
t.Bu	: tertio-Butyle
C.A.	: Chemical Abstract
CAO	: Chlorure d'acryloyle
cat.	: Catalyseur
CMAO	: Chlorure de méthacryloyle
C.P.V.	: Chromatographie phase vapeur
C.T.P.	: Catalyse par transfert de phase
D.A.S.	: Dérivés Acryliques Spéciaux
DCC	: Dicyclohexylcarbodiimine
DIBAL	: Hydrure de diisobutylaluminium
DMAP	: 4-diméthylaminopyridine
DMF	: Diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
DVB	: Divinylbenzène
EMHQ	: Ether monométhyle de l'hydroquinone
Et	: Ethyle
F	: point de fusion
GC/MS	: Chromatographie en phase gazeuse/ Spectrométrie de masse
G.R.A.L.	: Groupe de Recherches Acrylique Lorrain
G.S.	: Groupement Scientifique
HEMA	: Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle
Hex	: Hexyle
HPMA	: Méthacrylate de 3-hydroxypropyle
IR	: Infra-rouge
L.C.O.	: Laboratoire de Chimie Organique de Metz
MACLE	: Méthacrylate de 2-chloroéthyle
MAGLY	: Méthacrylate de glycidyle
MAK	: Méthacrylate de potassium
MANa	: Méthacrylate de sodium
mb	: millibar
MCPBA	: Acide m.chloroperbenzoïque
Me	: Méthyle

min	: minute
MOM	: Méthoxyméthyle
PCC	: Chlorochromate de pyridinium
PMMA	: Polyméthacrylate de méthyle
PPTS	: p.toluène sulfonate de pyridinium
i.Pr	: isopropyle
PTZ	: Phénothiazine
Py	: Pyridine
Rdt	: Rendement
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
SM	: Spectrométrie de masse
sol.aq.	: Solution aqueuse
TEBA	: Bromure de tétraéthylammonium
Tg	: Température de transition de phase
THF	: Tétrahydrofuranne
THP	: Tétrahydropyranyle
UV	: Ultra-violet

SOMMAIRE

pages

1 *INTRODUCTION*

PRESENTATION

3 *A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

5 **I - Les sulfonates et sulfates (méth)acrylés**

5 **I - 1 Les acides sulfoniques et leurs sels**

6 **I - 2 Les sulfates acides et leurs sels**

7 **I - 3 Autres sels**

8 **II - Les (méth)acrylates sulfurés et les thio(méth)acrylates comportant une fonction acide carboxylique**

10 **III - Les (méth)acrylates comportant une fonction phosphonique ou phosphorique**

10 **III - 1 Les acides phosphoniques**

12 **III - 2 Les acides phosphoriques**

13 **IV - Les xanthates et les acides dithlocarboxyliques et dérivés**

15 *B. STRATEGIE DE SYNTHÈSE*

1^{ère} partie

- 27 **I - Les acides sulfoniques et les sulfonates
 (méth)acrylés**
- 28 **I - 1 Action d'un sel (méth)acrylique sur une sultone**
- 29 **I - 2 Réaction d'estérification**
- 32 **I - 3 Action de Na₂SO₃**
32 - *Sur des méthacrylates halogénés*
33 - *Sur le Méthacrylate de Glycidyle (MAGLY)*
- 36 **II - Les sulfates acides méthacrylés**
- 37 **III - Conclusion**

2^{ème} partie

- 38 **I - Les (méth)acrylates comportant une fonction
 acide carboxylique**
- 42 **I - 1 Oxydation de (méth)acrylates hydroxylés**
- 46 **I - 2 Synthèse de (méth)acrylates hydroxylés
 sulfurés**
- 46 ***I-2-1 Substitution nucléophile par un mercaptate***
48 ***I-2-2 Protection et déprotection d'une fonction
 hydroxyle***
- 48 ***I-2-2-1 Formation d'éther tétrahydropyranilique***
51 ***I-2-2-2 Formation d'éther méthoxyméthylque***

54	I - 3 Synthèse de (méth)acrylates comportant une fonction ester ou acide
54	<i>I-3-1 Esters éthyliques</i>
57	<i>I-3-2 Esters tertio butyliques</i>
58	<i>I-3-2-1 Composés non sulfurés</i>
62	<i>I-3-2-2 Composés sulfurés</i>
63	I-3-2-2-a Condensation sur le C(M)AO
63	I-3-2-2-b Chloration et condensation sur le MAK
65	I-3-2-2-c Déprotection des esters tertiobutyliques
65	I - 4 Réactions réalisées à partir des acides et esters sulfurés
65	<i>I-4-1 Oxydation de l'atome de soufre (sulfoxyde et sulfone)</i>
66	<i>I-4-2 Réactivité de la fonction acide terminale</i>
66	<i>I-4-2-1 Réaction d'estérification</i>
67	<i>I-4-2-2 Synthèse et réaction du chlorure d'acide</i>
69	II - Thio(méth)acrylates comportant une fonction acide carboxylique ou ester
71	II - 1 Action du CMAO sur un mercaptoacide
71	II - 2 Action du CMAO sur des mercaptates fonctionnalisés
72	<i>II-2-1 Etude bibliographique</i>
73	<i>II-2-2 Méthodes testées</i>
75	<i>II-2-2-1 Réductions de disulfures</i>
77	<i>II-2-2-2 Action de l'acéthylthiourée sur un halogénoester</i>
78	<i>II-2-2-3 Synthèse de thiol par CTP à partir d'un halogénure d'alkyle</i>

- 79 *II-2-2-4 Addition de Na₂S/CS₂ sur l'acrylate de t.Butyle*
- 80 *II-2-2-5 Réaction de protection/déprotection du groupement thiol.*
- 83 ***II-2-3 Condensation sur le C(M)AO***
- 85 **II - 3 Ouverture d'un thiirane par le CMAO**
- 87 **II - 4 Synthèse de thiométhacrylates hydroxylés**
- 89 **III - Conclusion**

3ème Partie

- 90 **I - Acides phosphoniques (méth)acrylés et dérivés**
- 92 **I - 1 Action de la diéthylphosphite sur des méthacrylates halogénés**
- 93 **I - 2 Action de la triéthylphosphite sur des méthacrylates halogénés**
- 93 ***I-2-1 Réaction avec des méthacrylates chlorés***
- 94 ***I-2-2 Réaction avec des méthacrylates iodés***
- 94 ***I-2-3 Cas des composés acrylés***
- 95 ***I-2-4 Introduction de la fonction phosphorée en α***
- 95 **I - 3 Synthèse de dialkylphosphonates hydroxylés et réaction avec le C(M)AO**
- 95 ***I-3-1 Synthèse de dialkylphosphonates (méth)acrylés sulfurés***
- 97 ***I-3-2 Synthèse de dialkylphosphonates (méth)acrylés non sulfurés***

100	I - 4 Synthèse de dialkylphosphonates thio(méth)acrylés
100	<i>I-4-1 Action de la triéthylephosphite sur un thiométhacrylate halogéné</i>
101	<i>I-4-2 Synthèse de mercaptodiéthylphosphonate ; condensation sur un système acrylique protégé</i>
103	<i>I-4-3 Ouverture d'un thiiranne</i>
105	II - Obtention des acides phosphoniques méthacrylés par déalkylation de dialkylphosphonates
105	II-1 Bibliographie
107	II-2 Réaction d'hydrolyse par action de réactifs silylés
109	III- Conclusion

4ème partie

110	I - Dithiocarbonates méthacrylés
113	II - Trithiocarbonates méthacrylés
115	<i>CONCLUSION</i>

PARTIE EXPERIMENTALE

- 117 **I - Sulfonates et sulfates (méth)acryliques**
- 118 **I - 1 Action d'une sultone sur un sel alcalin d'acide (méth)acrylique**
- 118 **I - 2 Estérification d'acides hydroxysulfoniques**
◇ *par l'AMA*
◇ *par le CMAO*
- 120 **I - 3 Action de Na₂SO₃**
◇ *sur des méthacrylates halogénés*
◇ *sur le MAGLY*
- 121 **I - 4 Action de l'acide chlorosulfonique sur des méthacrylates hydroxylés**
- 122 **II - Réactions d'oxydation de (méth)acrylates hydroxylés**
- 122 **II- 1 Réaction d'oxydation de Jones**
- 123 **II- 2 Réaction d'oxydation par le PCC**
◇ *en suspension dans CH₂Cl₂*
◇ *supporté sur alumine*
- 123 **II- 3 Autres réactions d'oxydation**
II- 3- 1 Oxydation par l'eau oxygénée par CTP
II- 3- 2 Oxydation par l'eau oxygénée et NaClO₂
II- 3- 3 Oxydation par le DMSO
◇ *DMSO / P₂O₅ / Et₃N*
◇ *DMSO / (COCl)₂*
II- 3- 4 Action de l'acide nitrique 2N

- 125 **III - Synthèse de produits de départ non acryliques**
- 125 **III- 1 Protection de la fonction hydroxyle d'halogénoalcools**
par le DHP
par le MOM
- 126 **III- 2 Synthèse d'halogénoacides par oxydation d'halogénoalcools**
- 126 **III- 3 Synthèse d'esters t.Butyliques à partir d'acides**
- 127 **III- 4 Synthèse du 11-bromo 1-undécène**
- 128 **III- 5 Synthèse de diéthylphosphonates par la réaction d'Arbusov**
- 129 **III- 6 Synthèse d'alcools sulfurés**
III-6-1 Réaction d'un mercaptan sur un halogénure
III-6-2 Addition d'un mercaptan sur une double liaison
- 132 **III- 7 Préparation de chlorures sulfurés à partir d'alcools sulfurés**
- 133 **III- 8 Synthèse de mercaptans**
III-8-1 Synthèse et réduction de disulfures
III-8-1-1 Synthèse de disulfures
III-8-1-2 Essais de réduction de disulfures
◇ action de NaBH₄ par CTP
◇ action de NaBH₄ dans un solvant
◇ distillation de disulfure 96
III-8-2 Action de l'acétylthiourée sur un halogénure d'alkyle
III-8-3 Synthèse de thiol par CTP
III-8-3-1 Préparation de O-t.butyle dithiocarbonate de potassium
III-8-3-1 Synthèse du mercaptan N° 100
III-8-4 Action de Na₂S/CS₂ sur l'ATBU.
III-8-5 Action de NH₃/MeOH sur un dérivé thioacétylé

- 137 **III- 9 Synthèse d'époxydes fonctionnalisés**
- 138 **III- 10 Synthèse de thiiranes fonctionnalisés**
- 138 **IV - Synthèse de produits de départ
(méth)acryliques**
- 138 **IV - 1 Synthèse de méthacrylates chlorés**
- 139 **IV - 2 Synthèse de (thio)méthacrylates iodés**
- 140 **IV - 3 Synthèse de tosylate méthacrylique**
- 141 **V - Synthèse de (méth)acrylates
fonctionnalisés**
- 141 **V - 1 Réaction de condensation du C(M)AO sur des
alcools fonctionnalisés**
- 142 **V - 2 Réaction de condensation du MAK sur des
halogénures**
◇ ***C.T.P : solide/liquide (CH₃CN, aliquat)***
◇ ***C.T.P : liquide/liquide (CHCl₃/H₂O, t.Bu₄N⁺HSO₄⁻)***
- 144 **V - 3 Réaction de déprotection de groupements
OTHP ou MOM.**
V-3-1 Action de l'acide formique sur le composé 29m
V-3-2 Déprotection par le PPTS
- 146 **V - 4 Accès aux (méth)acrylates acides par
hydrolyse d'esters**
- 147 **V - 5 Réactions réalisées à partir des acides ou
des esters (méth)acrylés**
***V-5-1 Oxydation de l'atome de soufre (sulfoxyde et
sulfone)***
◇ ***Synthèse du sulfoxydes***
◇ ***Synthèse de sulfones***

- V - 5 - 2 Réactivité de la fonction acide terminale**
- ◇ *Réaction d'estérification*
 - ◇ *Préparation du chlorure d'acide*
 - ◇ *Synthèse d'ester*
 - ◇ *Synthèse de thioester*
- 149 **V - 6 Synthèse de diéthylphosphonates méthacrylés et réaction d'hydrolyse**
- V - 6 - 1 Synthèse de diéthylphosphonates méthacrylés par la réaction d'Arbusov**
- V - 6 - 2 Synthèse de l' α -(diéthoxyphosphinylméthyl) acrylate d'éthyle (N°170)**
- V - 6 - 3 Réaction d'hydrolyse des diéthylphosphonates**
- V - 6 - 4 Synthèse de sel de monoanilinium d'acides phosphoniques méthacrylés**
- 153 **V - 7 Réaction de protection/déprotection de la fonction acrylique**
- V - 7 - 1 Protection par le thiophénol**
- V - 7 - 2 Condensation sur un mercaptan**
- V - 7 - 3 Oxydation par l'oxone**
- V - 7 - 4 Réaction de déprotection**
- 155 **V - 8 Réactions de condensation directe**
- ◇ *En présence d'une base tertiaire*
 - ◇ *Réaction entre un mercaptate et le C(M)AO*
- 155 **V - 9 Réactions d'ouverture de thiirane**
- 156 **V - 10 Synthèse de dithiocarbonates méthacrylés**
- ◇ *par action d'une base sur un méthacrylate hydroxylé*
 - ◇ *par CTP*
- 157 **V - 11 Synthèse de trithiocarbonates méthacrylés**

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La littérature concernant la chimie des polymères (méth)acryliques montre que de nombreuses recherches ont été réalisées depuis près de 150 ans.

Toutes ces recherches ont permis de mettre au point la fabrication industrielle de polymères, que l'on retrouve sous diverses formes dans notre vie quotidienne : adhésifs, colles, peintures, matières plastiques de toutes formes. Ils interviennent aussi dans des secteurs de pointes tels que l'aéronautique ou le domaine biomédical.

Malgré l'abondance des polymères (méth)acryliques, il est nécessaire, comme dans les autres domaines scientifiques, de poursuivre les recherches. En effet, si un certain nombre de composés a trouvé des applications et des débouchés bien établis (comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)¹, les peintures acryliques²...), il est important de découvrir des molécules nouvelles. Ceci est vrai, non seulement pour les utilisateurs de polymères qui attendent des produits de plus en plus performants ou ayant des propriétés bien spécifiques, mais aussi pour les fabricants qui désirent diversifier leur gamme de produits.

C'est dans cet esprit qu'a été créé en 1988 le G.R.A.L (Groupe de Recherche Acrylique Lorrain), qui met en collaboration la société ELF- ATOCHEM, le Centre National de Recherche Scientifique (C.N.R.S), et les universités de Nancy 1 (P.Caubère) et Metz (D.Paquer). Dans le cadre de ce G.S., trois thèses ont déjà été soutenues³⁻⁵. A Nancy 1, l'effort s'est porté sur l'étude de la fonctionnalisation nucléophile de (méth)acrylates halogénés, et l'hydroxylation en α^4 , ainsi que celle de la fonctionnalisation électrophile sélective de (méth)acrylates insaturés³. A Metz, le L.C.O s'est axé sur la synthèse de nouveaux monomères (méth)acryliques et thio(méth)acryliques soufrés et phosphorés⁵.

Dans ce mémoire, après une partie bibliographique dans laquelle nous passerons en revue les produits (méth)acryliques **soufrés et/ou phosphorés hydrosolubles**, nous présenterons la synthèse des monomères de ce type.

Remarque : Comme nous allons le voir dans ce mémoire, tous les monomères que nous avons synthétisés ne sont pas solubles dans l'eau. Cependant, ces produits non solubles dans l'eau peuvent trouver un intérêt

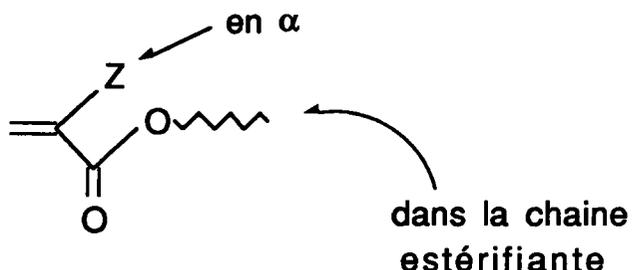
par leur structure elle-même, ou servent de produits de départ à d'autres monomères contenant des fonctions pouvant générer des sels.

Ces composés font l'objet d'études particulières dans le cadre du projet D.A.S. (Dérivés Acryliques Spéciaux), mis en place au départ par NORSOLOR. Ainsi, le développement de monomères cationiques intervient dans de nombreuses études et spécialement la synthèse d'ammoniums quaternaires, obtenus par quaternisation d'acrylamides.

Pour notre part, nous nous sommes attachés à obtenir des composés hydrosolubles contenant des hétéroatomes tels que l'atome de soufre et/ou de phosphore, l'utilisation de ces deux éléments étant à la base de différents travaux effectués au L.C.O.

A partir d'un système (méth)acrylique de base, on peut envisager l'introduction de systèmes hydrophiles à plusieurs niveaux:

- en α
- dans la chaîne estérifiante



L'introduction simultanée d'hétéroatome et de groupement hydrosoluble peut se concevoir de deux manières :

◇ En effet, on peut introduire dans un composé (méth)acrylique simple, des groupes "hydrophiles hétéroatomiques", parmi lesquels :

- un acide sulfonique (SO_3H) ou sulfurique (OSO_3H)
- un acide phosphonique [$\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$] ou phosphorique [$\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$]

◇ On peut également introduire ces fonctions ou d'autres (telle que la fonction acide carboxylique CO_2H) dans un acrylique contenant un hétéroatome plus ou moins proche de cette fonction.

Avant de présenter notre travail, nous avons dégagé les principales applications pratiques des polymères hydrosolubles.

PRESENTATION

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les polymères hydrosolubles trouvent leur place dans de nombreux domaines d'application² :

- Dans le marché des encres, ils servent de liant dont le rôle consiste à maintenir ensemble des particules, pour améliorer les propriétés mécaniques et chimiques de l'ensemble. Lorsque la viscosité d'un liant est élevée, il porte le nom de **résine**. On trouve ainsi des résines qui sont des copolymères à base d'acide acrylique. Elles sont polymérisées en solution dans un solvant et neutralisées par des agents divers (ammoniaque, diméthylaminoéthanol, diméthylaminopropanol...) en fonction des propriétés ultérieures exigées. Cette neutralisation rend les résines hydrosolubles. Celles-ci remplacent les résines maléiques utilisées auparavant, en apportant de nombreuses améliorations telles qu'une meilleure impression et une vitesse de séchage plus rapide.

- Les polymères solubles dans l'eau interviennent aussi dans le traitement des eaux usées. Les eaux polluées renferment des matières solides en suspension, qui si elles sont très petites sont dites colloïdales et décantent très lentement. Pour agglomérer ces particules, on utilise des agents de *floculation*, qui permettent la formation de flocons, mille à dix mille fois plus gros que les particules de départ, ce qui entraîne une sédimentation plus rapide. Les **floculants** sont des polymères et copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique (et/ou leurs sels de sodium), d'acrylamides et d'acrylates ou de méthacrylates d'alcools aminés.

On peut classer ces composés en trois catégories:

- les polyacrylamides (polymères non ioniques)
- les copolymères de l'acrylamide avec l'acide acrylique (polymères anioniques)
- les copolymères de l'acrylamide avec le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle (polymères cationiques).

Les eaux à traiter contiennent aussi des ions métalliques divalents peu solubles, comme Mg^{2+} ou Ca^{2+} qui se déposent facilement dans les canalisations domestiques et industrielles. Cet inconvénient peut être limité par l'utilisation de **résines échangeuses d'ions** qui substituent aux ions divalents peu solubles, des ions monovalents très solubles. Ces résines sont, soit de type cationique faible, préparées à partir de copolymères de divinylbenzène (DVB) et d'acide acrylique (AA) ou d'acide méthacrylique (AMA), soit de type anionique faible et dérivent de DVB et d'acrylamide substitué.

On utilise aussi des **séquestrants**, qui complexent les ions divalents et les rendent solubles. Les séquestrants polyacryliques sont constitués de chaînes polymériques hydrophiles de longueur faible (10 à 20 maillons d'AA). Il faut noter qu'ils sont de plus en plus utilisés, à la fois dans les eaux de chaudières industrielles, et dans les lessives domestiques.

Enfin l'eau contient des matières solides en suspension, dotées d'une faible charge électrique qui ont tendance à se déposer. Pour éviter ces dépôts, on utilise des **dispersants polyacryliques**, polyacrylates de longueur moyenne (1000 à 3000 maillons) qui enrobent ou absorbent les particules. On obtient alors un effet dispersant qui maintient les particules solides en suspension dans l'eau et s'oppose à leur décantation.

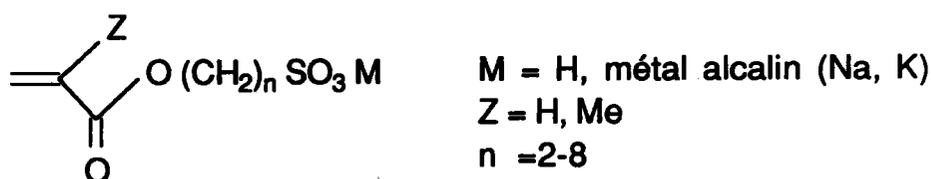
- Pour finir, il nous faut citer les polymères acryliques hydrophiles. Ceux-ci, polymérisés à partir de monomères solubles dans l'eau (par exemple l'AA) ne sont plus solubles à partir d'un poids moléculaire élevé. Cependant, ils possèdent un grand nombre de fonctions OH, ce qui leur permet de s'hydrater en captant de nombreuses molécules d'eau. Ainsi, les **superabsorbants** acryliques, copolymères d'AA et d'acrylates de sodium réticulés sont des produits solides capables d'absorber jusqu'à mille fois leur poids en eau. Ces produits ont trouvé une application dans les couches culottes pour bébé et trouveront dans l'avenir d'autres applications comme le contrôle de l'hygrométrie ou de la pollution due à l'écoulement de solutions aqueuses chargées de solide en suspension ou enfin le contrôle de problèmes d'étanchéité.

La bibliographie concernant les composés acryliques solubles dans l'eau est très vaste. Nous allons décrire ci-dessous les exemples de composés qui concernent *notre domaine d'étude*, ainsi que leurs modes d'obtention et leurs applications.

I- Les sulfonates et sulfates (méth)acrylés

I-1 Les acides sulfoniques et leurs sels

Ces composés ont la formule générale suivante :

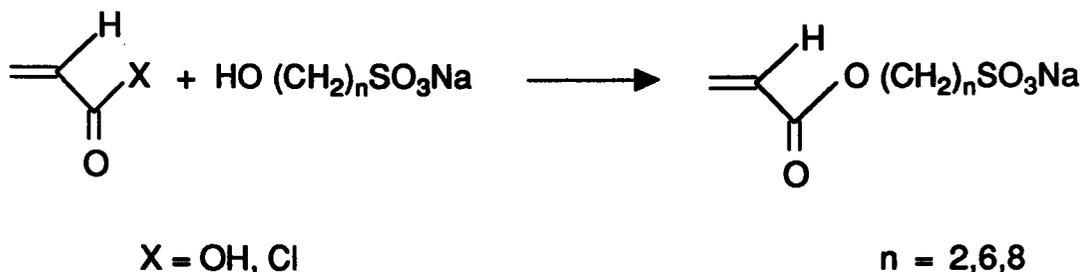


et sont préparés selon diverses méthodes :

• La méthode la plus courante est l'action de l'acide (méth)acrylique sur une sultone⁶⁻¹³, et plusieurs modes opératoires sont utilisés :

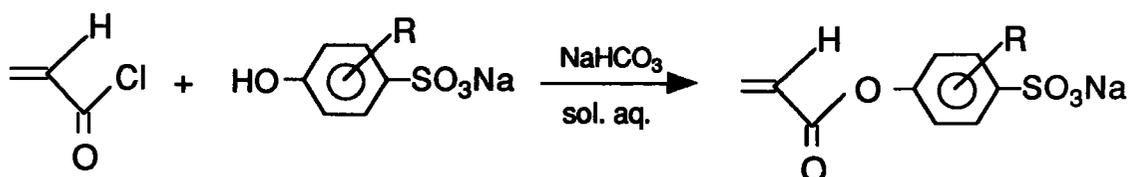
- ◊ Réaction en milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) en présence d'un alcoolate^{7,8},
- ◊ Réaction en milieu aqueux en présence de soude⁶,
- ◊ Réaction dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence de carbonate¹⁰,
- ◊ Réaction du méthacrylate de potassium (MAK), en utilisant l'AMA comme solvant⁹.

• Une autre méthode est l'estérification de l'AA ou du CAO avec un hydroxysulfonate^{14,15} :



La réaction d'estérification par l'AA est réalisée dans le xylène en utilisant une quantité catalytique d'acide hydroxyéthylsulfonique.

• Enfin, trois références bibliographiques relatent la synthèse de sulfonates aromatiques par action du chlorure d'acryloyle (CAO) sur des hydroxybenzènes sulfonates¹⁶⁻¹⁸:

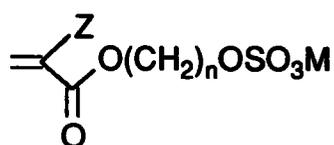


R = alkyle

Ces produits trouvent leur application comme détergents ou comme stabilisateurs d'émulsions¹⁷.

I-2 Les sulfates acides et leurs sels

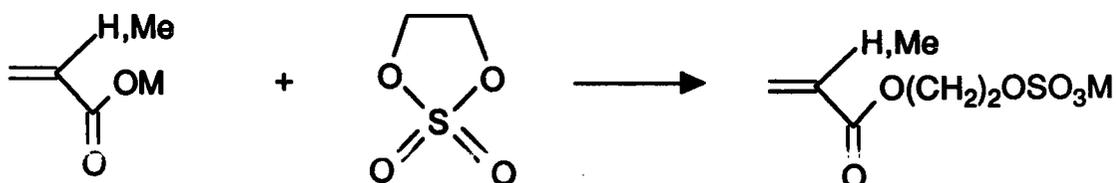
Pour aboutir aux sulfates de formule générale



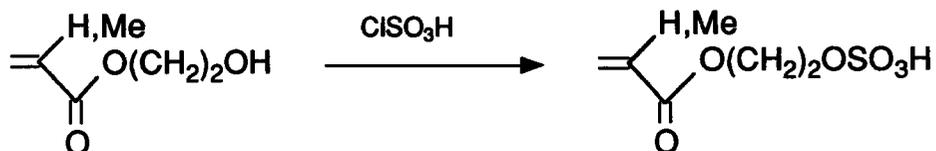
M = H, métal alcalin (Na, K)
 Z = H, Me
 n = 2

on note trois réactions :

◊ Ouverture du sulfate d'éthylène par le (M)AK^{19,20}

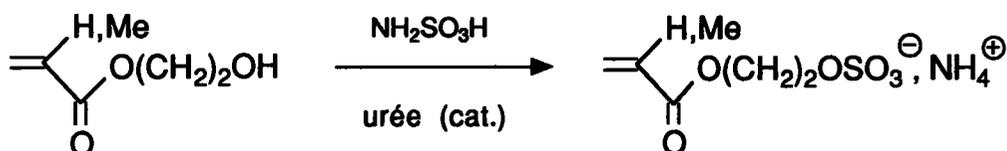


◇ Action d'un agent sulfatant, en particulier l'acide chlorosulfonique, sur un hydroxy(méth)acrylate^{21,22}



Cette méthode, relativement récente, est aussi utilisée sur des acrylamides hydroxylés²³⁻²⁵.

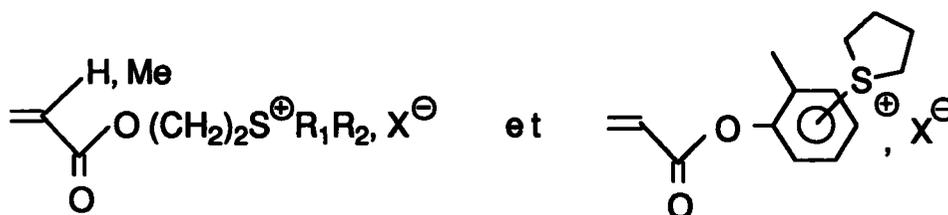
◇ Action de l'acide sulfamique²⁶



Ces produits sont employés comme polyélectrolytes dans les revêtements ou comme détergents / dispersants²⁶.

I-3 Autres sels

Nous citerons pour mémoire deux sels de sulfonium²⁷⁻²⁹ :

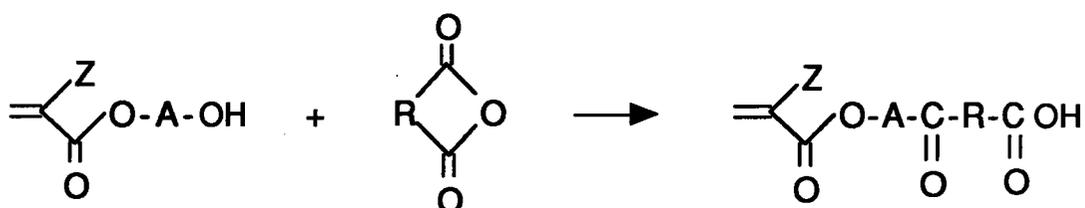


Ces produits sont utilisés comme polyélectrolytes²⁸, comme agents flocculants²⁸ et dans les fibres acrylonitriles²⁷ (augmentation de la coloration)

II- Les (méth)acrylates sulfurés et les thio(méth)acrylates comportant une fonction acide carboxylique

Suite à notre recherche bibliographique concernant les acrylates sulfurés, nous avons pu constater "l'inexistence" à l'heure actuelle de monomère acrylique "acide" contenant un atome de phosphore ou de soufre. En ce qui concerne les acides non sulfurés ou phosphorés, on peut citer quelques exemples :

- Deux brevets Japonais^{30,31} revendiquent la synthèse de composés comportant un groupement acide par ouverture d'anhydride cyclique par un acrylate hydroxylé :



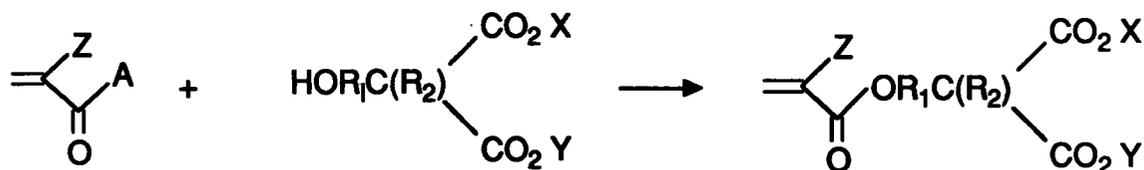
Z = H, Me

A = alkylène, alkenylène

R = aliphatique, alicyclique

Ces monomères sont utilisés pour la préparation de composés de haut poids moléculaire, qui améliorent les propriétés d'adhésion des résines résultantes³⁰.

- Dans un autre brevet, des chercheurs³² décrivent la synthèse d'un monomère portant deux fonctions acides :



A = OH, Cl Z = H, Me

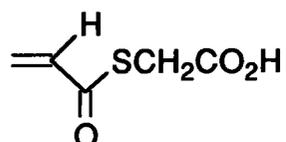
X, Y = H ou métal alcalin

R₁ = alkylène, alkenylène

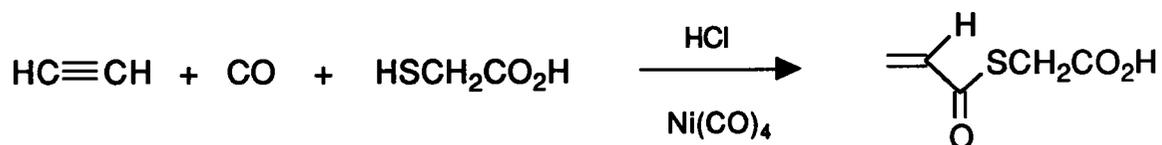
R₂ = alkyle

Il faut noter qu'aucun rendement n'est indiqué. Ces composés sont des adhésifs pour matériaux métalliques ou céramiques, ou des "tissus" pour le corps humain³².

En ce qui concerne les monomères thioacryliques, un seul exemple est connu :



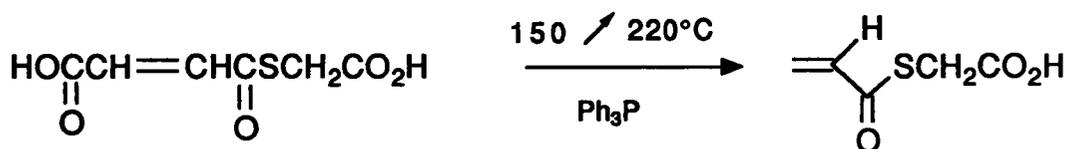
Ce dernier a été obtenu par W. Reppe^{33,34} en 1953 lors de la réaction de l'acétylène avec le monoxyde de carbone et des composés ayant un atome d'hydrogène réactif (alcools ou mercaptans) :



En 1961, ce produit a également été obtenu par une autre méthode³⁵ : le chauffage de maléates ou fumarates de formule générale



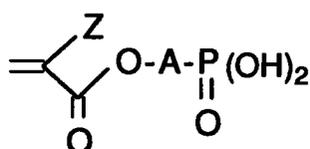
en présence d'un catalyseur (NiO, Al₂O₃, AsPh₃, PPh₃) :



III- Les (méth)acrylates comportant une fonction phosphonique ou phosphorique

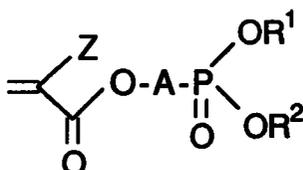
III-1 Les acides phosphoniques

Dans notre étude bibliographique, nous avons relevé peu de références qui concernent la synthèse des composés comportant un groupement acide phosphonique ou les sels correspondants :



Z = H, Me
A = alkylène

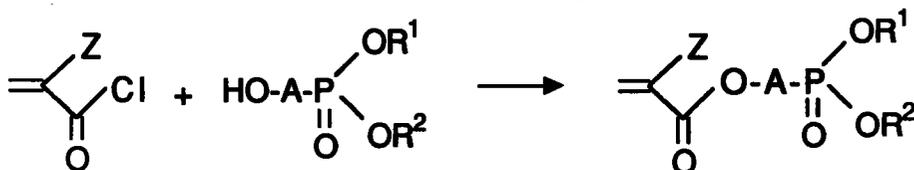
Par contre, on rencontre un grand nombre de références³⁸⁻⁵¹ traitant de la synthèse des diesters d'acides phosphoniques :



Z = H, Me
A = alkylène
R1, R2 = alkyle

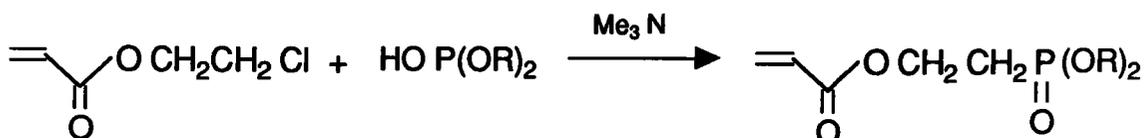
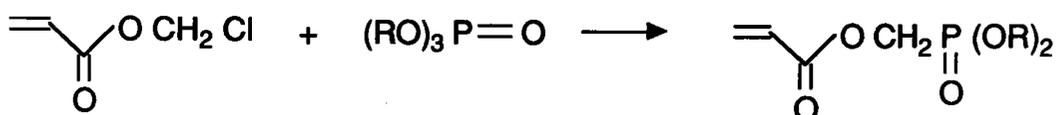
Nous rappellerons brièvement quelques modes de préparation de ces esters :

- De nombreux brevets revendiquent la réaction entre un alcool phosphonique et le chlorure de (méth)acryloyle. Cependant, les rendements sont très variables (de 14 à 70 %)³⁸⁻⁴⁵ :



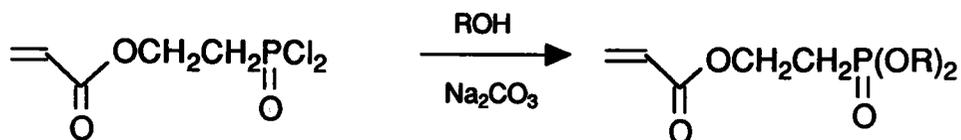
Z = H, Me A = alkylène
R1, R2 = alkyle

- Deux références font intervenir des acrylates chlorés^{46,47} :

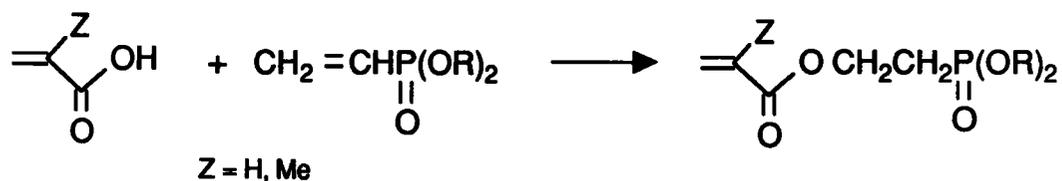


D'autres réactions consistent à faire réagir :

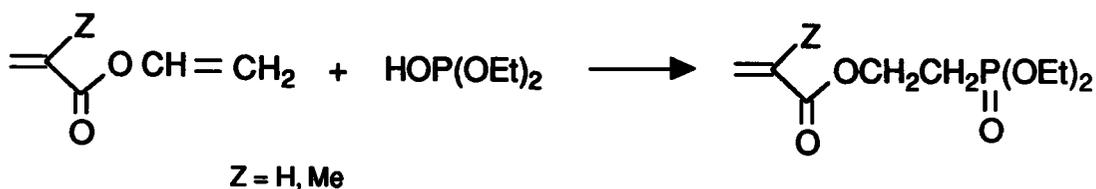
- un alcool sur un dichlorure de phosphoryle acrylé^{48,49} :



- un dialkylphosphonate éthylénique sur l'acide (méth)acrylique⁵⁰



- un dialkylhydroxyphosphite sur le (méth)acrylate de vinyle⁵¹ :

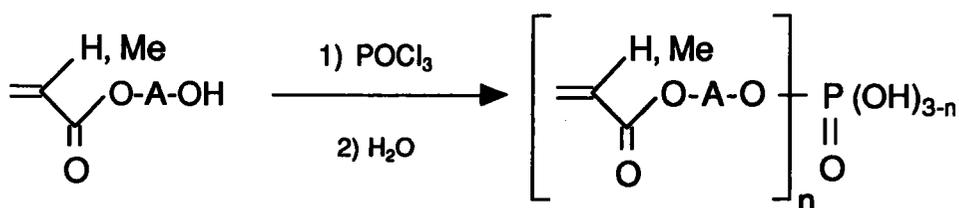


Nous verrons par la suite que nous avons choisi de synthétiser des dialkylphosphonates acrylés, puis de les hydrolyser et de les isoler sous forme d'acide phosphonique ou de leurs sels.

III-2 Les acides phosphoriques

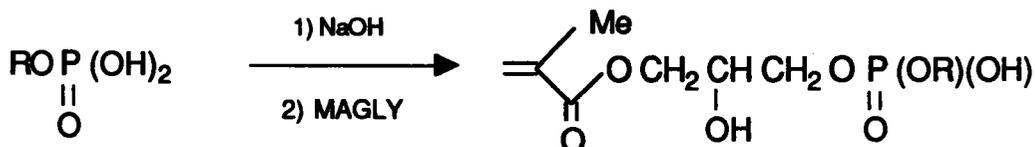
De nombreuses références⁵²⁻⁵⁹ traitent des phosphates (méth)acrylés. Cependant, peu d'entre elles décrivent leur synthèse.

Une des méthodes⁵² consiste à faire réagir POCl_3 sur des hydroxyacrylates, puis à réaliser une hydrolyse :



$n = 1, 2$
 $A = \text{alkylène}$

On peut noter aussi la réaction d'un dihydroxyphosphate avec le MAGLY⁵⁹ :



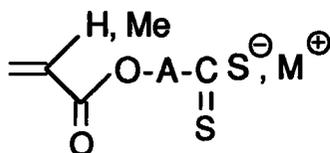
$R = \text{alkyle}$

Ce produit est ensuite polymérisé pour conduire à un film liquide transparent anisotrope.

Ce type de produit semble pouvoir trouver un intérêt dans le traitement des eaux. En effet, les dérivés de l'acide phosphorique possèdent de très bonnes propriétés complexantes vis à vis des métaux. Copolymérisés avec l'AA, ils pourraient constituer des hydrogels utilisables pour l'extraction d'espèces métalliques présentes dans les eaux usées.

IV- Les xanthates et les acides dithiocarboxyliques et dérivés

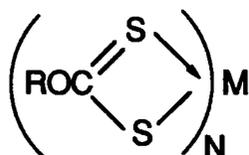
Les xanthates et les sel d'acides dithiocarboxyliques (méth)acrylés ont pour formule générale :



A = alkyle ou alkoxy

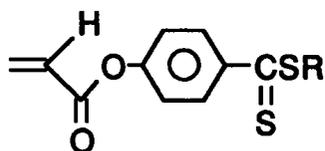
M = métal

◇ Les sels d'acides xanthiques sont connus pour réagir avec les métaux tels que As(III), Bi(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Ni(II), Sb(III), U(VI), pour donner des chelates du type⁶⁰ :



Cependant, aucun sel d'acide xanthique acrylique n'est connu dans la littérature.

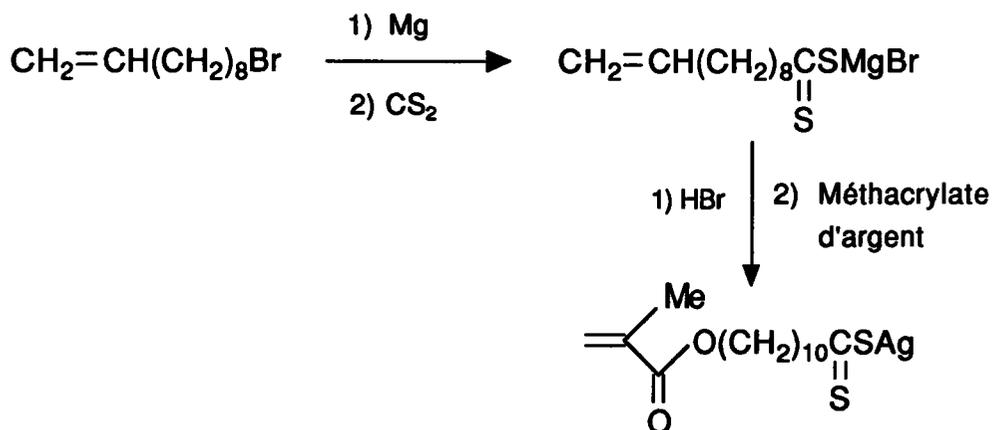
◇ En ce qui concerne les produit du type dithiocarboxylique, J.C.Gressier⁶¹ s'est intéressé à la polymérisation d'acrylates dérivés de phénols dithiocarboxylés de formule générale



R = alkyle

Ils ont été obtenus par réaction du CAO sur un hydroxyphénate dithiocarboxylique. Toutefois, cette publication traite uniquement de la synthèse d'esters dithiocarboxyliques et non de leurs sels.

Nous avons relevé une synthèse d'un sel d'argent d'acide dithiocarboxylique qui passe par la formation intermédiaire d'un organomagnésien⁶² :



Ces composés sont utilisés comme adhésifs. Ils sont résistants à l'eau, forment des liaisons fortes avec divers métaux et sont aussi utilisés comme pâte dentaire⁶².

B. STRATEGIE DE SYNTHÈSE

Notre étude est basée sur l'introduction de divers groupements fonctionnels dans une molécule possédant un motif acrylique. Comme nous l'avons déjà mentionné, les fonctions que nous avons étudiées sont les suivantes :

- sulfonates et sulfates
- acides carboxyliques
- phosphonates
- xanthates

Tout au long de notre travail, nous nous sommes efforcés d'aboutir à de nouveaux monomères par différentes méthodes qui font intervenir :

- des condensations de molécules fonctionnalisées sur des acryliques de base (A(M)A, (M)AK, HE(M)A, (M)AGLY...)
- des transformations de groupements fonctionnels déjà présents dans un acrylate (oxydation, substitution...).

Parmi les nouveaux monomères, certains ont été préparés en plus grande quantité (de l'ordre de 50 g) afin de tester leur aptitude à la (co)polymérisation et de mesurer quelques propriétés physico-chimiques (Tg notamment²).

Les différentes voies de synthèse que nous avons étudiées sont représentées par les schémas suivants :

- *Schéma 1* : Synthèse de sulfonates et sulfates (méth)acrylés

- *Schéma 2a* : Synthèse de (méth)acrylates acides non sulfurés
- *Schéma 2b* : Synthèse d'hydroxyméthacrylates sulfurés et d'hydroxythiométhacrylates
- *Schéma 2c* : Synthèse de (méth)acrylates acides sulfurés
- *Schéma 2d* : Réactions réalisées à partir des acides et esters (méth)acrylés
- *Schéma 2e* : Synthèse de thio(méth)acrylates acides et esters

- *Schéma 3a* : Synthèse de phosphonates (méth)acryliques non sulfurés
- *Schéma 3b* : Synthèse de phosphonates (méth)acryliques sulfurés
- *Schéma 3c* : Synthèse de phosphonates thio(méth)acryliques

- *Schéma 4* : Synthèse de dithio et trithiocarbonates (méth) acryliques

Schéma 1

Synthèse de sulfonates et sulfates (méth)acrylés

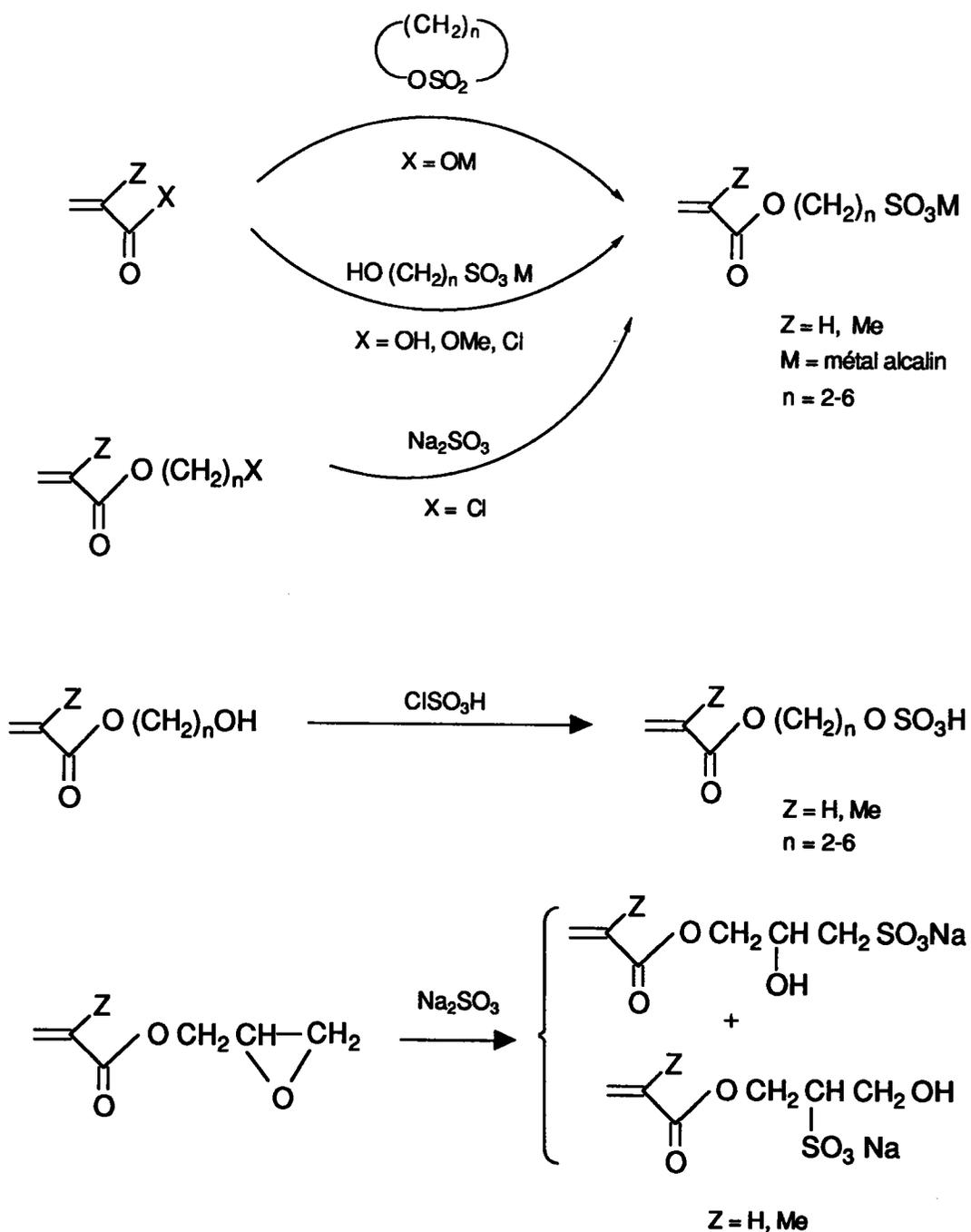


Schéma 2a

Synthèse de (méth)acrylates acides non sulfurés

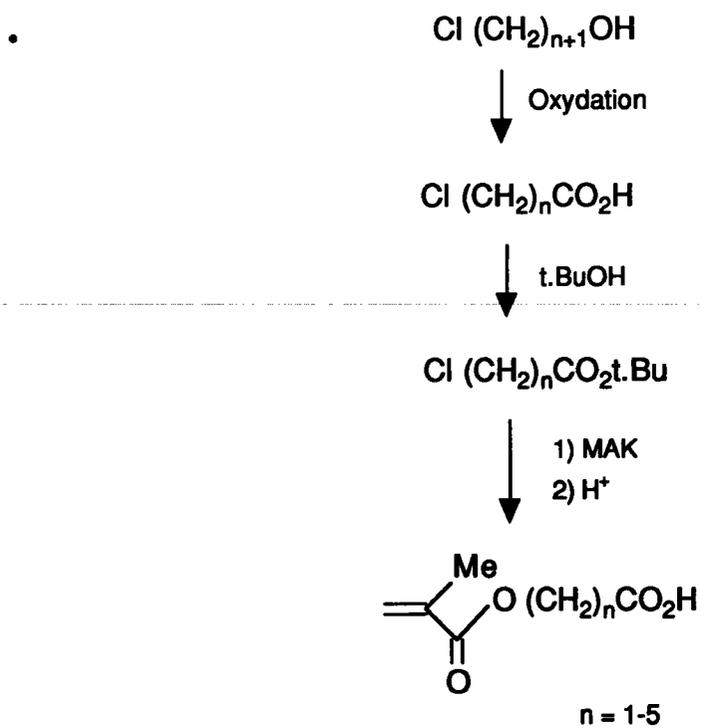
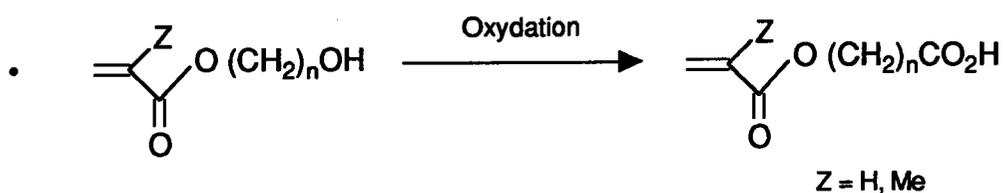


Schéma 2b

Synthèse d'hydroxy méthacrylates sulfurés
et d'hydroxy thiométhacrylates

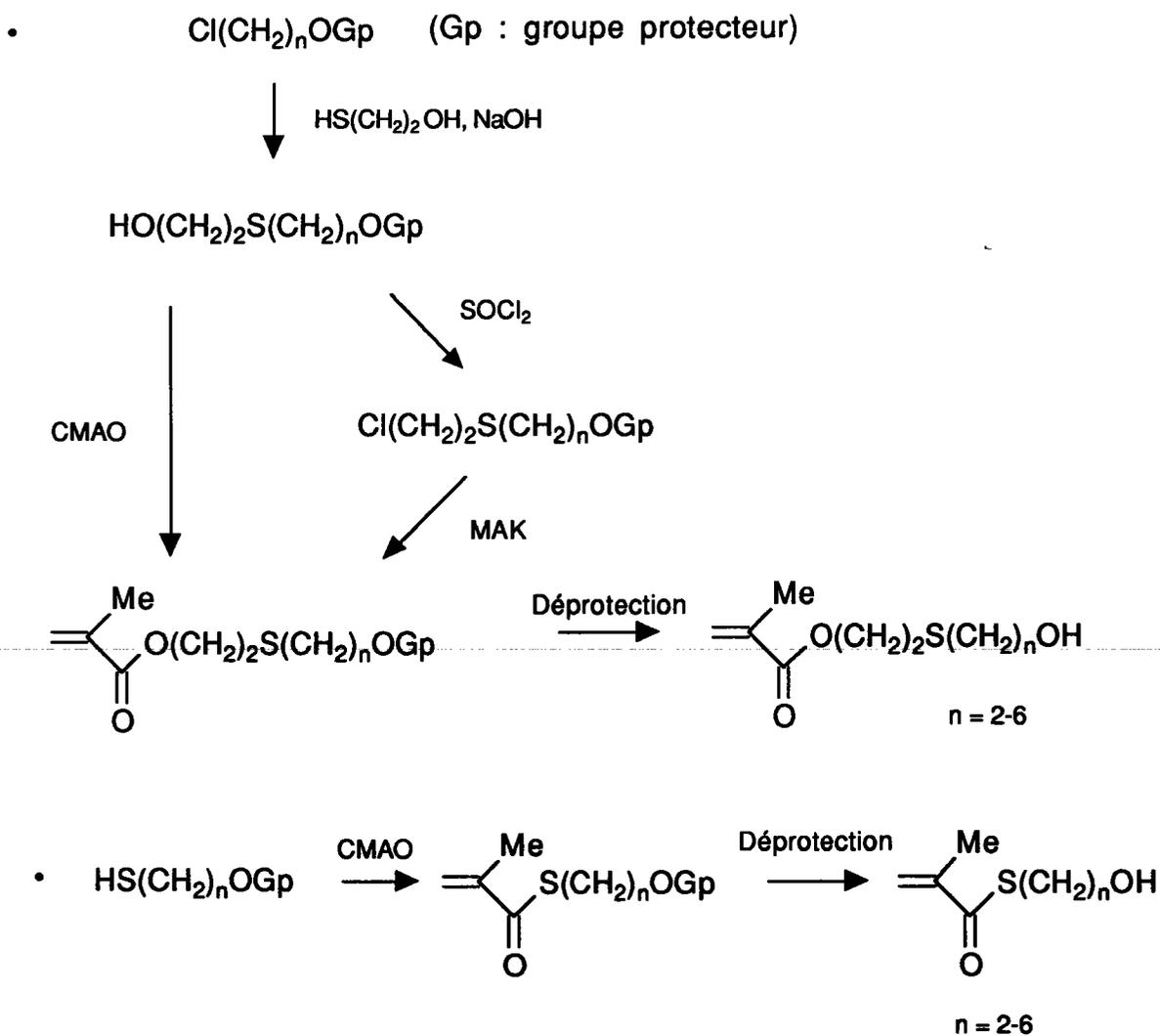
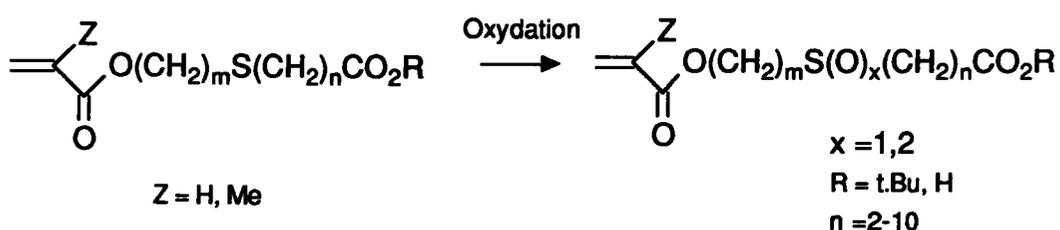


Schéma 2d

Réactions réalisées à partir des acides et esters (méth)acrylés

- Synthèse de sulfoxyde et de sulfone



- Réaction d'estérification

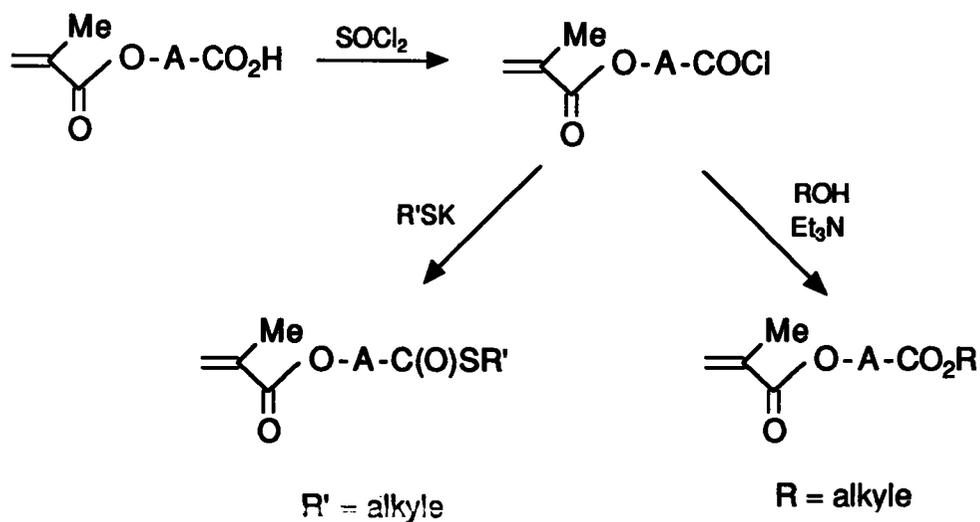
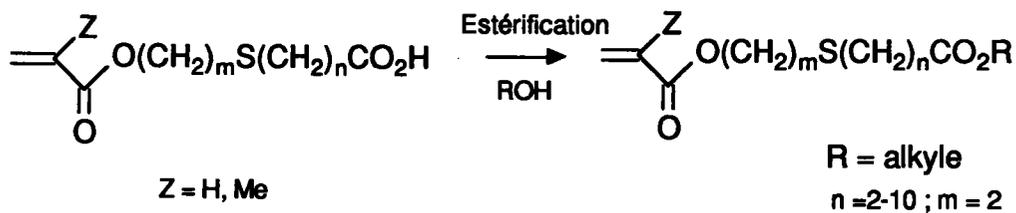
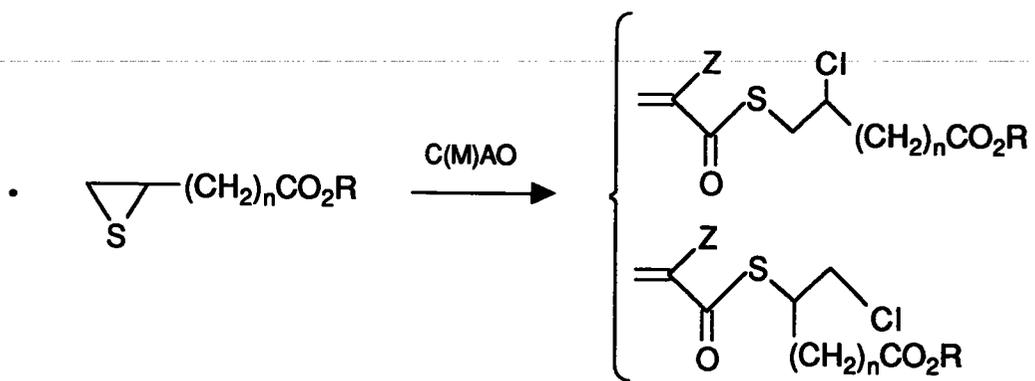
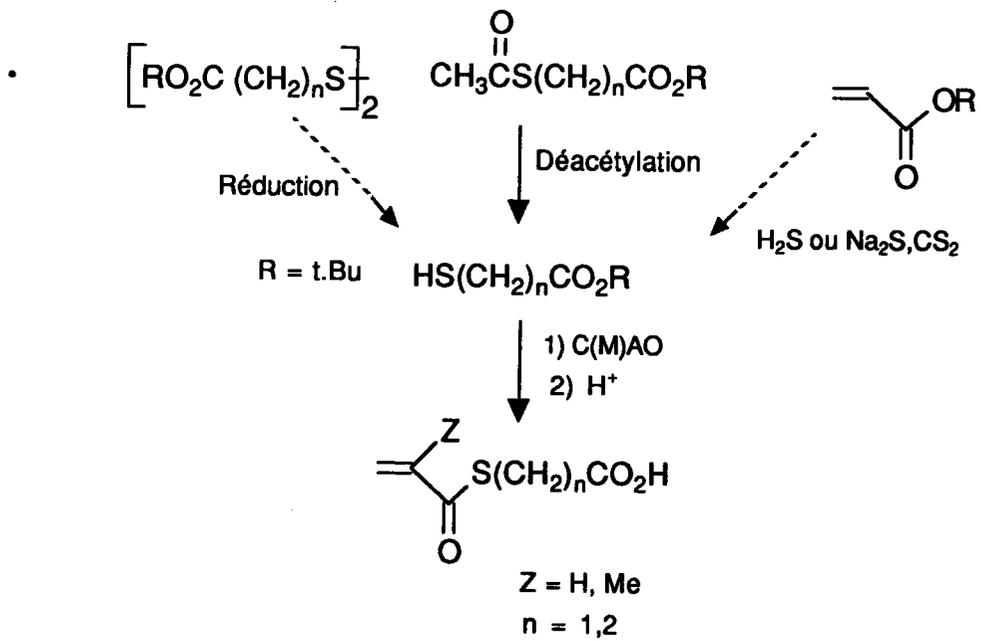


Schéma 2e

Synthèse de thio(méth)acrylates
acides et esters

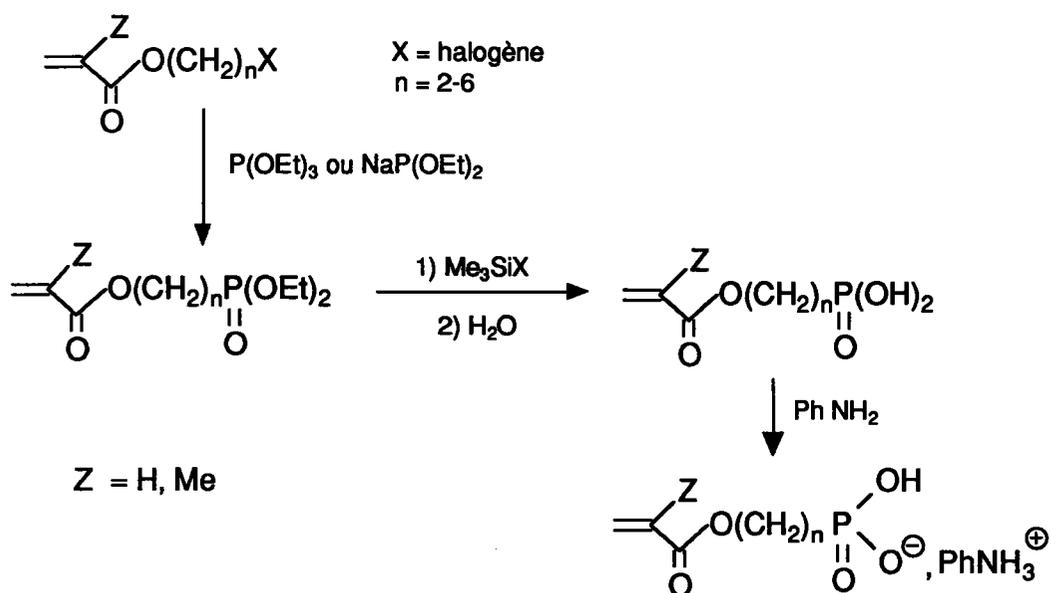


Z = H, Me
R = t.Bu
n = 8

Schéma 3a

Synthèse de phosphonates
(méth)acryliques non sulfurés

- Introduction d'une fonction phosphonique dans la chaîne estérifiante



- Introduction d'une fonction phosphonique en α

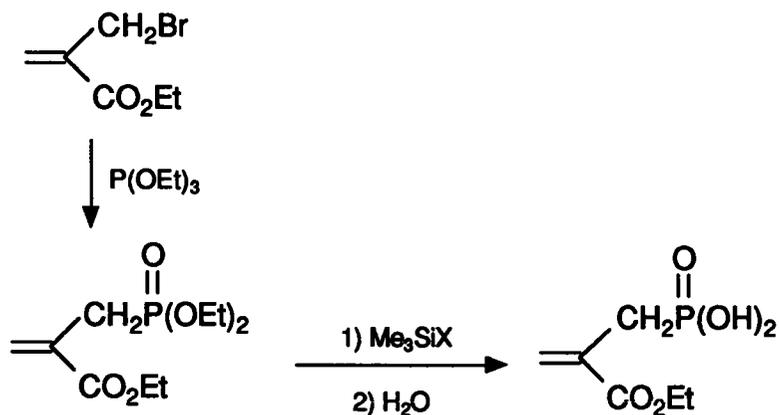


Schéma 3b

Synthèse de phosphonates
(méth)acryliques sulfurés

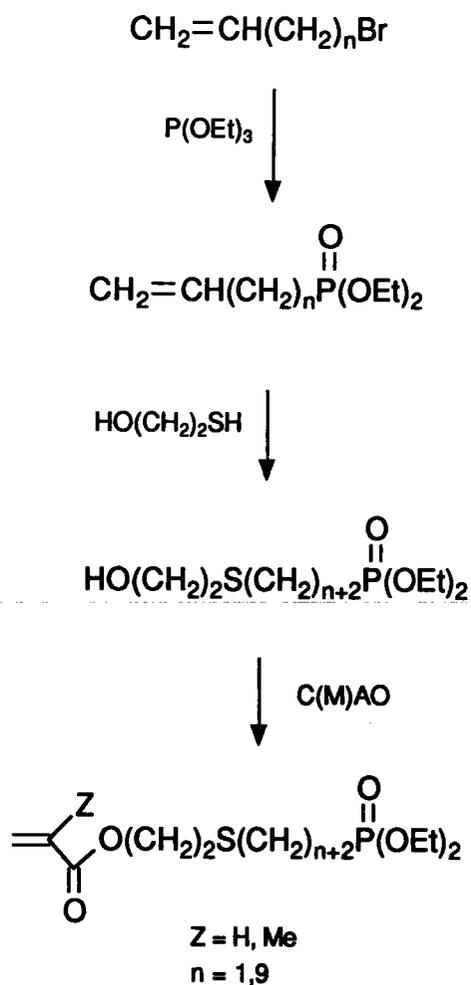


Schéma 3c

Synthèse de phosphonates thio(méth)acryliques

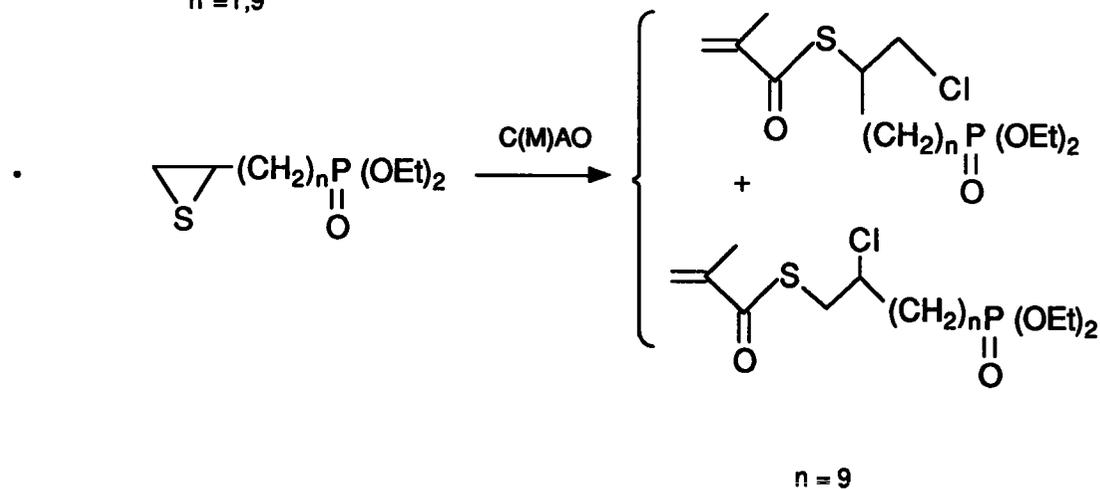
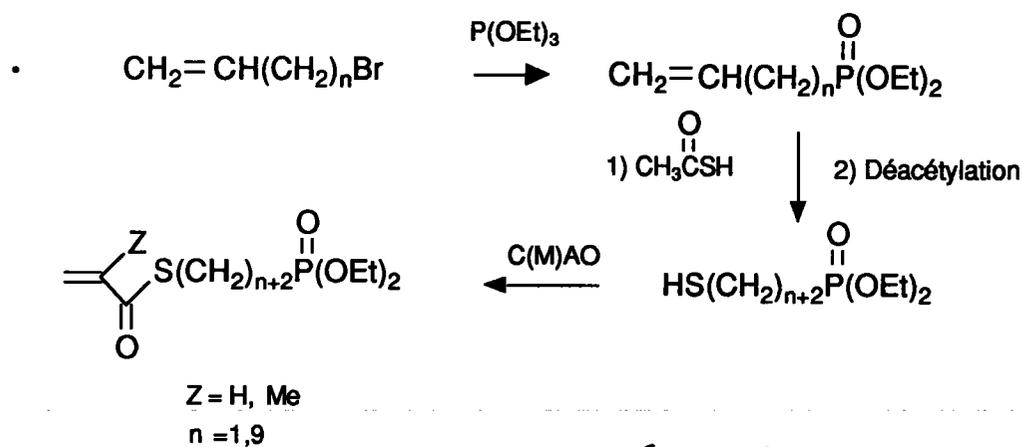
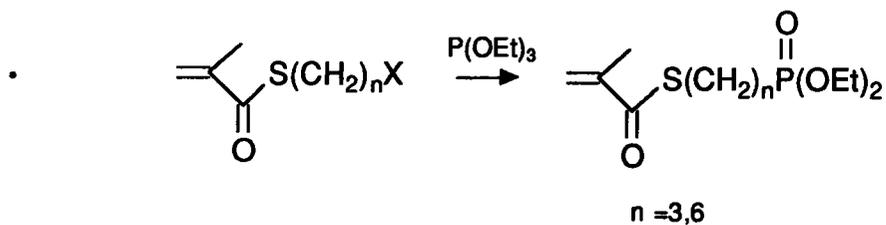
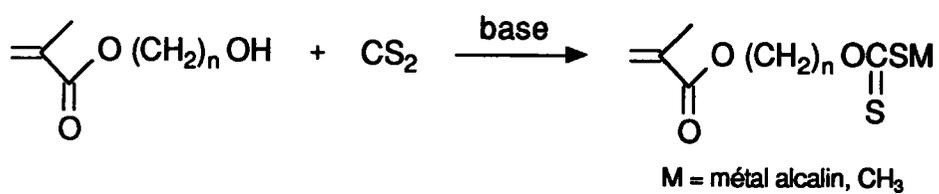


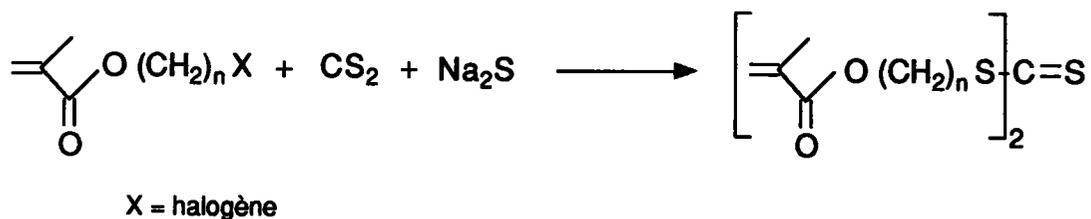
Schéma 4

Synthèse de dithio et trithiocarbonates
(méth)acryliques

• Dithiocarbonate



• Trithiocarbonate

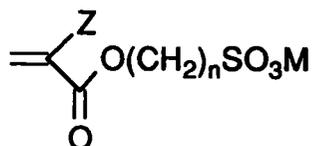


1ère PARTIE

1^{ère} Partie

I- Les acides sulfoniques et les sulfonates (méth)acrylés

Comme nous l'avons vu précédemment, certains (méth)acrylates ou (méth)acrylamides contenant une fonction acide sulfonique (salifiée ou libre) sont connus. Leurs modes de préparation décrits dans les brevets⁶⁻¹⁸ reprennent ceux de la littérature générale. Les composés auxquels nous nous sommes intéressés ont la formule générale suivante :



Z = H, Me

M = H, métal alcalin (Na,K)

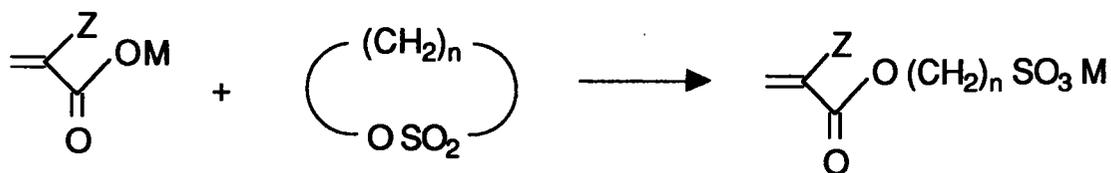
n = 2-8

La synthèse de ces composés peut s'envisager de trois manières :

- ◇ La première consiste à considérer l'ion carboxylate (méth)acrylique comme nucléophile et à le faire réagir sur un système électrophile,
- ◇ La deuxième méthode vise à introduire sur un (méth)acrylate fonctionnel, un nucléophile, en l'occurrence HSO_3^- ,
- ◇ Enfin, on peut concevoir une dernière méthode qui est l'estérification ou la transestérification des alcools sulfoniques.

Nous avons testé ces trois possibilités et nous présentons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus.

Tableau 1 : Ouverture de sultones par le MAK ou le MANa

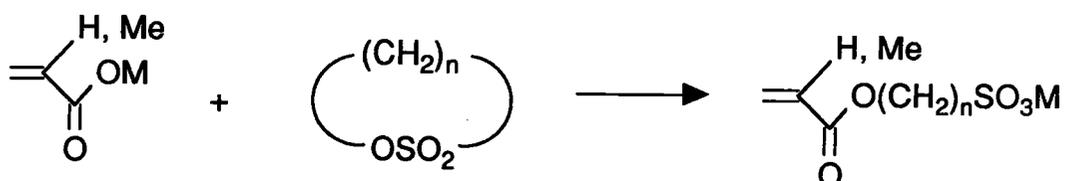


Essai	N°	M, Z	n	Solvant, t°	temps	Rdt (%)*
1	1 m	K,Me	3	EtOH, 80°C	4 h	21
2	2 m	Na,Me	3	AMA, 80°C	4 h	68
3	1 m	Na,Me	3	AMA, 80°C	20 h	84
4	5 m	Na,Me	4	MeOH, 60°C	20 h	48
5	5 m	Na,Me	4	AMA, 100°C	3 h	63
6	5 m	Na,Me	4	AMA, 100°C	24 h	81
7	4 m	K,Me	4	AMA, 100°C	3,5 h	75
8	4 m	K,Me	4	AMA, 100°C	66 h	72
9	4 a	K,H	4	AA, 100°C	4 h	non isolé

* Rdt en sel isolé, calculé par rapport à la sultone

I-1 Action d'un sel (méth)acrylique sur une sultone

Dans sa forme la plus générale, la réaction consiste à faire réagir un sel d'acide (méth)acrylique sur une sultone, comme le montre le schéma ci-dessous (tableau 1) :



M = métal alcalin (Na, K)
n = 3, 4

Schéma 5a

Il est bien connu que les γ et δ sultones réagissent avec les nucléophiles. Cependant, à la différence des γ et δ lactones, qui se comportent comme des agents acylants (l'attaque nucléophile conduit à la rupture acyl-oxygène), les γ et δ sultones subissent l'attaque sur le carbone en α du OSO_2 ⁶³. Ceci peut être représenté par le schéma suivant :

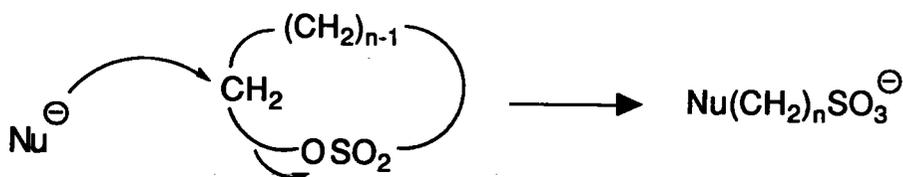


Schéma 5b

Dans notre étude, le nucléophile est l'ion carboxylate représenté par le MAK ou le MaNa.

Les différents résultats sont reportés dans le tableau 1.

Deux essais ont été réalisés en utilisant un solvant alcoolique : dans ces deux cas (essai 1 et 4), les rendements obtenus sont assez faibles. Ceci s'explique par le fait que la sultone réagit avec l'alcool pour former un sous-produit, ce qui diminue le rendement en sulfonate méthacrylé.

Nous avons alors réalisé la réaction dans l'A(M)A. Dans ce solvant, le milieu, non homogène au départ, le devient par chauffage à 80°C. Les essais 2 et 3 (utilisant la 1-3 propanesultone) ainsi que les essais 5 et 6 (avec la 1-4 butanesultone) montrent qu'au bout de 3 à 4 heures, les rendements en sels isolés 2m et 5m sont déjà corrects (68% : essai 2 ; 63% : essai 5). Si on prolonge le temps de réaction à 20 heures, les rendements sont un peu améliorés puisque l'on passe à 84% (essai 3) et 81% (essai 6). Cependant, une augmentation du temps de chauffage peut conduire à des polymérisations : ainsi après 3,5 h de chauffage du MAK avec la 1-4 butanesultone (essai 7), le rendement est supérieur à celui obtenu après 66 heures (essai 8) du fait de la formation de produits lourds dans ce dernier.

Il faut noter que ces sulfonates sont isolés par précipitation dans le cyclohexane, qui est le seul solvant valable parmi ceux que nous avons testés. En effet, les autres solvants décrits dans les brevets (méthanol, éthanol, benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone) ne conviennent pas. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir récupérer l'AMA après filtration et évaporation du solvant. Il est ainsi possible de le recycler.

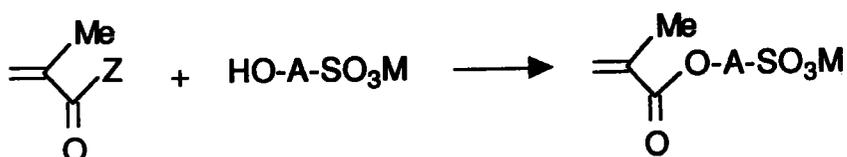
I-2 Réaction d'estérification

La deuxième voie de synthèse que nous avons testée, utilise des acides hydroxysulfoniques ou les sels correspondants comme produits de départ. Plusieurs choix s'offraient à nous et principalement :

- une estérification directe avec l'A(M)A,
- une transestérification avec le (méth)acrylate de méthyle ((M)AM),
- une estérification à partir du C(M)AO.

Pour ces synthèses, nous avons utilisé les acides hydroxyéthyl, hydroxypropyl et hydroxybenzène sulfonique ; les différents résultats sont représentés dans le tableau 2a.

Tableau 2a : (Trans)estérification par des acides hydroxysulfoniques

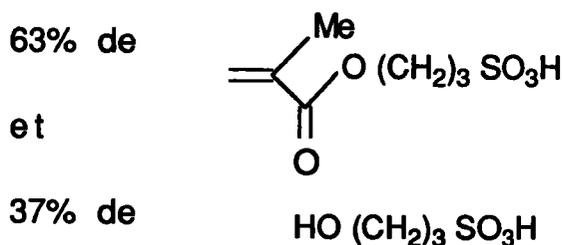


Essai	Z, M	N°	A	Conditions	Remarques	Résultats
10	OH, H	3 m	(CH ₂) ₃	cyclohexane 80 °C	acide sulfonique à 80%	Rdt = 27%*
11	OH, H	3 m	(CH ₂) ₃	cyclohexane 80 °C	élimination préalable de l'eau	Rdt = 29%*
12	OH, H	3 m	(CH ₂) ₃	toluène 110 °C		Rdt = 63 %*
13	OH, Na	7 m	(CH ₂) ₂	xylène 140 °C		polymérisation à l'isolement
14	OMe, Na	7 m	(CH ₂) ₂	MAM 100 °C	milieu hétérogène (solide-liquide)	pas de réaction

* Pourcentage d'acide en mélange avec l'acide 3-hydroxypropanesulfonique

Lors de l'estérification directe entre l'A(M)A et un acide hydroxysulfonique, le principal problème qui se pose est la faible solubilité de l'acide sulfonique hydroxylé dans les solvants classiques d'estérification. Ceci explique que l'on observe des réactions incomplètes dans le cyclohexane (essais 10 et 11). Dans l'essai 10, nous sommes partis d'une solution aqueuse à 80% d'acide sulfonique, mais la réaction est incomplète. Nous avons alors réalisé cette réaction en éliminant au préalable l'eau, mais ceci n'a apporté aucun résultat (essai 11). Si on augmente la température de chauffage en travaillant dans le toluène (essai 12), le rendement en acide sulfonique méthacrylé est amélioré, (63%) mais la réaction demeure incomplète.

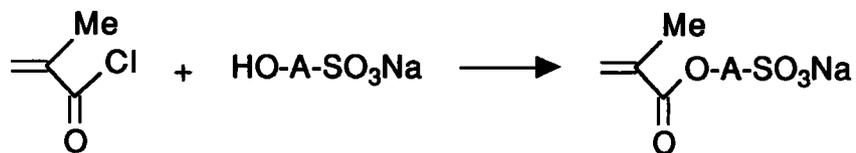
Un autre problème se pose également : l'isolement du produit final, qui s'avère insoluble dans les solvants organiques, mais soluble dans l'eau. Ainsi dans l'essai 12, nous avons isolé, après chromatographie sur gel de silice, un mélange contenant



Les deux acides sulfoniques, de polarité voisine, n'ont pas pu être séparés. Il est donc évident qu'il faut, pour obtenir un produit pur, trouver des conditions telles que l'acide hydroxysulfonique soit totalement consommé, de façon à éviter les problèmes de séparation.

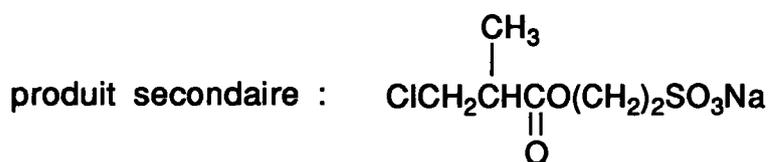
La réaction d'estérification avec le sel de sodium de l'acide 2-hydroxyéthanesulfonique, (essai 13), réaction décrite dans un brevet^{14(b)}, n'a pas donné de meilleurs résultats. Il en va de même pour la transestérification (essai 14) à partir du MAM en utilisant des titanates comme catalyseur, pour éviter l'hydrolyse du sulfonate par des catalyseurs acides.

Tableau 2b : Action du CMAO sur un sel d'acide hydroxysulfonique



A = (CH₂)₂, N°7 m

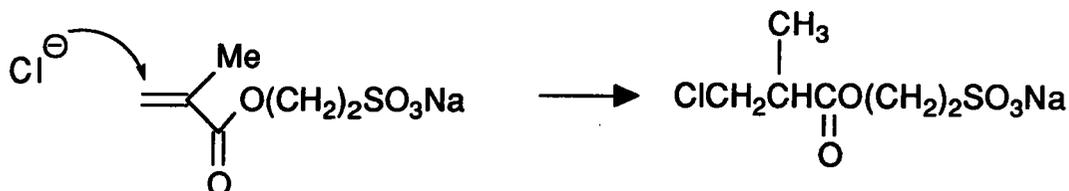
A = Ph, N°[7'm]



N° 8

Essai	A	Conditions	Remarques	Résultats
15	(CH ₂) ₂	toluène 110 °C		pas de réaction
16	(CH ₂) ₂	xylène 140 °C		$ \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{7\ m} \ (55\ \%) + \\ \mathbf{8} \ (45\ \%) \end{array} \right. $
17	(CH ₂) ₂	xylène 140 °C	fort courant d'N ₂	$ \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{7\ m} \ (50\ \%) + \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na} \ (50\ \%) \end{array} \right. $
18	Phényl	toluène 110 °C	fort courant d'N ₂	$ \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{AMA} + \\ \text{HOPhSO}_3\text{Na} \end{array} \right. $

Suite à ces résultats, nous avons testé l'action d'un chlorure d'acide (CMAO) sur le sel de sodium de l'acide 2-hydroxyéthanesulfonique (tableau 2b). Nous avons constaté qu'à 110°C, il n'y a pas de réaction (essai 15). Celle-ci n'a lieu qu'à partir de 140°C (essais 16 et 17). Toutefois, dans ces essais, nous nous heurtons à d'autres problèmes, car nous observons des réactions parasites. Ainsi lors de l'attaque de l'hydroxyéthylsulfonate de sodium sur le CMAO, il y a libération d'acide chlorhydrique qui vient s'additionner sur la double liaison acrylique du produit formé :



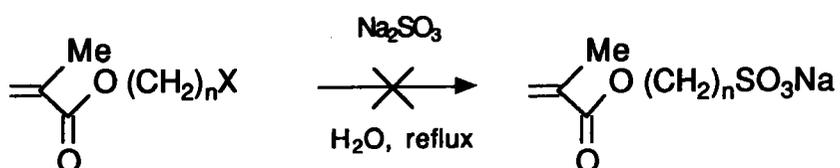
N° 8

Schéma 5c

Ainsi l'essai 16 fournit après 5 heures de chauffage à 140°C, un mélange contenant 55% du sulfonate méthacrylé (7m) et 45% du produit d'addition d'HCl (8). On pourra noter que cette réaction est très rapide puisque la fonction sulfonate n'est pas touchée. Pour éviter cette addition d'HCl nous avons utilisé un fort courant d'azote (essai 17). Cependant, dans ce cas, le taux de conversion n'est que de 50% et on obtient un mélange de 7m et d'hydroxyéthylsulfonate de sodium .

Enfin dans l'essai 18, nous avons observé la formation d'AMA et récupéré l'hydroxybenzènesulfonate de sodium. Ceci s'explique par le fait que ce dernier cristallise avec deux molécules d'eau. Cette présence d'eau conduit à l'hydrolyse du chlorure de méthacryloyle en acide méthacrylique.

Tableau 3 : Action de Na_2SO_3 sur des méthacrylates halogénés



Essai	n	X	Résultat
19	3	Cl	polymérisation*
20	6	Cl	polymérisation*
21	6	Br	9' ou 9'' Rdt = 62 %**

* Les essais ont été répétés au moins 3 fois

** Rdt en produit isolé, calculé par rapport au méthacrylate bromé

I-3 Action de Na₂SO₃

- Sur des méthacrylates halogénés

L'action de Na₂SO₃ sur des halogénures d'alkyle est une réaction classique⁶⁴ de préparation des sulfonates de sodium. Celle-ci est réalisée à reflux dans l'eau :

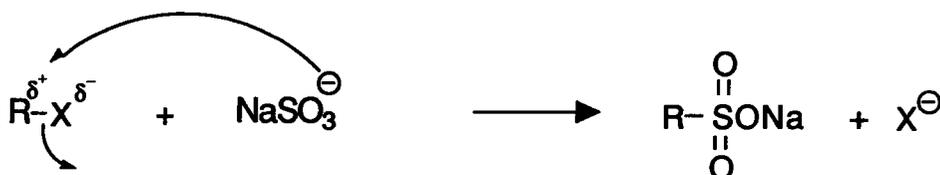
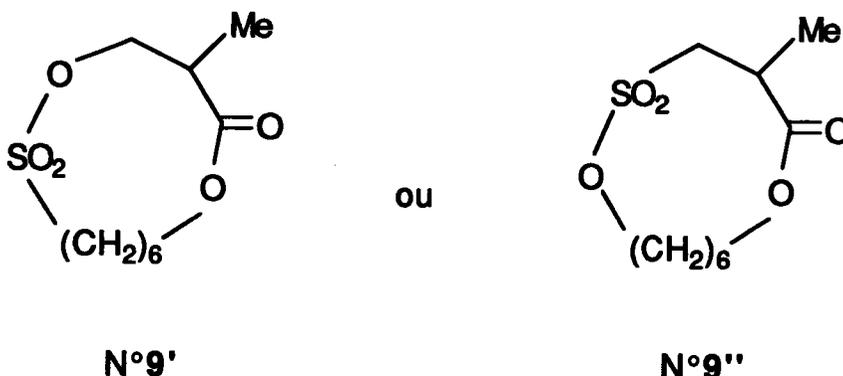


Schéma 6

Il faut noter que cette réaction nécessite des temps de réaction assez longs (parfois plusieurs jours). Nous avons voulu l'appliquer à des méthacrylates halogénés (chlorés ou bromés). Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.

Malgré la présence de stabilisant et d'un barbotage d'air, nous avons observé de nombreux phénomènes de polymérisation, ceux-ci étant favorisés par la longueur des temps de chauffage et pouvant être imputable soit au seul composé méthacrylique de départ, soit au sulfonate formé.

Dans les cas où il n'y a pas eu polymérisation, en particulier avec le méthacrylate bromé, nous obtenons un autre produit que celui attendu. Ainsi nous isolons un produit pouvant correspondre aux deux formules suivantes, la RMN ¹³C et ¹H ne nous permettant pas de trancher :



Le produit 9' proviendrait d'une substitution du brome par l'ion SO_3^{2-} suivie d'une réaction de Michæl intramoléculeire :

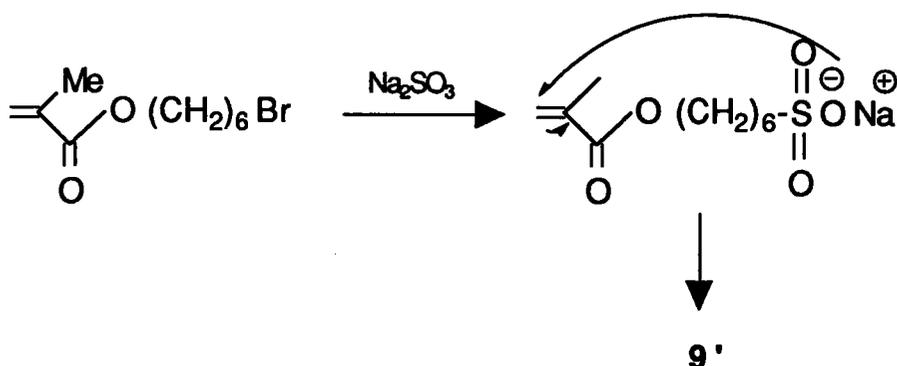


Schéma 7a

Le second produit 9'' serait issu d'une attaque de SO_3^{2-} sur la double liaison méthacrylique, suivi d'une réaction de substitution intramoléculeire du brome :

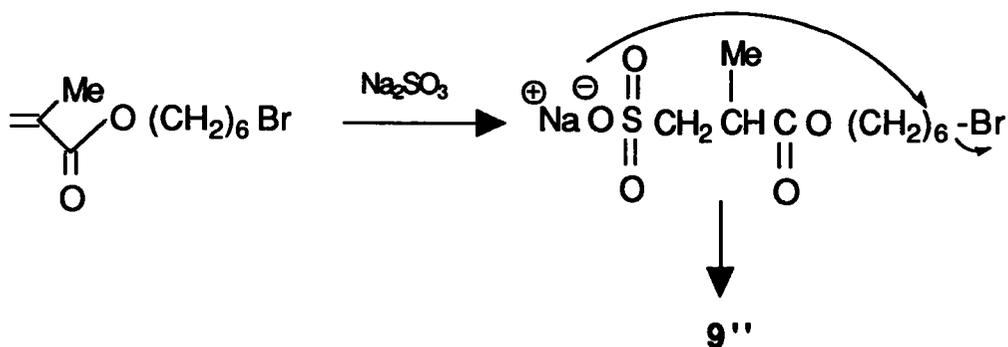


Schéma 7b

- Sur le MAGLY

Nous avons envisagé la réaction d'ouverture de l'époxyde du MAGLY par un sulfite ou un bisulfite de sodium. Cette réaction, décrite dans un brevet⁶⁷ (aucun rendement précisé), est réalisée en milieu aqueux, par chauffage du MAGLY et de Na_2SO_3 à 70°C pendant 2 heures.

R.T.E.Schenck *et al.*⁶⁵ ont étudié en 1951 la réaction d'addition des sels de l'acide sulfureux sur les époxydes. Ils ont montré que l'ion bisulfite s'additionne peu sur les époxydes, par rapport à l'ion sulfite, ce qui montre l'importance du pH du milieu réactionnel. Ils ont abouti à la conclusion que la présence d'agent oxydant n'est pas essentiel à l'addition, et que cette addition n'a pas lieu selon un processus radicalaire, mais ionique.

D'autre part, la réaction d'addition sur le système acide α,β insaturé que représente le système méthacrylique est une réaction compétitive. R.T.E. Schenck⁶⁶ a montré au contraire que l'ion sulfite s'additionne peu par rapport à l'ion bisulfite.

Il est donc évident que pour se placer dans les conditions les plus favorables, nous avons étudié l'action de Na_2SO_3 sur le MAGLY.

Le sens d'ouverture d'un petit cycle par un anion peut dépendre de divers facteurs, tel que l'encombrement stérique ou l'électronégativité des carbones du cycle. D'après ces mêmes auteurs, il s'avère que l'ion SO_3^{2-} qui porte une double charge négative, est très fortement attiré par un centre électropositif. Ainsi, la présence d'un groupement *n*-Hexyle sur le cycle conduit à la formation d'un sulfonate secondaire ; celle d'un phénoxy méthyle entraîne la formation d'un sulfonate primaire, comme le montre le schéma 8 :

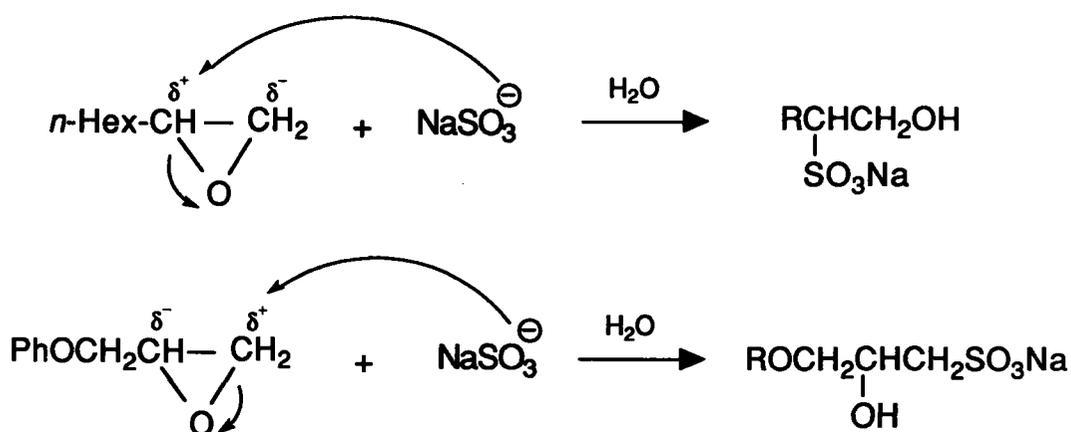


Schéma 8

Tout groupement ayant une force intermédiaire conduira au mélange des deux isomères.

On peut donc envisager la réaction suivante qui conduit à deux isomères, le premier devant être majoritaire, du fait de l'effet électroattracteur du système méthacrylique :

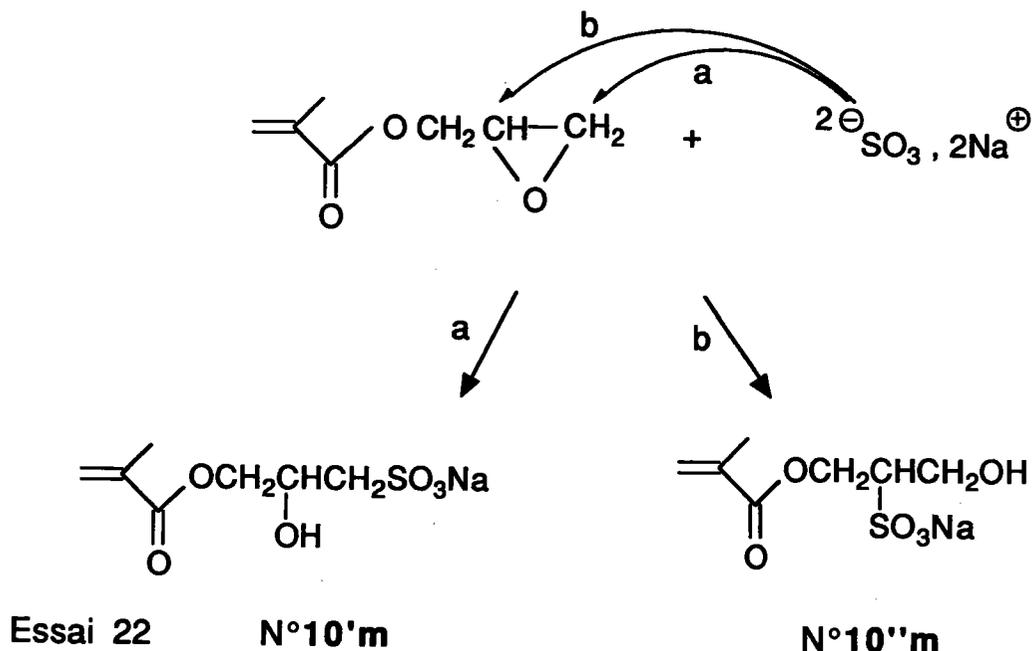
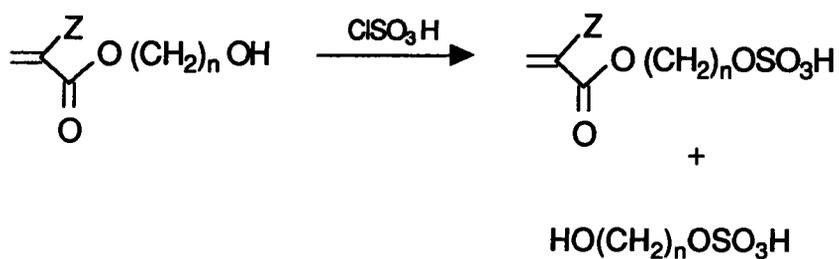


Schéma 9

La réaction conduit effectivement, après élimination de l'eau par évaporation, au mélange des deux produits d'ouverture de l'oxiranne. Comme nous l'avons envisagé, le composé 10'm est majoritaire et les pourcentages respectifs de 10'm et 10''m sont de 70/30 (détermination par RMN ^{13}C).

Il faut noter que nous avons aussi observé la présence, en faible quantité, d'un produit cyclique non isolé, similaire à ceux obtenus par action de Na_2SO_3 sur un acrylate halogéné.

Tableau 4 : Action de l'acide chlorosulfonique
sur des hydroxyméthacrylates



Essai	n	Z	N°	% relatifs Acrylate/Alcool	Rdt (%)*
23	2	Me	11 m/ 14	60 /40	48
24	3	Me	[12m] / 15	0 /100	0
25	6	Me	[13m] / [16]	polymère	0

* Rdt en méthacrylate, calculé par rapport à l'hydroxyméthacrylate

II - Les sulfates acides méthacrylés

Parmi les méthodes d'accès aux sulfates acides méthacrylés¹⁹⁻²², nous avons choisi l'action d'un agent sulfatant sur un méthacrylate hydroxylé. Nous avons préféré cette méthode à celle qui consiste à faire réagir le sulfate d'éthylène sur le MAK, car elle permet à priori d'élargir la gamme de produits obtenus, en faisant varier la longueur de la chaîne de l'alcool méthacrylé. L'agent sulfatant choisi est le plus souvent l'acide chlorosulfonique :

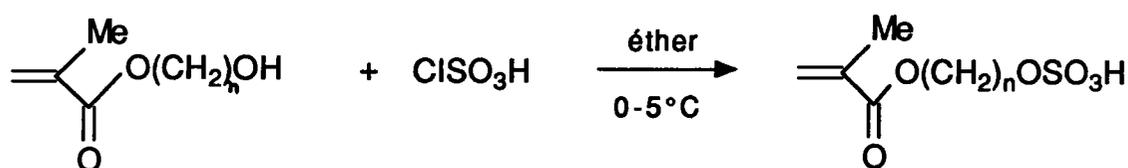


Schéma N°10

L'acide chlorosulfonique est soluble dans l'éther diéthylique et forme un complexe qui est un agent plus doux que l'acide libre⁶⁸. La réaction s'effectue à basse température (0-5°C) pendant 10 min. Un fort courant d'azote permet, en fin de réaction, de purger le mélange de l'HCl formé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Comme on peut le constater, parallèlement à la réaction de sulfatation, on observe une réaction d'hydrolyse du système méthacrylique du produit de la réaction. En effet, on constate la formation de chlorure de méthacryloyle, et on isole ainsi pour l'essai 23 un mélange contenant 60% de l'acide 11m et 40% d'acide hydroxyéthyl sulfurique 14. Les produits sont salifiés puis réacidifiés pour être purifiés. Cependant, la séparation de ces acides est difficile, que ce soit par chromatographie ou par recristallisation en raison de leur structure et leur polarité similaire. Les autres essais ont conduit uniquement au produit d'hydrolyse (essai 24) ou à la formation de polymères (essai 25).

III - Conclusion

Au vu des résultats que nous avons exposés, il s'avère que la synthèse de sulfonates et de sulfates (méth)acryliques n'est pas aisée.

◇ En ce qui concerne la préparation de sulfonates méthacrylés, il semble que la meilleure voie soit l'ouverture de sultones par un sel d'acide méthacrylique.

Les réactions de condensation d'hydroxysulfonates sur l'AMA ou le CMAO donnent des résultats mitigés, car on abouti à des mélanges (dus à des réactions secondaires ou à des taux de conversion incomplets) difficilement purifiables . L'action de Na_2SO_3 sur des méthacrylates halogénés ne donne pas de bons résultats à cause de réactions parasites ou de problèmes de polymérisation. Seule son action sur le MAGLY est intéressante.

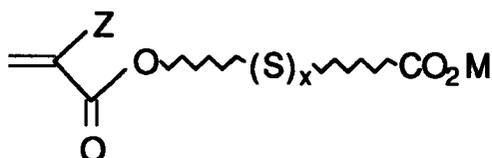
◇ Pour la synthèse de sulfates méthacrylés, nous n'avons testé qu'une seule méthode : l'action de l'acide chlorosulfonique sur des méthacrylates hydroxylés. Les résultats obtenus ne sont cependant pas probants. Il serait peut-être intéressant de tester l'ouverture de sulfate cyclique par le MAK afin d'obtenir un produit pur.

2ème PARTIE

2^{ème} Partie

I - Les (méth)acrylates comportant une fonction acide carboxylique

Comme nous l'avons déjà mentionné, notre but était la préparation de monomères de structure suivante :



Z = H, Me

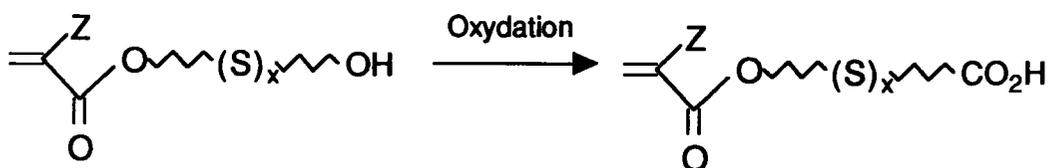
x = 0,1

M = H, métal alcalin

D'après les données de la littérature, les groupements carboxyliques semblent apporter de bonnes propriétés physicochimiques au polymère (propriétés adhésives par exemple)³⁰. D'autre part, il est intéressant de savoir si l'introduction d'un atome de soufre dans la chaîne estérifiante du monomère modifie ou non les propriétés du polymère résultant.

Pour introduire ce groupement acide dans la chaîne estérifiante, nous avons à notre disposition plusieurs méthodes :

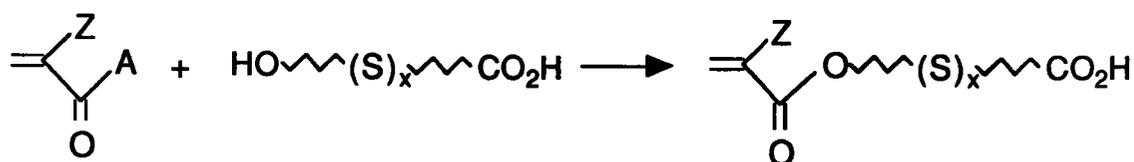
- l'oxydation de (méth)acrylates hydroxylés :



Z = H, Me

Il est évident que suivant l'agent d'oxydation utilisé, il est possible que celui-ci oxyde non seulement la fonction hydroxyle en acide mais aussi l'atome de soufre en sulfoxyde ou en sulfone.

- l'estérification d' A(M)A ou de C(M)AO avec un alcool fonctionnalisé :



Z = H, Me

A = OH, Cl, OMe

Ces deux méthodes supposent la préparation des substrats de départ : d'une part la synthèse de (méth)acrylates hydroxysulfurés pour la première et d'autre part celle d'acides hydroxysulfurés pour la seconde.

Pour ces deux synthèses, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de protection/déprotection, soit pour éviter des risques de formation de produits secondaires, soit pour des facilités de purification des produits finals.

Ci-dessous, les deux schémas réactionnels 11 et 12 détaillent plus précisément ces deux méthodes :

VOIE 1

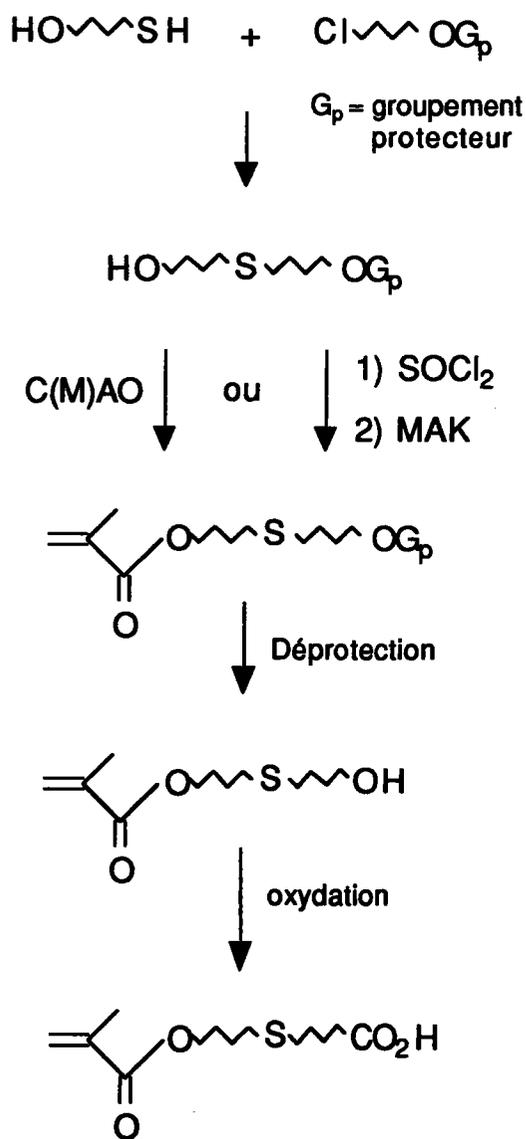


Schéma 11

Cette première méthode nécessite donc l'oxydation de (méth)acrylates hydroxylés sulfurés, et nous avons choisi cette même méthode pour la synthèse de dérivés non sulfurés.

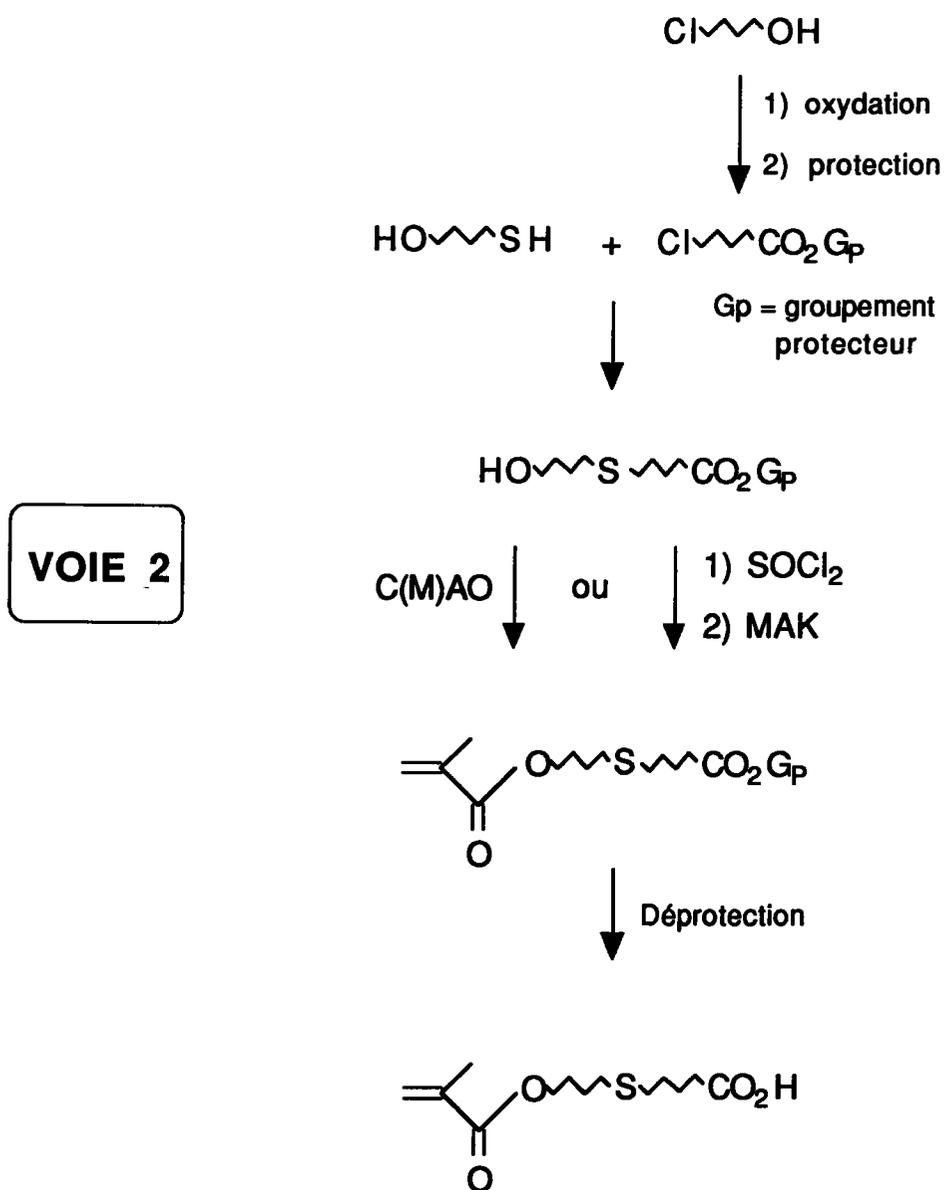
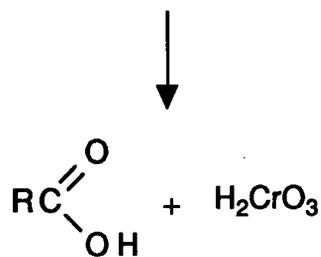
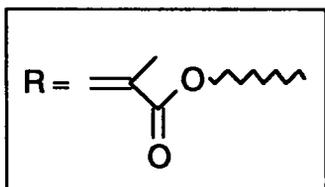
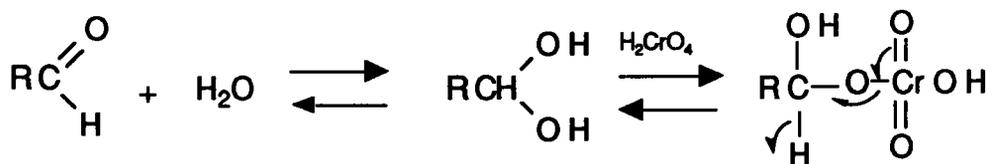
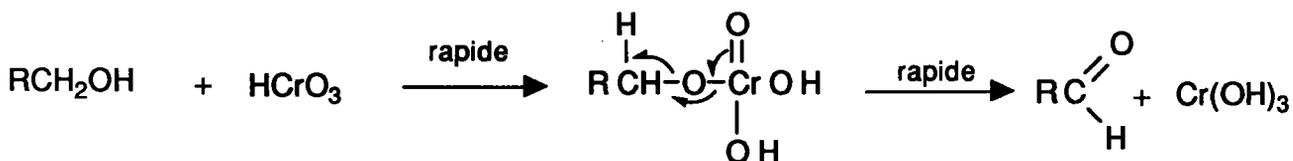
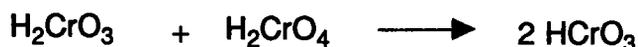
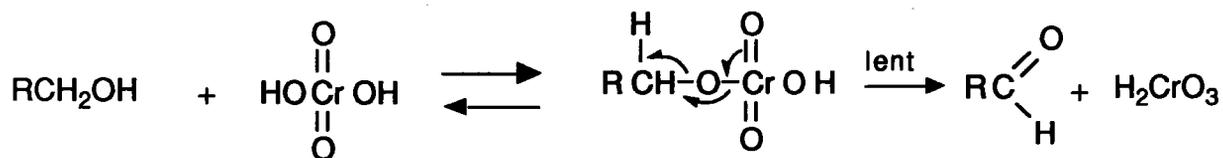
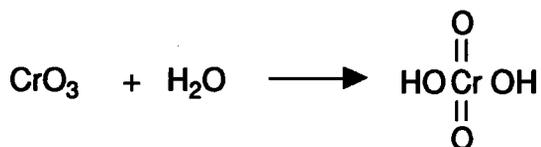


Schéma 12

Ces deux voies diffèrent principalement par l'ordre dans lequel les réactions sont effectuées :

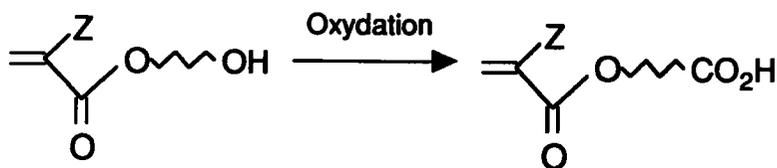
Dans la première, l'oxydation constitue la dernière étape, alors que dans la seconde, elle est réalisée au tout début. Ce point est primordial, car comme nous le montrerons dans la suite, l'oxydation de (méth)acrylates hydroxylés est beaucoup plus délicate que celle d'halogénoalcools.

Schéma 13 : Mécanisme de la réaction d'oxydation de Jones



I - 1 Oxydation de (méth)acrylates hydroxylés

Nous avons choisi dans un premier temps d'examiner l'oxydation d'acrylates non sulfurés.



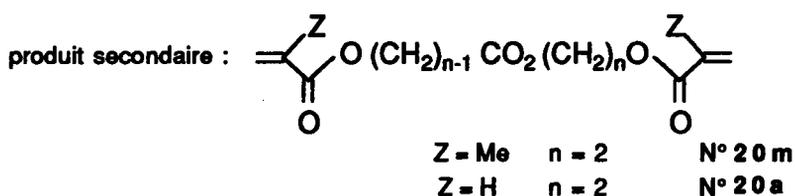
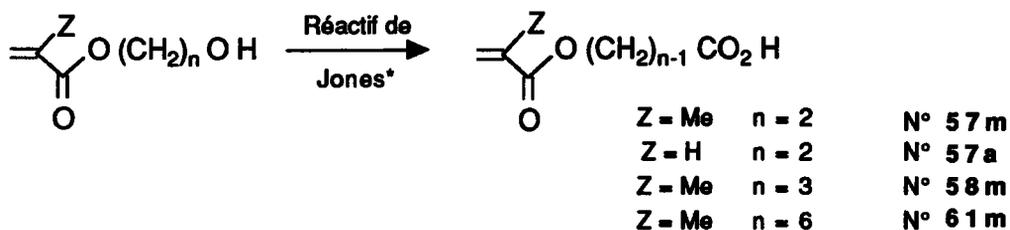
Pour cela, nous avons sélectionné une gamme d'agents oxydants afin de tenir compte des contraintes industrielles. La littérature est riche en réactifs permettant d'oxyder les alcools primaires en acides carboxyliques⁶⁹⁻⁷². Cependant, les plus importants sont : le permanganate de potassium, l'acide chromique et l'acide nitrique. Nous ne nous sommes pas limités à tester ces oxydants, mais nous avons aussi étudié des agents plus sélectifs qui pouvaient conduire à des aldéhydes, ces derniers pouvant soit être ultérieurement oxydés, soit servir de synthon pour d'autres réactions.

Parmi tous les agents oxydants que nous avons testés, seul le réactif de Jones^{73,74} a permis d'obtenir les acides désirés avec des rendements corrects. Les conditions utilisées ainsi que les résultats sont indiqués dans le tableau 5.

La réaction est conduite en milieu hétérogène : le composé du chrome (VI) CrO₃ est dissout dans l'acide sulfurique concentré tandis que le substrat (alcool méthacrylé) est dilué dans l'acétone. Nous rappelons ci-contre le mécanisme de cette oxydation⁷⁵ (Schéma 13).

Au cours de cette réaction, on forme en deux étapes, l'une lente, l'autre rapide, un aldéhyde. Celui-ci est ensuite hydraté en gem-diol, qui est estérifié et oxydé.

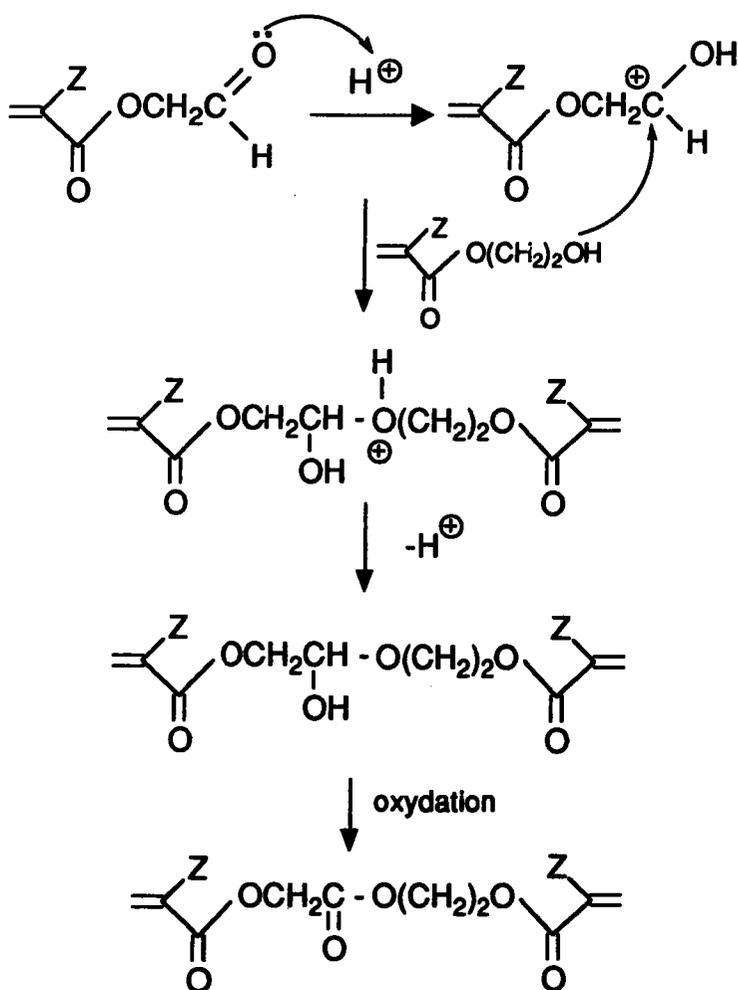
Tableau 5 : Oxydation d'hydroxyméthacrylates
par le réactif de Jones



Essai	n	Z	Quantité de CrO ₃	Temps de réaction	% d'alcool	% d'acide (N°)	% de produit secondaire
26	2	Me	1 éq.	4 h	51	49 (57 m)	0
27	2	Me	1 éq.	20 h	47	53 (57 m)	0
28	2	Me	1,5 éq.	20 h	45	55 (57 m)	0
29	2	H	1,5 éq.	20 h	35	65 (57 a)	0
30	3	Me	1,5 éq.	20 h	32	68 (58 m)	0
31	6	Me	1,5 éq.	4 h	26	74 (61 m)	0
32	2	Me	3 éq.	20 h	0	91 (57 m)	9 (20 m)
33	2	H	3 éq.	20 h	0	84 (57 a)	16 (20 a)

* Réactif de Jones : CrO₃(0,1 mol), H₂SO₄ (13 ml), H₂O (35 ml)

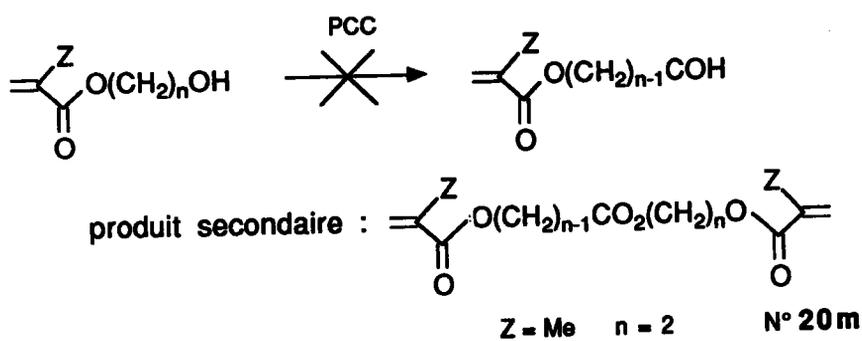
Nous avons constaté qu'en utilisant 1 équivalent de CrO_3 , le taux de conversion n'est pas total, même au bout de 20 heures d'agitation à température ambiante (essai 27). En utilisant un excès de chromate (1,5 éq.), le taux de conversion est amélioré, mais pas total (essai 28). Lorsqu'on utilise un gros excès (3 éq.), le taux de conversion est de 100%, mais on observe la formation d'un produit secondaire dans le cas des essais 32 et 33. Ce produit indésirable est un ester qui n'est probablement pas formé par combinaison de l'acide avec l'alcool n'ayant pas réagi, mais par réaction de l'aldéhyde formé intermédiairement avec l'alcool de départ, pour donner un hémiacétal qui s'oxyde en ester :



Z = H, Me
Schéma 14

La formation de cet ester est fréquente au cours des réactions d'oxydation conduites en milieu acide⁷².

Tableau 6 : Oxydation d'hydroxyméthacrylates par le PCC



Essai	n	conditions	% d'alcool	% d'aldéhyde	% de produit secondaire
34	2	PCC en suspension dans CH ₂ Cl ₂	100	0	0
35	2	PCC sur Al ₂ O ₃ ultra-sons, CH ₂ Cl ₂	55	0	45 (20m)

D'autre part, on peut constater une augmentation du rendement en acide lorsque le nombre de groupements méthylène de la chaîne estérifiante augmente. En effet, on obtient un rendement de 74% pour $n = 6$ au bout de 4 heures seulement (essai 31), alors que les rendements sont plus faibles pour les essais 28 et 30, et ceci pour une durée de 20 heures.

Ceci s'explique par l'effet électroattracteur du système acrylique. D'après le mécanisme d'oxydation, le premier équilibre entre l'alcool et l'oxyde H_2CrO_4 sera d'autant plus déplacé vers la droite que l'alcool sera plus "*nucléophile*" : il s'agit donc de comparer la "*nucléophilie*" du groupe hydroxyle des différents méthacrylates.

Le motif méthacrylique, groupement électroattracteur, induit un effet de champs sur la fonction hydroxyle à travers les groupements méthylènes. R.W.Taft⁷⁶. a montré que l'effet d'un phényle, d'un atome de chlore ou d'un carbonyle par exemple, décroît d'un facteur 2,7 pour chaque unité méthylénique.

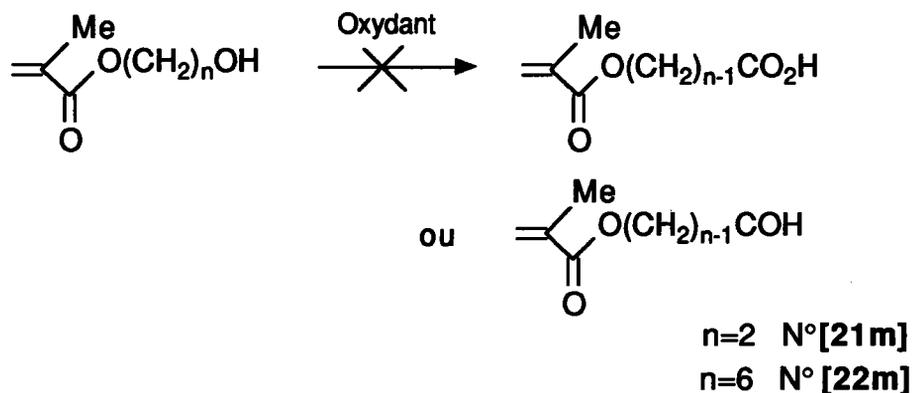
Cette constatation explique la diminution de la nucléophilie de la fonction hydroxyle de l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) par rapport à celle du groupe hydroxy de l'hydroxyhexylméthacrylate, ce qui se traduit par un meilleur rendement pour l'essai 31 que pour l'essai 28.

Un autre réactif à base de chrome a été testé : Il s'agit du chlorochromate de pyridinium (PCC)⁷⁷.

Ce réactif est un agent oxydant relativement doux et conduit en principe aux aldéhydes. Les résultats sont reportés dans le tableau 6.

L'essai réalisé avec du PCC en suspension dans du CH_2Cl_2 ne conduit à aucune modification de l'alcool de départ. Pour activer le réactif, nous avons eu recours aux ultrasons, en utilisant du PCC supporté sur alumine. Cette méthode décrite par Adams *et al.*⁷⁸, permet de diminuer les temps de réaction. Dans ce cas, au bout de 3 heures, nous obtenons un mélange contenant 55 % d'HEMA et 45 % du produit provenant de la réaction de l'HEMA sur l'aldéhyde formé (20m). Nous n'avons pas cherché à améliorer le taux de conversion, dans la mesure où le produit obtenu n'était pas celui désiré.

Tableau 7 : Oxydation d'hydroxyméthacrylates



Essai	n	Oxydant	Conditions	Résultats
36	2	H ₂ O ₂ / RuCl ₃ (cat)	CTP : (CH ₂) ₂ Cl ₂ aliquat, 70°C	pas de réaction
37	3	H ₂ O ₂ / RuCl ₃ (cat)	CTP : (CH ₂) ₂ Cl ₂ aliquat, 70°C	pas de réaction
38	6	H ₂ O ₂ / RuCl ₃ (cat)	CTP : (CH ₂) ₂ Cl ₂ aliquat, 70°C	pas de réaction
39	2	H ₂ O ₂ / NaClO ₂	t° ambiante	pas de réaction
40	2	DMSO / P ₂ O ₅	CH ₂ Cl ₂ , Et ₃ N	pas de réaction
41	6	DMSO / P ₂ O ₅	CH ₂ Cl ₂ , Et ₃ N	pas de réaction
42	2	DMSO / (CO) ₂ Cl ₂	t° = -80°C	traces d'aldéhyde
43	6	DMSO / (CO) ₂ Cl ₂	t° = -80°C	traces d'aldéhyde
44	2	HNO ₃ (2N)	t° ambiante	AMA + HO(CH ₂) ₂ OH

De nombreux autres oxydants ont été testés et les résultats sont répertoriés dans le tableau 7 :

- L'action de l'eau oxygénée à 33 % en présence de NaClO_2 , ou par CTP dans le 1,2-dichloroéthane en présence d'aliquat et d'un catalyseur (RuCl_3)⁷⁹ ne donne aucun résultat, même au bout de plusieurs jours de chauffage à reflux (essais 36 à 39).

- Les réactions d'oxydation par le DMSO ⁸⁰ en présence de P_2O_5 (essais 40 et 41) ne donnent aucun résultat. La réaction d'oxydation de Swern⁸¹ conduit à la formation de l'aldéhyde à l'état de trace (<5%) pour les essais 42 et 43.

- L'action de l'acide nitrique 2 N à température ambiante conduit à l'hydrolyse de l'HEMA en AMA et en éthanediol (essai 44).

Ces oxydations ont été menées sur des hydroxy(méth)acrylates contenant un nombre variable de groupements méthyléniques. On constate que les résultats ne varient pas en fonction de la longueur de la chaîne, celle-ci ayant peut d'influence sur la réactivité.

Conclusion :

Les résultats d'oxydation de (méth)acrylates hydroxylés montrent donc que seuls des réactifs assez puissants comme les chromates sont capables d'oxyder la fonction alcool terminale. L'acide nitrique, autre agent oxydant fort, réagit au niveau du motif acrylique en provoquant une réaction d'hydrolyse. Tous les autres réactifs testés sont des agents trop doux et ne conduisent à aucune réaction.

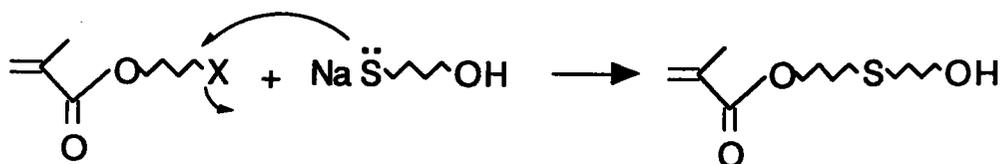
L'inconvénient majeur de la réaction d'oxydation de Jones est de conduire à des déchets contenant des sel de chrome ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) , ce qui interdit l'utilisation de cette méthode par les industriels.

Ces conclusions nous ont amené à étudier de façon plus poussée la deuxième voie (*Schéma 12*) que nous avons envisagée. Ce sujet est traité au § II.

I- 2 Synthèse de (méth)acrylates hydroxylés sulfurés

Pour l'obtention de composés (méth)acryliques hydroxylés contenant un atome de soufre dans la chaîne, nous avons étudié les voies suivantes :

- l'action d'un mercaptate hydroxylé sur un acrylate comportant un groupe partant :



X = halogène, OTs

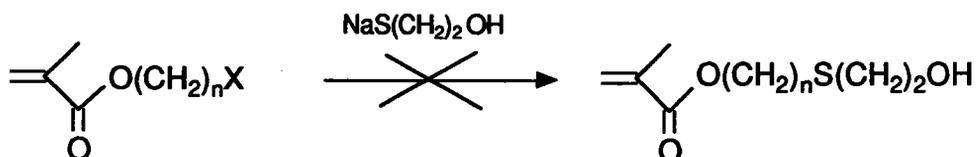
- une méthode faisant appel à la protection/déprotection de la fonction hydroxyle.

I- 2- 1 Substitution nucléophile par un mercaptate

La réaction entre le MACLE et des mercaptates alcalins a déjà été testée au LCO sans grand succès⁵. Les méthodes suivantes ont été étudiées :

- Réaction dans l'EtOH à 95°
- Réaction dans la diméthylformamide (DMF)
- Réaction par catalyse par transfert de phase

Tableau 8 : Action d'un mercaptate sur un méthacrylate comportant un groupe partant



Essai	n	X	Conditions	Résultats*
45	6	Cl	EtOH, reflux	saponification add. Mich.**
46	6	Br	EtOH, reflux	saponification add. Mich.
47	6	Br	Et ₂ O, t° ambiante	pas de réaction
48	6	Br	Et ₂ O, reflux	add. Mich.
49	2	OTs	EtOH, reflux	saponification add. Mich.
50	2	OTs	DMF	add. Mich.
51	2	OTs	Dioxane	add. Mich.

* Dans tous les cas, les mélanges obtenus sont complexes.
Les résultats indiquent les principales réactions
secondaires observées

** add. Mich. : addition de Michæl

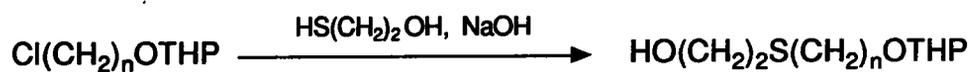
Tableau 9a :



Essai	N°	n	Rdts (%)*
52	23	3	77
53	24	6	82

* Rdt en alcool protégé purifié, calculé par rapport au chloro alcool

Tableau 9b :



Essai	N°	n	Rdts (%)*
54	25	3	92
55	26	6	90

* Rdt en alcool sulfuré, calculé par rapport au chloro alcool protégé

Tableau 9c :



Essai	N°	n	Rdts (%)*
56	27	3	83
57	28	6	90

* Rdt en chlorure sulfuré, calculé par rapport à l'alcool sulfuré

Pour les autres essais, on observe soit la réaction d'addition de Michæl (essai 48, 50), soit la saponification, soit l'absence de réaction (essai 47).

1-2-2 Protection et déprotection d'une fonction hydroxyle

La deuxième voie que nous avons explorée consiste à condenser directement un diol sulfuré sur un acrylique de base (CMAO ou MAK). Afin d'éviter toute réaction secondaire, nous avons dans un premier temps bloqué une fonction réactive, ce qui nous a amené à la synthèse de composés du type :



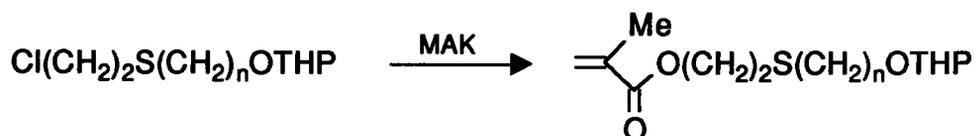
Les groupements protecteurs⁸² que nous avons choisis sont :

- le tétrahydropyranyle (THP)
- le méthoxyméthyle (MOM)

1-2-2-1 Formation d'éther tétrahydropyranilique (GP=THP)

Les différentes synthèses que nous avons réalisées sont reportées dans la séquence suivante (*Shéma 16*) :

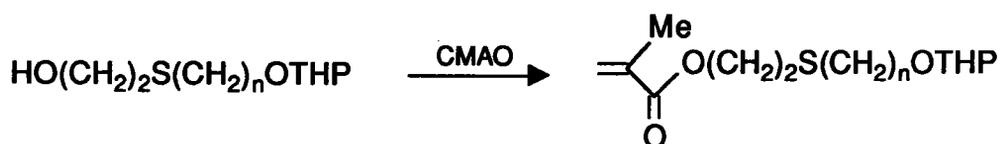
Tableau 9d :



Essai	N°	n	Rdts (%)*
58	29 m	3	90
59	30 m	6	72

* Rdt en acrylate, calculé par rapport au chloro alcool protégé

Tableau 9e :



Essai	N°	n	Rdts (%)*
60	30 m	6	82

* Rdt en acrylate, calculé par rapport à l' alcool protégé

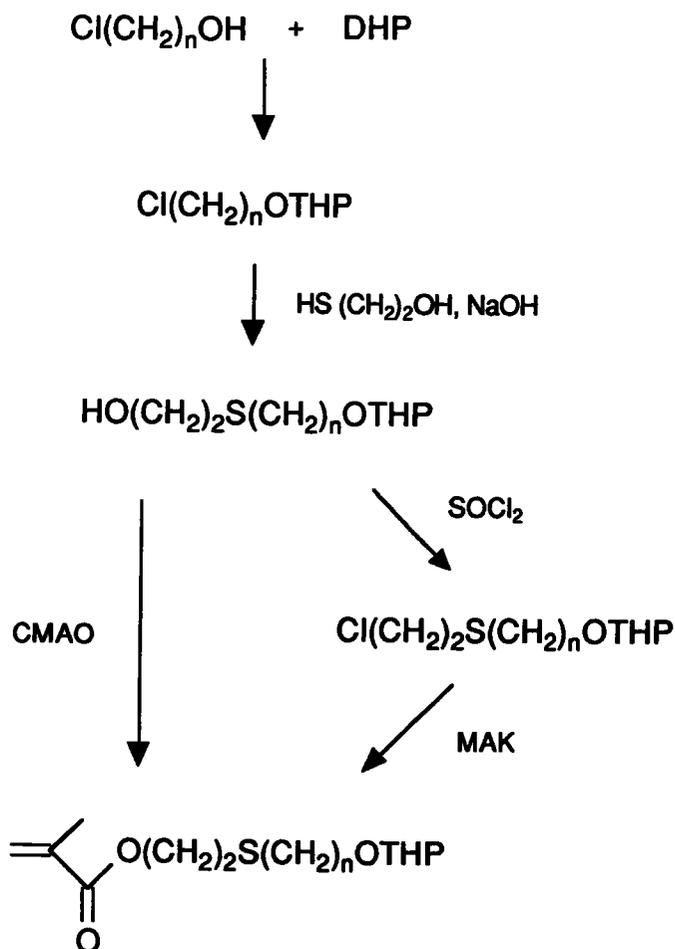
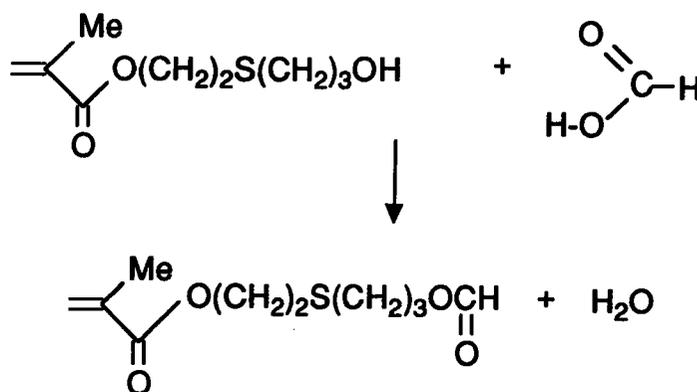


Schéma 16

Les résultats sont indiqués dans les tableaux 9a à 9e. Chaque étape de la séquence donne des résultats tout à fait convenables, avec des rendements souvent supérieurs à 80%. Cependant, il faut noter qu'expérimentalement, les composés sulfurés et protégés par le DHP ne sont pas distillables, car on observe des phénomènes de dégradation, visibles par un fort changement de couleur et la formation de fumées. Ceci s'observe souvent lors de la distillation de produits sulfurés à haut point d'ébullition.

L'étape finale consiste à régénérer la fonction hydroxyle en bout de chaîne. Différentes méthodes ont été testées et sont répertoriées dans le tableau 10. On peut constater que les résultats obtenus sont variables. Ainsi, avec l'acide formique, on obtient le formiate résultant d'une réaction d'estérification entre l'alcool et l'acide formique (essai 61)



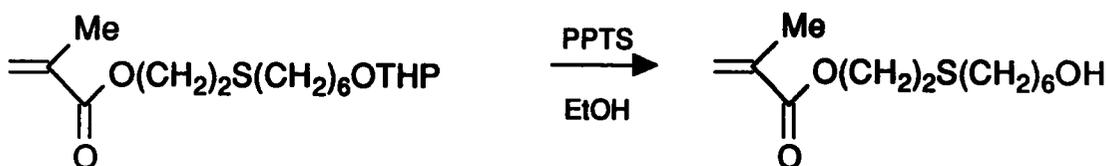
Essai 61

N° 31m

Rdt = 80%

Schéma 17

Avec l'acide acétique⁸³ et l'acide p.toluène sulfonique (APTS)⁸⁴, la déprotection n'est que partielle. Finalement, seule l'action du p.toluène sulfonate de pyridinium (PPTS)⁸⁵ conduit à des résultats convenables, comme le montre le tableau 10.



Essai 64

N°33m

Rdt = 76%

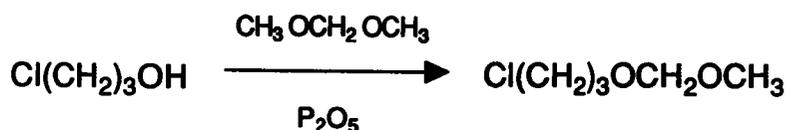
Schéma 18

I-2-2-2 Formation d'éther méthoxyméthylque(Gp= MOM)

La même suite de réactions a été réalisée en utilisant le groupement méthoxyméthyl comme agent protecteur.

L'étape de protection a été réalisée en utilisant le 1-2 diméthoxyméthane en présence de P₂O₅⁸⁶

Cette méthode a l'avantage d'éviter la manipulation de chlorométhylméthyléther, très toxique et qui est utilisé classiquement pour la synthèse d'éther méthoxyméthylques⁸⁷. Elle donne de bons rendements lorsqu'on travaille sur des petites quantités. Ces derniers chutent légèrement lorsqu'on passe à des quantités plus importantes :

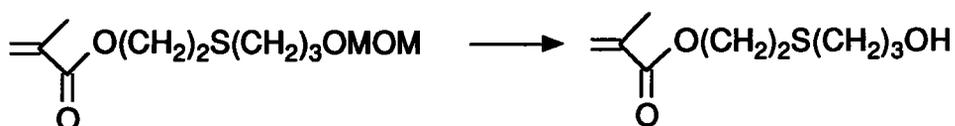


		N° 34
Essai 65	(0,01 mol)	Rdt = 62%
Essai 66	(0,1 mol)	Rdt = 45%

Schéma 19

La suite de réactions, similaire à celle réalisée précédemment (action du 2-mercaptoéthanol et condensation sur le CMAO), est résumée ci-dessous :

Tableau 11 : Déprotection d'alcools protégés par le MOM



N° 32 m

Essai	Conditions	Résultats
69	trace d'HCl, THF	déprotection partielle (24 %)*
70	HCl (0,5N), THF	AMA + HO(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₃ OH
71	PPTS, MeOH 60°C, 24 h	déprotection totale Rdt = 61%**

* % déterminé par RMN ¹H

** Rdt en alcool calculé par rapport à l'alcool protégé

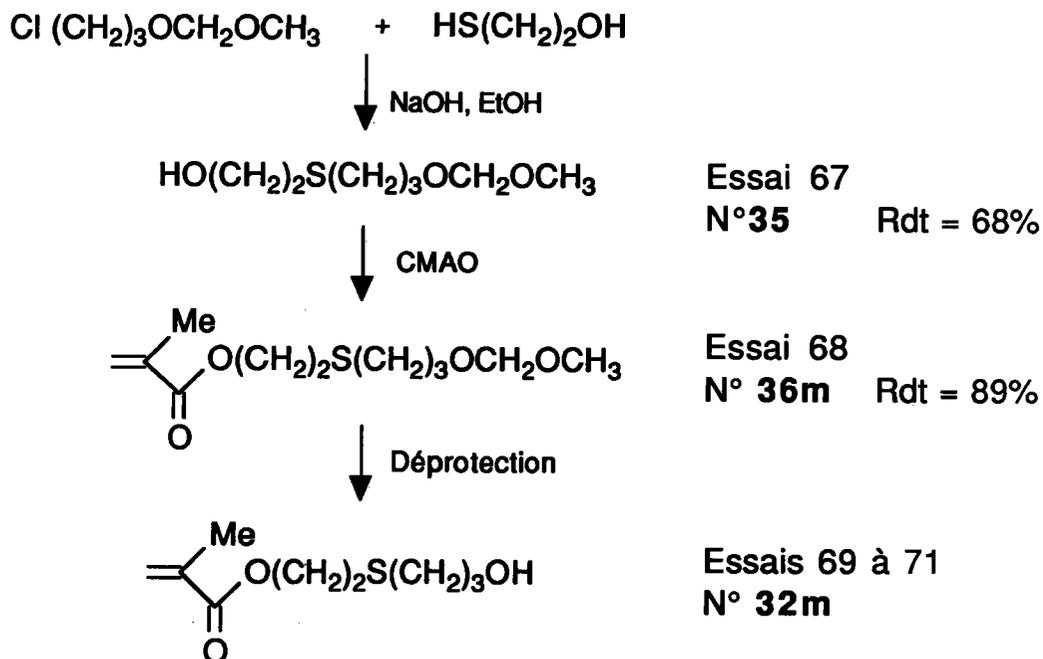


Schéma 20

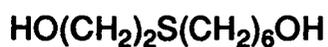
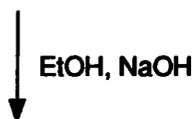
Comme dans le cas de la protection par le THP, la déprotection de l'éther méthoxyméthylé a été effectué en milieu acide (tableau 11). Nous remarquons que seule l'action du PPTS dans le méthanol conduit à une conversion totale et un rendement de 61% (essai 71). L'acide chlorhydrique à l'état de trace ne permet qu'une déprotection partielle tandis que l'HCl 0,5 N conduit après la déprotection, à l'hydrolyse de l'ester acrylique.

Conclusion :

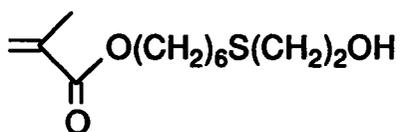
En comparant ces deux méthodes de protection, on peut constater que chaque étape de la séquence donne des rendements tout à fait satisfaisants. La dernière étape qui posait le plus de problèmes a été réalisée grâce au PPTS.

REMARQUE

Suite aux travaux réalisés au LCO concernant les réactions d'estérifications⁵, nous savons que l'estérification d'un alcool sulfuré, dans lequel le soufre se trouve en position β par rapport à l'alcool, par l'acide (méth)acrylique donne de très faibles rendements. Par contre, lorsque le soufre est éloigné de plus de deux groupements méthylènes, la réaction se fait avec de bons rendements. Nous avons alors imaginé de faire réagir un diol sulfuré disymétrique, afin d'estérifier sélectivement une seule fonction hydroxyle. Le résultat n'est cependant pas probant puisque l'on n'observe aucune réaction.



Essai 72a
N° 38 Rdt = 87%



Essai 72b

Schéma 21

L'échec doit cependant être lié au fait que le diol est insoluble dans les solvants organiques utilisés en estérification (benzène, cyclohexane, CH_2Cl_2 , benzène + DMF). Nous n'avons pas cherché à aller plus loin dans cette voie.

I - 3 Synthèse de (méth)acrylates comportant une fonction ester ou acide

Comme nous l'avons vu dans le schéma 12 (voie 2), nous voulions condenser des hydroxy ou chloro acides (protégés par un groupement G_p) sulfurés sur un composé (méth)acrylique de base (MAK, AK, CMAO, CAO). Nous avons utilisé deux groupements protecteurs G_p : éthyle et t.Butyle.

I-3-1 Esters éthyliques

Le premier groupement protecteur G_p que nous avons choisi est le groupement éthyle. Notre choix repose sur le fait que les bromoalkylacétates d'éthyle sont facilement accessibles.

Dans un premier temps, le 4-bromobutyrate d'éthyle est condensé sur le 2-mercaptoéthanol, en milieu éthylique en présence de soude⁸⁸. Dans un deuxième temps l'action du chlorure de thionyle⁸⁹ permet d'accéder au chlorure correspondant. Ce schéma de synthèse est représenté ci-dessous :

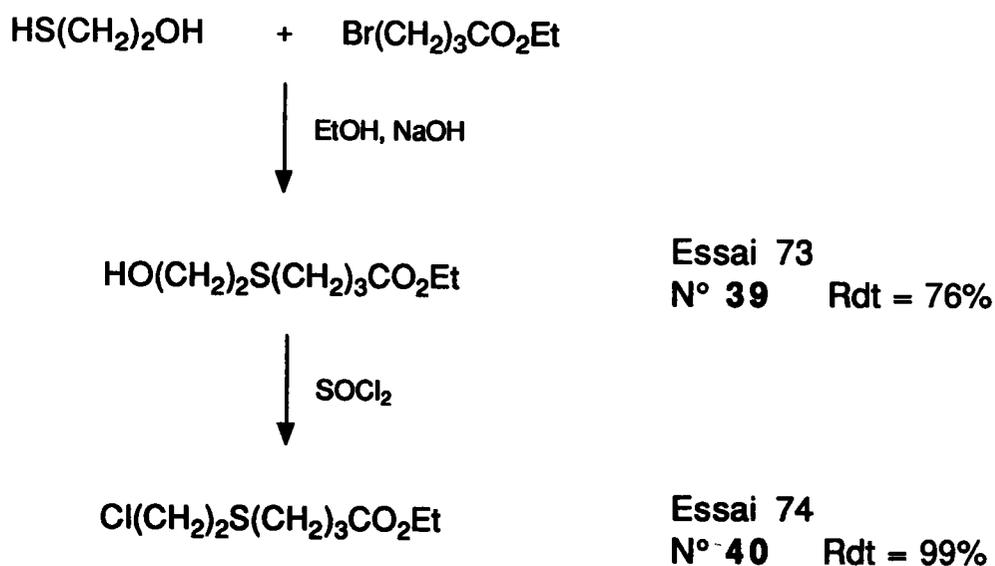
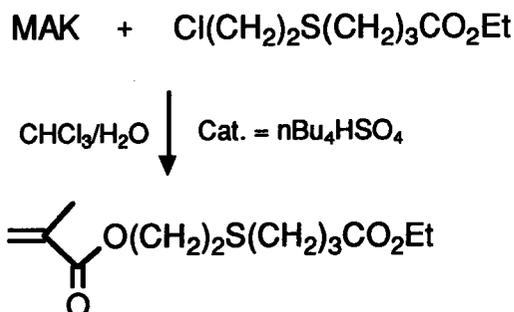


Schéma 22

Le composé attendu est alors obtenu par condensation du MAK sur ce chlorure par CTP ($\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$; cat. : $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$)⁹⁰ :



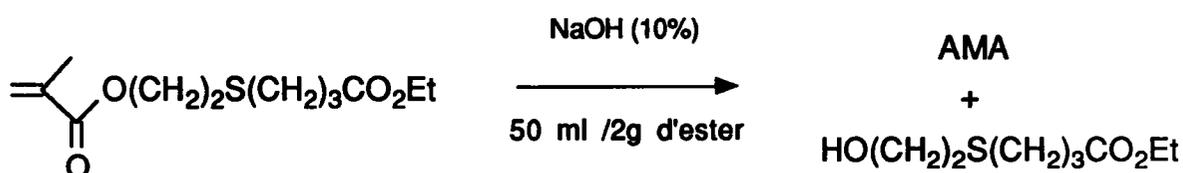
Essai 75 N°41m Rdt = 62%

Schéma 23

A partir de ce produit, nous avons testé la réactivité de l'ester terminal vis à vis de l'hydrolyse, qui pouvait éventuellement nous permettre de générer une fonction acide au bout de la chaîne estérifiante.

Dans notre cas, la présence de deux fonctions ester du type alkyle primaire (l'ester éthylique en bout de chaîne et l'ester du motif méthacrylique) accroît la difficulté d'une hydrolyse sélective de l'ester éthylique. Nous avons ainsi réalisé des hydrolyses en utilisant des conditions variées.

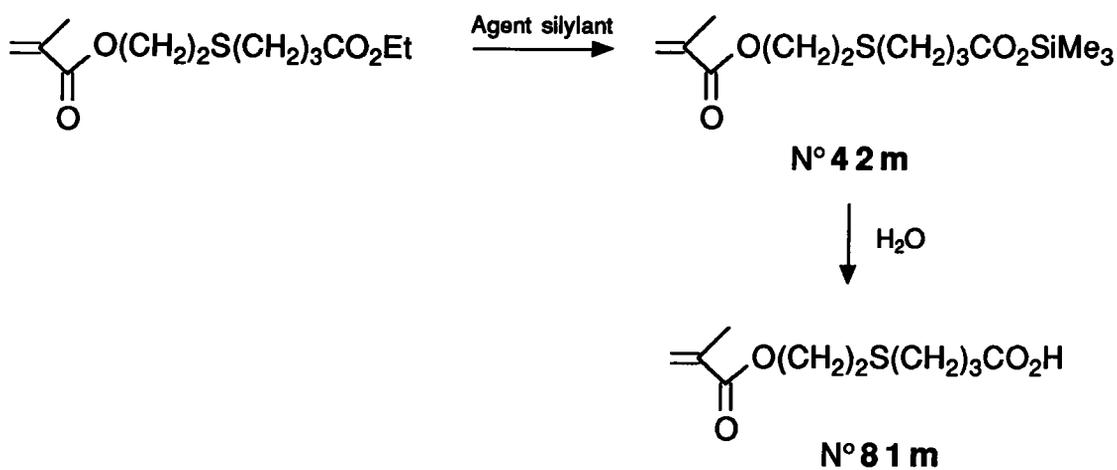
Habituellement, l'hydrolyse des esters est réalisée par saponification en milieu alcalin, en général au moyen de soude ou de potasse aqueuse⁹¹. Cependant, l'utilisation de soude aqueuse conduit essentiellement à la saponification de l'ester méthacrylique :



Essai 76

Schéma 24

Tableau 12 : Hydrolyse d'ester éthylique



Essai	Conditions	Rdt (%)*
77	Me ₃ SiCl / NaI, CH ₃ CN N ₂ , 24 h, 50°C	6
78	Me ₃ SiCl / NaI, CH ₃ CN N ₂ , 48 h, 50°C	13
79	Me ₃ SiCl / NaI, CH ₃ CN N ₂ , 7 j, 50°C	15

* % en dérivé silylé N° 42 m déterminé par RMN ¹H

Nous avons alors utilisé une réaction plus sélective, qui consiste à réaliser une déalkylation par action d'un trialkylhalosilane, suivie d'une hydrolyse. Un premier exemple a été décrit en 1976 par M. Jung *et al.*⁹² en utilisant l'iodotriméthylsilane. Le mécanisme de cette hydrolyse est représenté par le schéma 25 :

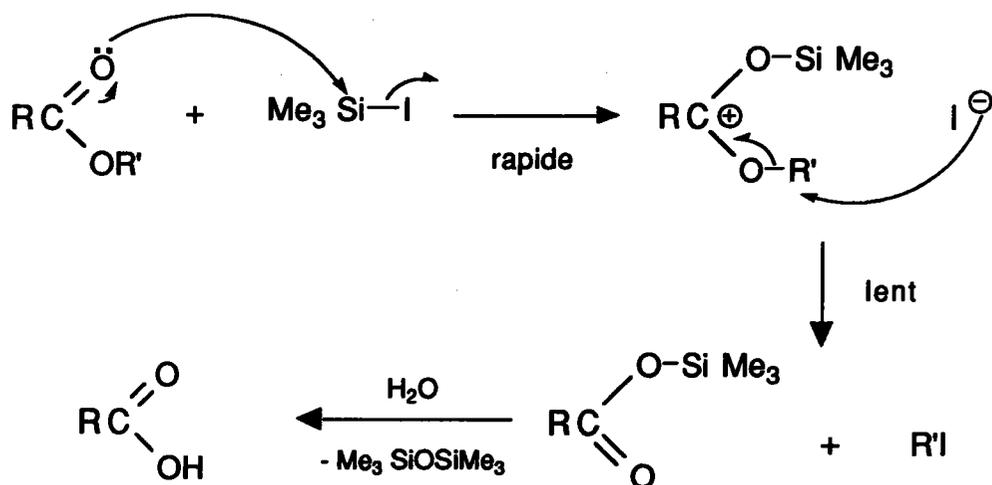


Schéma 25

Cependant, l'iodotriméthylsilane, assez coûteux, est remplacé par un mélange de chlorotriméthylsilane et d'iodure de sodium⁹³.

Comme l'indiquent les résultats du tableau 12, les rendements en dérivé silylé **42m**, déterminés par RMN ¹H, restent faibles même au bout de 7 jours de chauffage à 50°C (essai 79).

I-3-2 Esters tertio butyliques

Les résultats précédents nous ont incités à utiliser un autre groupement que le radical éthyle. Pour cela, nous avons choisi le radical tertio butyle, qui présente le double avantage de résister en milieu basique (condition nécessaire pour notre suite réactionnelle) et d'être facilement éliminable par hydrolyse acide :

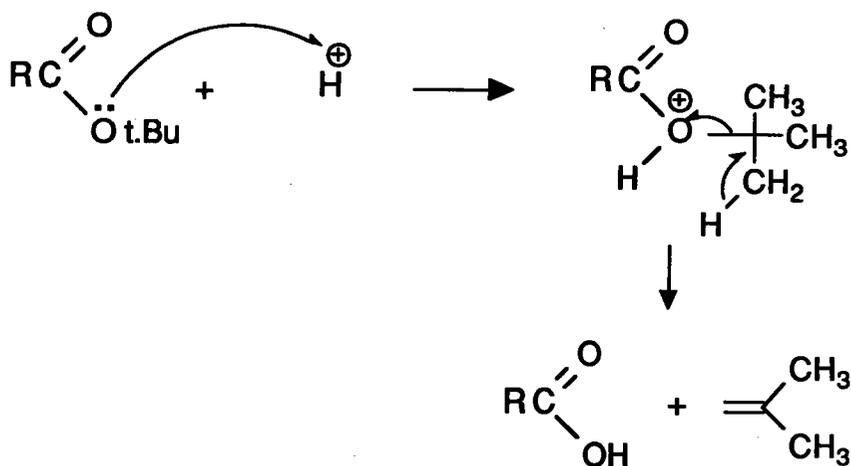


Schéma 26

De plus, dans un méthacrylate possédant un ester t.Butylique, les deux fonctions ester ne sont pas du même type : l'ester d'alkyle tertiaire est beaucoup plus facilement hydrolysable que celui du système méthacrylique, ce qui justifie le choix de ce radical t.Butyle.

Nous présentons ci-dessous le schéma général 27 permettant de préparer ces composés sulfurés ou non, puis le détail de chaque méthode.

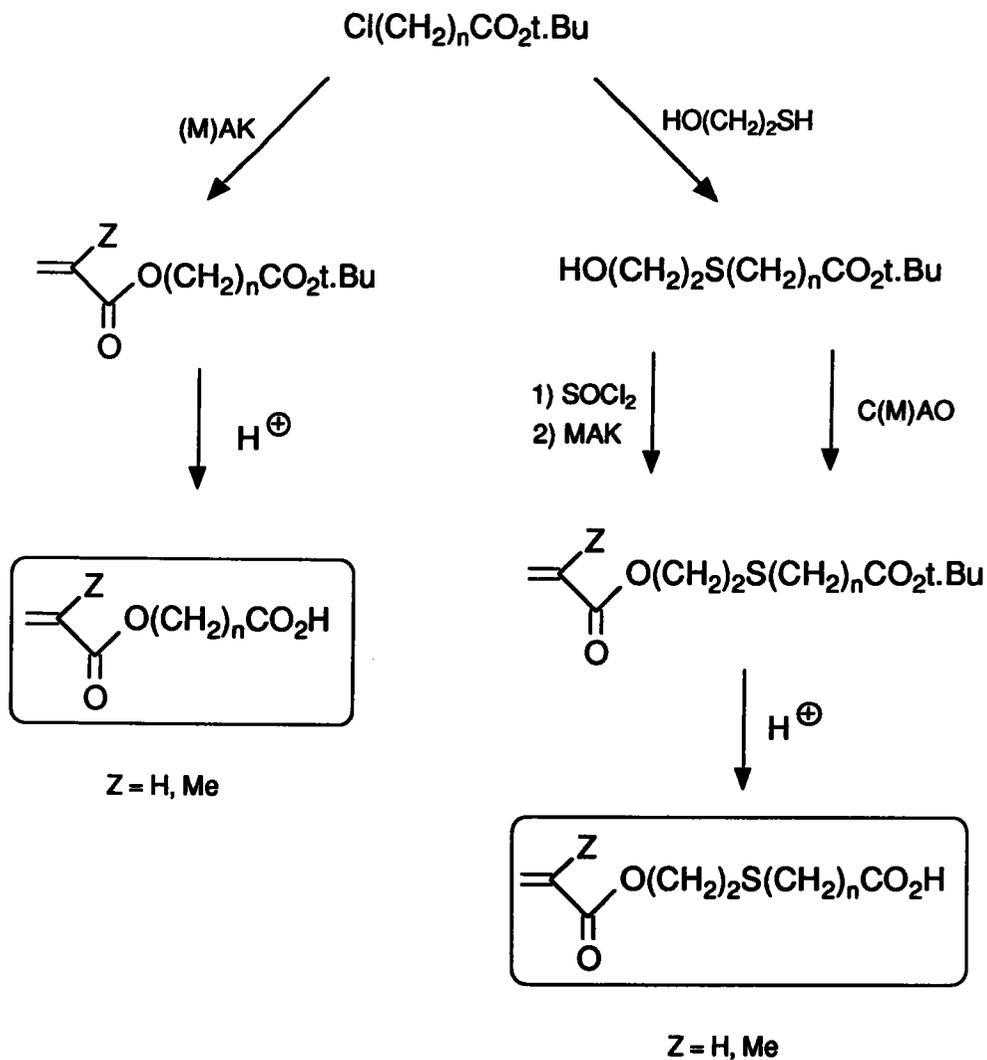
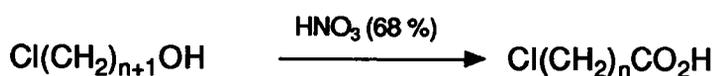


Schéma 27

I-3-2-1 Composés non sulfurés

Pour préparer ces composés, nous avons dû synthétiser des haloalkyl acétates de t.Butyle en deux étapes : dans un premier temps, nous avons oxydé des chloroalcools par l'acide nitrique à 68%⁹⁴, puis nous avons introduit le groupement t.Butyle, comme le montre la séquence suivante :

Tableau 13 : Synthèse de chloroacides par oxydation de chloroalcools



Essai	N°	n	Rdts (%) [*]
80	43	2	55
81	44	3	42 ^{*1}
82	45	4	70
83	46	5	76

* Rdt en chloroacide isolé, calculé à partir du chloroalcool

^{*1} Mélange contenant : 87 % de $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ (N°44)

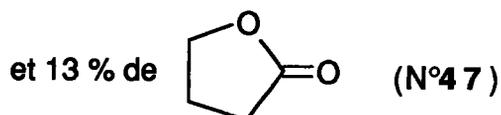
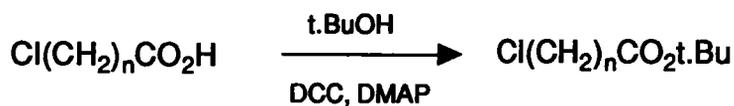


Tableau 14 : Synthèse d'esters t.Butyliques chlorés



Essai	N°	n	Rdts (%) ^{**}
84	48	2	21
85	49	3	75
86	50	4	72
87	51	5	73

** Rdt en chloroester isolé, calculé à partir du chloroacide

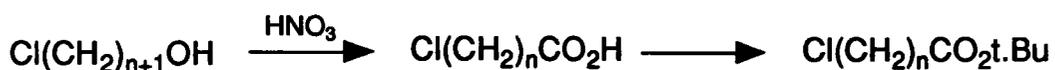


Schéma 28

La synthèse des chloroacides s'effectue avec de bons rendements compris entre 55 et 76%, comme l'indique le tableau 13. Il faut cependant noter que pour l'essai 81, on isole un mélange contenant 87% d'acide chlorobutyrique et 13% de butyrolactone, sous l'effet de la distillation. Ceci est facilement évité en purifiant le chloroacide par recristallisation lorsque cela est possible.

L'introduction du groupement t.Butyle peut être réalisée de deux manières différentes :

- La première utilise l'isobutène en présence d'acide⁹⁵ :

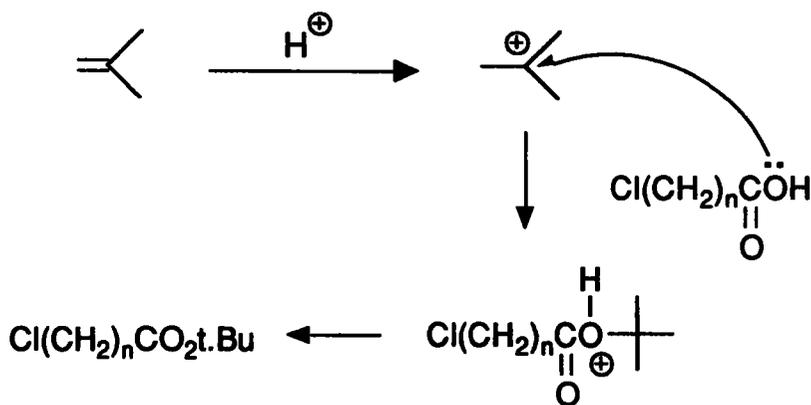
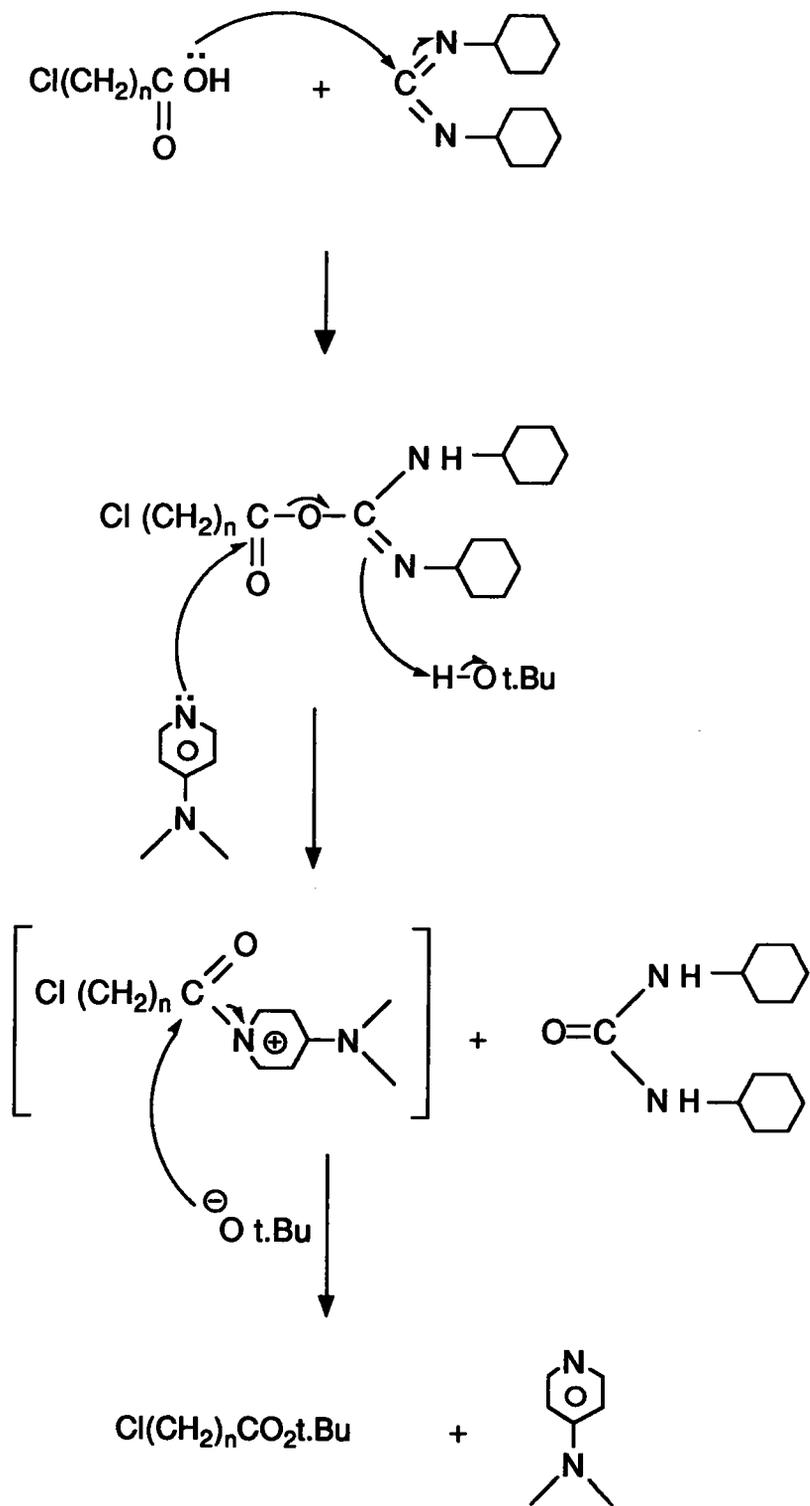


Schéma 29

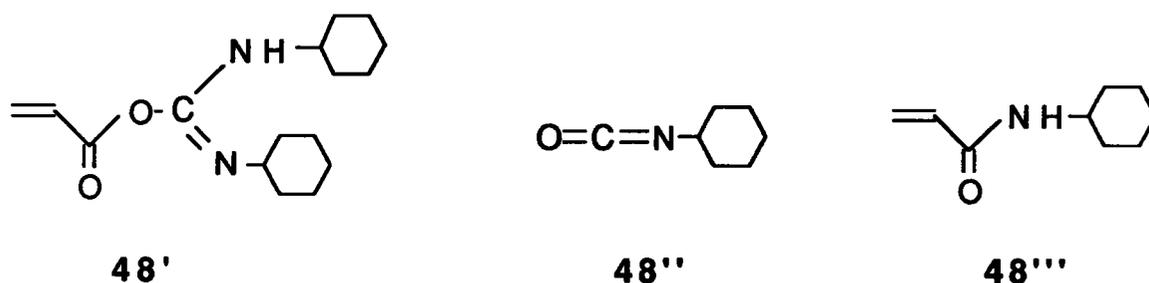
Cependant, cette méthode, devant être réalisée sous pression, nécessite de plus un contrôle rigoureux de la température, sans lequel on observe des réactions de dimérisation et polymérisation de l'isobutène. A cette méthode, nous avons préféré la suivante, plus simple à mettre en œuvre au niveau du laboratoire.

Schéma 30 : Estérification de chloroacides par le t.BuOH en présence de DCC et de DMAP



• Cette deuxième méthode est une estérification par le t.butanol, obtenue grâce à une activation du groupement acide par la dicyclohexylcarbodiimine (DCC), utilisée en quantité stœchiométrique⁹⁶. Une quantité catalytique de diméthylaminopyridine (DMAP) est ajoutée pour accélérer la réaction. Le mécanisme de celle-ci est décrit ci-contre (Schéma 30).

Comme le montre le tableau 14, les essais 85 à 87 donnent des rendements de l'ordre de 75%. Seul l'essai 84 conduit à un faible rendement en chloroéthanoate de t. Butyle attendu. Le mélange obtenu à l'issue de la réaction contient principalement, outre le chloro éthanoate 48, les produits suivants :



Le produit 48' provient d'un phénomène d'élimination β (sous l'action de t. Butylate formé au cours de la réaction) tandis que les deux autres pourraient être issus d'un réarrangement indiqué sur le schéma 31 :

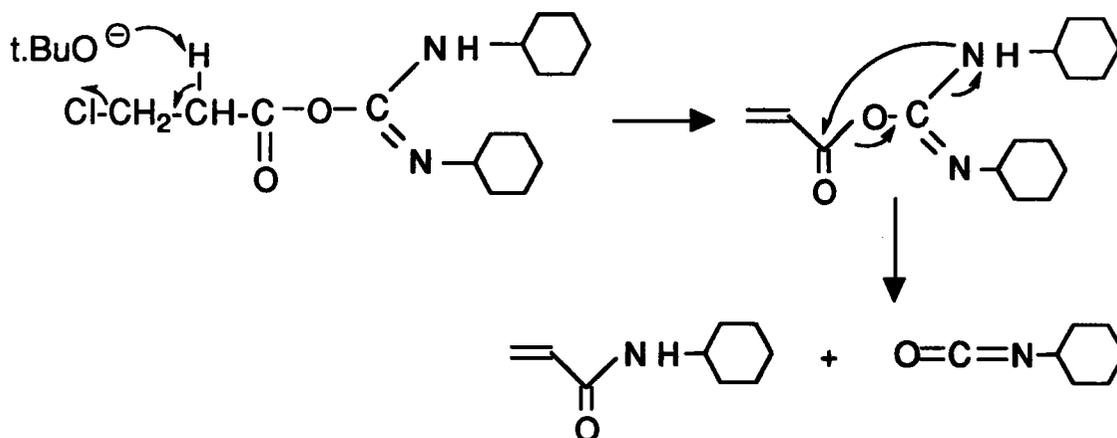
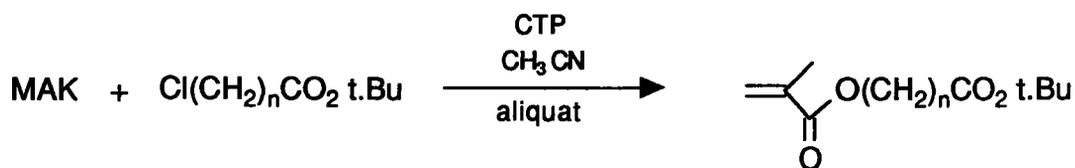


Schéma 31

Tableau 15 : Condensation de chloroesters sur le MAK



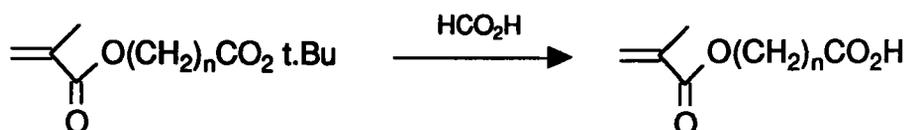
Essai	N°	n	Rdts (%)*
88	52 m	1 ^{*1}	84
89	[53 m]	2	0 ^{*2}
90	54 m	3	84
91	55 m	4	53
92	56 m	5	67

* Rdt en ester méthacrylé isolé, calculé à partir du chloroester

*¹ Produit commercial (FLUKA)

*² Isolement d'AMA

Tableau 16 : Hydrolyse des chloroesters par l'acide formique



Essai	N°	n	Rdts (%)**
93	57 m	1	26
94	59 m	3	95
95	60 m	4	91
96	61 m	5	71

** Rdt en acide méthacrylé isolé, calculé à partir de l'ester

L'action du MAK sur ces chlorures par CTP (dans l'acétonitrile en présence d'aliquat) permet d'accéder aux esters méthacryliques et finalement aux acides après hydrolyse. Habituellement, la déprotection des esters t.Butyliques s'effectue à l'aide d'acides tels que : l'acide trifluoroacétique⁹⁷, l'acide bromhydrique dans l'acide acétique⁹⁸, l'acide p.toluène sulfonique⁹⁸ ou l'acide formique⁹⁹. Nous avons réalisé l'élimination des groupements t.Butyliques grâce à l'acide formique à 98%. La réaction s'effectue par agitation à température ambiante avec des rendements souvent supérieurs à 70%.

Les différents produits (esters et acides) sont reportés dans les tableaux 15 et 16.

En observant les résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes : tous les essais de condensation du MAK sur les chloroesters donnent de bons rendements (essai 91-92), voire très bons (essai 88-90). Par contre, l'essai 89 ne permet pas d'obtenir le méthacrylate attendu, car on observe à nouveau un phénomène d'élimination β , sous l'action du MAK. La formation de cet éthylénique et d'AMA s'explique bien du fait de l'augmentation des propriétés nucléophiles et basiques de l'anion carboxylate en CTP, favorisant ainsi la réaction d'élimination parasite.

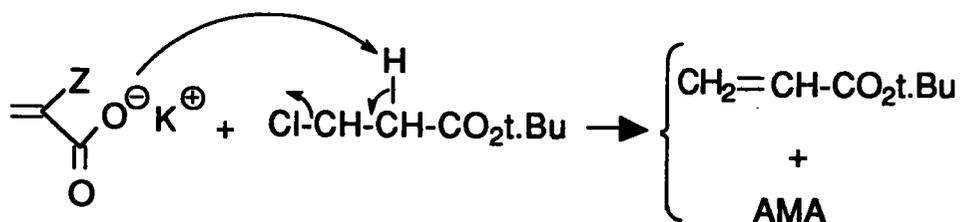
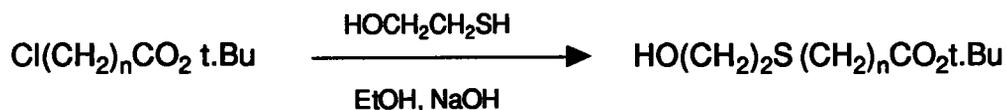


Schéma 32

Les réactions d'hydrolyse par l'acide formique quant à elles, donnent toutes de très bons rendements (71 à 95%), excepté pour l'essai 93 où l'on observe un rendement en acide isolé de 26% (manipulation répétée plusieurs fois).

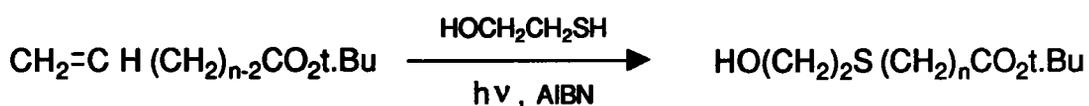
Tableau 17 : Synthèse d'hydroxyesters sulfurés par réaction du 2-mercaptoéthanol avec des chloroesters



Essai	N°	n	Rdts (%) [*]
97	6 2	1	90
98	6 4	3	97
99	6 5	4	97
100	6 6	5	90

* Rdt en hydroxyester sulfuré isolé, calculé à partir du chloroester

Tableau 18 : Synthèse d'hydroxyesters sulfurés par addition du 2-mercaptoéthanol sur des esters éthyléniques



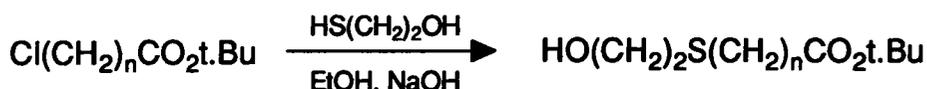
Essai	N°	n	Rdts (%) [*]
101	6 3	2	95
102	6 7	8	57

* Rdt en hydroxyester sulfuré isolé, calculé à partir de l'ester éthylénique

I-3-2-2 Composés sulfurés

Les haloalkyls acétates de t.Butyle obtenus précédemment (48-51) nous ont servi de produit de départ pour la synthèse d'esters t.Butyliques hydroxysulfurés.

Ainsi, ces halogénures 48 à 51 ont été condensés avec le 2-mercaptoéthanol en milieu basique⁸⁸ comme le montre le schéma 33 :

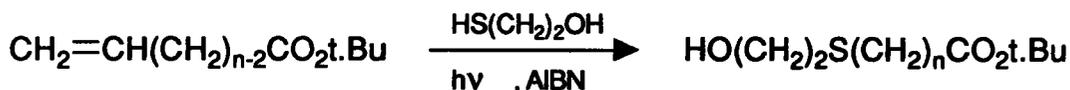


Essais 97 à 100 N° 62, 64-66

Schéma 33

Les résultats sont indiqués dans le tableau 17.

Ces mêmes alcools sulfurés ou analogues peuvent aussi être obtenus par addition radicalaire du 2-mercaptoéthanol sur des esters éthyléniques¹⁰⁰ (tableau 18) :



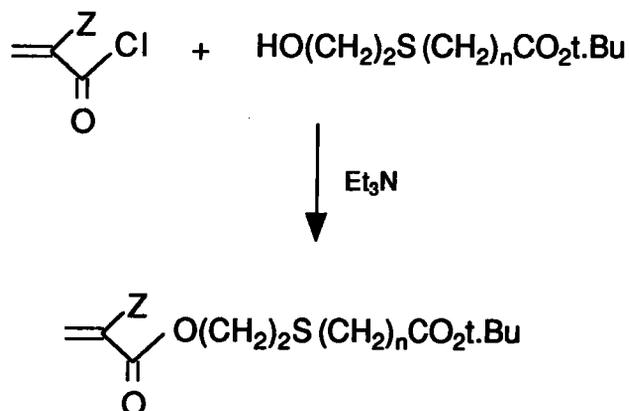
Essais 101-102 N° 63, 67

Schéma 34

L'utilisation de ces deux méthodes nous a permis d'élargir la gamme des produits en faisant varier la longueur de la chaîne alkylène, en fonction de la disponibilité des substrats de départ.

Les alcools sulfurés peuvent être condensés directement sur le C(M)AO ou bien transformés en leurs analogues chlorés avant d'être condensés sur le MAK par CTP. Les esters t.Butyliques sont enfin déprotégés en milieu acide. Nous présentons ci-dessous les deux méthodes utilisées.

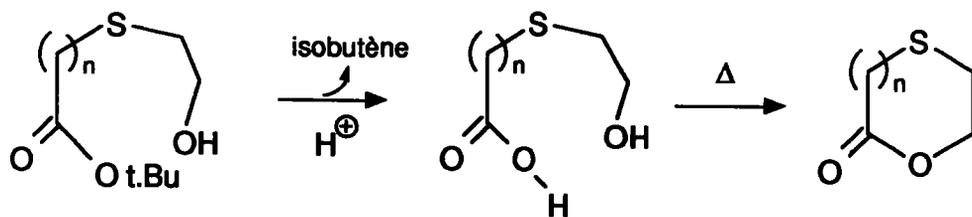
Tableau 19 : Condensation des hydroxyesters sulfurés avec le C(M)AO



Essai	N°	Z	n	Rdts (%)*
103	68 a	H	1	55
104	68 m	Me	1	55
105	69 a	H	2	88
106	69 m	Me	2	88
107	70 a	H	3	60
108	70 m	Me	3	71
109	71 a	H	4	45
110	71 m	Me	4	58
111	72 a	H	5	55
112	72 m	Me	5	55
113	73 m	Me	10	50

* Rdt en (méth)acrylate isolé, calculé à partir de l'alcool

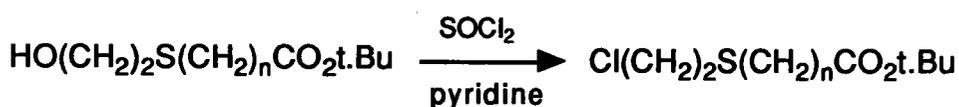
Schéma 36 : Formation de thialactone



La formation de tels composés cycliques s'observe habituellement lorsqu'on chauffe des hydroxyacides en présence d'un catalyseur (APTS par exemple)¹⁰¹. Ici, la présence d'HCl conduit à l'élimination du groupement t.Buyle et l'hydroxyacide se cyclise alors pour donner une thialactone, comme le montre le schéma 36 ci-contre.

On constate que si la chaîne augmente (n=5, essai 105), cette réaction secondaire n'est logiquement plus observée.

Afin de limiter au maximum la formation de ces thialactones et ceci quelque soit la longueur de la chaîne, nous avons ajouté une base pour piéger l'acide chlorhydrique libéré.

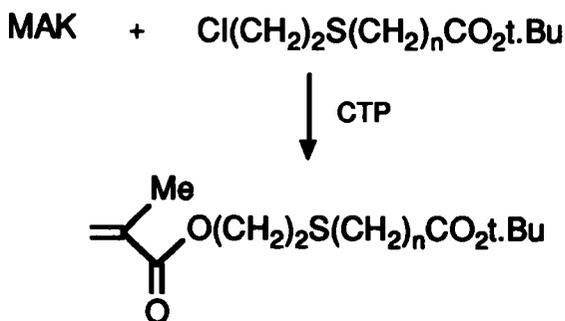


Essai 117	N° 74	n = 1	Rdt = 73%
Essai 118	N° 75	n = 2	Rdt = 77%

Schéma 37

Il faut souligner que pour l'essai 117, on n'a pas pu éviter totalement la formation de la thialactone, puisque l'analyse du brut en CPV montre sa présence à raison de quelques pour-cent (12%).

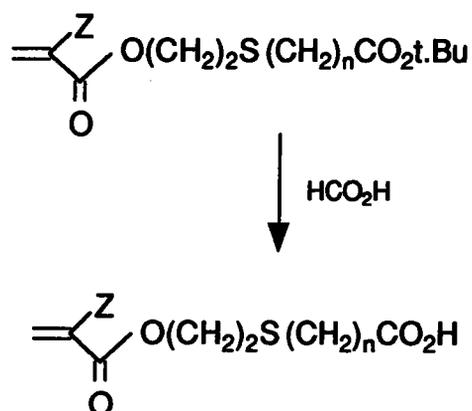
Finalement, ces composés ont été condensés sur le MAK par CTP (acétonitrile, aliquat)⁹⁰ :



Essai 119	N° 68 m	n = 1	Rdt = 78%
Essai 120	N° 69 m	n = 2	Rdt = 82%

Schéma 38

Tableau 20 : Réaction d'hydrolyse d'esters t.Butyliques



Essai	N°	Z	n	Rdt (%)*
121	79 a	H	1	80
122	79 m	Me	1	70
123	80 a	H	2	70
124	80 m	Me	2	70
125	81 a	H	3	69
126	81 m	Me	3	86
127	82 a	H	4	83
128	82 m	Me	4	85
129	83 a	H	5	74
130	83 m	Me	5	75
131	84 m	Me	10	40

* Rdt en acide isolé, calculé à partir de l'ester t.Butylique

I-3-2-2-c Déprotection des esters tertibutyliques :

L'hydrolyse des esters t.Butyliques a été réalisée par action de l'acide formique à 98%, sans solvant et par agitation à température ambiante pendant 24 h. Les rendements sont reportés dans le tableau 20. Ils sont tous supérieurs à 75%, sauf pour l'essai 131 où le rendement n'est que de 40%.

I - 4 Réactions réalisées à partir des acides et esters sulfurés.

I-4-1 Oxydation de l'atome de soufre (sulfoxyde et sulfone).

A partir des acides et esters sulfurés que nous avons préparés, il était intéressant de réaliser la synthèse des sulfoxydes et sulfones correspondants, afin de pouvoir comparer ultérieurement leurs propriétés. L'oxydation est réalisée par action d'eau oxygénée à 33% en utilisant un équivalent pour le sulfoxyde et deux pour la sulfone, en suivant des conditions opératoires mises au point au L.C.O.¹⁰².

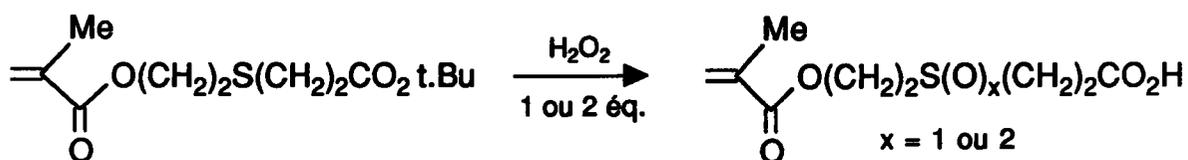
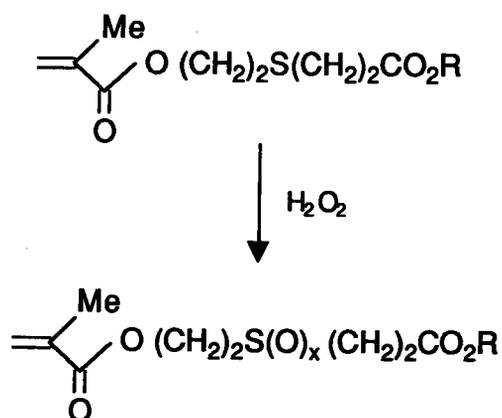


Schéma 39a

Les résultats sont indiqués dans le tableau 21

Lorsque nous avons tenté d'oxyder le composé **80m** (essai 132), nous avons observé des phénomènes de polymérisation et donc un rendement très faible (14%). Il faut préciser que le produit de départ **80m**, assez visqueux, est lui-même facilement polymérisable, même conservé à froid en présence d'EMHQ.

Tableau 21 : Oxydation de méthacrylates sulfurés par H₂O₂.



Essai	x	R	temps de réaction	N°	Résultat
132	1	H	24 h	[87m]	Rdt* = 14%
133	2	H	48 h	[88m]	polymérisation avant analyse
134	1	t.Bu	24 h	85 m	mélange sulfure + sulfoxyde
135	1	t.Bu	48 h	85 m	Rdt** = 86%
136	2	t.Bu	76 h	86 m	Rdt*** = 95%

* Rdt en sulfoxyde isolé, calculé à partir du produit 80 m

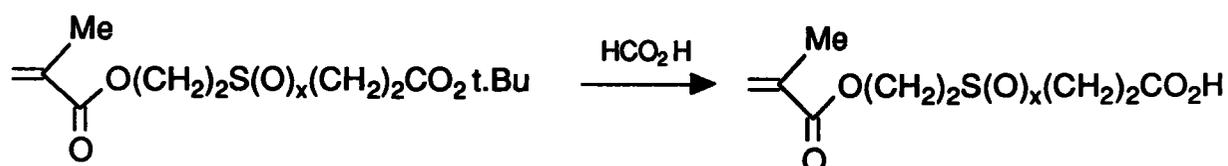
** Rdt en sulfoxyde isolé, calculé à partir du produit 69 m

*** Rdt en sulfone isolée, calculé à partir du produit 69 m

D'autre part, l'essai 133, réalisé avec deux équivalents d'H₂O₂ conduit à la formation d'un produit totalement soluble dans l'eau, ce qui se conçoit aisément du fait de la présence dans la molécule des fonctions sulfone et acide, celles-ci pouvant aisément former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Cependant ce produit polymérise très rapidement et n'a pu être analysé.

Afin de contourner les problèmes de polymérisation observés, nous avons choisi d'oxyder le composé sous sa forme ester.

Comme le montrent les essais 134 et 135, le taux de conversion n'est pas total au bout de 24 heures, mais il le devient au bout de 48 heures, et on observe un rendement de 86% pour le sulfoxyde. L'essai 136 conduit à la formation de la sulfone avec un rendement de 95%. Leur hydrolyse est réalisée à l'aide du processus déjà décrit (acide formique à 98%) avec des rendements respectifs de 65% et 71%.



Essai 137	N° 87m	x = 1	Rdt = 65%
Essai 138	N° 88m	x = 2	Rdt = 71%

Schéma 39b

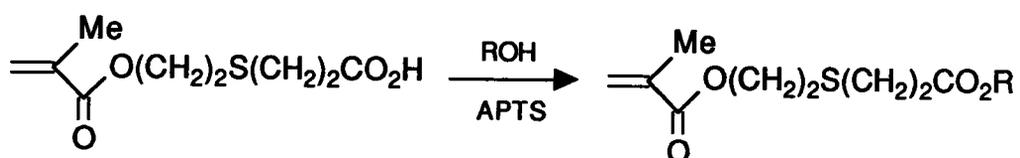
I-4-2 Réactivité de la fonction acide terminale

Outre la réaction d'oxydation du soufre, nous avons étudié la réactivité de la fonction acide et deux types de réactions, que nous décrivons ci-après, ont été testés :

I-4-2-1 Réaction d'estérification

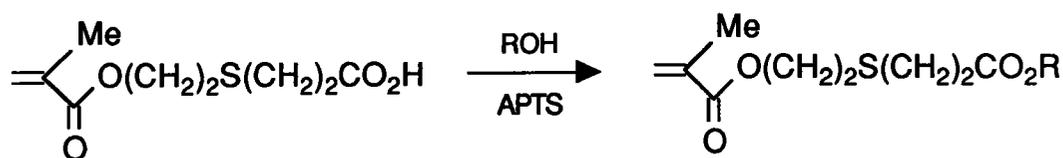
Celle-ci est réalisée dans le benzène en présence d'APTS. Ce solvant est préféré au cyclohexane, dans lequel le produit est peu soluble.

Tableau 22 : Réactivité de la fonction acide terminale
 Réaction d'estérification directe



Essai	N°	ROH	Rdt (%)*
139	89 m	EtOH	66
140	90 m	Cl(CH ₂) ₃ OH	72

* Rdt en ester isolé, calculé à partir de l'acide



Essais 139-140

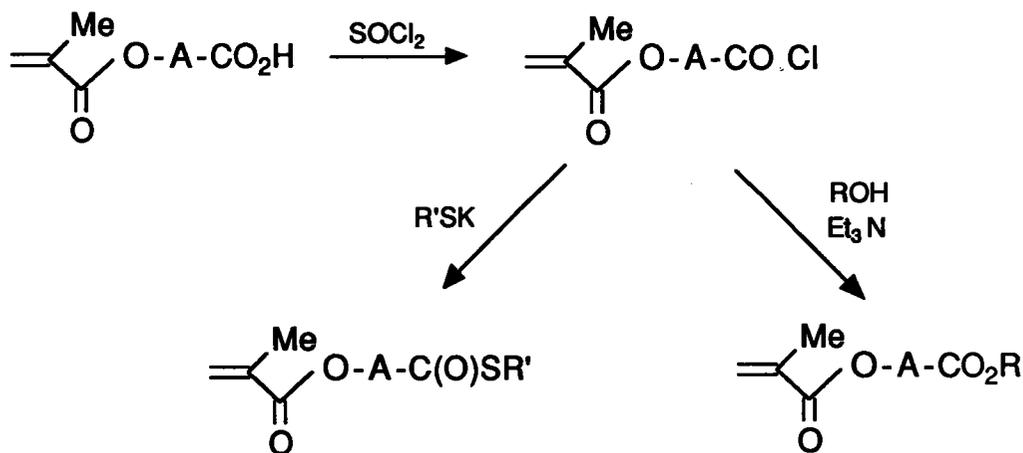
N°89m, 90m

Schéma 40

On constate, d'après le tableau 22 que cette réaction s'effectue avec des rendements corrects et on peut noter que l'on n'observe aucune réaction de transestérification sur le système acrylique.

I-4-2-2 Synthèse et réaction du chlorure d'acide

Nous avons réalisé des réactions à partir du chlorure d'acide. Celui-ci est préparé, *in situ*, par action de SOCl_2 ¹⁰³. Le chlorure d'acide est alors traité directement avec un alcool ou un mercaptate suivant la réaction suivante, qui nous permet d'accéder soit à des esters, soit à des thioesters :

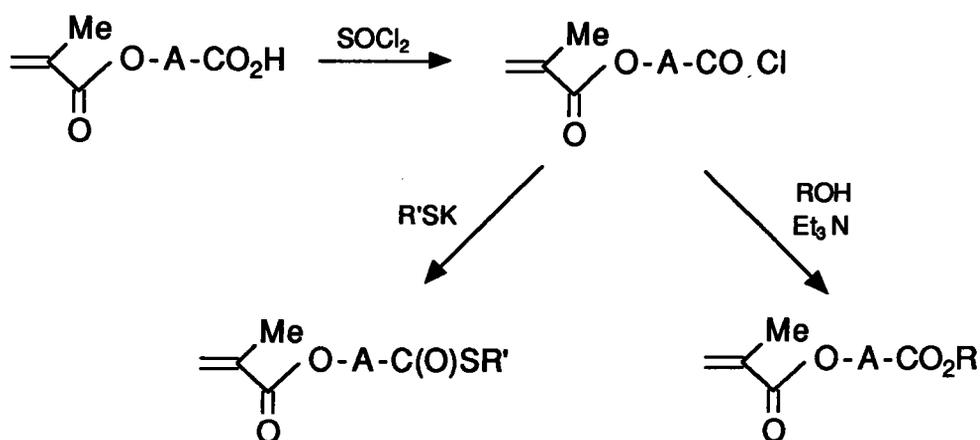


Essais 141-145 N° 91m-95m

Schéma 41

Comme l'indique le tableau 23, les esters et thioesters sont obtenus avec de bons rendements variant de 68 à 85%.

Tableau 23 : Réactivité de la fonction acide terminale
Passage par un chlorure d'acide



Essai	N°	A	ROH	Rdt (%) *
141	91 m	$(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$	t.BuS(CH ₂) ₃ OH	68
142	92 m	$(\text{CH}_2)_5$	t.BuS(CH ₂) ₃ OH	76
143	93 m	$(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$	Br(CH ₂) ₂ OH	73

* Rdt en ester isolé, calculé à partir de l'acide

Essai	N°	A	R'SK	Rdt (%) **
144	94 m	$(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$	t.BuSK	85
145	95 m	$(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$	nBuSK	78

** Rdt en thioester isolé, calculé à partir de l'acide

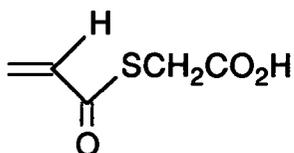
Conclusion

Comme nous pouvons le constater, nous avons montré que la fonction acide introduite en bout de chaîne estérifiante se prête tout à fait à des réactions classiques du type estérification. De plus, on peut noter que nous n'avons jamais observé de réaction de transestérification.

Ainsi, nous avons pu aboutir à de nouveaux produits, et en particulier, à des monomères contenant dans la chaîne un atome de soufre et un groupement thioester.

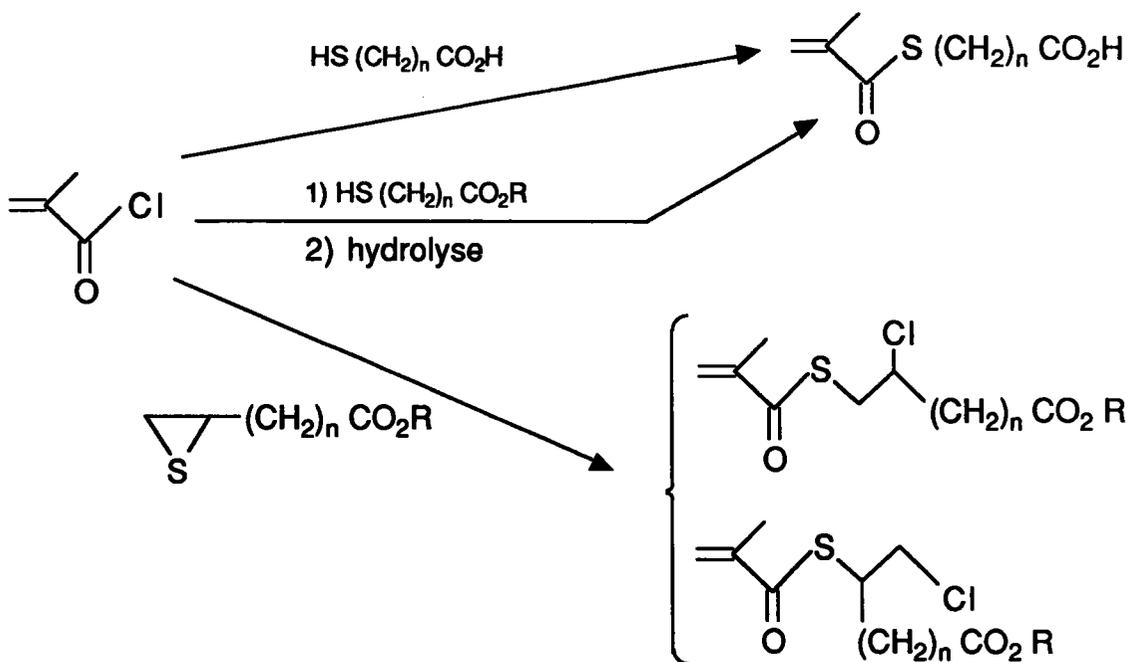
II - Thio(méth)acrylates comportant une fonction acide carboxylique ou ester

Comme nous l'avons présenté précédemment dans la partie bibliographique (page 9), un seul composé de type thioacrylique possédant une fonction acide est connu dans la littérature :



Il nous semblait donc intéressant d'envisager l'étude de la synthèse des composés de ce type. Pour cela, nous avons testé différentes méthodes déjà utilisées au laboratoire⁵ pour la synthèse de composés ne comportant pas de fonction acide :

- La 1^{ère} voie (schéma 42a) consiste à faire réagir le C(M)AO avec :
 - un mercaptoacide
 - un mercaptoester suivi d'une hydrolyse
 - un thiirane fonctionnalisé



R = alkyle

Schéma 42a

- La 2ème voie est l'oxydation de thioesters acrylés et hydroxylés:

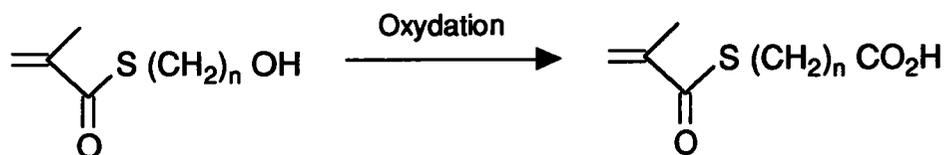


Schéma 42b

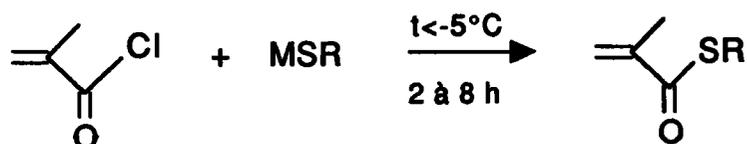
Au regard des résultats que nous avons présentés précédemment concernant les réactions d'oxydation (pages 42-45), il est évident que nous avons privilégié la 1ère voie par rapport à la 2ème.

La synthèse de thioesters (méth)acryliques par condensation de mercaptan sur le CAO ou le CMAO a déjà été étudiée au L.C.O⁵. Plusieurs procédures peuvent être utilisées, mais certaines conditions doivent être respectées. En effet, nous savons qu'il est nécessaire de travailler :

- à basse température pour limiter la formation de produits secondaires (addition de Michæl)
- sous azote pour éviter la formation de disulfure
- en présence d'une base pour piéger l'acide chlorhydrique formé et éviter son addition sur la double liaison méthacrylique.

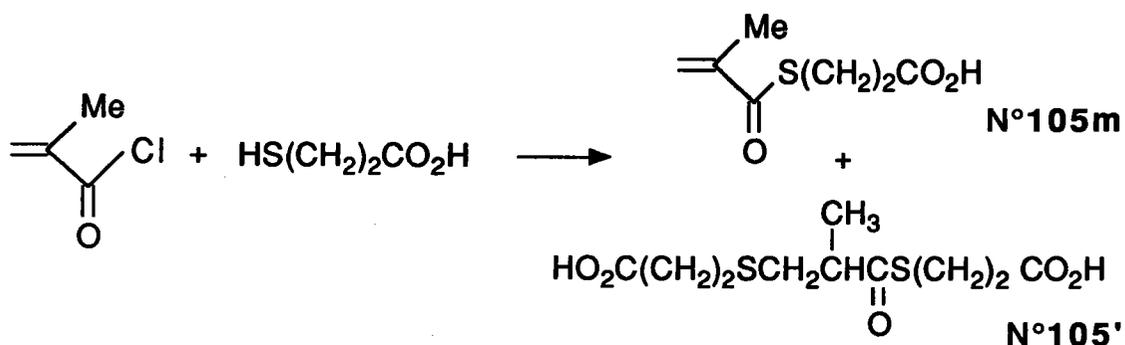
L'une des méthodes consiste à faire réagir un mercaptan avec le CMAO, en présence d'une amine tertiaire dans un solvant tel que le toluène (ou l'acétonitrile) à basse température et sous azote.

Une autre réaction, consistant à faire réagir des mercaptates de sodium dans des solvants aprotiques (toluène, éther) à basse température, permet d'obtenir des thioesters acryliques avec de bons rendements (50 à 85%), avec assez peu de produit d'addition de Michæl :



II - 1 Action du CMAO sur un mercaptoacide

Nous avons réalisé la réaction de condensation du CMAO sur l'acide 3-mercaptopropanoïque dans le toluène en présence de triéthylamine. Cependant, celle-ci conduit à un mélange contenant outre le thioester méthacrylique attendu (9%), de nombreux produits secondaires et notamment le produit d'addition de Michæl :



Essai 146

Schéma 43

Comme on peut le constater, le résultat obtenu n'est pas très bon : le rendement en thioester **105m** est très faible ; d'autre part, l'isolement de ce produit par un traitement basique n'est pas aisé du fait de la présence de nombreux composés acides dans le milieu (mercaptoacide de départ, AMA issu de l'hydrolyse du CMAO, adduit de Michæl).

Ces considérations nous ont amené à préférer une méthode faisant intervenir un acide "protégé", par analogie avec nos travaux exposés au §I. Nous avons donc travaillé avec des esters t.Butyliques

II - 2 Action du CMAO sur des mercaptates fonctionnalisés

Nous avons envisagé de condenser des mercaptans fonctionnalisés par un ester sur le CAO ou CMAO. Ceci nous a amené à nous pencher sur les différents modes de préparation des composés du type $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}$ avec en particulier $\text{R} = \text{t.Bu}$.

II-2-1 Etude bibliographique

Les composés de ce type peuvent être préparés :

- à partir d'acrylates d'alkyles¹⁰⁴⁻¹¹⁰ :

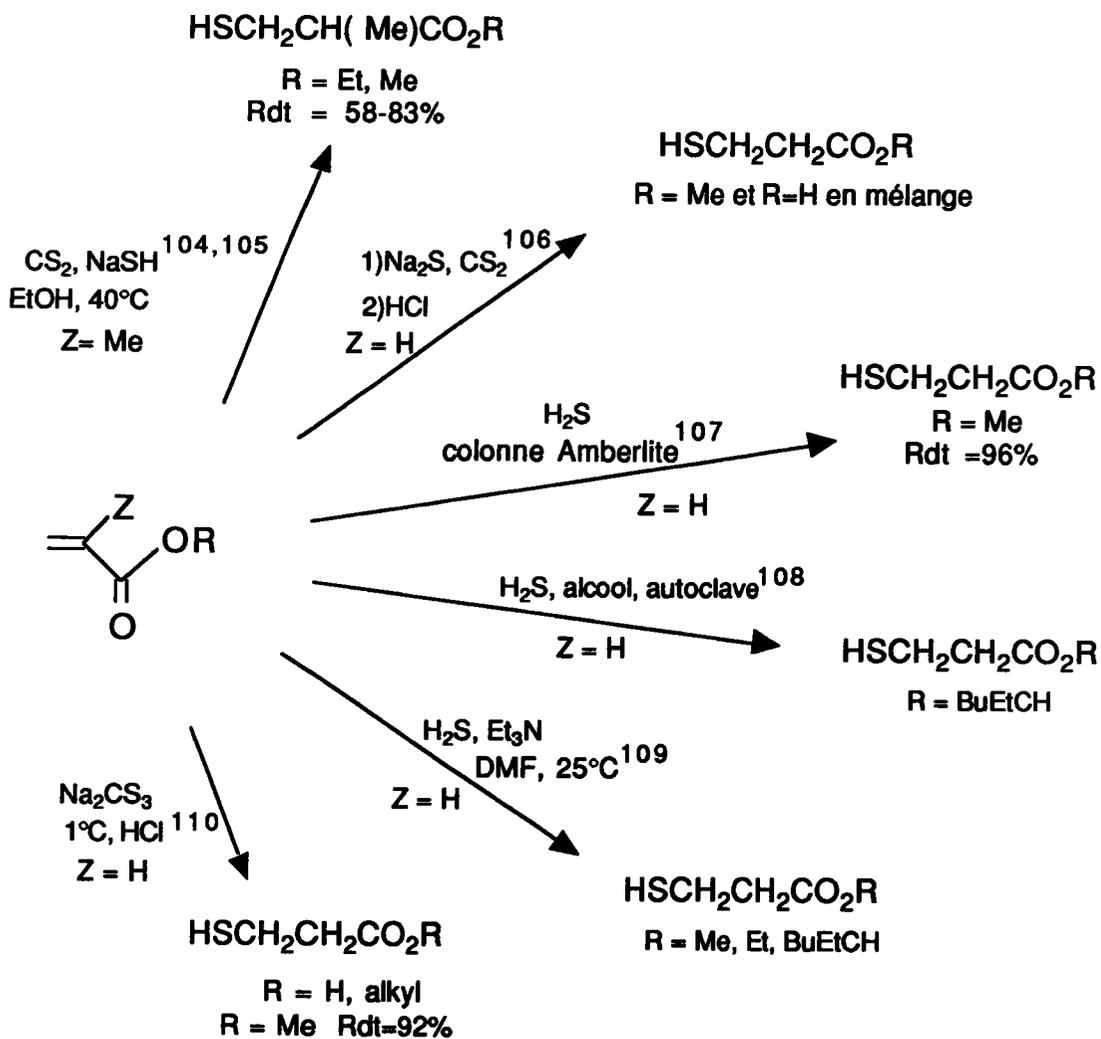


Schéma 44a

- à partir d'halogénoesters¹¹¹ :

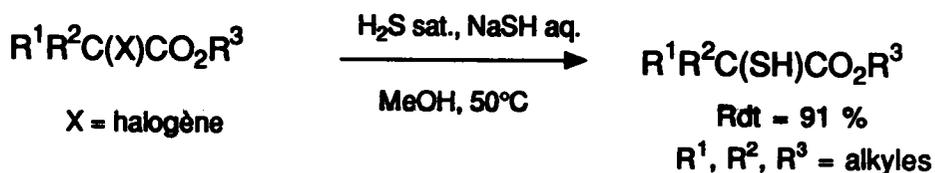


Schéma 44b

- par estérification de mercaptoacides¹¹²⁻¹¹⁴ :

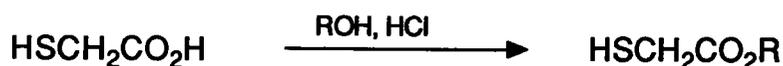
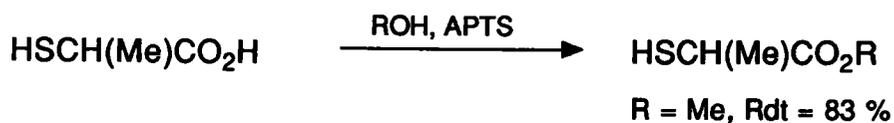


Schéma 44c

- par déacétylation d'un thioacétate^{115,116} :

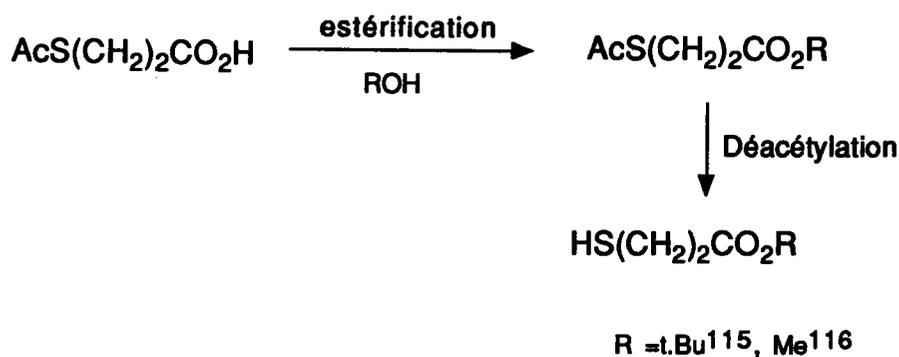


Schéma 44d

II-2-2 Méthodes testées

Nous avons choisi d'étudier, parmi les méthodes à notre disposition, celles qui semblaient les plus simples à mettre en œuvre ; d'autre part, nous devons garder à l'esprit la présence de la fonction ester t.butylique et trouver une méthode non destructrice de l'ester :

Le tableau suivant résume les différentes méthodes testées ainsi que les résultats obtenus pour chacune d'entre elles.

Méthodes testées*	Résultats
(a) $\text{RSSR} \xrightarrow{\text{Réd.}} \text{2 RSH}$	pas de réaction
(b) $\text{RX} \xrightarrow{\text{acétylthiourée}} \text{RSH}$	réaction secondaire
(c) $\text{RX} \xrightarrow[\text{t.BuOC(S)SK}]{\text{C.T.P.}} \text{RSH}$	Rdt = 25%
(d) $\text{ATBU} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S} / \text{CS}_2} \text{t.BuO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$	Rdt = 17%
(e) $\text{RSG}_p^+ \xrightarrow{\text{déprotection}} \text{RSH}$	Rdt = 78%

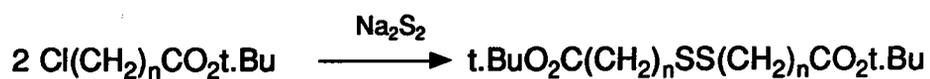
* $\text{R} = \text{t.BuO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n$

** $\text{G}_p = \text{groupement protecteur}$

- (a) - réduction de disulfures^{117,118}
- (b) - action de l'acétylthiourée sur des halogénoesters¹²¹
- (c) - réaction à partir d'un halogénure d'alkyle, via un O,S dialkyldithiocarbonate¹²²
- (d) - addition de $\text{Na}_2\text{S}/\text{CS}_2$ sur l'acrylate de t.Butyle^{106,110}
- (e) - réaction d'acétylation/déacétylation^{115,116}.

Tableau 24

Tableau 25 : Synthèse de disulfures



Essai	N°	n	Méthode	Rdt. (%)*
146	96	1	C.T.P. : CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O reflux, cat. : (nBu) ₄ NHSO ₄	73**
147	97	3	MEK, KI (1éq.), reflux cat. : (nBu) ₃ PC ₁₆ H ₃₃ Br	74
148	96	1	EtOH / H ₂ O	89
149	97	3	EtOH / H ₂ O	27

* Rdt en disulfure isolé, calculé à partir du chloroester

** Non reproductible

II-2-2-1 Réduction de disulfures

Une méthode d'obtention de thiols consiste à réduire des disulfures à l'aide de divers agents de réduction : complexes d'hydrure^{118,134,126} (AlH_3 , LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{NaBH}_4 + \text{AlCl}_3$), Zn dans l'acide acétique¹¹⁷, sodium dans NH_3 ¹²³, acide formamidinesulfonique¹²⁴, triphénylphosphine¹²⁵. Il faut noter que les hydrures métalliques sont réputés pour conduire à des réactions quantitatives avec des temps assez courts.

Nous avons donc étudié la réduction de disulfures d'esters t.Butyliques. Ces derniers sont obtenus à partir d'halogéno-esters par action de Na_2S_2 ¹²⁷ :

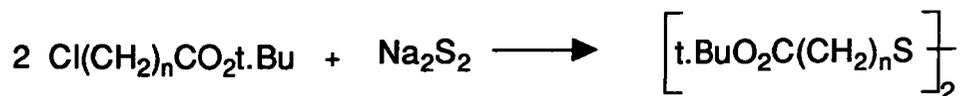


Schéma 45a

Les résultats sont reportés dans le tableau 25.

L'essai 146, qui utilise une CTP (eau/ CH_2Cl_2 , catalyseur : $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$) n'est pas reproductible. Nous avons alors changé les conditions et nous avons utilisé le bromure d'hexadécyltributylphosphonium comme catalyseur et ajouté de l'iodure de potassium dans le milieu. Ce sel permet la formation d'un dérivé iodé beaucoup plus réactif¹²⁸ :

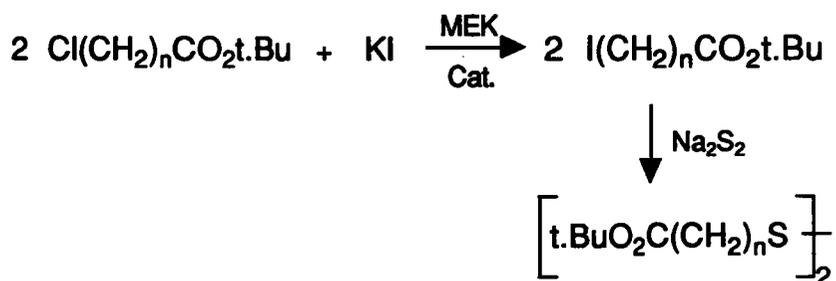


Schéma 45b

Tableau 26 : Essais de réduction de disulfures



Essai	n	Réducteur	Méthode	Résultats
150	1	NaBH ₄	C.T.P. CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O reflux (nBu) ₃ PC ₁₆ H ₃₃ Br	disulfure inchangé
151	1	NaBH ₄	C.T.P. Benz./H ₂ O (nBu) ₄ NHSO ₄	disulfure inchangé
152	1	NaBH ₄	EtOH	disulfure inchangé
153	1	Ph ₃ P trace d'HCl	dioxane/H ₂ O (75/25)	disparition du t.Bu
154	3	NaBH ₄ (1 éq.)	diglyme 20°C, 24 h	disulfure inchangé
155	3	NaBH ₄ (2 éq.)	diglyme 70°C, 24 h	disulfure inchangé
156	3	NaBH ₄ (3 éq.)	EtOH 35°C, 24 h	disulfure inchangé
157	3	NaBH ₄ (0,9 éq.) AlCl ₃ (0,3 éq.)	diglyme 20°C, 1h	réduction de l'ester en alcool
158	3	LiAlH ₄ (1 éq.)	diglyme 20°C, 1h	réduction de l'ester en alcool

Essai de réduction des disulfures préparés :

La présence d'un groupement ester limite le nombre de réducteurs possibles. Par exemple, la réduction par le zinc dans l'acide acétique conduit à l'obtention de mercaptoacides, par hydrolyse acide de la fonction ester¹¹⁷. De plus, les réducteurs tels que LiAlH₄ et AlH₃ réduisent facilement les groupements esters en alcools¹¹⁸.

Nous avons donc choisi un réducteur plus doux tel que le borohydrure de sodium qui est inactif vis à vis des esters. Les résultats concernant les essais de réduction sont rassemblés dans le tableau 26.

Quelles que soient les conditions opératoires utilisées (action de NaBH₄ en CTP, dans l'éthanol, dans le diglyme ou dans l'éther), nous n'obtenons pas la réduction attendue. Le borohydrure de sodium est un réducteur trop doux pour réduire ce type de disulfure. En activant ce réducteur par ajout d'un acide de Lewis AlCl₃ (essai 157), on observe la réduction partielle du groupement ester en alcool. Ce même résultat est observé, comme nous l'attendions, lors de l'essai 158 par action de LiAlH₄.

On notera toutefois que le thiol peut être obtenu par craquage. En effet, en distillant le disulfure **96** (essai 159), on obtient le mercaptan souhaité **100** :

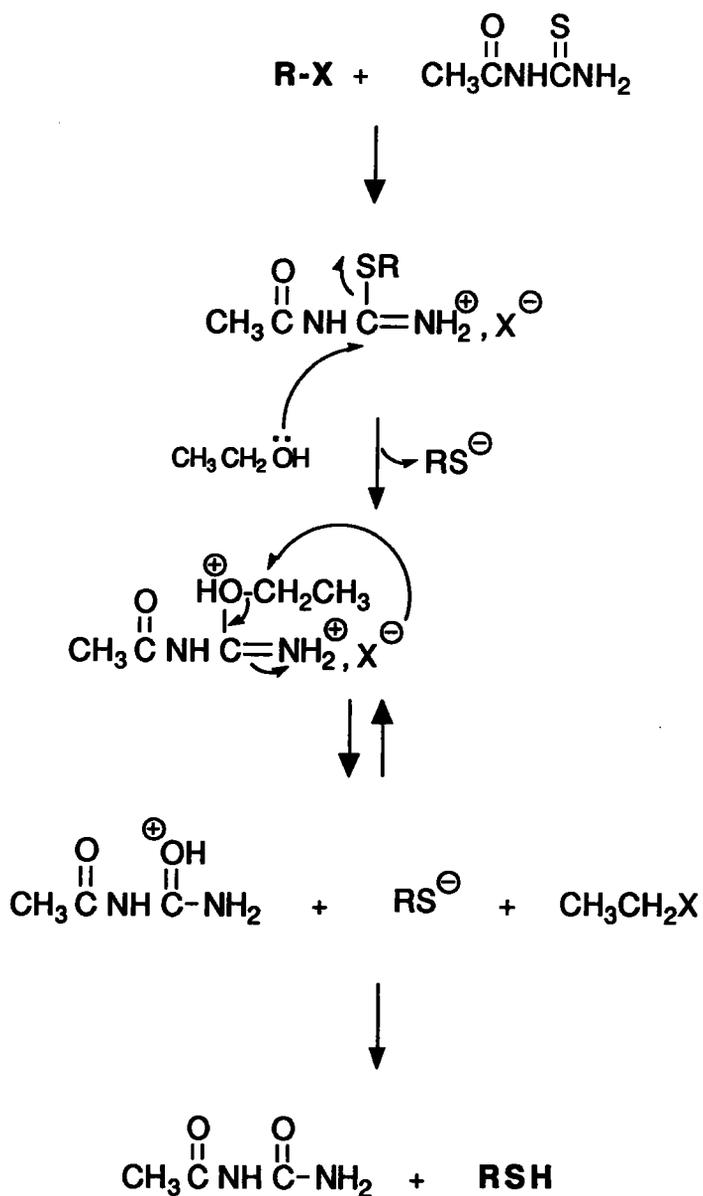


Essai 160 N°100 Rdt = 15%

Schéma 46

Ceci n'est cependant pas une voie de synthèse de synthèse envisageable au vu du faible rendement.

Schéma 47a : Action de l'acétylthiourée sur un halogénure d'alkyle



II-2-2-2 Action de l'acétylthiourée sur un halogénoester

La synthèse de mercaptans peut être réalisée par condensation de la thiourée avec des halogénures d'alkyles avec formation d'un sel de thioisouronium intermédiaire, qui est ensuite hydrolysé par un solution aqueuse alcaline¹¹⁹ ou par une amine¹²⁰.

On peut aussi utiliser des thiourées activées comme la 1-acétyl 2-thiourée par reflux d'iodo ou bromo alkyle dans l'éthanol¹²¹. Cette méthode évite l'étape d'hydrolyse, comme le montre le mécanisme ci-contre (Schéma 47a).

Cette réaction a été testée à partir de chloro et iodo alcanes à reflux dans l'éthanol pendant 24 heures. Avec les dérivé chlorés, on n'observe aucune réaction. Par contre, en utilisant un dérivé iodé, on n'obtient pas le mercaptan attendu, mais un produit avec un rendement assez faible : celui-ci provient d'une réaction de transestérification avec l'éthanol.

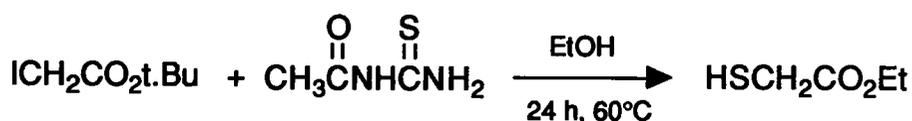
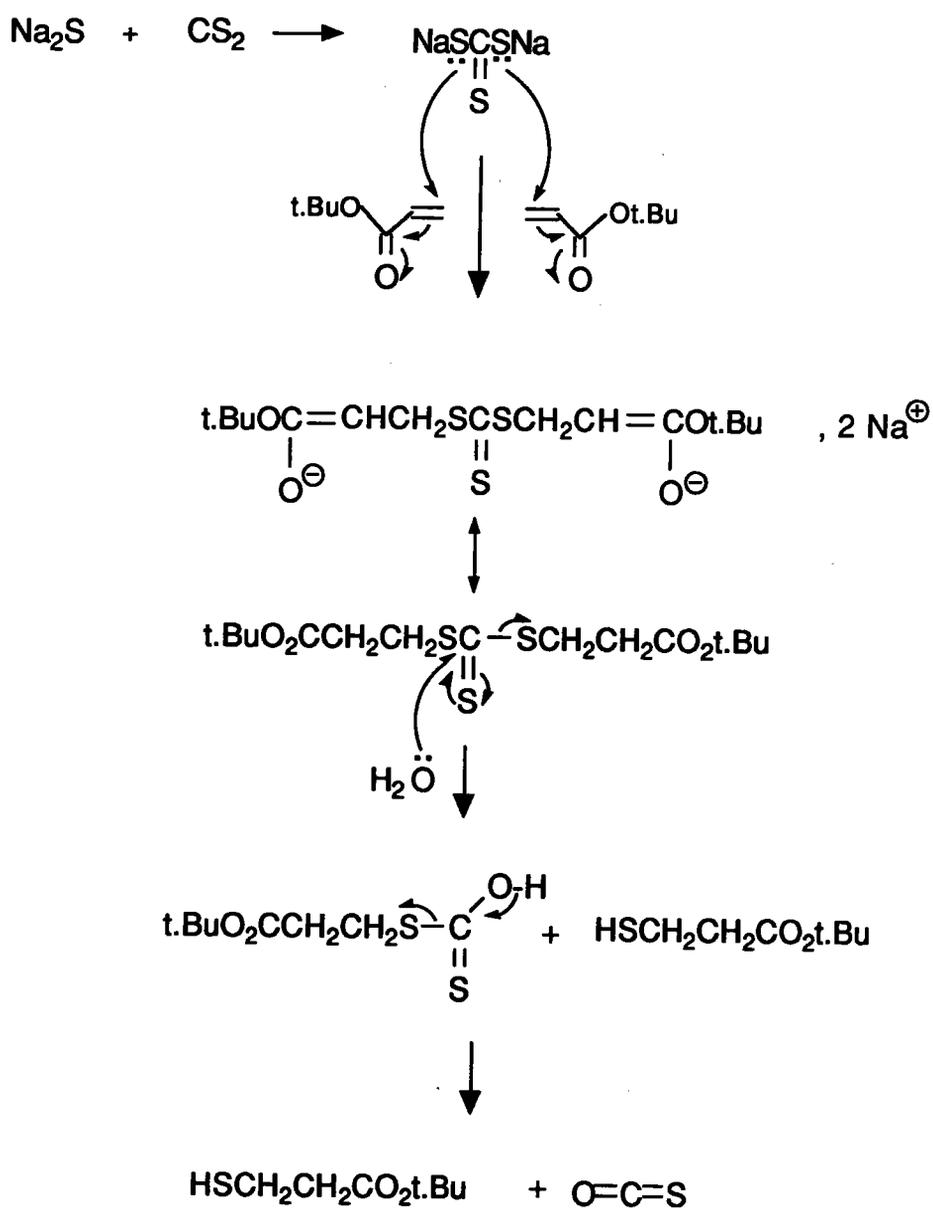


Schéma 47b

II-2-2-3 Synthèse de thiol par CTP à partir d'un halogénure d'alkyle

Cette méthode originale¹²² fait appel à l'utilisation d'un xanthate, obtenu facilement à partir de t.Butoxyde de potassium et de disulfure de carbone dans le diglyme. Il réagit sur un dérivé halogéné (chloré ou bromé) par CTP (méthode intéressante car peu coûteuse et facile à mettre en œuvre).

Schéma 49b : Réaction de Na₂S/CS₂ sur l'ATBU



N°101

II-2-2-4 Addition de Na₂S/CS₂ sur l'acrylate de t-Butyle

La réaction étudiée est la suivante :

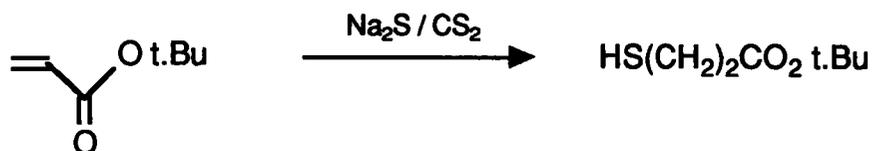


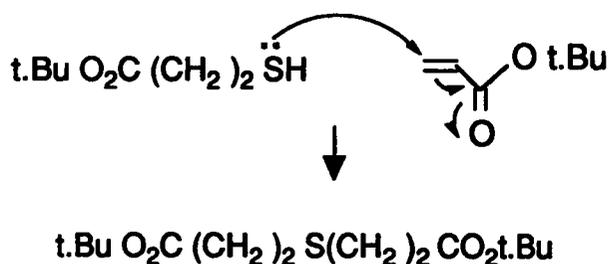
Schéma 49a

D'après les modes opératoires décrits, la réaction est effectuée :

- soit par addition simultanée de Na₂CS₃ et d'une solution d'HCl à 32% sur un acrylate à 1°C pendant 10 minutes¹¹⁰ (essais 163).
- soit par addition d'un acrylate d'alkyle en solution dans l'éther sur un mélange Na₂S et CS₂ à température inférieure à 15°C pendant 4 heures, suivie d'une acidification par HCl (pH =1)¹⁰⁶ (essais 164).

En reproduisant ces conditions opératoires (essais 163 et 164), nous récupérons uniquement l'ATBU n'ayant pas réagit.

Nous avons alors repris la seconde procédure en ajoutant un agent de transfert de phase (aliquat 336), dans la mesure où le milieu est biphasique (eau/éther). Au bout de 4 h (essai 165), nous obtenons alors un mélange contenant non seulement le thiol attendu **101** (16,5%) qui se forme suivant le mécanisme indiqué (Schéma 49b), mais aussi l'ATBU (11,5%) et surtout l'adduit de Michael **102** (72%) :



N°102

Schéma 49c

Cette méthode a été abandonnée au profit de la suivante, qui, comme nous allons le voir, donne des résultats beaucoup plus satisfaisants.

II-2-2-5 Réaction de protection/déprotection du groupement thiol.

Certain mercaptates comportant une fonction ester sont obtenus à l'aide d'une méthode de protection du groupement SH, suivant la séquence suivante^{115,116} :

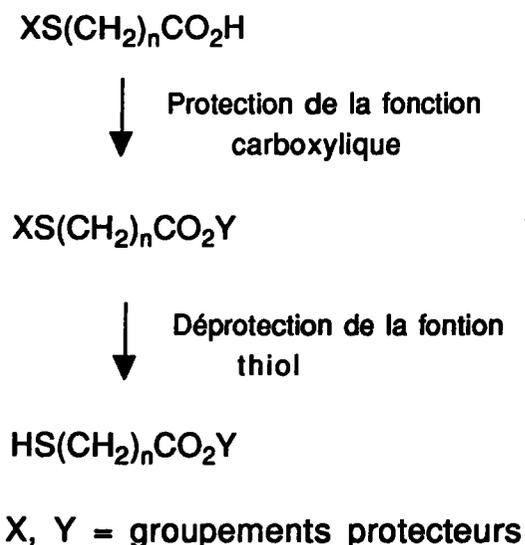


Schéma 50

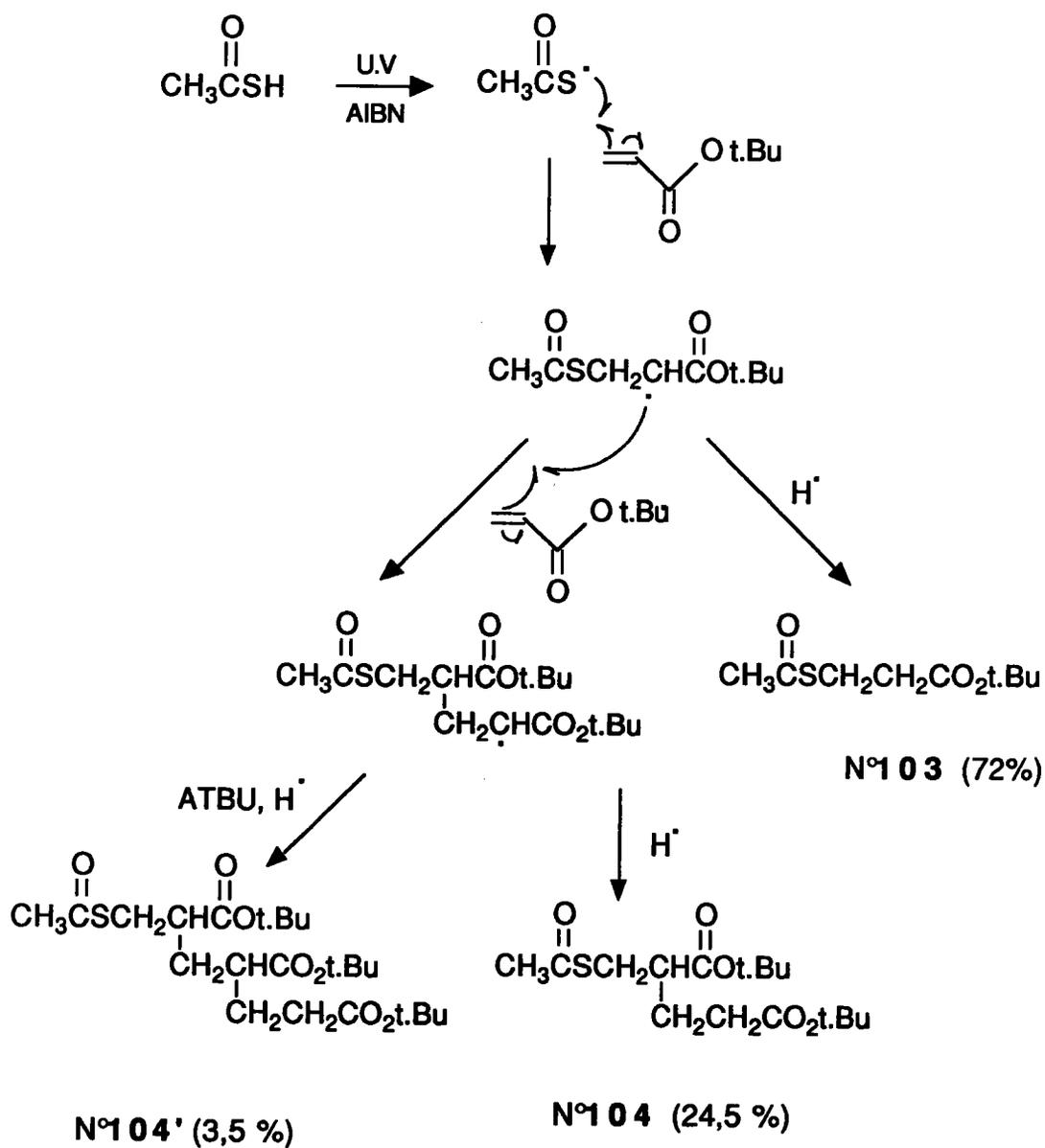
Les groupements protecteurs du thiol (X) sont en général des groupes acétyle, benzoyle, et benzoyle substitué. Ils sont éliminés (étape de déprotection) par traitement avec une solution ammoniac-méthanol¹¹⁵, une solution d'ammoniaque, par action du méthylate de sodium dans le méthanol¹¹⁶ ou encore par celle de l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL) dans le dichlorométhane à -78°C¹²⁹.

L'ester t.Butylique de l'acide 3-(acétylthio)propanoïque a été préparé directement par addition radicalaire de l'acide mercaptoacétique sur l'acrylate de tertiobutyle. La réaction est réalisée dans le CCl₄ en présence d' AIBN, sous irradiation U.V pendant 10 min.

Au cours de cette réaction, on observe la formation d'un produit secondaire, provenant de l'addition du radical formé intermédiairement sur la double liaison de l'ATBU comme l'indique le schéma 51 ci-contre.

L'ester **103** est purifié par distillation et isolé avec un rendement de 61%.

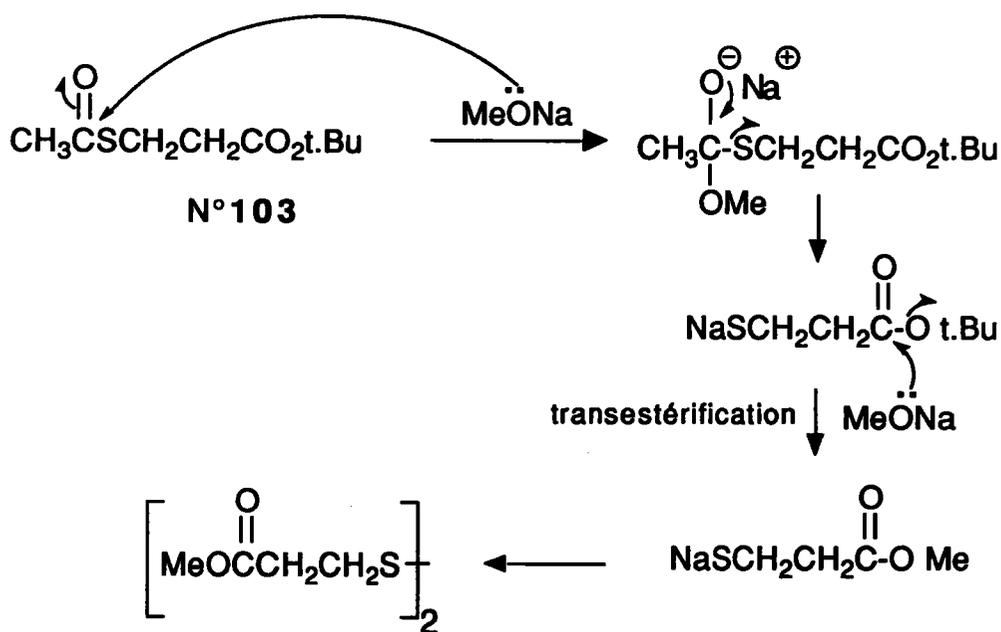
Schéma 51 : Addition de l'acide thioacétique sur l'ATBU



Déprotection de la fonction thiol :

- Action de NaH dans le méthanol :

Lorsque l'on fait réagir le composé **103** avec de l'hydrure de sodium dans le méthanol (essai 166), nous obtenons un mélange contenant entre autres $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$ et le disulfure correspondant. La présence de méthylate de sodium provoque outre la coupure du thioester, une réaction de transestérification (*Schéma 52a*). Cette méthode n'est donc pas applicable dans notre cas, du fait de la présence du radical t.Buyle.

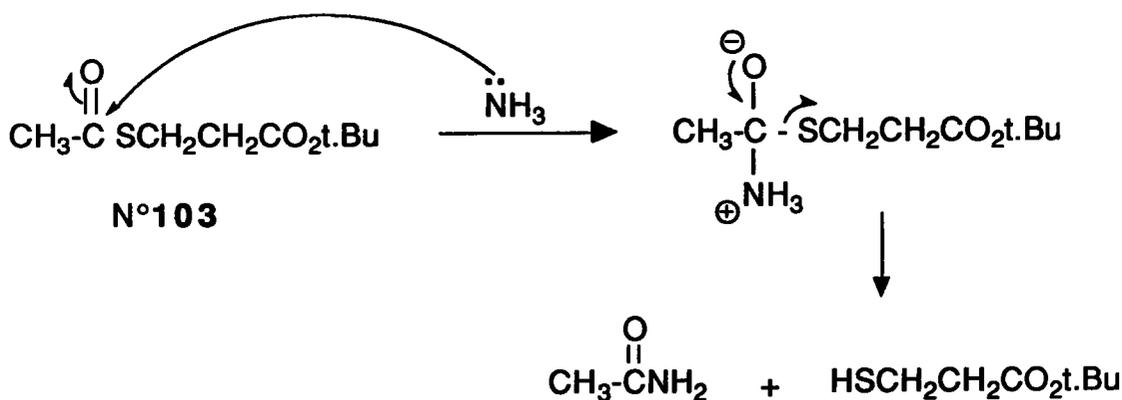


Essai 166

Schéma 52a

- Action d'une solution d'ammoniac-méthanol :

Cette méthode consiste à faire réagir sous atmosphère inerte d'azote, le thioacétate avec une solution ammoniac-méthanol, obtenue par barbottage d'ammoniac gazeux dans du méthanol à basse température (-40°C).



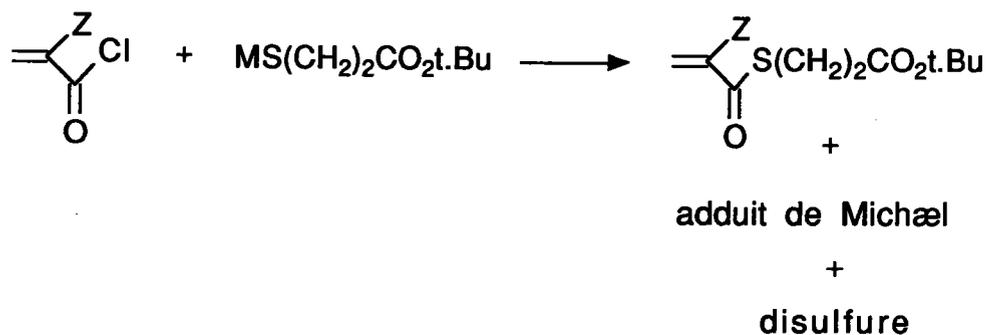
Essai 167 N° 101 Rdt = 78%

Schéma 52b

Après 2 heures de réaction, on isole le mercaptan 101 par élimination du méthanol. Il est purifié par traitement basique, puis réacidification et extraction à l'éther, avec un rendement global de 78%.

En conclusion, cette voie faisant appel à la protection du thiol par un groupe acétyle puis à sa déprotection par une solution d'ammoniac-méthanol est, parmi toutes les autres méthodes testées, celle qui permet d'obtenir l'ester t.Butylique de l'acide 3-mercaptopropanoïque pur avec un bon rendement. Cette méthode a pu être utilisée, comme nous le verrons plus loin, pour la synthèse d'autres mercaptans (3ème partie, § I-4-2).

Tableau 27



Essai	N°	Z	Méthode	thioester (%) [*]	adduit (%) [*]	disulfure (%) [*]
168a	109 m	Me	M=H toluène, Et ₃ N N ₂ , -5°C	21	48	22
168b	109 a	H	M=H toluène, Et ₃ N N ₂ , -5°C	26	52	31
169a	109 m	Me	M=Na Et ₂ O, N ₂ , -5°C	35	41	15
169b	109 a	H	M=Na Et ₂ O, N ₂ , -5°C	38	47	24

* Détermination des pourcentages par C.P.V.

II-2-3 Condensation sur le C(M)AO

Le mercaptan **101** a été condensé de diverses façons sur le C(M)AO. Comme l'indique le tableau 27, les rendements en thioester sont assez faibles. En particulier, les réactions de condensation directe du CAO conduisent à une quantité de produit d'addition de Michæl non négligeable.

Pour pallier ce problème, nous avons utilisé des résultats obtenus au L.C.O. dans le cadre de l'étude de la protection et de la déprotection de la fonction acrylique. La méthode, actuellement en cours d'étude¹³⁰, consiste à protéger la double liaison acrylique par un mercaptan, en l'occurrence le thiophénol. L'oxydation du sulfure obtenu en sulfoxyde, réalisée au moyen d'oxone® en présence d'alumine hydratée¹³¹, permet ensuite de régénérer le motif acrylique par simple chauffage.

La séquence suivante a ainsi été réalisée :

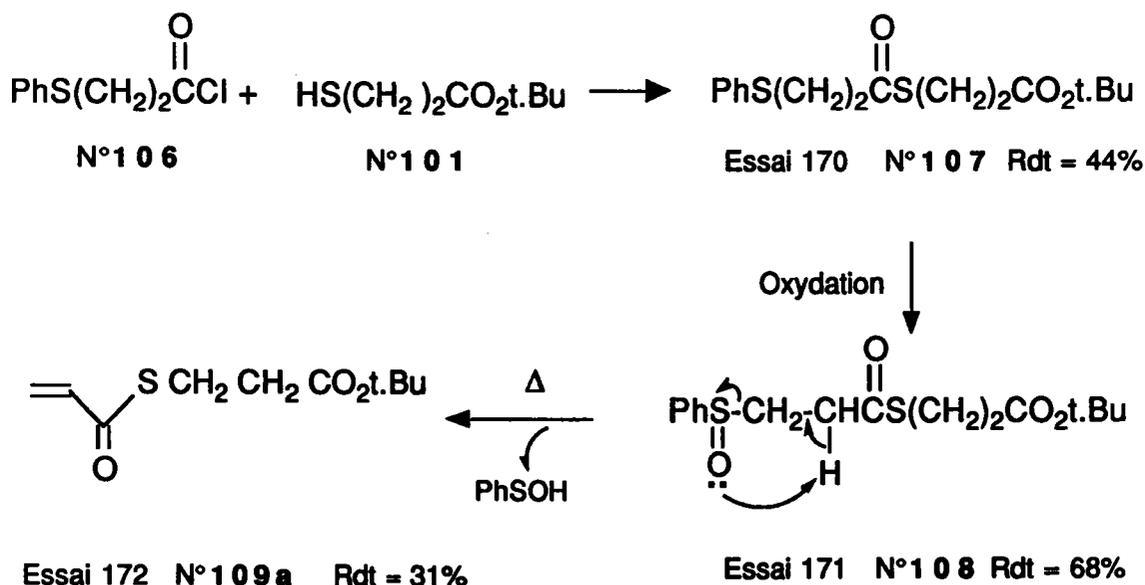


Schéma 53a

Remarque : le produit **106** est préparé en deux étapes, par addition de thiophénol sur l'acide acrylique, puis par chloration avec SOCl_2 :

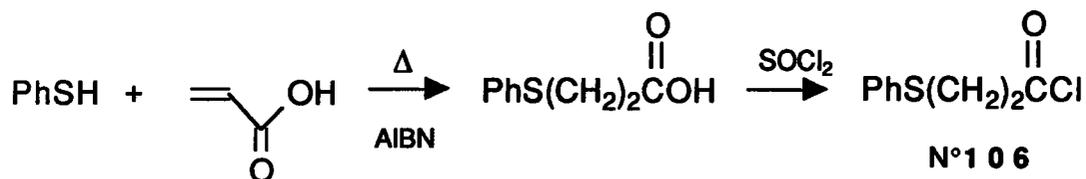


Schéma 53b

Il faut préciser que les rendements indiqués ne sont pas optimisés ces réactions faisant actuellement l'objet d'une recherche comme nous l'avons déjà précisé.

II - 3 Ouverture d'un thiiranne par le CMAO

Une autre approche de synthèse des thioesters acryliques consiste à faire réagir le CMAO sur un thiiranne, afin d'obtenir des chlorothioesters acryliques. Nous avons donc réalisé la suite de réactions suivante :

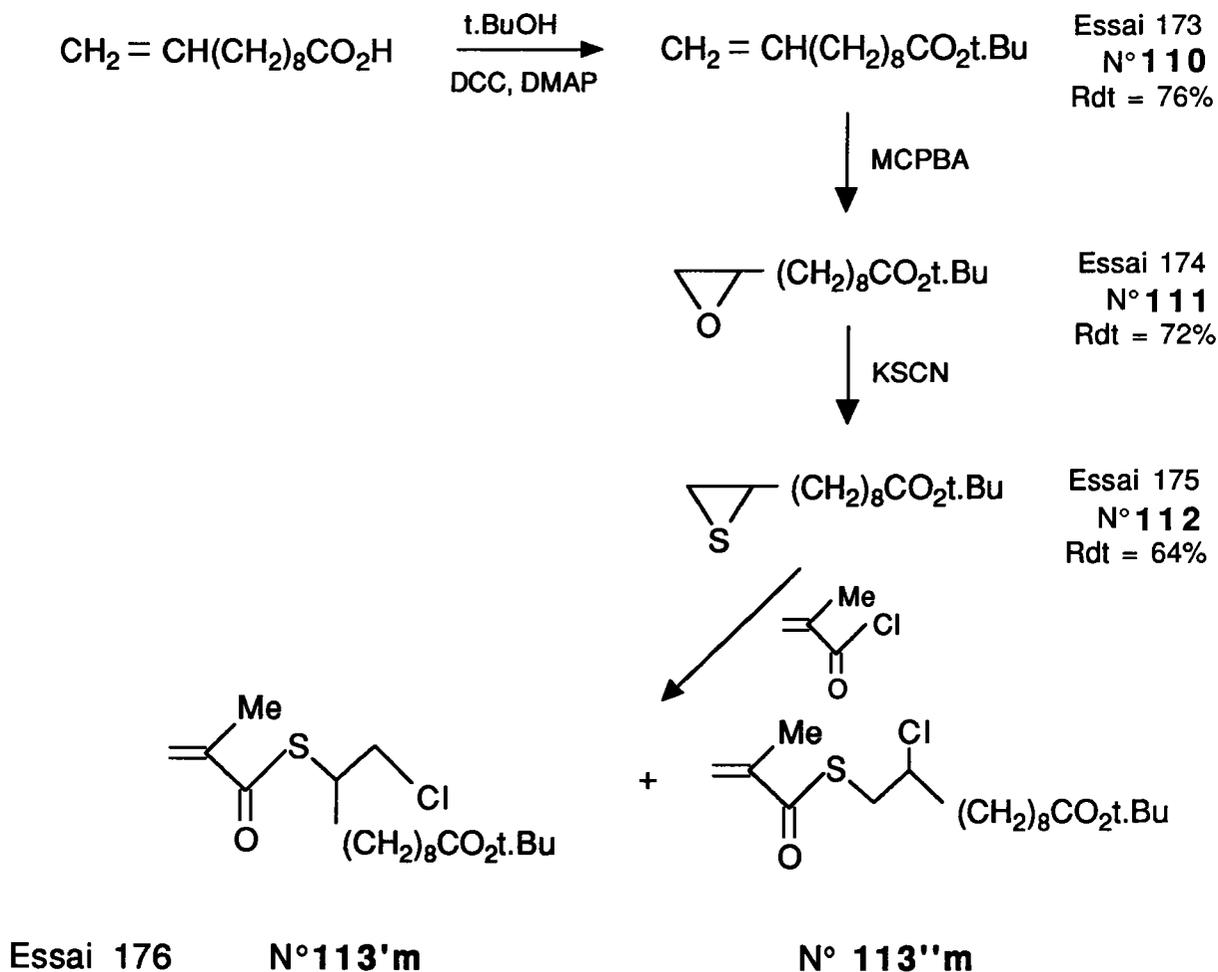


Schéma 54a

A partir de l'ester t.Butylique de l'acide 11-undécylénique (110), nous avons préparé l'époxyde correspondant à l'aide du MCPBA¹³², puis le thiiranne grâce au thiocyanate de potassium¹³³ selon des méthodes décrites. La réaction d'ouverture du thiiranne a été tout d'abord testée dans des conditions déjà étudiées⁵ : sans solvant et au reflux des réactifs. Cependant, dans ce cas, nous observons la formation de polymères. Nous avons alors réalisé cette réaction en chauffant les réactifs dans un solvant tel que le chloroforme. On obtient ainsi un mélange de deux produits provenant de deux possibilités d'ouverture du thiiranne :

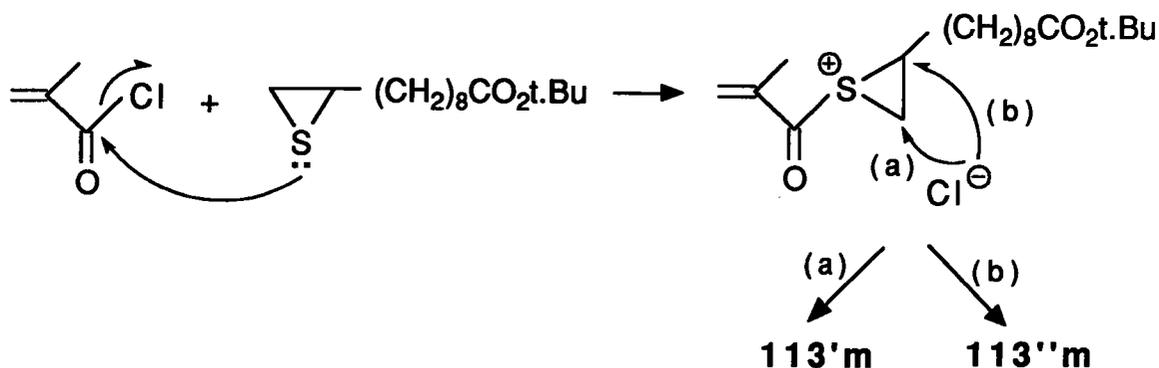


Schéma 54b

Le sens d'ouverture de l'ion épisulfonium peut dépendre de plusieurs facteurs :

- l'encombrement stérique dû au groupement $\text{R} = (\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{t.Bu}$ qui favorise d'ouverture suivant la voie (a)

- l'effet électronique du radical porté par le soufre : le groupement $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})$, électroattracteur, déstabilise la charge positive du soufre. L'ion épisulfonium est alors équivalent à l'une des deux formes suivantes, la première étant stabilisée par l'effet électrodonneur du groupement R :



($\text{R} = (\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{t.Bu}$)

Les effets électroniques conduisent donc à une ouverture préférentielle selon la voie (b).

D'après nos résultats, il semble que les deux facteurs interviennent, mais que celui lié aux effets électroniques prédomine puisque l'on obtient un mélange des deux isomères dans les proportions 30/70 (113'm/113''m).

II - 4 Synthèse de thiométhacrylates hydroxylés

De la même façon que nous l'avons fait pour la préparation de (méth)acrylates sulfurés hydroxylés, nous avons envisagé une séquence faisant appel à la protection/déprotection d'une fonction hydroxyle :

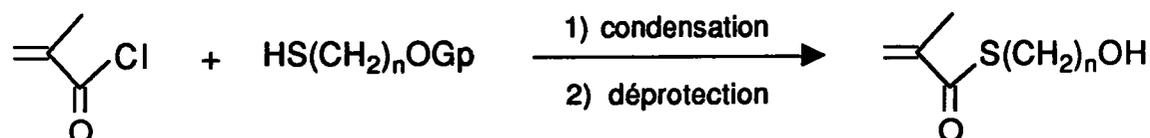
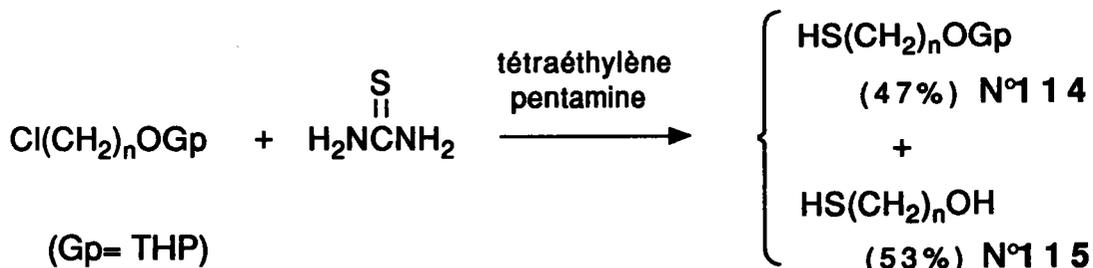


Schéma 55

Cette méthode nécessite la synthèse de mercaptan hydroxylé dont la fonction alcool est protégée. Celle-ci peut être réalisée à partir d'halogénoalcools protégés par le THP, par action de la thiourée dans le triéthylèneglycol à 75°C avec libération du mercaptan par action de tétraéthylènepentamine¹²⁰. Cependant, au cours de la réaction, nous avons observé une déprotection partielle de la fonction alcool :



Essai 177 Rdt = 45%

Schéma 56

Les deux mercaptans peuvent être séparés sur colonne de silice et nous avons isolé le produit 114 avec un rendement de 21%. Cette méthode de synthèse, bien que peu convaincante, nous a permis de poursuivre tout de même les réactions envisagées. Après formation du mercaptate de sodium correspondant, celui-ci est condensé sur le chlorure de méthacryloyle et la déprotection est effectuée à l'aide du PPTS en milieu alcoolique.

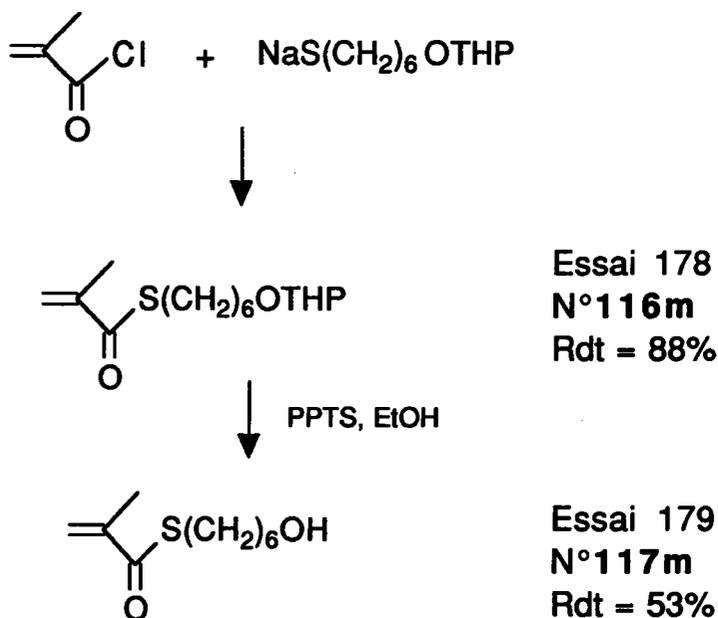


Schéma 57

Il reste cependant évident que le rendement de 21% ne permet pas d'envisager un développement industriel de cette méthode.

Comme nous l'avons déjà souligné, nous n'avons pas étudié la réactivité des hydroxyméthacrylates vis à vis des réactions d'oxydation.

Il nous semblait cependant important de citer nos travaux concernant la synthèse de tels composés, dans la mesure où ce sont des composés fonctionnalisés pouvant servir de produits de départ à d'autres synthèses.

III- CONCLUSION

De cette étude, consacrée à la synthèse de (méth)acrylates et thio(méth)acrylates comportant une fonction acide en bout de chaîne estérifiante, les résultats suivants peuvent être dégagés :

◊ L'introduction d'une fonction acide peut être réalisée par oxydation d'hydroxy (méth)acrylates en utilisant le réactif de Jones. Aucun des autres agents testés n'ont donné de résultats probants. Pour des question de toxicité des résidus chromés et à cause de la formation de produits secondaires, nous avons mis au point, avec succès, une autre méthode : la condensation d'hydroxy ou chloro esters (sulfurés ou non) sur un acrylique de base, suivie d'une réaction d'hydrolyse.

◊ Quant à la synthèse de thio(méth)acrylates, un certain nombre d'essais ont été entrepris, donnant des résultats plus ou moins bons. Nous pouvons proposer deux méthodes différentes que nous avons appliquées à deux exemples, mais qui sont sans aucun doute généralisable à d'autres :

- condensation de mercaptans fonctionnalisés sur le C(M)AO
- ouverture de thiiranes fonctionnalisés par le C(M)AO

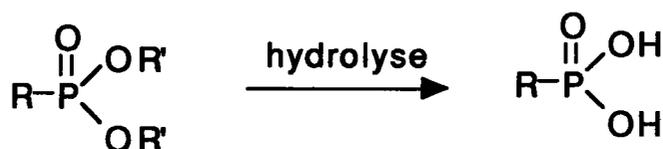
◊ Enfin, nous avons eu l'occasion au cours de cette étude, de réaliser la synthèse d'hydroxyméthacrylate sulfuré et de thiométhacrylate hydroxylé. Bien que nous ne les ayons pas exploités, ces méthacrylates fonctionnalisés pourraient servir de synthons pour d'autres réactions.

3^{ème} PARTIE

3^{ème} Partie

I - Acides phosphoniques (méth)acrylés et dérivés

Les acides phosphoniques représentent une classe intéressante de composés partiellement solubles dans l'eau de part la présence de la fonction $P(O)(OH)_2$. Cette fonction est facilement accessible à partir des esters correspondants et la méthode fréquemment utilisée consiste à hydrolyser les groupements esters :

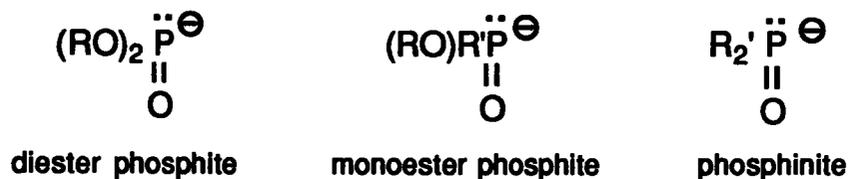


Nos efforts ont donc porté sur l'obtention de dialkylphosphonates (méth)acrylés.

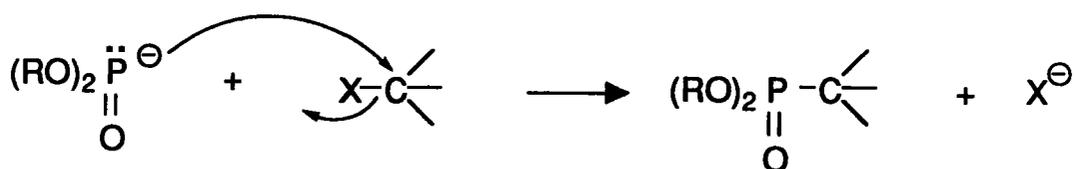
Pour la formation de liaisons P-C, la méthode la plus couramment employée est le déplacement d'un groupe partant, par une entité phosphorée trivalente. Il existe ainsi deux types de réactions : celle de Michælis-Becker ou celle de Michælis-Arbusov^{135,136}.

Réaction de Michælis-Becker ¹³⁵ :

Cette réaction est l'attaque nucléophile sur des halogénures d'alkyles de formes anioniques d'espèces tricoordinées du type :



Bien que plusieurs mécanismes aient été postulés, il semble que l'attaque soit faite par le phosphore plutôt que par l'oxygène :



Les anions des dialkylesters phosphites sont générés par des bases fortes comme le sodium ou l'hydrure de sodium à partir des phosphites, phosphonites ou phosphinites correspondants.

Réaction de Michælis-Arbusov ¹³⁶ :

C'est l'action d'un trialkylphosphite avec un halogénure d'alkyle :



Cette méthode est souvent utilisée pour accéder aux phosphonates, du fait de la disponibilité des produits de départ et de la mise en œuvre relativement aisée : simple chauffage des réactifs en absence de solvant et purification des produits par distillation. La réaction s'effectue en deux étapes. Une quaternisation initiale du phosphite par attaque nucléophile sur l'halogénure d'alkyle est suivie d'une déalkylation du cation alkoxyphosphonium par l'anion libéré :

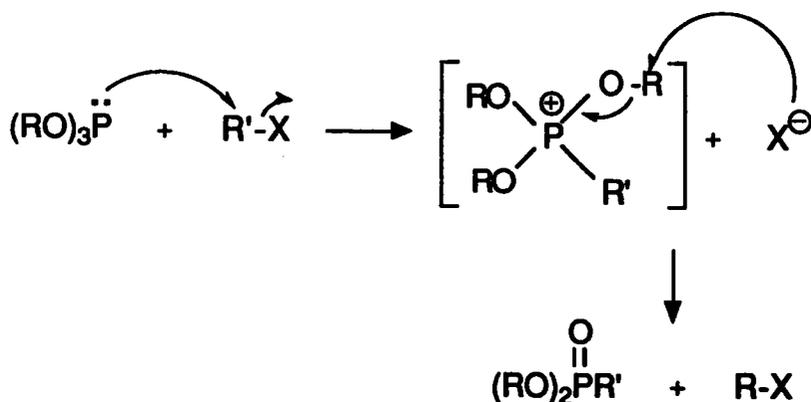
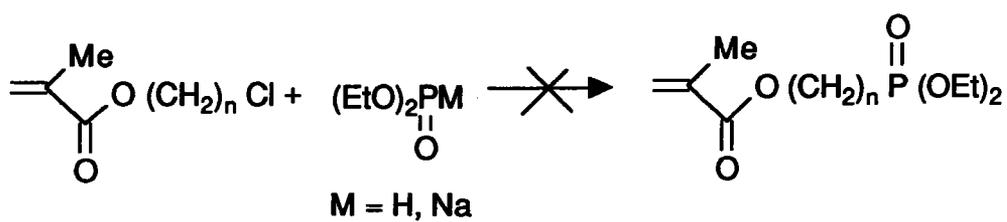


Schéma 58

Il faut noter une différence de réactivité suivant les halogénures : les iodures régissent plus vite que les bromures, qui eux-même réagissent plus rapidement que les chlorures.

Tableau 28a : Réaction de méthacrylates chlorés avec la diéthylphosphite



Essai	n	Conditions
180a	3	M=Na, éther, N ₂
180b	6	M=Na, éther, N ₂
180c	3	M=H C.T.P : CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O NaOH
180d	6	M=H C.T.P : CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O NaOH

Remarque : Choix du groupement alkyle du trialkylphosphite

Le choix de ce groupement est déterminant dans notre étude. En effet, comme le montre le mécanisme, il se forme au cours de la réaction l'halogénure d'alkyle RX. Celui-ci peut alors être impliqué dans une nouvelle réaction d'Arbusov :



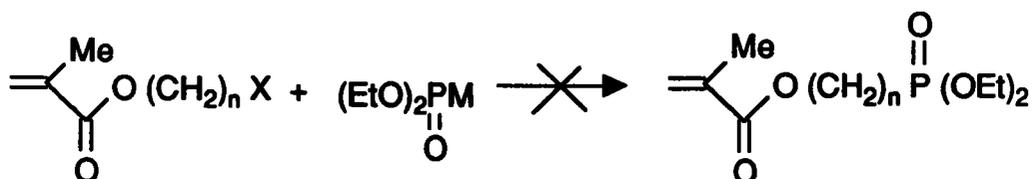
Si R = Me, le sous produit formé est MeX, qui est plus réactif que les autres halogénures d'alkyles. Il entre alors en compétition avec le substrat et on observe la formation du produit secondaire : MeP(O)(OMe)₂

Si R = i.Pr, le sous-produit est i.PrX. Ce dernier manque de réactivité et peut être facilement éliminé en fin de réaction par évaporation. Cependant les esters isopropyliques sont très difficilement hydrolysés (excepté par voie thermique).

Pour tenir compte de ces considérations, nous avons choisi d'utiliser le groupement éthyle qui constitue un bon compromis.

I - 1 Action du diéthylphosphite sur des méthacrylates halogénés

Nos premiers essais ont consisté à étudier l'action du diéthylphosphonate de sodium sur des composés méthacryliques halogénés. La réaction, réalisée en milieu étheré ou en CTP, ne conduit pas au produit désiré mais à des mélanges. Le système méthacrylique disparaît du fait de la réaction parasite d'addition de Michæel¹³⁸.

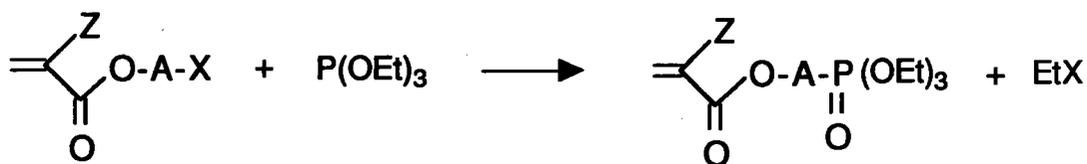


M=H, Na
 Essais 180a-180d

Schéma 59

I - 2 Action du triéthylphosphite sur des méthacrylates halogénés

Nous avons étudié la réactivité des (méth)acrylates halogénés vis à vis de la réaction d'Arbusov, afin d'obtenir des dialkylphosphonates (méth)acrylés :



Z = H, Me
A = alkylène
X = halogène

Schéma 60

Pour cette étude, les conditions opératoires suivantes ont été utilisées : chauffage à reflux d'un équivalent de (méth)acrylate halogéné avec 2 équivalents de triéthylphosphite, celle-ci jouant à la fois le rôle de réactif et celui de solvant. Les réactions ont été suivies par CPV.

I-2-1 Réaction avec des méthacrylates chlorés

L'étude a débuté en utilisant des méthacrylates chlorés (essais 181a-b), facilement accessibles par estérification de l'AMA avec des chloroalcools. Cependant, nous avons constaté que nous obtenions la formation du produit d'addition de Michaël¹³⁸, suivant le mécanisme décrit ci-dessous :

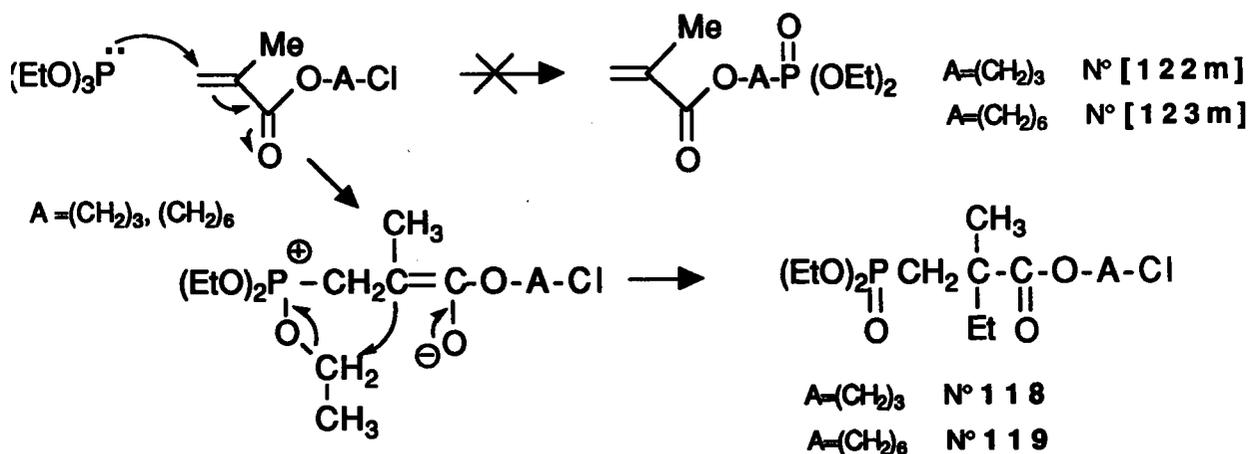
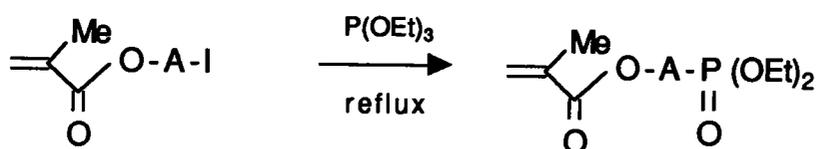


Schéma 61

Tableau 28b : Réaction de méthacrylates iodés avec la triéthylphosphite



Essai	N°	A	Rdt (%) [*]
182	121 m	(CH ₂) ₂	50
183	122 m	(CH ₂) ₃	62
184	123 m	(CH ₂) ₆	58
185	124 m	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂	56

* Rdt en ester isolé, calculé à partir du méthacrylate iodé

Il faut noter que les produits attendus **122m** et **123m** résultants de la réaction d'Arbusov ne sont formés qu'à l'état de trace (1 et 5%).

Il est évident que cette addition de $P(OEt)_3$ sur la double liaison est favorisée par le manque de réactivité du chlore dans la réaction d'Arbusov. Ceci nous a amené à préparer des méthacrylates iodés, sachant que ces dérivés sont les plus réactifs dans la réaction d'Arbusov.

1-2-2 Réaction avec des méthacrylates iodés

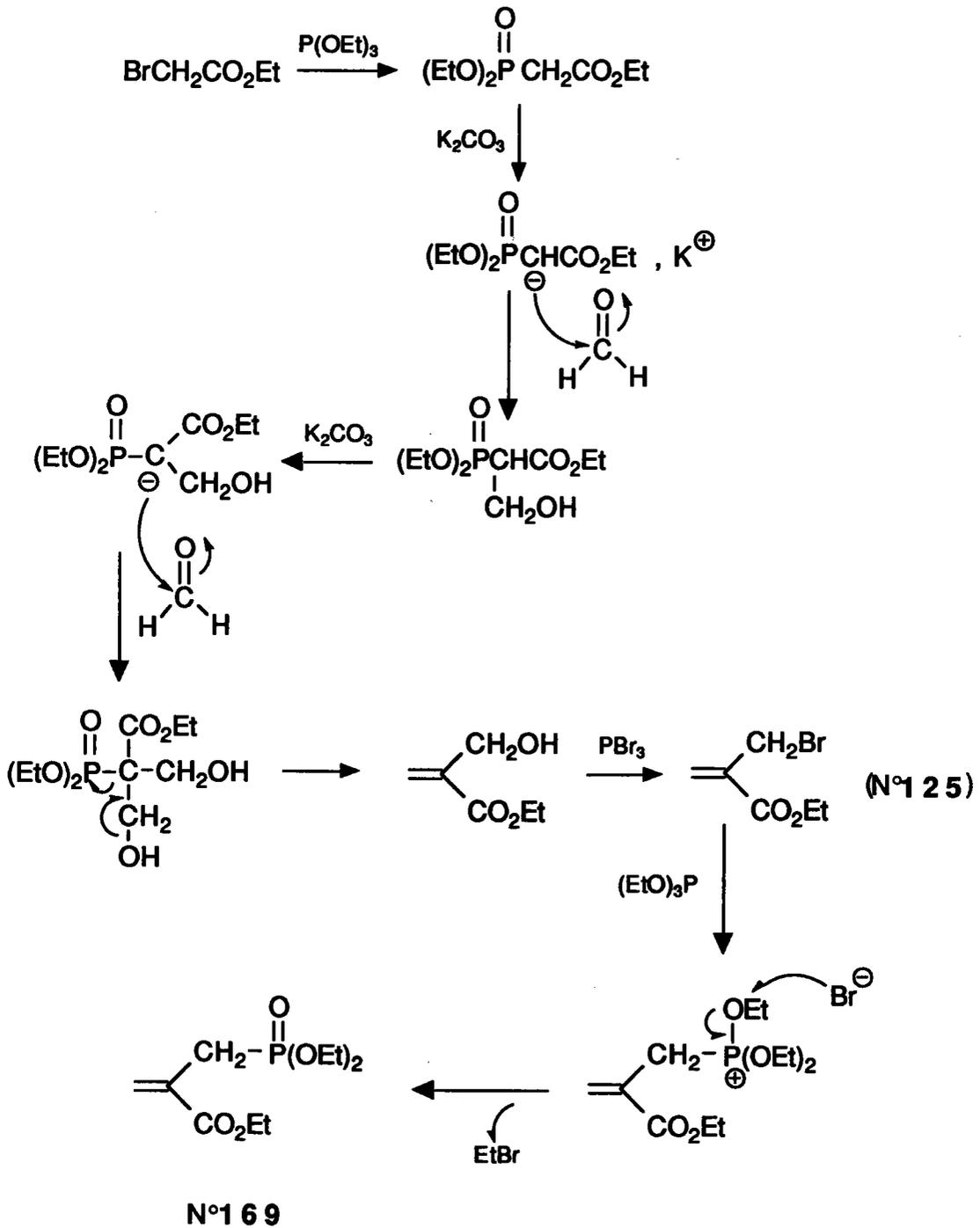
Ces derniers sont préparés par substitution nucléophile du chlore des méthacrylates chlorés par KI en présence d'un catalyseur (bromure d'hexadécyltributylphosphonium) dans la butanone. L'action du triéthylphosphite sur les méthacrylates iodés permet d'obtenir les dialkylphosphonates méthacrylés avec les rendements indiqués dans le tableau 28b. Il faut souligner que les temps de réaction sont assez longs (plusieurs jours), même avec les dérivés iodés.

1-2-3 Cas des composés acrylés

La réaction d'Arbusov a aussi été étudiée sur des acrylates iodés, mais dans ce cas, les résultats ne sont pas aussi concluants que dans celui de leurs homologues méthacrylés. En effet, nous observons non seulement la formation de dialkylphosphonate, mais aussi et surtout l'addition de Michæl ce qui est classique comme nous l'avons vu tout au long de ce mémoire.

En conclusion, il semble que l'inconvénient majeur de la réaction d'Arbusov appliquée aux composés (méth)acryliques réside dans le manque de réactivité de l'halogène en bout de chaîne, ce qui se traduit par la réaction parasite de Michæl. Cette réaction nous a tout de même permis d'isoler les composés **121m-124m** avec des rendements corrects.

Schéma 62a : Synthèse de l' α -(diéthoxyphosphinylméthyl)acrylate



I-2-4 Introduction de fonction phosphorée en α .

Pour introduire un groupement dialkylphosphonate en α du système acrylique, nous avons réalisé la réaction d'Arbusov sur l' α -bromométhylacrylate d'éthyle 125 (essai186). Ce dernier est facilement accessible, à partir du O,O-diéthylester phosphonoacétate par réaction avec le formaldéhyde en présence de carbonate de sodium, puis bromation de l'alcool obtenu. Le détail de cette synthèse est rapporté sur le schéma 62a.

Il faut noter que l' α -(diéthoxyphosphinylméthyl)acrylate d'éthyle 169 a déjà été décrit dans la littérature par N.M. Davidson et al¹³⁹. mais par une autre méthode : il est obtenu par un réarrangement de l'isomère (Z) éthyl (α -méthyl β -diéthoxyphosphinyl) acrylate, réalisé par chauffage à reflux dans l'éthanol en présence d'éthylate de sodium :

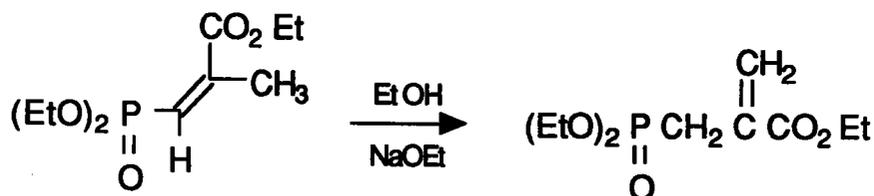
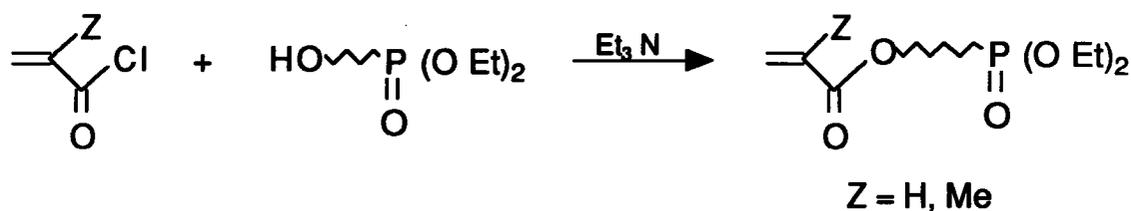


Schéma 62b

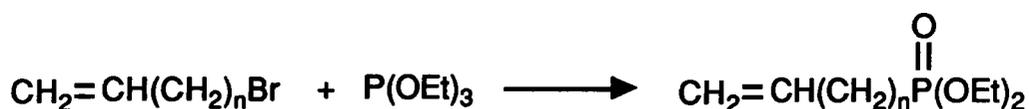
I - 3 Synthèse de dialkylphosphonates hydroxylés et réaction avec le C(M)AO

I-3-1 Synthèse de dialkylphosphonates (méth)acrylés sulfurés

La réaction d'Arbusov directe sur des acrylates halogénés ne conduisant pas toujours aux produits désirés, nous avons imaginé une autre méthode de synthèse. Celle-ci consiste à condenser un chlorure d'acide (méth)acrylique avec un dialkylphosphonate hydroxylé :



La séquence que nous avons réalisée consiste à préparer, dans une première étape, des diéthylphosphonates éthyléniques par réaction d'Arbusov sur des éthyléniques bromés :

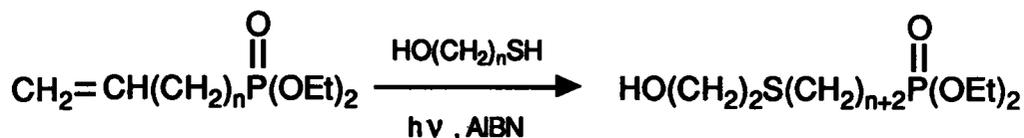


n = 1	bromure d'allyle	Essai 187	N°126	n = 1	Rdt = 71%
n = 9	N°127	Essai 188	N°128	n = 9	Rdt = 68%

Schéma 63

 Remarque : le composé 127 est obtenu par bromation du 11-undécène-1-ol avec PBr₃ dans l'éther (Rdt = 56% distillé).

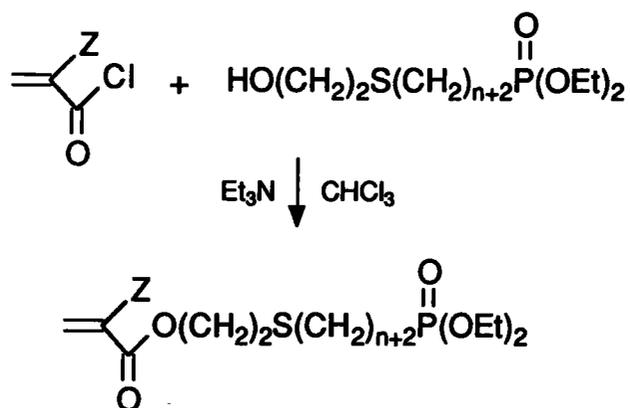
Ces produits nous permettent aisément d'introduire un atome de soufre, par addition radicalaire du 2-mercaptoéthanol sur la double liaison éthylénique¹⁰⁰.



Essai 189	N°129	n = 1	Rdt = 65%
Essai 190	N°130	n = 9	Rdt = 48%

Schéma 64

Les alcools ainsi obtenus sont condensés sur le CAO et le CMAO, dans le chloroforme en présence de triéthylamine :



Essai 191	Z = H	N°131a	n = 1	Rdt = 37%
Essai 192	Z = H	N°132a	n = 9	Rdt = 34%
Essai 193	Z = Me	N°131m	n = 1	Rdt = 42%
Essai 194	Z = Me	N°132m	n = 9	Rdt = 46%

Schéma 65

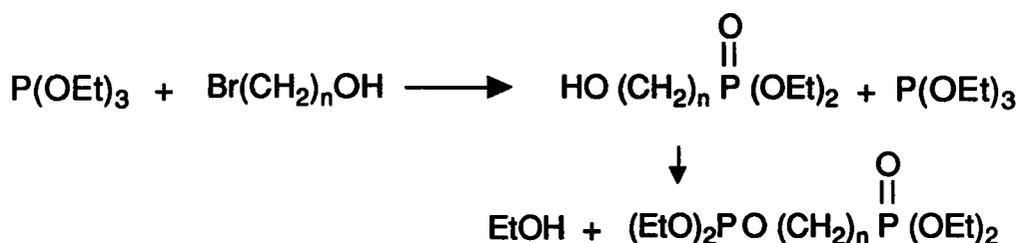
Comme on peut le constater, les rendements en produit isolé sont assez faibles, ce qui provient du fait que les taux de conversions ne sont pas complets.

I-3-2 Synthèse de dialkylphosphonates (méth)acrylés non sulfurés

Nous avons tenté de préparer des diéthylphosphonates hydroxylés non sulfurés par deux méthodes :

- Action du diéthylhydrogènephosphite sur un alcool halogéné,
- Action du triéthylphosphite sur un alcool halogéné.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 29. Nous pouvons constater que les dérivés chlorés sont très peu réactifs. D'autre part, même lorsque la réaction de Michælis-Arbusov a lieu, la présence de la fonction hydroxy conduit à une réaction d'échange et la réaction n'est par conséquent pas sélective .



Essai 198	N°133	n = 2	Rdt = 65%
Essai 199	N°134	n = 6	Rdt = 48%

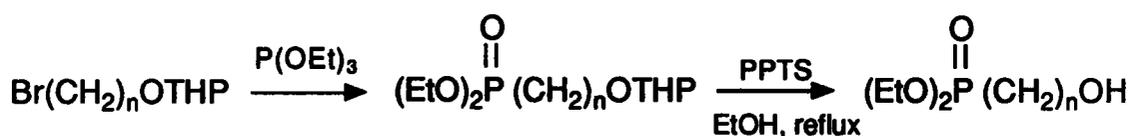
Schéma N°66

Cette constatation nous a conduit à préparer des bromoalcools dont la fonction alcool est protégée, avant de réaliser la réaction d'Arbusov :



Essai 200	N°135	n = 2	Rdt = 88%
Essai 201	N°136	n = 6	Rdt = 68%

Schéma 67



n = 2	Essai 202	N°137	Rdt = 71%;	Essai 203	N°138	Rdt = 65%*
n = 6	Essai 204	N°[139]	Déprotection		N°140	Rdt = 51%**

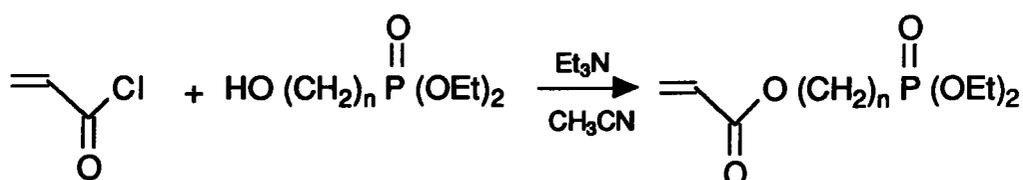
* Rendement calculé par rapport au composé 137

** Rendement calculé par rapport au composé 136

Schéma N°68

Il nous faut préciser que pour le composé **139** (n=6), la déprotection de la fonction hydroxyle s'est effectuée au cours de la distillation (160°C sous 6 mm Hg) avec un rendement de 51%. Par contre, le phosphonate **137** (n=2) protégé a bien été obtenu, et la déprotection du groupement hydroxyle a été réalisé par action du PPTS dans l'éthanol à reflux, avec un rendement de 51%.

Finalement, l'action de ces alcools **138** et **140** sur le CAO en présence de triéthylamine conduit aux composés **141a** et **142a** avec des rendements de 59% et 67%.



Essai 205	n = 2	N°141a	Rdt = 59%
Essai 206	n = 6	N°142a	Rdt = 67%

Schéma 69

En conclusion, nous pouvons constater que l'accès aux phosphonates acrylés ou méthacrylés est peu aisée. En effet, on observe des réactions secondaires dues :

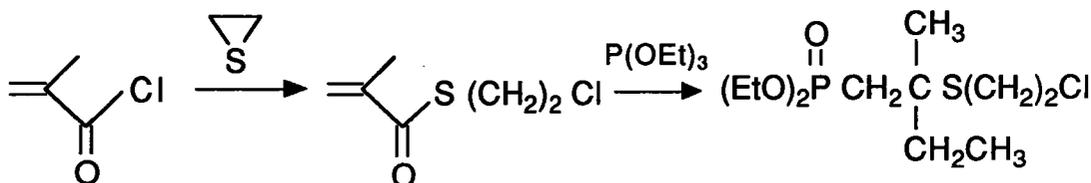
- au manque de réactivité du chlore porté par un acrylate vis à vis de la réaction d'Arbusov,
- à la réactivité spécifique des acrylates (sensibles à la réaction d'addition de Michæl),
- à la réactivité des réactifs phosphorés eux-mêmes.

Cependant, il serait intéressant de poursuivre ce travail afin de trouver des solutions pour pallier le problème des réactions secondaires. Par exemple, l'utilisation d'une méthode de protection/déprotection de la fonction acrylique (que nous avons abordé dans un chapitre précédent (2ème partie, &II-2-3)) permettrait de contourner le problème de l'addition de Michæl.

I - 4 Synthèse de dialkylphosphonates thio(méth)acrylés

I-4-1 Action du triéthylphosphite sur un thiométhacrylate halogéné

Afin de préparer des dialkylphosphonates thiométhacrylés, nous avons voulu dans un premier temps réaliser la réaction d'Arbusov sur des thioacrylates halogénés. Le thiométhacrylate de 2-chloro éthyle (**143m**) est facilement préparé par action du CMAO sur le sulfure d'éthylène¹⁴⁰. Comme dans le cas des homologues méthacrylés chlorés, nous avons observé une addition de P(OEt)₃ sur la double liaison :

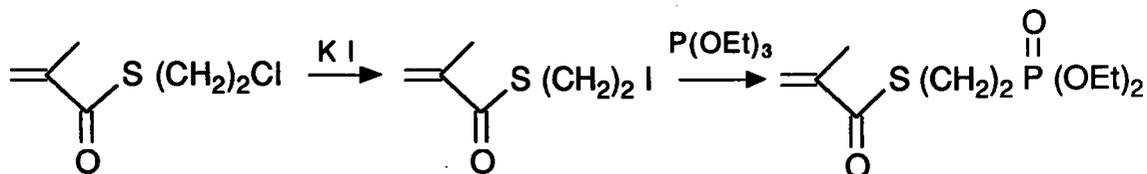


Essai 207 N°143m Rdt = 66%

Essai 208 N°144 Rdt = 55%

Schéma 70a

Par contre, l'action du triéthylphosphite sur le thiométhacrylate de 2-iodo éthyle **145m** (obtenu par substitution du chlore du composé **143m** par KI¹²⁸) conduit au produit attendu avec un rendement faible de 16%



Essai 209 N°145m Rdt = 70%

Essai 210 N°146m Rdt = 16%

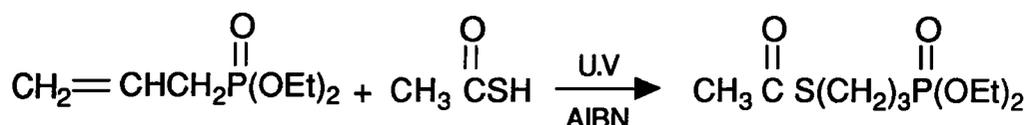
Schéma 70b

Il est évident que les problèmes rencontrés (formation de produits secondaires) avec les composés (méth)acrylés se posent également ici avec les thio(méth)acrylates halogénés. D'autre part, cette méthode s'est limitée au **146m**, car la synthèse d'autres thiométhacrylates d'iodoalkyle n'a pas été abordée.

Ces considérations nous ont entraînés à étudier deux autres méthodes, analogues à celles que nous avons utilisées pour préparer des thioacrylates acides (2^{ème} partie, § II-2-2-5 et II-3).

**I-4-2 Synthèse de mercaptodiéthylphosphonate ;
condensation sur un système acrylique protégé**

Nous avons à notre disposition des diéthylphosphonates éthyléniques, préparés au § I-3. Le phosphonate **126** nous a permis d'accéder au mercaptophosphonate **148** par addition d'acide mercaptoacétique sur la liaison éthylénique, puis par déacétylation par l'ammoniac.



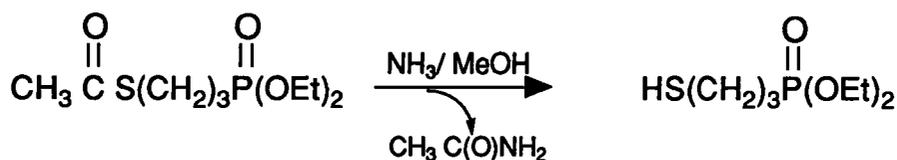
N°126

Essai 211

N°147

Rdt=47%

Schéma 71



Essai 212

N°148

Rdt=73%

Schéma 72

Le mercaptan synthétisé a alors été condensé sur le composé **106** ; afin d'éviter les problèmes d'addition de Michæl, nous avons fait appel à la méthode de protection, oxydation, puis déprotection de la fonction acrylique par le thiophénol¹³⁰ :

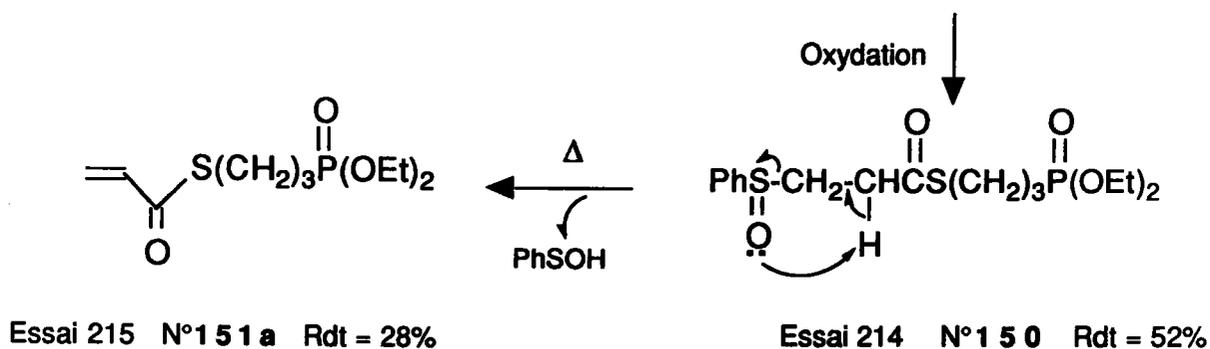
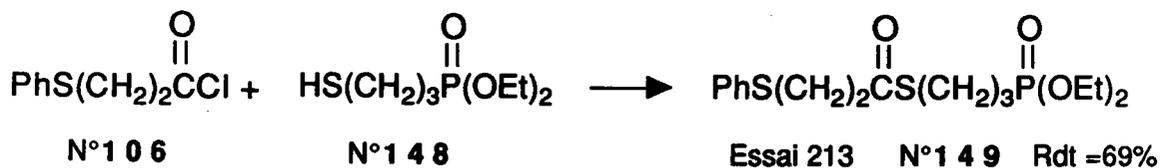


Schéma 73

Il faut noter que les rendements sont parfois faibles, mais qu'ils n'ont pas été optimisés pour des raisons que nous avons déjà précisées.

I-4-3 Ouverture d'un thiiranne

Nous avons aussi testé une réaction semblable à celle utilisée dans la 2^{ème} partie (§ II-3) : l'ouverture de thiiranne fonctionnalisé par une fonction phosphonate par le CMAO. Ces thiirannes ont été synthétisés à partir de diéthylphosphonate éthylénique présentés au paragraphe I-3. La double liaison éthylénique est tout d'abord époxydée par l'acide métachloroperbenzoïque¹³², puis transformée en thiiranne par action de KSCN¹³³ :

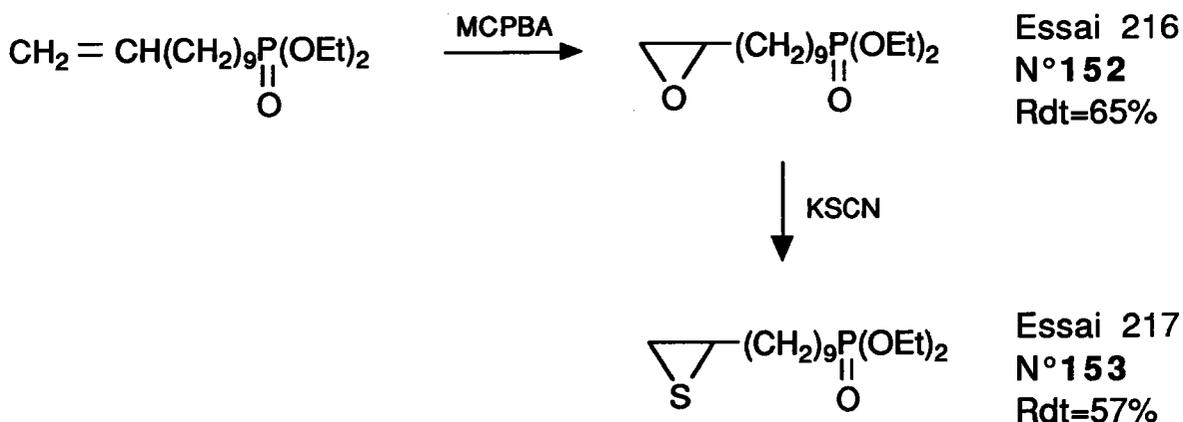
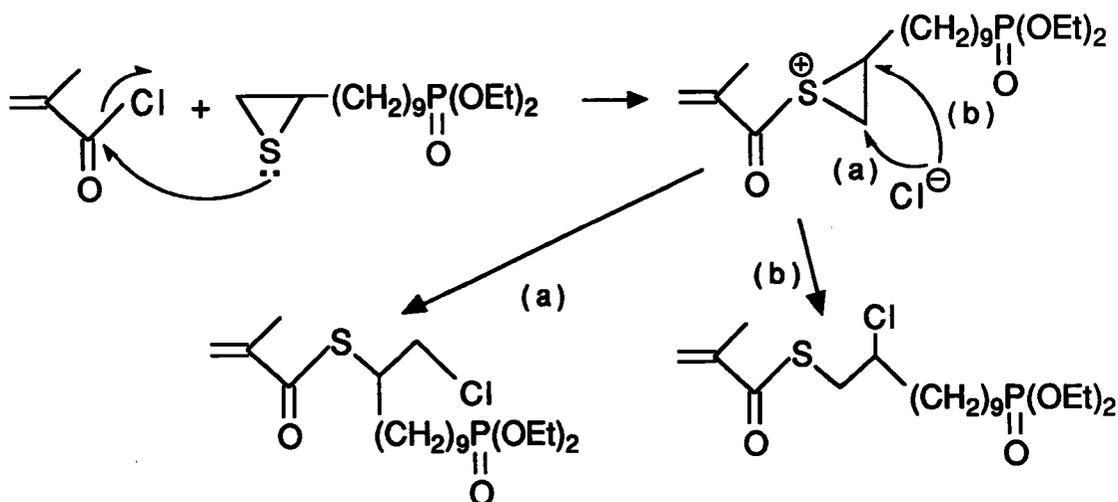


Schéma 74a

L'action sur le CMAO conduit aux thioesters **154'm** et **154''m**, résultants d'une attaque en (a) et (b) :



Essai 218 N°154'm
Rdt = 75%

N°154''m

Schéma 74b

Nous sommes ici face à un cas de figure que nous avons déjà présenté au § II-3 (2^{ème} partie). Deux facteurs peuvent influencer sur l'ouverture de l'ion épisulfonium : un effet stérique et un effet électronique.

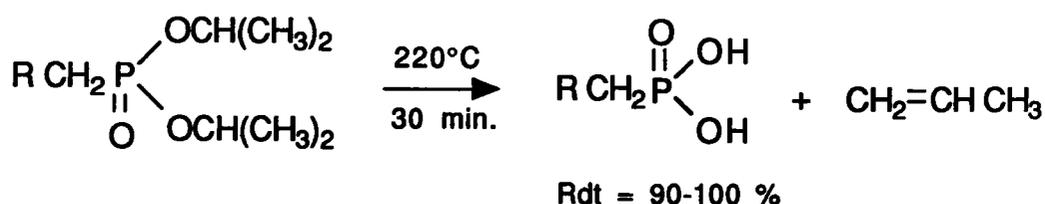
Dans ce cas également, l'effet électronique l'emporte sur le problème d'encombrement stérique : les deux isomères sont obtenus dans un rapport de 30/70 (154'm/154''m).

II - Obtention des acides phosphoniques méthacrylés par déalkylation de dialkylphosphonates

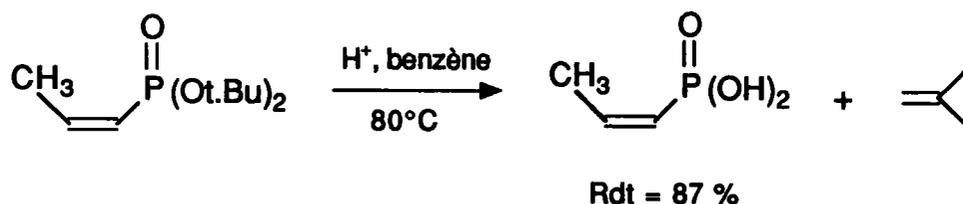
II-1 Bibliographie

La déalkylation de dialkylphosphonates peut être réalisée de différentes façons, dont nous présentons quelques exemples ci-dessous :

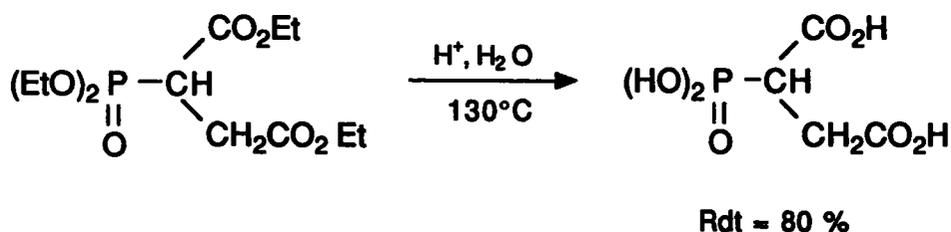
◇ Par décomposition thermique¹⁴¹:

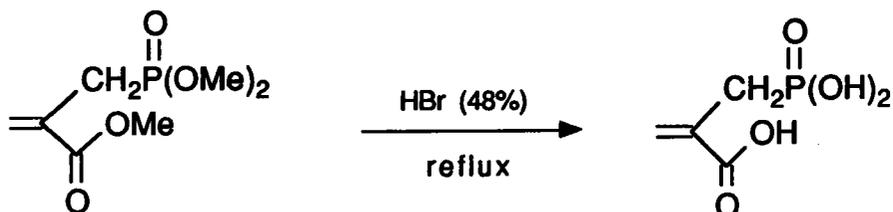
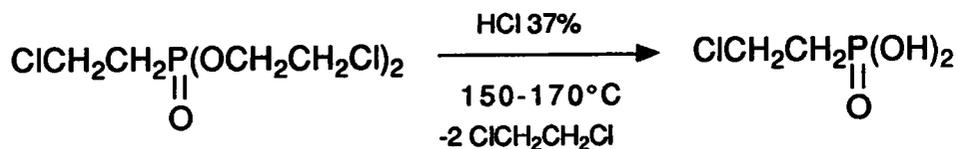


◇ Par action d'un acide et sous l'effet de la chaleur¹⁴² :

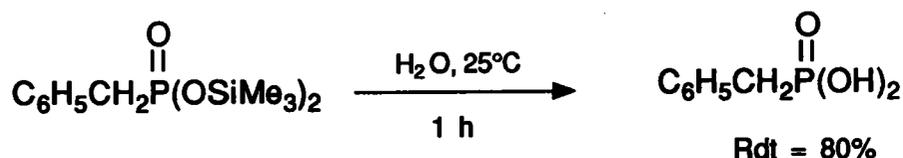


Les esters t.Butyliques sont particulièrement adaptés car ils s'éliminent facilement à température peu élevée. Les autres esters sont eux éliminés à des températures supérieures^{143,144,139} :

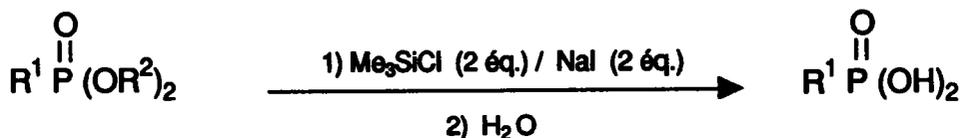




◇ Par hydrolyse ou alcoolise d'esters bistriméthylsilylés d'acides phosphoniques :



Ces esters silylés sont préparés à partir des esters alkylés par action de la combinaison de Me_3SiCl et NaI dans l'acétonitrile avant d'être hydrolysés pour donner les acides phosphoniques^{146,147} :



C'est cette méthode, à la fois douce et commode que nous avons adoptée. En effet, les autres réactions semblent trop dures pour être appliquées à nos composés :

- la décomposition thermique à 220°C est à exclure avec les dérivés méthacrylés à cause des polymérisations inévitables dans de telles conditions ;
- d'autre part, le traitement par HBr ou HCl concentré accompagné d'un chauffage peut conduire à la coupure de la fonction ester acrylique par hydrolyse acide ; le chauffage à des températures supérieures à 100°C peut provoquer des phénomènes de polymérisation.

II-2 Réaction d'hydrolyse par action de réactifs silylés

La synthèse des bis(triméthylsilyl)phosphonates préparés à partir d'alkylphosphonates par action de chlorotriméthylsilane nécessite des jours voire des semaines à reflux en présence d'un excès de réactif silylé¹⁴⁶. C.E. McKenna¹⁴⁷ a montré que le remplacement du chlorotriméthylsilane par le bromotriméthylsilane accélère la réaction. Ceci est facilement concevable en observant le mécanisme de la réaction qui passe par un intermédiaire du type phosphonium. Dans ce mécanisme, décrit ci-dessous, l'halogène participe à la fois comme groupement partant dans la première étape, rapide et réversible, et comme nucléophile dans la seconde.

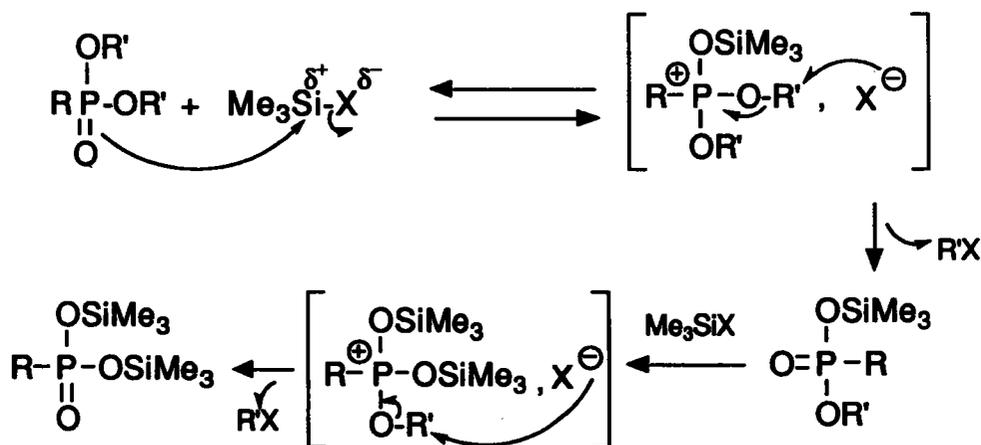
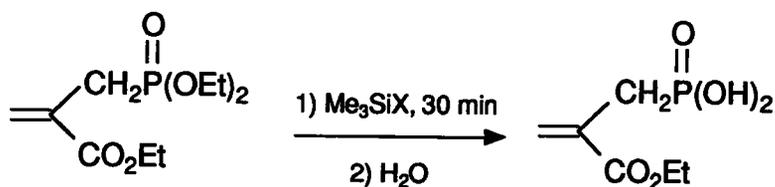


Schéma 75a

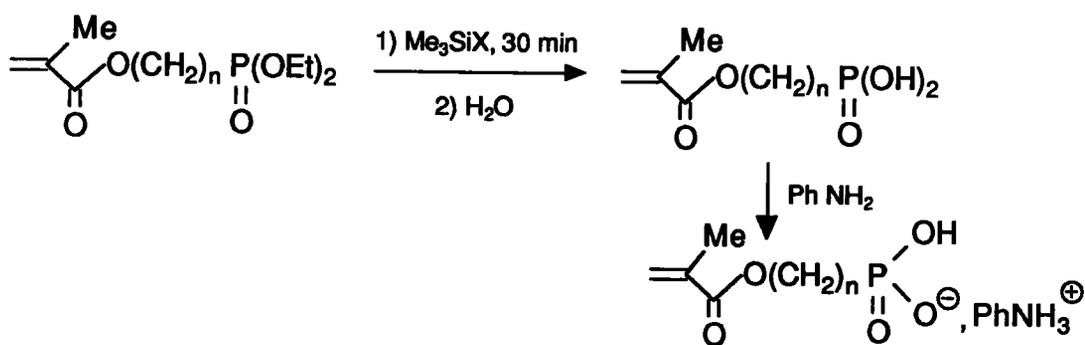
Tableau 30 : Synthèse de l' α -(dihydroxyphosphinylméthyl)acrylate



Essai	N°	Réactifs	Rdt (%)*
219	155	Me ₃ SiCl (2,4 éq.) NaI (2,4 éq.)	86

* Rdt en acide phosphonique isolé, calculé à partir de l'ester

Tableau 31 : Synthèse d'acides phosphoniques méthacrylés et de leur sel



Essai	n	Réactifs	Rdt en acide (%)*	N°	Rdt en sel d'anilinium (%)**	N°
220	2	Me ₃ SiBr (2,4 éq.)	65	156 m		
221	3	Me ₃ SiCl (2,4 éq.) NaI (2,4 éq.)	63	157 m	53	158 m
222	3	Me ₃ SiBr (2,4 éq.)	89	157 m	48	158 m
223	6	Me ₃ SiCl (2,4 éq.) NaI (2,4 éq.)	98	159 m	58	160 m
224	6	Me ₃ SiBr (2,4 éq.)	75	159 m		

* Rdt en acide phosphonique isolé, calculé à partir de l'ester diéthylique

** Rdt en sel d'anilinium isolé, calculé à partir de l'ester diéthylique

Il est donc évident que Me_3SiI sera un meilleur agent par rapport à Me_3SiBr , lui-même meilleur que Me_3SiCl . Cependant, T. Morita *et al*⁴⁸. en 1978, puis Y. Machida *et al*⁴⁹ en 1979 ont utilisé le système Me_3SiCl en présence de NaI ou LiI qui conduit à des résultats similaires à ceux obtenus avec Me_3SiI .

Les divers résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans les tableaux 30 et 31.

Les rendements en acides phosphoniques sont compris entre 63 et 98%. On constate peu de différence entre les agents silylants Me_3SiBr ou $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$.

D'autre part, nous avons remarqué que suivant le nombre de groupements méthylènes de la chaîne estérifiante, les produits montrent une différence de solubilité :

Le produit **156m** ($n=2$) est soluble dans l'eau mais peu soluble dans les solvants organiques. Le produit **157m** ($n=3$) est, quant à lui, soluble à la fois dans les milieux aqueux et organiques, tandis que le composé **158m** ($n=6$) est totalement insoluble dans l'eau.

Ce phénomène s'explique par le fait que le produit **158m** possède une chaîne assez longue. Sa structure se rapproche de celle d'un hydrocarbure et se solubilise facilement dans des solvants du même type. Les groupements hydroxyles de la molécule **156m**, plus petite et moins lourde, se lient plus facilement par liaisons "hydrogène" avec les molécules d'eau.

Ce fait intéressant pourrait éventuellement être mis à profit pour des applications industrielles.

Notre but initial était de synthétiser des produits solubles dans l'eau. Nous avons alors choisi de préparer les sels d'anilinium correspondants, afin d'obtenir des composés hydrosolubles quelque soit la longueur de la chaîne. Ces sels sont obtenus par action d'aniline (2^{eq.}) dans l'éthanol :

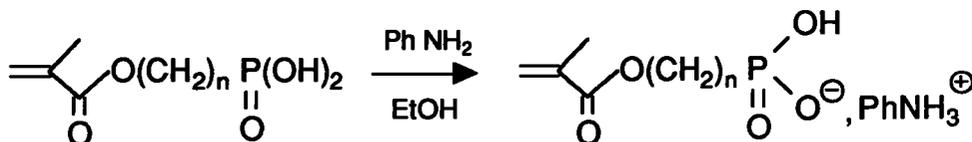


Schéma 75b

Pour une question d'encombrement stérique, seul le sel de monoanilinium est obtenu.

D'autre part, ces sels présentent l'avantage de pouvoir être purifiés par recristallisation, tandis que les acides phosphoniques sont plus difficilement purifiables. Etant solides, ils sont aussi plus facilement manipulables.

III - CONCLUSION

◇ Les acides phosphoniques (méth)acrylés sont donc accessibles par hydrolyse de diesters phosphoniques (méth)acrylés. Ces derniers peuvent être obtenus :

- soit par réaction d'Arbusov appliquée à des iodoalkyls méthacrylates,
- soit par condensation d'hydroxyphosphonates sulfurés ou non sur un chlorure d'acide (méth)acrylique.

Des sels de monoanilinium ont été préparés à partir de ces acides. Il est évident que des amines autres que l'aniline pourraient être utilisées.

◇ Des thio(méth)acrylates comportant une fonction phosphonate ont également été préparés en reprenant deux méthodes déjà utilisées dans la 2^{ème} partie :

- condensation de mercaptan fonctionnalisé sur le C(M)AO,
- ouverture de thiirane fonctionnalisé par le C(M)AO.

4^{ème} PARTIE

4ème partie

I- Dithiocarbonates méthacrylés

Il est connu que les O,S dialkyldithiocarbonates ou xanthates sont des intermédiaires synthétiques dans la préparation d'oléfines à travers la réaction de Chugaev¹⁵⁰. On leur porte aussi de l'intérêt pour leur activité biologique. Cependant, c'est pour une autre de leurs propriétés que nous nous sommes intéressés à ces composés : leur propriété complexante vis à vis des métaux.

Les xanthates ont été découverts en 1822 par Zeise¹⁵¹, mais peu de travaux ont été rapportés avant 1920, époque à laquelle ils ont été utilisés en tant que collecteurs de minéraux par Keller¹⁵².

Les xanthates, qui sont les sels d'acides xanthiques, de formule générale ROC(S)SH , possèdent en effet toutes les caractéristiques essentielles d'un collecteur de minéraux : ils ont une structure hétéropolaire, comprenant une chaîne hydrocarbonée et un groupement polaire C(S)S^- . Ainsi, il peut se produire une réaction chimique de surface entre le minéral et le groupe polaire, tandis que le groupe non polaire est orienté à l'opposé du minéral, ce qui forme un film hydrophobe.

Pour exemple, nous citerons l'éthylxanthate de sodium ou de potassium qui est utilisé pour collecter des sulfites minéraux tels que la chalcocite (Cu_2S)¹⁵⁵, la covellite (CuS) ou la chalcopyrite (CuFeS_2)¹⁵⁶.

Une telle structure, greffée sur un motif acrylique, pourrait après polymérisation ou copolymérisation, former des hydrogels pouvant complexer les métaux. Ils peuvent être séparés d'une solution par simple filtration.

Traditionnellement, les xanthates sont préparés par réaction du disulfure de carbone, d'un alcool et d'une base^{150,157} :

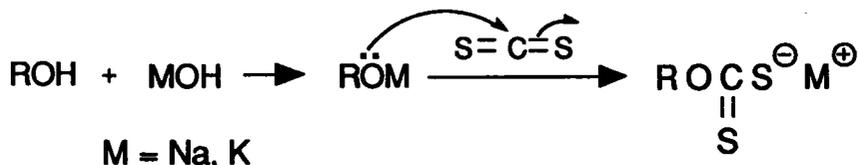


Schéma 76

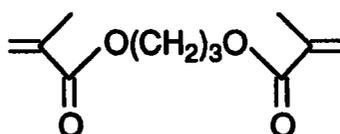
En général, l'ajout d'iodure de méthyle permet la synthèse de composés organiques, plus facilement analysables que les xanthates.

Nous avons tout d'abord voulu étudier cette réaction sur l'HPMA, mais comme l'indique le tableau 32, nous nous sommes heurtés à un problème spécifique aux composés acryliques.

Nous avons employé la méthode qui consiste à chauffer l'alcool dans un solvant inerte (éther) en présence d'une base, afin de former l'alcoolate. Après plusieurs heures de chauffage à reflux, on ajoute le disulfure de carbone et l'iodure de méthyle. Cependant, les résultats obtenus dépendent de la base utilisée et ne conduisent en aucun cas au dithiocarbonate attendu :

Lorsqu'on utilise une base faible (K_2CO_3), il ne se produit aucune réaction et on récupère l'alcool de départ.

Par contre, avec une base alcaline moyennement forte (KOH ou NaOH), on obtient un mélange d'HPMA et de diacrylate **161m** de formule :



En effet, un fois l'alcoolate formé, il réagit en tant que base sur une molécule d'HPMA :

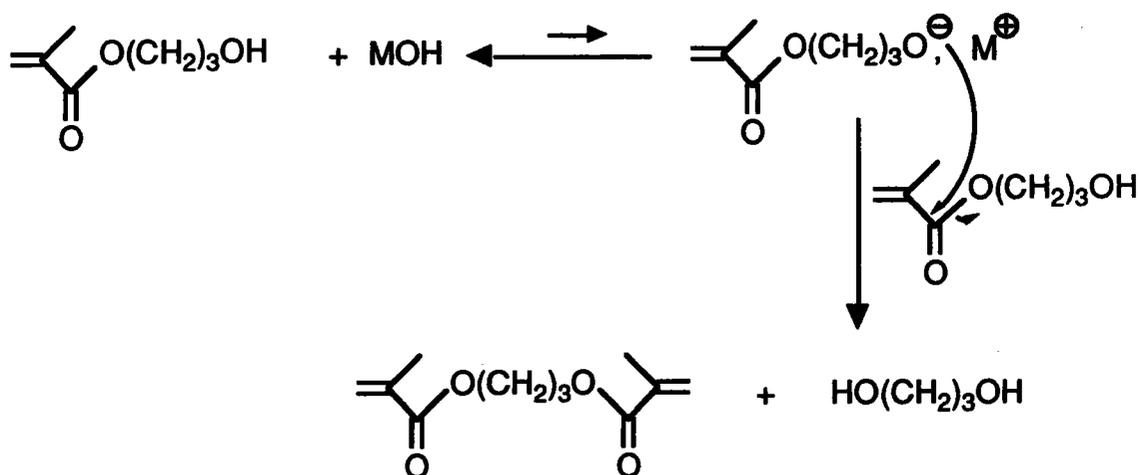


Schéma 77

En utilisant un base forte telle que Na ou NaH, on obtient essentiellement le diacrylate (Rdt = 85% essai 228, 229).

L'utilisation de base forte (métal alcalin, hydrure de sodium), à reflux du solvant ainsi que des temps de réaction longs pour l'obtention du sel alcoolique sont les inconvénients majeurs de cette méthode traditionnelle, qui s'avère ne pas être adaptée au cas des alcools méthacryliques.

Récemment, A.W.M.Lee¹⁵⁸ a montré la possibilité d'utilisation d'une procédure par CTP pour la synthèse des dithiocarbonates :

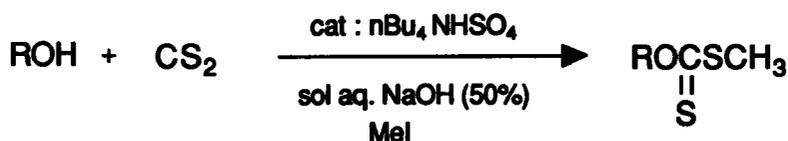
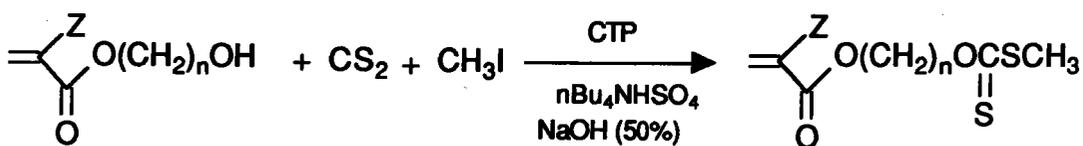


Schéma 78

L'énorme avantage par rapport à l'approche classique est la diminution du temps de réaction, puisque pour des alcools divers (alcools primaires et secondaires, alcool benzylique, phénol...), celle-ci est complète en 30 minutes à 1,5 heures.

Tableau 33 : Synthèse de O-alkylméthacrylate S-méthyl dithiocarbonates



Z=Me

Essai	n	N°	Rdt (%)*
230	2	162m	43
231	3	163m	56
232	6	164m	68

* Rdt en méthacrylate isolé, calculé à partir de l'HPMA

Appliquée à des méthacrylates hydroxylés de longueur de chaîne variable, cette réaction nous a permis d'isoler des O-alkyl méthacrylates S-méthyl dithiocarbonates avec les rendements indiqués tableau 33. Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice.

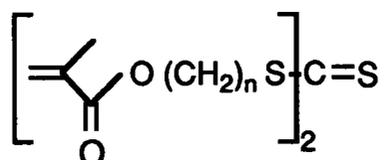
Le temps de réaction a été limité à 30 min après suivi RMN ^1H . Ceci permet de limiter au maximum les risques de saponification, dans la mesure où le milieu est très concentré en soude (on utilise une solution aqueuse de NaOH à 50%)

Il semble que la réaction de formation de l'alcoolate soit suivie très rapidement de son addition sur CS_2 , car on n'observe pas ou très peu de diacrylate.

Cependant, il faut souligner le fait que cette méthode ne nous permet pas d'isoler le produit sous la forme xanthate, mais sous la forme dithiocarbonée.

II- Trithiocarbonates méthacrylés

Nous nous sommes enfin intéressés à la synthèse de trithiocarbonates méthacrylés de formule :



Il faut savoir que l'hydrolyse basique de composés trithiocarbonés peut conduire aux mercaptans correspondants.

Pour obtenir de tels composés, nous avons étudié l'action de $\text{Na}_2\text{S}/\text{CS}_2$ sur des méthacrylates halogénés, par une procédure de CTP¹⁵⁹. La réaction suivante a ainsi été testée :

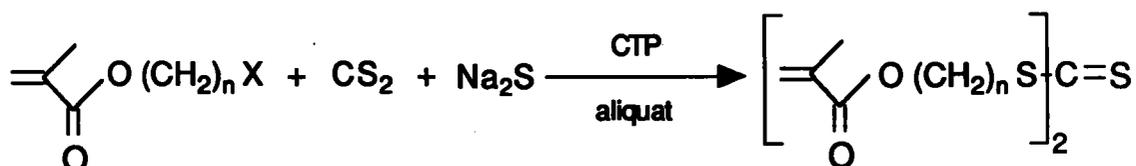
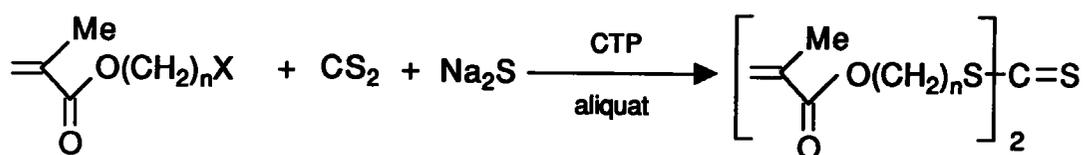


Tableau 34



Essai	N°	X	n	Rdt (%)
233	170m	I	3	5 *
234	171m	Br	6	45 **

* Rdt déterminé par CPV

** Rdt en produit purifié, calculé par rapport au méthacrylate halogéné

Comme l'indique le tableau 34, les résultats varient en fonction de la longueur de la chaîne estérifiante.

Un premier essai, réalisés à partir du méthacrylate de 3-iodopropyle a conduit à la formation du trithiocarbonate avec un rendement très faible. Afin d'améliorer le rendement, nous avons éloigné l'halogène du système acrylique : comme le montre l'essai 234, avec $n = 6$ et $X = Br$, nous avons isolé après chromatographie sur gel de silice le trithiocarbonate attendu avec un rendement de 45%.

Il est évident que le rendement reste cependant assez faible et qu'il serait intéressant d'améliorer les conditions opératoires afin d'obtenir un meilleur résultat.

CONCLUSION

Les premières réactions que nous avons réalisées nous montrent que la synthèse de monomères du type dithio ou trithiocarbonate est délicate. Cependant, le peu de réactions effectuées montre que ces composés sont néanmoins accessibles : ceci est relativement important du fait des potentialité intéressantes de ces produits.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les monomères (méth)acryliques hydrosolubles soufrés et phosphorés ont été à l'origine de nombreux travaux depuis ces dernières années, comme l'a montré notre recherche bibliographique. Cependant, si le nombre de brevets déposés est important, la diversité des produits l'est moins.

Au cours de notre travail, nous avons donc repris la synthèse de monomères connus et exploré des méthodes d'accès à de nouveaux produits, tout en gardant un objectif : trouver des réactions simples et facilement transposables au plan industriel.

◊ L'étude des sulfonates (méth)acryliques nous a permis de dégager, parmi différentes méthodes, celle qui conduit aux monomères désirés avec de bons taux de conversion, en l'occurrence l'action sur des sultones.

◊ Nos recherches ont abouti à une méthode générale d'accès aux (méth)acrylates (sulfurés ou non), comportant une fonction acide carboxylique. Ceux-ci, entièrement nouveaux, ont d'ailleurs fait l'objet d'un brevet¹⁶⁰ déposé par la société ELF-ATOCHEM et d'une communication¹⁶¹.

Nous avons montré qu'il est possible de travailler soit sur la fonction acide, soit sur l'atome de soufre, afin d'obtenir de nouveaux composés.

Nous avons aussi abordé la synthèse de thio(méth)acrylates acides en proposant deux méthodes différentes que nous avons appliquées à quelques exemples.

◊ En ce qui concerne les phosphonates (méth)acrylés, nous avons préparé des produits de structures variées : monomères soufrés ou non, produits de type thioacryliques...

◇ La synthèse de composés de type dithio et trithiocarbonique a aussi été abordée. A travers les quelques essais que nous avons réalisés, il s'avère que celle-ci n'est pas aisée du fait de la sensibilité du système acrylique, mais reste cependant accessible.

◇ Il faut souligner qu'au cours de notre étude, nous avons eu l'occasion de préparer des monomères intermédiaires non hydrosolubles, facilement valorisables, en particulier les (méth)acrylates hydroxysulfurés.

Les résultats de ce travail ont permis de mettre en évidence les nombreuses voies d'accès à des composés (méth)acryliques hydrosolubles, domaine de synthèse qui est loin d'être entièrement dépouillé. Les tests de (co)polymérisation qui seront effectués sur les produits issus de nos travaux, devraient permettre en particulier d'orienter des recherches plus spécifiques sur des composés ciblés.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques utilisées :

RMN ¹H : Les spectres sont enregistrés sur un appareil JEOL PMX-60 fonctionnant à 60 MHz au LCO et sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz à Nancy 1. Les solvants utilisés sont le CCl₄, le CDCl₃ ou D₂O. La référence interne est le tétraméthylsilane (TMS).

Les signaux sont caractérisés par les abréviations suivantes :

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

RMN ¹³C : Les spectres sont enregistrés sur un appareil BRUKER WP-80 fonctionnant à 80 MHz au LCO et sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz à Nancy 1. Les solvants utilisés sont le CDCl₃ (la raie centrale étant fixée à 77,0 ppm) et le D₂O. La technique utilisée est l'Echo de Spin par Transformée de Fourier (SEFT).

RMN ³¹P : Les spectres sont enregistrés sur un appareil BRUKER WP-80 fonctionnant à 80 MHz au LCO. Le solvant utilisé est le CDCl₃ et la référence externe est l'acide phosphorique. Dans tous les cas, nous avons enregistré les spectres avec découplage du proton.

IR : Les spectres sont réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 881 sur des échantillons dilués dans le CCl₄. Les abréviations utilisées pour caractériser les bandes sont :

(s) : strong (m) : médium (w) : weak

SM : Les spectres de masse sont réalisés sur un appareil HEWLETT PACKARD 5971 A en ionisation chimique ou en impact électronique (tension d'ionisation 70 ev)

Tableau E1

RMN ¹H

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂ S	autres CH ₂	CH ₃
2 m *	5,85 m(1H)	6,2 m(1H)	4,4 t(2H)	3,2 t(2H)	2,35 m(2H)	2,0 m(3H)
6 m **	5,65 m(1H)	6,1 m(1H)	4,25 t(2H)	3,1 t(2H)	2,2 m(4H)	1,9 m(3H)
3 m **	5,55 m(1H)	6,0 m(1H)	4,25 t(2H)	3,1 t(2H)	2,1 m(2H)	2,0 m(3H)
7 m *	5,7 m(1H)	6,15 m(1H)	4,25t(2H)	3,2 t(2H)		2,0 m(3H)

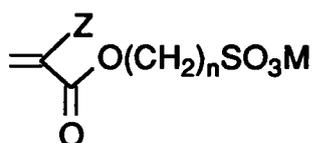
* solvant : D₂O

** solvant : pyridine D₅

I- Sulfonates et sulfates (méth)acryliques

I-1 Action d'une sultone sur un sel alcalin d'acide (méth)acrylique :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmol de MANa ou de MAK et 25 ml d'AMA. Ce mélange est chauffé à 60°C jusqu'à dissolution du sel. A 80°C, on additionne goutte à goutte 60 mmol de sultone diluées dans 15 ml d'AMA. Le chauffage est poursuivi plusieurs heures, puis le sel est précipité, après refroidissement, par addition de cyclohexane. Le sel obtenu est filtré, lavé au cyclohexane puis à l'éther et enfin séché sous vide. Il peut être purifié par recristallisation dans un mélange AcOEt/EtOH. Ils peuvent être acidifiés par passage sur une colonne échangeuse d'ions (Dowex-50X) pour obtenir les acides sulfoniques correspondants.



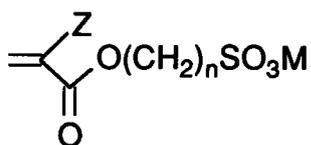
N°	Z	n	M	Rdt(%)
2 m	Me	3	Na	68
6 m	Me	4	H	81

RMN ¹H : Tableau E1

I-2 Estérification d'acides hydroxysulfoniques :

◇ par l'AMA :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, équipé d'une agitation magnétique et muni d'un Dean Stark, on introduit 50 mmol d'acide hydroxyalkylsulfonique, 55 mmol d'AMA, 50 ppm d'EMHQ, 10 % d'APTS et 100 ml de solvant. Le mélange est porté à reflux et on élimine l'eau formée au moyen du Dean Stark. Le mélange est alors refroidi et le solvant évaporé.

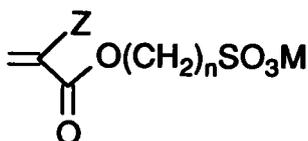


N°	Z	n	M	Rdt(%)
3 m	Me	3	H	63

RMN 1H : Tableau E1

◇ *par le CMAO :*

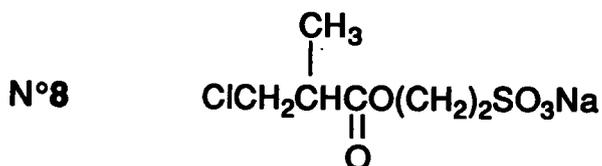
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmol d'hydroxyalkylsulfonate de sodium dans 20 ml de solvant et 50 ppm d'EMHQ. On additionne goutte à goutte 50 mmol de CMAO et on porte à reflux. Le sel est filtré et lavé avec de l'isopropanol.



N°	Z	n	M	Rdt(%)
7 m	Me	2	Na	55

RMN 1H : Tableau E1

Produit secondaire :



RMN 1H (δ ppm), solvant D₂O :

CH ₃	CH	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂ Cl
1,15 d(3H)	1,2 m(1H)	4,5 t(2H)	3,2 m(2H)	3,9 t(2H)

Tableau E2

RMN $^1\text{H}^*$

N°	CH ₂ O	CH ₂ SO ₂	CH	autres CH ₂	CH ₃
9' ou 9''	2,9 m(4H)	3,6 t(2H)	3,35 m(1H)	1,3-1,8 m(8H)	1,3 d(3H)

RMN $^{13}\text{C}^*$

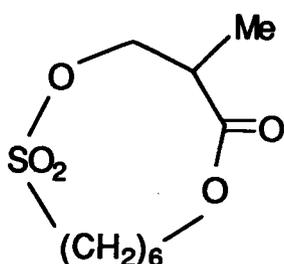
N°	CO	CH ₂ O	CH ₂ SO ₂	CH	autres CH ₂	CH ₃
9' ou 9''	183,4	64,4 56,7	53,6	40,1	33,7; 30,0 27,2; 26,5	20,0

* solvant : D₂O

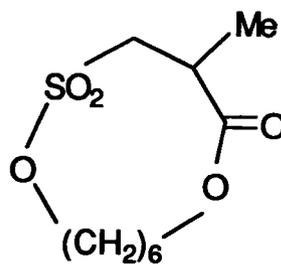
I-3 Action de Na₂SO₃ :

◇ sur des méthacrylates halogénés :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 13 mmol de méthacrylate halogéné et 15 mmol de sulfite de sodium dans 15 ml d'eau. Le mélange est porté à reflux jusqu'à ce qu'il devienne homogène. L'eau est éliminée sous pression réduite. On isole alors un solide dont l'analyse correspond aux formules 9' ou 9''.



N°9'

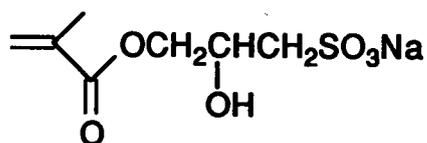


N°9''

RMN ¹H et ¹³C : Tableau E2

◇ sur le MAGLY :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on place 50 mmol de MAGLY dans 20 ml d'eau et 55 mmol de sulfite de sodium. Le mélange est chauffé à 80°C pendant une heure (le milieu inhomogène au départ devient homogène au bout de 15 minutes.) Après élimination de l'eau sous pression réduite, on isole un solide blanc qui est séché sous vide. Il s'agit d'un mélange dont le produit majoritaire est le composé 10'm.



N° 10'm

RMN ¹H :

Ha(trans)	Hb(cis)	CHOH	CH ₂ OH	CH ₂ S	CH ₃
5,35s(1H)	5,7s(1H)	4,15t(1H)	3,6m(2H)	3,1m(2H)	1,9s(9H)

RMN ¹³C :

CO	CH ₂ =	CH=	CH ₂ O	CH ₂ S	CH	CH ₃
179,9	123,25	144,9	67,3	56,3	70,7	21,7

Tableau E3

RMN $^1\text{H}^*$

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂ OS	CH ₃
11 m	5,8 m(1H)	6,2 m(1H)	4,4 t(2H)	4,3t(2H)	1,95m(3H)

RMN $^{13}\text{C}^*$

N°	CO	CH ₂ =	C=	CH ₂	CH ₃
11 m	171,9	129,9	138,2	69,2 65,9	20,0

Tableau E4

RMN $^1\text{H}^*$

N°	CH ₂ O	CH ₂ OS	CH ₂
14	4,15 t(2H)	3,9 t(2H)	
15	4,15 t(2H)	3,8 t(2H)	1,9 m(2H)

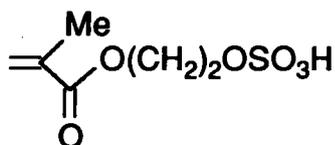
RMN $^{13}\text{C}^*$

N°	CH ₂ O	CH ₂ OS	CH ₂
14	72,5	62,6	
15	69,8	61,6	34,6

* solvant : D₂O

I-4 Action de l'acide chlorosulfonique sur des méthacrylates hydroxylés :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on place 10 ml d'éther que l'on refroidit à 0°C; On ajoute goutte à goutte 50 mmol d'acide chlorosulfonique. on additionne ensuite 50 mmol d'alcool acrylique dilué dans 20 ml d'éther. Après addition de l'alcool, le mélange est purgé avec un fort courant d'azote pendant 30 minutes. Le mélange est alors versé dans une solution de soude 0,05N. Cette solution est lavée à l'éther, puis acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique (2N). Après élimination de l'eau sous pression réduite, on isole un solide blanc qui est séché sous vide.



N°11m Rdt = 48%

RMN ¹H et ¹³C : Tableau E3

Produits secondaires : HO(CH₂)_nOSO₃H

N°	n
14	2
15	3

RMN ¹H et ¹³C : Tableau E4

Tableau E5

RMN $^1\text{H}^*$

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	OCH ₂ C(O)	CH ₂ O	CH ₃
20 m	5,6 m(1H)	6,2 m(1H)	4,7 s(2H)	4,3 s(4H)	2,0 m(3H)
	CH ₂ =	CH=	OCH ₂ C(O)	CH ₂ O	
20 a	6,1-6,7 m(2H)	5,6-6,05 m(1H)	4,7 s(2H)	4,3 s(4H)	

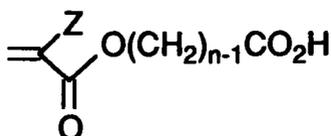
II- Réactions d'oxydation de (méth)acrylates hydroxylés

II- 1 Réaction d'oxydation de Jones

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol d'hydroxy alkyl(méth)acrylate dans 100 ml d'acétone. Le réactif de Jones (150 mmol) est alors additionné lentement à l'alcool en maintenant la température à 20°C. A la fin de l'addition, le mélange est agité pendant 10 heures. L'acétone est séparée par décantation et le résidu est extrait plusieurs fois à l'éther. La phase organique est filtrée sur gel de silice afin d'éliminer l'excès de chrome. Les produits sont obtenus après élimination de solvant.

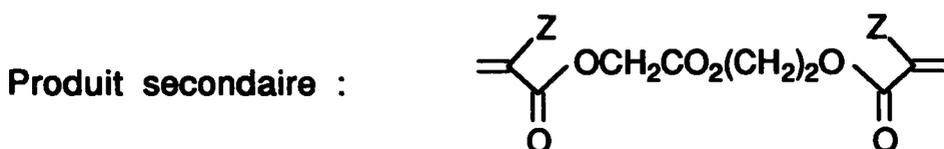
Note : Préparation du réactif de Jones.

Dans 35 ml d'eau, on introduit 15 g de CrO₃ (150 mmol) puis on ajoute lentement à ce mélange 13 ml d'acide sulfurique concentré.



N°	Z	n
57 m	Me	2
57 a	H	2
58 m	Me	3
61 m	Me	6

Ces produits ont aussi été préparés par une autre méthode ; les analyses RMN ¹H et ¹³C sont rassemblées dans le tableau E23 (page 146).



N°	Z
20 m	Me
20 a	H

RMN ¹H : Tableau E5

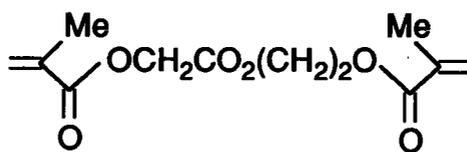
II- 2 Réaction d'oxydation par le PCC :

◇ *en suspension dans CH₂Cl₂*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 23 mmol de PCC en suspension dans 30 ml de CH₂Cl₂ anhydre. On ajoute 15 mmol d'hydroxyalkylméthacrylate et on laisse agiter à température ambiante. On n'a observé aucune évolution de la réaction.

◇ *supporté sur alumine*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 30 mmol de PCC supporté sur Al₂O₃ (1 méq/g) et 30 ml de CH₂Cl₂ anhydre. Le réacteur est placé dans un sonicateur. On ajoute 15 mmol d'hydroxyalkylméthacrylate. Au bout de 3 heures, le mélange est filtré et on isole un mélange d'HEMA (55%) et de 20m (45%).



N°20m

II- 3 Autres réactions d'oxydation :

II- 3 - 1 Oxydation par l'eau oxygénée par CTP

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 48 mmol d'hydroxyalkylméthacrylate, 10 ml de (CH₂)₂Cl₂, 0,077 mmol de RuCl₃.3H₂O et 1 mmol d'aliquat 336. On additionne 15 ml d' H₂O₂ à 30 % et on porte le mélange à reflux. Au bout de plusieurs jours, on n'a observé aucune évolution de la réaction.

II- 3 - 2 Oxydation par l'eau oxygénée et NaClO₂

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmol d'hydroxyalkylméthacrylate dans 30 ml de CH₃CN. A 10°C, on ajoute 14 mmol de NaHPO₄ dans ml d'H₂O et 6 ml d'H₂O₂ à 30 %. On ajoute ensuite 88 mmol NaClO₂ toujours à 10°C. Aucune évolution n'est notée.

II-3-3 Oxydation par le DMSO

◇DMSO / P₂O₅ / Et₃N

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 4 mmol d'hydroxyméthacrylate dans 20 ml de CH₂Cl₂. Le mélange est refroidi et on ajoute 8 mmol de DMSO, puis 8 mmol P₂O₅. On laisse agiter à température ambiante pendant 30 minutes avant d'ajouter 14,4 mmol d'Et₃N. L'agitation est maintenue 30 minutes, on additionne une solution d'HCl (10%) et on extrait au CH₂Cl₂. On retrouve l'HEMA n'ayant pas réagi.

◇DMSO / (COCl)₂

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 11 mmol de chlorure d'oxalyle dans 25 ml de CH₂Cl₂. Le mélange est refroidi à -78°C et on ajoute 22 mmol de DMSO dans 25 ml de CH₂Cl₂, puis 10 mmol d'alcool dans 10 ml de CH₂Cl₂. On laisse agiter pendant 15 minutes avant d'ajouter 50 mmol d'Et₃N. Après retour à température ambiante, on ajoute 50 ml d'eau. Les phases aqueuses et organiques sont séparées. Après séchage et évaporation de la phase organique, et par RMN ¹H on détecte des traces d'aldéhydes.

II-3-4 Action de l'acide nitrique 2N

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmol d'hydroxyéthyl méthacrylate dans 20 ml d'HNO₃ (2N) et on agite pendant deux heures. Après extraction au CH₂Cl₂, on isole un mélange d'AMA et d'éthanediol.

Tableau E6

RMN ¹H

N°	CH ₂ X	CH ₂ O	CH ₂	CH
2 3	3,7 m(2H)	3,7 m(4H)	1,45-2,2 m(8H)	4,5 m(1H)
2 4	3,5 m(2H)	3,5 m(4H)	1,2-1,9 m(18H)	4,5 m(1H)
1 3 5	3,4 t(2H)	3,7 m(4H)	1,6 m(6H)	4,5 m(1H)
1 3 6	3,4 t(2H)	3,6 m(4H)	1,3-2,0 m(18H)	4,5 m(1H)

RMN ¹³C

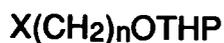
N°	CH ₂ X	CH ₂ O	CH ₂	CH
2 4	44,7	67,1 62,0	32,3; 30,5 29,4; 26,5 25,3	98,6

III- Synthèse de produits de départ non acryliques

III- 1 Protection de la fonction hydroxyle d'halogénoalcools

par le DHP :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 75 mmol d'alcool et une goutte d'HCl concentré. On additionne goutte à goutte 100 mmol de DHP en maintenant la température à 20°C. A la fin de l'addition, l'agitation est poursuivie durant 3 heures. Après extraction à l'éther, et lavage avec une solution de carbonate de sodium, la phase organique est séchée et le solvant évaporé. L'huile résiduelle est purifiée par distillation.

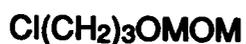


N°	X	n	Eb°C(mb)	Rdt(%)
23	Cl	3	102 (4)	77
24	Cl	6	87-90 (0,5)	82
135	Br	2	66 (1,5)	88
136	Br	6	134 (16)	68

RMN ¹H et ¹³C : Tableau E6

par le MOM :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol d'halogénoalcool et 20 ml de chloroforme. On ajoute 40 ml de diméthoxyméthane et 50 g de pentasulfure de phosphore. Après agitation pendant une heure, on verse le mélange dans une solution saturée de carbonate de sodium glacée. Le produit est extrait à l'éther, lavé avec une solution saturée en NaCl. Le produit est obtenu après séchage et évaporation de la phase organique.



N°34

Rdt=45%

RMN ¹H (δ ppm) :

OCH ₂ O	CH ₂ O, CH ₂ Cl	CH ₂	CH ₃
4,5 s(2H)	3,6 t(4H)	2,0 q(2H)	3,25 s(3H)

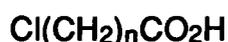
Tableau E7

RMN ^1H

N°	CH ₂ Cl	CH ₂ CO	CH ₂	OH
4 3	3,7 t (2H)	2,85 t (2H)		11,6 s (1H)
4 4	3,5 t (2H)	2,7 t (2H)	2,1 q (2H)	9,6 s (1H)
4 5	3,5 m (2H)	2,4 m (2H)	1,8 m (4H)	11,7 s (1H)
4 6	3,5 m (2H)	2,3 m (2H)	1,7 m (6H)	11,7 s (1H)

III- 2 Synthèse d'halogénoacides par oxydation d'halogénoalcools

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 60 ml d'acide nitrique à 68%. Le réacteur est refroidi par un bain de glace. On additionne goutte à goutte 200 mmol de chloro-alcool en maintenant la température entre 25 et 30°C. Après agitation à température ambiante pendant 3 heures, on laisse reposer pendant une nuit. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, le mélange est versé dans l'eau et le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée, séchée et évaporée. Les acides peuvent être purifiés par distillation.



N°	n	Eb°C(mb)	F(°C)	Rdt(%)
4 3	2	79 (0,8)	34	55
4 4	3	98 (5)	32	42
4 5	4	108 (2)	23	70
4 6	5	102 (0,4)	24	76

RMN ¹H et ¹³C : Tableau E7

III- 3 Synthèse d'esters t.Butyliques à partir d'acides

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol d'acide, 140 mmol de t.butanol et 5 mmol de DMAP dans 100 ml de CH₂Cl₂ anhydre. Le mélange est refroidi à 0°C et on ajoute 100 mmol de DCC. Après l'addition, on laisse agiter à température ambiante pendant 10 heures. Le mélange est filtré, le solvant évaporé et on filtre à nouveau si besoin. Le résidu est repris dans l'éther, et on lave successivement avec une solution d'HCl (0,5N), une solution saturée en NaHCO₃, puis une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par distillation.

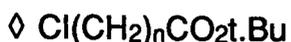
Tableau E8

RMN ¹H

N°	CH ₂ Cl	CH ₂ CO	CH ₂	CH ₃
48	3,7 t (2H)	2,6 t (2H)		1,7 s (9H)
49	3,6 t (2H)	2,3 m (2H)	2,0 m (2H)	1,45 s (9H)
50	3,5 t (2H)	2,3 m (2H)	1,7 m (6H)	1,4 s (9H)
51	3,5 m (2H)	2,2 m (2H)	1,6 m (16H)	1,4 s (9H)

RMN ¹³C

N°	CO	CH ₂ Cl	CH ₂ CO	CH ₂	C	CH ₃
48	169,4	39,35	38,7		81,3	28,0
49	171,8	44,0	32,5	28,0	80,4	27,8
50	172,4	44,35	34,6	31,8 ; 22,3	80,1	28,0
51	172,6	44,55	35,2	32,2 ; 26,2 24,2	79,9	27,9



N°	n	Eb°C(mb)	Rdt(%)
48	2	79 (0,8)	21
49	3	98 (5)	75
50	4	108 (2)	72
51	5	102 (0,4)	73

RMN ^1H et ^{13}C : Tableau E8



N°	Rdt(%)
110	76

RMN ^1H :

$\text{CH}_2 =$	$\text{CH} =$	$\text{CH}_2\text{CO}, \text{CH}_2\text{CH}$	CH_2	CH_3
4,75-5,0m(2H)	5,3-6,1m(1H)	2-2,5m(4H)	1,3m(16H)	1,45s(9H)

RMN ^{13}C :

CO	$\text{CH}_2 =$	$\text{CH} =$	CH_2CO	CH_2CH	CH_2	CH_3	C
173	114	139	35,5	33,7	25,05 ; 28,04 28,89 ; 28,98 29,17 (2C)	27,9	79,7

III-4 Synthèse du 11-bromo 1-undécène

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de 11-undécène 1-ol dans 50 ml d'éther anhydre. La solution est refroidie à 0°C et on additionne 33 mmol de PBr_3 . On laisse agiter à température ambiante pendant quelques heures (suivi CPV). La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution saturée en NaCl et séchée sur Na_2SO_4 . Le produit est purifié par distillation.



N°	Eb°C(mb)	Rdt(%)
127	79 (1)	56

Tableau E9

RMN¹H

N°	CH ₂ = CH=	OCH ₂	CH ₂ P	CH ₂	CH ₃
1 2 6	4,95-5,4 m (2H) 5,45-6,1 m (1H)	4,1 m (4H)	2,6 dd (2H) J(PH)=22,0 J(HH)=6,5		1,3 t (6H)
1 2 8	4,6-5,0 m (2H) 5,3-6,0 m (1H)	4,0 q (4H)	2,0 m (2H)	1-2,1 m (16H)	1,32 t (6H)

RMN¹³C

N°	CH ₂ = CH=	OCH ₂	CH ₂ P, CH ₂	CH ₃
1 2 6	119-119,7 127,0-127,5	61,5 J(PC) = 6,5	28,0-28,5	15,8-16,2 J(PC) = 6,0
1 2 8	114,0 138,9	61,0 ; 61,4 d J(PC) = 6,5	28,7 ; 28,9 * 29,1 ; 29,2	16,1 ; 16,4 d J(PC) = 5,9

* les signaux des CH₂ sont regroupés sur une plage très courte ; chaque signal correspond à plusieurs carbones et /ou à des couplages J(PC)

RMN ¹H :

CH₂=	CH=	CH₂Br	CH₂
4,7-5 m(2H)	5,4-6,05 m(1H)	3,3 t(2H)	1,6-2,0 m(16H)

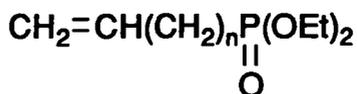
RMN ¹³C :

CH₂=	CH=	CH₂Br	CH₂
114,1	139,0	32,8	33,7 (2C); 29,3 (2C) 29,0 ; 28,9 ; 28,7 ; 28,2

SM 127 : M⁺• = 148-150

III- 5 Synthèse de diéthylphosphonates par la réaction d'Arbusov

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de dérivé halogéné et 200 mmol de triéthyle phosphite. On porte le mélange à reflux jusqu'à disparition de dérivé halogéné (suivi CPV). L'excès de phosphite est éliminé par distillation. Le résidu est distillé ou chromatographié (éluant : AcOEt/Hexane (85/15)).



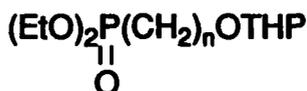
N°	n	Eb°C(mb)	Rdt(%)
126	1	102(10)	71
128	9	-	68

RMN¹H et ¹³C : Tableau E9

RMN ³¹P : δ(P)₁₂₆ = 26,4
δ(P)₁₂₈ = 32,1

SM 126 : M⁺• = 178

SM 128 : M⁺• = 290



N°	n	Eb°C(mb)	Rdt(%)
137	2	155(4)	71
[139]	6	déprotection	0

Tableau E10

RMN¹H

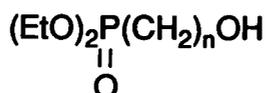
N°	CH ₂ O(Et)	CH ₂ O	CH ₂ P,CH ₂	OH	CH ₃
138	4,05 m (4H)	3,65 m (2H)	1,8-2,2 m (2H)	5,7 s (1H)	1,3 t (6H)
140	4,2 m (4H)	3,5 m (2H)	1,3-2,3 m (10H)	3,65 s (1H)	1,4 t (6H)

RMN ^1H **137** :

$\text{CH}_2\text{O}(\text{Et})$	CH_2O	CH_2P	CH_2	CH	CH_3
4,05m(4H)	3,6m(4H)	1,7-2,25m(2H)	1,6m(16H)	4,55m(1H)	1,3t(6H)

Le composé **137** est déprotégé en suivant le mode opératoire décrit page 145 pour obtenir le produit **138**.

Le composé **137** est obtenu lors de la distillation de produit **139**.



N°	n	Rdt(%)
138	2	65
140	6	51

RMN ^1H : Tableau E10

RMN ^{31}P : $\delta(\text{P})_{138} = 32,3$
 $\delta(\text{P})_{140} = 32,1$

SM **138** : $\text{M}^{+\bullet} = 182$

SM **140** : $\text{M}^{+\bullet} = 322$

III- 6 Synthèse d'alcools sulfurés

III-6-1 Réaction d'un mercaptan sur un halogénure

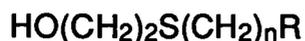
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de potasse dans 100 ml d'éthanol à 95°. Après dissolution à 50°C, on ajoute 100 mmol de 2-mercaptoéthanol et on laisse agiter pendant 30 minutes. Après retour à température ambiante, on additionne le dérivé halogéné goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures. Le mélange est filtré, le filtrat neutralisé par HCl (1N). Le produit est extrait au chloroforme et l'éthanol éliminé par lavages à l'eau. La phase organique est séchée et évaporée.

Tableau E11

RMN¹H

N°	CH ₂ O	CH ₂ CO	CH ₂ S	CH ₂	OH	CH ₃
6 2	3,8 t (2H)	3,2 s (2H)	2,8 t (2H)		2,7 s (1H)	1,7 s (9H)
6 3	3,7 t (2H)	2,7 m(2H)	2,7 m (4H)		2,7 s (1H)	1,5 s (9H)
6 4	3,6 t (2H)	2,3 m (2H)	2,5 m (4H)	1,8 m (2H)	2,5 s (1H)	1,4 s (9H)
6 5	3,6 m (2H)	2,3 m (2H)	2,6 m (4H)	1,6 m (4H)	2,5 s (1H)	1,4 s (9H)
6 6	3,6 m (2H)	2,2 m (2H)	2,6 m (4H)	1,5 m (6H)	2,5 s (1H)	1,45 s (9H)
6 7	3,6 m (2H)	2,2 m (2H)	2,6 m (4H)	1,45 m (16H)	2,5 s (1H)	1,4 s (9H)
3 9	4,05 q (2H) 3,6 t (2H)	2,3 m (2H)	2,6 m (4H)	1,8 q (2H)	2,8 s (1H)	1,23 t (3H)

N°	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂	OCH ₂ O	OH	CH ₃	CH
2 5	3,5 m (6H)	2,5 m (4H)	1,4-2 m (8H)		3,3 s (1H)		4,4 m(1H)
2 6	3,5 m (6H)	2,8 m (4H)	1,5 m (14H)		2,8 s (1H)		4,45 m(1H)
3 6	3,55 m (4H)	2,6 dt(4H)	1,9 q (2H)	4,45 s(2H)	3,5 s (1H)	3,3 s (3H)	
3 8	3,7 m (4H)	2,6 m (4H)	1,5 m (8H)		2,2 s (2H)		



N°	n	R	Rdt(%)
6 2	1	CO ₂ t.Bu	90
6 4	3	CO ₂ t.Bu	97
6 5	4	CO ₂ t.Bu	97
6 6	5	CO ₂ t.Bu	90
3 9	3	CO ₂ Et	76
2 5	3	OTHP	92
2 6	6	OTHP	90
3 5	3	OMOM	68
3 8	6	OH	87

RMN ¹H et ¹³C : Tableau E11

III-6-2 Addition d'un mercaptan sur une double liaison

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de dérivé éthylénique, 30 ml de cyclohexane et 0,4 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN). La solution est irradiée à l'aide d'une lampe U.V.A. On ajoute alors goutte à goutte 115 mmol de mercaptan (2-mercaptoéthanol ou acide thioacétique). A la fin de l'addition, l'irradiation est maintenue pendant 30 minutes. La solution est refroidie à 25 °C et lavée par une solution alcaline (NaOH, 1N) puis à l'eau et enfin séchée sur du sulfate de sodium. Le produit est obtenu après élimination du solvant sous pression réduite.



N°	n	Rdt(%)
6 3	2	95
6 7	10	57

RMN ¹H et ¹³C : Tableau E11



N°	n	Rdt(%)
1 2 9	3	65
1 3 0	11	48

Tableau E12

RMN¹H

N°	CH ₂ O(Et)	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂ P,CH ₂	OH	CH ₃
1 2 9	4,2 m (4H)	3,7 t (2H)		2,7 m (2H)	2,6 s (1H)	1,3 t (6H)
1 3 0	4,0 m (4H)	3,5 t (2H)	2,3-2,7 m (4H)	0,9-1,9 m (20H)	3,2 sl (1H)	1,3 t (6H)

RMN¹³C

N°	CH ₂ O(Et)	CH ₂ O	CH ₂ P	CH ₂	CH ₃
1 2 9	61,7 J(PC) = 6,6Hz	60,4	20,8 ; 27,1 J(PC) = 140Hz	22,5	16,1 J(PC) = 6,0Hz
1 3 0	61,0 J(PC) = 6,5Hz	60,5	25,4 J(PC) = 140Hz	38,6 ; 34,4 ; 31,6 30,5 ; 29,7 ; 29,4 29,0 ; 28,9 ; 28,7 ; 21,8	16,2 ; 15,9 J(PC) = 6,0Hz

RMN ¹H : Tableau E12

RMN ³¹P : $\delta(P)_{129} = 31,1$
 $\delta(P)_{130} = 32,1$

SM ₁₂₉ : M⁺ = 256



N°	Eb°C(mb)	Rdt(%)
1 4 7	152 (0,8)	47

RMN ¹H :

OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂ P,CH ₂	CH ₃	CH ₃ (Et)
4,0q(4H)	2,9t(2H)	1,55-2,0m(4H)	2,3s(3H)	1,3dt(6H)

RMN ¹³C :

C(O)S	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	CH ₂ P	CH ₃	CH ₃ (Et)
194,5	61,0	28,9	22,4	24,7	30,0	15,9
	J(PC) = 6,2		22,3	23,3		J(PC)= 5,8
			J(PC) = 4,0	J(PC) = 142,0		

RMN ³¹P : $\delta(P)_{147} = 30,2$

SM ₁₄₇ : M⁺ = 254



N°	Eb°C(mb)	Rdt(%)
1 0 3	102 (2)	61

RMN ¹H :

CH ₂ S	CH ₂ CO	CH ₃	CH ₃ (t.Bu)
3,05t(2H)	2,45t(2H)	2,25s(3H)	1,45s(9H)

RMN ¹³C :

C(O)S	CO	C(t.Bu)	CH ₂	CH ₂ S	CH ₃ (t.Bu)	CH ₃
195,2	170,6	80,7	35,2	24,1	27,8	30,3

SM ₁₀₃ : M⁺ = 204

Tableau E13

RMN ^1H

N°	CH ₂ Cl	CH ₂ CO	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃
74	3,7 t (2H)	3,15 s (2H)	3,0 t (2H)		1,5 s (9H)
75	3,55 t (2H)	2,7 m(2H)	2,7 m (4H)		1,5 s (9H)
76	3,6 t (2H)	2,3 m (2H)	2,5 m (4H)	1,8 m (2H)	1,4 s (9H)
27	3,55 m (2H)	2,3 m (2H)	2,6 m (4H)	1,6 m (4H)	1,4 s (9H)
28	3,4 m (2H)	2,2 m (2H)	2,6 m (4H)	1,5 m (6H)	1,45 s (9H)
40	3,4 m (2H)	2,2 m (2H)	2,6 m (4H)	1,45 m (16H)	1,4 s (9H)

Remarque : Au cours de la synthèse du composé **103**, on isole le produit secondaire **104** :



N° **104**

RMN ¹³C :

C(O)S	CO	CH	C(t.Bu)	CH ₂	CH ₂ CO	CH ₂ S
194,8	172,6	45,3	80,9	32,6	26,8	30,1
	171,8		80,2			
CH ₃ (t.Bu)	CH ₃					
27,9	30,3					
27,8						

SM **104** : M⁺ = 332

III-7 Préparation de chlorures sulfurés à partir d'alcools sulfurés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40 mmol d'alcool dans 20 ml de chloroforme (Rq : Pour les produits **74** et **75**, on ajoute 1 éq. de pyridine). On ajoute goutte à goutte 40 mmol de chlorure de thionyle diluées dans 10 ml de chloroforme. A la moitié de l'addition, le mélange est porté à reflux et le chauffage est poursuivi pendant 4 heures. Le produit est alors obtenu après évaporation du solvant.



N°	n	R	Rdt(%)
74	1	CO ₂ t.Bu	73
75	2	CO ₂ t.Bu	77
76	5	CO ₂ t.Bu	94
27	3	OTHP	83
28	6	OTHP	90
40	3	CO ₂ Et	99

RMN ¹H et ¹³C : tableau N°E13

SM **74** : M⁺ = 210

SM **75** : M⁺ = 224

Tableau E14

RMN¹H

N°	CH ₂ S	CH ₂ CO	CH ₂	CH ₃
96	3,4 s(2H)			1,5 m(9H)
97	2,7 t(2H)	2,2 m(2H)	1,9 m(2H)	1,5 m(9H)

III- 8 Synthèse de mercaptans

III-8-1 Synthèse et réduction de disulfures

III-8-1-1 Synthèse de disulfures

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 25 mmol d'iodure de potassium dans 100 ml de butanone. On ajoute 50 mmol de Na₂S et 50 mmol de soufre en fleur. On chauffe afin de dissoudre au maximum les sels. On additionne ensuite 100 mmol de dérivé chloré et 2 mmol de bromure d'hexadécyltributylphosphonium. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures. La solution est filtrée et le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée et évaporée. Le catalyseur est éliminé par recristallisation dans du cyclohexane. Le disulfure est alors obtenu par filtration du catalyseur et évaporation du solvant.



N°	n	Rdt(%)
97	3	74

RMN ¹H et ¹³C : tableau N°E14

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout par chauffage à 40°C, 50 mmol de Na₂S et 50 mmol de soufre en fleur dans un minimum d'eau pendant 1 heures. Le mélange est alors additionné à 100 mmol de dérivé chloré et 20 mmol de (nBu₄)NHSO₄ en solution de 50 ml d'éthanol. Le mélange est ensuite chauffé à 60°C pendant 24 heures. Le disulfure est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée et évaporée.



N°	n	Rdt(%)
96	1	89
97	3	27

RMN ¹H et ¹³C : tableau N°E14

III-8-1-2 Essais de réduction de disulfures

◇ action de NaBH₄ par CTP

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 5 mmol de disulfure et 2,5 mmol de NaBH₄ dans 3 ml de CH₂Cl₂ (ou de benzène) et 5 ml d'eau. On ajoute 5% d'agent de transfert et on laisse agiter à reflux. On n'observe aucune réaction.

◇ action de NaBH₄ dans un solvant

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 5 mmol de disulfure et 2,5 mmol de NaBH₄ dans 10 ml de solvant (diglyme, EtOH). On porte le mélange à reflux. Le suivi CPV ne montre aucune disparition du disulfure.

◇ distillation de disulfure 96

Lors de la distillation du disulfure 96, on isole le mercaptan 100.



N°	Rdt(%)
100	15

RMN ¹H :

HS	CH ₂ S	CH ₃ (t.Bu)
1,9t(2H)	3,15d(2H)	1,65s(9H)

III-8-2 Action de l'acétylthiourée sur un halogénure d'alkyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 20 mmol d'ester t.Butylique halogéné, 22 mmol d'acétylthiourée et 20 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 24 heures. L'analyse en RMN¹H montre la disparition du groupement t.Butylique.

III-8-3 Synthèse de thiol par CTP

III-8-3-1 Préparation de O-t.butyle dithiocarbonate de potassium

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on place 100 mmol de t.BuOK en suspension dans 200 ml de diglyme. On refroidit à 0°C et on additionne goutte à goutte 100 mmol de CS₂ diluées dans 50 ml de diglyme. Le mélange est agité pendant 15 minutes à température ambiante. Les impuretés oranges sont filtrées, et on ajoute sous agitation vive 700 ml d'éther anhydre. Le précipité jaune pâle est filtré, rincé à l'éther et séché. On isole ainsi le xanthate avec un rendement de 61%.

III-8-3-1 Synthèse du mercaptan N° 100

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmol de chlorure, 11 mmol de xanthate fraîchement préparé, 15 ml d'eau et 7% d'aliquat. Le mélange est agité pendant 1 heure puis chauffé à 80°C pendant 20 minutes. Après retour à température ambiante, on ajoute 100 ml d'éther de pétrole et la phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée et évaporée. Le mercaptan est séparé par chromatographie sur gel de silice.



N°	Rdt(%)
100	25

RMN ¹H :

HS	CH ₂ S	CH ₃ (t.Bu)
1,9t(2H)	3,15d(2H)	1,65s(9H)

III-8-4 Action de Na₂S/CS₂ sur l'ATBU.

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de Na₂S, 100 mmol de CS₂, 1% d'aliquat et 10 ml d'eau. La solution est agitée pendant 1 heure à température ambiante. On maintient à une température inférieure à 15°C puis on additionne 50 mmol d'acrylate de t.Buyle dilué dans 10 ml d'éther. Le mélange est agité pendant 4 heures puis on acidifie par HCl. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite à l'éther. Après séchage et évaporation de la phase organique, on isole un mélange contenant (analyse par GCMS) :

16,5% de HS(CH₂)₂CO₂tBu (101)
 11,5% d'ATBU
 et 72% de tBuO₂C(CH₂)₂S(CH₂)₂CO₂t.Bu (102)

SM 101 : M⁺ = 162

SM 102 : M⁺ = 290

III-8-5 Action de NH₃/MeOH sur un dérivé thioacétylé

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 ml de méthanol. Le réacteur est refroidi à -40°C et on fait barboter de l'ammoniac gazeux pendant 10 minutes. Le composé thioacétylé est additionné sous N₂ goutte à goutte à basse température et le mélange est agité pendant 2 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est éliminé par évaporation. Le résidu est alors dissout dans une solution aqueuse de soude (2N) : la phase aqueuse est lavée à l'éther puis acidifiée par de l'acide chlorhydrique. Le mercaptan est extrait à l'AcOEt.

◇ HS(CH₂)₂CO₂t.Bu

N°	Rdt (%)
101	78

RMN ¹H :

HS	CH ₂ S, CH ₂	CH ₃ (t.Bu)
2,1s(1H)	2,65m(4H)	1,45s(9H)

RMN ¹³C :

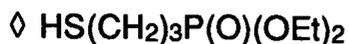
C(O)	C(t.Bu)	CH ₂	CH ₂ S	CH ₃ (t.Bu)
170,4	80,4	39,1	19,5	27,6

SM 101 : M⁺ = 162

Tableau E15

RMN¹H

N°	CH₂(cycl)	CH(cycl)	CH₂O (Et)	CH₂, CH₂P	CH₃
1 1 1	2,6 m(2H)	2,2 m(1H)		1,35 m(14H)	1,45 s(9H)
1 5 2	2,6 m(2H)	2,25 m(1H)	3,95 q(4H)	1,4 m(18H)	1,3 t(6H)



N°	Rdt (%)
148	73

RMN ^1H :

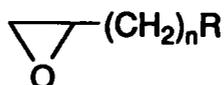
HS	CH ₂ S	CH ₂	CH ₂ P,CH ₂	CH ₃
3,3s(1H)	2,6m(2H)	4,0m(4H)	1,65-2,0m(4H)	1,3t(6H)

SM 148 : $M^{+\bullet} = 212$

RMN ^{31}P : $\delta(\text{P})_{148} = 30,9$

III- 9 Synthèse d'époxydes fonctionnalisés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de dérivé éthylénique dans 100 ml de CH_2Cl_2 . On refroidit à 0°C et on ajoute 130 mmol de MCPBA. A la fin de l'addition, on laisse revenir à température ambiante. Le mélange est agité pendant 24 heures puis filtré. La phase organique est lavée avec une solution de bisulfite de sodium (10%), une solution saturée en NaHCO_3 , et une solution saturée en NaCl . Après séchage et évaporation de la phase organique, on isole une huile qui est purifiée par distillation.



N°	n	R	Eb°C(mb)	Rdt(%)
111	8	$\text{CO}_2\text{t.Bu}$	176 (10)	72
152	9	$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	190 (10)	65

RMN ^1H : tableau E15

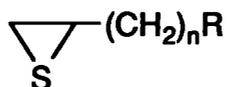
SM 111 : $M^{+\bullet} = 256$

SM 152 : $M^{+\bullet} = 306$

RMN ^{31}P : $\delta(\text{P})_{152} = 32,2$

III-10 Synthèse de thiiranes fonctionnalisés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,11 mole de thiocyanate de potassium, 10 ml d'eau et 10 ml de dioxanne. On ajoute goutte à goutte 100 mmol d'époxyde et on chauffe à 60 °C pendant 1 heures. La solution est versée dans un mélange eau/glace (2:1), puis le produit est extrait à l'éther. Après séchage et évaporation du solvant, on isole une huile résiduelle qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice.



N°	n	R	Rdt(%)
112	8	CO ₂ t.Bu	64
153	9	P(O)(OEt) ₂	57

RMN ¹H : les données sont identiques à celle des époxydes 111 et 152

SM ₁₁₂ : M⁺ = 272

SM ₁₅₃ : M⁺ = 322

RMN ³¹P : δ(P)₁₅₃ = 32,1

IV- Synthèse de produits de départ (méth)acryliques

IV-1 Synthèse de méthacrylates chlorés

Ils sont obtenus par estérification directe entre l'AMA et un chloroalcool pour les composés 17m et 18m.

Le produit 19m est synthétisé par action de chlorure de méthacryloyle.

Tableau E16

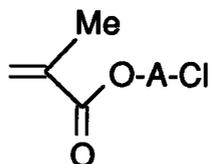
RMN ¹H

N°	Ha (trans) Hb (cis)	CH ₂ O ou CH ₂ S	CH ₂ Cl ou CH ₂ I	CH ₂	CH ₃ (méth)
17 m	5,45 m(1H) 6,0 m(1H)	4,2 t(2H)	3,6 t(2H)	2,05 q(2H)	1,9 s(3H)
18 m	5,45 m(1H) 6,0 m(1H)	4,1 t(2H)	3,5 t(2H)	1,1-2,1 m(8H)	1,9 s(3H)
19 m	5,45 m(1H) 5,95 m(1H)	4,15 t(2H) 3,6 m(10H)			1,9 s(3H)
165 m	5,55 m(1H) 6,1 m(1H)	4,4 t(2H)	3,25 t(2H)		1,95 s(3H)
166 m	5,55 m(1H) 6,05 m(1H)	4,2 t(2H)	3,2 t(2H)	2,15 q(2H)	1,95 s(3H)
167 m	5,4 m(1H) 5,95 m(1H)	4,0 t(2H)	3,1 m(2H)	1,6 m(8H)	1,9 s(3H)
145 m	5,6 m(1H) 6,0 m(1H)		3,3 ps(4H)		2,0 s(3H)
172 m	5,45 m(1H) 5,95 m(1H)	4,15 t(2H) 3,6 m(8H)	3,15 m(2H)		1,9 s(3H)

RMN ¹³C*

N°	CO	CH ₂ =	C=	CH ₂ O ou CH ₂ S	CH ₂ I	CH ₂	CH ₃ (méth)
166 m	167,1	125,6	136,2	64,3	1,2	35,5	18,2
167 m	167,4	125,1 (C1)	136,5	64,5	6,5	33,3 (C8) ; 30,1 (C7) 28,4 (C5) ; 25,0 (C6)	18,2
145 m	191,8	123,7	143,4	31,7	2		17,9

* on note C1 le CH₂=

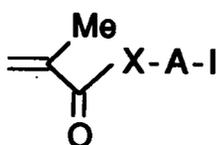


N°	A	Eb°C(mb)	Rdt(%)
17m	(CH ₂) ₃	50(0,5)	76
18m	(CH ₂) ₆	110(4)	79
19m	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂	-	82

RMH¹H : tableau E16

IV - 2 Synthèse de (thio)méthacrylates iodés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de KI et 150 ml de butanone. Le mélange est chauffé et on ajoute 100 mmol de dérivé chloré, puis 100 mmol de bromure d'hexadécyltributylphosphonium. Le mélange est porté à reflux pendant 48 heures. Après retour à température ambiante, on extrait au CH₂Cl₂, on lave à l'eau et avec une solution de thiocyanate de potassium. Après séchage sur Na₂SO₄ et évaporation du solvant, on recristallise le catalyseur dans du cyclohexane. Celui-ci est filtré et le filtrat évaporé. Le produit obtenu est purifié par distillation.

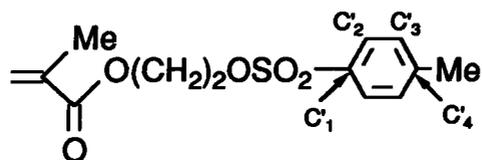


N°	A	X	Eb°C(mb)	Rdt(%)
165m	(CH ₂) ₂	O	92(13)	56
166m	(CH ₂) ₃	O	115(15)	52
167m	(CH ₂) ₆	O	124 (15)	62
145m	(CH ₂) ₂	S	-	47
172m	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂	O	-	72

RMH¹H et ¹³C : tableau E16

IV-3 Synthèse de tosylate méthacrylique

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmol d'hydroxy alkylméthacrylate dans 50 ml de pyridine. Le mélange est refroidi à -10°C et on ajoute 55 mmol de chlorure de tosylate. On laisse agiter pendant 3 heures, puis on place le mélange au réfrigérateur pendant une nuit. L'ensemble est ensuite versé dans l'eau, extrait à l'éther et lavé avec un mélange HCl/glace. Après séchage et évaporation de la phase organique, on ajoute au résidu huileux un minimum d'éther de pétrole et on refroidit à -80°C . Le tosylate cristallise et est purifié par recristallisation (éther de pétrole)



N°168m F($^{\circ}\text{C}$) = 24 Rdt= 74%

RMN ^1H :

Ha(trans)	Hb(cis)	CH ₂ O	Ph	CH ₃	CH ₃ (méth)
5,45m(1H)	5,95m(H)	4,2s(4H)	7,4-7,7m(2H) 7,0-7,3m(2H)	2,4s(3H)	1,85s(3H)

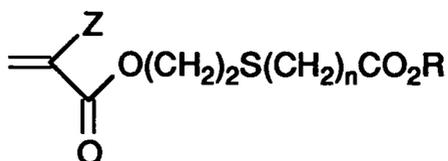
RMN ^{13}C :

CO	CH ₂ =	CH=	OCH ₂	CH ₃	CH ₃ (méth)
166,6	126,1	135,5	67,5(2C)	21,4	17,9
Ar :	C'1	C'2	C'3	C'4	
	144,9	129,8	127,7	132,8	

V- Synthèse de (méth)acrylates fonctionnalisés

V-1 Réaction de condensation du C(M)AO sur des alcools fonctionnalisés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol d'alcool, 100 mmol de triéthylamine et 800 ppm d'EMHQ dans 20 ml de CHCl_3 . Le mélange est refroidi à 0°C par un bain de glace. On additionne 110 mmol de chlorure de (méth)acryloyle en solution dans 20 ml de CHCl_3 , tout en maintenant la température à 0°C . Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 24 heures. On ajoute 100 ml d' H_2SO_4 (6N), et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution de KHCO_3 à 10% et une solution saturée en NaCl . Elle est séchée sur sulfate de sodium, et le solvant évaporé. La purification est effectuée par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane/éther 85/15), ou par distillation.



N°	n	Z	R	Eb°C(mb)	Rdt(%)
68 a	1	H	CO ₂ t.Bu	110(0,9)	55
68 m	1	Me	CO ₂ t.Bu	-	55
69 a	2	H	CO ₂ t.Bu	120(0,5)	88
69 m	2	Me	CO ₂ t.Bu	140(1)	88
70 a	3	H	CO ₂ t.Bu	-	60
70 m	3	Me	CO ₂ t.Bu	-	71
71 a	4	H	CO ₂ t.Bu	-	45
71 m	4	Me	CO ₂ t.Bu	-	58
72 a	5	H	CO ₂ t.Bu	-	55
72 m	5	Me	CO ₂ t.Bu	-	55
73 m	10	Me	CO ₂ t.Bu	-	50
30 m	6	Me	OTHP	-	82
36 m	3	Me	OMOM	-	89

Tableau E17

RMN¹H

N°	Ha (trans)	Hx(gem)	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃
	Hb (cis)			CH ₂ C O		
68 a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,9 t(2H) 3,1 s(2H)		1,5 s(9H)
68 m	5,5 m(1H) 6,0 m(1H)		4,55 t(2H)	2,8 t(2H) 3,1 s(2H)		1,95 m(3H) 1,5 s(9H)
69 a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,4-2,9 m(6H)		1,45 s(9H)
69 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,3 t(2H)	2,7 t(4H) 2,6 t(2H)		1,95 m(3H) 1,5 s(9H)
70 a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,2 t(2H)	2,2-2,8 m(6H)	1,6 m(2H)	1,4 s(9H)
70 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,2 t(2H)	2,2-2,8 m(6H)	1,6 m(2H)	1,95 m(3H) 1,46 s(9H)
71 a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,2 m(2H)	2,2-2,8 m(6H)	1,6 m(4H)	1,4 s(9H)
71 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,25 t(2H)	2,1-2,8 m(6H)	1,6 m(4H)	1,95 m(3H) 1,40 s(9H)
72 a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,2 m(2H)	2,0-2,8 m(6H)	1,5 m(6H)	1,4 s(9H)
72 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,15 m(2H)	2,1-2,8 m(6H)	1,5 m(6H)	1,95 m(3H) 1,4 s(9H)
73 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,2 m(2H)	2,1-2,8 m(6H)	1,5 m(16H)	1,95 m(3H) 1,35 s(9H)
41 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,2 t(2H) 4,1 q(2H)	2,75 t(4H) 2,6 t(2H)	2,55 t(2H)	2,0 m(3H) 1,2 t(3H)

Tableau E18

RMN ¹H

N°	Ha (trans) Hb (cis)	CH ₂ O (acryl) CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂ OCH ₂ O	CH ₃ (méth) CH ₃	CH
29 m	5,45 m(1H) 6,0 m(1H)	4,2 t(2H) 3,55 m(4H)	2,7 m(4H)	1,25-2,0 m(8H)	1,95 s(3H)	4,5 m(1H)
30 m	5,35 m(1H) 6,0 m(1H)	4,2 t(2H) 3,45 m(4H)	2,6 m(4H)	1,2-2,0 m(14H)	1,9 s(3H)	4,45 m(1H)
36 m	5,45 m(1H) 6,3 m(1H)	4,2 t(2H) 3,5 t(2H)	2,65 m(4H)	1,8 m(2H) 4,45 s(2H)	1,95 s(3H) 3,25 s(3H)	

N°	Ha (trans) Hb (cis)	Hx(gem)	CH ₂ O(acryl) CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂ P, CH ₂	CH ₃ (méth) CH ₃
131 a	5,5-6,5 m(3H)		4,2 m(6H)	2,6 m(4H)	2,0 m(4H)	- 1,3 t(6H)
131 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,25 m(6H)	2,6 m(4H)	1,6 m(4H)	1,95 s(3H) 1,3 t(6H)
132 a	5,7-6,4 m(3H)		4,2 m(6H)	2,7 m(4H)	1,0-1,9 m(20H)	- 1,35 t(6H)
132 m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,25 m(6H)	2,5 m(4H)	1-2,1 m(20H)	1,95 s(3H) 1,3 t(6H)
141 a	5,5-6,5 m(3H)		4,2 m(2H)		1,5 m(2H)	- 1,3 t(6H)
142 a	5,5-6,5 m(3H)		4,25 m(2H)		1,2-1,9 m(10H)	- 1,3 t(6H)

Tableau E19

RMN ¹³C

N°	CO	CH ₂ =	C=	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	C	CH ₃ CH ₃ (méth)
68a	169,3 166,0	131,0	128,2	63,1	34,9 30,8		81,7	27,9
68m	170,7 166,9	125,7	136,0	63,4	33,3 31,0		80,2	28,0 18,0
69a	170,9 165,7	130,9	128,1	63,6	30,5 27,4	36,0	80,0	28,0
69m	170,8 166,9	125,6	136,1	63,8	30,5 27,4	36,0	80,6	28,0 18,1
70a	171,2 165,7	130,9	128,1	63,6	31,6 30,4	32,6 24,4	80,0	28,0
70m	172,2 167,0	125,6	136,1	63,7	31,6 31,0	34,2 24,9	80,2	28,0 18,1
71a	172,5 165,7	130,8	128,2	63,6	31,9 30,4	34,9 29,0 ; 24,1	80,0	28,0
71m	172,5 167,0	125,5	136,1	63,7	31,9 30,4	34,9 29,0 ; 24,1	80,0	28,0 18,1
72a	172,7 165,7	130,8	128,2	63,6	32,1 30,4	35,3 ; 29,2 29,2 ; 24,5	79,8	28,0
72m	172,8 167,0	125,5	136,1	63,8	32,1 30,4	35,3 ; 29,3 29,3 ; 24,6	79,8	28,0 18,1
73m	172,8 167,0	125,5	136,1	63,7	nombreux signaux		79,8	28,0 18,1
41m	172,5 166,7	124,8	135,9	63,5 60,1	31,3 30,1	32,7 24,5		13,9 18,0

Tableau E20

RMN ¹³C

N°	CO	CH ₂ = C=	CH ₂ O	CH ₂ O (OEt)	CH ₂ S	CH ₂ P	CH ₂	CH ₃ CH ₃ (méth)
131a	165,7	130,9 128,0	63,4	61,7 61,4 J(PC) = 6,1	30,1 30,1	27,1 20,8 J(PC)= 127,0	22,5	16,1 ; 16,0 J(PC) = 6,0
131m	166,8	125,5 135,9	63,5	61,5 61,2 J(PC) = 6,7	30,1 30,4	27,8 20,8 J(PC)= 142,7	22,5 22,3 J(PC) = 4,4	16,4 ; 16,1 J(PC) = 6,0 18,0
132a	165,4	130,6 127,9	63,3	61,0 J(PC) = 6,5	32,0 30,3	25,4	30,0 ; 29,3 29,1 ; 28,7 28,3 ; 28,2 26,5 ; 26,0	16,1 J(PC)= 5,8
132m	166,6	125,3 135,7	63,5	61,0 J(PC) = 6,4	32,0 30,2	25,4	30,0 ; 29,3 29,0 ; 28,6 28,4 ; 28,2 26,5 ; 25,9	16,1 J(PC) = 5,8 17,8

131 a	3	H	P(O)(OEt) ₂	-	37
131 m	3	Me	P(O)(OEt) ₂	-	34
132 a	11	H	P(O)(OEt) ₂	-	42
132 m	11	Me	P(O)(OEt) ₂	-	46

RMN ¹H : tableau E17-E18

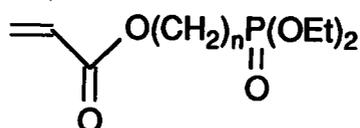
RMN ¹³C : tableau E19-E20

RMN ³¹P : $\delta(P)_{131a} = 31,1$

$\delta(P)_{131m} = 31,2$

$\delta(P)_{132a} = 32,0$

$\delta(P)_{132m} = 32,2$



N°	n	Rdt(%)
141 a	2	59
142 a	6	67

RMN ¹H : tableau E18

SM **142a** : M⁺ = 292

V - 2 Réaction de condensation du MAK sur des halogénures

◇ **C.T.P** : *solide/liquide (CH₃CN, aliquat)*

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 150 mmol de MAK, 100 mmol de dérivé halogéné, 800 ppm d'EMHQ, 5% d'aliquat et 10 ml d'acétonitrile. Le mélange est porté à reflux pendant 24 h. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré et le filtrat extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée et évaporée. On isole ainsi un produit liquide qui est purifié par distillation ou par chromatographie sur gel de silice.

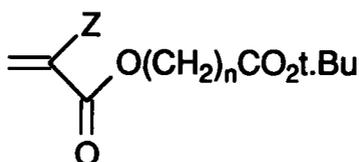
Tableau E21

RMN ¹H

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃
52 m	5,6 m(1H)	6,2 m(1H)	4,5 s(2H)		2,0 m(3H) 1,5 s(9H)
54 m	5,5 m(1H)	6,0 m(1H)	4,2 s(2H)	2,2 m(2H) 1,9 m(2H)	2,0 m(3H) 1,5 s(9H)
55 m	5,5 m(1H)	6,0 m(1H)	4,2 m(2H)	2,2 m(2H) 1,7 m(4H)	2,0 m(3H) 1,5 s(9H)
56 m	5,5 m(1H)	6,0 m(1H)	4,2 m(2H)	2,2 m(2H) 1,7 m(6H)	1,9 m(3H) 1,4 s(9H)

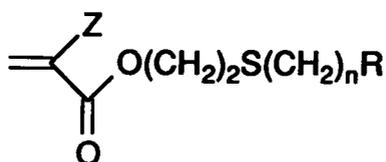
RMN ¹³C

N°	CO	CH ₂ =	CH=	OCH ₂	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃ (méth)
52 m	173,8 166,7	126,3	135,5	61,2		82,1	27,9	18,0
54 m	172,0 167,1	125,2	136,3	63,6	31,9 24,1	80,3	28,0	18,1
55 m	172,5 167,2	125,0	136,7	64,1	34,9 28,0 ; 21,6	80,0	28,0	18,1
56 m	172,7 167,3	125,0	136,4	64,4	35,3 ; 25,4 28,3 ; 24,6	79,9	28,0	18,1



N°	n	Z	Eb°C (mb)	Rdt(%)
52 m	1	Me	60 (0,4)	84
[53 m]	2	Me	-	0
54 m	3	Me	95 (1,0)	84
55 m	4	Me	106 (1,0)	53
56 m	5	Me	106 (0,5)	67

RMN ¹H et ¹³C : tableau E21

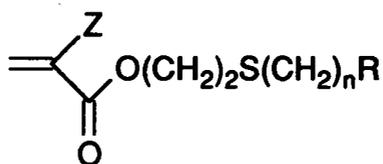


N°	n	Z	R	Rdt(%)
68 m	1	Me	CO ₂ t.Bu	78
69 m	2	Me	CO ₂ t.Bu	82
29 m	3	Me	OTHP	90
30 m	6	Me	OTHP	72

RMN ¹H et ¹³C : tableau E17

◇ **C.T.P** : **liquide/liquide** (CHCl₃/H₂O, t.Bu₄N+HSO₄⁻)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de MAK diluées dans un minimum d'eau. On ajoute 70 mmol de dérivé halogéné dans 50 ml de CHCl₃ et 10% de t.Bu₄N+HSO₄⁻. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures. La phase organique est recueillie, lavée puis séchée. Après élimination du solvant, on obtient un liquide qui est purifié par chromatographie sur gel de silice.



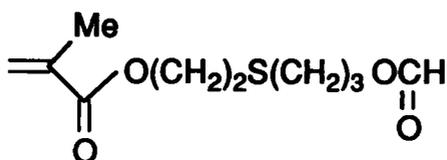
N°	n	Z	R	Rdt(%)
41 m	3	Me	CO ₂ Et	62

RMN 1H et 13C : tableau E17

V - 3 Réaction de déprotection de groupements OTHP ou MOM.

V-3-1 Action de l'acide formique sur le composé 29m

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40 ml d'acide formique et 80 mmol de composé 29m. On laisse agiter à température ambiante pendant 24 heures. La solution est neutralisée par la potasse et le produit extrait au benzène. Après lavage à l'eau, séchage et évaporation, on isole le formiate 31m.



N°	Rdt(%)
31 m	80

RMN 1H :

Ha(trans)	Hb(cis)	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	COH	CH ₃
5,5 m(1H)	6,05 m(1H)	4,25 dt(4H)	2,5-2,8 m(4H)	2,0 m(2H)	8,0 s(1H)	1,95s(1H)

RMN 13C :

CO	CH ₂ =	C=	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃
167,0	125,6	136,0	63,6	30,4	28,5	18,1
160,8			62,2			

Tableau E22

RMN ¹H

N°	Ha (trans) Hb (cis)	CH ₂ O (acryl) CH ₂ OH	CH ₂ S	CH ₂	OH	CH ₃ (méth)
32 m	5,6 m(1H) 6,05 m(1H)	4,3 t(2H) 3,7 m(2H)	2,75 m(4H)	1,8 m(2H)	2,3 s(1H)	1,9 s(3H)
33 m	5,5 m(1H) 6,05 m(1H)	4,2 t(2H) 3,5 t(2H)	2,3-2,8 m(4H)	1,15-1,7 m(8H)	2,5 s(1H)	1,95 s(3H)

RMN ¹³C*

N°	CO	CH ₂ =	CH=	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃ (méth)
32 m	166,8	125,2	135,5	64,1 (C4) 60,9 (C11)	29,8 (C6) 30,3 (C5)	32,5 (C7)	18,0
33 m	167,1	125,6	136,1	63,8 (C4) 62,6 (C11)	32,2 (C6) 30,4 (C5)	29,5 (C7) ; 28,4 (C8) 25,3 (C9) ; 32,5 (C10)	18,1

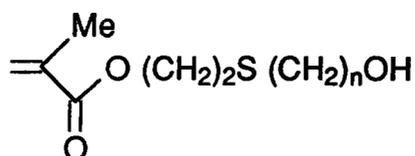
* on note C₁ le CH₂=

V-3-2 Déprotection par le PPTS

Note : préparation du PPTS

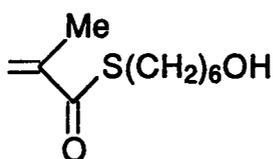
Sous agitation, à température ambiante, on additionne 30 mmol d'acide p.toluène sulfonique à 150 mmol de pyridine. L'agitation est poursuivie durant 20 minutes puis l'excès de pyridine est éliminé par évaporation. On isole ainsi des cristaux incolores qui sont purifiés par recristallisation dans l'acétone. [F°C=120°C].

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40 mmol d'éther protégé et 4 mmol de PPTS en solution dans 160 ml d'éthanol. Le mélange est agité durant 24 heures à 60°C. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par du CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée puis séchée. L'alcool est obtenu après évaporation du solvant.



N°	n	Rdt(%)
32 m	3	61
33 m	6	76

RMN ¹H et ¹³C : tableau E22



N°	Rdt(%)
117 m	53

RMN¹H :

Ha(trans)	Hb(cis)	SCH ₂	CH ₂ O	CH ₂	OH	CH ₃
5,4 m(1H)	5,94 m (1H)	2,7 m(2H)	3,5 t(2H)	1,4 m(8H)	2,9 s(1H)	1,95 s(1H)

RMN¹³C :

COS	CH ₂ =	C=	SCH ₂	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃
202	122,7	143,6	32,5	62,6	29,3 ; 28,6 27,1 ; 25,3	17,95

Tableau E23

RMN ¹H

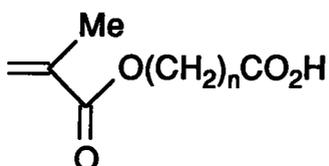
N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	autres CH ₂	OH	CH ₃
57 m	5,6 m(1H)	6,2 m(1H)	4,7 s(2H)		9,5 sl(1H)	2,0 m(3H)
58 m	5,6 m(1H)	6,1 m(1H)	4,5 s(2H)		9,5 sl(1H)	1,95 m(3H)
59 m	5,6 m(1H)	6,0 m(1H)	4,2 s(2H)	2,5 m(2H) 2,0 m(2H)	9,6 sl(1H)	1,95 m(3H)
60 m	5,5 m(1H)	6,0 m(1H)	4,1 m(2H)	2,3 m(2H) 1,6 m(4H)	11,5 sl(1H)	1,95 m(3H)
61 m	5,3 m(1H)	6,0 m(1H)	4,1 m(2H)	2,3 m(2H) 1,6 m(6H)	9,0 sl(1H)	2,0 m(3H)
	CH ₂ =	CH=	CH ₂ O		OH	
57 a	6,1-6,7 m(2H)	5,6-6,05 m(1H)	4,7 s(2H)		9,0 sl(1H)	

RMN ¹³C

N°	CO (acide) CO (acryl)	CH ₂ =	C=	OCH ₂	CH ₂	CH ₃
57 m	173,5 166,6	127,0	135,2	60,4		18,05
58 m	176,4 167,1	125,9	135,9	59,7	33,6	18,1
59 m	178,5 167,3	125,5	136,1	63,5	30,5 ; 23,7	18,1
60 m	179,3 167,4	125,3	136,3	64,1	33,4 ; 27,9 21,2	18,1
61 m	179,5 167,5	125,2	136,4	64,4	33,8 ; 28,2 25,4 ; 24,2	18,1

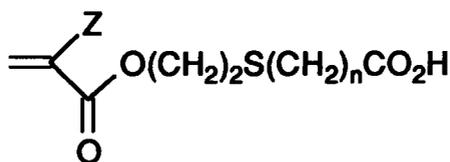
V - 4 Accès aux (méth)acrylates acides par hydrolyse d'esters

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40 ml d'acide formique et 80 mmol d'ester t.Butylique. On laisse agiter à température ambiante pendant 24 heures. L'excès d'acide est éliminé par évaporation. L'huile résiduelle est dissoute sous agitation dans une solution de NaHCO₃ à 10% (PH>9). La phase aqueuse est lavée à l'acétate d'éthyle, puis acidifiée par HCl concentré. Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur Na₂SO₄, puis évaporée.



N°	n	Rdt(%)
57 m	1	26
59 m	3	95
60 m	4	91
61 m	5	71

RMN ¹H et ¹³C : tableau N°E23



N°	n	Z	Rdt(%)
79 a	1	H	80
79 m	1	Me	70
80 a	2	H	70
80 m	2	Me	70
81 a	3	H	69
81 m	3	Me	86
82 a	4	H	83
82 m	4	Me	85
83 a	5	H	74
83 m	5	Me	75
84 m	10	Me	40

RMH¹H : tableau E24 ; RMH¹³C : tableau E25

Tableau E24

RMN¹H

N°	Ha (trans) Hb (cis)	Hx(gem)	CH ₂ O	CH ₂ S CH ₂ CO	CH ₂	OH CH ₃
79a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,9 t(2H) 3,3 s(2H)		11,0 sl(1H)
79m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,4 t(2H)	2,95 t(2H) 3,3 s(2H)		9,6 sl(1H) 2,0 m(3H)
80a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,8 m(6H)		10,9sl(1H)
80m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,3 t(2H)	2,5/3,0 m(6H)		10,6 sl(1H) 2,0 m(3H)
81a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,2/2,9 m(6H)	1,6 m(2H)	10,5 sl(1H)
81m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,25 t(2H)	2,5/3,0 m(6H)	1,6 m(2H)	10,0 sl(1H) 2,0 m(3H)
82a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 m(2H)	2,3/2,8 m(6H)	1,7 m(4H)	11,2 sl(1H)
82m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,25 t(2H)	2,5/3,0 m(6H)	1,6 m(4H)	10,0 sl(1H) 2,0 m(3H)
83a	5,8 m(1H) 6,3 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 m(2H)	2,2/2,9 m(6H)	1,7 m(4H)	10,7 sl(1H)
83m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,25 m(2H)	2,5/3,0 m(6H)	1,6 m(4H)	9,8 sl(1H) 2,0 m(3H)
84m	5,5 m(1H) 6,1 m(1H)		4,2 m(2H)	2,5/3,0 m(6H)	1,4/2,0 m(16H)	9,6 sl(1H) 1,9 m(3H)

Tableau E25

RMN ¹³C

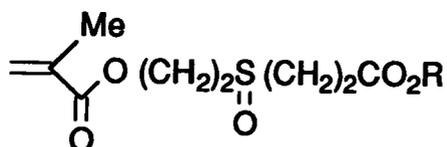
N°	CO	CH ₂ =	C=	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃ (méth)
79a	175,7 166,0	131,3	127,9	63,0	33,3 31,0		
79m	175,6 167,2	126,0	135,9	63,2	33,3 31,0	33,3	18,0
80a	177,3 165,9	131,1	128,0	63,5	30,5 26,8	34,5	
80m	177,4 167,2	125,8	136,0	63,7	30,6 26,8	34,6	18,1
81a	178,8 166,0	131,1	128,1	63,6	31,4 30,2	32,6 24,4	
81m	178,8 167,2	125,7	136,0	63,7	31,6 30,2	32,5 24,4	18,1
82a	179,2 167,2	130,9	128,1	63,6	31,8 30,3	33,3 28,8 ; 23,6	
82m	179,2 167,2	125,7	136,1	63,8	31,9 30,4	33,4 28,9 ; 23,7	18,1
83a	179,5 165,9	131,0	128,2	63,7	32,1 30,4	33,8 ; 29,2 28,1 ; 24,1	
83m	179,6 167,1	125,7	136,1	63,9	32,0 30,4	33,8 ; 29,2 28,0 ; 24,1	18,1
84m	179,6 167,1	125,7	136,1	63,9	nombreux signaux		18,1

V - 5 Réactions réalisées à partir des acides ou des esters (méth)acrylés

V - 5 - 1 Oxydation de l'atome de soufre (sulfoxyde et sulfone)

◇ Synthèse du sulfoxydes

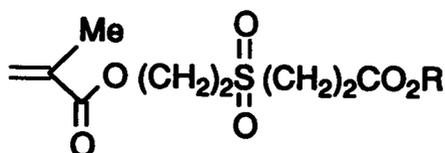
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de sulfure acrylique. Le température est abaissée à 0°C et on introduit goutte à goutte 110 mmol d'eau oxygénée à 33%. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures. Le mélange obtenu est extrait au chloroforme. Après séchage de la phase organique, le composé final est obtenu par évaporation du solvant.



N°	R	Rdt(%)
85 m	CO ₂ t.Bu	86
87 m	H	65

◇ Synthèse de sulfones

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de sulfure acrylique. La température est abaissée à 7°C et on introduit goutte à goutte 220 mmol d'eau oxygénée à 33%. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures, puis on chauffe à 45°C durant 72 heures. Le produit est obtenu après élimination de l'eau.



N°	R	Rdt(%)
86 m	CO ₂ t.Bu	95
88 m	H	71

Tableau E26

RMN¹H

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂ S CH ₂ CO	CH ₂ CH ₂ Cl	CH ₃ (méth) CH ₃
89 m	5,55 m(1H)	6,1 m(1H)	4,25 m(4H)	2,6-2,9 m(6H)		2,0 m(3H) 1,25 t(6H)
90 m	5,5 m(1H)	6,05 m(1H)	4,25 t(2H)	2,8 t(2H) 3,1 s(2H)	2,05 m(2H) 3,55 t(2H)	1,95 m(3H) 1,5 s(9H)

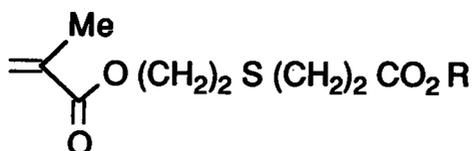
RMN¹³C

N°	CO (acryl) CO	CH ₂ = CH=	OCH ₂	CH ₂ S CH ₂ CO	CH ₂ CH ₂ Cl	CH ₃ (méth) CH ₃
89 m	171,3 166,7	128,0 135,9	63,6 60,3	28,4 ; 30,4 34,7		17,9 13,9
90 m	170,7 167,0	125,2 136,0	63,7 67,1	30,1 ; 31,2 36,1	32,2 41,5	18,0

V - 5 - 2 Réactivité de la fonction acide terminale

◇ Réaction d'estérification

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, équipé d'une agitation magnétique et muni d'un Dean Stark, on introduit 50 mmol d'alcool, 52 mmol d'acrylate acide, 50 ppm d'EMHQ, 10 % d'APTS et 100 ml de benzène. Le mélange est porté à reflux et on élimine l'eau formée au moyen du Dean Stark. Le mélange est alors refroidi, lavé à la soude (2N), séché sur Na₂SO₄ et le solvant évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexane/éther : 75/25)



N°	R	Rdt(%)
89m	Et	86
90m	(CH ₂) ₃ Cl	65

RMN ¹H et ¹³C : tableau E26

SM 89m : M⁺ = 246

SM 90m : M⁺ = 282

◇ Préparation du chlorure d'acide

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmol d'acrylate acide que l'on dissout dans 6 ml de chlorure de thionyle. Le mélange est agité pendant 15 minutes. L'excès de SOCl₂ est éliminé à l'évaporateur rotatif puis sous vide pendant 2 heures.

◇ Synthèse d'ester

Le chlorure d'acide est dissout dans 10 ml d'éther, ajouté à 0-5°C à une solution contenant 11 mmol de triéthylamine et 10 mmol dans 5 ml d'éther. Le mélange est agité pendant 4 heures à température ambiante. Le sel formé est filtré et le filtrat lavé à l'eau. Le produit est obtenu après séchage et évaporation de la phase organique, puis purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂ /Et₂O : 99/1).

Tableau E27

RMN¹H

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃ (méth)
				CH ₂ CO	CH ₂ Br	CH ₃ (tBu)
91 m	5,45 m(1H)	6,0 m(1H)	4,15 t(2H) 4,1 t(2H)	2,7 m(8H)	1,8 m(2H)	1,95 s(3H) 1,25 s(9H)
92 m	5,5 m(1H)	6,0 m(1H)	4,2 t(2H) 4,25 t(2H)	2,6 m(4H)	2,2 m(8H)	2,0 s(3H) 1,2 s(9H)
93 m	5,5 m(1H)	6,0 m(1H)	4,3 t(2H) 4,25 t(2H)	2,75 m(6H)	- 3,45 t(2H)	1,95 m(3H) -

RMN ¹³C*

N°	CO	CH ₂ =	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	CH ₂ Br	C	CH ₃ (méth)
		CH=						CH ₃ (tBu)
91 m	171,3 (C3)	125,5	63,5	30,4 (C5)	34,7 (C7)		41,8	18,0
	166,8 (C8)	135,9	63,5	27,1 (C6) 24,5 (C10)	28,9 (C9)			30,8
92 m	171,0 (C3)	125,6	63,5	28,4 (C5)	34,3 (C7)	30,2 (C10)	41,8	18,0
	166,8 (C8)	135,4	63,4	26,8 (C6)	28,9 (C9)			30,8
93 m	170,8 (C3)	125,5	63,6	28,4 (C5)	34,3 (C7)	30,2 (C10)	41,8	18,0
	166,6 (C8)	135,7	63,4	26,8 (C6)	28,9 (C9)			30,8

* on note C₁ le CH₂=

Tableau E28

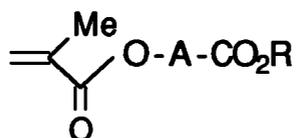
RMN¹H

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃ (méth)
				CH ₂ CO		CH ₃
94 m	5,5 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,8 m(6H) 2,8 m(2H)	1,5 m(4H)	1,95 m(3H) 0,95 m(3H)
95 m	5,5 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,85 m(4H) 2,85 m(2H)		1,95 m(3H) 1,4 s(9H)

RMN ¹³C*

N°	CO	CH ₂ =	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	C	CH ₃ (méth)
	C(O)S	CH=					CH ₃
94 m	166,8 (C3) 197,2 (C8)	125,6 135,9	63,5	30,5 (C5) 28,5 (C6) 27,3 (C10)	43,9 (C7) 31,3 (C9) 21,7 (C11)		18,1 13,4
95 m	166,9 (C3) 198,0 (C8)	125,7 135,9	63,6	29,6 (C5) 27,3 (C6)	30,5 (C7)	44,4 (C8)	18,2 29,6 (C9)

* on note C₁ le CH₂=

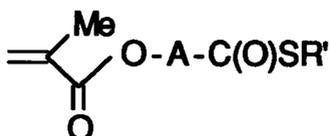


N°	A	R	Rdt(%)
91 m	(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₃ St.Bu	68
92 m	(CH ₂) ₅	(CH ₂) ₃ St.Bu	76
93 m	(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ Br	73

RMN ¹H et ¹³C : tableau E27

◇ *Synthèse de thioester*

Le chlorure d'acide est dissout dans 10 ml d'éther. Le mélange est placé sous N₂ et refroidi à -5°C. On additionne 10 mmol de mercaptate (de sodium ou de potassium) et on laisse agiter à froid pendant 2 heures. Le mélange est filtré et le filtrat évaporé. Le thioester est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂ /Et₂O : 99/1).



N°	A	R'	Rdt(%)
94 m	(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂	t.Bu	85
95 m	(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂	n.Bu	78

RMN ¹H et ¹³C : tableau E28

V - 6 Synthèse de diéthylphosphonates méthacrylés et réaction d'hydrolyse

V - 6 - 1 Synthèse de diéthylphosphonates méthacrylés par la réaction d'Arbusov

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmol de dérivé iodé et 200 mmol de triéthyle phosphite. On porte le mélange à reflux jusqu'à disparition du dérivé halogéné (suivi CPV). L'excès de phosphite est éliminé par distillation. Le résidu est distillé ou chromatographié (éluant : AcOEt/Hexane (85/15)).

Tableau E29

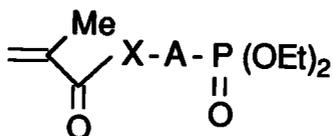
RMN ¹H

N°	Ha (trans) Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂ P	CH ₂	CH ₃ CH ₃ (méth)
121 m	5,55 m(1H) 6,05 m(1H)	4,15 m(6H)	2,0 m(2H)		1,3 t(6H) 1,9 s(3H)
122 m	5,45 m(1H) 5,95 m(1H)	4,15 m(6H)	1,9 m(2H)	2,0 m(2H)	1,3 t(6H) 1,9 s(3H)
123 m	5,45 m(1H) 5,95 m(1H)	4,0 m(6H)	1,8 m(2H)	1,45 m(8H)	1,25 t(6H) 1,9 s(3H)
124 m	5,5 m(1H) 6,05 m(1H)	4,3 t(2H) 3,6 m(8H) 4,1 m(4H)	2,1 m(2H)		1,3 t(6H) 1,9 s(3H)

RMN ¹³C

N°	CO	CH ₂ = C=	CH ₂ O	CH ₂ O (OEt)	CH ₂ P	CH ₂	CH ₃ CH ₃ (méth)
121 m	166,6	125,6 135,7	58,5	61,5 61,4 J(PC)= 6,5	26,4 25,0 J(PC)= 140,0		16,1 ; 16,0 J(PC) = 6,0 17,8
122 m	166,8	125,1 135,9	63,4	61,5 61,1 J(PC)= 6,6	25,7 24,3 J(PC)= 143,4	22,0 21,8 J(PC)= 4,9	16,3 ; 16,0 J(PC)= 5,9 17,9
123 m	167,1	124,8 136,3	64,2	61,3 60,9 J(PC) = 6,4	30,3 29,4 J(PC)= 140,0	22,2 21,9 J(PC)= 6,3	29,4(C7) 28,1(C5) 25,2(C6) 16,3 ; 16,0 J(PC)= 5,9 18,0

* on note C1 le CH₂=



N°	A	X	Rdt (%)
121 m	(CH ₂) ₂	O	50
122 m	(CH ₂) ₃	O	62
123 m	(CH ₂) ₆	O	58
124 m	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂	O	56
146 m	(CH ₂) ₂	S	16

RMH¹H et ¹³C : tableau E29

SM 121m : M⁺ = 250

SM 122m : M⁺ = 264

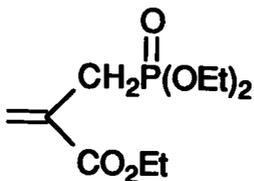
SM 123m : M⁺ = 306

SM 124m : M⁺ = 338

SM 126m : M⁺ = 234

V - 6 - 2 Synthèse de l' α -(diéthoxyphosphinylméthyl) acrylate d'éthyle (N°170)

Le composé 170 est synthétisé par réaction d'Arbusov sur l' α -(bromométhyl)acrylate d'éthyle 125 (préparé d'après la littérature¹³⁹). Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice.



N°	Rdt (%)
169	61

RMN ¹H :

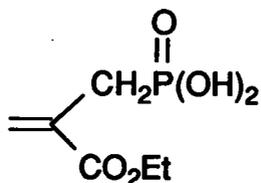
Ha(trans)	Hb(cis)	OCH ₂	CH ₂ P	CH ₃
5,8d(1H)	6,2d(1H)	4,1m(6H)	2,8d(2H)	1,29dt(9H)
J(HP)= 5,6Hz	J(HP)= 5,6Hz		J(HP)= 22,4Hz	

RMN ^{31}P : $\delta(\text{P})_{169} = 25,3$

SM $_{169}$: $M^{++} = 250$

V - 6 - 3 Réaction d'hydrolyse des diéthylphosphonates

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 4 mmol de dialkylphosphonate acrylé, 9,6 mmol d'iodure de sodium et 5 ml d'acétonitrile. On place le mélange sous atmosphère d'azote et on ajoute goutte à goutte 9,6 mmol de triméthylchlorosilane. On chauffe la solution à 50°C pendant 1 heure. Le mélange est filtré, rincé à l'éther, puis le solvant évaporé. L'iodure d'éthyle formé au cours de la réaction est éliminé sous vide (pompe à palette). Le résidu est ensuite mélangé avec 10 ml d'eau et agité pendant une heure. Les produits **155**, **157m** et **159m** sont obtenus après lavage de la phase aqueuse par de l'éther et élimination de l'eau sous pression réduite. Le produit **156m**, étant insoluble dans l'eau, est obtenu par extraction à l'éther.



N°	Rdt (%)
155	86

RMN ^1H (solvant D_2O):

Ha(trans)	Hb(cis)	OCH₂	CH₂P	CH₃
5,75 d(1H)	6,25 d(1H)	4,2 m(2H)	2,85 d(2H)	1,29 t(3H)
J(HP)= 5,6Hz	J(HP)= 5,6Hz		J(HP)= 22,4Hz	

RMN ^{31}P : $\delta(\text{P})_{155} = 25,3$

Tableau E30

RMN¹H

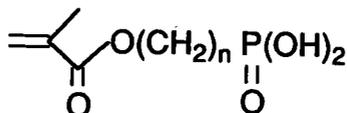
N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂ P, CH ₂	CH ₃ (méth)
156 m *	5,8 m(1H)	6,2 m(1H)	4,3 t(2H)	1,9 m(2H)	2,0 s(3H)
157 m **	5,7 m(1H)	6,15 m(1H)	4,25 t(2H)	1,8 m(4H)	1,9 s(3H)
159 m **	5,75 m(1H)	6,1 m(1H)	4,3 t(2H)	2,0 m(10H)	2,0 s(3H)

* solvant : CDCl₃

** solvant : D₂O

RMN ¹³C

N°	CO	CH ₂ = CH=	OCH ₂	CH ₂ P	CH ₂	CH ₃
157 m	172,4	129,7 138,6	69,8	27,6 26,3 J(PC) = 131,7	27,6 26,3 J(PC) = 131,7	20,2
158 m	167,6	125,3 136,3	64,5	30,0 28,6 J(PC) = 141,2	22,0 ; 24,7 25,1 ; 25,4	18,2

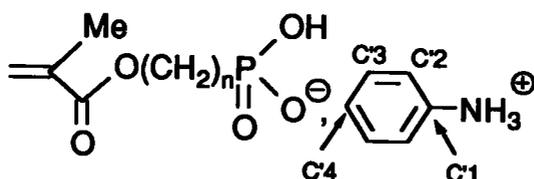


N°	n	Rdt (%)
156m	2	65
157m	3	63
159m	6	98

RMN ¹H et ¹³C : tableau E30

V - 6 - 4 Synthèse de sel de monoanilinium d'acides phosphoniques méthacrylés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 4 mmol d'acide phosphonique dans 1 ml d'éthanol, 9,6 mmol d'aniline et 20 ml d'éther. Le mélange est agité pendant 1 heure. Le précipité est alors filtré, rincé et le produit est purifié par recristallisation dans un mélange EtOH/Et₂O/EtOAc.



N°	n	Rdt (%)
158m	3	53
160m	6	58

RMN ¹H et ¹³C : tableau E31

RMN ³¹P : δ(P)_{158m} = 63,7
 δ(P)_{160m} = 65,6

Tableau E31

RMN¹H

N°	Ha (trans)	Hb (cis)	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃ (méth)	Ar
158 m	5,75 m(1H)	6,1 m(1H)	4,2 t(2H)	1,4/2,2 m(4H)	1,95 m(3H)	7,45 m (2H) 7,6 m (2H)
160 m	5,75 m(1H)	6,1 m(1H)	4,25 t(2H)	1,4/2,0 m(10H)	1,95 m(3H) 1,4 s(9H)	7,45 m (2H) 7,6 m (2H)

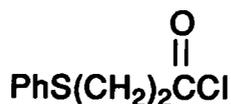
RMN¹³C

N°	CO	CH ₂ = CH=	OCH ₂	CH ₂ P	CH ₂	CH ₃	Ar
158 m	172,9	133,7 138,9	68,8	28,0 26,6 J(PC) = 134,8	25,5 25,5 J(PC) = 2,9	20,3	129,6 (C'1) 125,5 (C'2) 133,0 (C'3) 131,6 (C'4)
160 m	173,2	133,8 139,1	68,8	31,3 30,0 J(PC) = 133,0	25,9 25,9 J(PC)= 4,3 27,8	32,7 30,6	20,3 129,4 (C'1) 125,4 (C'2) 133,1 (C'3) 131,6 (C'4)

V - 7 Réaction de protection/déprotection de la fonction acrylique

V - 7 - 1 Protection par le thiophénol

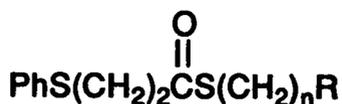
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmol d'AA, 0,5g d'AIBN, 80 ml de cyclohexane et 50 ppm de stabilisant (PTZ) sous azote. On additionne goutte à goutte 50 mmol de thiophénol dans 20 ml de cyclohexane. On porte le mélange à reflux pendant 10 heures. Après retour à température ambiante, la solution est extraite au dichlorométhane puis lavée avec de la soude (0,2N). La phase organique est séchée puis concentrée sous pression réduite. Après purification par distillation, on dissout 40 mmol d'acide protégé dans du chloroforme et on ajoute goutte à goutte 40 mmol de chlorure de thionyle dilué dans 10 ml de chloroforme. A la moitié de l'addition, le mélange est porté à reflux et le chauffage est poursuivi pendant 4 heures. Le produit est alors obtenu après évaporation du solvant. Le produit **106** est purifié par distillation.



N°106

V - 7 - 2 Condensation sur un mercaptan

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmol de composé **106** dans 20 ml d'acétonitrile. Le milieu est placé sous atmosphère d'azote. On additionne 50 mmol de mercaptan (**101** ou **148**) et 50 mmol de triéthylamine. Le mélange est chauffé légèrement et agité pendant quelques heures. Après filtration, la phase organique est lavée à l'eau puis séchée et évaporée.



N°	n	R	Rdt (%)*
107	2	CO ₂ tBu	44
149	3	P(O)(OEt) ₂	69

* Rdt CPV

Tableau E32

RMN¹H

N°	Ph	CH ₂ S	CH ₂ CO	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃
107	7,25 m(5H)	3,0 m(4H)	2,55 m(4H)			1,45 s(9H)
149	7,15 m(5H)		2,5-3,25 m(6H)	3,95 q(4H)	1,8 m(4H)	1,3 t(9H)

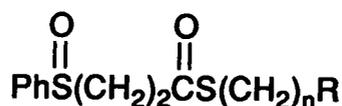
RMN ¹H : tableau E32

SM 107 : M⁺ = 326

SM 149 : M⁺ = 376

V - 7 - 3 Oxydation par l'oxone

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on place 2 g d'alumine mouillée (préparée en ajoutant 10 ml d'eau à 50 g d'alumine et en agitant vigoureusement) et 2 mmol d'oxone® en suspension dans 10 ml de dichlorométhane. On additionne 2 mmol de sulfure et on chauffe à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange est filtré et le solvant évaporé.



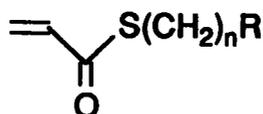
N°	n	R	Rdt (%)*
108	2	CO ₂ tBu	68
150	3	P(O)(OEt) ₂	52

* Rdt CPV

RMN ¹H : tableau E32

V - 7 - 4 Réaction de déprotection

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmol de sulfoxyde dans 30 ml de tétrachlorure de carbone. L'ensemble est porté à reflux pendant 17 heures. Après retour à température ambiante, la solution est extraite au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de la soude (0,2N) puis séchée.



N°	n	Rdt (%)*
109a	2	31
151a	3	28

* Rdt CPV

RMN ¹H et ¹³C : tableau E33

Tableau E33

RMN¹H

N°	Ha(trans) Hb(cis)	Hx(gem)	CH ₂ S	CH ₂ O	CH ₂ P, CH ₂	CH ₃
109a	5,8 m(1H) 6,0 m(1H)	6,1 m(1H)	3,0 m(2H)		2,6 m(2H)	1,4 s(9H)
109m	5,8 m(1H) 6,0 m(1H)		3,0 m(2H)		2,7 m(2H)	1,35 s(9H)
151a	5,8 m(1H) 6,0 m(1H)	6,1 m(1H)	2,6-3,2 m(2H)	4,0 m(4H)	1,8 m(2H)	1,3 t(9H)

RMN ¹³C

N°	CO C(O)S	CH ₂ = C=	CH ₂ S	CH ₂ CO	C	CH ₃ (méth) CH ₃ (tBu)
109a	171,1 190,0	134,7 126,5	27,0	35,1	80,8	- 27,9
109m	170,6 192,7	122,9 143,2	24,6	35,1	80,5	17,9 27,7

SM 109a : M⁺ = 216SM 151a : M⁺ = 266

V - 8 Réactions de condensation directe

◇ En présence d'une base tertiaire

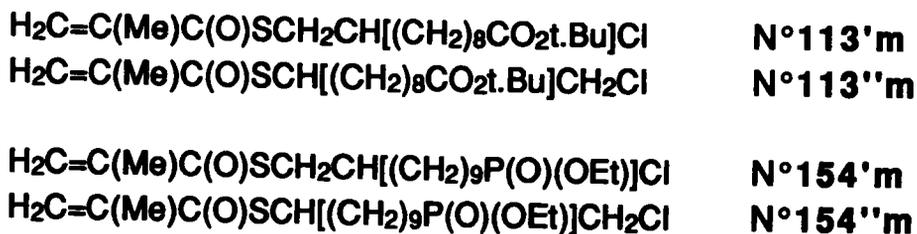
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous azote 55 mmol de C(M)AO dans 25 ml d'acétonitrile. A -10°C, on ajoute goutte à goutte 50 mmol de mercaptan et 55 mmol de triéthylamine dilué dans 10 ml de solvant. L'agitation est poursuivie à la même température pendant 3 à 4 heures. Après filtration du sel, le solvant est éliminé par évaporation. Le résidu est repris au CH₂Cl₂, lavé avec une solution de soude (0,5N) et séché sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé par évaporation. Le mélange est analysé par GCMS.

◇ Réaction entre un mercaptate et le C(M)AO

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit sous azote, 12 mmol de C(M)AO et 20 ml d'éther. On refroidit le mélange à -10°C et on introduit par fraction 10 mmol de mercaptate de sodium. L'agitation est poursuivie à -10°C jusqu'à la fin de la réaction. Après filtration, le solvant est éliminé par évaporation. Le mélange est analysé par GCMS.

V - 9 Réactions d'ouverture de thiiranne

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 55 mmol de thiiranne, 50 ppm d'EMHQ et 10 ml de CHCl₃. A température ambiante, on ajoute goutte à goutte 50 mmol de CMAO. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Le mélange des deux produits d'ouverture est obtenu après lavage de la phase organique, séchage et évaporation.



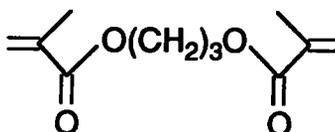
V-10 Synthèse de dithiocarbonates méthacrylés

◇ par action d'une base sur un méthacrylate hydroxylé

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmol de base (NaOH ou Na) et 10 mmol de méthacrylate hydroxylé dans 20 ml d'éther. Après agitation à température ambiante pendant 1 heures, on additionne 12 mmol de disulfure de carbone et on laisse agiter pendant 1 heure. Ensuite on ajoute 12 mmol d'iodure de méthyle. Le mélange est filtré et le filtrat évaporé.

On isole le diacrylate suivant :

N° 161m

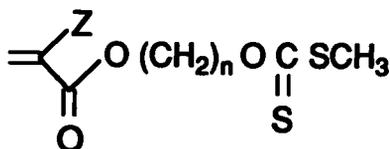


RMN ¹H :

Ha(trans)	Hb(cis)	OCH₂	CH₂	CH₃
5,5m(2H)	6,0m(2H)	4,2t(4H)	2,0q(2H)	1,95s(6H)

◇ par CTP

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 ml de disulfure de carbone, 10 ml de soude à 50% et 1 mmol de nBu₄HSO₄. On additionne simultanément 10 mmol d'alcool acrylé et 11 mmol de CH₃I. Le mélange est agité vigoureusement à température ambiante pendant 30 min. Les phases sont séparées et la phase aqueuse extraite avec du disulfure de carbone. Les phases organiques sont séchées et évaporées. Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (Hexane/Ether : 80/20).



N°	n	Z	Rdt(%)
162m	2	Me	43
163m	3	Me	56
164m	6	Me	68

Tableau E34

RMN¹H

N°	Ha(trans) Hb(cis)	CH ₂ O(acryl)	CH ₂ O	CH ₃ S	CH ₂	CH ₃ (méth)
162 m	5,55 m(1H) 6,05 m(1H)	4,4 t(2H)	4,8 t(2H)	2,55 s(3H)		1,9 s(3H)
163 m	5,55 m(1H) 6,1 m(1H)	4,25 t(2H)	4,7 t(2H)	2,55 s(3H)	2,2 q(2H)	1,95 s(3H)
164 m	5,45 m(1H) 5,95 m(1H)	4,05 t(2H)	4,55 t(2H)	2,5 s(3H)	1,5 m(8H)	1,9 s(3H)

RMN ¹³C*

N°	CO CS	CH ₂ = C=	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃ S	CH ₃ (méth)
162 m	166,6 215,5	125,9(C1) 135,5	70,6 61,5(C4)		18,8	18,0
163 m	166,9 215,5	125,5(C1) 135,9	70,5 60,9(C4)	27,5	18,8	18,0
164 m	167,3 215,8	125,2(C1) 136,3	73,8 64,4(C4)	28,4(C5) 28,0(C7) 25,6-25,5 (C8, C6)	18,8	18,2

* on note C1 le CH₂=

RMN ¹H et ¹³C : tableau E34

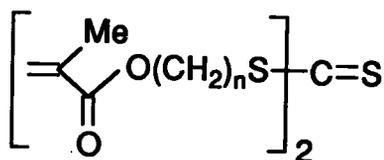
SM 162m : M⁺ = 220

SM 163m : M⁺ = 234

SM 164m : M⁺ = 276

V-11 Synthèse de trithiocarbonates méthacrylés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmol de Na₂S.9H₂O dans 10 ml d'eau, 5% molaire d'aliquat puis on ajoute 10 mmol de disulfure de carbone. On ajoute goutte à goutte 20 mmol de méthacrylate halogéné et on chauffe à 70°C pendant 18 heures. Après retour à température ambiante, on extrait à l'éther et on lave à l'eau. La phase organique est séchée et évaporée. On isole alors le composé trithiocarboné qui est purifié par chromatographie sur gel de silice.



N°	n	Rdt(%)
170m	3	5
171m	6	45

SM 170m : M⁺ = 235

SM 171m : M⁺ = 277

RMN ¹H 171m :

Ha(trans)	Hb(cis)	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	CH ₃
5,45m(2H)	6,0m(2H)	4,05t(4H)	3,3t(4H)	1,5m(16H)	1,9s(6H)

RMN ¹³C 171m :

CO	CS	CH ₂ =	C=	SCH ₂	CH ₂ O	CH ₂	CH ₃
167,3	224,3	125,0	136,4	25,4	64,4	36,5 ; 28,4 27,9 ; 25,5	18,1

IR 171m : (ν, cm⁻¹)

1712(CO) ; 1637(C=C) ; 1248(CS)

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 **ALTULOR/ORKEM**
"Le PPMA", Techno-Nathan N° 288426
- 2 **NORSOLOR, groupe CDF chimie**
"La chimie des acryliques" Techno-Nathan N° 288421
- 3 **A. OLSZEWSKI-ORTAR**
Thèse de doctorat de l'Université de Nancy 1 (1991)
- 4 **M.C. BERTHE**
Thèse de doctorat de l'Université de Nancy 1 (1991)
- 5 **M. CERF**
Thèse de doctorat de l'Université de METZ (1991)
- 6 **W.F. HOSKYNS**
Brit. 1,148,285 (1966) ; C.A. 70: 115839 t
- 7 **H. POHLEMANN, R. WURMB**
Ger Offen 1,813,364 (1968) ; C.A. 73: 66027 c
- 8 **H. REICHERT, H. J. SCHAUDER**
Ger (east) 71,762 (1968) ; C.A. 73: 66050 e
- 9 **S. NUKINA, Y. HAYASHI, K. YAMADA**
Ger Offen 2,104,020 (1970) ; C.A. 76: 25757 j
- 10 **Z. SUZUKI, F. NAKAHAMA, I. ITO, H. KITAGAWA**
Japan Kokai 72 27,918 (1971); C.A. 78: 29255 h
- 11 **H. REICHERT, H. J. SCHAUDER**
Ger (east) 85,073 (1970) ; C.A. 78: 42864 a
- 12 **SANYO CHEMICAL INDUSTRIES**
Brit 1,299,155 (1970) ; C.A. 78: 136969 m
- 13 **N. KAMETA, Y. NAKAI**
Japan Kokai 74 95,924 (1973) ; C.A. 82: 73627 n
- 14 **(a) Z. HUANG, H. CHEN, G. YANG**
Shiyou Huagong 15, 725 (1986) ; C.A. 107: 134773 r

- (b) *T. YOSHIOKA, S. SUGITANI, M. KOBAYASHI*
Japan Kokai JP 62 63,558 [87 63,558] (1985) ; C.A.107: 199075 j
- 15 *W.J. LEFEVRE, D.P. SHEETZ*
US 3,033,833 (1957) ; C.A. 57: 7466
- 16 *J. VON DUESZELN, V. MARTIN, J. KLEIN*
Makromol. Chem **180**, 255, (1979) (Ger) ; C.A. 90: 122091 j
- 17 *V.A. KABANOV, V.P. ZUBOV, V.V. EGOROV, G.A. SIMAKOVA, A.N. PRAVEDNIKOV, I.A. GRITSKOVA, E.B. MALYUKOVA, S.V. NESMELOVA*
U.S.S.R. SU 1,010,058 (1981). Otkrytiya, Izobret. **13**, 158 (1986) ;
C.A. 99: 56274 d
- 18 *G.I. KOSTRYKINA, N.R. BUTUSOVA, N.D. ZAKHAROV, V.A. PODGORNOVA*
U.S.S.R. SU 1,165,693 (1984). Otkrytiya, Izobret. **25**, 94 (1985) ;
C.A. 104: 7013 f
- 19 *M. SORM, S. NESPUREK*
Czech 181, 623 (1976) ; C.A. 93: 168856 c
- 20 *S. NESPUREK, M. SORM, J. NOVAK, K. ULBERT*
Czech CS 202,676 (1976) ; C.A. 100: 193651 c
- 21 *BRITISH PETROLEUM PLC*
EP 100-180-A (1982)
- 22 *H. IWASAKI, M. KOBAYASHI*
Japan Kokai JP 63 83,057 [88 83,057] (1986) ; C.A. 109: 171069 c
- 23 *CHEMFAB STOCKAUSEN*
DE 3717439-C (1987)
- 24 *NALCO CHEMICAL CO.*
CA 1270258-A (1986)
- 25 *S. KORI, H. FUKUDA*
Japan Kokai JP 02,167,565 [90,167,565] (1988) ; C.A. 114: 72320 z
- 26 *R. STECKLER*
US 3,839,393 (1972) ; C.A. 82: 44003 a
- 27 *E.M. La COMBE*
US 3,269,991 (1963) ; C.A. 66: 38339 t
- 28 *E.M. La COMBE, F.E. Jr BAILEY*
J. Macromol. Sci. Chem. **4(6)**, 1293 (1970) ; C.A. 73: 15886 s
- 29 *DOW CHEMICAL CO.*
US 4528-384-A (1980)
- 30 *NIPPON PAINT KK*
US 4883890-A (1986)

- 31 *NIPPON JORGU KOGYO*
J6 3295533-A (1987)
- 32 *TOKUYAMA SODA KK*
EP -206810-B (1985)
- 33 *W. REPPE, A. MAGIN, C. SCHUSTER, R. KELLER*
Ann. 582,1 (1953) ; C.A. 48: 11307 d
- 34 *W. REPPE, O. HECHT, K. H. MERKEL*
Ger. 856,293 (1952) ; C.A. 50: 1896 a
- 35 *W. SCHWECKENDIEK, W. SCHLIESSER*
Belg. 615,697 (1961) ; C.A. 58: 10087 c
- 36 *K. ASADA*
Japan Kokai 73 04,549 (1971) ; C.A. 78: 148596 e
- 37 *M. ORIHARA, H. TOSAKA, T. MINAMITANI, M. TOMITA*
Japan Kokai JP 63,178,257 [88,178,257] (1987) ; C.A. 110: 182903 s
- 38 *J.L. O'BRIEN, C. A. LANE*
US 2,934,555 (1960) ; C.A. 54: 18357 c
- 39 *A.N. PUDOVNIK, E.I. KASHEVAROVA, Y.P. RUDNEV*
Doklady. Akad. Nauk S.S.S.R. 140, 841 (1961); C.A. 56: 3506 h
- 40 *C.G. OVERBERGER, E. SARLO*
J.Org. Chem. 26, 4711 (1961) ; C.A. 56: 15540 d
- 41 *Y. BABA, H. KODAMA*
Japan 68 11,209 (1966) ; C.A. 70: 37918 b
- 42 *A.A. MUSLINKIN, V.B. LOGINOV*
Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Khim. 11, 2616 (1968) ; C.A. 70: 6869 k
- 43 *A.A. MUSLINKIN, I.D. NEKLESOVA, M.A. KUDRINA, N.V. EGOROVA, I.S. IRAIDOVA, V.B. LOGINOV*
Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Khim. 4, 883 (1973) ; C.A. 79: 42612 n
- 44 *A.K. BREL, A.I. RAKHIMOV, L.M. FILIMONOVA*
U.S.S.R. SU 1,018,948 (1982). Otkrytiya, Izobret. 19, 68 (1983) ;
C.A. 99: 140154 x
- 45 *M. I. ILIOPULOS, W. K.E. EGE*
US. 3,879,498 (1971) ; C.A. 83: 148003 n
- 46 *G. F. D'ALELIO*
US 4,016,224 (1968) ; C.A. 87: 22386 d
- 47 *G. F. D'ALELIO*
US 3,900,536 (1968) : C.A. 84: 45180 j

- 48 *G. F. D'ALELIO*
US 3,980,737 (1968) ; C.A. 86: 73367 k
- 49 *E. D. WEIL*
US. 4,049,754 (1976) ; C.A. 87: 186031 k
- 50 *O.E. NASAKIN, V.V. KORMACHEV, A.G. STEPANOVA, I.A. ABRAMOV, V.A. KUKHTIN*
Deposited Doc. VINITI 1813 (1976) ; C.A. 88: 170245 t
- 51 *T. MISATO, K. KO, Y. HONMA, M. TAKEDA, K. KONNO, N. FUGA*
Japan Kokai 76,125,750 (1974) ; C.A. 86: 166380 z
- 52 *KURARAYCO.*
Japan Kokai . JP 58 21,688 [83 21,688] (1981) ; C.A. 98: 198446 q
- 53 *I. OMURA, J. YAMAUCHI, Y. NAGASE, F. UEMURA*
EP 74,708 (1981) ; C.A. 99: 43580 a
- 54 *R.W. BILLINGTON, G.B. BLACKWELL, T.E. PRODGER*
EP 88,527 (1982) ; C.A. 99: 218636 c
- 55 *F. ROBINSON, I. G. WALTON*
Ger Offen DE 3,737,280 (1986) ; C.A. 109: 111754 n
- 56 *E. KATO, K. ISHII, R. ITAKURA, H. SERA*
Japan Kokai JP 63 96,669 [88 96,669] (1986) ; C.A. 109: 201545 z
- 57 *N. YOKOYAMA, H. ARIMURA*
Japan Kokai JP 01,265,094 [89,265,094] (1988) ; C.A. 112: 198799 q
- 58 *J. MONGOIN, G. RAYET, J-M. SUAU*
F.R. 2,637,511 (1988) ; C.A. 114: 64368 f
- 59 *J. WAKATSUKI, T. KATO, T. KUROSUKI*
Japan Kokai JP 62,195,390 [87,195,390] (1986) ; C.A. 109: 6733 g
- 60 *J.STARY*
"The solvent extraction of metal chelates"
Oxford : Pergamon Press (1964)
- 61 *J.C. GRESSIER*
Eur. Polym. J. 25, 2, 133-140 (1989)
- 62 (a) *M. KAWASHIMA, I. DMURA*
EP 348,166 (1988) ; C.A. 114: 30120 d
- (b) *J.H.HELBERGER, G.MANECKE, R.HEYDON*
Annalen der chemie 565, 22 (1949)
- 63 *D.W. ROBERTS, D.L. WILLIAMS*
Tetrahedron 43, 6,1027 (1987)

- 64 **S.R. SANDLER, W.KARO**
"Organic Functional group preparation", 12, 512 (1968)
- 65 **R. T. E. SCHENCK, I. DANISHEFSKY**
J. Org. Chem. 16, 1683 (1951)
- 66 **R. T. E. SCHENCK, S. KAIZERMAN**
J. Am. Chem. Soc., 75, 1636 (1953)
- 67 **R.J. SCHAPER**
US 3,541,059 (1967) ; C.A. 74: 23240 v
- 68 **E. E. GILBERT**
Synthesis 3 (1969)
- 69 **H. HENECKA, E. OTT**
"Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl)(Ed E.MULLER) 4th Edn
vol 8, 404-414. Thieme Stuttgart (1952)
- 70 **R. SUSTMANN, H.G.KORTH**
"Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl)(Ed J.FALBE) 4th Edn
vol E5, 202-206.Thieme Stuttgart(1985)
- 71 **J.MARCH**
"Advanced Organic Chemistry", 3^{ème} éd. John Wiley and Sons. New York. 1084
(1984)
- 72 (a) **A. H. HAINES**
"Methods for the oxydation of Organic Compounds" London, Academic press, 148
(1988)
- (b) **J.C. CRAIG, E.C. HORNING**
J. Org. Chem. 25, 2096 (1960)
- 73 **J. G. MILLAR, A.C. OEHLISCHLAGER, J.W. WONG**
J. Org. Chem. 48, 4404 (1983)
- 74 **L.F. FIESER, M. FIESER**
"Reagents for Organic Syntesis" John Wiley and Sons. New York
vol 1,142 (1967)
- 75 **J. LEVISALLES, B. CASTRO, P. CAUBERE, M. JOZEFOWICZ**
"Chimie organique" vol 2 "Dynamique chimique", Flammarion Sciences, 169 (1973)
- 76 **R.W.TAFT**
J. Am. Chem. Soc., 75, 4231 (1953)
- 77 **G. PIANCATELLI, A. SCETTRI, M. D'AVRIA**
Synthesis 245 (1982)
- 78 **L.L. ADAMS, F.A. LUZZIO**
J. Org. Chem. 54, 5387 (1989)

- 79 **G. BARAK, J. DAKKA, J. SASSON**
J. Org. Chem. **53**, 3553 (1988)
- 80 **A.J. MANCUSO, D. SWERN**
Synthesis 165 (1981)
- 81 **D.F. TABER, J.C. AMEDIO Jr, K.Y. JUNG**
J. Org. Chem. **52**, 5621 (1987)
- 82 **Mc OMIE, J.F.W,ed**
"Protective Groups in Organic Chemistry" Plenum Press, 21 (1973)
- 83 **K.F. BERNADY, M.B. FLOYD, J.F. POLETTI, M.J WEISS**
J. Org. Chem. **44**, 1438 (1979)
- 84 **E. J. COREY, H. NIWA, J. KNOLLE**
J. Am. Chem. Soc. **100**, 1942 (1978)
- 85 **M. MIYASHITA, A. YOSHIKOSHI, P.A. GRIECO**
J. Org. Chem. **42**, 3772 (1977)
- 86 **K.FUJI, S. NAKANO, E.FUJITA**
Synthesis 277 (1975)
- 87 **A.F. KLUGE, K.G. UNTCH, J.H. FRIED**
J. Am. Chem. Soc., **94**, 7827 (1972)
- 88 **E.E. REIDS**
"Organic Chemistry of bivalent Sulfur"
Chemical Publishing CO. NY. **1**, 118 (1958)
- 89 **W.R. KIRNER, W. WINDUS**
Org. Synth. Coll. Vol. **2** ; 136 (1943)
- 90 (a) **E.V. DEHMLow, S.S. DEHMLow**
Phase Transfert Catalysis, Monographs in Modern Chemistry, **11**,
Verlag Chemie (1980)
- (b) **P.CAUBERE**
"Le transfert de phase et son utilisation en chimie organique, Masson S.A. (1982)
- 91 **J.R. JOHNSON, F.D. HAGER**
Org. Synth. Coll. Vol. **1** ; 351 (1941)
- 92 **M.E. JUNG, M.A. LYSTER**
J. Am. Chem. Soc. **99**, 968 (1977)
- 93 **T. MORITA, Y. OKAMOTO, H. SAKURAI**
J.C.S. Chem. Comm. 874 (1978)
- 94 **S.G. POWELL, E.H. HUNTRESS, E.B. HERSHBERG**
"Organic Synthesis" Coll Vol 1. John Wiley and Sons. New York. 166 (1947)

- 95 *A.L. Mc CLOSKEY, G.S. FONKEN, R.W. KLUIBER, W.S. JOHNSON*
Org. Synt. Coll. vol IV, 261 (1963)
- 96 *B. NEISES, W. STEGLICH*
Angew. Chemie 7, 522 (1978)
- 97 *D.B. BRYAN, R.F. HALL, K.G. HOLDEN, W.F. HUFFMAN, J.G. GLEASON*
J. Am. Chem. Soc., 99, 2353 (1977)
- 98 *G. W. ANDERSON, F.M. CALLAHAN*
J. Am. Chem. Soc., 82, 3359 (1960)
- 99 *S. CHANDRASEKARAN, A.F. KLUGE, J.A. EDWARDS*
J. Org. Chem. 42, 3972 (1977)
- 100 *N.H. KOENIG, D. SWERN*
J. Am. Chem. Soc. 79, 4235 (1957)
- 101 *D. I. DAVIES, L. HUGHES, D. VANKAR, J. E. BALDWIN*
J.C.S Perkin I, 2476 (1977)
- 102 *M. CERF, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER*
Brevet N° 90/08109
- 103 *M. PORTUGALL, H. RINGSDORF, R. ZENTEL*
Makromol. Chem. 183, 2311 (1982)
- 104 *T. SHIRAKAWA, K. KINOSHITA, K. SUZUKI, T. ETO*
Japan Kokai JP 01 52,711 [89 52,711] (1987) ; C.A. 111: 95915 z
- 105 *T. CHIBA, Y. ITUKAICHI, M. KAWAI, K. MUSATATA*
Ger 2,244,234 (1972) ; C.A. 79: 146011g
- 106 *W. SPIESS, R.G. HIMMELREICH*
Eur. Pat. Appl, EP 261,274 (1976) ; C.A. 109: 189851 m
- 107 *R. ORITA, A. NUMATA*
Ger offen DE 3,614,065 (1985) ; C.A. 107:22969 c
- 108 *D. HELMINGER, D. LAMPARSKY, P. SCHUDEL, T. GRUETTER, J. WILD*
Ger Offen 2,155,672 (1970) ; C.A. 77: 100835 j
- 109 *TOYO CHEMICAL INDUSTRIES CO.*
Japan Kokai JP 59,186,955 [84,186,955] (1983) ; C.A. 102: 131545 d
- 110 *H. KLENK*
Ger offen DE 3,223,973 (1982) ; C.A. 100: 156243 a
- 111 *H. ITSUDA, M. KAWAMURA, K. KATO, S. KIMURA*
Japan Kokai 63 10,755 [88 10,755] (1986) ; C.A. 109: 92282 p
- 112 *K. SEMPUKER*
Japan Kokai JP 57,200,355 (1981) ; C.A. 98: 215195 b

- 113 **K.Z. GUSEINOV, D.G. GAMBAROV, M.A. MIRZOEVA, F.N. MAMEDOV, R.F. FATIZADE**
Azerb. Khim. Zh. **6**, 105 (1977) ; C.A. 89: 122420 v
- 114 **K.W. KLUEPFEL, H. SPRENGEL**
Ger Offen 2,448,850 (1974) ; C.A. 85: 134461 q
- 115 **D.H. KIM**
Eur. Pat. Appl. 17,390 (1979) ; C.A. 94: 121618 g
- 116 **L.L. KLEIN, C.M. YEUNG, P. KURATH, J.C. MAO, P.B. FERNANDES, PAUL A. LARTEY, A.G. PERNET**
J. Med. Chem. **32**, 151 (1989)
- 117 **L.M. WERBEL, L. NEWTON, E.F. ELSLAGER**
J. Héterocyclic Chem. **17**, 497 (1980)
- 118 (a) **H.C. BROWN, P.M. WEISSMAN, N.M. YOON**
J. Am. Chem. Soc. **88**, 1458 (1966)
- (b) **H.C. BROWN, N.M. YOON**
J. Am. Chem. Soc. **88**, 1464 (1966)
- 119 **E.E. REIDS**
"Organic Chemistry of bivalent Sulfur"
Chemical Publishing CO. New York. vol 1, 32 (1958)
- 120 **B.C. COSSAR, Jane O. FOURNIER, D.L. FIELDS, D.D. REYNOLDS**
J. Org. Chem. **27**, 93 (1962)
- 121 **D.L. KLAYMAN, R.J. SHINE, J.D. BOWER**
J. Org. Chem. **37**, 1532 (1972)
- 122 **I. DEGANI, R. FOCHI, M. SANTI**
Synthesis, 873 (1977)
- 123 **W.E. PARHAM, H. WYNBERG**
"Organic Synthesis", **35**, 51 (1988)
- 124 **G. BORGOGNO, S. COLONNA, R. FORNASIER**
Synthesis, 529 (1975)
- 125 **A. Schöberg**
Chem. Ber. **68**, 163 (1935)
- 126 (a) **H.C. BROWN, B.C. RAO**
J. Am. Chem. Soc. **78**, 2582 (1956)
- (b) **C.R. STAHL, S. SIGGIA**
Analytical Chemistry, **29** (1), 155 (1957)
- 127 **E. MILLER, F.S. CROSSLEY, M.L. MOORE**
J. Am. Chem. Soc. **64**, 2323 (1942)

- 128 *D. ROBERT*
Thèse de doctorat de l'Université de METZ (1994)
- 129 *A.L. SMITH, C.K. HWANG, E. PITSINOS, G.R. SCARLATO, K.C. NICOLAOU*
J. Am. Chem. Soc. **114**, 3134-3136 (1992)
- 130 *J.Y. MELWIG*
Thèse de doctorat de l'Université de METZ (1994)
- 131 *R.P. GEENHALGH*
Synlett, 236 (1992)
- 132 (a) *A.H. HAINES*
"Methods for the oxydation of Organic Compounds" London, Academic press, 98-117 (1988)
- (b) *L.F. FIESER, M. FIESER*
"Reagents for Organic Syntesis" John Wiley and Sons. New York
vol 1, 136-137 (1967)
- 133 *C.O. GUSS, D.L. CHAMBERLAIN, Jr*
J. Am. Chem. Soc. **74**, 1342 (1952)
- 134 *R.C. ARNOLD, A.P. LIEN, R.M. ALM*
J. Am. Chem. Soc. **72**, 731 (1950)
- 135 *R. ENGEL*
"Synthesis of carbon-phosphorus bond" (1987)
- 136 (a) *B.A. ARBUSOV*
Pure Appl. Chem. **9**, 307-335 (1964)
- (b) *R.L. MAC CONELL, H.W. COOVER, W.HARRY*
J. Am. Chem. Soc. **78**, 4453(1956)
- 137 *G.M. KOSOLAPOFF*
"Organic Reaction", **6**, 273 (1951)
- 138 *A.J. KIRBY, S.G. WARREN*
"The Organic chemistry of phosphorus", Elsevier, New York, 52 (1957)
- 139 *R.M. DAVIDSON, G.L. KENYON*
J. Org. Chem. **42**, 1030 (1977)
- 140 (a) *A.P. SINEOKOV, V.S. ET LIS*
USSR 213,022 (1967) ; C.A. 69: 105933j
- (b) *A.P. SINEOKOV, G.E. KHOLODENKO, V.S. ET LIS*
Zh. Org. Khim, **5**(1), 95 (1969) ; C.A. 70: 86984 d
- 141 *A. GUPTA, K. SAKS, S.KHAN, B.E. TROPP, R. ENGEL*
Synth. Commun. **10**, 299 (1980)

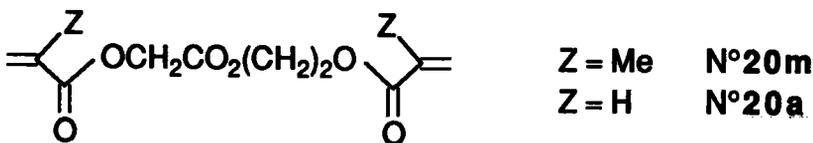
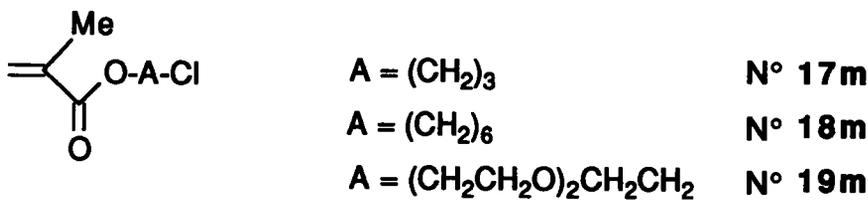
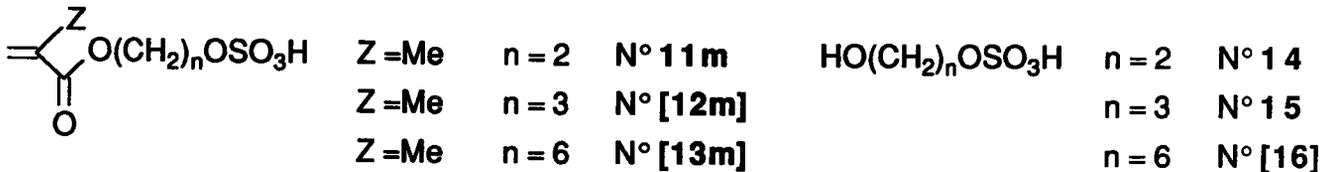
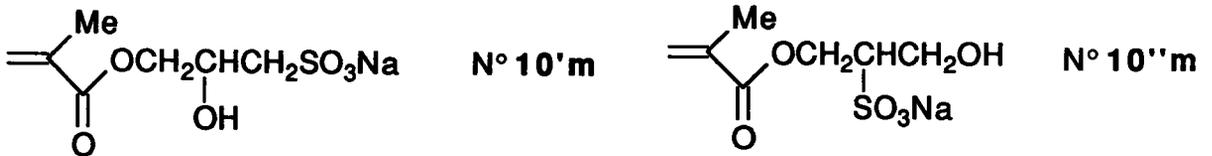
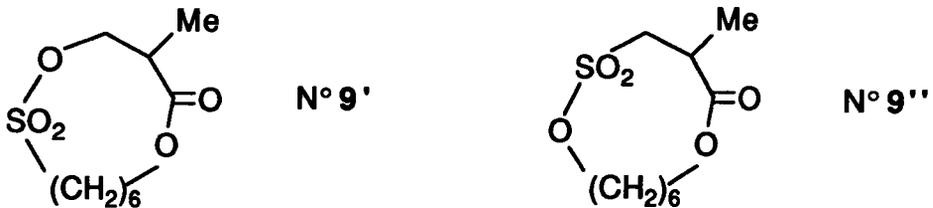
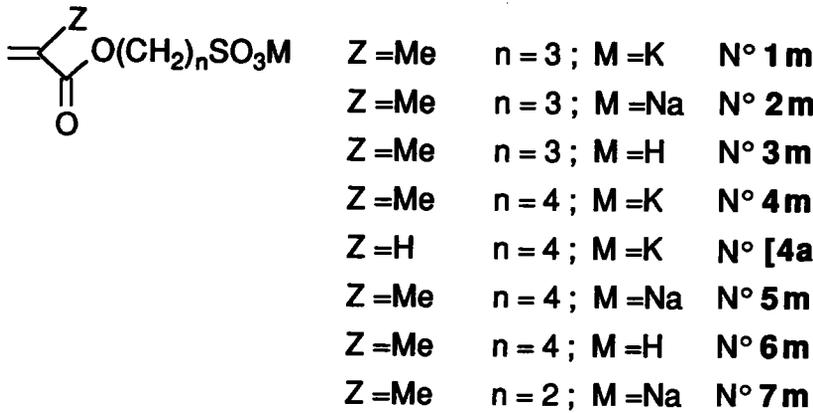
- 142 **E.J. GLAMKOWSI, G. GAL, R. PURICK, A.J. DAVIDSON, M. SLETZINGER**
J. Org. Chem. **35**, 3510 (1970)
- 143 **H. SCHULZ, R. SCHLIEBS**
DE 2229087 (1973) ; C.A. 80: 83238
- 144 (a) **J.P. COPEES, D.I. RANDALL**
DE 1768219 (1968/1972) ; C.A. 73:35510 a
- (b) **G.STÄHLER, K. DEHMER, O. SCHAFFNER**
DE 2156284 (1971/1973) ; C.A 79: 53552
- (c) **R.J. KIESEL, D.I. RANDALL**
DE 2755278 (1976/1978) ; C.A. 89: 109968 k
- 145 **H. OEDIGER, F. LIEB, G. STREISSLE**
DE 2926799 (1979/1981) ; C.A. 95:133148 n
- 146 **R. RABINOWITZ**
J. Org. Chem. **28**, 2975 (1963)
- 147 **C.E. McKENNA, M.T. HIGA, N.H. CHEUNG, M-C.Mc KENNA**
Tetrahedron Lett., 155-158 (1977)
- 148 **T. MORITA, Y. OKAMOTO, H. SAKURAI**
Tetrahedron Lett., 2523-2526 (1978)
- 149 **Y. MACHIDA, S. NOMOTO, I. SAITO**
Synth. Commun. **9**(2), 97-102 (1979)
- 150 (a) **CHUGAEV**
Ber., **32**, 3332 (1899)
- (b) **H.R. NICE**
Organic Reaction, Cope A.C. Ed, John Wiley : New York. vol 12, 57 (1962)
- (c) **C.H. Depuy, R.W. KING**
Chem. Rev. **60**, 432 (1960)
- 151 **B.H. Alexander, S.I. Gertler, T.A. ODA, R.T. BOWN, R.W. IHNDRIS, M. BEROZA**
J. Org. Chem. **25**, 626 (1960)
- 152 (a) **W.C. ZEISE**
J. Chem. Phys. **35**, 173 (1822)
- (b) **W.C. ZEISE**
J. Chem. Phys. **36**, 1 (1822)
- 153 **C.H. KELLER**
U.S. Patent 1,554,216 (1925)

- 154 **S. RAMACHANDRA RAO**
"Xanthates and related compounds" Marcel Dekker. INC. New York (1971)
- 155 (a) **A.M. GAUDIN, F. DEWEY, W.E. DUNCAN, R.A. JOHNSON, O.F. TANGEL**
Trans AIME 112, 319-347 (1934)
- (b) **A.M. GAUDIN, R. SCHUMANN Jr**
J. Chem. Phys, 40, 257-275 (1936)
- 156 **C.V. BESSONV, I.N. PLAKSIN, V.I. TIURNIKOVA**
Bull. Acad. Sci USSR. Tech.Sci.Sect. N°10 (1955)
- 157 **A.I. VOGEL**
"Practical Organic Chemistry" 3rd ed. Longmans, London 499 (1956)
- 158 **A.W.M. LEE, W.H. CHAN, H.C. WONG, M.S. WONG**
Synth. Commun. 19(3 et 4), 547-552 (1989)
- 159 **I. DEGANI, R. FOCHI, A. GATTI, V. REGONDI**
Synthesis, 894-899 (1986)
- 160 **M. CURCI, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER**
Brevet N°92 01748
- 161 **M. CURCI, J.L. MIELOSZYNSKI, P. GROSJUS, A. RIONDEL, D. PAQUER**
Communication to ISOCS 15 (CAEN 1992)

ANNEXE

RECAPITULATIF DES FORMULES

1

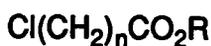
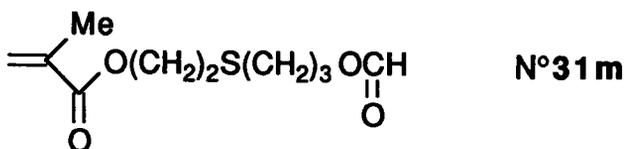


$X(CH_2)_nOGp$	$X = Cl ; n = 3 ; Gp = OTHP$	N°23
	$X = Cl ; n = 6 ; Gp = OTHP$	N°24
	$X = Br ; n = 2 ; Gp = OTHP$	N°135
	$X = Br ; n = 6 ; Gp = OTHP$	N°136
	$X = Cl ; n = 3 ; Gp = OMOM$	N°34

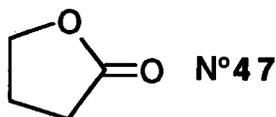
$HO(CH_2)_2S(CH_2)_nOGp$	$n = 3 ; Gp = OTHP$	N°25
	$n = 6 ; Gp = OTHP$	N°26
	$n = 3 ; Gp = OMOM$	N°35
	$n = 6 ; Gp = H$	N°38

$Cl(CH_2)_2S(CH_2)_nOGp$	$n = 3 ; Gp = OTHP$	N°27
	$n = 6 ; Gp = OTHP$	N°28

	$n = 3 ; Gp = OTHP$	N°29m
	$n = 6 ; Gp = OTHP$	N°30m
	$n = 3 ; Gp = OMOM$	N°36m
	$n = 3 ; Gp = H$	N°32m
	$n = 6 ; Gp = H$	N°33m



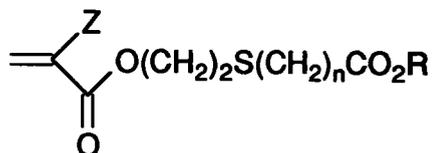
$n = 2 ; R = H$	N°43
$n = 3 ; R = H$	N°44
$n = 4 ; R = H$	N°45
$n = 5 ; R = H$	N°46
$n = 2 ; R = t.Bu$	N°48
$n = 3 ; R = t.Bu$	N°49
$n = 4 ; R = t.Bu$	N°50
$n = 5 ; R = t.Bu$	N°51



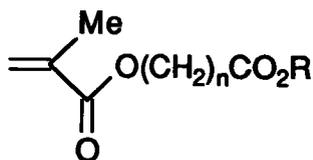
$n = 1 ; R = t.Bu$	N°62
$n = 2 ; R = t.Bu$	N°63
$n = 3 ; R = t.Bu$	N°64
$n = 4 ; R = t.Bu$	N°65
$n = 5 ; R = t.Bu$	N°66
$n = 10 ; R = t.Bu$	N°67
$n = 3 ; R = Et$	N°39



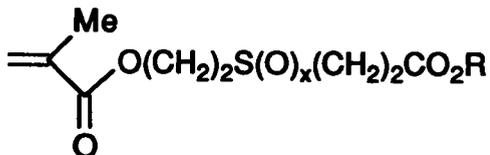
$n = 1 ; R = t.Bu$	N°74
$n = 2 ; R = t.Bu$	N°75
$n = 5 ; R = t.Bu$	N°79
$n = 3 ; R = Et$	N°40



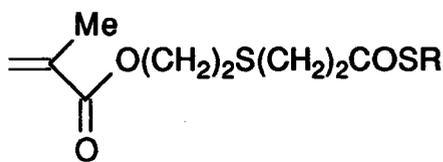
Z = H	n = 1 ; R = t.Bu	N°68a	Z = Me	n = 1 ; R = t.Bu	N°68m
	n = 2 ; R = t.Bu	N°69a		n = 2 ; R = t.Bu	N°69m
	n = 3 ; R = t.Bu	N°70a		n = 3 ; R = t.Bu	N°70m
	n = 4 ; R = t.Bu	N°71a		n = 4 ; R = t.Bu	N°71m
	n = 5 ; R = t.Bu	N°72a		n = 5 ; R = t.Bu	N°72m
	n = 1 ; R = H	N°79a		n = 3 ; R = Et	N°41m
	n = 2 ; R = H	N°80a		n = 3 ; R = SiMe ₃	N°42m
	n = 3 ; R = H	N°81a		n = 1 ; R = H	N°79m
	n = 4 ; R = H	N°82a		n = 2 ; R = H	N°80m
	n = 5 ; R = H	N°83a		n = 3 ; R = H	N°81m
				n = 4 ; R = H	N°82m
				n = 5 ; R = H	N°83m
				n = 3 ; R = Et	N°84m
				n = 2 ; R = Et	N°89m
				n = 2 ; R = (CH ₂) ₃ Cl	N°90m
		n = 2 ; R = (CH ₂) ₃ St.Bu	N°91m		
		n = 2 ; R = (CH ₂) ₂ Br	N°92m		



n = 1 ; R = t.Bu	N°52m	R = H	N°57m
n = 2 ; R = t.Bu	N°[53m]	R = H	N°[58m]
n = 3 ; R = t.Bu	N°54m	R = H	N°59m
n = 4 ; R = t.Bu	N°55m	R = H	N°60m
n = 5 ; R = t.Bu	N°56m	R = H	N°61m

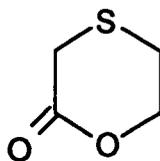


x = 1 ; R = t.Bu	N°85m
x = 2 ; R = t.Bu	N°86m
x = 1 ; R = H	N°87m
x = 2 ; R = H	N°88m

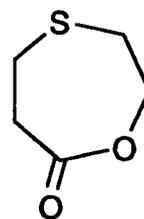


R = t.Bu N°94m

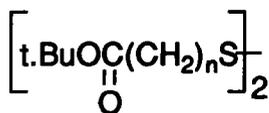
R = n.Bu N°95m



N°77m

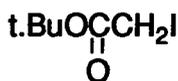


N°78m



n = 1 N°96

n = 3 N°97



N°98

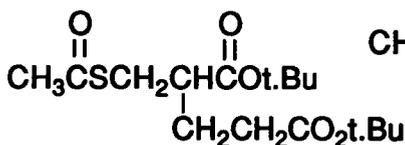
n = 1 ; R = CO₂Et N°99n = 1 ; R = CO₂t.Bu N°100n = 2 ; R = CO₂t.Bu N°101

n = 6 ; R = OTHP N°114

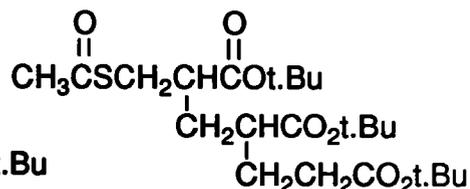
n = 6 ; R = H N°115

n = 3 ; R = P(O)(OEt)₂ N°148

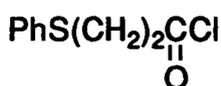
N°102

n = 2 R = CO₂t.Bu N°103n = 3 R = P(O)(OEt)₂ N°147

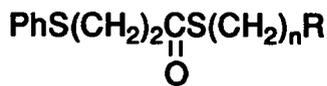
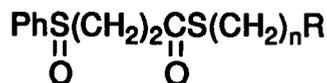
N°104



N°104'

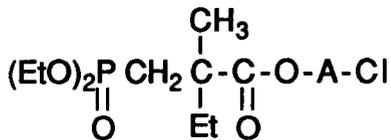


N°106

n = 2 R = CO₂t.Bu N°107n = 3 R = P(O)(OEt)₂ N°149n = 2 R = CO₂t.Bu N°108n = 3 R = P(O)(OEt)₂ N°150n = 8 R = CO₂t.Bu N°110n = 1 R = P(O)(OEt)₂ N°126n = 9 R = P(O)(OEt)₂ N°128

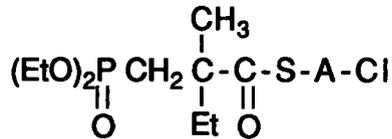
n = 9 R = Br N°127

n = 1 R = P(O)(OEt)₂ N°129n = 9 R = P(O)(OEt)₂ N°130

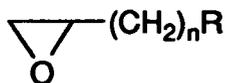


A = (CH₂)₃ N°118

A = (CH₂)₆ N°119

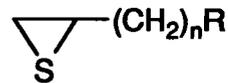


A = (CH₂)₂ N°144



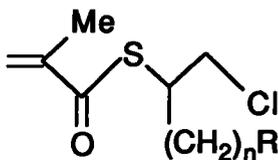
n = 8 R = CO₂t.Bu N°111

n = 9 R = P(O)(OEt)₂ N°152



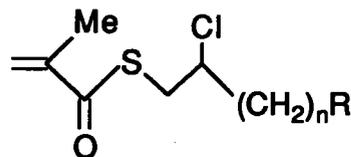
n = 8 R = CO₂t.Bu N°112

n = 9 R = P(O)(OEt)₂ N°153



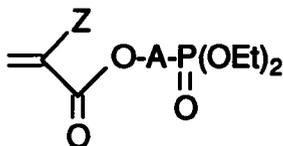
n = 8 R = CO₂t.Bu N°113'm

n = 9 R = P(O)(OEt)₂ N°154'm



n = 8 R = CO₂t.Bu N°113''m

n = 9 R = P(O)(OEt)₂ N°154''m



Z = Me A = (CH₂)₂ N° 121m

Z = Me A = (CH₂)₃ N° 122m

Z = Me A = (CH₂)₆ N° 123m

Z = Me A = (CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂ N° 124m

Z = Me A = (CH₂)₂S(CH₂)₃ N° 131m

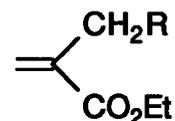
Z = H A = (CH₂)₂S(CH₂)₃ N° 131a

Z = Me A = (CH₂)₂S(CH₂)₁₁ N° 132m

Z = H A = (CH₂)₂S(CH₂)₁₁ N° 132a

Z = H A = (CH₂)₂ N° 141a

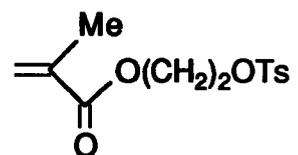
Z = H A = (CH₂)₆ N° 142a



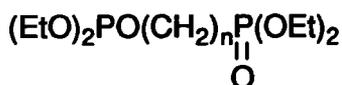
R = Br N°125

R = P(O)(OEt)₂ N°170

R = P(O)(OH)₂ N°155

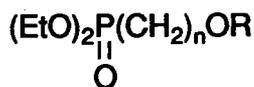


N° 168m



n = 2 N° 133

n = 6 N° 134

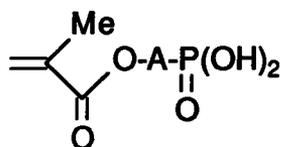


n = 2 R = OTHP N° 137

n = 6 R = OTHP N° [139]

n = 2 R = H N° 138

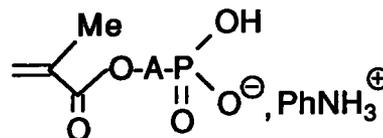
n = 6 R = H N° 140



A = (CH₂)₂ N° 156m

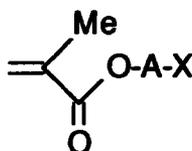
A = (CH₂)₃ N° 157m

A = (CH₂)₆ N° 158m



A = (CH₂)₃ N° 158m

A = (CH₂)₆ N° 160m

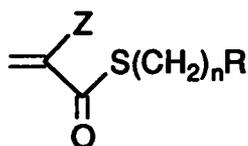


X = I A = (CH₂)₂ N° 165m

X = I A = (CH₂)₃ N° 166m

X = I A = (CH₂)₆ N° 167m

X = I A = (CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂ N° 172m



Z = Me n = 6 R = OTHP N° 116m

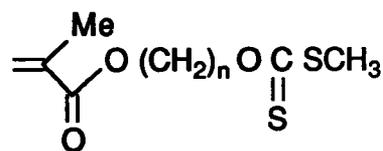
Z = Me n = 6 R = H N° 117m

Z = Me n = 2 R = H N° 105m

Z = Me n = 2 R = CO₂t.Bu N° 109m

Z = H n = 2 R = CO₂t.Bu N° 109a

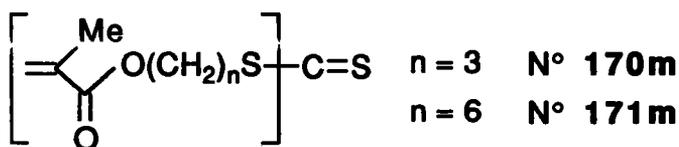
Z = H n = 3 R = P(O)(OEt)₂ N° 151a



n = 2 N° 162m

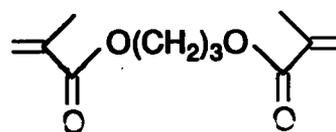
n = 3 N° 163m

n = 6 N° 164m



n = 3 N° 170m

n = 6 N° 171m



N° 161m