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

Université de Metz
UFR SciFA

Laboratoire de Chimie Organique

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 1997194S
Cote S/Mz 97/61
Loc Magasin

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

Dorothée JURY
Ingénieur I.C.P.I.

SYNTHESE DE MONOMERES ACRYLIQUES EVALUATION ET MODELISATION DE LEURS PROPRIETES OPTIQUES

Soutenue à huis-clos le 18 Juin 1997

Membres du Jury

M. G. HECQUET	Directeur de Recherches, CNRS, Lille Rapporteur
M. P. LE PERCHEC	Directeur de Recherches, CNRS, Vernaison Rapporteur
M. J.L. MIELOSZYNSKI	Professeur, Université de Metz Directeur de Thèse
M. D. PAQUER	Professeur, Université de Metz Directeur de Thèse
M. A. RIONDEL	Ingénieur au Centre de Recherches et de Développement de l'Est (CRDE) de ELF-ATOCHEM
M. M. SCHNEIDER	Maître de Conférences, Université de Metz

Université de Metz
UFR SciFA

Laboratoire de Chimie Organique

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

Dorothée JURY
Ingénieur I.C.P.I.

SYNTHESE DE MONOMERES ACRYLIQUES EVALUATION ET MODELISATION DE LEURS PROPRIETES OPTIQUES

Soutenue à huis-clos le 18 Juin 1997

Membres du Jury

M. G. HECQUET	Directeur de Recherches, CNRS, Lille Rapporteur
M. P. LE PERCHEC	Directeur de Recherches, CNRS, Vernaison Rapporteur
M. J.L. MIELOSZYNSKI	Professeur, Université de Metz Directeur de Thèse
M. D. PAQUER	Professeur, Université de Metz Directeur de Thèse
M. A. RIONDEL	Ingénieur au Centre de Recherches et de Développement de l'Est (CRDE) de ELF-ATOCHEM
M. M. SCHNEIDER	Maître de Conférences, Université de Metz

Le travail décrit dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur le Professeur D. PAQUER et de Monsieur le Professeur J.L. MIELOSZYNSKI. Je les remercie vivement pour leurs conseils et la disponibilité qu'ils m'ont témoignée. J'adresse également mes remerciements à Monsieur M. SCHNEIDER, Maître de Conférences pour son attention et ses précieuses directives.

Ma reconnaissance s'adresse également à la société ELF-ATOCHEM pour l'aide financière qui a permis la réalisation de ce travail.

Je prie Monsieur G. HECQUET, Directeur de Recherches au CNRS de Lille et Monsieur P. LE PERCHEC, Directeur de Recherches au CNRS de Vernaison de croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également Monsieur A. RIONDEL, Ingénieur au CRDE de ELF-ATOCHEM, d'avoir parrainé ce travail tout au long de ces trois années et de participer à ce jury de thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur J.P. SCHIRMANN, Directeur scientifique chez ELF-ATOCHEM, Monsieur Y. SAMUEL, Directeur du CRDE, Monsieur M. ESCH, Ingénieur responsable de la section Acrylique du CRDE et Monsieur M. RIEUX, responsable de la Propriété Industrielle chez ELF-ATOCHEM, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens également à remercier la Société ESSILOR et plus spécialement Monsieur G. WAJS, responsable du Groupe Analyses et Etudes Spéciales et Monsieur G. WIDAWSKI, Ingénieur Recherches et Développement au service Matériaux-Verres pour avoir suivi mon travail et m'avoir accueillie au sein du Centre de Recherches de Saint-Maur-des-Fossés.

Enfin, je voudrais remercier toutes les personnes du Laboratoire, thésards, enseignants et techniciens avec qui j'ai passé trois ans dans la bonne humeur.

II - Synthèse de composés comportant un (poly)cycle 24

1 - Etude de l'influence de (poly)cycles dans le cas de (bis)esters méthacryliques 24

A - Préparation de composés monoacryliques

B - Préparation de composés bisacryliques

2 - Etude de l'influence de (poly)cycles dans le cas de (bis)thioesters méthacryliques 28

A - Préparation de composés monothioacryliques

a - Réactions de thioestérification
b - Préparation de thiols
α - Etude bibliographique
β - Préparation de cycloalcane-thiols

B - Préparation de composés bisthioacryliques

3 - Préparation de dérivés du dicyclopentadiène 39

4 - Influence d'une chaîne carbonée entre la fonction acrylique et un motif (poly)cyclique 43

A - Cas d'un motif cyclohexyle

a - Addition d'un thiol sur un alcène
b - Préparation du disulfure de 2-hydroxyéthyle et de cyclohexyle

B - Cas d'un motif phényle

5 - Etude d'un dérivé sélénié 46

III - Etude de différents groupements et fonctions 47

1 - Etude des longueurs de chaînes aliphatiques 47

2 - Etude de différentes fonctions dans la chaîne estérifiante 48

A - Etude de fonctions soufrées

B - Etude d'une fonction amine

3 - Etude de différentes fonctions en bout de chaîne estérifiante 50

A - Réaction du chlorure de méthacryloyle sur les alcools de type HO-$(CH_2)_2$-X

B - Utilisation du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

a - Préparation d'un dérivé sililé
b - Préparation de dérivés phosphorés

C - Utilisation du méthacrylate de 2-chloroéthyle

4 - Etude de différentes fonctions en para d'un groupement benzylique 53

IV - Introduction de soufre en alpha de la double liaison acrylique 54

1 - Réaction d'Arbusov 54

2 - Réaction de Wittig-Horner 55

3 - Réaction de bromation 56

4 - Obtention d'α-thioalkyl méthacrylates d'éthyle 56

MESURE DES PROPRIETES OPTIQUES DES MONOMERES SYNTHETISES 57

I - Définitions 57

II - Influence de la fonction estérifiante sur les propriétés optiques 60

III - Influence de la nature et de la taille des cycles sur les propriétés optiques 61

1 - Etude de composés comportant un monocycle de taille variable 61

A - Etude d'esters acryliques

B - Etude de thioesters acryliques

2 - Etude de molécules comportant un polycycle 65

3 - Etude de composés bisacryliques 67

A - Etude de composés oxygénés

B - Etude de composés soufrés

4 - Dérivés du dicyclopentadiène 70

5 - Influence de chaînes aliphatiques entre la fonction acrylique et un motif cyclique 71

IV - Influence de différents groupements et fonctions organiques 73

1 - Influence des longueurs de chaînes aliphatiques 73

2 - Influence d'une fonction organique dans la chaîne estérifiante 74

3 - Influence de divers groupements en bout de chaîne estérifiante 75

4 - Influence de divers groupements en para d'un groupement benzylique 78

V - Influence de la position du soufre dans la molécule 80

VI - Construction d'un diagramme d'Abbe 81

MODELISATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES MONOMERES ACRYLIQUES 84

I - Modélisation de l'indice de réfraction 85

1 - Les modèles théoriques 85

2 - Utilisation de logiciels de modélisation moléculaire 86

A - Recherche de la structure moléculaire optimale

B - Détermination de la polarisabilité et de la réfractivité

C - Détermination du volume de Van der Waals

3 - Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide de la relation de Lorenz-Lorentz 89

A - Choix de cette relation

B - Détermination d'un modèle

4 - Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide de la relation de Looyenga 94

A - Détermination d'un modèle

B - Optimisation de la polarisabilité

a - Optimisation de la polarisabilité pour une longueur d'onde
b - Optimisation de la polarisabilité à chaque longueur d'onde

C - Optimisation du volume de Van der Waals

a - Optimisation du volume - utilisation de la polarisabilité d'HyperChem
b - Optimisation du volume - utilisation de la polarisabilité optimisée

5 - Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide de la relation de Glastone et Dale 103

A - Détermination des incréments

B - Détermination de modèles

a - Modèle à deux paramètres
b - Modèle à trois paramètres

6 - Bilan 106

II - Modélisation du nombre d'Abbe 107

1 - Méthodologie 107

2 - Résultats 108

III - Test de la validité des modèles 109

1 - Détermination des indices de réfraction 109

2 - Détermination des nombres d'Abbe 110

IV - Conclusion 111

CONCLUSION 123

PARTIE EXPERIMENTALE 124

I - Préparation des produits de départ non acryliques 125

1 - Préparation d'alcools 125

a - Réduction de cétone
b - Réduction d'acide

2 - Préparation d'alcools soufrés 126

a - Addition d'un thiol sur une double liaison
b - Condensation d'un thiol sur un alcool chloré
c - Synthèse de disulfures
α - Synthèse de disulfure symétrique
β - Synthèse de disulfure disymétrique

3 - Préparation d'un alcool sélénié 129

4 - Préparation de thiols 130

a - A l'aide de la thiourée
α - Action de la thiourée sur un dérivé chloré dans l'éthanol
β - Action de la thiourée sur un dérivé bromé dans le triéthylène glycol
β.1 - Réaction de bromation d'un alcool
β.2 - Transformation d'un dérivé bromé en thiol par la thiourée
γ - Addition d'un dithiol sur un alcène
b - Préparation de thiol à partir d'une cétone
α - Addition de l'éthanedithiol sur une cétone
β - Action du butyllithium sur le dithioacétal
c - Addition de soufre sur un alcène
α - Addition de soufre sur le norbornène
β - Réduction de trithiolane par l'hydrure de lithium et d'aluminium

5 - Préparation de thiolates de sodium 137

II - Synthèse de monomères méthacryliques et thiométhacryliques 138

1 - Préparation d'esters méthacryliques 138

2 - Préparation de thioesters 155

a - Condensation du chlorure de méthacryloyle sur un thiolate de sodium
b - Condensation du chlorure de méthacryloyle sur un thiol en présence d'une base tertiaire
c - Préparation de thioesters par réaction de l'acide méthacrylique sur un thiol en présence de dicyclohexyle carbodiimide et de diméthylaminopyridine

3 - Préparation d'acrylamide 161

III - Fonctionnalisation de monomères méthacryliques 162

1 - Réactions avec le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle 162

a - Préparation d'acrylates phosphorés
b - Préparation de dérivés siloxylés

2 - Préparation du méthacrylate de 2-thiocyanoéthyle à partir du méthacrylate de 2-chloroéthyle 163

3 - Réactions d'oxydation de monomères méthacryliques soufrés en sulfones 164

IV - Synthèse de monomères acryliques α-soufrés 165

1 - Préparation du diéthylphosphonoacétate d'éthyle 165

2 - Synthèse de l'α-(hydroxyméthyl) acrylate d'éthyle 165

3 - Préparation de l'α-(bromométhyl) acrylate d'éthyle 166

4 - Synthèse d'α-(alkylthiométhyl) acrylates d'éthyle 166

BIBLIOGRAPHIE 169

LISTE DES ABREVIATIONS

AIBN	Azo-bis-isobutyronitrile
APTS	Acide p-toluène sulfonique
BHT	Bis-tertio-butyl hydroxy-toluène
CMAO	Chlorure de méthacryloyle
CRDE	Centre de Recherches et de Développement de l'Est
CTP	Catalyse par transfert de phase
d	Densité
DCC	Dicyclohexyl carbodiimide
DCPMA	Méthacrylate de dicyclopentadiényle
DCPOEMA	Méthacrylate d'oxyéthyle dicyclopentadiényle
DMAP	Diméthylaminopyridine
ε	Permitivité
Eb	Température d'ébullition
EMHQ	Ether monométhylique de l'hydroquinone
GC/MS	Spectrographie de masse couplée à une chromatographie gazeuse
HEMA	Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle
IR	Infra-rouge
M	Masse molaire
m.p.	Point de fusion
MACLE	Méthacrylate de 2-chloroéthyle
MAISOBOR	Méthacrylate d'isobornyle
ν	Nombre d'Abbe
n	Indice de réfraction
N	Nombre d'Avogadro
P, α	Polarisabilité
Ph	Phényle
R	Réfractivité
ρ	Masse volumique
r	Coefficient de corrélation
rdt	Rendement
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SMEMA	Méthacrylate de sulfure de mercaptoéthyle
TEG	Triéthylène glycol
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilane
V	Volume

INTRODUCTION

Polystyrène, altuglass, nylon, polychlorure de vinyle sont des exemples de polymères que l'on rencontre quotidiennement. En effet depuis une centaine d'années, la science des macromolécules s'est considérablement développée. Ainsi, d'innombrables matériaux plastiques ont été commercialisés. Ils ont trouvé des applications dans les domaines les plus divers allant parfois jusqu'à remplacer les métaux. Certains conviennent parfois mieux que leurs équivalents naturels, comme le caoutchouc ou les fibres textiles.

Dans ce contexte, l'industrie optique tend à remplacer les verres de lunettes minéraux par des verres organiques. La polymérisation de monomères dans un moule adapté aux exigences de la correction visuelle permet une fabrication en série à prix raisonnable. Les verres ainsi obtenus présentent les avantages principaux d'être plus légers et quasiment incassables ; cependant, ils sont facilement rayables et doivent subir des traitements de surface.

Les recherches actuelles tendent à s'orienter vers de nouvelles structures polymérisables répondant au cahier des charges des lunetiers. Le polymère final devra donc être transparent, avoir un bon indice de réfraction et de dispersion, être léger et facile à mettre en œuvre. Les dérivés acryliques semblent de bons candidats à ce type d'exigences.

C'est ainsi que la collaboration entre les sociétés ELF-ATOCHEM et ESSILOR est née. La première apporte ses compétences dans le domaine des monomères acryliques ; la seconde s'intéresse à la polymérisation et en étudie l'intérêt pour une application optique.
Le travail présenté dans ce mémoire intervient directement dans cette collaboration. Il a été financé par ELF-ATOCHEM dans le but de préparer de nouveaux monomères méthacryliques, de mesurer leurs propriétés optiques et de déterminer les paramètres influant sur ces propriétés par modélisation moléculaire.

La première partie de ce mémoire présente la préparation de monomères méthacryliques. Nous avons pu introduire dans la molécule divers groupements et fonctions, soit dans la chaîne estérifiante, soit en alpha de la double liaison acrylique. Ensuite, nous avons évalué les propriétés optiques des monomères synthétisés par mesure de leur indice de réfraction et de leur nombre d'Abbe. Ces résultats nous ont permis d'envisager la modélisation de ces propriétés en déterminant des modèles reliant les indices de réfraction à la structure chimique.

BIBLIOGRAPHIE

L'utilisation de verres ophtalmiques remonte au Moyen Age[1]. De cette période jusqu'au XIX^{ème} siècle, les verres étaient constitués de silice sodo-calcique. Le développement de la Chimie au XIX^{ème} siècle a permis l'obtention de nouveaux verres minéraux couvrant une large gamme d'indices de réfraction et de nombres d'Abbe. Cette évolution a duré jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle. Ce n'est qu'en 1959 que le premier verre organique est développé. Depuis, l'utilisation de résines de synthèse s'est considérablement étendue : les verres organiques présentent les avantages d'être légers et incassables. Depuis, afin de diminuer l'épaisseur des verres, une 'course à l'indice' a été lancée et ce spécifiquement depuis le début des années 1990. Grâce à ces progrès, les verres minéraux tendent à être complètement remplacés par les verres organiques.

Un verre se définit par trois caractéristiques principales : son indice de réfraction, sa constringence et sa densité.

L'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde. Cette propriété est appelée dispersion ou constringence et se mesure par le nombre d'Abbe, ν. Il se détermine par la formule suivante :

$$\nu_{\lambda_1} = \frac{n_{\lambda_1} - 1}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}}$$

C'est le rapport entre un indice situé au centre du spectre visible et la différence d'indices situés aux extrémités de ce spectre. Plus le nombre d'Abbe est faible, plus grande sera la dispersion. Cela se traduit par un phénomène d'irisation à la surface du verre.

La composition des verres ophtalmiques, tout d'abord minéraux puis organiques est décrite plus en détails dans les paragraphes suivants.

I - Les verres minéraux

Les verres minéraux sont classés en trois catégories selon leur indice de réfraction :

$n \sim 1.5$	'crown'
$1.6 < n < 1.7$	moyen indice
$n > 1.7$	haut indice

Les 'crowns' désignent de façon générale les verres à faible indice.

L'évolution des verres minéraux s'est faite en trois étapes. Avant 1880, on classait les verres en 'crown' ou en 'flint'. Les 'crowns' sont un mélange à base de silice, de chaux et de monoxyde de sodium : SiO_2 - CaO - Na_2O. Ce système présente une faible dispersion mais aussi un faible indice de réfraction. L'introduction d'oxyde de plomb dans le verre a permis l'utilisation du cristal pour l'usage domestique ; en optique, on l'appelle 'flint'. Les 'flints' ont un meilleur indice de réfraction que les 'crowns', mais leur dispersion est élevée.

Vers la fin du XIX^{ème} siècle, Otto Schott introduit de nouveaux oxydes tels que B_2O_3, P_2O_5 ou BaO dans les verres et obtient ainsi un grand nombre de nouveaux matériaux[2].

Dans les années 1930-40, une nouvelle famille de verres est développée par introduction de lanthanides.

Actuellement, on distingue toujours les termes 'crown' ('K') et 'flint' ('F') pour désigner les verres ayant une faible ou une forte dispersion. Environ 250 types de verres sont connus et classés selon leur composition.

Chaque élément composant le verre apporte des propriétés spécifiques. Nous allons décrire quelques compositions de verres les plus courants et les propriétés qui en découlent.

- SiO_2 - B_2O_3 - M_2O

  M : métal alcalin.

  L'oxyde borique, B_2O_3, et les oxydes alcalins permettent essentiellement d'abaisser la température de fusion de la silice afin de faciliter le procédé de fabrication. Le verre BK7® de Schott est le représentant le plus courant de ce système.

- SiO_2 - PbO - M_2O

  M : métal alcalin.

  Ce type de composition est connu depuis longtemps puisqu'il a été très utilisé dans les cristalleries. Il trouve également des applications dans l'optique. En effet le plomb provoque une forte augmentation de l'indice de réfraction mais aussi une chute du nombre d'Abbe. Cependant, on observe une forte densité et une faible résistance chimique. L'indice de réfraction et la densité de ce type de verres sont :

$$n_D^{20} = 1.799$$
$$d = 4.6$$

En remplaçant le plomb par du titane (TiO_2) ou du zirconium (ZrO_2), des propriétés semblables sont observées, la résistance chimique est améliorée et la densité est réduite. Ainsi Essilor commercialise un verre au titane sous l'appelation FIT40® ; il présente les caractéristiques suivantes :

$$n_D^{20} = 1.706$$
$$d = 2.99$$

- SiO_2 - B_2O_3 - BaO ou SiO_2 - BaO - M_2O
  M : métal alcalin.

La présence d'oxyde de baryum permet d'augmenter l'indice de réfraction dans les mêmes proportions que le plomb mais en limitant l'augmentation de la dispersion. Ces systèmes présentent également une bonne résistance à l'abrasion.

- (SiO_2, B_2O_3) - M_2O - MO
  M : métal alcalin.

Lorsque l'on introduit des oxydes de zinc dans la composition du verre, on observe une très bonne résistance chimique. Les oxydes de calcium confèrent des propriétés mécaniques intéressantes.

- P_2O_5 - Al_2O_3 - MO (F_2O)
  M : métal alcalin.

Ce type de système apporte une bonne durabilité chimique. L'introduction de fluor provoque une baisse de l'indice de réfraction conjointement à une plus faible dispersion.

- B_2O_3 - La_2O_3 - MO
  M : métal alcalin.

Les lanthanides entrent dans la composition d'un groupe de verres très étendu. Leurs indices de réfraction sont élevés et la dispersion est faible. La présence d'acide borique apporte une bonne résistance chimique.

Comme les lanthanides, de nombreux oxydes provoquent une amélioration de l'indice de réfraction : Gd_2O_3, Y_2O_3, Nb_2O_5, WO_3, Ta_2O_5. Ils permettent également de diminuer la densité, d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance chimique.

On aboutit ainsi à une large gamme de verres : en effet les indices de réfraction peuvent varier de 1.4 à 2.4 et les nombres d'Abbe de 15 à 100. Les catégories de verres se retrouvent sur un diagramme reliant les nombres d'Abbe aux indices de réfraction (diagramme d'Abbe). Le schéma suivant est un diagramme d'Abbe des verres commercialisés par la société Schott[3].

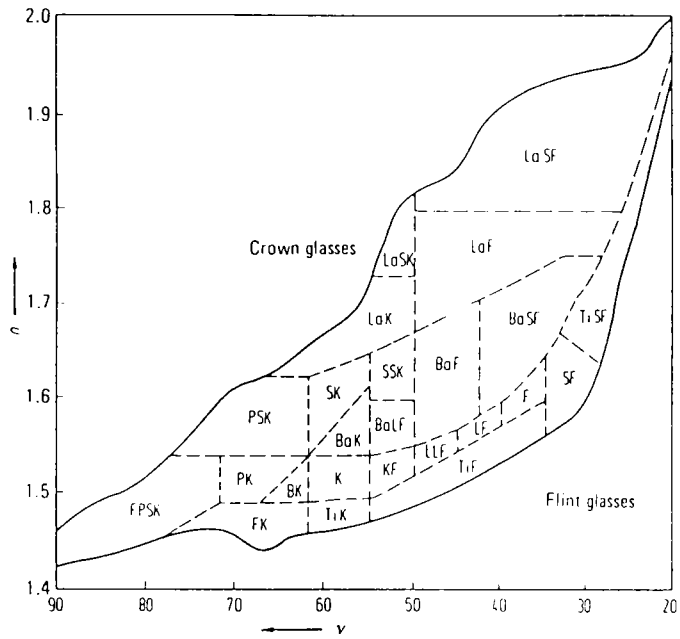


Schéma 1 : Diagramme d'Abbe des verres minéraux commercialisés par la Société Schott

K : 'crown' ; F : 'flint' ; L : léger ; S : lourd ; La : lanthane

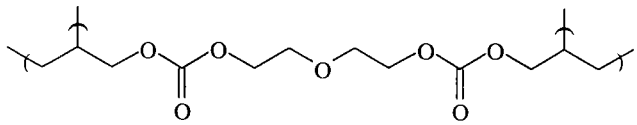
II - Les verres organiques

1 - Historique

Nous avons vu que les verres minéraux couvrent un large domaine d'indices de réfraction et de nombres d'Abbe. Les verres minéraux peuvent avoir des indices très élevés mais ils présentent l'inconvénient d'être cassants. Ils sont préparés par moulage dans des moules spéciaux résistant à de hautes températures. Ils doivent en outre subir une trempe. Celle-ci se pratique par réchauffage, à 700°C environ, de l'objet terminé, puis par refroidissement brutal qui fige les couches superficielles. Cette opération permet de solidifier l'objet vis à vis des chocs. De plus, si l'on va jusqu'à la rupture, celle-ci se traduit par une casse en très petits morceaux à arêtes émoussées.

Le développement des polymères organiques a permis aux lunetiers d'utiliser des méthodes de travail moins contraignantes et de s'orienter vers de nouveaux matériaux. Ces derniers sont plus légers et quasiment incassables.

Les premiers verres organiques ont été commercialisés en 1959 par la société Essilor sous la marque ORMA®. C'est une résine thermodurcissable fabriquée par polymérisation directe du carbonate de diallyle glycol (CR39). Ses caractéristiques sont les suivantes :



$n_D^{20} = 1.498$

$\nu = 58.6$

$d = 1.32$

Un traitement anti-reflets est quasiment indispensable pour ce type de verres. Il consiste en un dépôt d'environ 0.1 µm de substances minérales contenant du quartz.

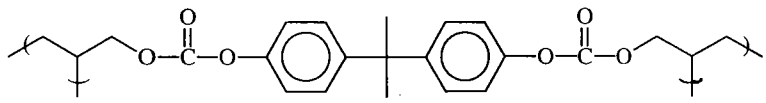
Un inconvénient des verres organiques par rapport aux minéraux est d'être facilement rayables. Pour palier ce défaut, des vernis sont déposés en fines couches (vernis Supra® d'Essilor).

L'indice de réfraction des bisallyles carbonates étant relativement faible (1.498 contre 1.525 pour le 'crown'), les recherches se sont orientées vers des verres pouvant allier résistance aux chocs, légereté et minceur. Ainsi des verres à moyens et hauts indices sont apparus sur le marché. Le tableau suivant rassemble les caractéristiques de quelques verres commerciaux.

Désignation	Société	Indice de réfraction	Nombre d'Abbe	Densité
ORMEX®	Essilor	1.56	37	-
ORGA16®	Ouest Optique	1.57	-	-
NIKON NL2®	Essor	1.58	-	-
ORMIL®	Essilor	1.61	32	1.39
LUMINUS III®	Toray	1.61	32	1.41

tableau 1 : Caractéristiques des principaux verres organiques commercialisés

ORMEX® est également un poly(bisallylcarbonate) et plus précisément le poly(bisallylcarbonate de bisphénol A) représenté ci dessous :

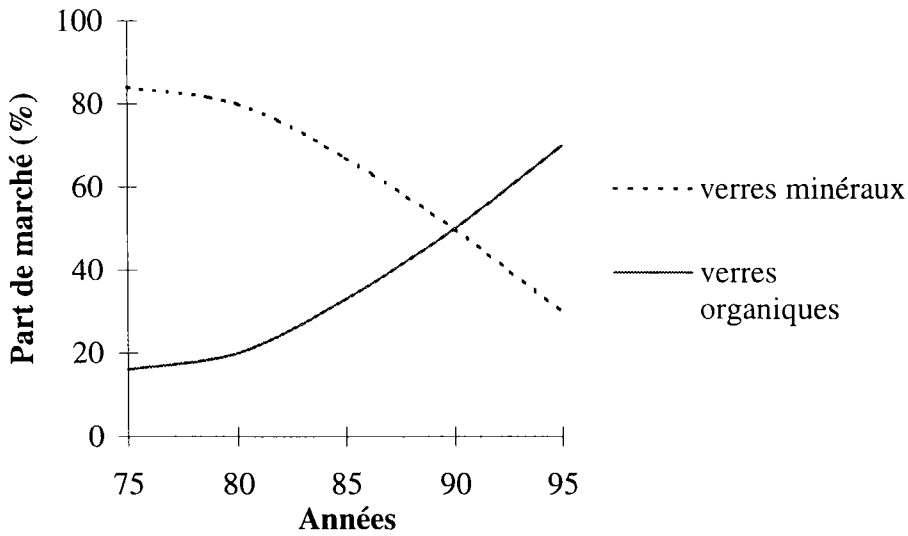


L'augmentation d'indice a permis d'obtenir des verres plus plats et plus minces. Ces verres possèdent une coupure ultra-violette à 380 nm environ.

Les verres à haut indices sont essentiellement commercialisés par des sociétés japonaises. Les indices de ces verres varient de 1.56 à 1.65 et les nombres d'Abbe de 32 à 40. Leur densité se situe dans la fourchette 1.24-1.5, c'est à dire qu'ils sont deux fois plus légers que les verres minéraux d'indices analogues. Les compositions de ces verres ne sont généralement pas connues. La lecture du grand nombre de brevets publiés chaque année dans ce domaine nous permettra de cerner les tendances actuelles.

2 - L'évolution actuelle des verres ophtalmiques

Grâce à leurs nombreux avantages (légereté, résistance aux chocs, sécurité, facilité de coloration, simplicité de moulage) les verres organiques tendent à remplacer complètement les verres minéraux. La courbe suivante nous montre l'évolution relative des deux marchés au cours de ces dernières années.



Aux Etats Unis ainsi qu'au Japon, la part de verres organiques atteint 75%, en France 70%.

Le cahier des charges requiert différentes contraintes :

* Le matériau doit être homogène, transparent et incolore.
* L'indice de réfraction doit être élevé pour limiter l'épaisseur du verre. Cependant, s'il est trop fin, il posera des problèmes de résistance aux chocs. Nous nous intéresserons aux indices moyens (compris entre 1.5 et 1.6) et hauts (supérieurs à 1.6).
* La dispersion doit être la plus faible possible, c'est à dire que le nombre d'Abbe doit être supérieur à 30.
* Il doit aussi avoir une bonne résistance chimique et mécanique.
* Il doit être compatible avec les vernis utilisés pour les traitements de surface.
* La température de transition vitreuse (Tg), caractéristique des polymères, doit être supérieure à 100°C pour éviter toute déformation lors d'une exposition prolongée au soleil.

La lecture des brevets publiés ces cinq dernières années nous amène aux premières conclusions suivantes.

* Les verres à *moyens indices* comportent souvent du poly(bisallylcarbonate de bisphénol A) (verre ORMEX® d'Essilor).
* Pour obtenir des *hauts indices*, des composés polyfonctionnels sont nécessaires comme les dérivés halogénés (sauf les fluorés), les polyaromatiques, les dérivés sulfurés ou les métaux organiques. Notons cependant que les dérivés halogénés possèdent une forte densité.

Les fonctions les plus représentées sont les acrylates, les dérivés allyliques et vinyliques, les uréthanes ou thiouréthanes. Les fonctions vinyliques apportent de bonnes propriétés mécaniques ainsi que les (thio)uréthanes, ces derniers permettant également une meilleure aptitude à être colorés. Les compositions de verres sont rarement monofonctionnelles ; des formulations permettent d'atteindre les propriétés optiques attendues.

Une étude bibliographique fait ressortir différents types de compositions de verres préparés par copolymérisation de monomères de natures diverses. Des thiols peuvent être introduits dans les formulations comme agent de transfert de chaîne.

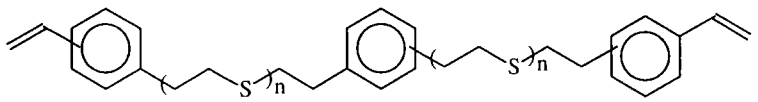
Nous décomposerons les natures de verres en deux classes : les monofonctionnels et les polyfonctionnels.

A - Les polymères monofonctionnels

L'étude d'homopolymères nous permettra de cerner les fonctions et groupements les plus fréquemment rencontrés dans la littérature ainsi que les propriétés optiques qui en découlent.

a - Les éthyléniques[4]

Un brevet[5] revendique l'homopolymérisation du monomère suivant :

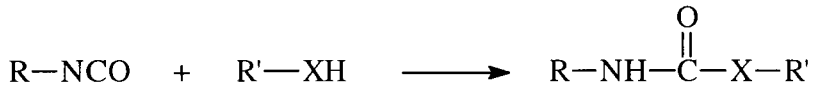


n = 2, 3

L'homopolymère obtenu par polymérisation radicalaire présente un indice de réfraction d'au moins 1.55 ; il est transparent et résiste bien aux chocs et aux solvants. Ces qualités permettent son utilisation comme verre ophtalmique.

b - Les (thio)uréthanes

La réaction d'un alcool (thiol) avec un isocyanate conduit à un poly(thio)uréthane. Selon la nature des produits de départ, le polymère final peut former un système réticulé qui lui confère de bonnes propriétés mécaniques.

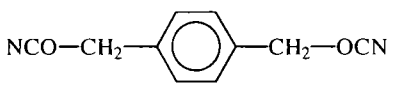


X = O, S

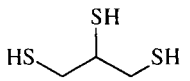
Les poly(thio)uréthanes utilisés dans les verres ophtalmiques[6, 7] sont généralement préparés par réaction d'un diisocyanate (diisocyanate de m-xylylène, diisocyanate de toluène, bis-(diméthylisocyanatométhyl)-benzène...) avec un polythiol (1-2 bis(mercaptoéthyl)-trithioglycérine, 1,3,5-tris(mercaptométhyl)-benzène...).

Un exemple est le polyuréthane suivant[8] obtenu à partir de :

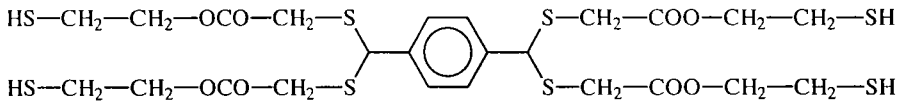
50 mmoles de



et 27 mmoles de



et 5 mmoles de



Le polymère final a les caractéristiques suivantes :

n = 1.65

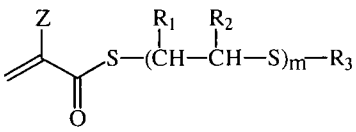
ν = 31.0

Tg = 101°C

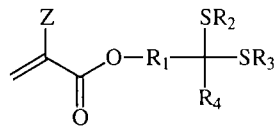
c - Les acrylates

Les polymères acryliques trouvent de nombreux domaines d'applications tels que les dispersants ou les floculants, les encres et peintures, les adhésifs ou les absorbants[9]... Cela provient de l'aptitude des monomères acryliques à être polymérisés, ainsi que des bonnes propriétés mécaniques des polymères. La transparence et la solidité du polyméthacrylate de méthyle ont conduit les chercheurs à s'intéresser à cette famille de composés pour des applications en lunetterie. De nombreux brevets mentionnent la préparation ou la polymérisation de monomères acryliques à haut indice de réfraction.
Ces molécules contiennent généralement du soufre ou une structure aromatique.

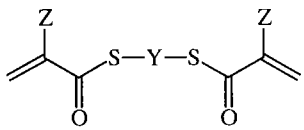
Ainsi, on rencontre souvent des (di)thioesters aliphatiques[10-19] soufrés de formule générale :

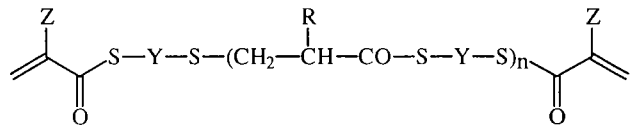


Z = H, Me ; R_1-R_2 = H, alkyl, aryl... m ≥ 1



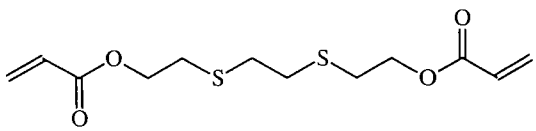
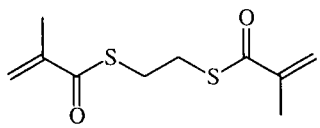
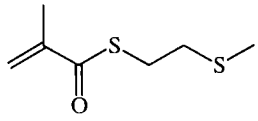
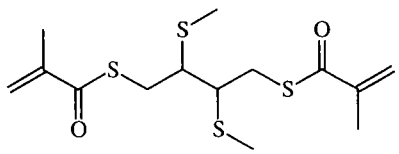
Z = H, Me ; R_1 = $(CH_2)_m$, $(CH_2)_n$-X-$(CH_2)_o$ avec m = 0-4, n ; o = 0-2 ; X = O, S
R_2-R_3 = alkyl, alkylthio ; R_4 = alkyl



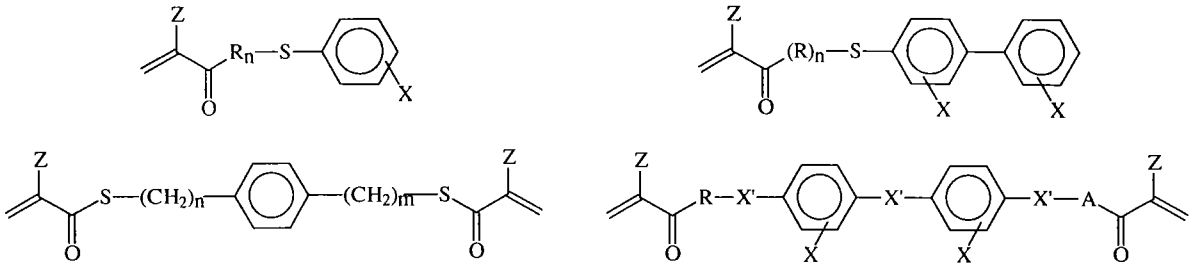


Z = H, Me ; Y = groupe sulfuré et/ou aromatique ; R = H, alkyl ; n ≥ 1

Quelques exemples correspondant à ces structures sont rassemblés ci dessous. Les indices de réfraction et les nombres d'Abbe mentionnés correspondent à l'homopolymère du produit cité.

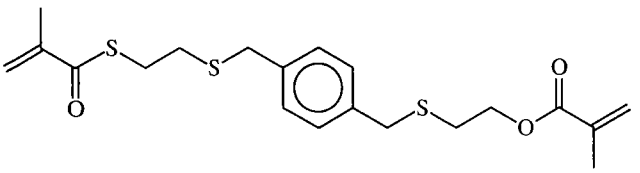
	ref	
	20	n_D = 1.575 ν = 46
	21	n_D = 1.608 ν = 35
	22	n_D = 1.639 ν = 34
	23	n_D = 1.64 ν = 38

Les acrylates utilisés dans des applications optiques comportent fréquemment des motifs aromatiques. Ainsi, on rencontre les structures suivantes [24-39] :

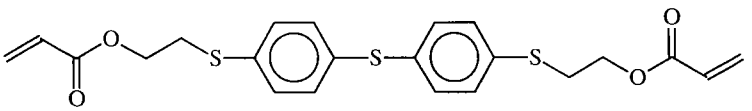


Z = H, Me
R = -O-CH_2-CH_2-, -O-$CH(CH_3)$-CH_2-, ...
n, m = 0-3
X = Cl, Br, I, Me, ...
X' = O, S

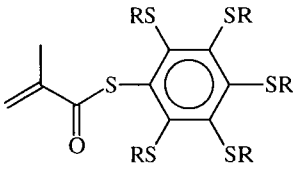
Citons à titre d'exemple quelques monomères correspondant à cette structure ainsi que les propriétés optiques de leur homopolymère.



ref 40 : n_D = 1.64, ν = 34.0



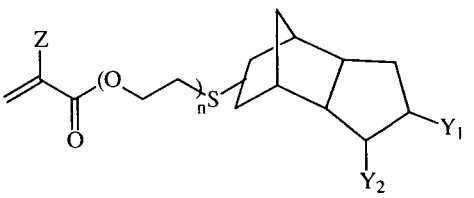
ref 41 : n_D = 1.656



ref 42 : n_D > 1.7

R = Me, Et, Ph, CH_2-Ph

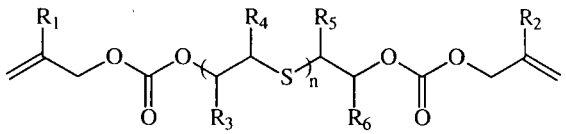
Parmi les dérivés acryliques à haut indice de réfraction, notons la présence de composés comportant dans leur structure un motif dicyclopentadiénique[43-49]. Ces composés répondent à la structure générale suivante :



où Z = H, CH_3
n = 0-4
Y_1, Y_2 = H, Cl, Br, I

d - Les carbonates

On trouve dans la littérature peu de références correspondant aux polycarbonates à applications optiques. Un brevet[50] rapporte la préparation du bisallyl carbonate suivant :



avec R_1, R_2 = H, CH_3
R_3-R_6 = H, alkyle
$n \geq 1$

La polymérisation de ce composé conduit à une résine transparente, ayant un indice de réfraction supérieur à 1.53, une bonne résistance aux chocs et une faible densité.

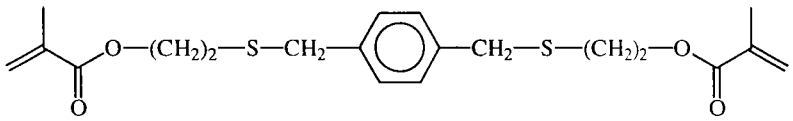
B - Les résines formulées

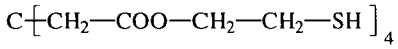
Nous avons vu dans le paragraphe précédent, différents types de fonctions polymérisables pouvant entrer dans la composition de verres ophtalmiques. Afin d'optimiser les propriétés optiques et mécaniques des verres, il est intéressant d'associer ces monomères. C'est le cas dans la majorité des brevets rencontrés. Nous allons donc voir les formulations les plus fréquemment employées.

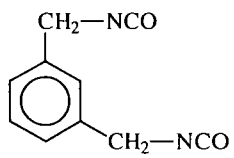
* **Acrylique - Uréthane** [51, 52]

Les monomères acryliques permettent d'obtenir des indices de réfraction élevés, tandis que la fonction uréthane confère de bonnes propriétés mécaniques.

Ainsi, la polymérisation du mélange suivant :





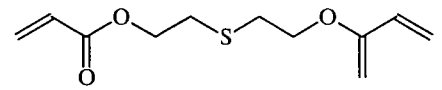


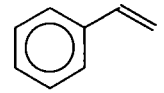
conduit à une résine transparente, solide et possédant un indice de réfraction élevé[53].

* **Acrylique - Ethylénique** [54-58]

On rencontre la copolymérisation de ces deux types de monomère comme dans l'exemple suivant[59] :

nombre de moles

50 

50 

La polymérisation de ce mélange conduit à un polymère transparent ayant les propriétés optiques suivantes :

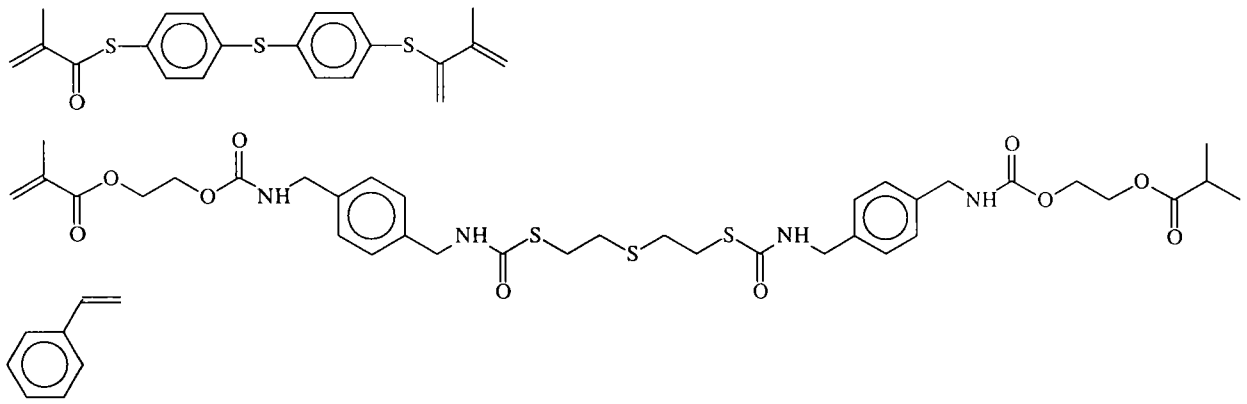
$n_D = 1.618$

$\nu = 42.0$

* **Acrylique - Uréthane - Ethylénique** [60-63]

La présence d'un atome de soufre dans la fonction thioester acrylique permet d'augmenter l'indice de réfraction de ces molécules. Il en est de même pour la fonction (thio)uréthane ; elle amène également une amélioration du nombre d'Abbe ; les dérivés vinyliques permettent de diminuer la densité du matériau.

La formulation à partir des produits suivants[64] permet d'accéder à un verre léger, transparent, ayant un indice de réfraction élevé :



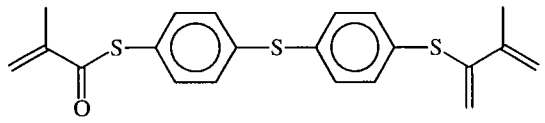
* **Acrylate - Thiol** [65]

L'introduction de thiol dans une formulation permet une augmentation de la réticulation ainsi que de l'indice de réfraction. Les thiols sont employés en général en tant qu'agent de transfert afin de contrôler la masse molaire du polymère ; ils modèrent ainsi la longueur de chaîne des polymères[66].

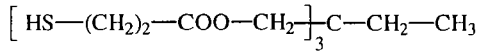
Des verres à haut indice de réfraction sont obtenus par polymérisation radicalaire d'un thioester acrylique, d'un trithiol et d'un ester acrylique[67] :

% (masse)

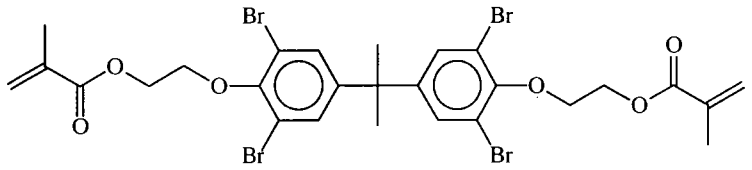
50



35



15



Ce mélange conduit après polymérisation à un polymère dont les caractéristiques sont les suivantes :

transparent et incolore

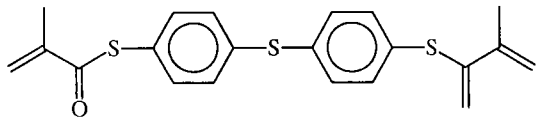
$n_D = 1.648$

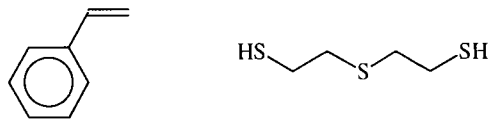
$\nu = 29.0$

$d = 1.39$

* **Acrylate - Ethylénique - Thiol** [68-74]

Un exemple d'une formulation est présenté ci-dessous[75] :





$n_D = 1.65$

Nous voyons donc que les compositions de verres organiques s'articulent autour de quelques classes de composés. Les groupements les plus fréquemment rencontrés sont les aromatiques et les fonctions soufrées. Des formulations sont généralement nécessaires afin d'optimiser les propriétés optiques et mécaniques attendues.

SYNTHESE DE MONOMERES METHACRYLIQUES

Afin d'établir une corrélation entre la structure chimique d'un monomère et ses propriétés optiques, nous avons fait varier diverses fonctions autour de la structure acrylique. Nous avons donc adopté la stratégie présentée dans sur les schémas 2 et 3. Nous pouvons séparer les monomères étudiés en deux groupes, selon qu'ils sont mono ou bis acrylés. A partir de ces structures de base, nous avons pu faire varier différents paramètres tels que les natures de cycles, les groupes fonctionnels, les hétéroatomes etc...

Nous devons garder à l'esprit que cette démarche de synthèse est indissociable de l'application que nous recherchons. En effet, rappelons que nous voulons déterminer les facteurs influants sur les propriétés optiques des monomères et plus particulièrement l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à obtenir des structures plutôt que d'optimiser les rendements de synthèse.

Ces monomères entreront dans la composition des verres ophtalmiques ; pour ceci, ils seront polymérisés selon un processus radicalaire. La polymérisation des acrylates étant trop rapide (de l'ordre de quelques secondes) pour contrôler la structure du polymère final, nous nous sommes limités à préparer des composés méthacryliques. De plus, ces derniers présentent une meilleure stabilité dans le temps que les acrylates.

schéma 2 : Stratégie de synthèse (1) - monomères monoacryliques

schéma 3 : Stratégie de synthèse (2) - monomères bisacryliques

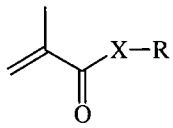
A' = (poly)cycle

B, B' = chaîne aliphatique pouvant contenir un hétéroatome

Z = fonction organique

I - Etude d'esters méthacryliques et de leurs dérivés

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats concernant l'étude des esters et dérivés d'esters méthacryliques à partir de la molécule de base suivante :

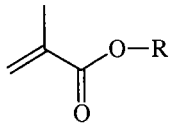


Il nous a semblé intéressant de voir l'effet joué par R-X au niveau de la fonction carbonylée. Nous avons donc étudié les trois catégories de monomères les plus fréquentes : les esters (X=O), les thioesters (X=S) et les amides (X=N-R'). Pour cette étude, nous avons choisi R = Et.

Rappelons ici que ces composés sont facilement polymérisables. Lors de leur préparation et quelle que soit la technique utilisée, la présence d'un inhibiteur de polymérisation tel que l'éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ) ou le bis-tertio-butyl hydroxy-toluène (BHT) est indispensable[76].

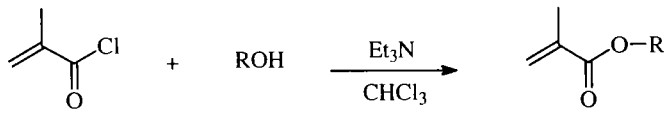
1 - Préparation d'esters méthacryliques

Nous allons voir les principales méthodes de préparation des esters méthacryliques :



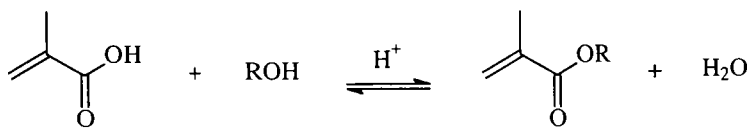
A - Estérification par le chlorure de méthacryloyle

La synthèse d'esters méthacryliques peut se faire par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool en présence d'une base tertiaire, la triéthylamine[77].



B - Estérification par l'acide méthacrylique

Une méthode simple d'estérification est de faire réagir un alcool avec un acide avec élimination d'eau :



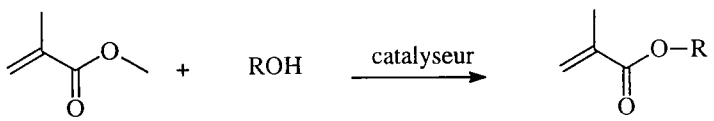
L'équilibre de cette réaction est déplacé en faveur de l'ester soit en augmentant la concentration en acide, soit en éliminant l'eau par entraînement azéotropique.

La réaction de l'acide méthacrylique avec un alcool se fait sous catalyse acide[78], acide paratoluène sulfonique (APTS), acide sulfurique (H_2SO_4), acide méthanesulfonique (CH_3SO_3H).

On peut également utiliser des résines échangeuses d'ions sur lesquelles sont greffés des groupements sulfoniques (Ph-SO_3H ou SO_3H). Cette technique permet d'adoucir les conditions de travail et limite la formation de produits secondaires[79].

C - Transestérification du méthacrylate de méthyle

On peut également envisager la synthèse d'esters méthacryliques par une réaction de transestérification :



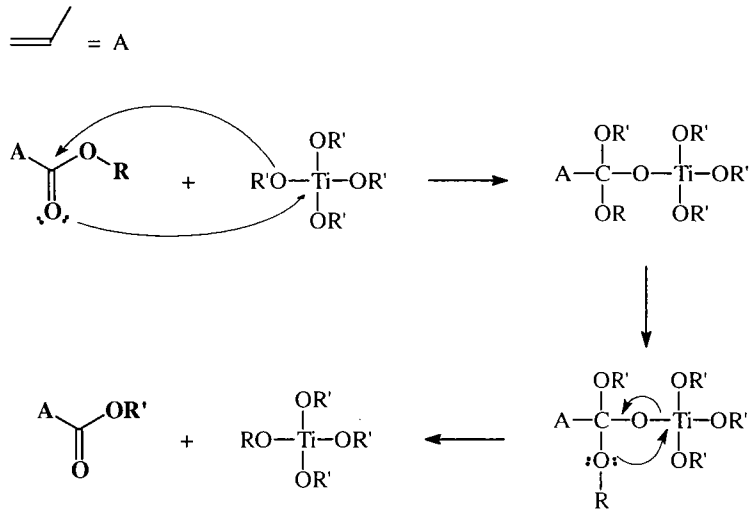
La réaction de transestérification entre le méthacrylate de méthyle et un alcool se fait en utilisant un grand excès de méthacrylate de méthyle qui joue ainsi le rôle de solvant et en présence d'un catalyseur[80]. Celui-ci peut être de type acide (acide paratoluène sulfonique[81], acide sulfurique) ou basique (alcoolates de sodium ou de potassium). L'utilisation de métaux de transition ($Ti(OiPr)_4$[82], $Zr(acac)_2$[83]) est souvent décrite dans les brevets[84, 85]. Cette méthode est en effet plus sélective que les précédentes ; elle peut être appliquée aux composés polyfonctionnels. L'équilibre de la réaction est déplacé en éliminant au fur et à mesure l'azéotrope formé entre le méthanol et le méthacrylate de méthyle. L'avancement de la réaction est en général mesuré par réfractométrie ; cette technique permet de déterminer la teneur en alcool dans le mélange distillé.

Le mécanisme de transestérification catalysée avec un titanate se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, il se produit une transalcoolisation du titanate de tétraisopropyle par l'alcool devant réagir avec l'ester[86] :

$$Ti(OiPr)_4 + 4\,R'OH \rightleftharpoons Ti(OR')_4 + 4\,iPrOH$$

Un large excès d'alcool R'OH est nécessaire pour déplacer l'équilibre de la réaction en faveur de $Ti(OR')_4$.

La deuxième étape est la transestérification catalysée par le titanate précédent[87].



Le catalyseur est ensuite régénéré :

Cette méthode est largement exploitée dans l'Industrie. Elle permet d'éviter l'emploi du chlorure d'acide gênant du fait de sa toxicité et elle limite la formation de produits secondaires. De plus son traitement est simple puisque l'acrylate final est récupéré par distillation.

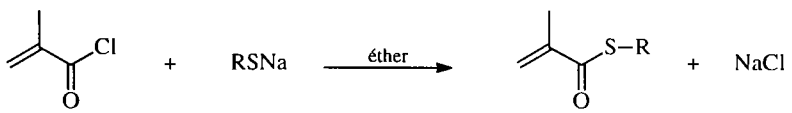
Au Laboratoire, on utilise l'estérification du chlorure d'acide pour sa facilité de mise en œuvre.

2 - Préparation de thioesters méthacryliques

Différentes méthodes de thioestérification sont envisageables. Nous examinerons plus en détails les méthodes utilisant le chlorure de méthacryloyle, l'acide méthacrylique ou l'anhydride méthacrylique. Ces réactions sont plus délicates que les estérifications du fait de la facilité des thiols à s'additionner sur la double liaison acrylique selon une réaction de Michael. De plus les thiols sont des réactifs plus fragiles que les alcools ; ils peuvent subir des réactions d'oxydation.

A - Réaction du chlorure de méthacryloyle sur un thiolate de sodium

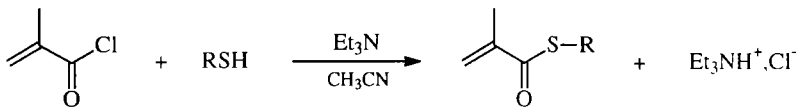
La synthèse de thioesters méthacryliques peut se faire par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un thiolate de sodium :



Cette réaction est simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de chlorure de sodium, facilement éliminable. Cependant, elle nécessite la préparation préalable de thiolate de sodium. La précipitation de ce sel peut également servir de méthode de purification du thiol de départ.

B - Réaction du chlorure de méthacryloyle sur un thiol en présence d'une base tertiaire

De façon comparable aux esters, les thioesters peuvent être préparés par condensation du chlorure de méthacryloyle sur un thiol en présence de triéthylamine.



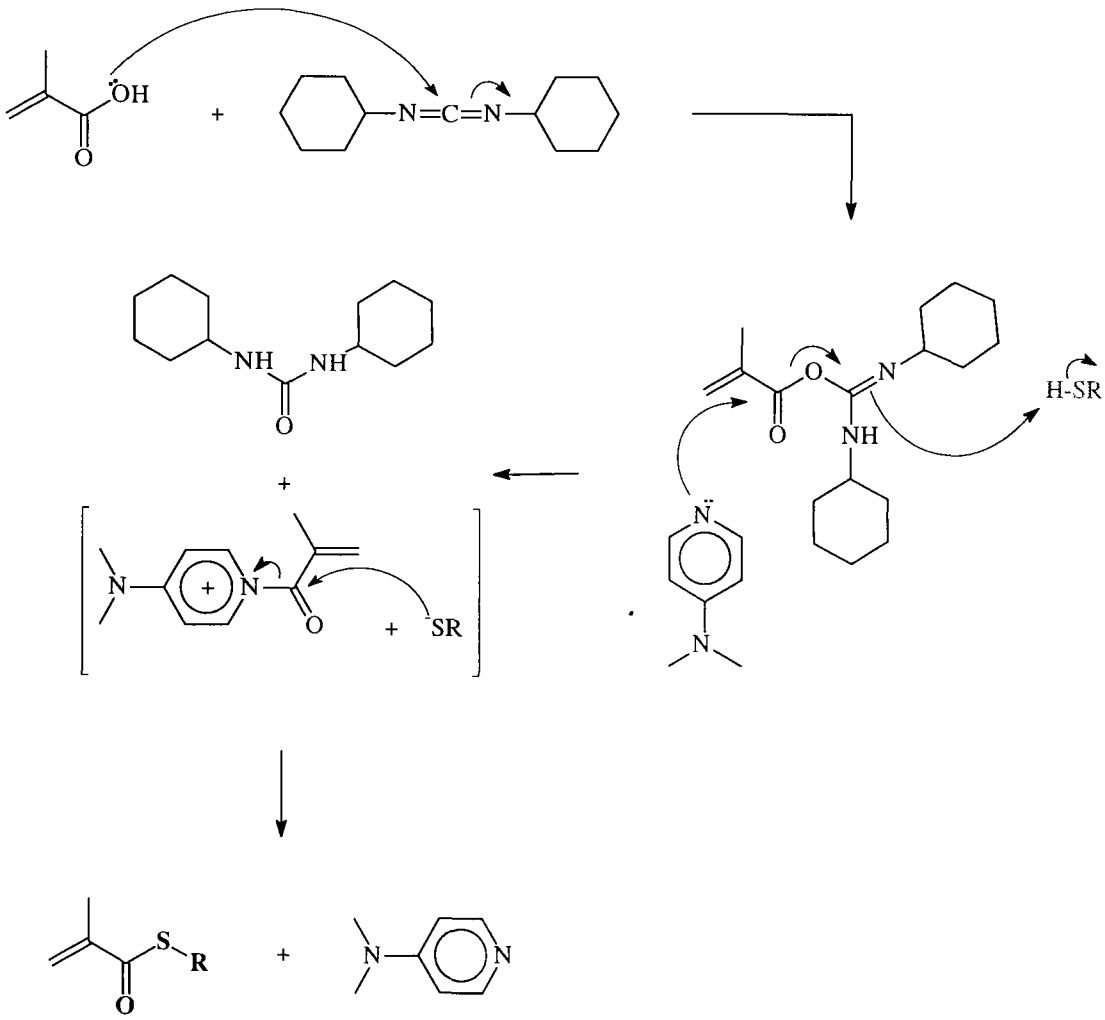
On peut utiliser cette technique lorsque le thiol initial n'est pas stable ou lorsque la préparation du thiolate n'est pas possible.

Les deux méthodes précédentes conduisent aux thioesters avec un rendement généralement faible du fait de la présence dans le thiol de départ de nombreux produits secondaires non identifiés.

C - Réaction de l'acide méthacrylique sur un thiol en présence de dicyclohexylcarbodiimide et de diméthylaminopyridine

Il est également possible d'utiliser une méthode de thioestérification à partir de l'acide méthacrylique.

Un thioester peut être obtenu par réaction du thiol précédent avec l'acide méthacrylique en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de diméthylaminopyridine (DMAP)[88]. Lors de cette réaction, le DCC, en quantité stœchiométrique, active l'acide méthacrylique. Il y a ensuite addition du thiol. Le DMAP, en quantité catalytique permet d'accélérer la réaction tout en limitant la formation de produits secondaires. Le schéma réactionnel est décrit ci-dessous :



Arbitrairement, nous avons choisi cette troisième méthode pour la préparation du thiométhacrylate d'éthyle.

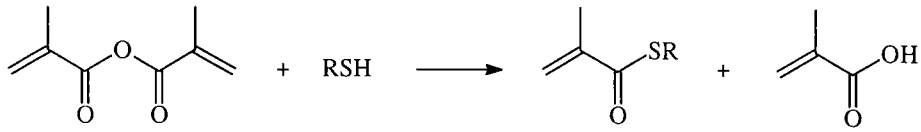
n° 1

rendement (rdt) : 40%

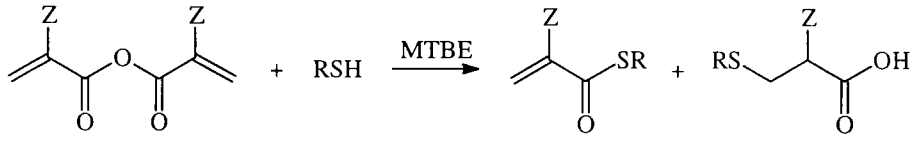
Cette réaction fournit un rendement de 40% après purification par chromatographie sur gel de silice.

D - Réaction entre un thiol et l'anhydride méthacrylique

Quelques procédés permettent l'obtention de thioesters méthacryliques à partir de l'anhydride méthacrylique.



Cette réaction peut se dérouler dans différentes conditions .Elle peut être catalysée par le chlorure de cobalt dans l'acétonitrile[89].
Un brevet[90] revendique la préparation de thioesters méthacryliques à partir de l'anhydride méthacrylique et d'un dithiol dans le méthyl *tertio*-butyl ether en catalyse par transfert de phase. Dans ces conditions, il se forme un thioester (a), mais aussi le produit d'addition de Michael (b) sur l'acide libéré.



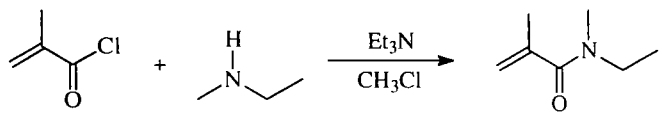
(a) (b)

Z = H, CH_3

3 - Préparation de méthacrylamides

La préparation de méthacrylamides se fait de façon analogue à celle des esters méthacryliques, c'est à dire par condensation du chlorure de méthacryloyle sur une amine secondaire en présence de triéthylamine. Il existe toutefois une différence dans le traitement de la manipulation, puisque le brut réactionnel ne subit aucun lavage acide ni basique du fait de la présence de la fonction amide.

Nous avons donc réalisé la réaction suivante :



n° 2

rdt : 76%

Le méthacrylamide est ainsi obtenu avec un rendement de 76% après purification par chromatographie sur gel de silice.

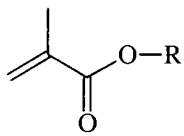
II - Synthèse de composés comportant un (poly)cycle

L'étude bibliographique nous a conduit à considérer les composés (poly)cycliques car ils présentent de bonnes propriétés de dispersion. De plus leur volume, plus important que celui de leurs analogues linéaires, confère aux molécules une faible densité.

1 - Etude de l'influence de (poly)cycles dans le cas de (bis)esters méthacryliques

A - Préparation de composés monoacryliques

Nous nous sommes intéressés tout d'abord à des monomères de structure simple afin de pouvoir étudier l'influence directe du groupement R sur les propriétés optiques :



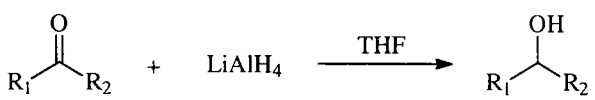
* *R est un monocycle de taille variable*

Les monomères dont la structure est décrite ci-dessus sont préparés à partir de cycloalcools et de chlorure de méthacryloyle selon la méthode décrite précédemment (paragraphe I-1-A). Le tableau suivant rassemble les rendements de cette réaction après purification par chromatographie sur gel de silice. Ces rendements sont satisfaisants, variant de 50 à 75% selon le radical R.

n°	R	rdt (%)
3	cyclopentyle	70
4	cyclohexyle	50
5	cycloheptyle	67
6	cyclooctyle	75
7	cyclododécyle	74
8	cyclopentadécyle	65

tableau 2 : rendements de synthèse des composés 3 à 8

Les alcools utilisés dans la réaction sont généralement commerciaux. Lorsqu'ils ne sont pas disponibles, ils sont obtenus par réduction de la cétone correspondante par l'hydure de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$) [91].

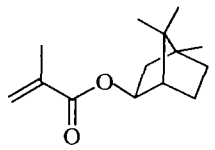


Le cyclopentadécanol (composé n° 9) est ainsi obtenu quantitativement.

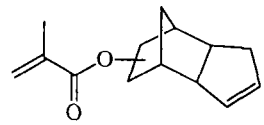
* *R est un (poly)cycle saturé*

La société ELF-ATOCHEM commercialise déjà au moins deux monomères comportant un polycycle saturé. Il s'agit du méthacrylate d'isobornyle (MAISOBOR) et du méthacrylate de dicyclopentadiényle (DCPMA) représentés ci-dessous :

MAISOBOR



DCPMA



Ces structures polycycliques saturées sont dites globulaires. Nous avons donc préparé une série de composés de ce type en introduisant dans la molécule une structure globulaire. Le schéma de synthèse reste le même que précédemment.

Le tableau n°3 récapitule les monomères ainsi préparés. Les rendements de réaction (après purification par chromatographie sur gel de silice) varient de 30 à 70% selon la nature de R.

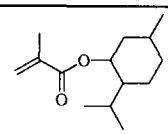
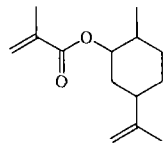
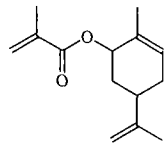
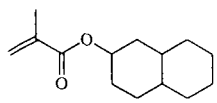
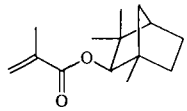
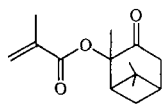
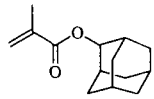
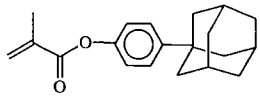
n°	Formule	rdt (%)
10		43
11		30
12		33
13		70
14		54
15		49
16		30
17		69

tableau 3 : synthèse de monomères méthacryliques comportant un motif globulaire

Deux alcools non disponibles ont été préparés par réduction de leur dérivé cétonique ; ils sont décrits dans le tableau suivant :

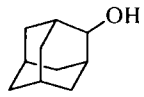
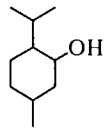
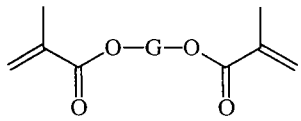
Alcool			rdt de réduction (%)
n° : 18	adamantanol		50
n° : 19	menthol		72

tableau 4 : rendements des réactions de réduction de cétones en alcools

B - Préparation de composés bisacryliques

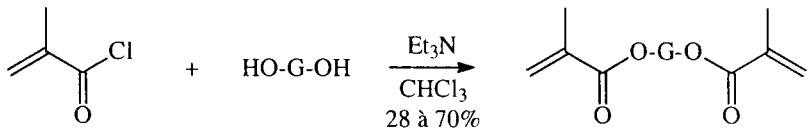
Dans ce qui précède, nous avons présenté uniquement des monomères monofonctionnels. Notre intérêt pour ces composés est facilement compréhensible. En effet, il est bien connu que les monomères acryliques conduisent à des polymères ayant une faible température de transition vitreuse, Tg. Or en lunetterie, il est légitime d'exiger une certaine dureté. Les monomères bifonctionnalisés forment un réseau réticulé en polymérisant. Ils peuvent donc être utilisés pour préparer des homopolymères.

Nous avons donc étudié des composés de structure :



G est une chaîne aliphatique contenant un motif glogulaire.

Leur synthèse représentée ci-dessous est classique :



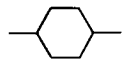
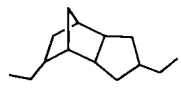
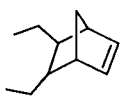
n°	Nature de G	rdt (%)
20		65
21		70
22		60

tableau 5 : Préparation de composés bisméthacryliques globulaires

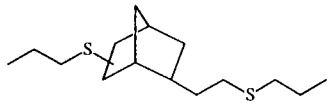
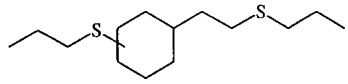
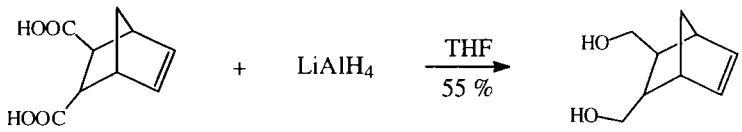
n°	Nature de G	rdt (%)
23		56
24		28

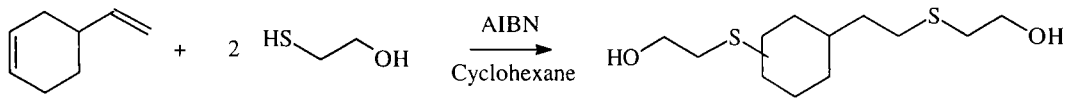
tableau 5 (fin) : Préparation de composés bisméthacryliques globulaires

Dans le cas des deux premiers cycles, les diols de départ sont commerciaux. Par contre le troisième bicycle n'est pas disponible sous sa forme diol. L'alcool[92] est donc obtenu par réduction du diacide correspondant par l'hydrure de lithium et d'aluminium[93] :



n° 25

Les alcools soufrés à la base de la préparation des composés n° 23 et 24 sont obtenus par addition radicalaire du mercaptoéthanol sur les doubles liaisons de (poly)cycles vinyliques[94] : le schéma suivant montre un exemple de ce type de réaction avec le vinyl-cyclohexène :



Les résultats obtenus lors ces réactions sont rassemblés dans le tableau suivant :

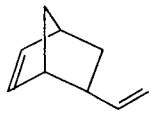
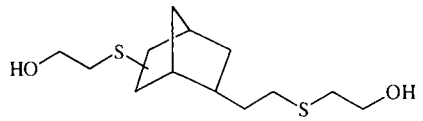
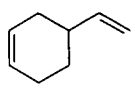
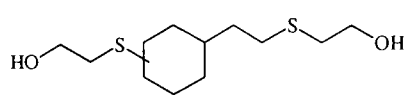
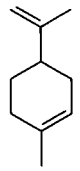
alcène de départ	alcool obtenu	rdt (%)
vinyl norbornène 	n° 26 : 	54
4-vinyl cyclohexène 	n° 27 : 	84
limonène 	mélange complexe d'alcools et de composés éthyléniques	

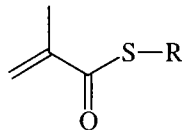
tableau 6 : Addition du mercaptoéthanol sur un alcène

Notons que la réaction du mercaptoéthanol n'est pas applicable à tous les terpènes éthyléniques. Un essai sur le limonène conduit à un mélange non purifiable d'alcools et de composés éthyléniques. Cela provient du fait que le limonène contient lui-même d'autres terpènes. De plus dans des conditions radicalaires, ces composés ne sont pas très stables et peuvent subir des réarrangements.

2 - Etude de l'influence de (poly)cycles dans le cas de (bis)thioesters méthacryliques

A - Préparation de composés monothioacryliques

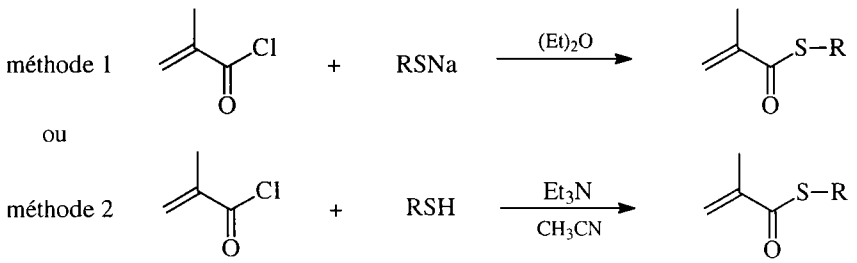
Afin de comparer l'influence de la taille de monocycles aliphatiques dans le cas des esters ou des thioesters, nous avons préparé une série de composés de structure :



R est un monocycle comportant de 5 à 15 atomes de carbone.

a - Réactions de thioestérification

Pour la synthèse de ces thioesters nous avons utilisé les méthodes de condensation du chlorure de méthacryloyle sur un thiolate de sodium ou sur un thiol en présence d'une base tertiaire. Les méthodes 1 et 2 sont rappelées ci-dessous



Les composés ainsi synthétisés sont rassemblés dans le tableau 7.

n°	R	Méthode	rdt (%)
28	cyclopentyle	1	32
29	cyclohexyle	1	40
30	cycloheptyle	2	32
31	cyclooctyle	2	35
32	cyclododécyle	2	31
33	cyclopentadécyle	2	49

tableau 7 : rendements de synthèse des composés 28 à 33

Les rendements de thioestérification (après purification par chromatographie sur gel de silice) varient de 31 à 49% selon la nature de R. Ces rendements sont relativement faibles ; de nombreux produits secondaires non identifiés se forment lors de la réaction.

Parmi les thiols de départ, seul le cyclohexylthiol est disponible. Avant d'envisager la synthèse de thiols, nous allons voir leurs méthodes d'obtention les plus classiques.

b - Préparation de thiols

α - Etude bibliographique

Il existe de nombreuses méthodes permettant de préparer des thiols[95] à partir de substrats tels que les alcools, les dérivés halogénés ou les oléfines. Nous allons considérer les techniques les plus fréquemment rencontrées en Industrie ou en Laboratoire. Notons toutefois que cette liste est non exhaustive.

- à partir du **sulfure d'hydrogène, H_2S**

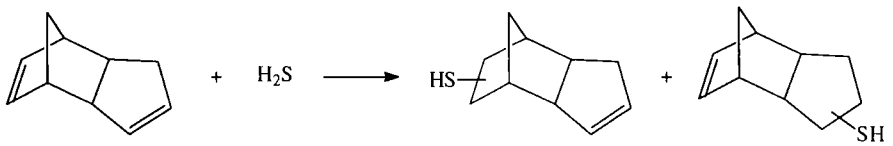
C'est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées en Industrie. Le sulfure d'hydrogène agit soit par substitution nucléophile sur un alcool pour donner des thiols primaires, soit par addition sur une double liaison éthylénique pour donner des thiols secondaires et tertiaires[96].

Les thiols primaires sont donc obtenus par substitution nucléophile du sulfure d'hydrogène sur un alcool primaire en catalyse acide ou basique. La réaction se passe à 300°C sur des catalyseurs de type alumine[97] imprégnés par des agents basiques (Na_2O, K_2O) ou des métaux de transition ($Co(CO)_8$[98], WO_3). Les thiols allant du thiométhanol au dodécanethiol sont ainsi préparés par ELF ATOCHEM sur le site de Lacq. Les thiols secondaires et tertiaires ne peuvent pas être obtenus de cette façon car du fait de la forte température de réaction, il y a risque de déshydratation des alcools de départ.

Il est à noter que le même procédé permet d'obtenir des sulfures ; pour ceci, il faut augmenter le ratio sulfure d'hydrogène sur alcool.

L'addition du sulfure d'hydrogène sur une oléfine linéaire (ou ramifiée) conduit sous catalyse acide à des thiols secondaires (ou tertiaires)[99]. Dans des conditions radicalaires, l'addition se fait dans le sens prévu par la règle de Markonikov[100]. Ainsi, à partir d'α–oléfines, des thiols possédant de 3 à 12 atomes de carbone sont préparés.

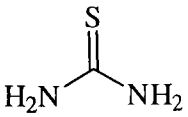
On peut également noter ici la préparation du dicyclopentadiènylmercaptan par addition du sulfure d'hydrogène sur le dicyclopentadiène[101, 102].



Cette réaction se produit en présence d'eau, de péroxyde (pouvant être remplaçé par une irradiation ultra-violette ou de l'azobis-iso-butyronitrile) et d'ions métalliques tels que le fer, le cobalt ou le nickel. La température de réaction est élevée, de 100 à 250°C.

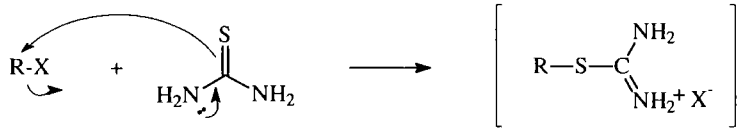
Les brevets mentionnant la préparation de ces thiols n'indiquent pas les proportions respectives de chaque isomère. Ces derniers ont des caractéristiques physiques trop proches pour que l'on puisse les séparer. De plus leur utilisation comme agent de vulcanisation dans les caoutchoucs ou comme agent de flottation dans l'extraction de minéraux ne nécessite pas de séparation.

- à partir de la **thiourée** :



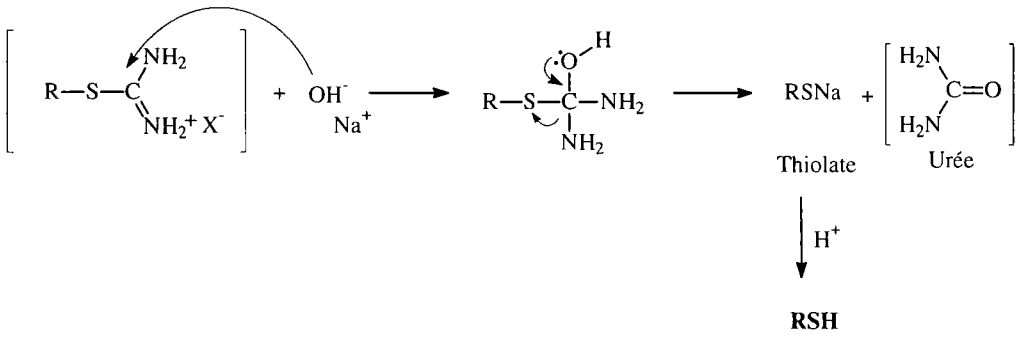
La thiourée permet la conversion d'alcools ou de dérivés halogénés en thiols. Cette transformation se produit en trois étapes : la première est la formation d'un sel d'isothiouronium ; ce dernier est hydrolysé en thiolate soit par une solution alcaline[103] soit par une amine de forte masse moléculaire[104,105] (par exemple la tétraéthylène pentanamine). Le thiol est généré après acidification. Cette réaction se produit soit dans un solvant léger comme l'éthanol ou le méthanol soit dans un solvant lourd comme le triéthylène glycol. L'utilisation de l'un ou l'autre des solvants dépend de la volatilité du thiol. Le mécanisme détaillé de cette réaction est représenté ci dessous.

1 - Formation d'un sel d'isothiouronium

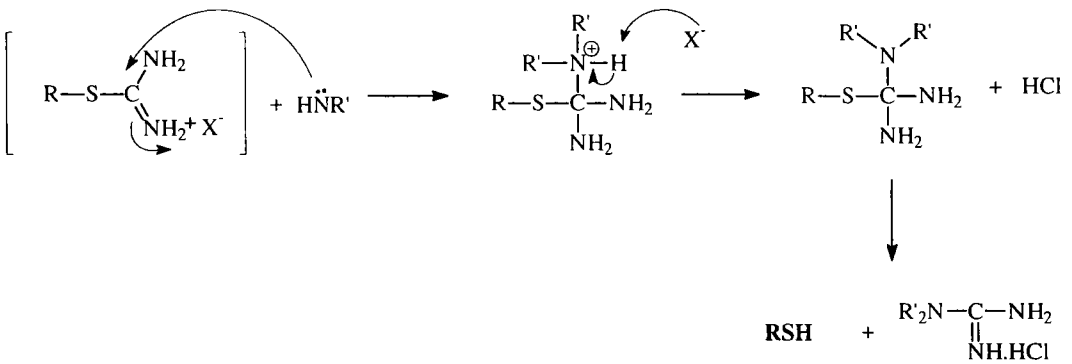


2 - Hydrolyse

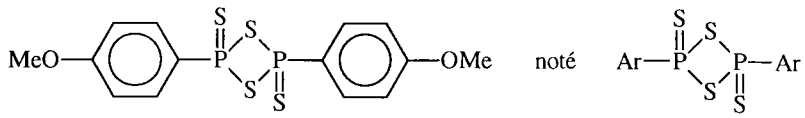
- par la soude



- par une amine

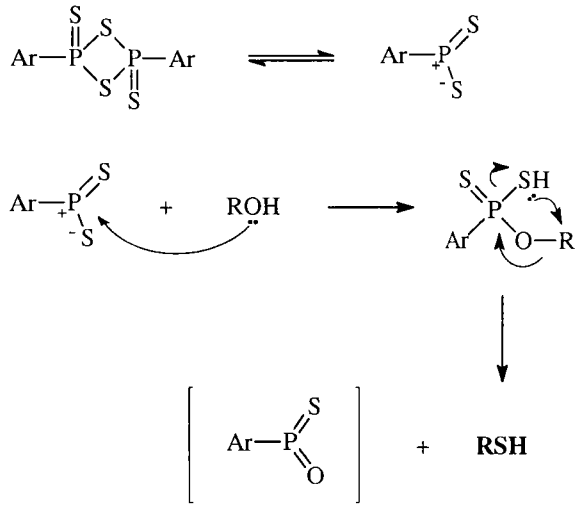


- à partir du réactif de Lawesson :



2,4- bis (4-methoxyphényl) - 2,4 -dithioxo-1,3,2,4 - dithiadiphosphétane

Le réactif de Lawesson, représenté ci-dessus permet la transformation de nombreux composés carbonylés en leurs équivalents thiocarbonylés[106]. On peut également l'employer avec les alcools pour obtenir des thiols[107]. Le mécanisme de cette transformation est représenté sur le schéma suivant :

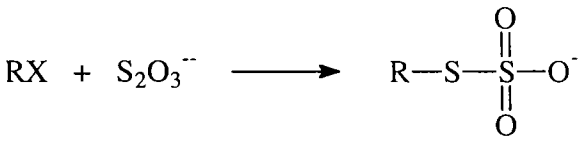


- à partir des **sels de Bunté** (hydrolyse)

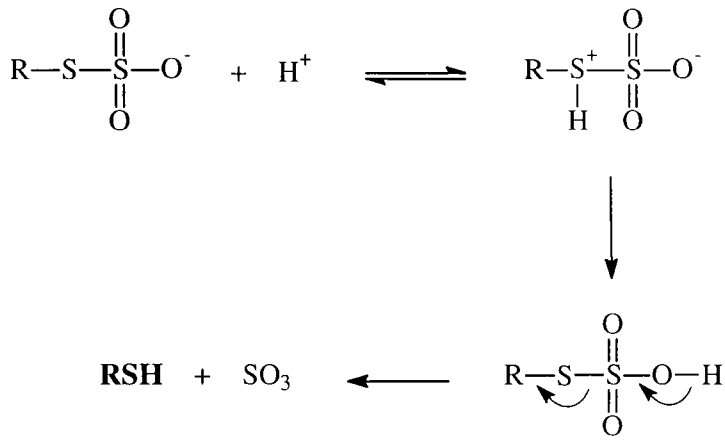
Les halogénures primaires, secondaires mais non tertiaires sont facilement transformés en sels de Bunté ($R\text{-}S\text{-}SO_3^-$) sous l'action d'ions thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$)[108, 109]. Ces sels sont hydrolysés en thiols à l'aide d'un acide[110, 111].

Le mécanisme de formation des thiols par ce procédé est décrit ci-dessous :

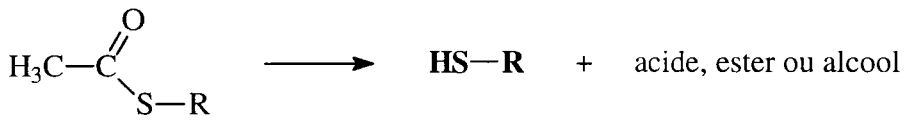
1 - formation du sel de Bunté



2 - hydrolyse



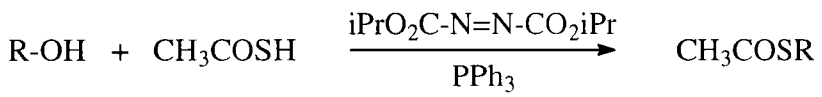
- à partir d'un **thioacétate** (déacétalysation)



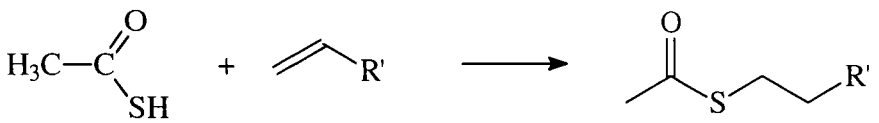
Ce procédé de préparation de thiol nécessite la synthèse préalable du thioacétate correspondant. Citons à titre d'exemple trois méthodes de thioacétalisation :

à partir d'un alcool tosylé[112] :

à partir d'un alcool selon une réaction de Mitsunobu[113] :

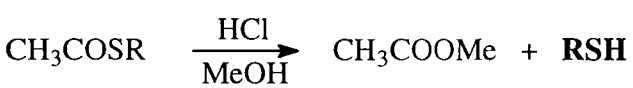


à partir d'un alcène par addition radicalaire de l'acide thioacétique[114] :



La deuxième étape est la transformation du thioacétate en thiol ; là encore, plusieurs méthodes sont envisageables.

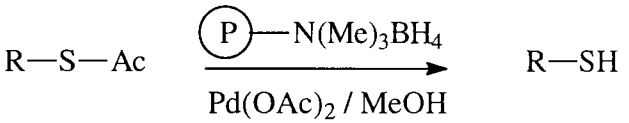
Il est possible d'effectuer une hydrolyse en milieu acide ou basique[115] :



La génération du thiol peut aussi se faire par réduction du thioacétate par un hydrure[116] :

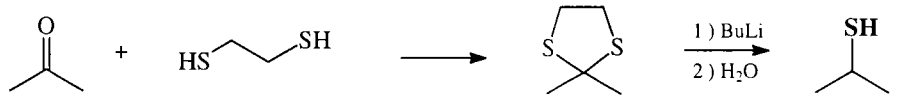
$$CH_3COSR \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3OH + \mathbf{RSH}$$

Des conditions plus douces ont été mises au point[117] en utilisant une résine échangeuse d'ions borohydrures et une quantité catalytique d'acétate de palladium :

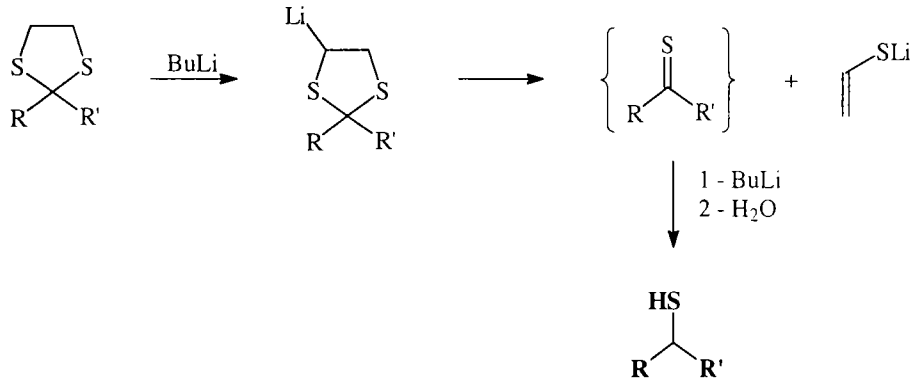


- à partir de **dithioacétals** (réduction)

L'action de l'éthanedithiol sur une cétone conduit à un dithioacétal cyclique stable. La conversion des dithioacétals en thiols se fait sous l'action d'une base forte, le butyl lithium[118].



La première étape est une méthode courante de protection des fonctions cétones. L'obtention de thiol à partir de dithioacétal se fait sous l'action d'un large excès (2.5 moles) de butyllithium. Cette transformation se fait en deux étapes :



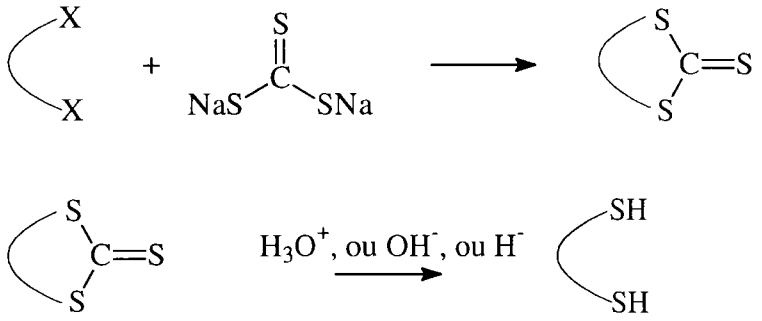
L'arrachement d'un premier proton conduit à un dérivé thiocétonique qui réagit lui-même avec l'excès de butyllithium[119]. Le thiol est formé après hydrolyse selon un mécanisme de transfert d'hydrogène[120].

Ce procédé permet également de préparer de sulfures lorsque l'on remplace l'eau par un autre électrophile, l'iodure de méthyle par exemple.

- à partir de **trithiocarbonates**

Les trithiocarbonates d'alkyle (obtenus par réaction du trithiocarbonate de sodium) (Na_2CS_3) sur des dérivés halogénés) sont facilement convertis en thiols sous l'action d'un acide[121], d'une base[122] ou par réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium[123, 124]

Cette méthode est tout particulièrement efficace pour obtenir des dithiols comme le montre le schéma suivant :



- à partir de **disulfures** (réduction)

Les disulfures R-S_2-R' peuvent être réduits de différentes façons :
- par l'hydrure de lithium et d'aluminium[125] :

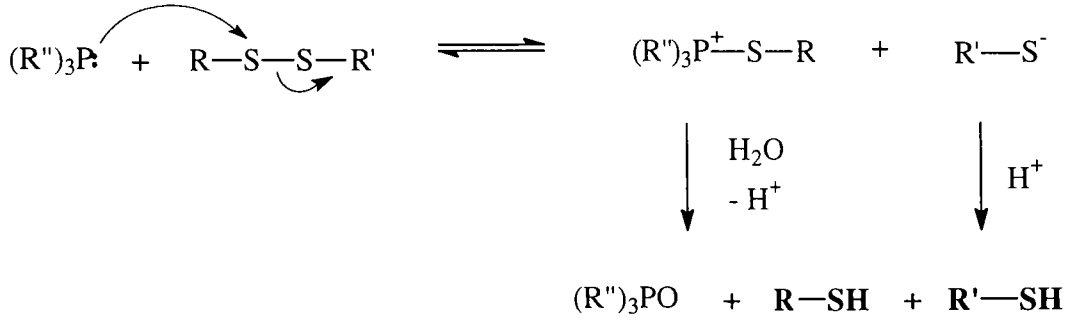
$$R{-}SS{-}R' \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4} \mathbf{R{-}SH} + \mathbf{R'{-}SH}$$

- par des trialkyl phosphines en milieu aqueux[126] :

$$R{-}SS{-}R' + (R'')_3P + H_2O \longrightarrow \mathbf{R{-}SH} + \mathbf{R'{-}SH} + (R'')_3PO$$

Ce type de préparation de thiols est assez peu utilisé industriellement car il nécessite la préparation de disulfures.

Le mécanisme de la réduction des disulfures par une phosphine en milieu aqueux est représenté ci-dessous.

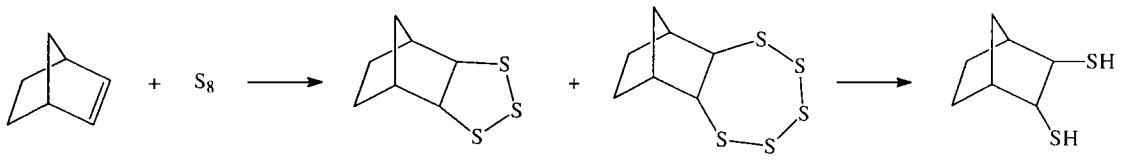


- à partir de **thiocyanates** (réduction)

Les thiocyanates sont obtenus soit par substitution nucléophile d'un halogène par l'ion thiocyanate (SCN^-), soit par addition de $(SCN)_2$ sur un alcène. Ces dérivés sont facilement réduits par un hydrure ($LiAlH_4$) pour donner des thiols[127].

- à partir de **soufre**

L'addition de soufre sur une double liaison d'un alcène (poly)cyclique donne un trithiolane qui peut être réduit en dithiol[128].



a b

Nous avons pris ici l'exemple du norbornène ; cette méthode peut également être étendue à des oléfines courantes telles que le dicyclopentadiène, le cyclohexène...

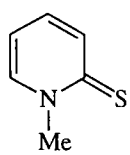
L'addition du soufre sur le norbornène a été tout particulièrement étudiée[129]. Cette réaction se produit dans des solvants aprotiques polaires comme la diméthylformamide ou le diméthylsulfoxyde. Deux produits sont obtenus majoritairement, le trithiolane (a) et le pentathiépane (b) avec un rendement global de 40%. Les produits a et b sont obtenus dans un rapport de 3 sur 1. Le pentathiépane se décompose en trithiolane lorsqu'il est distillé sous vide.

La transformation des trithiolanes et des pentathiépanes en dithiols se fait par réduction par un hydrure ($LiAlH_4$) ou par le sodium dans l'ammoniac.

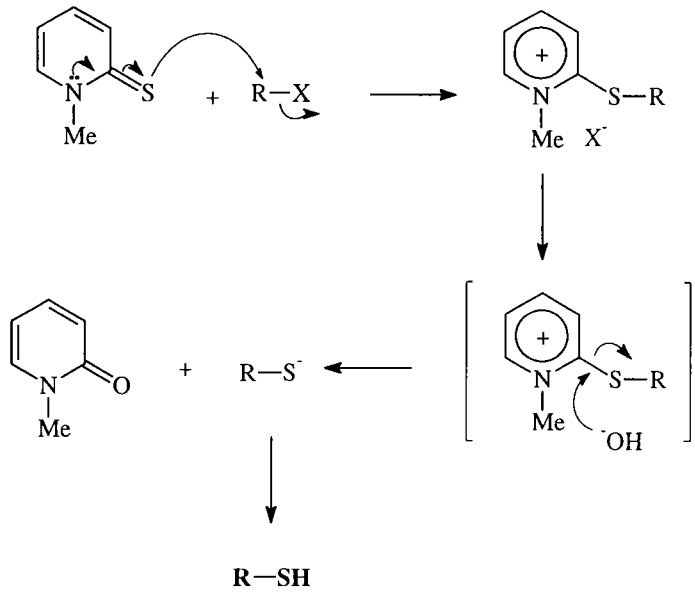
- à partir d'autres réactifs

Des réactifs particuliers ont été développés pour réaliser les transformations de dérivés halogénés en thiols en une seule étape et dans les conditions les plus douces possibles.

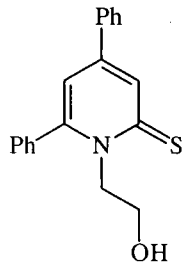
La N-méthyl-2(1H)-pyridothione est l'un de ces réactifs[130] :



Sa réaction avec les dérivés halogénés suit un mécanisme semblable à celui utilisant la thiourée. La N-méthyl-2(1H)-pyridothione réagit avec les halogénures pour donner un sel d'alkylthiopyridinium. Ce sel n'est pas stable dans des conditions basiques. Ceci permet la libération d'un thiolate transformé en thiol par acidification. Ce mécanisme est présenté ci-dessous :



On peut également citer la 1-(2-hydroxyéthyl)-4,6-diphénylpyridine-2-thione[131] :



Ce réactif permet également d'obtenir des thiols à partir de dérivés halogénés.

β - Préparation de cycloalcane-thiols

Parmi les différentes méthodes de préparation des thiols, nous en avons choisi deux afin d'obtenir des thiols cycliques de taille variable.

Pour des cycles moyens c'est à dire de 5 à 7 atomes de carbone, nous avons appliqué le schéma de synthèse suivant :

$$ROH + PBr_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} RBr$$

$$RBr + \text{Thiourée} \xrightarrow[\text{triéthylène glycol}]{} RSH$$

La première étape consiste en la bromation d'un alcool par le tribromure de phosphore[132]. Par ce procédé, la conversion des alcools est totale et les rendements sont de l'ordre de 60% (tableau 8).

n°	R	rdt (%)
34	cyclopentyle	59
35	cycloheptyle	74

tableau 8 : rendements de réaction de bromation d'alcools (R-Br)

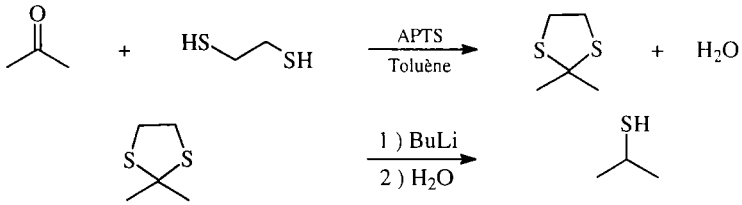
La transformation des cycles bromés en thiols se fait par action de la thiourée dans le triéthylèneglycol suivie d'une neutralisation par la tétraéthylènepentanamine[103]. Cette méthode s'applique aux thiols ayant un point d'ébullition inférieur à 130°C/1 bar. Elle permet d'obtenir des composés avec des rendements variant de 50 à 70 %, comme le montre le tableau 9.

Différents essais avec des composés chlorés n'ont pas permis d'obtenir de thiols, c'est pourquoi nous avons travaillé avec des composés bromés.

n°	R	rdt (%)
36	cyclopentyle	52
37	cycloheptyle	68

tableau 9 : rendements de réaction de thiolation de dérivés bromés

La réactivité des macrocycles (comportant au moins 8 atomes de carbone) est différente[133] ; c'est pourquoi nous n'avons pas pu appliquer la stratégie précédente. Nous avons utilisé le procédé de réduction des dithioacétals ; ce choix a été guidé par la publication de la préparation du cyclododécanethiol[118].



Une cétone est convertie en dithioacétal par action de l'éthanedithiol en présence d'acide paratoluène sulfonique (APTS) dans le toluène. Cette réaction est quantitative et la conversion de la cétone est totale. La réaction de coupure du dithiolane par le butyllithium est également quasi quantitative. Elle fournit ainsi des thiols avec de très bons rendements.

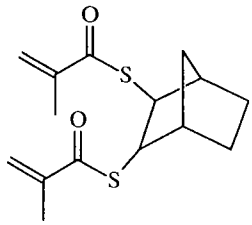
Le tableau 10 récapitule les rendements globaux de synthèse de thiols à partir de cétones.

R	dithioacétal n°	thiol n°	rdt (%)
cyclooctyle	38	39	quantitatif
cyclododécyle	40	41	91
cyclopentadécyle	42	43	quantitatif

tableau 10 : conversion de cétones en thiols

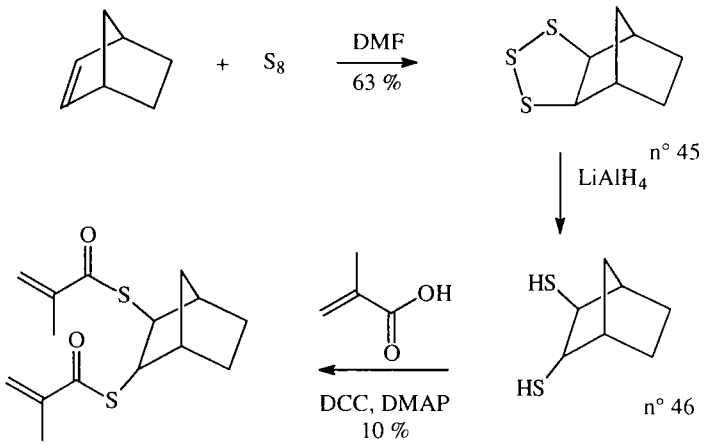
B - Préparation de composés bisthioacryliques

Nous avons déjà vu la synthèse de composés bisacryliques globulaires. Nous allons maintenant étudier un équivalent thioacrylique :



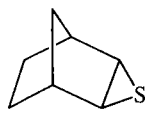
n° 44

Ce dérivé a été préparé selon le schéma réactionnel suivant :



La première étape de cette synthèse est l'addition de soufre sur le norbornène. Le dérivé trithiacyclique (n° 45) est obtenu avec un rendement de 63 %. Une analyse par spectrométrie de masse ne nous a pas permis de voir le dérivé pentathiépanique.

Notons que l'on observe également la présence de thiirane (8 %) dans les produits d'addition :



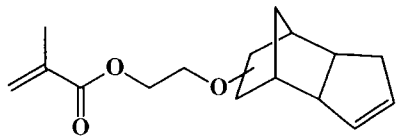
n° 47

Le dithiol n°46 est obtenu par réduction du composé tricyclique précédent par l'hydrure de lithium et d'aluminium.

La dernière étape est la réaction du dithiol n° 46 avec l'acide méthacrylique en présence de dicyclohexylcarbodiimide et de diméthylaminopyridine. Le monomère n° 44 est ainsi obtenu avec un rendement de 10 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

3 - Préparation de dérivés du dicyclopentadiène

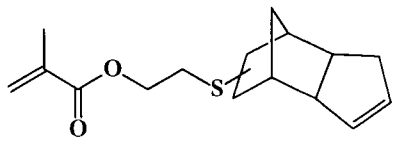
Notre cahier des charges nous a conduit à envisager l'étude de composés du type suivant :

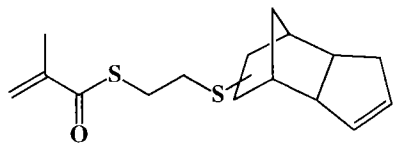


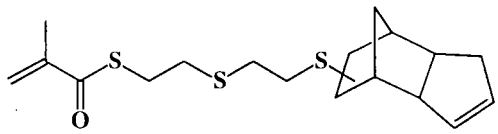
Le méthacrylate d'oxyéthyldicyclopentadiényle (DCPOEMA) a de nombreuses applications industrielles comme polymère ou copolymère dans les peintures, les vernis ou les produits d'entretien.

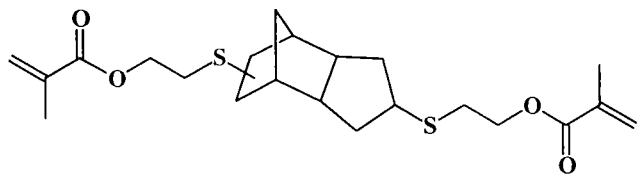
Ce composé présente des propriétés optiques intéressantes du point de vue de la dispersion. Cependant son indice de réfraction reste faible. Le dicyclopentadiène étant un produit de départ courant et peu coûteux, nous nous sommes intéressés aux composés méthacryliques qui en dérivent.

Plus spécifiquement, nous avons préparé des dérivés soufrés du dicyclopentadiène. Les monomères synthétisés au Laboratoire sont rassemblés ci-dessous.

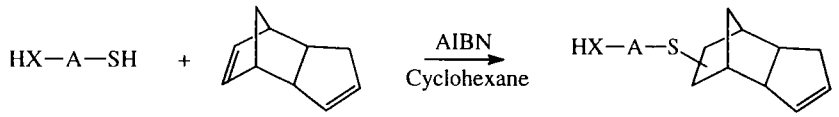
n° 48 

n° 49 

n° 50 

n° 51 

Les trois premiers composés (n° 48 à 50) sont préparés en deux étapes selon un schéma similaire. La première étape est l'addition radicalaire d'un thioalcool ou d'un dithiol sur le dicyclopentadiène dans le cyclohexane :



X = O, S
A = chaîne aliphatique

L'addition du thiol se fait sur la partie bicyclique du dicyclopentadiène. En effet, la double liaison du cycle à cinq atomes de carbone n'est pas réactive vis à vis des thiols[134, 135].

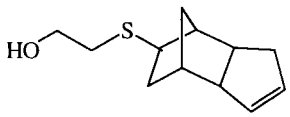
Les rendements de cette réaction sont rassemblés dans le tableau n° 11.

n°	X	A	rdt (%)
52	O	CH_2-CH_2	83
53	S	CH_2-CH_2	90
54	S	CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2	63

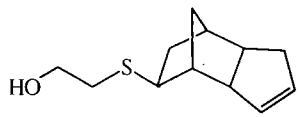
tableau 11 : Addition de thiols sur le dicyclopentadiène

Quelques remarques s'imposent à la suite de ce tableau.

Tout d'abord, l'addition du thiol peut se faire sur l'un ou l'autre des carbones de la double liaison réactive. On obtient ainsi un mélange de deux produits selon le sens d'addition du mercaptoéthanol.



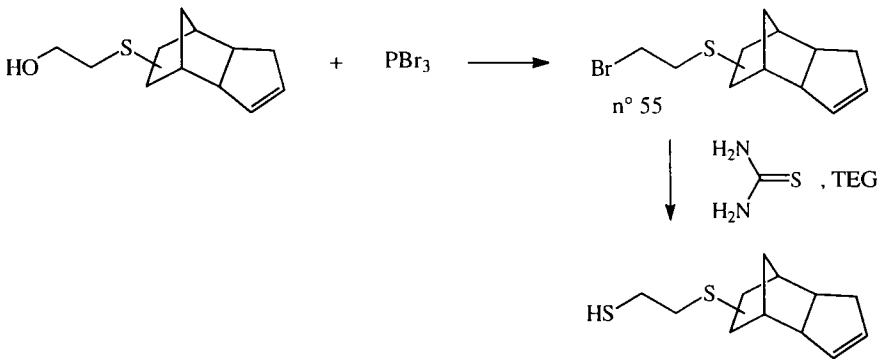
n° 52a



n° 52b

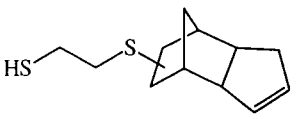
Une purification par distillation de cet alcool ne permet pas la séparation des deux isomères ; nous avons donc travaillé avec le mélange de produits. Il en est de même pour tous les produits d'addition radicalaire sur le dicyclopentadiène.

L'addition de dithiols sur le dicyclopentadiène conduit aux thiols n° 53 et 54. Nous avions tout d'abord envisagé la préparation du composé n° 53 selon un schéma classique :

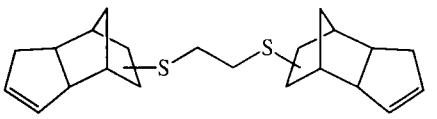


L'étape de bromation ne pose pas de problème et fournit un rendement brut de 79%. La transformation en thiol par la thiourée dans le triéthylèneglycol (TEG) est plus délicate, le rendement de cette réaction est de 23%. Le thiol n° 53 est ainsi obtenu en trois étapes à partir du dicyclopentadiène avec un rendement global de 15%. Nous voyons donc que la préparation de thiols par addition radicalaire d'un dithiol sur un alcène nous donne un rendement supérieur à celui du schéma classique faisant intervenir les dérivés halogénés et la thiourée.

Notons que lorsque l'on ajoute un dithiol sur le dicyclopentadiène, il peut se produire une réaction de double addition, c'est à dire que le thiol formé par une première addition sur le dicyclopentadiène peut à nouveau réagir avec une molécule de dicyclopentadiène. Ce phénomène se produit légèrement ; il peut être limité en modifiant les conditions opératoires. En effet au lieu d'additionner le thiol sur l'alcène, on effectue l'opération inverse. Lors de la préparation du composé 53, on a toutefois observé la formation de 6% du produit de double addition :



94%

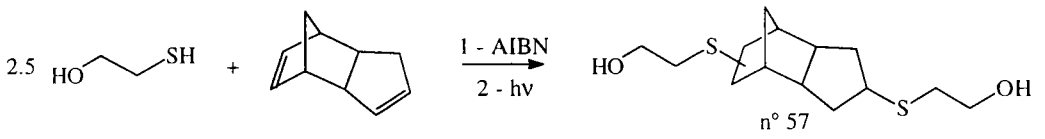


6%

n° 53 n° 56

Ce phénomène n'a pas été observé pour la synthèse du thiol n° 54.

Nous avons vu qu'en travaillant en milieu radicalaire, l'une des doubles liaisons du dicyclopentadiène est inactive. Le Groupement de Recherches de Lacq (Elf, Elf-Atochem) a mis au point des conditions dans lesquelles un thiol peut s'additionner sur cette double liaison :



n° 57

Nous avons déjà observé que l'addition radicalaire du mercaptoéthanol sur le dicyclopentadiène conduit à l'alcool n° 52. Une deuxième molécule de mercaptoéthanol a pu être introduite sous irradiation ultra-violette en présence de benzophénone.

Les monomères 49 et 51 sont obtenus par condensation du chlorure de méthacryloyle sur les alcools précédemment préparés. Ils sont ensuite purifiés par chromatographie sur gel de silice et les rendements de cette synthèse sont indiqués dans le tableau n°12.

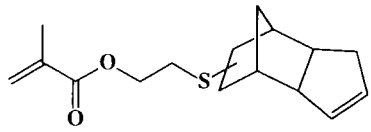
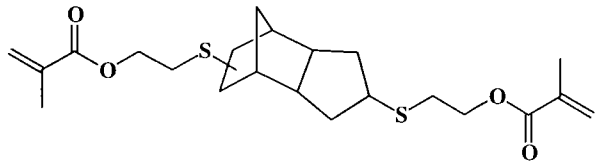
n°	Monomère	rdt (%)
48		82
51		10

tableau 12 : Préparation d'esters méthacryliques dérivés du dicyclopentadiène

Les thioesters 49 et 50 sont obtenus par réaction de l'acide méthacrylique sur les thiols 53 et 54 en présence de dicyclohexylcarbodiimide et de diméthylaminopyridine. Le rendement de ces réactions après purification par chromatographie sur gel de silice est indiqué dans le tableau suivant.

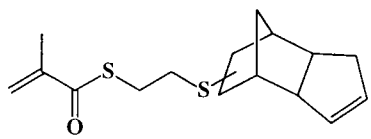
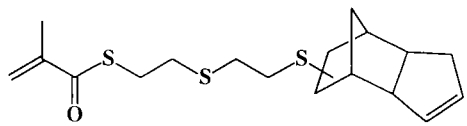
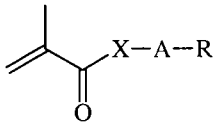
n°	Monomère	rdt (%)
49		30
50		35

tableau 13 : Préparation de thioesters méthacryliques dérivés du dicyclopentadiène

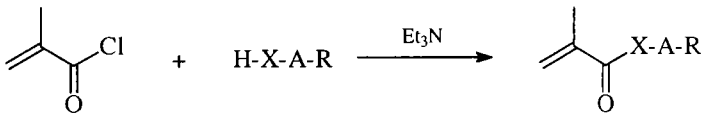
4 - Influence d'une chaîne carbonée entre la fonction acrylique et un motif (poly)cyclique

Dans le paragraphe II-1, nous avons montré comment nous pouvons introduire des cycles dans les monomères méthacryliques. Nous avons intercalé entre le cycle et la fonction acrylique une chaîne aliphatique linéaire pouvant contenir des hétéroatomes.



X = O, S
R = cyclohexyle, phényle
A = chaîne linéaire

La fonction acrylique est introduite comme précédemment cité :



Le tableau 14 regroupe l'ensemble des monomères de ce type ainsi que leur rendement de synthèse (à partir d'un alcool ou d'un mercaptan) après purification par chromatographie sur gel de silice.

n°	X	A	R	rdt (%)
58	O	$(CH_2)_6S$	cyclohexyle	54
59	O	$(CH_2)_2S$	cyclohexyle	48
60	O	$(CH_2)_2S$-S	cyclohexyle	58
61	S	$(CH_2)_2S$	cyclohexyle	41
62	S	$(CH_2)_2O(CH_2)_2S$	cyclohexyle	32
63	O	$(CH_2)_2S$	phényle	68

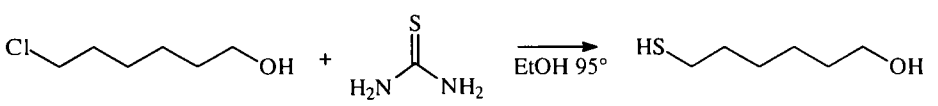
tableau 14 : récapitulatif de synthèse de composés 58 à 63

Nous allons maintenant décrire la préparation des alcools et thiols conduisant à ces monomères.

A - Cas d'un motif cyclohexyle

a - Addition d'un thiol sur un alcène

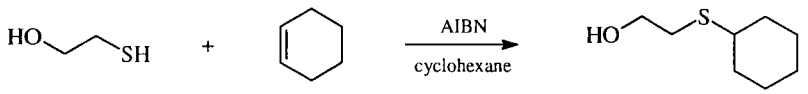
Les alcools et thiols de départ s'obtiennent par addition radicalaire d'un thiol hydroxylé ou d'un dithiol sur une double liaison en présence d'un initiateur radicalaire, l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Ces thiols sont généralement commerciaux ; toutefois, ce n'est pas le cas pour le 6-mercaptohexan-1-ol. Nous l'avons donc synthétisé à partir du 6-chlorohexan-1-ol et de la thiourée selon la réaction suivante[136] :



n° 64 rdt = 48%

Le composé n° 64 a été obtenu avec un rendement de 48% après purification par précipitation-réacidification du mercaptate. Le mécanisme de cette réaction est explicité dans le paragraphe II-2-A-a.

L'exemple suivant montre une réaction d'addition d'un thiol sur un alcène.



n° 65 rdt = 40 %

Le tableau suivant rassemble les composés ainsi préparés.

n°	alcène de départ	thiol	rdt (%)
66	cyclohexène	6-mercaptohexan-1-ol	44
65	cyclohexène	2-mercaptoéthan-1-ol	40
67	cyclohexène	1,2-éthanedithiol	53
68	cyclohexène	2-mercaptoéthyléther	42

tableau 15 : rendements des réactions d'addition radicalaire d'un thiol sur une double liaison

Lorsque l'on ajoute un dithiol sur une double liaison, on observe un léger pourcentage de double addition comme le montre le tableau ci-dessous.

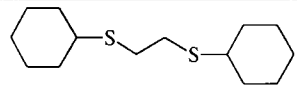
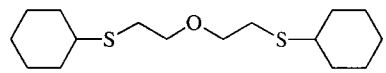
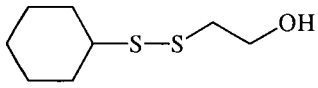
alcène de départ	n°	dithiol	produit de double addition	rdt (%)
cyclohexène	69	1,2-éthanedithiol		7
cyclohexène	70	2-mercaptoéthyléther		6

tableau 16 : addition d'un dithiol sur une double liaison

Nous n'avons pas cherché à séparer les produits de mono et de bisaddition à ce niveau de la synthèse des monomères. En effet les produits secondaires décrits dans le tableau 16 ne réagissent pas avec le chlorure de méthacryloyle ; ils sont éliminés par chromatographie sur gel de silice à l'issue de la réaction d'estérification.

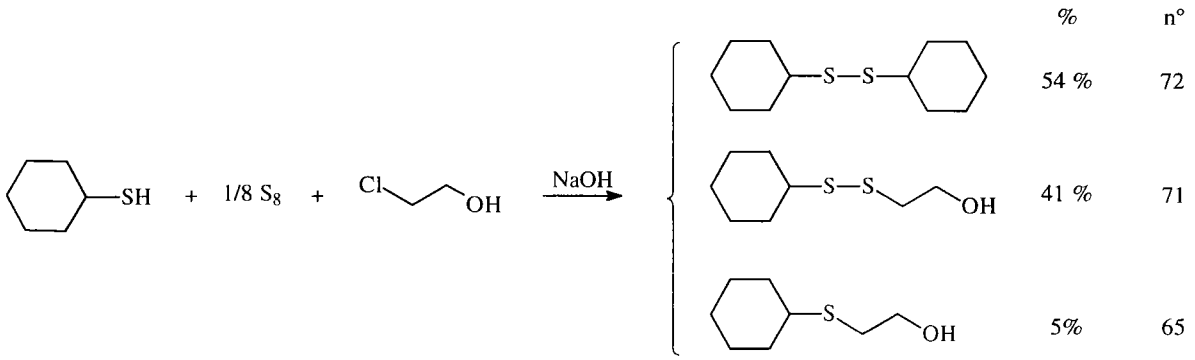
b - Préparation du disulfure de 2-hydroxyéthyle et de cyclohexyle

L'alcool servant à la préparation du monomère n° 60 est le disulfure de 2-hydroxyéthyle et de cyclohexyle :



n° 71

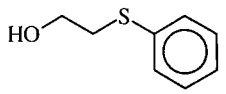
La synthèse de disulfures disymétriques a été développée au Laboratoire de Chimie Organique[137] ; celle-ci se réalise en une étape selon le schéma réactionnel suivant :



Lors de cette réaction[138] il se forme deux produits secondaires, le disulfure symétrique 72 et l'alcool monosulfuré 65. L'alcool attendu est isolé par chromatographie sur gel de silice. On pourrait limiter la formation de disulfure de cyclohexyle en travaillant sous atmosphère inerte.

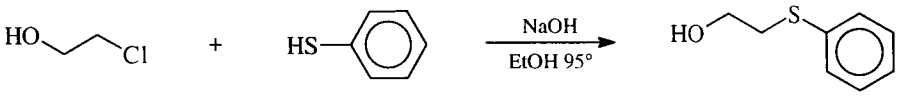
B - Cas d'un motif phényle

L'alcool conduisant au monomère n° 63 est le 2-phénylthio-éthanol :



n° 73

Cet alcool sulfuré s'obtient par réaction du chloroéthanol avec le thiophénol dans la soude alcoolique[77] avec un rendement de 70%.

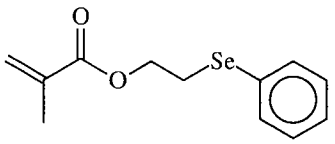


n°73 rdt = 73%

5 - Etude d'un dérivé sélénié

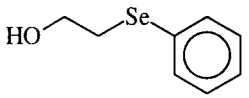
Nous avons vu jusqu'à présent des composés oxygénés et soufrés. Nous avons donc voulu étudier un autre chalcogène, le sélénium. En effet cet élément, malgré sa toxicité, est parfois utilisé dans les verres ophtalmiques minéraux.

Par analogie au monomère n° 63, nous avons envisagé la préparation du monomère suivant :



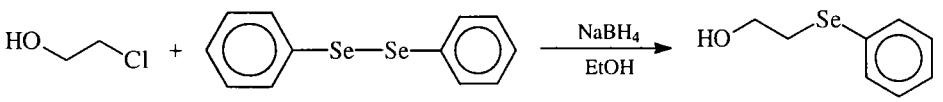
n° 74

L'alcool conduisant à ce monomère est le 2-phénylséléno-éthanol :



n° 75

Ce composé a été préparé selon le schéma suivant :



n° 75 rdt : quantitatif

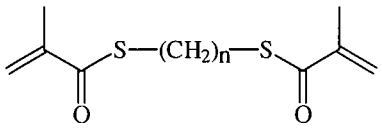
L'introduction de sélénium dans une molécule se fait à l'aide du diphényle disélénure. En effet, l'équivalent sélénié du thiophénol n'est pas stable ; il doit être généré *in situ* par réduction du disélénure par le borohydrure de sodium[139]. Le sélénophénolate ainsi formé réagit avec le chloroéthanol par une simple réaction de substitution. On obtient ainsi le composé n° 75 de façon quantitative et sans purification.

III - Etude de différents groupements et fonctions

Après avoir étudié différents composés comportant des (poly)cycles, nous nous sommes intéressés aux fonctions et groupements les plus courants de la chimie organique.

1 - Etude des longueurs de chaînes aliphatiques

Nous avons étudié l'influence des longueurs de chaînes carbonées à l'aide de monomères de structure suivante :



n = 2, 3, 6

Ces bisthioesters sont préparés par réaction de l'acide méthacrylique avec les dithiols en présence de dicyclohexylcarbodiimide et de diméthylaminopyridine. Ils sont ensuite purifiés par chromatographie sur gel de silice.

Les résultats de cette réaction sont rassemblés dans le tableau suivant.

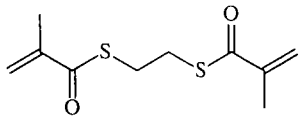
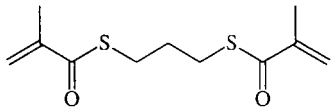
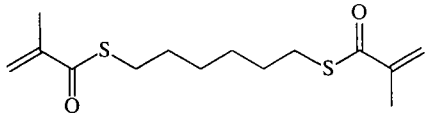
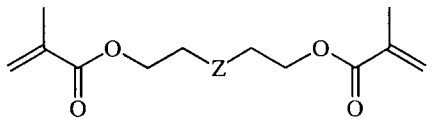
n°		Monomère	rdt (%)
n=2 :	76		53
n=3 :	77		51
n=6 :	78		50

tableau 17 : préparation des thioesters n° 76 à 78

Malgré l'utilisation de thiols de départ commerciaux, les rendements de ces réactions sont moyens (de l'ordre de 50%)

2 - Etude de différentes fonctions dans la chaîne estérifiante

Nous avons étudié plusieurs fonctions soufrées et azotées en travaillant avec une structure fixe représentée ci-dessous :

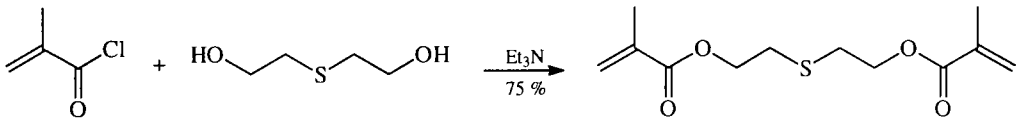


Z : fonction soufrée ou azotée

A - Etude de fonctions soufrées

$Z = S$

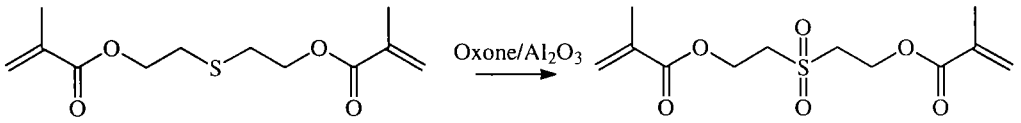
Le cas où Z=S est très simple ; le monomère est obtenu par condensation du bis (2-hydroxyéthyl) sulfure sur le chlorure de méthacryloyle :



n° 79

$Z = SO_2$

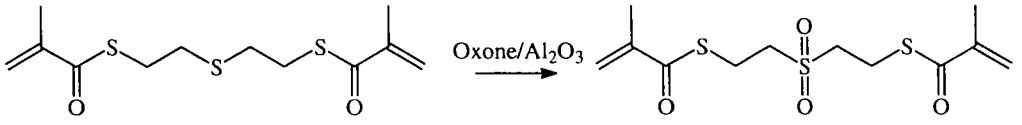
Les sulfones sont obtenues par oxydation totale de dérivés sulfurés. On peut ainsi utiliser une large gamme d'oxydants plus ou moins puissants. Nous avons choisi l'oxone[140], mélange à base d'oxydes ($2KHCO_3$, $KHSO_4$, K_2SO_4).



n° 80 rdt = 63 %

Cette réaction est complète et fournit un rendement de 63% après purification par chromatographie sur gel de silice. L'inconvénient majeur de ce produit est d'être solide et très faiblement soluble dans les solvants usuels.

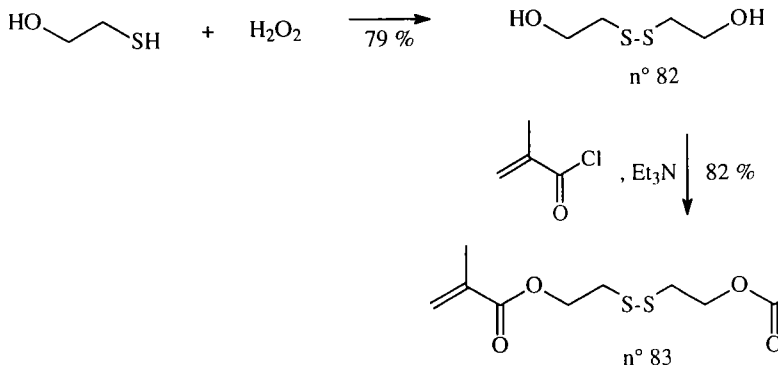
De la même façon nous avons oxydé le bisthioester correspondant au produit n° 79, c'est à dire le méthacrylate de sulfure de mercaptoéthyle (SMEMA) avec un rendement de 35% :



SMEMA n° 81 rdt = 35 %

$Z = S\text{-}S$

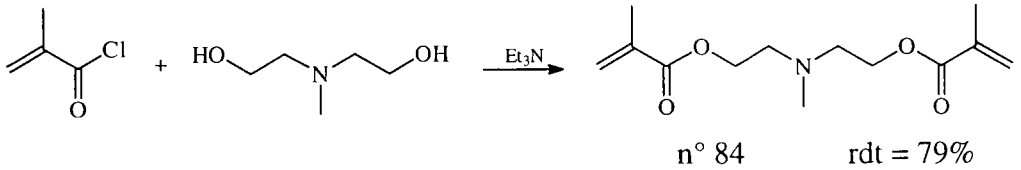
Afin de compléter la gamme des fonctions sulfurées, nous avons introduit la fonction disulfure et ce de la façon suivante :



Le composé n° 83 est obtenu par condensation du 2-hydroxyéthyle disulfure sur le chlorure de méthacryloyle, le disulfure étant lui-même préparé par oxydation du mercaptoéthanol par l'eau oxygénée à 30%[141]. Ces deux réactions s'effectuent avec de bons rendements : 79% (après purification par distillation sous pression réduite) pour l'oxydation et 82% (après purification par chromatographie sur gel de silice) pour la préparation de l'acrylate.

B - Etude d'une fonction amine

Nous ne citerons ici qu'un seul exemple de dérivés azotés. Ces derniers font l'objet d'une étude plus complète au Laboratoire[142]. Dans le but d'étudier la fonction amine, nous avons réalisé la synthèse suivante :

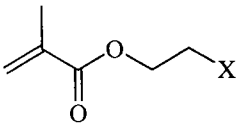


n° 84 rdt = 79%

La synthèse de ce produit est classique. La fonction amine entraîne simplement un léger changement dans le traitement de la manipulation : le lavage acide destiné à éliminer le sel d'ammonium formé est remplacé par une filtration de ce sel.
Le composé n° 84 est ainsi obtenu avec un rendement de 79% après purification par chromatographie sur gel de silice.

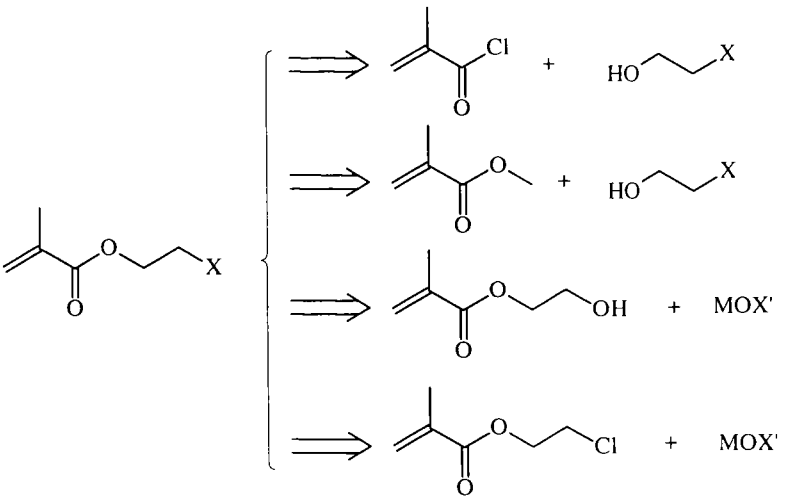
3 - Etude de différentes fonctions en bout de chaîne estérifiante

Nous avons étudié quelques fonctions dans la chaîne estérifiante. Nous allons maintenant étudier l'influence de divers groupements à l'extrémité de la chaîne aliphatique à l'aide de composés de type :



X = groupement variable

Selon la nature des groupements X, différents modes de synthèses ont été envisagés.



M = Na, K
X' = fonction variable

Lorsque l'alcool correspondant à l'ester désiré existe, nous avons utilisé le premier ou le second schéma. Nous pouvons également faire varier le groupement final par réaction de substitution sur le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) ou le méthacrylate de chloroéthyle (MACLE). La réactivité de ces deux derniers produits est différente. Celle de l'HEMA dépend de la nucléophilie de l'atome d'oxygène tandis que celle du MACLE dépend de l'accessibilité du carbone en α du chlore et de la labilité de ce dernier.

A - Réaction du chlorure de méthacryloyle sur les alcools de type HO-$(CH_2)_2$-X

La réaction de condensation d'un alcool sur le chlorure de méthacryloyle en présence de triéthylamine a été appliquée pour divers groupements X. Les monomères ainsi obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-dessous, ainsi que leur rendement de synthèse après purification par chromatographie sur gel de silice.

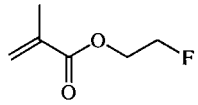
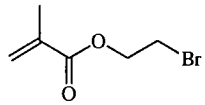
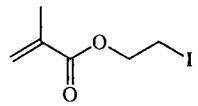
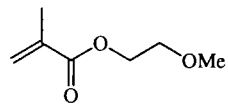
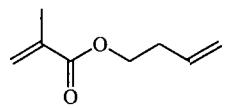
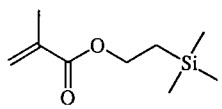
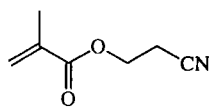
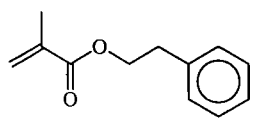
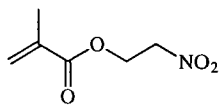
n°	X	Monomère	rdt (%)
85	F		25
86	Br		40
87	I		85
88	OMe		85
89	$CH=CH_2$		29
90	$Si(Me)_3$		55
91	CN		40
92	Phényle		88
93	NO_2		0

tableau 18 : Rendements de synthèse des composés 85 à 93

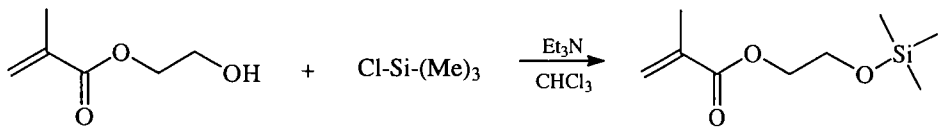
Les composés 85 à 92 sont obtenus avec des rendements variables. Notons le rendement nul pour le composé 93. La synthèse de ce dérivé a également été envisagée par estérification et transestérification. Mais ces méthodes ne nous ont pas permis d'obtenir le monomère attendu. Le groupement NO_2 fortement attracteur d'électrons doit désactiver la fonction alcool. De précédents travaux[143] ont montré qu'il est impossible de préparer le composé n° 93 à partir du méthacrylate de 2-chloroéthyle et de nitrate d'argent.

B - Utilisation du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

Le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle nous a permis d'obtenir trois produits tels que : X = O-$Si(Me)_3$, O-(PO)-$(OEt)_2$, O-(PS)-$(OEt)_2$.

a - Préparation d'un dérivé sililé

Le premier composé est obtenu par une réaction de protection de la fonction alcool[144] par le chlorotriméthylsilane[145] :

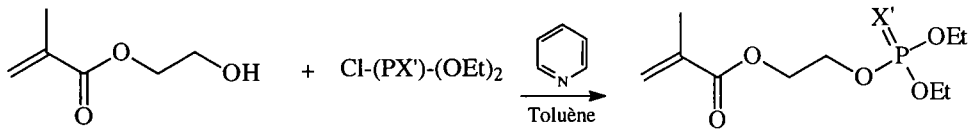


n° 94 rdt = 75%

Cette réaction est totale, aucune purification n'est nécessaire.

b - Préparation de dérivés phosphorés

La préparation d'esters phosphorés se fait par action du diéthylchloro(thio)phosphate sur le méthacrylate d'hydroxyéthyle en présence d'une base, la pyridine[146] :



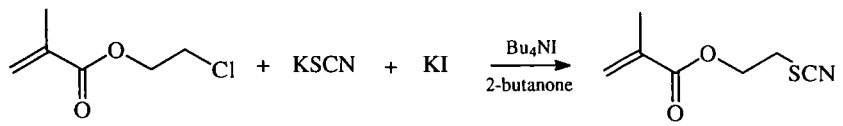
X'=O n° 95 rdt = 93 %
X'=S n° 96 rdt = 42 %

Lorsque X'=S, le monomère peut être purifié par chromatographie sur gel de silice avec un rendement moyen (42%). Par contre si X'=O, alors le monomère est dégradé sur la silice ; il a été utilisé tel quel.

Il n'a pas été possible d'obtenir l'ester de phosphore trivalent. En effet, lorsque l'on ajoute le de diéthyle phosphite sur le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, on obtient un mélange de produits phosphorés aux degrés d'oxydation III et V.

C - Utilisation du méthacrylate de 2-chloroéthyle

Le groupement X peut être modifié par substitution nucléophile du chlore du méthacrylate de 2-chloroéthyle[143]. Ainsi, nous avons pu obtenir le méthacrylate de 2-thiocyanoéthyle selon la réaction[147] :

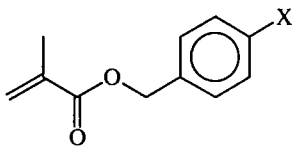


n° 97 rdt = 81 %

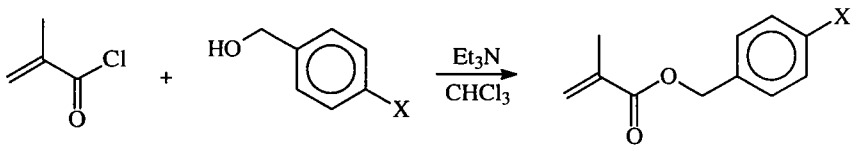
La réaction est activée par une quantité catalytique d'iodure de potassium, le chlore étant un mauvais groupe partant. Ce dérivé thiocyané a été préparé avec un rendement de 81% après purification par chromatographie sur gel de silice.

4 - Etude de différentes fonctions en para d'un groupement benzylique

Nous avons introduit différents groupements en bout de chaîne aliphatique. A titre de comparaison, nous avons fait de même en para d'un radical benzylique à l'aide de composés de structure :



Le schéma de préparation de ce type de produit est classique :

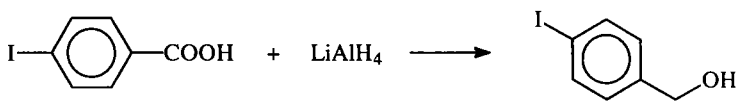


Le tableau suivant récapitule les monomères ainsi synthétisés et le rendement de réaction (après purification par chromatographie sur gel de silice) selon la nature de X.

Monomère n°	X	rdt (%)
98	F	72
99	Cl	85
100	Br	71
101	I	61
102	H	62
103	CH_3	85
104	OCH_3	80
105	SCH_3	72
106	Phényle	62
107	NO_2	92
108	CF_3	77

tableau 19 : Préparation des composés 98 à 108

En général, les alcools de départ sont commerciaux. Ce n'est pas le cas pour le p-iodo benzyl alcool ; ce dernier est préparé par réduction de l'acide p-iodo benzoïque :

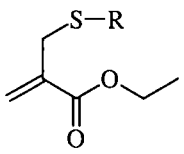


n° 109 rdt = 50 %

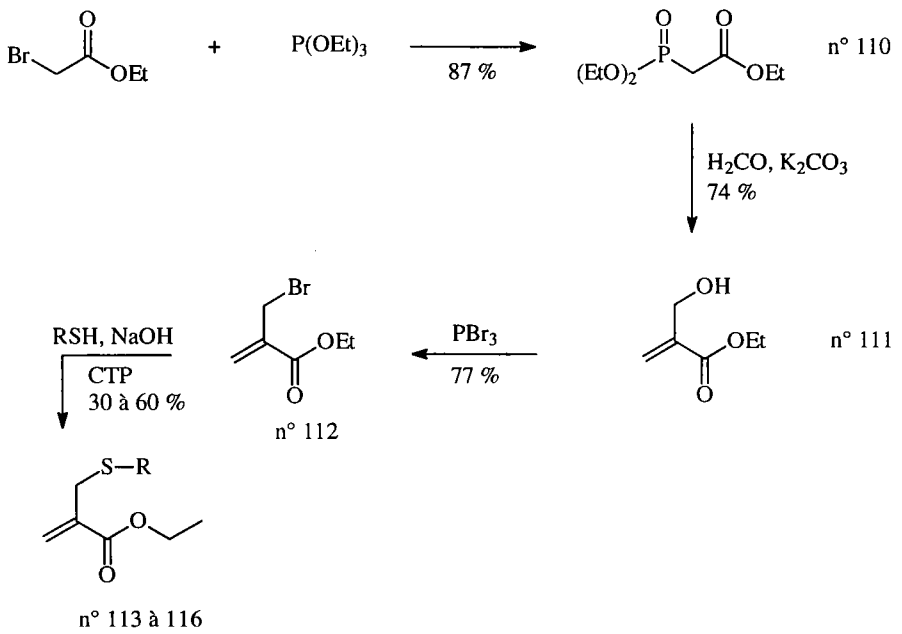
Ce composé est ainsi obtenu avec un rendement de 50%.

IV - Introduction de soufre en alpha de la double liaison acrylique

Lors de nos précédentes synthèses, nous avons fréquemment introduit du soufre dans la chaîne estérifiante des acrylates. Nous avons voulu voir l'effet qu'apporte le soufre en fonction de sa position dans le monomère acrylique. Pour ceci, nous avons introduit un atome de soufre en α de la double liaison éthylénique :



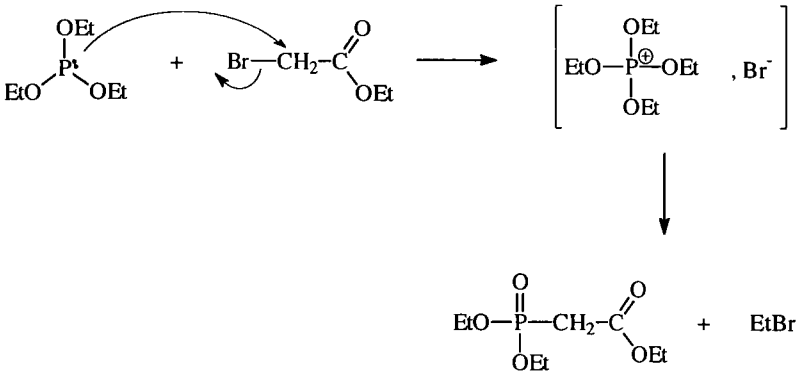
Ce type de composés est obtenu grâce au schéma réactionnel suivant[148] :



Détaillons les différentes étapes de ce schéma.

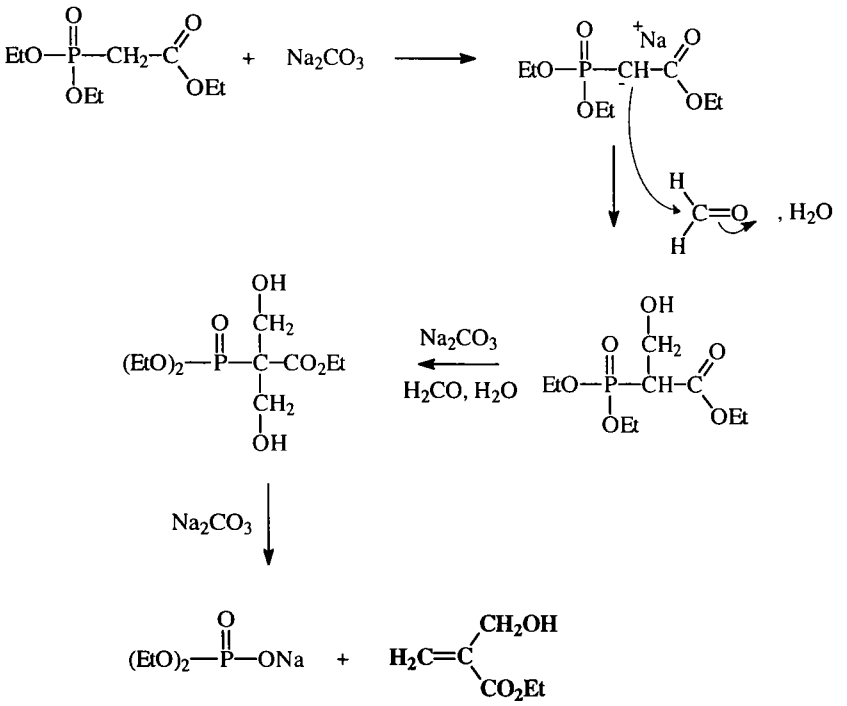
1 - Réaction d'Arbusov

La première étape est une réaction d'Arbusov entre le bromoacétate d'éthyle et la triéthyle phosphite. Le diéthylphosphonoacétate d'éthyle (composé n° 110) est obtenu avec un rendement de 87% après distillation sous pression réduite. Le mécanisme de cette réaction est représenté ci dessous.



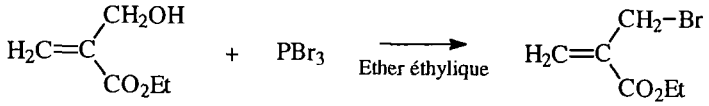
2 - Réaction de Wittig-Horner

Le o,o-diéthyl phosphonoacétate d'éthyle précédemment obtenu réagit avec le formaldéhyde en présence de carbonate de sodium selon une réaction de Wittig-Horner pour donner l'α-hydroxyméthyl acrylate d'éthyle (composé n° 111)[149]. Cette réaction fournit un rendement de 74% après distillation sous pression réduite. Cette réaction se produit en deux étapes représentées ci-dessous[150] :



3 - Réaction de bromation

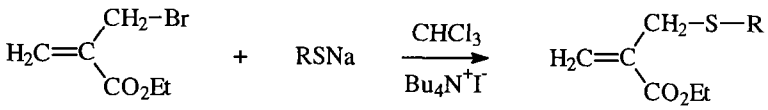
Une bromation par le tribromure de phosphore permet l'obtention de l'α-bromométhyl acrylate d'éthyle[148] avec un rendement de 77% sans purification.



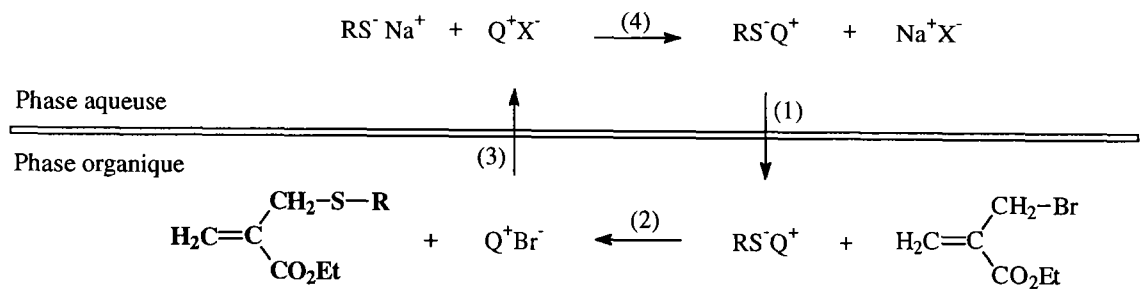
n° 112 rdt = 77%

4 - Obtention d'α-thioalkyl méthacrylates d'éthyle

Les composés α-thiométhylés sont obtenus par réaction des thiolates de sodium sur l'α-bromométhyl acrylate d'éthyle en catalyse par transfert de phase (CTP) liquide/liquide.



Cette réaction est réalisée en catalyse par transfert de phase. Le thiolate est formé *in situ* dans la phase aqueuse sous l'action de soude. Il forme un sel avec le catalyseur de transfert de phase Q^+X^- (iodure de tétrabutylammonium par exemple) et migre à l'interface eau-solvant. La réaction de substitution du brome peut alors avoir lieu. L'ion Br^- libéré est extrait vers la phase aqueuse grâce à la paire d'ions qu'il forme avec Q^+. Le catalyseur est régénéré par échange entre l'ion Br^- et X^-. Ce mécanisme est résumé dans le schéma suivant[151].



Quatre monomères ont ainsi été préparés en faisant varier le radical R. Les rendements de cette étape varient de 30 à 60% selon R.

Le tableau ci-dessous récapitule les produits ainsi obtenus et le rendement global de leur synthèse.

n°	R	rdt (%)
113	nBu	13
114	tBu	27
115	cyclohexyle	22
116	phényle	22

tableau 20 : récapitulatif des rendements de synthèse de monomères soufrés en α

MESURE DES PROPRIETES OPTIQUES DES MONOMERES SYNTHETISES

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la préparation de monomères méthacryliques. Les différentes structures étudiées nous ont permis de classer ces composés par 'famille structurale'. Nous avons pu évaluer leurs propriétés optiques par mesure de l'indice de réfraction et du nombre d'Abbe. Après avoir rappelé les définitions des principales caractéristiques optiques, nous commenterons les mesures expérimentales des propriétés optiques des monomères préparés.

I - Définitions

Un verre optique sert à transmettre, absorber, émettre ou diriger la lumière. Les principales grandeurs le caractérisant sont l'indice de réfraction et la dispersion ; celle-ci mesure la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

Lorsque la lumière pénètre dans un matériau non absorbant, il se produit les phénomènes de réflexion et de réfraction à sa surface. L'**indice de réfraction**, n, d'un composé est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et dans ce milieu.

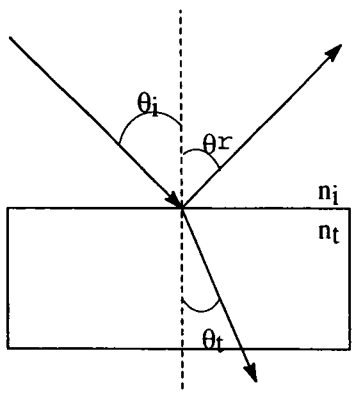
$$n_{abs} = \frac{c}{v}$$

C'est un nombre sans dimension ; il est toujours supérieur à 1, la lumière étant ralentie par les atomes qui composent le milieu. Le rapport entre deux indices de réfraction est l'indice de réfraction relatif ; nous nous intéresserons au cas particulier où l'un des deux milieux est l'air :

$$n_{rel} = \frac{n_{abs}}{n_{air}}$$

En considérant que l'indice de réfraction de l'air est voisin de 1, nous identifierons n_{abs} et n_{rel}.

Difficile à calculer, on mesure l'indice de réfraction selon le principe suivant :



Un rayon lumineux arrive à l'interface de deux milieux d'indice de réfraction n_i et n_t. Une partie du rayon incident est réfléchie selon θ_r, le reste se propage dans le milieu de transmission selon un angle θ_t. L'indice de réfraction se déduit de la loi de Snell-Descartes :

$$n_i \cdot \sin\theta_i = n_t \cdot \sin\theta_t$$

L'absorption de lumière par un composé correspond à l'absorption d'une onde électromagnétique. C'est pourquoi on observe le phénomène de dispersion, c'est à dire la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Il est donc indispensable de mesurer les indices à des longueurs d'onde bien déterminées. Ceci est rendu possible par l'utilisation de lampes spectrales et de filtres permettant d'isoler une longueur d'onde de façon précise. Le tableau 21 rassemble les longueurs d'onde classiquement utilisées. Expérimentalement, on mesure $n_{F'}$, n_e, n_D, $n_{C'}$.

L'indice de réfraction est très sensible à la température. En effet les substances se dilatant par chauffage, n diminue lorsque la température augmente.

La mesure de l'indice de réfraction se fait à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe, à 20°C. Pour caractériser un matériau optique on utilise une longueur d'onde située au milieu du spectre visible, la raie D du sodium.

λ (nm)	raie	source
480.0	F'	Cd
486.1	F	H
546.1	e	Hg
589.6	D	Na
643.8	C'	Cd
656.3	C	H

tableau 21 : longueurs d'onde et sources spectrales utilisées pour les mesures d'indice

La dispersion est une caractéristique indispensable à la définition d'un verre ; on l'appelle également la constringence. Elle provient du fait que l'indice de réfraction varie avec la longueur d'onde. Elle est mesurée grâce au **nombre d'Abbe** (ν) et se définit par la formule :

$$\nu_{\lambda_1} = \frac{n_{\lambda_1} - 1}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}}$$

$$\text{avec } \lambda_2 < \lambda_1 < \lambda_3$$

Généralement, on utilise :

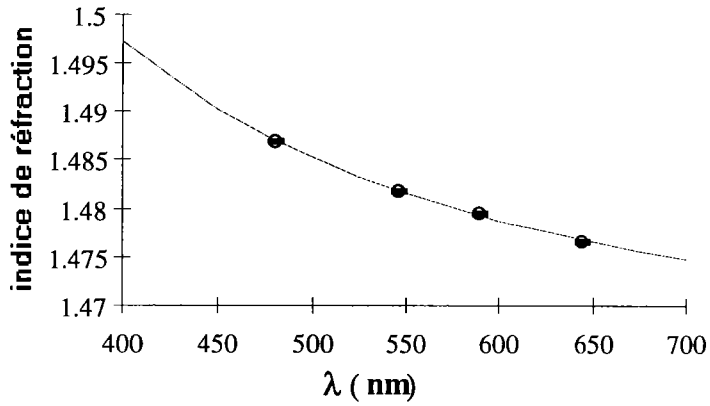
$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

$$\nu_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$$

Le nombre d'Abbe est le rapport entre l'indice de réfraction situé au milieu du spectre visible et la différence des indices situés aux extrémités de ce spectre.

Le réfractomètre utilisé au Laboratoire nous permet de calculer directement v_e car n_e, $n_{F'}$ et $n_{C'}$ sont mesurés. Ce n'est pas le cas pour v_D ; en effet n_F et n_C sont les indices correspondant aux raies F et C du spectre de l'hydrogène. Généralement, on préfère parler de v_e car la raie D du sodium est composée d'un doublet, ce qui augmente l'incertitude de la mesure de n_D.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour le domaine visible est représentée sur la courbe suivante :



De nombreux physiciens ont cherché à déterminer une formule décrivant le phénomène de dispersion pour le domaine visible.

En 1830, Cauchy est le premier à décrire algébriquement la dispersion :

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

a, b, c : constantes réelles

En 1871, la formule de dispersion de Sellmeier est écrite sous la forme :

$$n^2 - 1 = \sum_{j=1}^{N} \frac{a_j \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2}$$

λ_j correspond aux bandes d'absorption du composé pour le domaine spectral de travail.

En 1966, Schott propose la formule suivante :

$$n^2 = A_0 + A_1 \cdot \lambda^2 + A_2 \cdot \lambda^{-2} + A_3 \cdot \lambda^{-4} + A_4 \cdot \lambda^{-6} + A_5 \cdot \lambda^{-8}$$

Il existe de nombreuses autres formules décrivant la dispersion. Lors de nos travaux, nous avons utilisé une approximation de la formule de Cauchy :

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

En effet nous avons considéré que le terme en $1/\lambda^4$ est négligeable devant les autres.

Cette formule nous a permis de calculer les indices de réfraction à 486.1 nm et 656.3 nm (raies F et C du spectre de l'hydrogène).

II - Influence de la fonction estérifiante sur les propriétés optiques

Nous préparé différents monomères en faisant varier la fonction estérifiante, nous allons maintenant étudier leurs propriétés optiques. Les indices de réfraction aux quatre longueurs d'onde de travail et les nombres d'Abbe des composés n° A, 2 et 1 sont rassemblés dans le tableau suivant.

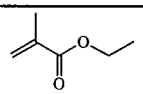
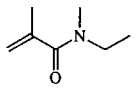
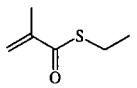
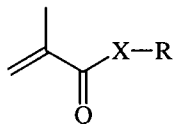
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
A		1.4196	1.4150	1.4128	1.4088	38.4	40.0
2		1.4592	1.4537	1.4509	1.4488	41.0	41.3
1		1.4985	1.4908	1.4872	1.4832	32.1	32.3

tableau 22 : Influence de la fonction estérifiante sur les propriétés optiques

Le tableau précédent permet de conclure que l'indice de réfraction augmente dans l'ordre O, N, S. L'indice augmente donc avec la taille de l'atome ; en effet, plus l'atome est gros, plus il est polarisable, c'est à dire que les électrons de la couche externe sont moins retenus. La polarisabilité d'une molécule est une grandeur très corrélée avec l'indice de réfraction. La présence de soufre entraîne une diminution du nombre d'Abbe.

III - Influence de la nature et de la taille des cycles sur les propriétés optiques

Nous avons préparé les composés de structure suivante, afin de connaître l'influence de cycles sur les propriétés optiques :



où X = O, S
R = (poly)cycle

1 - Etude de composés comportant un monocycle de taille variable

Nous avons greffé sur des monomères (thio)méthacryliques des monocycles carbonés saturés comportant de 5 à 15 atomes de carbone. Nous allons évaluer l'influence de la taille de ces cycles sur les propriétés optiques.

A - Etude d'esters acryliques

Le tableau 23 rassemble les résultats expérimentaux des mesures optiques réalisées sur des esters comportant un monocycle de taille variable.

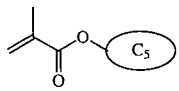
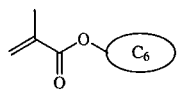
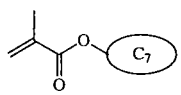
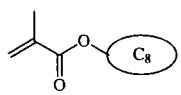
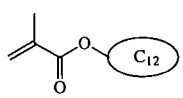
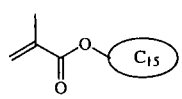
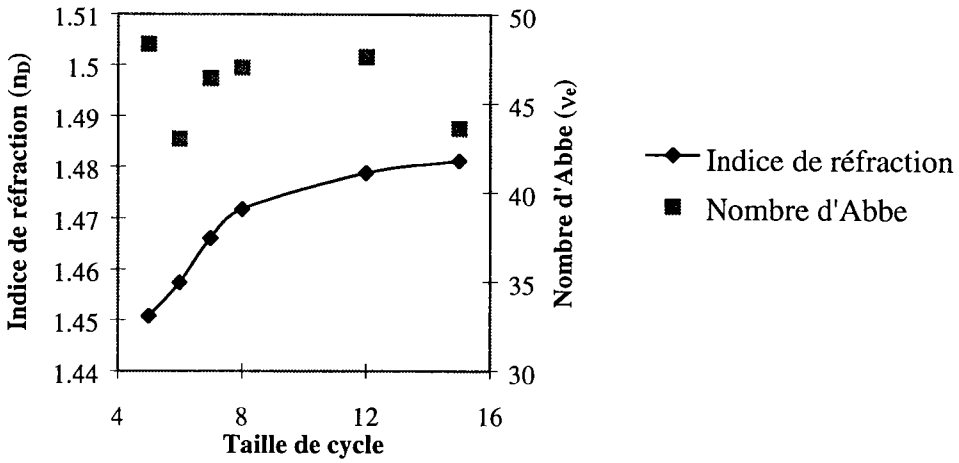
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
3		1.4581	1.4542	1.4508	1.4487	48.3	47.6
4		1.4647	1.4594	1.4573	1.4540	43.0	44.3
5		1.4730	1.4680	1.4660	1.4629	46.4	47.7
6		1.4796	1.4746	1.4717	1.4695	47.0	46.6
7		1.4859	1.4811	1.4788	1.4758	47.6	48.7
8		1.4874	1.4838	1.4812	1.4763	43.6	46.1

tableau 23 : Influence de la taille des cycles sur les propriétés optiques (esters méthacryliques)

On peut visualiser graphiquement ces résultats en représentant n_D^{20} et ν_e en fonction de la taille des cycles greffés (taille exprimée en nombre d'atomes de carbone).

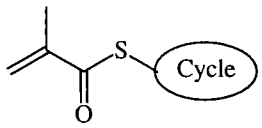


graphique 1 : Etude des propriétés optiques d'esters méthacryliques cycliques

On voit sur le graphique précédent que l'indice de réfraction augmente avec la taille du cycle. On tend vers une stabilisation des valeurs pour les macrocycles (n > 10). Le nombre d'Abbe est quasiment constant et reste élevé.

B - Etude de thioesters acryliques

Nous allons maintenant nous intéresser aux thioesters correspondant à la série précédente :



Les propriétés optiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau suivant.

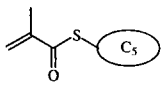
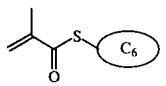
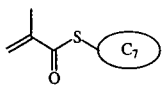
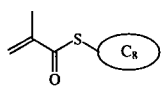
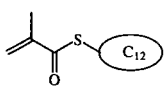
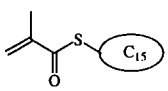
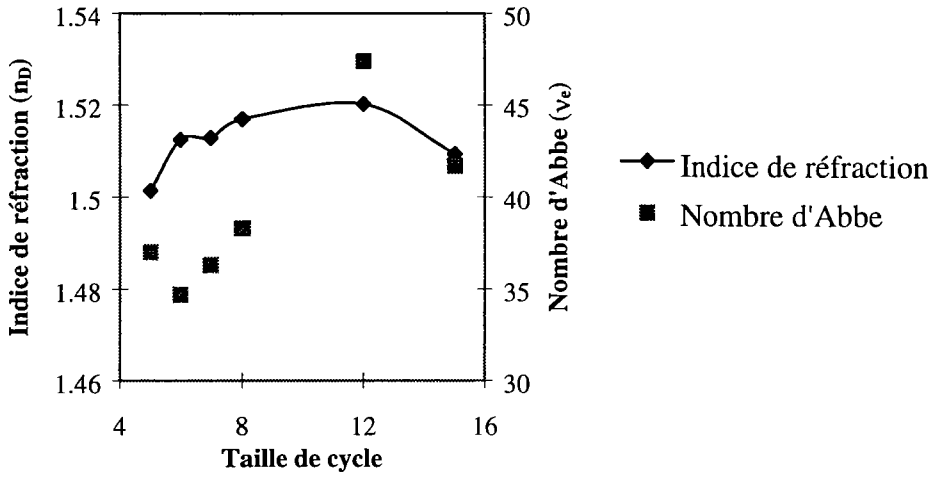
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
28		1.5101	1.5042	1.5014	1.4965	37.0	38.4
29		1.5232	1.5155	1.5124	1.5083	34.7	35.2
30		1.5232	1.5164	1.5128	1.5089	36.3	36.6
31		1.5271	1.5200	1.5169	1.5135	38.3	38.6
32		1.5280	1.5233	1.5202	1.5170	47.4	48.0
33		1.5179	1.5121	1.5093	1.5056	41.7	42.6

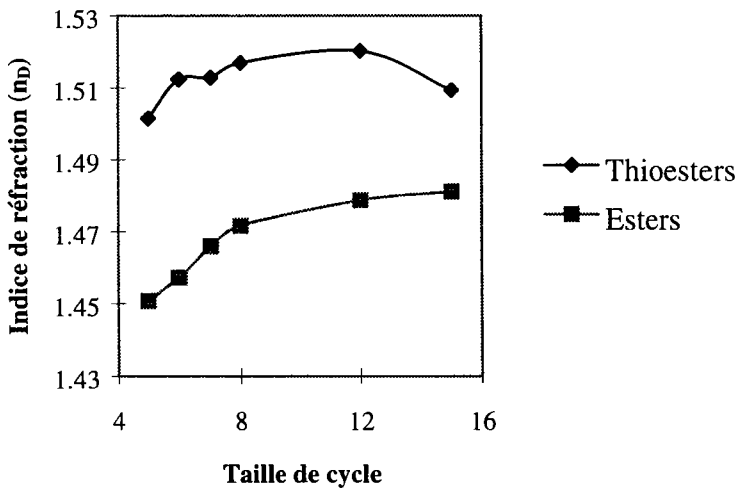
tableau 24 : Influence de la taille des cycles sur les propriétés optiques (thioesters)

Comme précédemment, représentons graphiquement ces résultats.



graphique 2 : Etude des propriétés optiques de thioesters méthacryliques cycliques

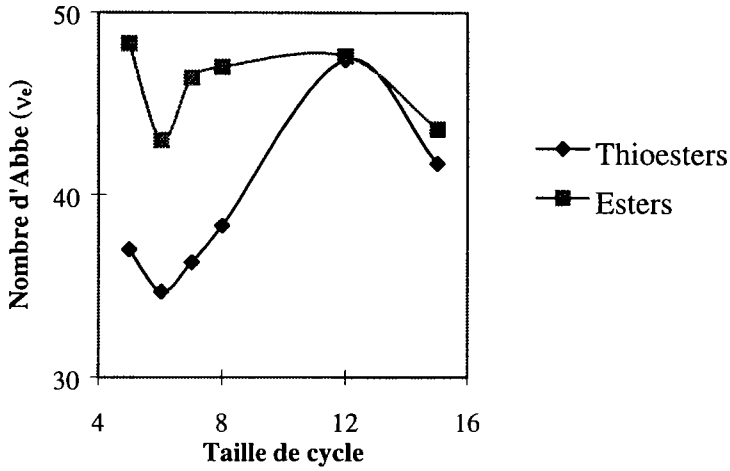
La variation des indices en fonction de la taille des cycles suit globalement la même tendance que pour les esters. Pour une meilleure comparaison entre les deux types d'esters, représentons sur un même diagramme la variation des indices.



graphique 3 : comparaison des indices de réfraction d'esters et de thioesters méthacryliques

Notons que les thioesters ont un indice plus élevé que les esters correspondants. L'influence de la taille des cycles n'est plus vraiment sensible lorsque la molécule contient du soufre.

De la même façon, comparons les nombres d'Abbe de ces deux séries.



graphique 4 : comparaison des indices de réfraction d'esters et de thioesters méthacryliques

Inversement aux indices de réfraction, les nombres d'Abbe des esters sont supérieurs à ceux des thioesters. De façon plus générale, on peut constater qu'une augmentation de l'indice de réfraction provoque presque systématiquement une baisse du nombre d'Abbe.

2 - Etude de molécules comportant un polycycle

Nous avons ensuite étudié les structures globulaires. Dans cet objectif, nous avons introduit dans la molécule différents polycycles saturés ou des monocycles encombrés. Les propriétés optiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau 25. Nous avons également ajouté dans ce tableau le MAISOBOR (B) et le DCPMA (C).

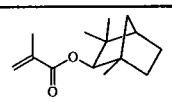
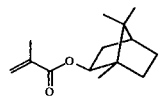
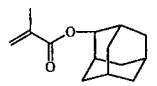
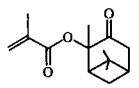
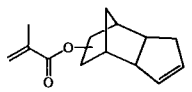
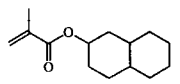
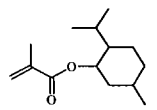
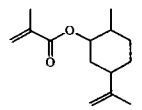
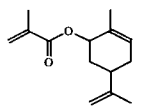
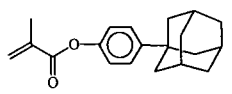
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
14		1.4741	1.4696	1.4672	1.4643	48.0	48.9
B		1.4828	1.4788	1.4762	1.4736	51.9	52.5
18		1.5119	1.5058	1.5036	1.5009	46.0	46.4
15		1.4892	1.4840	1.4822	1.4780	43.1	45.2
C		1.5159	1.5107	1.5076	1.5044	44.4	44.8
13		1.4926	1.4874	1.4849	1.4826	49.0	49.1
10		1.4679	1.4645	1.4620	1.4589	51.4	52.7
11		1.4789	1.4735	1.4709	1.4682	44.3	44.7
12		1.4947	1.4885	1.4855	1.4820	38.4	38.9
17		Solide					

tableau 25 : Propriétés optiques de monomères méthacryliques globulaires

Il n'a pas été possible de mesurer l'indice de réfraction du composé n° 17 car celui-ci est solide (sous forme de poudre) à température ordinaire. Nous ne disposons pas actuellement de méthode permettant de mesurer l'indice d'une poudre.

Nous remarquons dans le tableau 25 que les nombres d'Abbe des composés globulaires sont élevés (de l'ordre de 50) tandis que les indices dépassent rarement 1.5.

Pour tous ces monomères qui ont une structure semblable, nous avons essayé de comprendre l'évolution des indices de réfraction avec différents paramètres : la masse molaire, le degré d'insaturation et le volume molaire. Cette dernière caractéristique est déterminée à l'aide d'un logiciel de modélisation moléculaire, HyperChem ; nous verrons plus en détail le mode de calcul des volumes dans le chapitre suivant.

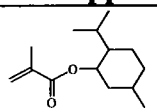
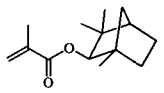
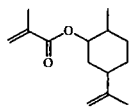
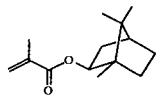
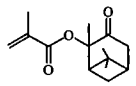
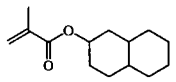
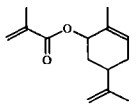
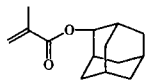
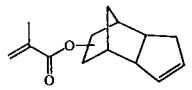
n°	Formule développée	n_D^{20}	v_e	M (g/mol)	D.I.	V (Å^3)
10		1.462	51.4	224	3	240.73
14		1.4672	48	222	4	230.70
11		1.4709	44.3	222	4	235.75
B		1.4762	51.9	222	4	230.52
15		1.4822	43.1	236	5	232.68
13		1.4849	49	222	4	229.74
12		1.4855	38.4	220	5	230.56
16		1.5036	46	220	5	218.12
C		1.5076	44.4	218	6	215.27

tableau 26 : Influence de la composition des monomères sur les propriétés optiques

L'indice de réfraction augmente avec le degré d'insaturation de la molécule, donc lorsque le pourcentage d'hydrogène diminue. On observe également que lorsque l'indice de réfraction augmente, le volume de la molécule diminue. On peut relier ce phénomène au degré d'insaturation ; en effet plus le (poly)cycle comporte d'insaturation, plus sa structure sera tendue, donc plus faible sera son volume.

3 - Etude de composés bisacryliques

A - Etude de composés oxygénés

Les indices des composés bisacryliques oxygénés sont représentés ci-dessous.

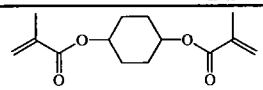
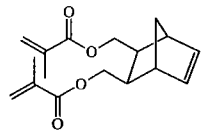
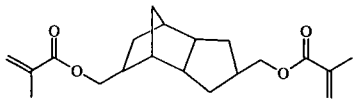
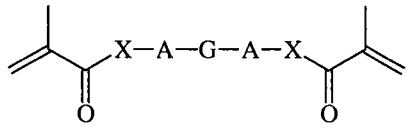
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
20		1.4786	1.4730	1.4705	1.4676	42.8	43.3
22		1.5000	1.4938	1.4910	1.4881	41.4	41.7
21		1.5037	1.4982	1.4961	1.4930	46.4	47.4

tableau 27 : Propriétés optiques des composés bisacryliques globulaires oxygénés

De même que pour tous les composés (poly)cycliques, nous observons des nombres d'Abbe élevés. Comme précédemment, l'indice de réfraction augmente avec le nombre d'insaturations dans la molécule.

B - Etude de composés soufrés

Quatre monomères correspondant à la structure suivante ont été préparés.



X = O, S
A = $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}S)_n$ avec n = 0,1
G = structure globulaire

Le tableau 28 regroupe leurs propriétés optiques.

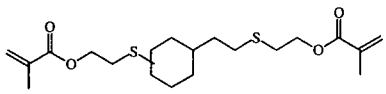
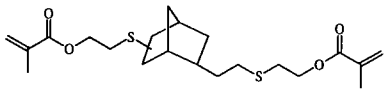
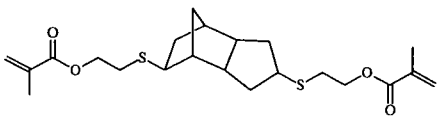
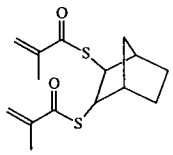
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
24		1.5090	1.5034	1.5012	1.4961	39.0	41.1
23		1.5221	1.5164	1.5132	1.5091	39.8	40.7
51		1.5465	1.5375	1.5345	1.5312	35.0	35.1
44		1.5745	1.5653	1.5612	1.5570	32.4	32.5

tableau 28 : Propriétés optiques des composés bisacryliques globulaires soufrés

Les indices de réfraction de ce type de composés sont globalement meilleurs que pour les dérivés oxygénés. Les nombres d'Abbe restent assez bons (de l'ordre de 40).

Ces quatre composés vont nous permettre de comparer le ratio de soufre avec l'indice de réfraction. Le pourcentage de soufre se calcule de façon massique ; nous nous sommes également intéressés au ratio soufre / carbone (en nombre d'atomes).

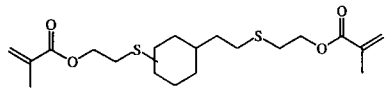
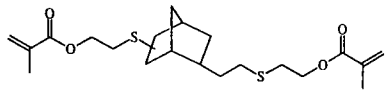
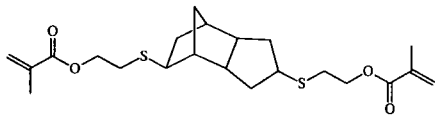
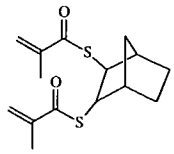
n°	Formule développée	n_D	ν_e	% S	S/C
24		1.5012	39.0	16.0	0.10
23		1.5132	39.8	15.6	0.095
51		1.5345	35.0	15.0	0.09
44		1.5612	32.4	21.6	0.13

tableau 29 : Influence de la composition des monomères sur les propriétés optiques

Ce tableau confirme que la présence de soufre dans une molécule permet une nette augmentation de l'indice. L'indice de réfraction sera d'autant plus élevé que le pourcentage de soufre sera important.

4 - Dérivés du dicyclopentadiène

Nous avons vu dans le chapitre concernant la synthèse des monomères acryliques l'intérêt des dérivés du dicyclopentadiène. Nous avons évalué leurs propriétés optiques.

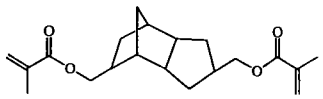
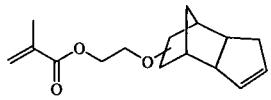
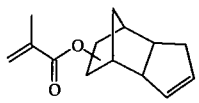
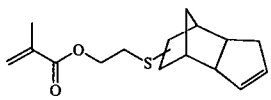
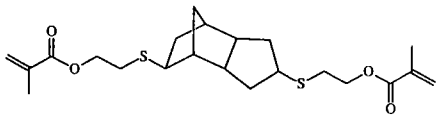
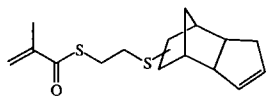
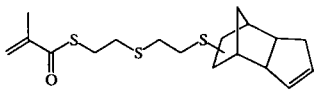
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
21		1.5037	1.4982	1.4961	1.4930	46.4	47.4
D		1.5065	1.5009	1.4988	1.4956	45.9	46.8
C		1.5159	1.5107	1.5076	1.5044	44.4	44.8
48		1.5354	1.5288	1.5255	1.5226	41.3	41.2
51		1.5465	1.5375	1.5345	1.5312	35.0	35.1
49		1.5747	1.5669	1.5633	1.5591	36.5	36.9
50		1.5916	1.5833	1.5797	1.5750	35.2	35.8

tableau 30 : Propriétés optiques des monomères dérivés du dicyclopentadiène

On confirme grâce au tableau précédent deux phénomènes déjà observés : d'une part l'introduction de soufre dans la molécule permet une augmentation notable de l'indice de réfraction ; d'autre part une augmentation des indices s'accompagne d'une diminution des nombres d'Abbe. Le composé n° 50 présente des propriétés optiques intéressantes car son indice est élevé sans pour autant que son nombre d'Abbe ne soit trop faible.

5 - Influence de chaînes aliphatiques entre la fonction acrylique et un motif cyclique

Nous avons jusqu'à présent considéré des structures (poly)cycliques. Dans la dernière série de composés (dicyclopentadiéniques), des chaînes aliphatiques ont été introduites dans la molécule. L'influence de chaînes carbonées pouvant contenir des hétéroatomes entre la fonction polymérisable et un motif cyclohexyle ou phényle a donc été étudiée.

En introduisant entre un radical cyclohexyle ou phényle et la fonction acrylique une chaîne de longueur variable, nous avons pu directement étudier l'influence de cette dernière.

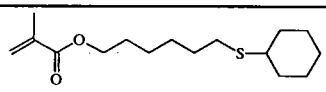
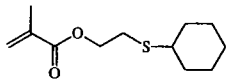
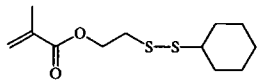
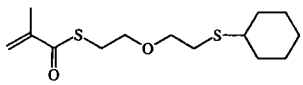
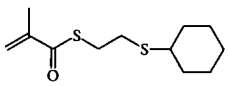
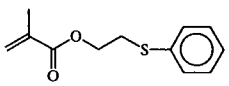
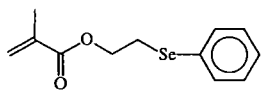
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
58		1.4997	1.4951	1.4925	1.4894	47.7	48.6
59		1.5056	1.5005	1.4974	1.4943	44.1	44.5
60		1.5332	1.5260	1.5233	1.5191	37.5	38.3
62		1.5348	1.5285	1.5249	1.5212	39.0	39.3
61		1.5502	1.5434	1.5393	1.5356	37.1	37.1
63		1.5607	1.5514	1.5470	1.5422	29.7	29.9
74		1.5665	1.5575	1.5523	1.5485	31.0	30.6

tableau 31 : Influence d'un espaceur sur les propriétés optiques

Le tableau 31 nous amène aux conclusions suivantes :

- plus la chaîne contient d'hétéroatomes, et plus particulièrement du soufre, meilleur est l'indice
- un groupement aromatique apporte un incrément d'indice important (0.05) mais provoque une chute du nombre d'Abbe
- le sélénium induit une légère augmentation de l'indice de réfraction sans changement du nombre d'Abbe.

Pour les composés n° 58 à 63 nous pouvons à nouveau déterminer le pourcentage de soufre dans la molécule et le relier à l'indice de réfraction.

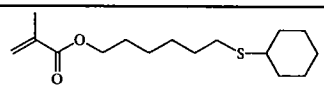
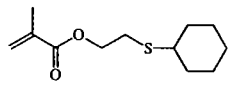
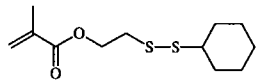
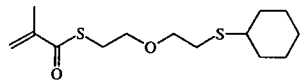
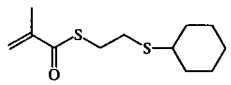
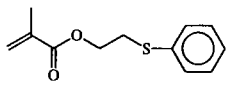
n°	Formule développée	n_D	ν_e	% S	S/C
58		1.4925	47.7	11.3	0.06
59		1.4974	44.1	14.1	0.08
60		1.5233	37.5	24.7	0.17
62		1.5249	39.0	22.3	0.14
61		1.5393	37.1	26.3	0.17
63		1.5470	29.7	14.5	0.08

tableau 32 : Influence de la composition des monomères 58 à 63 sur les propriétés optiques

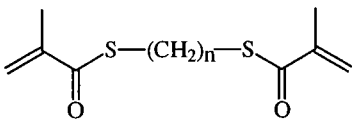
Ce tableau nous permet de confirmer que le ratio de soufre dans la molécule est fortement lié à son indice ; cependant ceci est valable en série homogène (cycle saturé ou aromatique). On ne peut donc pas comparer le monomère n°63 avec les autres à l'aide de ce système.

IV - Influence de différents groupements et fonctions organiques

Après avoir étudié différents paramètres de structure, nous avons examiné l'influence de paramètres fonctionnels situés dans différentes parties de la molécule.

1 - Influence des longueurs de chaînes aliphatiques

L'influence des longueurs de chaînes carbonées peut être étudiée en examinant les trois bisthioesters de structure :



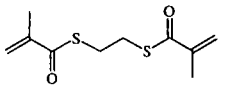
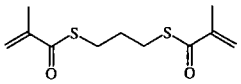
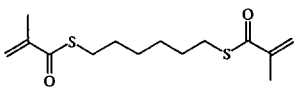
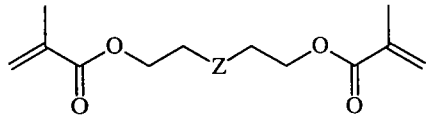
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
76		1.5585	1.5489	1.5448	1.5394	29.3	29.6
77		1.5545	1.5451	1.5407	1.5363	30.0	30.0
78		1.5370	1.5291	1.5256	1.5213	33.8	34.3

tableau 33 : Influence des longueurs de chaînes carbonées

L'allongement de la distance inter-soufre provoque une diminution de l'indice de réfraction associée à une augmentation du nombre d'Abbe. Comme précédemment, ceci est dû à une 'dilution' du soufre dans la molécule. On voit donc qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de longues chaînes carbonées dans la molécule, puisque ceci entraîne une diminution des indices de réfraction.

2 - Influence d'une fonction organique dans la chaîne estérifiante

Nous avons examiné les composés de structure suivante :



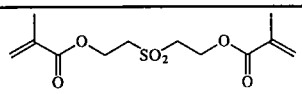
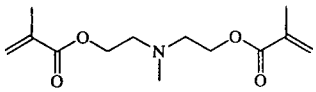
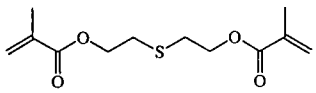
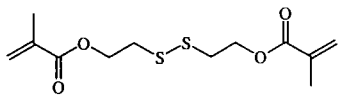
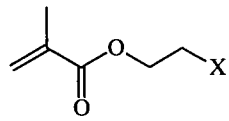
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
80		Solide					
84		1.4730	1.4672	1.4648	1.4616	41.1	41.8
79		1.4920	1.4860	1.4831	1.4797	39.4	39.9
83		1.5217	1.5141	1.5177	1.5077	36.5	43.7

tableau 34 : Influence de différentes fonctions en milieu de chaîne estérifiante

Une seule fonction azotée est présente dans ce tableau. Nous ne pourrons pas la comparer avec d'autres structures azotées ; cependant, on peut observer que l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe du composé n° 84 sont moyens. Les composés n° 79 et 83 nous permettent d'avoir un premier aperçu des propriétés optiques des fonctions soufrées. On constate que l'indice de réfraction augmente dans le sens S, SS.

3 - Influence de divers groupements en bout de chaîne estérifiante

L'influence de divers groupements pourra être étudiée s'il occupent une place identique dans la molécule. Dans cet objectif, nous avons préparé la série de produits suivante :



La variation des indices de réfraction et des nombres d'Abbe en fonction de la nature de X est représentée dans le tableau suivant. Les monomères ont été classés selon les indices de réfraction (n_D) croissants.

n°	X	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
A	H	1.4196	1.4150	1.4128	1.4088	38.4	40.0
85	F	1.4268	1.4220	1.4197	1.4179	47.4	47.0
88	OMe	1.4366	1.4316	1.4294	1.4260	41.0	42.1
94	O-Si-$(Me)_3$	1.4414	1.4367	1.4343	1.4316	44.7	45.2
89	$CH=CH_2$	1.4437	1.4379	1.4353	1.4328	40.2	40.3
90	Si-$(Me)_3$	1.4431	1.4381	1.4356	1.4326	41.8	42.8
91	CN	1.4453	1.4401	1.4378	1.4353	42.2	44.5
95	O-PO-$(OEt)_2$	1.4504	1.4457	1.4433	1.4408	46.8	47.2
E	Cl	1.4565	1.4514	1.4490	1.4463	44.2	44.7
F	OH	1.4598	1.4534	1.4510	1.4482	42.5	43.0
96	O-PS-$(OEt)_2$	1.4701	1.4648	1.4628	1.4601	46.3	47.1
86	Br	1.4769	1.4709	1.4680	1.4651	40.0	40.2
97	SCN	1.4945	1.4880	1.4854	1.4823	39.7	40.1
59	S-C_6H_{11}	1.5056	1.5005	1.4974	1.4943	44.1	44.5
D	O-DCPD	1.5065	1.5009	1.4988	1.4956	45.9	46.8
92	Phényle	1.5107	1.5030	1.5001	1.4961	34.5	35.0
87	I	1.5151	1.5088	1.5059	1.5007	35.3	36.7
60	SS-C_6H_{11}	1.5332	1.5260	1.5233	1.5191	37.5	38.3
48	S-DCPD	1.5354	1.5288	1.5255	1.5226	41.3	41.2
63	S-Phényle	1.5607	1.5514	1.5470	1.5422	29.7	29.9
74	Se-Phényle	1.5665	1.5575	1.5523	1.5485	31.0	30.6

tableau 35 : Influence de différentes fonctions en bout de chaîne estérifiante sur les propriétés optiques

Nous avons ajouté dans ce tableau des composés déjà étudiés dans des paragraphes précédents à titre comparatif. Ceci nous permet d'étudier une plus large gamme de produits.

Le tableau 35 permet de conclure que les halogènes induisent des indices de réfraction d'autant meilleurs que l'atome est lourd. Cependant, malgré leurs bonnes propriétés optiques les composés bromés ou iodés trouveront difficilement des applications en lunetterie du fait de leur forte densité et de leur toxicité gênante lors des opérations de moulage des verres.

Les dérivés sililés ou oxygénés ont des indices relativement faibles pour des nombres d'Abbe variant entre 40 et 50.

Il est à noter que le fluor entraîne une chute de l'indice de réfraction et une baisse de la dispersion. Cela est dû au fait que l'atome de fluor a un très faible rayon de Van der Waals ; les électrons de la couche externe sont très retenus ; le fluor est peu polarisable.

Il est plus facile de visualiser ces résultats graphiquement en représentant les indices de réfraction et les nombres d'Abbe en fonction de X (schéma 4).

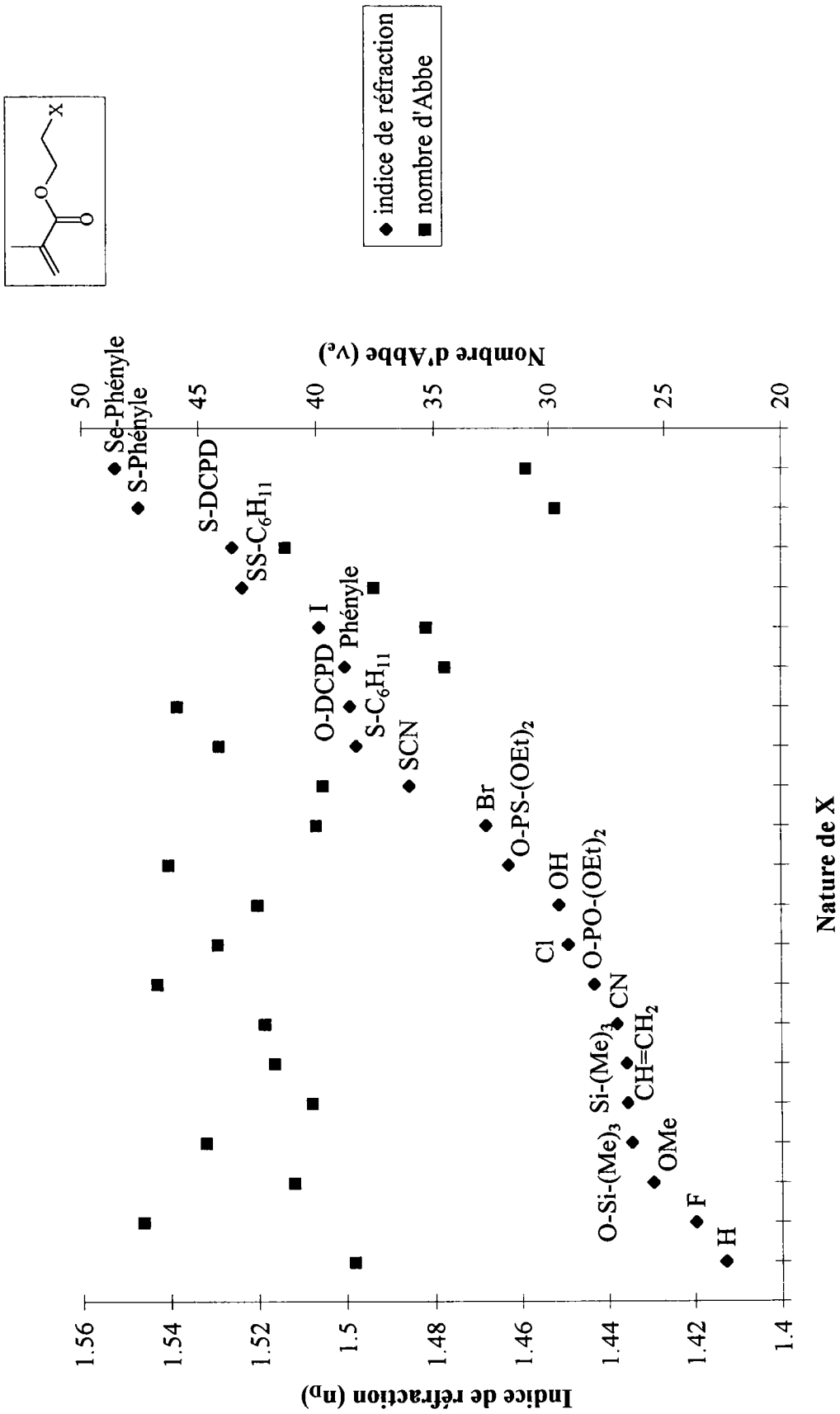
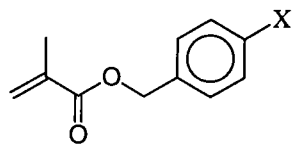


schéma 4 : Variation des propriétés optiques des monomères méthacryliques en fonction de groupements à l'extrémité de la chaîne estérifiante

4 - Influence de divers groupements en para d'un groupement benzylique

De la même façon que précédemment, nous avons étudié l'influence de différents groupements en para d'un groupe benzylique dans la chaîne estérifiante.

Le tableau 36 rassemble les mesures effectuées sur les monomères benzyliques, toujours classés en fonction de n_D croissant :



n°	X	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
107	NO_2	Solide					
108	CF_3	1.4706	1.4637	1.4609	1.4572	34.6	35.2
98	F	1.5025	1.4951	1.4915	1.4880	34.2	34.2
103	Me	1.5201	1.5120	1.5083	1.5041	32.0	32.3
102	H	1.5236	1.5153	1.5114	1.5079	32.8	32.7
104	OMe	1.5322	1.5231	1.5193	1.5158	31.9	31.8
99	Cl	1.5364	1.5277	1.5239	1.5198	31.9	32.0
100	Br	1.5520	1.5429	1.5389	1.5341	30.3	30.6
101	I	1.5612	1.5516	1.5465	1.5421	28.9	28.8
105	SMe	1.5653	1.5549	1.5501	1.5457	28.4	28.2
106	Phényle	1.5939	1.5815	1.5760	1.5702	24.5	24.6

tableau 36 : Influence de différentes fonctions en para d'un groupement benzylique sur les propriétés optiques

On observe globalement les mêmes variations des propriétés optiques en fonction de la nature de X que précédemment. Nous représentons également graphiquement ces résultats (schéma 5).

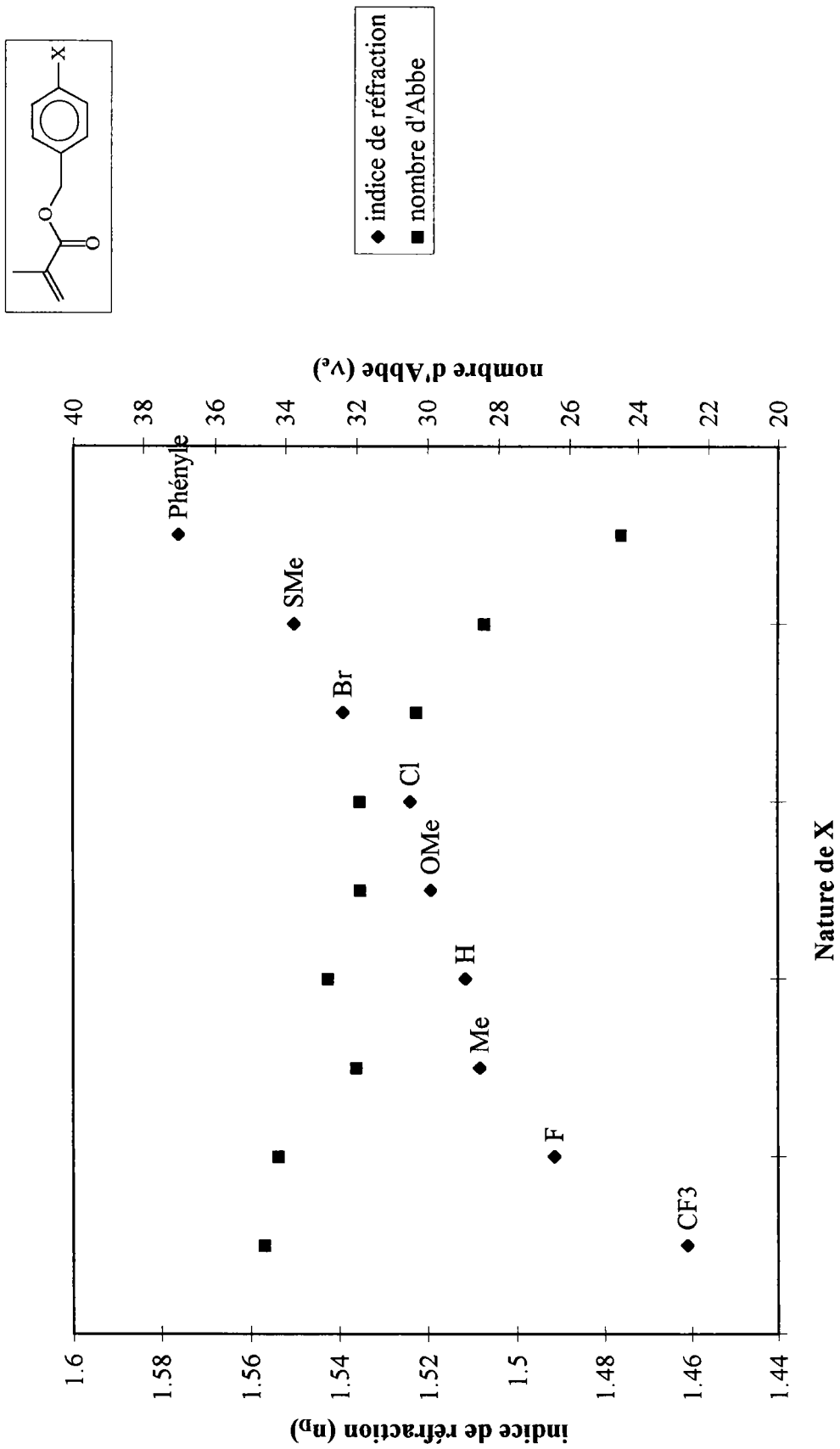
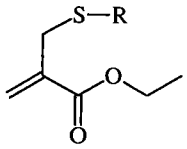


schéma 5 : Variation des propriétés optiques des monomères méthacryliques en fonction de groupements en para d'un groupement benzylique

V - Influence de la position du soufre dans la molécule

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le soufre apporte de bonnes propriétés optiques aux molécules. Cependant, dans toutes les molécules étudiées, le soufre était placé dans la chaîne estérifiante. Nous avons donc voulu connaître son influence en alpha de la fonction acrylique. La structure de ces produits est la suivante :



Selon la nature de R, les mesures des propriétés optiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau suivant.

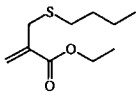
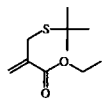
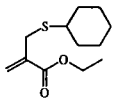
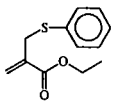
n°	Formule développée	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
113		1.4824	1.4771	1.4758	1.4713	43.2	45.9
114		1.4825	1.4765	1.4736	1.4710	41.1	41.1
115		1.5090	1.5033	1.4997	1.4969	41.6	41.3
116		1.5599	1.5500	1.5457	1.5414	29.7	29.7

tableau 37 : Influence de la position du soufre sur les propriétés optiques

Ces quatre composés nous permettent de conclure que la position du soufre dans la molécule n'a pas d'influence sur les propriétés optiques. On peut aussi confirmer les observations précédentes quant à l'influence des aromatiques : ces derniers permettent une forte hausse de l'indice de réfraction toujours associée à une augmentation de la dispersion.

VI - Construction d'un diagramme d'Abbe

Nous avons classé tous les monomères décrits dans cette section par type de structure contenues dans la chaîne estérifiante ou en alpha de la double liaison acrylique. Nous avons ainsi déterminé dix familles de composés selon leur caractère principal. Nous avons choisi les caractères suivants :

polycycle	(poly)cycle + soufre
monocycle	soufre
aromatique	oxygène
azote	halogène
silicium	phosphore

Nous avons ensuite porté sur un diagramme les couples de points indices de réfraction-nombres d'Abbe pour chaque composé étudié et selon son caractère principal (schéma 6).

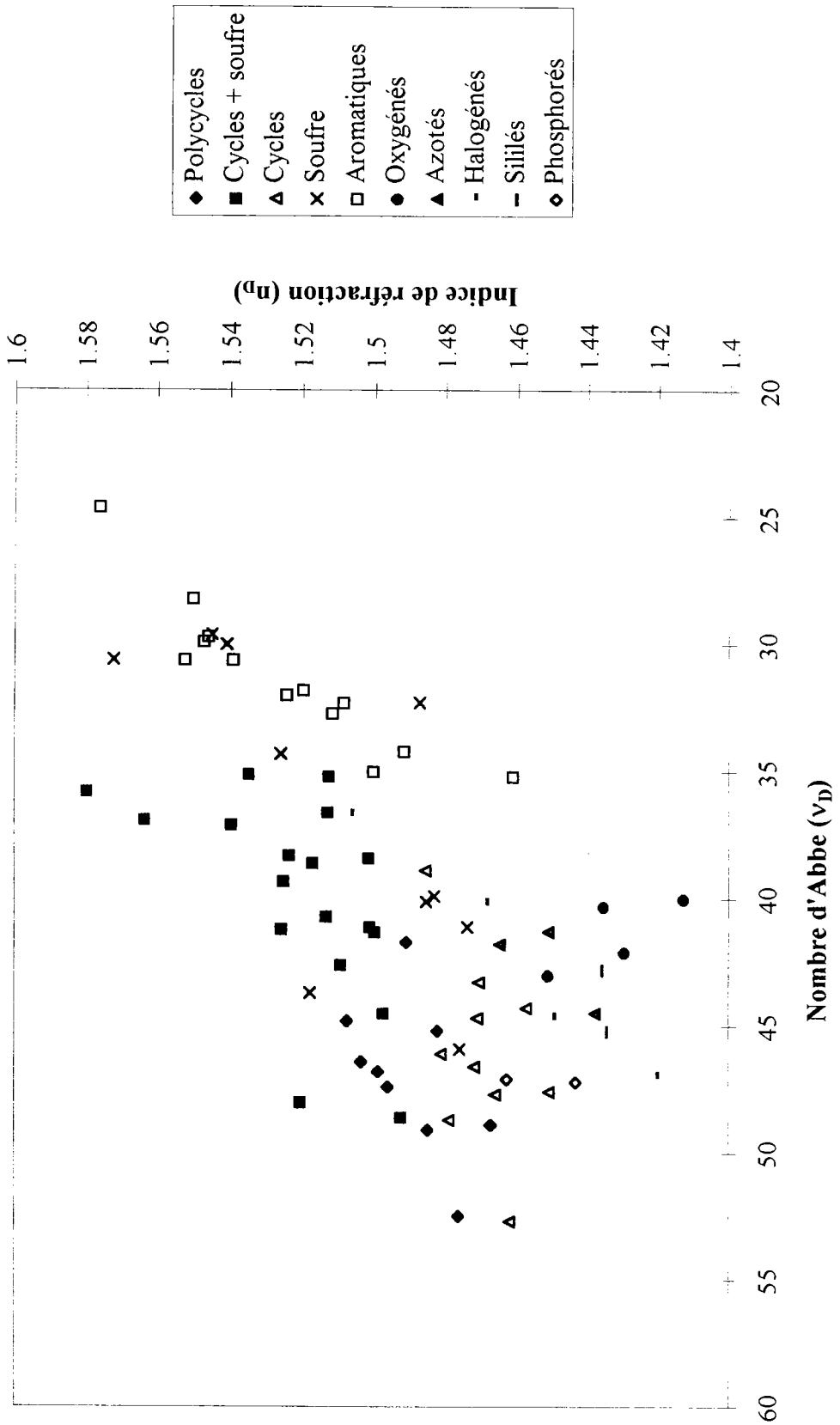


schéma 6 : Diagramme d'Abbe des composés acryliques étudiés au Laboratoire

Le diagramme d'Abbe construit avec les monomères méthacryliques préparés au Laboratoire permet de confirmer les tendances que nous avions déjà observées.

* En règle générale, le nombre d'Abbe tend à diminuer lorsque l'indice de réfraction augmente.
* Les dérivés aromatiques ont des indices de réfraction élevés mais de faibles nombres d'Abbe.
* Les dérivés oxygénés ou azotés ont des indices de réfraction relativement faibles.
* Un nombre d'Abbe élevé implique la présence dans la molécule de cycle ou de structure globulaire. L'introduction de soufre permet parallèlement d'augmenter l'indice de réfraction.

Il se dégage sur ce graphique des zones correspondants à chaque type de famille, tout comme on avait pu l'observer pour les verres minéraux.

MODELISATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES MONOMERES ACRYLIQUES

Les deux chapitres précédents nous ont permis d'étudier la préparation de nouveaux monomères méthacryliques et la mesure de leurs propriétés optiques. A partir des ces résultats, nous avons envisagé la mise au point d'une méthode de détermination des indices de réfraction et des nombres d'Abbe par la seule connaissance de la structure chimique des monomères.

La procédure permettant d'établir des modèles de détermination des propriétés optiques se déroule en quatre étapes :

- préparation de monomères et mesure de leurs propriétés optiques,
- détermination de leurs paramètres structuraux à l'aide d'un logiciel de modélisation,
- recherche d'un modèle permettant d'obtenir les indices de réfraction et les nombres d'Abbe mesurés,
- test de la validité des modèles.

La première étape a fait l'objet de deux chapitres précédents. Nous nous sommes ensuite intéressés à la modélisation moléculaire et à l'étude de différents modèles reliant la structure chimique à l'indice de réfraction.

La détermination de modèles s'est faite avec les monomères dont la synthèse est décrite dans ce mémoire et auxquels nous avons rajouté quelques monomères commerciaux. Ces composés sont rassemblés dans la table n° 2 située en fin de ce chapitre.

Chaque méthode a été testée à l'aide d'une autre famille de composés également préparés au Laboratoire et qui feront l'objet d'une thèse[142]. Ces derniers composés se trouvent dans la table n° 3 p 120. Ils ont été nommés de T1 à T49.

I - Modélisation de l'indice de réfraction

1 - Les modèles théoriques

L'indice de réfraction de monomères peut être calculé à partir de leur structure chimique. J. Bicerano[152] et D.W. Van Krevelen[153] ont développé des techniques de détermination de l'indice de réfraction par des techniques additives. La propriété qui relie l'indice de réfraction n à la structure chimique est la réfractivité molaire R. Différentes définitions de R ont été établies, la première en 1858 par Glastone et Dale :

$$R_{GD} = (n-1)\cdot\frac{M}{\rho}.$$

M désigne la masse molaire du composé et ρ sa masse volumique.

Une relation de Maxwell (1860) relie la constante diélectrique d'un matériau, ε, à son indice de réfraction, n : $\varepsilon = n^2$. A partir de ce résultat, Lorenz et Lorentz, indépendamment, introduisent une nouvelle définition de la réfractivité par identification à la définition de la polarisabilité molaire P :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3}N_A\alpha$$

$$P \equiv R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\cdot\frac{M}{\rho}$$

N_A représente le nombre d'Avogadro, α est la polarisabilité moléculaire.
Cette définition de la réfractivité est la première relation théorique entre R et n. Elle a été vérifiée expérimentalement.

En 1948, Vogel remarque que la combinaison n.M est aussi une valeur additive. Il introduit donc une nouvelle définition de la réfractivité : $R_V = n\cdot M$.

Finalement en 1965, Looyenga montre que la relation $\left(n^{2/3} - 1\right)\cdot\frac{M}{\rho}$ est une approximation de la définition de la réfractivité molaire de Lorenz-Lorentz. D'où $R_L = \left(n^{2/3} - 1\right)\cdot\frac{M}{\rho}$.

On peut déduire de ces différentes définitions des relations entre l'indice de réfraction, le volume molaire $\left(V = \frac{M}{\rho}\right)$ et la réfractivité.

$$n = 1 + \frac{R_{GD}}{V} \qquad (1)$$

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2\frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}}} \qquad (2)$$

$$n = \left(1 + \frac{R_L}{V}\right)^{3/2} \qquad (3)$$

2 - Utilisation de logiciels de modélisation moléculaire

Nous avons vu que l'indice de réfraction est relié à la structure du matériau. Nous avons pu déterminer les polarisabilités, les réfractivités et les volumes moléculaires à l'aide de deux logiciels de modélisation moléculaire : HyperChem® et Struked®

HyperChem®[154] permet de rapidement construire une molécule en trois dimensions. Des méthodes semi-empiriques permettent de visualiser les différentes orbitales moléculaires. L'optimisation géométrique conduit aux formes les plus stables de la molécule. Les spectres UV et Infra-Rouge peuvent être simulés.
ChemPlus® est une extension d'HyperChem® et donne accès aux propriétés QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship) de la molécule.

Struked®[155] est également un logiciel de modélisation moléculaire ; il nous permettra de confirmer ou compléter les données d'HyperChem® dans le cas des composés phosphorés.

A - Recherche de la structure moléculaire optimale

HyperChem® permet des calculs d'optimisation géométrique. Selon une méthode choisie (empirique ou quantique), une configuration stable est déterminée pour le système moléculaire. Les coordonnées des atomes sont ajustées pas à pas pour trouver une structure dans laquelle les interactions atomiques sont minimales.
Nous avons choisi la méthode de calcul par les champs de force MM^+ (Molecular Mechanics)[156]. Cette méthode est la plus générale et a été développée essentiellement pour les molécules organiques. L'algorithme d'optimisation de fonction est celui de de Polak-Ribiere.

B - Détermination de la polarisabilité et de la réfractivité

HyperChem® permet de déterminer la réfractivité de Lorenz-Lorentz. La polarisabilité est directement liée à la réfractivité et peut également être calculée par HyperChem.

La **polarisabilité** (P)[157]

Une molécule non polaire peut acquérir un moment dipolaire (μ_{induit}) sous l'effet d'un champ électrique extérieur (E). Ceci provoque une déformation de la structure électronique . L'intensité du moment dipolaire induit est proportionnelle à la force du champ et s'écrit :

$$\mu_{induit} = \alpha.E.$$

α est la polarisabilité de la molécule.

La polarisabilité telle qu'elle est définie ci-dessus s'exprime en $J^{-1}C^2m^2$ en unités du système international. Généralement, on parle de volume de polarisabilité : $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$. α' a la dimension d'un volume ; elle s'exprime en $Å^3$.

A partir des propriétés électriques de la molécule, on peut déduire la polarisabilité molaire :

$$P_m = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}$$

ε_r est la permittivité relative du milieu étudié.

La **réfractivité** molaire (R) est une grandeur additive purement empirique que nous avons définie dans le paragraphe précédent.

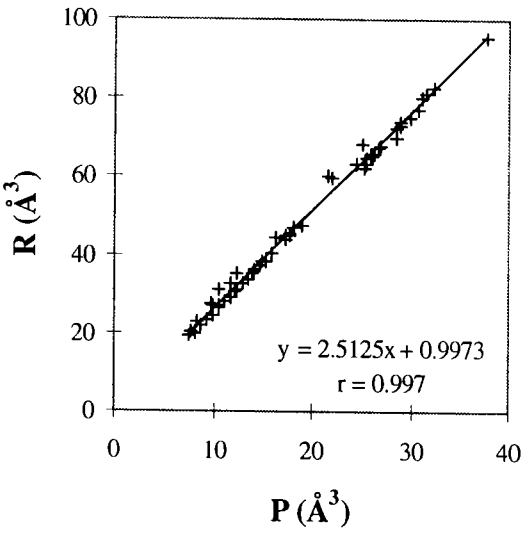
Détermination de P et R

On peut obtenir les valeurs de la polarisabilité (P) et de la réfractivité (R) par ChemPlus® (HyperChem®). Ce sont des propriétés QSAR (moléculaires) déterminées par une méthode de contribution de groupes. Elles sont indépendantes de la géométrie.

Les incréments de *réfractivité* sont issus des travaux de Ghose[158]. Il définit la réfractivité molaire comme étant directement proportionnelle à la polarisabilité (α) : $R = \frac{4}{3}\pi N\alpha$ où N est le nombre d'Avogadro. Les réfractivités expérimentales qu'il utilise pour déterminer les incréments sont calculées à partir de la définition de Lorenz-Lorentz : $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$.

Les incréments de *polarisabilité* ont été déterminés par Miller[159, 160]. Ce dernier utilise la définition de la polarisabilité moléculaire : $\mu_i = \alpha_i . E$. Il calcule les polarisabilités des atomes pour leurs différents états d'hybridation.

Le graphique suivant montre la corrélation entre la polarisabilité et la réfractivité déterminées à l'aide d'HyperChem® et de Struked® (pour la polarisabilité des composés phosphorés). Nous avons utilisés les 65 composés de la table 1.



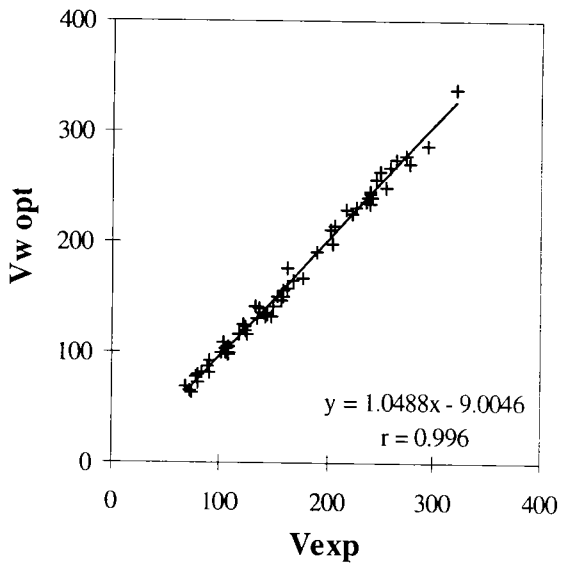
graphique 5 : Corrélation entre la polarisabilité et la réfractivité d'HyperChem®

C - Détermination du volume de Van der Waals

Le volume de Van der Waals (V_w) est une estimation du volume réellement occupé par les atomes.

Ce volume est calculé en considérant les atomes comme des sphères rigides[161] : il dépend de la géométrie considérée. La méthode utilisée tient compte de l'intersection des sphères. La distance entre les centres des atomes a été calculée lors de l'optimisation géométrique. Tous les volumes indiqués dans la suite de ce rapport sont des volumes de Van der Waals calculés à partir des formes optimisées des molécules. L'optimisation géométrique est indispensable pour obtenir des résultats reproductibles, indépendants de la façon de dessiner la molécule.

Sans la connaissance de la masse volumique des monomères, il n'est pas possible de calculer leur volume molaire. Nous avons donc testé la corrélation entre le volume molaire et le volume de Van der Waals déterminé par HyperChem®. Pour ceci, nous avons déterminé le volume molaire expérimental de 65 composés (40 sont issus de la Littérature et 25 ont été préparés au Laboratoire, table 1) dont on connaît la masse et la densité, et l'on a pu tester la corrélation entre les deux types de volumes. Le graphique suivant représente ces résultats.



graphique 6 : Corrélation entre les volumes expérimentaux et calculés

3 - Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide de la relation de Lorenz-Lorentz

A - Choix de cette relation

Nous avons vu précédemment que la relation de Lorenz-Lorentz s'écrit :

$$n = \left(\frac{1 + 2 \cdot \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right)^{0.5}$$

où R est la réfractivité de Lorenz-Lorentz et V le volume molaire.

La relation classique fait intervenir des paramètres molaires. Nous avons utilisé cette loi avec les paramètres moléculaires de HyperChem®. Afin de limiter les erreurs dues à cette approximation, nous avons généralisé la relation pour 66 monomères méthacryliques synthétisés au Laboratoire (table 2) comme suit :

$$n_D = a + b \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot \frac{R}{V}}{1 - \frac{R}{V}} \right)^{0.5}$$

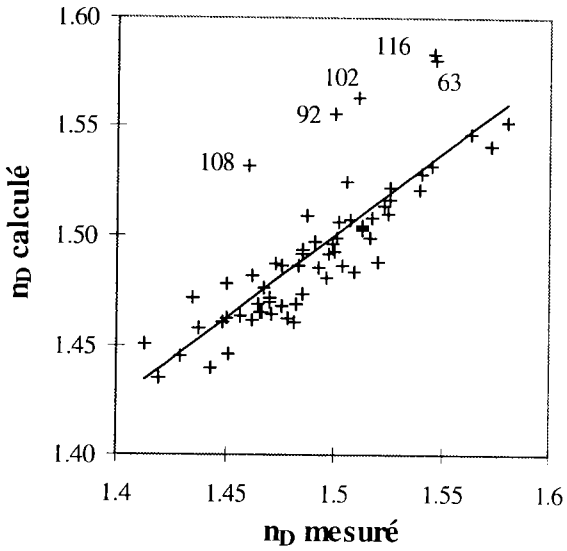
R est la réfractivité d'HyperChem®, V est le volume de Van der Waals optimisé.

Les constantes a et b sont évaluées à l'aide d'une régression linéaire simple et nous avons obtenus les résultats suivants:

$$a = -0.206 \pm 0.148$$
$$b = 1.144 \pm 0.100$$
$$r = 0.818$$
$$\text{écart moyen} = 0.020$$

nota : l'écart moyen est la moyenne des valeurs absolues des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées.

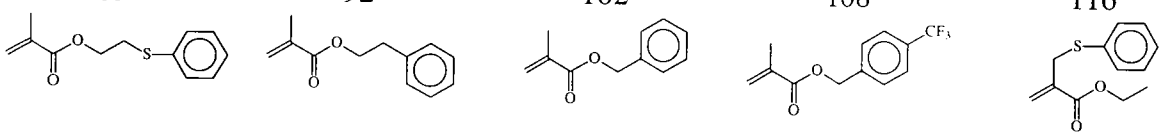
Le graphique suivant représente l'indice de réfraction calculé à l'aide de cette régression en fonction de l'indice effectivement mesuré sur la raie D du sodium.



graphique 7 : Calcul de l'indice de réfraction à partir de la relation de Lorenz-Lorentz

Les composés pour lesquels la régression est la plus mauvaise sont indiqués par leur numéro sur le graphique. Leur formule est rappelée ci-dessous.

63 92 102 108 116



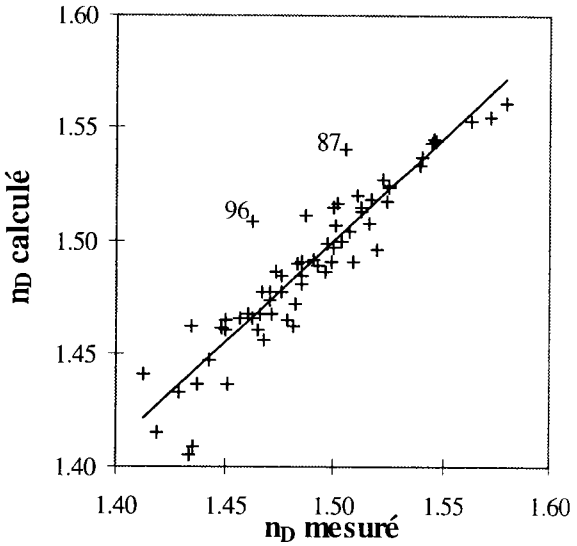
On remarque que les composés les plus mal décrits par la relation de Lorenz-Lorentz sont des dérivés aromatiques.

P et R étant très corrélés, nous avons effectué les mêmes opérations avec les mêmes monomères (table n° 2) en remplaçant la réfractivité par la polarisabilité calculée avec HyperChem® :

$$n_D = a + b \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot \frac{P}{V}}{1 - \frac{P}{V}} \right)^{0.5}$$

a = -4.314 ± 0.291
b = 4.944 ± 0.247
r = 0.931
écart moyen = 0.013

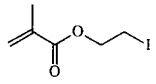
Le grahique n° 8 représente cette corrélation.



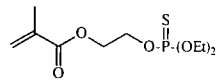
graphique 8 : Calcul de l'indice de réfraction avec la relation de Lorenz-Lorentz

Les composés pour lesquels la régression précédente n'était pas bonne sont bien décrits lorsque l'on utilise la polarisabilité. On observe moins de valeurs aberrantes ; notons cependant les monomères 87 et 96 :

87



96



Les résultats précédents nous permettent de conclure que la relation de Lorenz-Lorentz s'applique bien au type de composés que nous étudions. Les résultats obtenus avec la polarisabilité semblent plus appropriés à nos calculs que la réfractivité ; le coefficient de corrélation r est supérieur et l'ensemble des produits est mieux décrit.

B - Détermination d'un modèle

Les calculs effectués dans le paragraphe précédent étant encourageants, nous avons appliqué une relation de type Lorenz-Lorentz généralisée à nos composés :

$$n_D = \left(\frac{1 + a \cdot \frac{P \text{ ou } R}{V}}{b + c \cdot \frac{P \text{ ou } R}{V}} \right)^d$$

Les paramètres a, b, c et d ont été évalués à l'aide d'un logiciel de statistiques, Systat®[162], par une régression non linéaire. La méthode utilisée est celle de Marquardt qui permet une convergence plus rapide des paramètres. A cela, nous ajoutons une méthode robuste (Huber), qui minimise les effets d'éventuelles valeurs aberrantes.

Le modèle précédent ne converge pas, vraisemblablement à cause de la puissance inconnue. Nous avons donc réalisé différentes optimisations de la formule (pour les indices mesurés sur la raie D du sodium) en attribuant à la puissance les valeurs 0.4, 0.5 et 0.6. N'observant pas de puissance optimale, nous avons conservé la valeur de 0.5 de la relation de Lorenz-Lorentz.

Les tableaux suivants récapitulent les résultats obtenus aux différentes longueurs d'onde en utilisant une loi de type Lorenz-Lorentz avec P (tableau 38) ou R (tableau 39).

$$n = \left(\frac{1 + a \cdot \frac{P}{V}}{b + c \cdot \frac{P}{V}} \right)^{0.5}$$

λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	c	δc	r	écart moyen
480	F'	-3564	178	-223.2	\	411	79	0.931	0.0101
546.1	e	-2797	141	-170.9	\	276	63	0.929	0.0099
589.6	D	-2459	124	-149	\	228	56	0.929	0.0097
643.8	C'	-2316	119	-138.1	\	190	54	0.927	0.0099

tableau 38 : Détermination des indices de réfraction par une relation de type Lorenz-Lorentz

$$n = \left(\frac{1 + a \cdot \frac{R}{V}}{b + c \cdot \frac{R}{V}} \right)^{0.5}$$

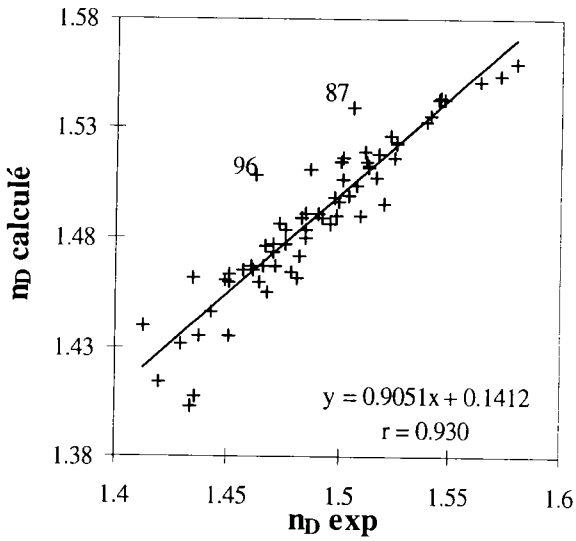
λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	c	δc	r	écart moyen
480	F'	1585	128	182	\	70	57	0.842	0.0149
546.1	e	1874	156	210	\	105	69	0.832	0.0149
589.6	D	2113	177	235	\	130	79	0.830	0.0149
643.8	C'	2033	173	223	\	141	78	0.828	0.0147

tableau 39 : Détermination des indices de réfraction par une relation de type Lorenz-Lorentz

Ces résultats confirment que la précision sur les calculs d'indices est meilleure en utilisant la polarisabilité plutôt que la réfractivité. Nous sommes en mesure d'établir un modèle de prévision de l'indice n avec la même précision pour chacune des longueurs d'onde.

Le graphique suivant montre un exemple de prédiction de n_D en utilisant une relation de type Lorenz-Lorentz avec la polarisabilité pour les composés de la table 2.

$$n_D^{20} = \sqrt{\frac{1 - 2458.8 \cdot \frac{P}{V}}{-149 + 227.5 \cdot \frac{P}{V}}}$$



graphique 9 : Exemple de corrélation entre les indices de réfraction calculés et mesurés

4 - Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide de la relation de Looyenga

Nous avons utilisé la relation de Looyenga, approximation de celle de Lorenz-Lorentz afin de diminuer le nombre de paramètres dans le modèle.

A - Détermination d'un modèle

D'après la relation de Looyenga, l'indice de réfraction peut être calculé selon :

$$n = \left(1 + \frac{R_L}{V}\right)^{3/2}$$

Comme précédemment, nous avons généralisé le modèle :

$$n = \left(a + b \cdot \frac{P \text{ ou } R}{V}\right)^{3/2}$$

P est la polarisabilité moléculaire (HyperChem®), R est la réfractivité (HyperChem®), et V est le volume de Van de Waals optimisé. a et b peuvent être déterminés par une régression non linéaire en utilisant les mêmes algorithmes que préalablement (Marquardt-Huber).

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus pour les quatre longueurs d'onde de travail pour 64 composés de la table 2. δa et δb sont les écart-types des coefficients a et b.

$$n = \left(a + b \cdot \frac{R}{V}\right)^{3/2}$$

λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	r	écart moyen
480	F'	0.913	0.033	1.391	0.115	0.834	0.0151
546.1	e	0.922	0.033	1.347	0.115	0.824	0.0151
589.6	D	0.924	0.033	1.333	0.115	0.820	0.0152
643.8	C'	0.932	0.032	1.301	0.114	0.819	0.0148

tableau 40 : Détermination des indices de réfraction par une relation de type Looyenga

Le tableau 41 regroupe les résultats obtenus en travaillant avec la polarisabilité et avec les 66 composés de la table 2 :

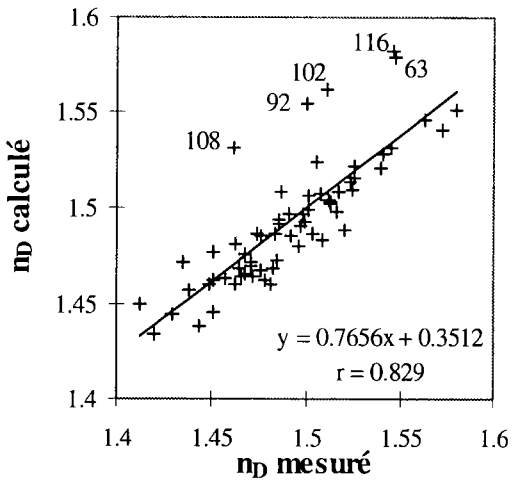
$$n = \left(a + b \cdot \frac{P}{V}\right)^{3/2}$$

λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	r	écart moyen
480	F'	0.761	0.027	4.901	0.242	0.932	0.0100
546.1	e	0.775	0.027	4.742	0.237	0.931	0.0098
589.6	D	0.78	0.026	4.683	0.234	0.931	0.0096
643.8	C'	0.789	0.026	4.584	0.233	0.928	0.0097

tableau 41 : Détermination des indices de réfraction par une relation de type Looyenga

La relation de Looyenga modifiée est, comme celle de Lorenz-Lorentz, meilleure avec la polarisabilité qu'avec la réfractivité.
Les deux schémas suivants expriment graphiquement ces résultats pour les mesures effectuées sur la raie D du sodium.

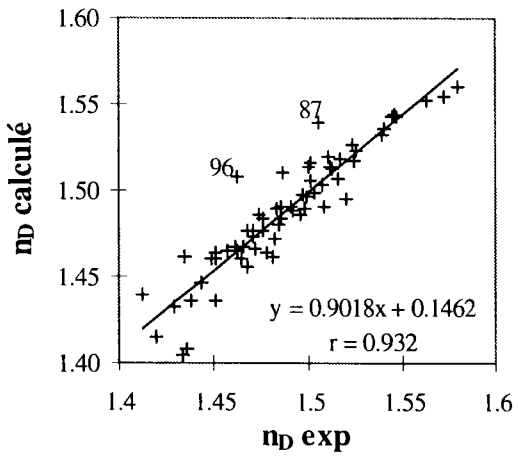
$$n_D = \left(0.924 + 1.333 \cdot \frac{R}{V}\right)^{3/2}$$



graphique 10 : Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide d'un modèle de type Looyenga

On remarque que cinq composés sont mal décrits par la relation de type Looyenga utilisant la réfractivité. Ce sont les mêmes que précédemment avec la relation de Lorenz-Lorentz (dérivés aromatiques). L'écart entre les valeurs mesurées et calculées d'indices de réfraction serait donc dû à la détermination de la réfractivité.

$$n_D = \left(0.78 + 4.683 \cdot \frac{P}{V}\right)^{3/2}$$



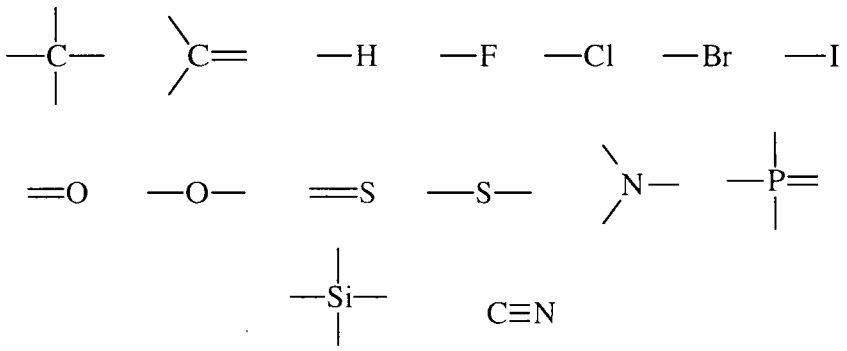
graphique 11 : Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide d'un modèle de type Looyenga

Les coefficients de corrélation obtenus pour les modèles de Lorenz-Lorentz et de Looyenga (en utilisant la polarisabilité) sont équivalents ; toutefois, nous préférerons le deuxième modèle car il est plus simple. De plus, la précision sur la détermination des paramètres est meilleure.

B - Optimisation de la polarisabilité

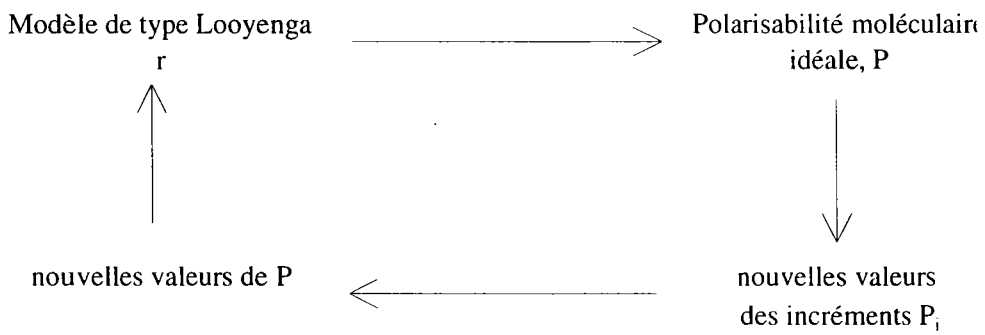
Les polarisabilités sont calculées par HyperChem® en utilisant la méthode de contribution de groupes. Chaque atome selon son état d'hybridation possède un incrément de polarisabilité. Il est donc facile de décomposer chaque monomère en une somme d'éléments de différents types. Nous avons voulu optimiser les incréments afin d'aboutir à une meilleure adéquation des modèles.

Pour chaque composé, P peut s'écrire : $P = \sum_i N_i \cdot P_i$. P_i représente les incréments de polarisabilité et N_i le nombre d'éléments de polarisabilité P_i. Les 66 composés étudiés comportent les atomes C, H, N, O, S, P, Si, F, Cl, Br et I. Cette classification est la plus générale et nécessite le moins de paramètres. Les contributions sont déterminées pour les atomes :



Les atomes C ≡ et N ≡ n'étant présents que dans deux composés sous la forme C ≡ N , nous n'avons pu déterminer que l'incrément correspondant au groupe CN.

La procédure d'optimisation de la polarisabilité s'est déroulée selon l'algorithme suivant :



Tout d'abord nous avons déterminé la polarisabilité idéale, c'est à dire, pour chaque composé, la valeur de P qui permet d'obtenir l'indice de réfraction mesuré, avec les paramètres a et b du modèle de type Looyenga. Nous avons ensuite évalué les nouvelles valeurs des incréments P_i par régression linéaire multiple (Systat®). Ces incréments ont permis le calcul des polarisabilités moléculaires de chaque composé. Par la suite, nous avons recherché un nouveau modèle de type Looyenga et déterminé le coefficient de corrélation entre les indices mesurés et calculés par ce dernier modèle. Ces opérations ont été effectuées jusqu'à obtention d'une valeur maximale de r.

a - Optimisation de la polarisabilité pour une longueur d'onde

Nous avons tout d'abord travaillé sur les mesures effectuées sur la raie D du sodium. Nous appelerons donc P_D les nouvelles valeurs de polarisabilité. Le tableau suivant représente les valeurs de P_{Di} obtenues lors des différentes itérations. Il comporte également les paramètres a et b de l'équation de type Looyenga ainsi que le coefficient de corrélation r.

Elément	**Nombre de composés contenant l'élément**	**P_i HyperChem**	**P_{Di} moléculaires**			
			1ère itération		**2ème itération**	
			P_{Di}	**δP**	**P_{Di}**	**δP**
Br	1	3.013	3.344	0.264	3.352	0.269
C	66	1.061	1.141	0.043	1.150	0.043
C=	66	1.283	1.362	0.027	1.370	0.027
Cl	1	2.315	2.234	0.264	2.232	0.269
CN	2	2.229	2.372	0.189	2.370	0.192
F	2	0.296	0.303	0.091	0.292	0.092
H	66	0.387	0.362	0.024	0.358	0.024
I	1	5.415	4.914	0.264	4.932	0.269
N	2	0.964	1.089	0.205	1.093	0.209
O	51	0.637	0.530	0.065	0.525	0.066
O=	66	0.569	0.511	0.105	0.503	0.107
P	2	2.900	2.993	0.327	3.017	0.333
S	29	3.000	3.045	0.052	3.064	0.053
S=	1	3.729	2.451	0.382	2.453	0.388
Si	2	1.538	2.416	0.215	2.420	0.218
a		0.78	0.79		0.812	
b		4.683	4.589		4.392	
r		**0.93**	**0.968**		**0.964**	

tableau 42 : Optimisation de la polarisabilité pour une longueur d'onde

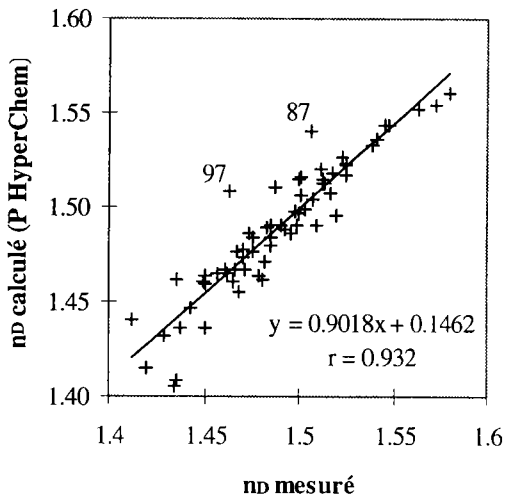
On observe dans le tableau 42 une nette amélioration de la précision sur la détermination de l'indice de réfraction dès la première itération. Par contre une deuxième itération n'apporte rien. Nous avons utilisé les incréments de P_i correspondant à la première itération. Nous avons calculé les coefficients du modèle de type Looyenga aux quatre longueurs d'onde étudiées. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$$n = (a + b \cdot \frac{P_D}{V})^{3/2}$$

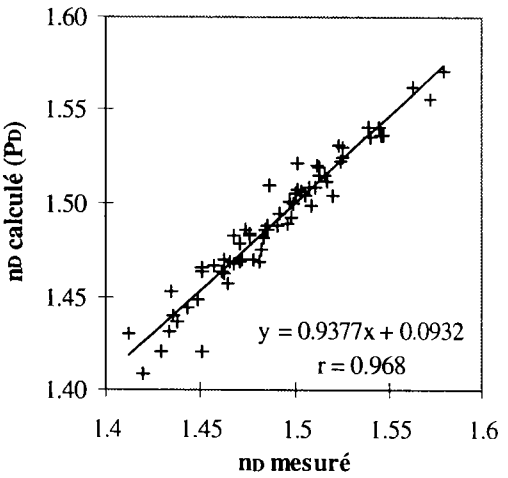
λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	r	écart moyen
480	F'	0.767	0.018	4.838	0.162	0.967	0.0072
546.1	e	0.778	0.017	4.706	0.155	0.968	0.0069
589.6	D	0.783	0.017	4.652	0.153	0.968	0.0068
643.8	C'	0.789	0.0017	4.577	0.153	0.967	0.0067

tableau 43 : Détermination des indices de réfraction à l'aide d'une relation de type Looyenga et une polarisabilité optimisée

Les graphiques suivants représentent la prédiction de l'indice après optimisation de la polarisabilité pour la raie D du sodium.



graphique 12 : Calcul de n_D avec la polarisabilité d'HyperChem



graphique 13 : Calcul de n_D avec la polarisabilité optimisée (P_D)

Les deux graphiques précédents nous montrent que l'on a pu améliorer le modèle (voir entre autre les composés 87 et 97).

b - Optimisation de la polarisabilité à chaque longueur d'onde

Rappelons que la polarisabilité est l'aptitude d'une molécule à se déformer sous l'influence d'une onde électro-magnétique. Cette grandeur est reliée à la fréquence donc à la longueur d'onde. Nous avons déterminé des incréments de polarisabilité pour chaque longueur d'onde de travail. En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons obtenu les incréments suivants (après une seule itération) :

Elément	Nombre de composés contenant l'élément	P_i HyperChem	$P_{F'}$ 480 nm	P_e 546.1 nm	P_D 589.6 nm	$P_{C'}$ 643.8 nm
Br	1	3.013	3.355	3.360	3.344	3.368
C	66	1.061	1.128	1.136	1.141	1.153
C=	66	1.283	1.366	1.364	1.362	1.370
Cl	1	2.315	2.245	2.250	2.234	2.248
CN	2	2.229	2.383	2.382	2.372	2.393
F	2	0.296	0.307	0.304	0.303	0.291
H	66	0.387	0.366	0.365	0.362	0.357
I	1	5.415	4.905	4.920	4.914	4.908
N	2	0.964	1.093	1.087	1.089	1.114
O=	66	0.569	0.522	0.506	0.511	0.498
O	51	0.637	0.509	0.511	0.530	0.514
P	2	2.900	3.056	3.058	2.993	3.070
S	29	3.000	3.034	3.035	3.045	3.040
S=	1	3.729	2.442	2.416	2.451	2.438
Si	2	1.538	2.445	2.432	2.416	2.438
a		0.78	0.763	0.777	0.783	0.792
b		4.683	4.878	4.715	4.652	4.554
r		0.93	0.967	0.967	0.968	0.967

tableau 44 : Optimisation de la polarisabilité à chaque longueur d'onde de travail

Les coefficients de corrélation r sont semblables quelle que soit la longueur d'onde. La précision des modèles ne dépend donc pas de ce paramètre.

Le tableau suivant rapporte les résultats plus précis pour la détermination de modèles avec des polarisabilités variables avec la longueur d'onde.

λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	r	écart moyen
480	F'	0.763	0.018	4.878	0.163	0.967	0.0071
546.1	e	0.777	0.018	4.715	0.157	0.967	0.0070
589.6	D	0.783	0.017	4.652	0.153	0.968	0.0068
643.8	C'	0.792	0.017	4.554	0.154	0.967	0.0067

tableau 45 : Détermination des indices de réfraction à l'aide d'une relation de type Looyenga et une polarisabilité optimisée à chaque longueur d'onde

Comparons les écarts moyens observés à chaque longueur d'onde selon le type de polarisabilité utilisé.

	480 nm	546.1 nm	589.6 nm	643.8 nm
P HyperChem®	0.0100	0.0098	0.0096	0.0097
P D	0.0072	0.0069	0.0068	0.0067
P λ	0.0071	0.0070	0.0068	0.0067

tableau 46 : Comparaison des résultats obtenus pour trois relations de type Looyenga

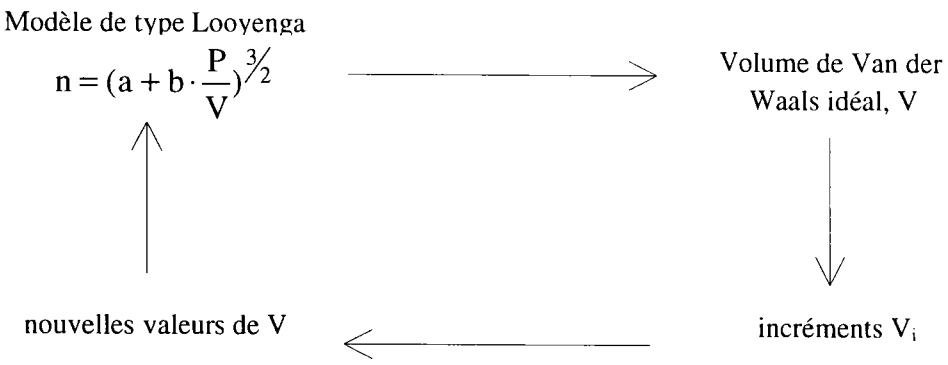
L'optimisation de la polarisabilité pour la raie D du sodium ou à chaque longueur d'onde permet une amélioration de la détermination des indices de réfraction. Le fait d'attribuer une polarisabilité différente selon la longueur d'onde n'apporte pas d'amélioration aux modèles.

C - Optimisation du volume de Van der Waals

Le volume de Van der Waals utilisé jusqu'à présent dans les relations est calculé à l'aide d'HyperChem® par une méthode de calcul par intersection de sphères. Les travaux de Van Krevelen sur la prédiction des propriétés optiques font également intervenir les volumes molaires, mais ceux-ci sont calculés par un système d'incréments. Nous avons donc déterminé notre propre système d'incréments pour les mêmes éléments que ceux utilisés pour la polarisabilité.

$$V = \sum_i V_i$$

La méthode d'optimisation des incréments de volume est la même que pour la polarisabilité. Ce travail a été effectué avec la polarisabilité d'HyperChem® et la polarisabilité optimisée P_D.



a - Optimisation du volume - utilisation de la polarisabilité d'HyperChem

A partir des valeurs expérimentales d'indices de réfraction (n_D), de la polarisabilité déterminée à l'aide d'HyperChem et des modèles de type Looyenga utilisés dans le paragraphe I-4-A, on peut déterminer le volume idéal. Une régression linéaire multiple permet ensuite d'établir les incréments V_i pour chaque atome selon son état d'hybridation.

Le tableau suivant récapitule les résultats ainsi obtenus.

Elément	Nombre de composés contenant l'élément	V_i	δV_i
Br	1	25.232	2.467
C	66	5.648	0.399
C=	66	8.967	0.252
Cl	1	21.732	2.467
CN	2	23.339	1.764
F	2	7.854	0.847
H	66	5.547	0.224
I	1	40.622	2.467
N	2	5.440	1.916
O	51	8.422	0.607
O=	66	9.404	0.982
P	2	11.227	3.060
S	29	18.757	0.486
S=	1	35.784	3.567
Si	2	12.021	2.006

tableau 47 : Incréments de volume déterminés à partir de la relation de Looyenga

Les incréments de volume rassemblés dans le tableau précédent ont été déterminés à partir des mesures de n_D. Nous appellerons donc les volumes calculés à partir de ces incréments : V_D.

Nous avons pu déterminer de nouveaux modèles de détermination des indices de réfraction avec les polarisabilités d'HyperChem et les volumes V_D. Les coefficients de l'équation de Looyenga sont rassemblés dans le tableau suivant.

$$n = \left(a + b \cdot \frac{P_{HyperChem}}{V_D} \right)^{3/2}$$

λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	r	écart moyen
480	F'	0.764	0.020	4.872	0.175	0.962	0.0076
546.1	e	0.779	0.019	4.705	0.169	0.962	0.0072
589.6	D	0.783	0.019	4.652	0.166	0.962	0.0072
643.8	C'	0.793	0.019	4.544	0.165	0.961	0.0071

tableau 48 : Détermination des indices de réfraction à l'aide d'une relation de type Looyenga et un volume optimisé

UNIVERSITE DE METZ — S.C.D.

L'optimisation du volume apporte une amélioration notable pour la prédiction des indices de réfraction. Le tableau suivant nous permet de comparer les écarts moyens entre les valeurs d'indices mesurées et calculées selon les paramètres utilisés.

P	V	480 nm	546.1 nm	589.6 nm	643.8 nm
HyperChem	HyperChem	0.0100	0.0098	0.0096	0.0097
P λ	HyperChem	0.0071	0.0070	0.0068	0.0067
HyperChem	V_D	0.0076	0.0072	0.0072	0.0071

tableau 49 : Comparaison des résultats obtenus pour trois relations de type Looyenga

L'optimisation de la polarisabilité ou du volume molaire conduisent à une amélioration de la détermination des indices de réfraction du même ordre de grandeur. A chaque modification, on apporte quinze paramètres supplémentaires, ce qui explique que l'amélioration soit semblable.

b - Optimisation du volume - utilisation de la polarisabilité optimisée

Nous avons conjugué les deux précédents facteurs d'amélioration. En effet, nous avons mis au point un modèle de type Looyenga en utilisant la polarisabilité optimisée à chaque longueur d'onde (§ I-4-C) et le volume molaire calculé par le système d'incréments précédent (§ I-4-D) :

$$n = \left(a + b \cdot \frac{P_\lambda}{V_D} \right)^{3/2}$$

λ (nm)	raie	a	δa	b	δb	r	écart moyen
480	F'	0.768	0.020	4.828	0.174	0.962	0.0065
546.1	e	0.782	0.019	4.671	0.168	0.962	0.0062
589.6	D	0.786	0.019	4.621	0.165	0.962	0.0062
643.8	C'	0.796	0.019	4.512	0.164	0.961	0.0062

tableau 50 : Détermination des indices de réfraction à l'aide d'une relation de type Looyenga avec une polarisabilité optimisée et un volume optimisé

Le tableau suivant nous permet d'estimer l'amélioration apportée par cette dernière méthode.

P	V	480 nm	546.1 nm	589.6 nm	643.8 nm
HyperChem	HyperChem	0.0100	0.0098	0.0096	0.0097
P λ	HyperChem	0.0071	0.0070	0.0068	0.0067
HyperChem	V D	0.0076	0.0072	0.0072	0.0071
P λ	V D	0.0065	0.0062	0.0062	0.0062

tableau 51 : Comparaison des résultats obtenus pour quatre relations de type Looyenga

La conjugaison des deux méthodes conduit en effet à une nette amélioration de la prédiction des indices de réfraction. Nous sommes donc en mesure de déterminer un indice de réfraction pour quatre longueurs d'onde bien déterminées à partir de la structure chimique du composé et ce avec une bonne précision.

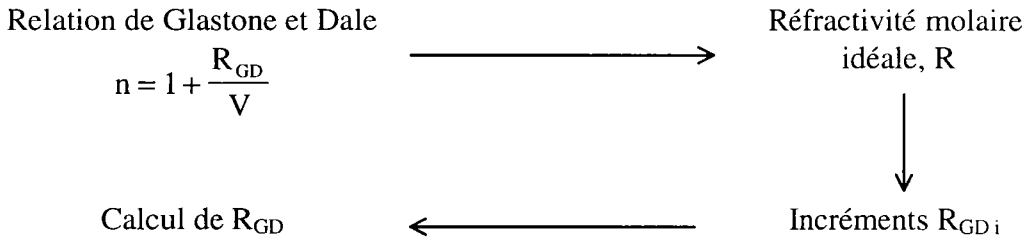
5 - Prédiction de l'indice de réfraction à l'aide de la relation de Glastone et Dale

Après avoir étudié en détails et adapté la relation de Looyenga, nous nous sommes intéressés à une autre relation, celle de Glastone et Dale. Cette relation présente l'avantage d'être simple et de ne pas comporter de fonction puissance.

$$n = 1 + \frac{R_{GD}}{V}$$

A - Détermination des incréments

Il n'est pas possible pour travailler avec cette relation d'utiliser la polarisabilité ou la réfractivité données par HyperChem®. Nous avons donc établi un système d'incréments adaptés à cette relation. En utilisant le même système d'atomes que précédemment, les incréments ont été déterminés à l'aide de la méthode suivante :



Nous avons ainsi obtenu les incréments suivants.

Elément	Nombre de composés contenant l'élément	$R_{GD\,i}$	$\delta R_{GD\,i}$
Br	1	15.329	2.159
C	66	6.564	0.350
C=	66	7.241	0.220
Cl	1	9.419	2.159
CN	2	9.036	1.544
F	2	-0.804	0.741
H	66	0.726	0.196
I	1	24.639	2.159
N	2	6.104	1.677
O	51	1.178	0.531
O=	66	0.446	0.860
P	2	17.667	2.678
S	29	16.656	0.426
S=	1	10.836	3.122
Si	2	11.208	1.756

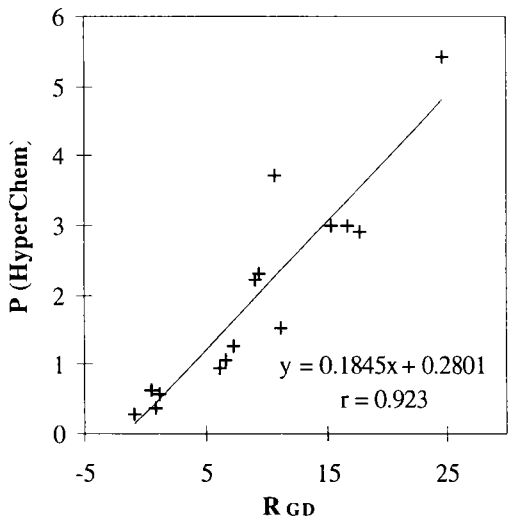
tableau 52 : Détermination des incréments de réfractivité de Glastone et Dale

Les incréments de réfractivité de Glastone et Dale sont déterminés avec une bonne précision. Le tableau suivant nous a permis de comparer pour chaque élément les valeurs de $R_{GD\,i}$ et P_i (HyperChem).

Elément	R_{GDi}	P_i HyperChem
F	-0.804	0.296
H	0.726	0.387
O	1.178	0.569
O=	0.446	0.637
N	6.104	0.964
C	6.564	1.061
C=	7.241	1.283
Si	11.208	1.538
CN	9.036	2.229
Cl	9.419	2.315
P	17.667	2.900
S	16.656	3.000
Br	15.329	3.013
S=	10.836	3.729
I	24.639	5.415

tableau 53 : Comparaison des réfractivités de Glastone et Dale avec la polarisabilité d'HyperChem

On peut également représenter graphiquement la réfractivité R_{GD} en fonction de la polarisabilité P (HyperChem).



graphique 14 : Corrélation entre les réfractivités de Glastone et Dale et les polarisabilités d'HyperChem

Les quinze valeurs du graphique précédent nous ont permis de conclure que l'on a un lien entre la polarisabilité d'HyperChem® et la réfractivité de Glastone et Dale ; cependant la corrélation n'est pas très bonne.

B - Détermination de modèles

Comme pour les relations de Lorenz-Lorentz et de Looyenga, nous avons généralisé les relations existantes afin de les adapter à nos composés. Nous avons testé deux modèles possédant deux ou trois paramètres :

$$n = a + b \cdot \frac{R_{GD}}{V} \qquad \text{ou} \qquad n = a + \frac{R_{GD}}{b \cdot V + c}$$

a - Modèle à deux paramètres

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au modèle le plus simple :

$$n = a + b \cdot \frac{R_{GD}}{V}$$

où R_{GD} est la réfractivité calculée précédemment et V le volume molaire déterminé à l'aide d'HyperChem®.

Une régression non linéaire (Systat®) nous a permis de déterminer les coefficients a et b pour les quatre longueurs d'onde habituelles (cf tableau 54).

λ	raie	a	δa	b	δb	r	écart moyen
480	F'	0.993	0.018	1.030	0.036	0.965	0.0074
546.1	e	1.001	0.017	1.001	0.034	0.966	0.0070
589.6	D	1.004	0.017	0.990	0.034	0.965	0.0070
643.8	C'	1.010	0.017	0.971	0.034	0.965	0.0068

tableau 54 : Evaluation des indices de réfraction à l'aide d'une relation de type Glastone-Dale

Les écarts moyens obtenus après calcul des indices de réfraction sont bons. Ceci semble logique puisque les incréments ont été mis au point pour nos composés. Nous verrons avec les composés test si cette méthode peut se généraliser.

b - Modèle à trois paramètres

Nous avons également voulu étudier un modèle à trois paramètres afin d'avoir une meilleure évaluation du volume molaire.

$$n = a + \frac{R_{GD}}{b \cdot V + c}$$

La même méthode que précédemment nous a conduit aux résultats suivants :

λ	raie	a	δa	b	δb	c	δc	r	écart moyen
480	F'	1.008	0.020	0.979	0.035	4.777	2.359	0.967	0.0072
546.1	e	1.011	0.019	1.011	0.035	5.852	2.445	0.969	0.0068
589.6	D	1.023	0.018	1.023	0.035	6.348	2.502	0.969	0.0068
643.8	C'	1.027	0.018	1.040	0.036	6.381	2.579	0.968	0.0067

tableau 55 : Evaluation des indices de réfraction à l'aide d'une relation de type Glastone-Dale

L'introduction d'un nouveau paramètre dans l'équation n'apporte pas d'amélioration sensible sur la précision de détermination des indices.

6 - Bilan

Nous avons mis au point différentes méthodes de calcul d'indices de réfraction à partir de deux paramètres, la polarisabilité moléculaire et le volume moléculaire. Nous n'avons pas retenu la relation de Lorenz-Lorentz car son approximation, la relation de Looyenga, nous a conduit à des résultats satisfaisants en utilisant moins de coefficients. Nous avons également retenu une relation de Glastone et Dale (à deux paramètres) pour la simplicité de sa forme.

Nous avons récapitulé les résultats obtenus pour la détermination de n_D selon les différentes méthodes.

Relation de Looyenga

$$n_D = \left(a + b \cdot \frac{P}{V}\right)^{3/2}$$

P	V	a	b	écart moyen
HyperChem	HyperChem	0.780328	4.683087	0.0096
P_D	HyperChem	0.782733	4.652341	0.0068
HyperChem	V_D	0.783314	4.652237	0.0072
P_λ	V_D	0.785817	4.620962	0.0062

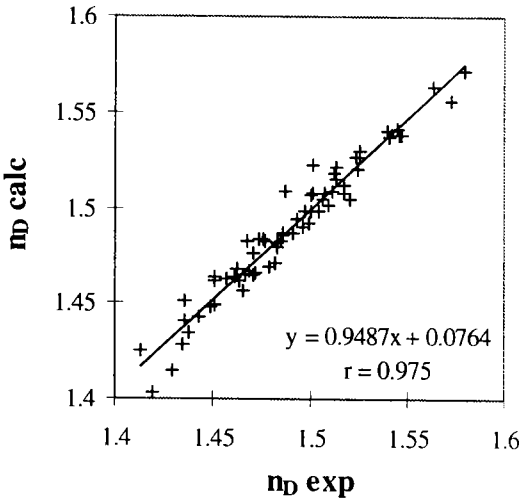
tableau 56 : Récapitulatif des différentes relations de type Looyenga

Relation de Glastone et Dale

$$n_D = a + b \cdot \frac{R_{GD}}{V}$$

a = 1.003949
b = 0.990015
écart moyen = 0.0070

Le graphique suivant représente la prédiction de l'indice de réfraction, n_D, pour une relation de Looyenga utilisant une polarisabilité et un volume moléculaire optimisés.



graphique 15 : Détermination de n_D à l'aide de la relation de Looyenga, $n_D = \left(a + b \cdot \frac{P_\lambda}{V_D}\right)^{3/2}$

II - Modélisation du nombre d'Abbe

Il existe des techniques de modélisation du nombre d'Abbe, mais elles ne concernent que les verres minéraux[12]. Nous allons déterminer une méthode permettant d'estimer le nombre d'Abbe de monomères à partir des propriétés que nous avons vues précédemment.

1 - Méthodologie

L'estimation du nombre d'Abbe se fait en trois étapes :

- A l'aide des modèles définis précédemment, on calcule les indices de réfraction aux quatre longueurs d'onde :

$$n_\lambda = \left(a_\lambda + b_\lambda \cdot \frac{P}{V}\right)^{3/2}$$

ou

$$n_\lambda = a_\lambda + b_\lambda \cdot \frac{R_{GD}}{V}$$

ou

$$n_\lambda = a_\lambda + \frac{R_{GD}}{b_\lambda \cdot V + c_\lambda}$$

- par régression linéaire, on calcule les paramètres α et β de l'équation : $n_\lambda = \alpha + \beta \cdot \frac{1}{\lambda^2}$,
- on estime le nombre d'Abbe : $\nu_{\lambda_1} = \frac{n_{\lambda_1} - 1}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}} = \frac{\alpha - 1 + \frac{\beta}{\lambda_1^2}}{\beta \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_3^2}\right)}$.

On peut également calculer ν_e directement à partir des estimations d'indices de réfraction : $\nu_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$.

Ainsi, en déterminant la polarisabilité d'un monomère et son volume moléculaire, on peut, en plusieurs étapes, accéder facilement aux nombres d'Abbe.

2 - Résultats

En appliquant la méthode décrite précédemment, nous avons estimé ν_e et ν_D pour les 66 composés de la table 2. Selon le modèle de détermination des indices de réfraction utilisé, les écarts moyens entre les nombres d'Abbe calculés et mesurés sont rassemblés ci-dessous.

Relation de Looyenga

$$n = \left(a + b \cdot \frac{P}{V} \right)^{3/2}$$

P	V	$\Delta\nu_e$ (calcul direct)	$\Delta\nu_e$	$\Delta\nu_D$
HyperChem	HyperChem	4.5	4.5	4.7
P_D	HyperChem	4.2	4.2	4.4
P_λ	HyperChem	1.7	1.9	1.8
HyperChem	V_D	4.0	4.1	4.2
P_λ	V_D	1.6	1.7	1.7

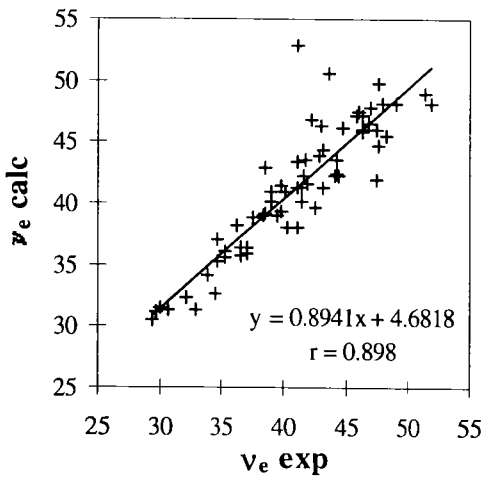
tableau 57 : Détermination des nombres d'Abbe par la relation de Looyenga

Relation de Glastone et Dale

	$n = a + b \cdot \frac{R_{GD}}{V}$	$n = a + \frac{R_{GD}}{b \cdot V + c}$
$\Delta\nu_e$ (calcul direct)	4.2	3.5
$\Delta\nu_e$	4.2	3.5
$\Delta\nu_D$	4.1	3.5

tableau 58 : Détermination des nombres d'Abbe par la relation de Glastone et Dale

Le graphique suivant montre un exemple de détermination de ν_e avec une relation de Looyenga utilisant une polarisabilité et un volume moléculaire optimisés.



graphique 16 : Détermination de ν_e ;

indices déterminés à l'aide de la relation de Looyenga, $n_D = \left(a + b \cdot \frac{P_\lambda}{V_D} \right)^{3/2}$

III - Test de la validité des modèles

Afin de tester la validité des modèles mis au point dans les paragraphes précédents, nous avons utilisé 49 monomères méthacryliques préparés au Laboratoire de Chimie Organique. Nous avons tout d'abord déterminé les indices de réfraction aux quatre longueurs d'onde classiques puis nous avons calculé les nombres d'Abbe.

1 - Détermination des indices de réfraction

Chacune des méthodes présentées précédemment a été testée pour les 49 monomères de la table 3. Les valeurs numériques des tableaux 59 et 60 sont les écarts moyens entre les indices de réfraction mesurés et calculés.

Relation de Looyenga

$$n = \left(a + b \cdot \frac{P}{V} \right)^{3/2}$$

P	V	480 nm	546.1 nm	589.6 nm	643.8 nm
HyperChem	HyperChem	0.0101	0.0097	0.0095	0.0092
P_D	HyperChem	0.0120	0.0118	0.0115	0.0113
P_λ	HyperChem	0.0117	0.0117	0.0116	0.0115
HyperChem	V D	0.0107	0.0106	0.0104	0.0103
P_λ	V D	0.0106	0.0160	0.0106	0.0106

tableau 59 : Détermination des indices de réfraction à l'aide de relations de type Looyenga

Relation de Glastone et Dale

	$n = a + b \cdot \frac{R_{GD}}{V}$	$n = a + \frac{R_{GD}}{b \cdot V + c}$
480.0 nm	0.0115	0.0106
546.1 nm	0.0113	0.0103
589.6 nm	0.0112	0.0100
643.8 nm	0.0110	0.0100

tableau 60 : Détermination des indices de réfraction à l'aide de relations de type Glastone et Dale

2 - Détermination des nombres d'Abbe

Nous avons également calculé les nombres d'Abbe selon les différentes méthodes. Nous donnons ici les écarts moyens entre les valeurs mesurées et calculées.

Relation de Looyenga

$$n = \left(a + b \cdot \frac{P}{V}\right)^{3/2}$$

P	V	ν_e (calcul direct)	ν_e	ν_D
HyperChem	HyperChem	4.0	4.0	3.9
P_D	HyperChem	3.6	3.6	3.5
P_λ	HyperChem	3.9	3.5	3.4
HyperChem	V_D	3.4	3.4	3.3
P_λ	V_D	3.7	3.3	3.1

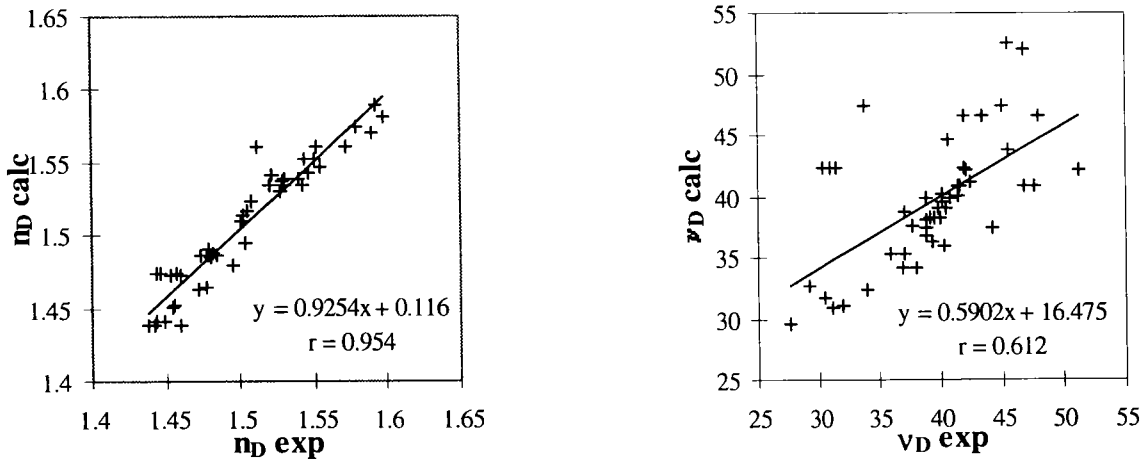
tableau 61 : Détermination des nombres d'Abbe à l'aide de relations de type Looyenga

Relation de Glastone et Dale

	$n = a + b \cdot \frac{R_{GD}}{V}$	$n = a + \frac{R_{GD}}{b \cdot V + c}$
ν_e (calcul direct)	3.5	3.8
ν_e	3.5	3.7
ν_D	3.4	3.7

tableau 62 : Détermination des nombres d'Abbe à l'aide de relations de type Glastone et Dale

Les deux graphiques suivants représentent la prédiction de l'indice de réfraction n_D et du nombre d'Abbe ν_D pour les composés test et avec une relation de Looyenga utilisant des polarisabilités et des volumes moléculaires optimisés.



graphique 17 : Evaluation de l'indice de réfraction n_D et du nombre d'Abbe ν_D pour les composés test à l'aide d'une relation de Looyenga (polarisabilité et volume moléculaire optimisés)

IV - Conclusion

L'adaptation de relations existantes entre l'indice de réfraction et la structure chimique nous a permis de mettre au point des modèles de prédiction des propriétés optiques des monomères acryliques. La détermination des polarisabilités et des volumes moléculaires par HyperChem® donne de bons résultats pour les composés test car la détermination de P et de V_W est très générale ; les incréments de polarisabilité ayant été mis au point à partir d'un grand nombre de composés. Lorsque l'on optimise les paramètres de P et de V, on les ajuste aux composés que l'on étudie. Or les composés test ne sont pas de même type que les composés servant à établir la base de données (ils comportent notamment de nombreux dérivés azotés). Il serait donc aisé d'améliorer la prédiction des propriétés optiques en élargissant la base de données aux composés test, ce qui nous permettrait d'améliorer la précision sur la détermination des coefficients P_i et V_i.

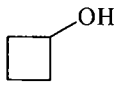
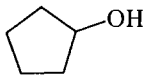
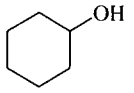
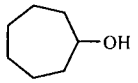
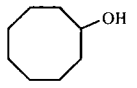
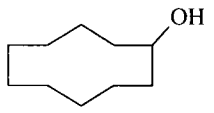
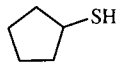
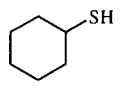
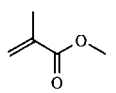
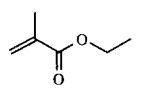
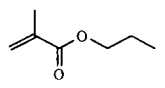
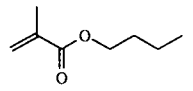
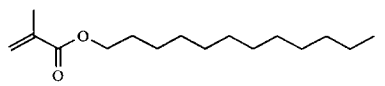
NOM	Formule	densité	masse	Vexp	Vw	P	R
cyclobutanol		0.921	72.11	78.3	77.63	7.98	20.07
cyclopentanol		0.949	86.13	90.76	92.95	9.81	24.67
cyclohexanol		0.963	100.2	104	109.16	11.65	29.27
cycloheptanol		0.948	114.2	120.5	125.51	13.48	33.88
cyclooctanol		0.974	128.2	131.6	142.63	15.32	38.48
cyclodécanol		0.961	156.3	162.7	176.35	18.99	47.68
cyclopentylmercaptan		0.955	102.2	107	104.63	12.18	30.80
cyclohexylmercaptan		0.95	116.2	122.3	120.87	14.01	35.40
éthanethiol	CH_3CH_2SH	0.839	62.13	74.05	64.34	7.44	19.14
1-propanethiol	$CH_3(CH_2)_2SH$	0.841	76.16	90.56	81.50	9.28	23.66
1-butanethiol	$CH_3(CH_2)_3SH$	0.842	90.18	107.1	98.35	11.11	28.26
1-hexanethiol	$CH_3(CH_2)_5SH$	0.838	118.2	141.1	132.50	14.78	37.46
lauryl mercaptan	$CH_3(CH_2)_{11}SH$	0.845	202.4	239.5	234.44	25.79	65.07
1,2-éthanedithiol	$HSCH_2CH_2SH$	1.123	94.19	83.87	82.69	10.44	26.81
1,4-butanedithiol	$HS(CH_2)_4SH$	1.042	122.2	117.3	116.85	14.11	36.32
1,6-hexanedithiol	$HS(CH_2)_6SH$	0.983	150.3	152.9	150.82	17.78	45.52
méthylméthacrylate		0.936	100.1	107	99.37	10.48	26.42
éthylméthacrylate		0.917	114.1	124.5	116.50	12.32	31.17
n-propyl méthacrylate		0.902	128.2	142.1	133.56	14.15	35.69
n-butyl méthacrylate		0.894	142.2	159.1	150.67	15.99	40.29
lauryl méthacrylate		0.868	254.4	293.1	286.89	30.66	77.10

Table 1

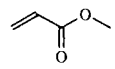
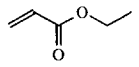
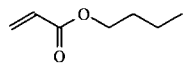
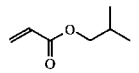
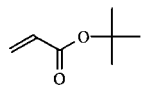
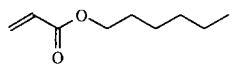
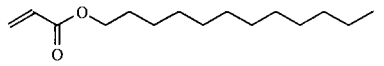
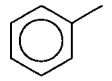
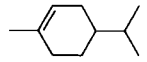
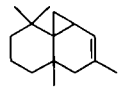
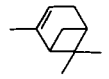
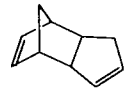
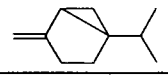
NOM	Formule	densité	masse	Vexp	Vw	P	R
méthyl acrylate		0.954	86.09	90.29	82.59	8.65	22.06
éthyl acrylate		0.923	100.1	108.5	99.77	10.48	26.81
n butyl acrylate		0.899	128.2	142.6	133.79	14.15	35.93
i butyl acrylate		0.89	128.2	144.1	133.72	14.15	35.80
t butyl acrylate		0.875	128.2	146.5	133.46	14.15	35.86
hexyl acrylate		0.888	156.2	175.9	167.84	17.82	45.14
lauryl acrylate		0.87	240.4	276.3	270.04	28.83	72.74
benzène		0.874	78.11	89.37	86.72	10.43	30.96
toluène		0.865	92.14	106.5	103.55	12.27	35.24
thiophène		1.051	84.14	80.06	72.57	9.96	26.91
furane		0.936	68.08	72.74	64.67	7.59	20.47
pyrrole		0.967	67.09	69.38	68.49	8.31	22.72
pyridine		0.978	79.1	80.88	79.19	9.73	27.35
p-menthène		0.823	138.3	168	164.74	18.16	46.70
thujopsène		0.936	204.3	218.3	229.48	25.78	65.62
a-pinène		0.858	136.2	158.8	155.88	17.38	44.72
2,5-norbornadiène		0.906	92.14	101.7	99.63	11.69	32.53
dicyclopentadiène		0.979	132.2	135	139.51	16.42	44.43
sabinène		0.844	136.2	161.4	157.90	17.38	43.65

Table 1 (suite)

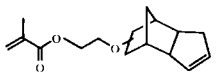
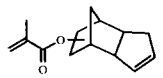
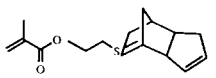
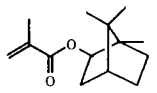
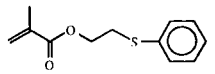
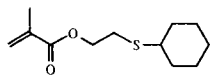
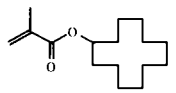
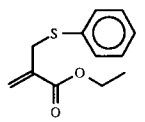
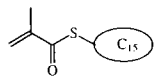
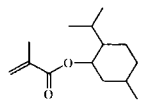
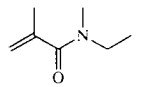
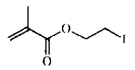
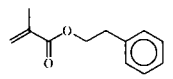
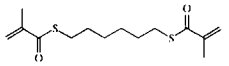
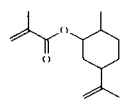
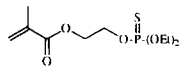
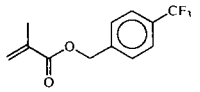
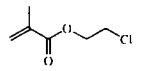
NOM ou n°	Formule	densité	masse	Vexp	Vw	P	R
D		1.066	262.35	246.1	257.06	28.79	74.10
C		1.058	218.30	206.4	215.27	24.48	63.06
48		1.076	278.41	258.8	268.10	31.15	80.28
B		0.98	222.33	226.8	230.52	25.45	63.47
63		1.098	222.30	202.4	210.45	24.97	68.22
59		1.024	228.35	222.9	226.11	25.55	64.65
7		0.954	252.40	264.5	274.80	29.89	75.04
116		1.092	222.30	203.5	210.33	24.97	68.45
33		0.97	310.5	320.2	337.38	37.80	95.28
10		0.929	224.3	241.5	240.73	26.22	65.60
2		0.917	127.2	138.7	137.25	14.86	38.41
87		1.53	240	156.9	146.69	17.34	44.09
92		1	190.2	190.2	190.97	21.97	59.92
78		1.049	286.5	273.1	277.83	32.25	82.46
11		0.942	222.3	235.9	235.75	26.03	65.38
96		1.108	282.3	254.7	248.74	28.43	70.03
108		1.193	244.2	204.7	198.85	21.70	60.38
E		1.103	148.6	134.7	131.39	14.24	35.76

Table 1 (suite)

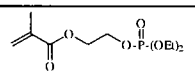
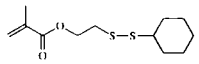
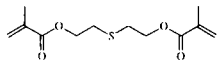
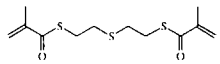
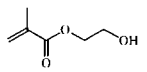
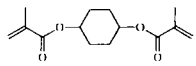
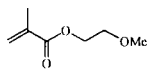
NOM	Formule	densité	masse	Vexp	Vw	P	R
95		1.125	266.2	236.6	236.24	25.18	62.04
60		1.083	260.4	240.4	244.91	28.55	72.44
79		1.081	258.3	238.9	239.95	26.86	68.08
F		1.167	290.5	249	263.13	31.58	80.97
G		1.067	130.1	121.9	123.07	12.95	32.71
20		1.049	252.3	240.6	243.40	26.75	67.26
88		0.968	144.2	148.9	141.21	14.79	37.46

Table 1 (fin)

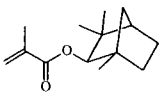
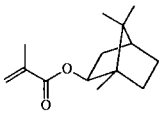
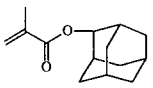
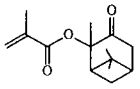
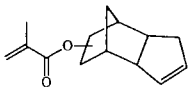
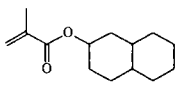
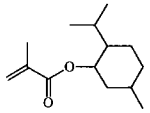
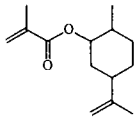
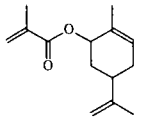
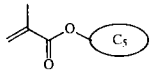
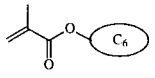
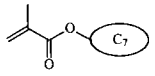
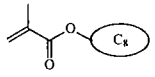
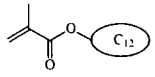
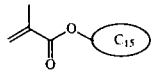
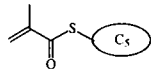
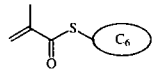
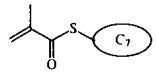
Formule	n°	Vw	P	R	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
	14	230.70	25.45	63.32	1.4741	1.4696	1.4672	1.4643	48	48.9
	B	230.52	25.45	63.47	1.4828	1.4788	1.4762	1.4736	51.9	52.5
	16	218.12	24.67	61.87	1.5119	1.5058	1.5036	1.5009	46	46.4
	15	232.68	25.53	64.25	1.4892	1.4840	1.4822	1.4780	43.1	45.2
	C	215.27	24.48	63.06	1.5159	1.5107	1.5076	1.5044	44.4	44.8
	13	229.74	25.45	63.85	1.4926	1.4874	1.4849	1.4826	49	49.1
	10	240.73	26.22	65.6	1.4679	1.4645	1.4620	1.4589	51.4	52.7
	11	235.75	26.03	65.38	1.4789	1.4735	1.4709	1.4682	44.3	44.7
	12	230.56	25.84	66.15	1.4947	1.4885	1.4855	1.4820	38.4	38.9
	3	156.77	17.05	42.83	1.4581	1.4542	1.4508	1.4487	48.3	47.6
	4	173.32	18.88	47.43	1.4647	1.4594	1.4573	1.4540	43	44.3
	5	189.77	20.72	52.03	1.4730	1.4680	1.4660	1.4629	46.4	47.7
	6	206.69	22.55	56.63	1.4796	1.4746	1.4717	1.4695	47	46.6
	7	274.80	29.89	75.04	1.4859	1.4811	1.4788	1.4758	47.6	48.7
	8	326.28	35.4	88.84	1.4874	1.4838	1.4812	1.4763	43.6	46.1
	28	168.38	19.41	49.27	1.5101	1.5042	1.5014	1.4965	37	38.4
	29	184.63	21.24	53.87	1.5232	1.5155	1.5124	1.5083	34.7	35.2
	30	201.03	23.08	58.48	1.5232	1.5164	1.5128	1.5089	36.3	36.6

Table 2

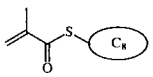
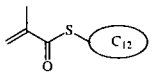
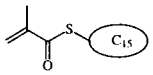
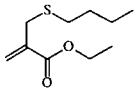
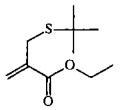
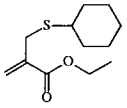
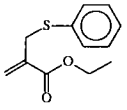
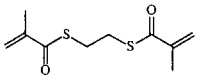
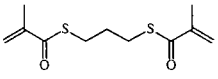
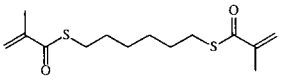
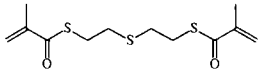
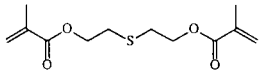
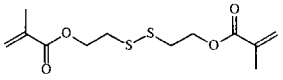
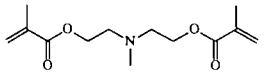
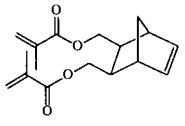
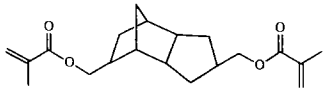
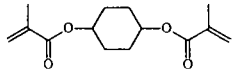
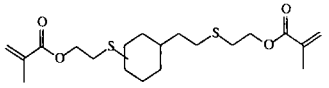
Formule	n°	Vw	P	R	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
	31	218.16	24.91	63.08	1.5271	1.5200	1.5169	1.5135	38.3	38.6
	32	286.26	32.25	81.48	1.5280	1.5233	1.5202	1.5170	47.4	48
	33	337.38	37.8	95.28	1.5179	1.5121	1.5093	1.5056	41.7	42.6
	113	203.66	22.65	57.74	1.4824	1.4771	1.4758	1.4713	43.2	45.9
	114	203.11	22.65	57.67	1.4825	1.4765	1.4736	1.4710	41.1	41.1
	115	226.46	25.55	64.88	1.5090	1.5033	1.4997	1.4969	41.6	41.3
	116	210.33	24.97	68.45	1.5599	1.5500	1.5457	1.5414	29.7	29.7
	76	210.04	24.91	63.75	1.5585	1.5489	1.5448	1.5394	29.3	29.6
	77	227.12	26.75	68.62	1.5545	1.5451	1.5407	1.5363	30	30
	78	277.83	32.25	82.46	1.5370	1.5291	1.5256	1.5213	33.8	34.3
	F	263.13	31.58	80.97	1.5866	1.5768	1.5722	1.5677	30.6	30.6
	79	239.95	26.86	68.08	1.4920	1.4860	1.4831	1.4797	39.4	39.9
	83	258.52	29.86	75.88	1.5217	1.5141	1.5177	1.5077	36.5	43.7
	84	249.69	27.04	68.89	1.4730	1.4672	1.4648	1.4616	41.1	41.8
	22	279.06	31.29	80.53	1.5000	1.4938	1.4910	1.4881	41.4	41.7
	21	324.70	36.21	91.31	1.5037	1.4982	1.4961	1.4930	46.4	47.4
	20	243.40	26.75	67.26	1.4786	1.4730	1.4705	1.4676	42.8	43.3
	24	383.75	43.76	111.1	1.5090	1.5034	1.5012	1.4961	39.0	41.1

Table 2 (suite)

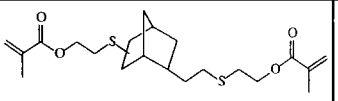
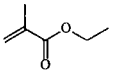
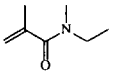
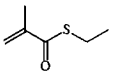
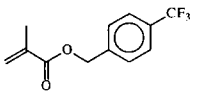
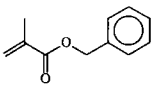
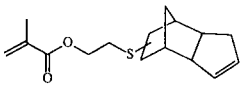
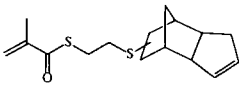
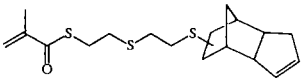
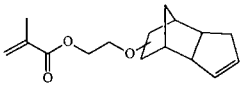
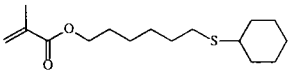
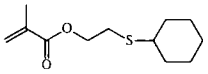
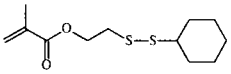
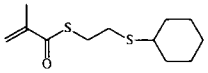
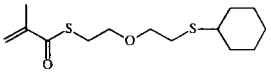
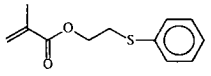
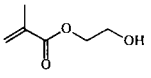
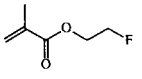
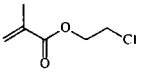
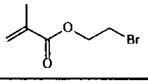
Formule	n°	Vw	P	R	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
	23	390.43	44.82	113.7	1.5221	1.5164	1.5132	1.5091	39.8	40.7
	A	116.50	12.32	31.17	1.4196	1.4150	1.4128	1.4088	38.4	40
	2	137.25	14.86	38.41	1.4592	1.4537	1.4509	1.4488	41	41.3
	1	128.08	14.68	37.61	1.4985	1.4908	1.4872	1.4832	32.1	32.3
	108	198.85	21.7	60.38	1.4706	1.4637	1.4609	1.4572	34.6	35.2
	102	174.07	20.14	55.17	1.5236	1.5153	1.5114	1.5079	32.8	32.7
	48	268.10	31.15	80.28	1.5354	1.5288	1.5255	1.5226	41.3	41.2
	49	279.90	33.51	86.72	1.5747	1.5669	1.5633	1.5591	36.5	36.9
	50	332.85	40.18	103.9	1.5916	1.5833	1.5797	1.5750	35.2	35.8
	D	257.06	28.79	74.1	1.5065	1.5009	1.4988	1.4956	45.9	46.8
	58	294.09	32.89	83.36	1.4997	1.4951	1.4925	1.4894	47.7	48.6
	59	226.11	25.55	64.65	1.5056	1.5005	1.4974	1.4943	44.1	44.5
	60	244.91	28.55	72.44	1.5332	1.5260	1.5233	1.5191	37.5	38.3
	61	237.86	27.91	71.09	1.5502	1.5434	1.5393	1.5356	37.1	37.1
	62	279.33	32.22	82.14	1.5348	1.5285	1.5249	1.5212	39	39.3
	63	210.45	24.97	68.22	1.5607	1.5514	1.5470	1.5422	29.7	29.9
	G	123.07	12.95	32.71	1.4598	1.4534	1.4510	1.4482	42.5	43
	85	119.11	12.22	31.02	1.4268	1.4220	1.4197	1.4179	47.4	47
	E	131.39	14.24	35.76	1.4565	1.4514	1.4490	1.4463	44.2	44.7
	86	138.68	14.94	38.74	1.4769	1.4709	1.4680	1.4651	40	40.2

Table 2 (suite)

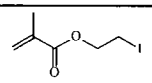
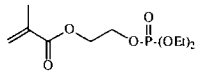
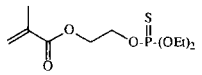
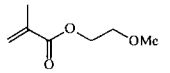
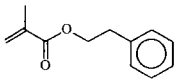
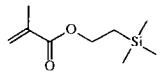
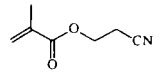
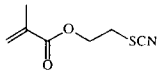
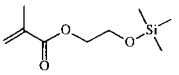
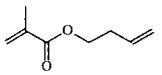
Formule	n°	Vw	P	R	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
	87	146.69	17.34	44.09	1.5151	1.5088	1.5059	1.5007	35.3	36.7
	95	236.24	25.18	62.04	1.4504	1.4457	1.4433	1.4408	46.8	47.2
	96	248.74	28.43	70.03	1.4701	1.4648	1.4628	1.4601	46.3	47.1
	88	141.21	14.79	37.46	1.4366	1.4316	1.4294	1.4260	41	42.1
	92	190.97	21.97	59.92	1.5107	1.503	1.5001	1.4961	34.5	35
	90	197.78	20.13		1.4431	1.4381	1.4356	1.4326	41.8	42.8
	91	134.64	14.17	36.5	1.4453	1.4401	1.4378	1.4353	42.2	44.5
	97	154.35	17.17	44.14	1.4945	1.4880	1.4854	1.4823	39.7	40.1
	94	205.00	20.77		1.4414	1.4367	1.4343	1.4316	44.7	45.2
	89	145.51	15.79	40.33	1.4437	1.4379	1.4353	1.4328	40.2	40.3

Table 2 (fin)

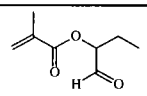
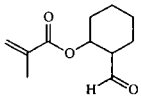
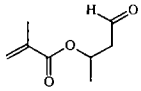
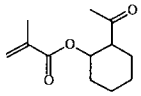
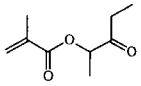
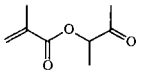
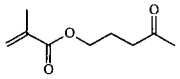
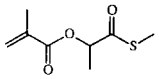
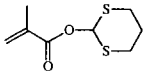
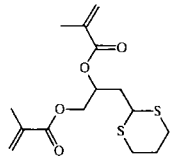
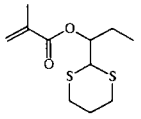
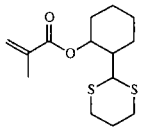
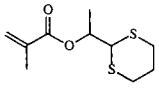
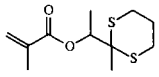
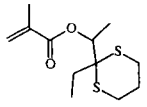
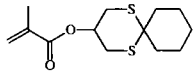
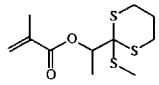
Formule	Code	Vw	P	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
	T1	151.93	16.07	1.4672	1.4618	1.4595	1.4575	47.7	47.6
	T2	191.08	20.8	1.4808	1.4754	1.4729	1.4703	45.4	45.6
	T3	151.65	16.07	1.4511	1.4455	1.4428	1.4403	41.4	41.5
	T4	208.23	22.64	1.4871	1.4813	1.4784	1.4751	40.2	40.7
	T5	168.63	17.91	1.4503	1.4451	1.4431	1.4416	51.7	51.2
	T6	151.73	16.07	1.4454	1.4402	1.4377	1.4361	47.7	46.9
	T7	168.44	17.91	1.4564	1.4514	1.4492	1.4452	40.5	42.1
	T8	171.02	19.07	1.4897	1.4834	1.4801	1.4771	38.3	38.3
	T9	176.9	21.21	1.5628	1.5542	1.5509	1.5479	37.2	37.0
	T10	298.59	34.59	1.5144	1.5077	1.5048	1.5011	38.3	38.9
	T11	228.03	26.72	1.5301	1.5240	1.5203	1.5168	39.3	39.5
	T12	267.39	31.45	1.5377	1.5316	1.5288	1.5240	38.8	40.2
	T13	210.84	24.88	1.5392	1.5323	1.5295	1.5272	44.5	44.2
	T14	227.72	26.72	1.5402	1.5330	1.5300	1.5265	38.8	39.2
	T15	244.64	28.55	1.5371	1.5307	1.5273	1.5240	40.4	40.5
	T16	250.55	29.61	1.5564	1.5495	1.5460	1.5427	40.0	40.1
	T17	246.87	29.72	1.5629	1.5554	1.5521	1.5491	40.4	40.4

Table 3

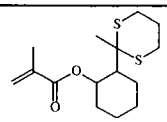
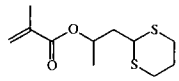
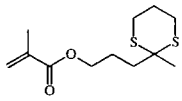
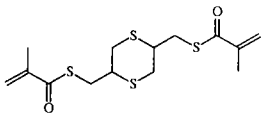
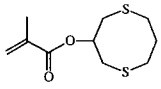
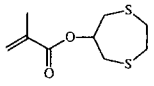
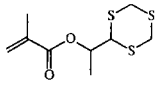
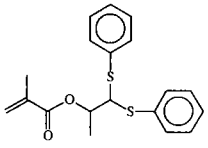
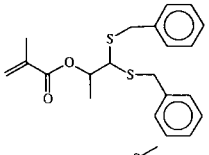
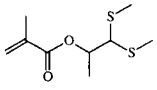
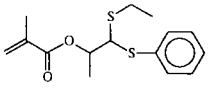
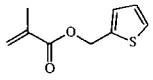
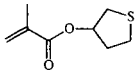
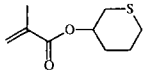
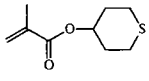
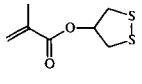
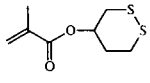
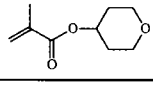
Formule	Code	Vw	P	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
	T18	283.81	33.28	1.5526	1.5460	1.5425	1.5395	41.9	41.7
	T19	228.06	26.72	1.5383	1.5316	1.5281	1.5251	40.1	40.0
	T20	244.82	28.55	1.5365	1.5300	1.5268	1.5230	39.3	39.9
	T21	304.32	37.48	1.6134	1.6030	1.5984	1.5936	30.4	30.5
	T22	210.78	24.88	1.5493	1.5423	1.5392	1.5351	38.1	38.8
	T23	205.15	25.41	1.6061	1.5966	1.5927	1.5884	33.7	33.9
	T24	213.36	26.05	1.5919	1.5835	1.5790	1.5765	37.7	36.9
	T25	321.83	39.47	1.6072	1.5955	1.5903	1.5858	27.8	27.6
	T26	355.03	43.14	1.5856	1.5765	1.5715	1.5672	31.3	31.2
	T27	205.84	23.82	1.5183	1.5117	1.5083	1.5051	38.9	38.9
	T28	280.98	33.48	1.5673	1.5578	1.5539	1.5482	29.3	29.3
	T29	159.97	19.66	1.5338	1.5254	1.5216	1.5172	31.7	32.0
	T30	158.72	18.21	1.5123	1.5055	1.5022	1.4985	36.8	37.1
	T31	174.92	20.05	1.5108	1.5045	1.5017	1.4983	40.3	40.8
	T32	174.9	20.05	1.5113	1.5051	1.5022	1.4987	40.3	40.8
	T33	159.97	19.38	1.5227	1.5152	1.5125	1.5090	37.6	38.0
	T34	176.43	21.21	1.5551	1.5468	1.5433	1.5400	36.1	36.0
	T35	163.87	17.68	1.4628	1.4576	1.4556	1.4526	44.7	45.6

Table 3 (suite)

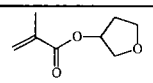
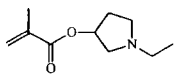
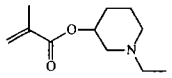
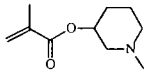
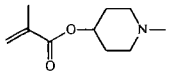
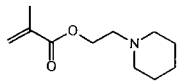
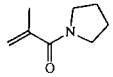
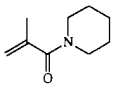
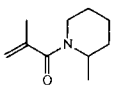
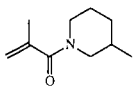
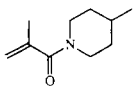
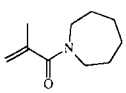
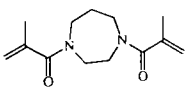
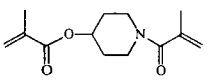
Formule	Code	Vw	P	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e	ν_D
	T36	147.49	15.85	1.4619	1.4569	1.4545	1.4521	46.6	46.9
	T37	186.06	20.23	1.4650	1.4595	1.4568	1.4540	41.6	41.9
	T38	202.36	22.07	1.4682	1.4628	1.4599	1.4580	45.7	45.0
	T39	185.16	20.23	1.4516	1.4466	1.4437	1.4414	43.6	43.4
	T40	185.25	20.23	1.4538	1.4486	1.4464	1.4444	48.1	48.0
	T41	202.02	22.07	1.4635	1.4540	1.4531	1.4497	32.9	33.8
	T42	144.17	15.93	1.4880	1.4819	1.4799	1.4750	37.0	38.8
	T43	160.31	17.76	1.4911	1.4849	1.4823	1.4797	42.4	42.5
	T44	177.31	19.59	1.4900	1.4803	1.4775	1.4745	31.0	31.0
	T45	177.29	19.59	1.4858	1.4760	1.4737	1.4707	31.4	31.5
	T46	177.27	19.59	1.4913	1.4816	1.4789	1.4753	30.2	30.4
	T47	176.71	19.59	1.4925	1.4875	1.4847	1.4805	40.7	41.9
	T48	234.31	26.34	1.5141	1.5065	1.5032	1.5008	38.2	37.7
	T49	230.98	25.63	1.5041	1.4975	1.4950	1.4921	41.2	41.5

Table 3 (fin)

CONCLUSION

L'utilisation de monomères acryliques dans les formulations de polymères à applications optiques s'est développée durant ces dix dernières années. En effet la facilité de polymérisation des monomères, les bonnes propriétés mécaniques des polymères ainsi que leur coût de revient font des acrylates de bons candidats à la préparation de verres ophtalmiques.

Le cahier des charges des lunetiers requiert des composés transparents, ayant un bon indice de réfraction et un bon nombre d'Abbe. Il faut également qu'ils soient suffisamment légers et solides. Une étude bibliographique nous a permis de cerner les tendances actuelles. Les monomères acryliques à haut indice de réfraction contiennent généralement du soufre, des aromatiques et des halogènes.

Nous avons décidé d'effectuer une étude plus précise permettant d'établir des corrélations entre les propriétés optiques d'un monomère acrylique et sa structure chimique. C'est pourquoi, dans une première partie , nous avons envisagé la préparation de monomères acryliques comportant diverses fonctions. Ainsi, nous avons introduit dans la molécule différents hétéroatomes comme le soufre, l'azote ou le sélénium ; nous avons également étudié différentes fonctions organiques. Rappelons que nous n'avons pas cherché à optimiser les rendements de synthèse, notre objectif étant d'obtenir des produits de la façon la plus pure possible et de mesurer leurs propriétés optiques.

La deuxième partie de ce mémoire a logiquement consisté en l'évaluation des propriétés optiques des monomères par mesure de leurs indices de réfraction à quatre longueurs d'ondes différentes et de leurs nombres d'Abbe. Ces mesures nous permettent de conclure que l'introduction de soufre, quelle que soit sa forme, dans une molécule permet l'augmentation de son indice de réfraction. Il en est de même pour les aromatiques, mais ceux-ci provoquent une chute du nombre d'Abbe. Plus globalement, une augmentation de l'indice de réfraction est toujours associée à une baisse plus ou moins importante du nombre d'Abbe. L'obtention d'un nombre d'Abbe élevé est rendue possible par l'introduction dans la molécule d'une structure globulaire.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons cherché à déterminer des modèles reliant les propriétés optiques d'une molécule à leur structure chimique. L'utilisation des résultats obtenus dans les deux premières parties nous a permis d'établir des modèles de prédiction de l'indice de réfraction avec une précision de 0.006 unités et du nombre d'Abbe avec une précision de 1.6 unités au mieux. Ces modèles ont été testés à l'aide d'une autre série de composés. Afin d'améliorer la précision sur la détermination des indices et des nombres d'Abbe, il faudrait élargir la base de données ce qui permettrait de rendre le système plus universel.

Les spectres de **RMN ^{1}H** ont été enregistrés sur un appareil JEOL PMX fonctionnant à 60 MHz et sur un appareil BRUKER AC-250 fonctionnant à 250 MHz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) ; la référence interne est le tétraméthylsilane (TMS).
Les signaux sont caractérisés par les abréviations suivantes :

s : singulet	ps : pseudo-singulet	d : doublet
dd : doublet de doublet	t : triplet	dt : doublet de triplet
q : quadruplet	qt : quintuplet	m : massif ou multiplet

Les spectres de **RMN ^{13}C** ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC-250 fonctionnant à 62.86 MHz. Le solvant utilisé est le $CDCl_3$; la référence interne est le TMS. La technique utilisée est l'Echo de Spin par Transformée de Fourier (SEFT).

Les spectres de **RMN ^{31}P** ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC-250 fonctionnant à 101 MHz. Le solvant utilisé est le $CDCl_3$.

Les spectres **Infra-Rouge** (IR) ont été réalisés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 881 sur des échantillons en film.

Les **spectres de masse** ont été réalisés sur un appareil HEWLETT-PACKARD 5971A en impact électronique (tension d'ionisation : 70 eV). Le spectromètre est couplé à un chromatographe en phase gazeuse (colonne capillaire de type ' WCOT Fused Silica ' , phase stationnaire : CP-Sil 5CB, longueur : 25m, diamètre interne : 0.25mm, épaisseur de film : 0.12µm).

Les **indices de réfraction** (n_D^{20}) ont été mesurés à 20 °C sur un réfractomètre d'Abbe (modèle ASTM-NFT 60194) pour la raie D du sodium (589.3 nm).

Les **nombres d'Abbe** ont été calculés à partir des mesures d'indice de réfraction aux longueurs d'onde suivantes : 480 nm (F' du Cadmium), 546.1 nm (e du Mercure), 589.3 nm (D du Sodium), 643.8 nm (C' du Cadmium).

Les mesures de **densité** ont été réalisées sur un densimètre électronique DMA 45 Anton Paar (CRDE).

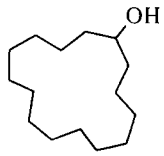
I - Préparation des produits de départ non acryliques

1 - Préparation d'alcools

a - Réduction de cétone

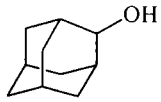
Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on place 40 ml de tétrahydrofurane (THF) anhydre et 65 mmoles d'hydrure de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$). Sous courant d'azote, on ajoute 30 mmoles de cétone diluée dans 10 ml de THF anhydre. L'ensemble est chauffé à reflux durant 18 heures. Après refroidissement, on additionne lentement 3 ml d'eau puis 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 %. La phase organique est séparée. La phase aqueuse est extraite au THF. Les phases organiques sont rassemblées, lavées par une solution d'hydrogénocarbonate de potassium ($KHCO_3$) à 10 %, puis à l'eau et enfin sont séchées sur sulfate de sodium. Le produit est obtenu après évaporation du solvant sous pression réduite.

cyclopentadécanol (9)



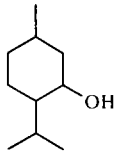
rdt = 100 %
m.p. = 86 °C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.7 (m, 1H) ; 1.55-1.2 (m, 29H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 70.6 (CH-OH) ; 27.35-23.1 (CH_2 cycliques)
GC/MS : m/z = 226 (traces) ; 208 (10) ; 124 (14) ; 97 (30) ; 96 (75) ; 95 (42) ; 82 (100) ; 57 (72) ; 55 (90) ; 41 (82)

adamantan-2-ol (18)



rdt = 50 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.55 (s, 1H) ; 1.85-1.16 (m, 15H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 73.6 (CH-OH) ; 37.2-26.6 (CH_2, CH)
GC/MS : m/z = 152 (4) ; 134 (100) ; 92 (57)

menthol (19)

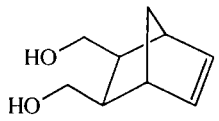


rdt = 72 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3400 ; 2980-2860 ; 1460
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.3 (m, 1H) ; 0.7-1.8 (m, 19H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 71.5 (CH-O) ; 45-15.8 (CH_3, CH_2, CH)
GC/MS : m/z = 154 (27) ; 139 (40) ; 112 (100) ; 97 (22) ; 83 (16) ; 69 (52) ; 55 (40) ; 41 (50)

b - Réduction d'acide

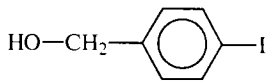
Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on place 0,065 mole d'hydrure de lithium et d'aluminium et 120 ml de tétrahydrofurane anhydre. A 0°C, on ajoute une solution de 0.05 (0.025) mole d'acide (de diacide) dans 30 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange est porté à reflux durant 18 heures. A 0°C, on ajoute avec précaution 20 ml d'une solution de soude 1M. L'agitation est maintenue de une à deux heures. Le précipité blanc formé est alors filtré. La phase aqueuse est extraite au chloroforme ; les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium puis concentrées.

2,3-dihydroxyméthyl-5-norbornène (25)



rdt = 55 %
m.p. = 82-83°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.04 (ps, 2H) ; 3.81-3.34 (m, 6H) ; 2.8-2.53 (m, 4H) ; 1.41 (m, 2H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 134.7 (CH=) ; 63.4 (CH_2-O) ; 49.8 (CH_2) ; 46.5 (CH) ; 45.0 (CH)
GC/MS : m/z = 154(0) ; 143(42) ; 99(14) ; 75(32) ; 66(100)

alcool p-iodobenzylique (109)



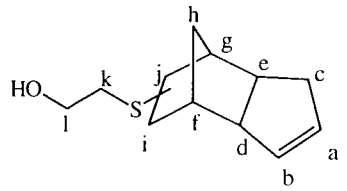
rdt = 50 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.67 (d, 2H, J=6.5Hz) ; 7.09 (d, 2H, J=6.5Hz) ; 4.61 (s, 2H) ; 2.12 (sl, 1H)
GC/MS : m/z = 234 (100) ; 127 (16) ; 107 (22) ; 79 (87) ; 51 (22)

2 - Préparation d'alcools soufrés

a - Addition d'un thiol sur une double liaison

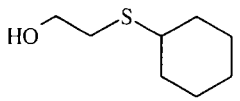
Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de dérivé éthylénique, 30 ml de cyclohexane et 2 mmole d'azobisisobutyronitrile (AIBN). Le mélange est porté à reflux et l'on ajoute goutte à goutte 0.11 mole de thiol. A la fin de l'addition, le reflux est maintenu de 2 à 24 heures (on s'assure de la fin de la réaction par suivi RMN ^{1}H). La solution est refroidie à 25 °C, lavée par une solution de soude 1N puis à l'eau et est séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant sous pression réduite, on récupère un liquide qui peut être purifié par distillation sous pression réduite.

2-(dicyclopentadiénylthio)-éthanol (52)



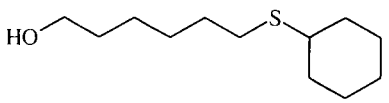
rdt = 83 %
Eb = 144°C/13mbar
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 5.7-5.5 (m, 2H) ; 3.65 (t, 2H, J=9Hz) ; 1.0-2.6 (m, 11H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 131.7-134.4$^{(a, b)}$; 60.2$^{(l)}$; 53.2$^{(d)}$; 45.5$^{(g)}$; 42.2$^{(j)}$; 41.4$^{(f)}$; 39.3$^{(e)}$; 38.4$^{(i)}$; 35.1$^{(c)}$; 32.2$^{(h)}$; 31.8$^{(k)}$
GC/MS : m/z =210 (20) ; 166 (31) ; 117 (28) ; 67 (100)

2-(cyclohexylthio)-éthanol (65)



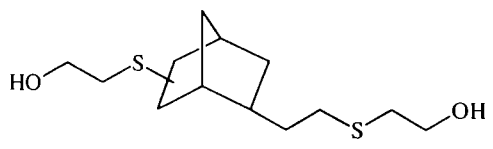
rdt = 40 %
Eb = 120°C/11mbar
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.66 (t, 2H, J=8Hz) ; 1.25-2.75 (m, 11H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 60.7 (CH_2O) ; 43.1 (CH-S) ; 33.7-33.2-26-25.7 (CH_2)
GC/MS : m/z = 160 (54) ; 115 (24) ; 82 (78) ; 67 (86) ; 55 (100)

6-(cyclohexylthio)-hexanol (66)



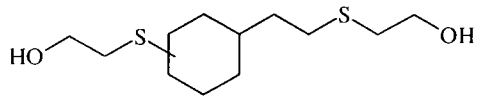
rdt = 44 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3360 ; 2935-2852 ; 1452
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.65 (t, 2H, J=6Hz) ; 2.51 (t, 2H, J=6Hz) ; 1.96-1.19 (m, 19H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 62.8 (CH_2O) ; 43.4 (CH-S) ; 33.7-25.3 (CH_2)
GC/MS : m/z = 216 (33) ; 133 (15) ; 115 (91) ; 82 (89) ; 67 (89) ; 55 (100) ; 41(51)

1-(2-hydroxyéthylthio)-6-(2-(hydroxyéthylthio)-éthyl) norbornane (26)



rdt = 54 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.72 (m, 4H) ; 2.77-1.28 (m, 20H)
GC/MS : m/z = 276 (0) ; 152 (100) ; 138 (25) ; 110 (15) ; 69 (93) ; 41 (78)

(2-hydroxyéthylthio)-3-(2-(hydroxyéthylthio)-éthyl)) cyclohexane (27)



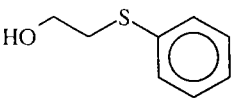
rdt = 84 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.71 (m, 4H) ; 3.11-1.32 (m, 20H)
GC/MS : m/z = 264 (0) ; 142 (11) ; 108 (85) ; 93 (44) ; 79 (100) ; 61 (22) ; 41 (12)

b - Condensation d'un thiol sur un alcool chloré

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on dissout 0.11 mole de soude dans 50 ml d'éthanol à 95°. A 50 °C, on ajoute 0.1 mole de thiol et l'on maintient la température à 50 °C durant 30 minutes. La solution est ramenée à température ambiante et l'on ajoute goutte à goutte 0.1 mole de chloroalcool. A la fin de l'addition, le mélange est porté à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement, le sel formé est filtré. Le filtrat est neutralisé par HCl 1N, puis il est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée, puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide.

La purification se fait par distillation sous pression réduite.

2-(phénylthio)-éthanol (73)



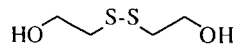
rdt = 73 %
Eb = 152°C/25mbar
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3360 ; 3060 ; 2920-2880 ; 1584-1480-1438
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.37 (m, 5H) ; 3.73 (t, 2H, J=7Hz) ; 3.10 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.4 (s, 1H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 130-129-126.5 (CH aromatiques) ; 60.2 (CH_2O) ; 37.0 (CH_2-S)
GC/MS : m/z = 154 (73) ; 123 (100) ; 110 (35) ; 77 (15) ; 65 (12) ; 51 (14) ; 45 (43)

c - Synthèse de disulfures

α - Synthèse de disulfure symétrique

Dans un réacteur équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on dissout 0.2 mole de mercaptoéthanol dans 50 ml de chloroforme. En évitant que la température ne dépasse 40°C, on ajoute goutte à goutte 0.2 mole d'eau oxygénée à 30%. A la fin de l'addition, le mélange est laissé sous vive agitation durant six heures. Le milieu réactionnel est séché sur sulfate de sodium puis concentré.

disulfure de bis-(2-éthanol) (82)

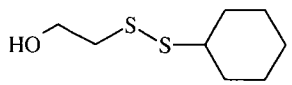


rdt = 79 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.95 (t, 4H, J=8Hz) ; 2.95 (t, 4H, J=8Hz) ; 2.33 (s, 2H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 60.2 (CH_2-O) ; 41.1 (CH_2-S)
GC/MS : m/z = 154 (46) ; 136 (14) ;119 (34) ; 92 (100) ; 77 (46) ; 64 (34)

β - Synthèse de disulfure disymétrique

Dans un réacteur équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on dissout 0.11 mole de soude dans 70 ml d'éthanol 95°. A 50°C, on ajoute goutte à goutte 0.1 mole de thiophénol puis 0.1 mole de soufre en fleur par portions. Ce mélange est maintenu à 50°C jusqu'à obtention d'une solution homogène. Le milieu est alors ramené à température ambiante et l'on ajoute goutte à goutte 0.1 mole de 2-chloroéthanol. A la fin de l'addition, le mélange est porté à reflux durant 5 heures. A l'issue de la réaction, le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis concentrée.
L'alcool disulfuré est isolé après chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole 100-70 / acétate d'éthyle 0-30).

disulfure de cyclohexyle et de 2-(hydroxyéthyl) (71)

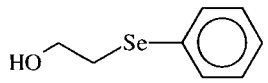


rdt = 42 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.86 (m, 2H) ; 2.83 (m, 3H), 2.16-1.22 (m, 11H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 60.4 (CH_2-O) ; 49.4 (CH-SS) ; 42.0 (CH_2-SS) ; 32.7-25.6-25.5 (CH_2 cyclohexyle)
GC/MS : m/z = 192(50) ; 110(82) ; 92(100) ; 83(83) ; 55(95) ; 41(27)

3 - Préparation d'un alcool sélénié

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on place 5.8 mmoles de chloroéthanol, 6.4 mmoles de disélénure de diphényle dans 20 ml d'éthanol absolu. A O°C et sous atmosphère d'azote, on ajoute 6.4 mmoles de borohydrure de sodium. L'ensemble est chauffé à 60°C durant six heures. A l'issue de la réaction, le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite puis l'on effectue une extraction au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée.

2-(phénylséléno)-éthanol (75)



rdt = quantitatif
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.45 (m, 5H) ; 3.76 (q, 2H, J=6Hz) ; 3.09 (t, 2H, J=6Hz) ; 2.14 (s, 1H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 133.2-131.4-129.2-127.7-127.4 (CH aromatiques) ; 60.8 (CH_2O) ; 31.8 (CH_2-Se)

4 - Préparation de thiols

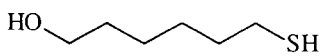
a - A l'aide de la thiourée

α - Action de la thiourée sur un dérivé chloré dans l'éthanol

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on place 40 mmoles de thiourée et 20 ml d'éthanol à 95°. Après obtention d'une solution homogène, on ajoute goutte à goutte 40 mmoles de dérivé chloré. Le mélange est porté à reflux durant 18 heures. A l'issue de la réaction, on ajoute 80 mmoles de soude diluée dans 15 ml d'eau, et l'on chauffe à reflux durant 3 heures. Après refroidissement, la solution est acidifiée par HCl concentré jusqu'à pH=1. Le mélange est extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée.

Le produit obtenu est purifié par précipitation du thiolate de sodium. Le thiol est régénéré par acidification.

6-mercaptohexanol (64)



rdt = 49 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3360 ; 2940-2860 ; 2553 ; 1463
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 4.7 (s, 1H) ; 3.64 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.53 (q, 2H, J=7Hz) ; 2.18 (s, 1H) ; 1.64-1.36 (m, 8H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 62.6 (C-OH) ; 33.8 (CH_2) ; 32.4 (CH_2) ; 29.4 (CH_2) ; 28 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 24.4.(C-SH)
GC/MS : m/z = 134 (1) ; 116 (12) ; 101 (14) ; 87 (100) ; 67 (74) ; 55 (40)

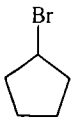
β - Action de la thiourée sur un dérivé bromé dans le triéthylène glycol

β.1 - Réaction de bromation d'un alcool

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.05 mole de cycloalcool et 60 ml de dichlorométhane. La température est abaissée à -10°C. On ajoute alors goutte à goutte 0.018 mole de tribromure de phosphore (PBr_3) tout en maintenant la température inférieure à 20°C. L'agitation se poursuit à température ambiante durant 18 heures. En fin de réaction, la température est abaissée à -10°C et l'on extrait le mélange à l'éther de pétrole. La phase organique est lavée sucessivement avec une solution saturée de chlorure de sodium et avec de l'eau ; puis elle est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite.

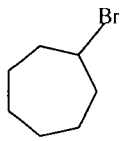
Le produit est purifié par distillation sous vide.

bromocyclopentane (34)



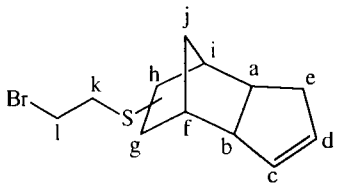
rdt = 59 %
Eb : 27 °C / 13 mbar
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 4.5 (m, 1H) ; 2.1-1.6 (m, 8H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 53.8 (CH-Br) ; 36.0 (CH_2) ; 23.2 (CH_2)
GC/MS : composé trop volatil

bromocycloheptane (35)



rdt = 74 %
Eb : 64 °C / 12 mbar
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 4.3 (m, 1H) ; 2.25-1.4 (m, 12H)
GC/MS : m/z = 178-176 (0) ; 97 (100) ; 55 (100)

2-(dicyclopentadiénylthio)-bromoéthane (55)



rdt = 94 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 5.5-5.65 (m, 2H) ; 3.5 (m, 2H) ; 3.2-1.0 (m, 13H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2 isomères

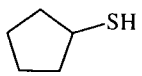
- 132.5 (C^c) ; 130.4 (C^d) ; 51.8 (C^b) ; 45.6 (C^g) ; 42.2 (C^i) ; 40.8 (C^a) ; 39.8 (C^f) ; 38.4 (C^j) ; 35.2 (C^e); 34.2 (C^h) ; 31.8 (C^l) ; 30.8 (C^k)
- 131.8 (C^c) ; 131.4 (C^d) ; 53.2 (C^b) ; 47.6 (C^g) ; 43.2 (C^i) ; 41.3 (C^a) ; 40.1 (C^f) ; 38.4 (C^j) ; 34.4 (C^e) ; 32.2 (C^h) ; 31.8 (C^l) ; 30.7 (C^k)

GC/MS : m/z = 274-272 (11) ; 165 (31) ; 91 (28) ; 67 (100)

β.2 - Transformation d'un dérivé bromé en thiol par la thiourée

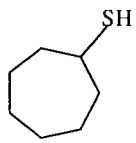
Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 33 mmoles de thiourée et 4 ml de triéthylène glycol. On chauffe à 75 °C sous agitation jusqu'à homogénéité de la solution. On ajoute goutte à goutte 30 mmoles de dérivé bromé et on poursuit le chauffage pendant 30 minutes après retour à l'homogénéité. On laisse refroidir le mélange réactionnel puis on remplace le réfrigérant par un appareil à distiller. On introduit alors dans le mélange réactionnel 18 mmoles de tétraéthylène pentanamine, et on distille sous vide le thiol.

cyclopentanethiol (36)



rdt = 52 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.23-3.15 (m, 1H) ; 2.10-1.43 (m, 9H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 38.3 (CH-S) ; 37.6 (CH_2) ; 24.5 (CH_2)
GC/MS : composé trop volatil

cycloheptanethiol (37)

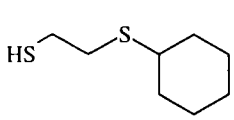


rdt = 68 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.09-2.91 (m, 1H) ; 2.28-1.41 (m, 13H)
GC/MS : m/z = 130 (48) ; 97 (76) ; 81 (92) ; 55(100) ; 41 (88)

γ - Addition d'un dithiol sur un alcène

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.045 mole d'alcène, 9 mmole d'AIBN et 25 ml de cyclohexane. Le mélange est porté à reflux. On ajoute alors goutte à goutte 0.05 mole de dithiol. La réaction dure 20 heures à reflux. A l'issue de la réaction, on effectue un lavage à l'eau. Le produit est obtenu après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium et évaporation du solvant.

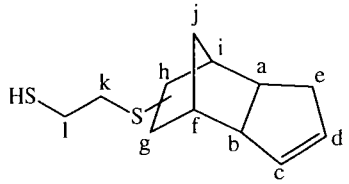
2-(cyclohexylthio)-éthanethiol (67)



rdt = 53 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2960 ; 2820 ; 2546 ; 1450
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2.75 (m, 4H) ; 2.0-1.25 (m, 21H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 43.4 (CH-S) ; 34.1 (CH_2-S) ; 33.6 (CH_2) ; 25.9 (CH_2) ; 25.6 (CH_2) ; 25.1 (CH_2-S)
GC/MS : m/z = 176 (50) ; 115 (30) ; 83 (52) ; 67 (50) ; 55 (100)

2-(dicyclopentadiénylthio)-éthanethiol (53)

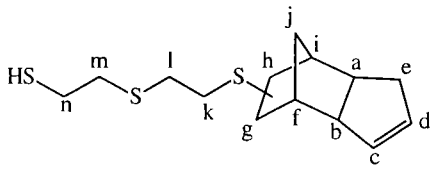


rdt = 94 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 5.5-5.65 (m, 2H) ; 3.8-1.0 (m, 15H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2 isomères

- 131.9 (C^c) ; 131.8 (C^d) ; 53.4 (C^b) ; 45.2 (C^g) ; 43.2 (C^i) ; 40.9 (C^a) ; 39.9 (C^f) ; 38.4 (C^j) ; 32.4 (C^e); 32.2 (C^h et C^l) ; 31.9 (C^k)
- 131.5 (C^c) ; 130.5 (C^d) ; 52.0 (C^b) ; 47.6 (C^g) ; 42.4 (C^i) ; 41.4 (C^a) ; 39.8 (C^f) ; 38.4 (C^j) ; 32.2 (C^e, C^h et C^l) ; 42.0 (C^k)

GC/MS : m/z = 226 (7) ; 198 (12) ; 166 (21) ; 165 (14) ; 98 (27) ; 91 (23) ; 67 (100)

(2-(dicyclopentadiénylthio)-éthanethio)-éthanethiol (54)

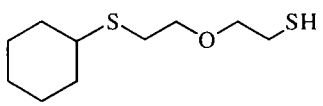


rdt = 63 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 5.6-5.4 (m, 2H) ; 2.8 (m, 2H) ; 2.3-1.0 (m, 18H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2 isomères

- 131.8 (C^c) ; 131.7 (C^d) ; 53.2 (C^b) ; 45.3 (C^g) ; 43.0 (C^i) ; 40.8 (C^a) ; 39.8 (C^f) ; 38.5 (C^j) ; 32.3 (C^e); 32.1 (C^h et C^l) ; 31.8 (C^k) ; 29.0 (C^m et C^n)
- 131.4 (C^c) ; 130.4 (C^d) ; 51.9 (C^b) ; 47.4 (C^g) ; 42.3 (C^i) ; 41.4 (C^a) ; 39.9 (C^f) ; 38.5 (C^j) ; 32.1 (C^e, C^h et C^l) ; 31.9 (C^k) ; 31.7 (C^m et C^n)

GC/MS : m/z = 286 (10) ; 226 (14) ; 198 (14) ; 166 (33) ; 121 (32) ; 67 (100)

2-((2-cyclohexylthio)-éthoxy)-éthanethiol (68)



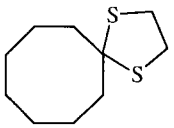
rdt = 32 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2940 ; 2830 ; 2553 ; 1460
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.7 (m, 4H) ; 2.8 (m, 4H) ; 2-1.25 (m, 12H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 72.4 (CH_2O) ; 70.8 (CH_2O) ; 43.7 (CH-S) ; 33.6 (CH_2 cycle) ; 29.4 (CH_2S) ; 26.0 (CH_2 cycle) ; 25.7 (CH_2 cycle) ; 24.3 (CH_2S)
GC/MS : m/z = 220 (4) ; 186 (4) ; 160 (31) ; 129 (5) ; 115 (18) ; 83 (50) ; 67 (21) ; 61 (100) ; 55 (48)

b - Préparation de thiol à partir d'une cétone

α - Addition de l'éthanedithiol sur une cétone

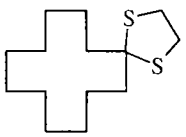
Dans un réacteur muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de cétone, 0.1 mole d'éthanedithiol, 15 mmoles d'acide paratoluènesulfonique (APTS) monohydraté et 80 ml de toluène. Le réacteur est équipé d'un Dean-Stark. On porte l'ensemble à reflux durant 5 heures. L'eau formée lors de la réaction est isolée sous forme azéotropique. Après refroidissement, le milieu réactionnel est lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium. Le dithioacétal est obtenu après évaporation du solvant.

1,4 dithiaspiro [4.7] dodécane (38)



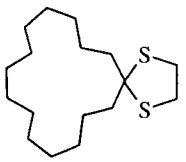
rdt = 100 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2940-2852 ; 2700 ; 1470 ; 1278
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.3 (s, 4H) ; 2.1-1.5 (m, 15H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 72.9 (S-C-S) ; 40.5 (CH_2-S) ; 38.5 (CH_2) ; 28.1 (CH_2) ; 26.0 (CH_2) ; 24.6 (CH_2)
GC/MS : m/z = 202 (35) ; 174 (32) ; 141 (18) ; 131 (100) ; 118 (24) ; 67 (21) ; 41 (20)

1,4 dithiaspiro [4.11] hexadécane (40)



rdt = 100 %
m.p. : 86-87 °C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.3 (s, 4H) ; 2.0-1.2 (m, 23H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 70.8 (S-C-S) ; 38.6 (CH_2-S) ; 38.3 (CH_2) ; 26.1 (CH_2) ; 25.6 (CH_2) ; 22.4 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 22.1 (CH_2)
GC/MS : m/z = 258 (18) ; 230 (6) ; 197 (28) ; 132 (20) ; 131 (100) ; 67 (12) ; 41 (18)

1,4 dithiaspiro [4.14] nonadécane (42)

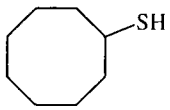


rdt = 100 %
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.3 (s, 4H) ; 1.9-1.4 (m, 29H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 71.0 (S-C-S) ; 42.5 (CH_2-S) ; 38.6 (CH_2) ; 27.5 (CH_2) ; 27.0 (CH_2) ; 26.7 (CH_2) ; 26.6 (CH_2) ; 26.2 (CH_2) ; 25.4 (CH_2)
GC/MS : m/z = 300 (37) ; 272 (11) ; 239 (54) ; 131 (100) ; 55 (37) ; 41 (32)

β - Action du butyllithium sur le dithioacétal

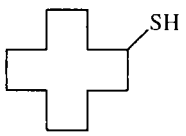
Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.02 mole de dithioacétal et 75 ml d'éther éthylique anhydre fraîchement distillé. Le milieu est refroidi à -10°C à l'aide d'un bain de glace et l'on ajoute sous courant d'azote 0.0625 mmoles de n-butyllithium (2.5 mol/l dans l'hexane). L'agitation est maintenue à température ambiante durant dix-huit heures. Le milieu est refroidi à -10°C et l'on ajoute lentement 10 ml d'eau. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis concentréesous pression réduite.

cyclooctanethiol (39)



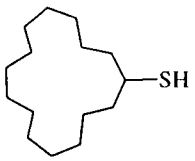
rdt = 100 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3478 ; 2922 ; 2859 ; 2706 ; 1473 ; 1445
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 3.15 (m, 1H) ; 2.4-1.0 (m, 15H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 39.9 (CH-S) ; 35.9 (CH_2) ; 27.3 (CH_2) ; 25.5 (CH_2) ; 24.8 (CH_2)
GC/MS : m/z = 144 (18) ; 110 (24) ; 82 (50) ; 69 (100) ; 55 (53)

cyclododécanethiol (41)



rdt = 91 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2936 ; 2866 ; 1466 ; 1442
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2.9 (m, 1H) ; 1.6-1.2 (m, 23)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 36.3 (CH-S) ; 34.5 (CH_2) ; 23.6 (CH_2) ; 23.5 (CH_2) ; 23.4 (CH_2) ; 22.3 (CH_2)
GC/MS : m/z = 200 (14) ; 166 (60) ; 123 (18) ; 96 (84) ; 55 (100)

cyclopentadécanethiol (43)



rdt = 100 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2936 ; 2845 ; 1459 ; 1355
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2.9 (m, 1H) ; 1.8-1.2 (m, 29H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 38.6 (CH-S) ; 36.8 (CH_2) ; 26.7 (CH_2) ; 26.6 (CH_2) ; 24.6 (CH_2)
GC/MS : m/z = 242 (7) ; 208 (43) ; 109 (17) ; 96 (71) ; 82 (81) ; 69 (61) ; 55 (100) ; 41 (82)

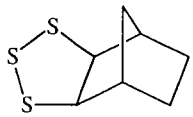
c - Addition de soufre sur un alcène

α - Addition de soufre sur le norbornène

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.03 mol de norbornène, 0.09 mol de soufre en fleur et 50 ml de diméthylformamide. L'ensemble est chauffé à 100°C durant 6 heures. Une extraction par trois fois 30 ml d'éther éthylique est effectuée. Les phases organiques sont lavées, séchées sur sulfate de sodium puis concentrées.

La purification est effectuée par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 99/1).

3,4,5-trithiotricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]décane (45)

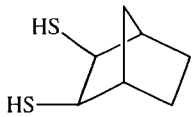


rdt = 63 %
GC/MS : m/z=190 (100) ; 157 (8) ; 126 (50) ; 93 (46) ; 66 (54) ; 45 (8)

β - Réduction de trithiolane par l'hydrure de lithium et d'aluminium

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.88 mmol de trithiolane et 15 ml de tétrahydrofurane (THF). Sous atmosphère d'azote, on ajoute 1 mmol d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 1ml de THF. L'ensemble est agité durant une heure. On ajoute alors 25 ml d'une solution glacée d'acide chlorhydrique à 5%. Une extraction au dichlorométhane est effectuée. La phase organique est séchée puis concentrée.

norbornène 3,4-dithiol (46)



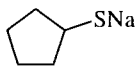
ce produit a été utilisé brut pour sa thioestérification
GC/MS : m/z= 160 (54) ; 127 (100) ; 93 (100) ; 65 (46) ; 45 (26)

5 - Préparation de thiolates de sodium

Dans un réacteur muni d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmoles de thiol, et 30 ml d'heptane. On ajoute goutte à goutte 50 mmoles d'hydroxyde de sodium en solution à 50% dans l'eau. L'ensemble est porté à reflux durant quelques heures. L'azéotrope heptane-eau formé est éliminé à l'aide d'un appareil de Dean-Stark.

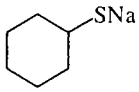
On obtient un précipité blanc qui est isolé par filtration.

cyclopentanethiolate de sodium



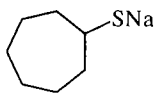
rdt = 86 %

cyclohexanethiolate de sodium



rdt = 87 %

cycloheptanethiolate de sodium



rdt = 86 %

II - Synthèse de monomères méthacryliques et thiométhacryliques

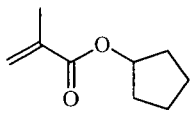
1 - Préparation d'esters méthacryliques

a - Condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool en présence d'une base tertiaire

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole d'alcool, 0.11 mole de triéthylamine et 800 ppm d'EMHQ dans 20 ml de chloroforme. Le mélange est refroidi à 0°C. On additionne 0.11 mole de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0 °C. Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 24 heures. A l'issue de la réaction, on ajoute 100 ml d'acide sulfurique 6N et le mélange est repris à l'éther de pétrole. La phase organique est lavée successivement avec une solution d'hydrogénocarbonate de potassium à 10% et une solution saturée en chlorure de sodium. Elle est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé.

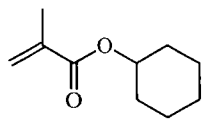
La purification s'effectue par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 85/15)

méthacrylate de cyclopentyle (3)



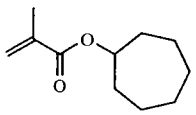
rdt = 69 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4508
ν_e = 48.3
ν_D = 47.6
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2980-2860 ; 1720 ; 1640 ; 1450
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.06 (s, 1H) ; 5.52 (s, 1H) ; 5.22 (m,1H) ; 2.17-1.43 (m, 11H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.2 (C=O) ; 136.8 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 77.2 (CH-O) ; 32.6-28.7 (CH_2) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 154 (0) ; 85 (74) ; 69 (100) ; 41 (100)

méthacrylate de cyclohexyle (4)



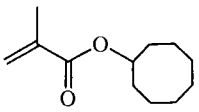
rdt = 40 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4573
ν_e = 43.0
ν_D = 44.3
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2960-2860 ; 1716 ; 1640 ; 1450
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.15 (s, 1H) ; 5.59 (s, 1H) ; 4.9 (m,1H) ; 2.24-1.33 (m, 13H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.8 (C=O) ; 37.0 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 72.6 (CH-O) ; 31.5-25.4-23.6 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 168 (0) ; 87 (94) ; 69 (94) ; 55 (68) ; 41 (100)

méthacrylate de cycloheptyle (5)



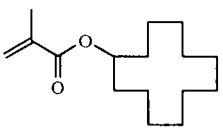
rdt = 67 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4660
ν_e = 46.4
ν_D = 47.7
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2980-2880 ; 1713 ; 1640 ; 1460
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.54 (s, 1H) ; 5.0 (m,1H) ; 1.95-1.45 (m, 15H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.8 (C=O) ; 137.0 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 75.2 (CH-O) ; 33.7-28.2-22.8 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 182 (0) ; 96 (35) ; 69 (72) ; 55 (42) ; 41 (100)

méthacrylate de cyclooctyle (6)



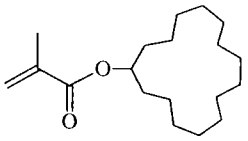
rdt = 75 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4717
ν_e = 47.0
ν_D = 46.6
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2940-2860 ; 1716 ; 1640 ; 1450
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.13 (s, 1H) ; 5.58 (s, 1H) ; 5.1 (m,1H) ; 2.0-1.49 (m, 17H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.8 (C=O) ; 137.0 (C=) ; 124.7 (CH_2=) ; 75.2 (CH-O) ; 31.4-27.1-25.3-22.8 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 196 (0) ; 110 (27) ; 69 (100) ; 41 (98)

méthacrylate de cyclododécyle (7)



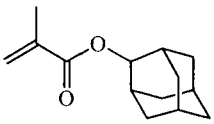
rdt = 74 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4785
ν_e = 51.9
ν_D = 51.9
$\mathbf{d^{25°C}}$ = 0.9542
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2940-2880 ; 1716 ; 1636 ; 1450
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.08 (s, 1H) ; 5.52 (s, 1H) ; 5.0 (m,1H) ; 1.93-1.26 (m, 25H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.2 (C=O) ; 136.9 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 72.5 (CH-O) ; 28.9-20.8 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 252 (traces) ; 166 (11) ; 96 (11) ; 69 (100) ; 55 (30) ; 41 (90)

méthacrylate de cyclopentadécyle (8)



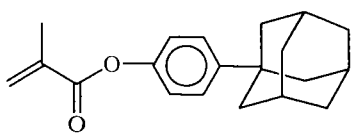
rdt = 65 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4812
ν_e = 43.6
ν_D = 46.1
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2936-2859 ; 1720 ; 1640 ; 1460
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.07 (s, 1H) ; 5.52 (s, 1H) ; 4.94 (qt, 1H, J=6Hz) ; 1.93-1.33 (m, 31H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 136.9 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 73.9 (CH-O) ; 31.8-23 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 294 (traces) ; 208 (32) ; 112 (30) ; 96 (18) ; 69 (100) ; 41 (58)

méthacrylate d'adamantyle (16)



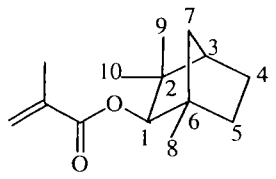
rdt = 30 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5036
ν_e = 46.0
ν_D = 46.4
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2922-2859 ; 1713 ; 1640 ; 1452
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.14 (s, 1H) ; 5.54 (s, 1H) ; 4.99 (m, 1H) ; 2.02-1.50 (m, 17H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.7 (C=O) ; 137.1 (C=) ; 124.9 (CH_2=) ; 76.7 (CH-O) ; 37.4-31.9 (CH_2) ; 30.9-25.6-25.2 (CH) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 220 (42) ; 134 (100) ; 119 (18) ; 105 (13) ; 92 (98) ; 79 (30) ; 41 (37)

méthacrylate de 4-(1-adamantyl) phényle (17)



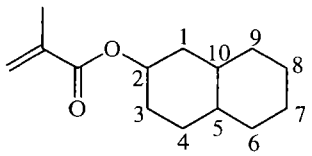
rdt = 69 %
m.p. = 122 °C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.28 (d, 2H, J=8Hz) ; 6.96 (d, 2H, J=8Hz) ; 6.2 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 2.1-1.4 (m, 16H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 165.9 (C=O) ; 148.6 (C= aromatique) ; 148.4 (C= aromatique) ; 135.9 (C= acryl.) ; 126.9 (CH_2= acryl.) ; 125.8 (CH= aromatique) ; 120.8 (CH= aromatique) ; 43.1 (CH_2 adamantane) ; 36.5 (CH_2 adamantane) ; 35.8 (CH_2 adamantane) ; 28.8 (CH adamantane) ; 18.3 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 296 (30) ; 171 (4) ; 135 (8) ; 69 (100)

méthacrylate de fenchyle (14)



rdt = 54 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4672
ν_e = 48.0
ν_D = 48.9
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.19 (s, 1H) ; 5.61 (s, 1H) ; 4.49 (s, 1H) ; 2.03-0.85 (m, 19H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.8 (C=O acryl) ; 136.6 (C= acryl) ; 125.0 (CH_2= acryl.) ; 86.3 (C_2) ; 48.4 (C_1) ; 48.3 (C_4) ; 41.3 (C_7) ; 39.6 (C_3) ; 29.6 (C_{10}) ; 26.7 (C_6) ; 25.8 (C_5) ; 20.1 (C_8) ; 19.4 (C_9) ; 18.4 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 154 (0) ; 136 (30) ; 81 (100) ; 69 (72)

méthacrylate de décahydro-2-naphtol (13)



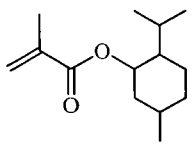
rdt = 70 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4849
ν_e = 49.0
ν_D = 49.1
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 5.9 (s, 1H) ; 5.4 (s, 1H) ; 4.9 (m, 1H, isomère 1) ; 4.7 (m, 1H, isomère 2) ; 1.9-1.12 (m, 20H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2 isomères

- 166.9 (C=O) ; 137.0 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 73.4 (C_2) ; 42.2 (C_{10}) ; 39.0 (C_1) ; 35.2 (C_5) ; 33.6 (C_3 et C_9) ; 31.6 (C_4 et C_8) ; 26.5 (C_6) ; 26.2 (C_7) ; 18.3 (CH_3)
- 166.9 (C=O) ; 136.9 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 70.6 (C_2) ; 40.9 (C_{10}) ; 37.3 (C_1) ; 34.5 (C_5) ; 33.6 (C_9) ; 33.1 (C_3) ; 31.8 (C_8) ; 28.3 (C_4) ; 26.4 (C_6 et C_7) ; 18.4 (CH_3)

GC/MS : 2 isomères

- m/z = 222 (2) ; 136 (100) ; 95 (35) ; 69 (38)
- m/z = 222 (0) ; 136 (16) ; 130 (100) ; 69 (20)

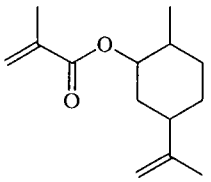
méthacrylate de mentyle (10)



rdt = 43 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4620
ν_e = 51.4
ν_D = 52.7

IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2980-2858 ; 1716 ; 1640 ; 1462
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.07 (s, 1H) ; 5.51 (s, 1H) ; 4.72 (m, 1H) ; 1.94-0.74 (m, 21H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.8 (C=O) ; 136.8 (C=) ; 124.8 (CH_2=) ; 74.4 (CH-O) ; 47.1-16.4 (CH_3, CH_2) ; 30.9-25.6-25.2 (CH) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 138 ; 123 ; 109 ; 95 ; 81 ; 69 ; 55 ; 41

méthacrylate de dihydrocarvyle (11)



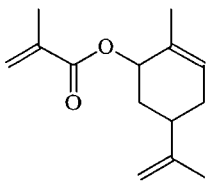
rdt = 30 %
$\mathbf{d^{25°C}}$ = 0.9424
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4709
ν_e = 44.3
ν_D = 44.7
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 4.6 (m, 3H) ; 1.90-0.76 (m, 17H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2 isomères majoritaires

- 167.1 (C=O) ; 148.9 (C=) ; 136.7 (C= acryl.) ; 125.0 (CH_2 acryl.) ; 108.9 (CH_2=) ; 78.5 (CH-O) ; 43.6 (CH cycle) ; 37.2 (CH cycle) ; 36.7 (CH_2 cycle) ;33.1 (CH_2 cycle) ; 30.8 (CH_2 cycle) ; 20.9 (CH_3 cycle) ; 18.4 (CH_3 acryl. et CH_3 cycle)
- 167.1 (C=O) ; 148.9 (C=) ; 136.7 (C= acryl.) ; 125.0 (CH_2 acryl.) ; 109.4 (CH_2=) ; 75.0 (CH-O) ; 43.6 (CH cycle) ; 39.4 (CH cycle) ; 36.7 (CH_2 cycle) ;33.1 (CH_2 cycle) ; 31.1 (CH_2 cycle) ; 21.4 (CH_3 cycle) ; 20.9 (CH_3 cycle) ; 18.3 (CH_3 acryl.)

GC/MS : 2 isomères

- m/z = 222 (2) ; 136 (28) ; 121 (72) ; 69 (100)
- m/z = 222 (2) ; 136 (25) ; 121 (60) ; 69 (100)

méthacrylate de carvyle (12)

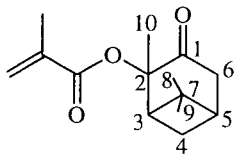


rdt = 33 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4855
ν_e = 38.4
ν_D = 38.9
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.7-5.3 (m, 2H) ; 4.72 (s, 2H) ; 2.4-1.6 (m, 15H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2 isomères

- 167.2 (C=O) ; 148.7 (C= cycle) ; 136.5 (C= acryl.) ; 133.0 (C= cycle) ; 125.8 (CH= cycle) ; 125.3 (CH_2= acryl.) ; 109.3 (CH_2= cycle) ; 73.4 (CH-O) ; 35.9 (CH cycle) ; 33.8 (CH_2 cycle) ; 30.7 (CH_2 cycle) ; 20.7 (CH_3 cycle) ; 18.9 (CH_3 cycle) ; 18.4 (CH_3 acryl.)
- 167.2 (C=O) ; 148.3 (C= cycle) ; 136.7 (C= acryl.) ; 131.0 (C= cycle) ; 127.7 (CH= cycle) ; 125.2 (CH_2= acryl.) ; 109.1 (CH_2= cycle) ; 70.8 (CH-O) ; 40.1 (CH cycle) ; 33.6 (CH_2 cycle) ; 30.9 (CH_2 cycle) ; 20.9 (CH_3 cycle) ; 20.5 (CH_3 cycle) ; 18.4 (CH_3 acryl.)

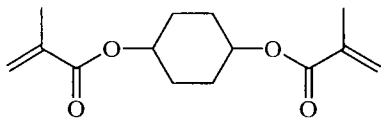
GC/MS : m/z = 222 (2) ; 177 (28) ; 119 (40) ; 91 (24) ; 69 (100)

méthacrylate de 2-(3-pinanone) (15)



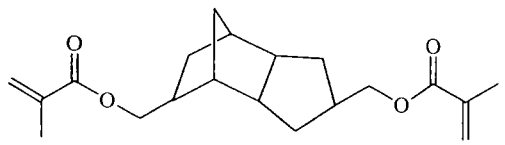
rdt = 49 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4822
v_e = 43.1
v_D = 45.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (s, 1H) ; 5.4 (s, 1H) ; 2.8-1.4 (m, 4H) ; 1.7 (s, 3H) ; 1.5 (s, 3H) ; 1.2 (s, 3H) ; 0.7 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 206.5 (C_1) ; 165.9 (C=O acryl.) ; 136.6 (C= acryl.) ; 125.7 (CH_2= acryl.) ; 86.3(C_2) ; 48.9 (C_3) ; 43.2 (C_4) ; 39.1 (C_6) ; 38.2 (C_5) ; 27.8 (C_7) ; 27.3 (C_{10}) ; 22.5 (C_8) ; 21.2 (C_9) ; 18.2 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 220 (0) ; 167 (14) ; 150 (7) ; 108 (12) ; 69 (100)

bisméthacrylate de 1-4 cyclohexyle (20)



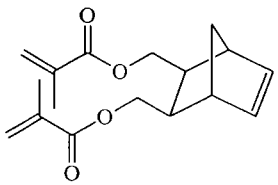
rdt = 65 %
d = 1.0487
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4705
v_e = 42.8
v_D = 43.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) :
isomère trans : 6.10 (s, 2H) ; 5.56 (s, 2H) ; 4.93 (m, 2H) ; 2.1-1.4 (m, 14H)
isomère cis : 6.13 (s, 2H) ; 5.57 (s, 2H) ; 4.93 (m, 2H) ; 2.1-1.4 (m, 14H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) :
isomère trans : 166.7 (C=O) ; 136.7 (C=) ; 125.2 (CH_2=) ; 70.8 (CH-O) ; (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
isomère cis : 166.8 (C=O) ; 136.6 (C=) ; 125.3 (CH_2=) ; 70.2 (CH-O) ; (CH_2) ; 18.4 (CH_3)
GC/MS :
isomère trans : m/z = 252 (0) ; 81 (28) ; 80 (100) ; 41 (47)
isomère cis : m/z = 252 (0) ; 81 (27) ; 80 (100) ; 41 (48)

bisméthacrylate de 1,8-diméthylène-dicyclopentadiényle (21)



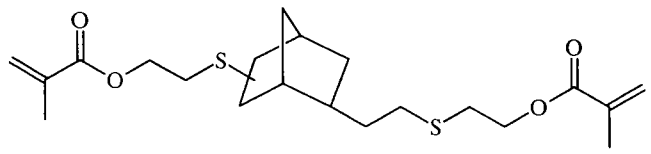
rdt = 70 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4961
ν_e = 46.4
ν_D = 47.4
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.05 (s, 2H) ; 5.5 (s, 2H) ; 3.9 (m, 4H) ;2.4-0.9 (m, 23H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) (2 isomères) : 167.6 (C=O) ; 136.5 (C=) ; 125.2 (CH_2=) ; 69.0 (CH_2-O, isomère 1) ; 68.6 (CH_2-O isomère 2) ; 68.1 (CH_2-O isomère 1) ; 68.0 (CH_2-O isomère 2) ; 49.7 (CH) ; 49.1 (CH); 45.7 (CH); 44.9 (CH); 44.3(CH) ; 43.9 (CH) ; 43.0 (CH) ; 41.8 (CH) ; 41.2 (CH) ; 40.6 (CH) ; 40.5 (CH_2) ; 39.3 (CH_2) ; 38.9 (CH) ; 38.2 (CH) ; 34.2 (CH) ; 33.1 (CH) ; 32.7 (CH_2) ; 30.8 (CH_2) ; 28.2 (CH_2) ; 27.7 (CH_2) ; 25.2 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 332 (0) ; 246 (6) ; 160 (94) ; 119 (48) ; 80 (75) ; 69 (100)

bisméthacrylate de 2,3-diméthylène-5-norbornyle (22)



rdt = 60 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4910
ν_e = 41.4
ν_D = 41.7
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (s, 1H) ; 6.12 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 3.99-3.82 (m, 2H) ; 2.95 (m, 2H) ; 2.61 (m, 2H) ; 1.96 (s, 3H) ; 1.46 (dd, 1H, J_1=40Hz, J_2=8Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 136.3 (C=) ; 135.4 (CH=) ; 125.5 (CH_2=) ; 64.7 (CH_2-O) ; 49.0 (CH_2) ; 45.5 (CH) ; 40.6 (CH) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 290 (0) ; 225 (8) ; 139 (70) ; 118 (15) ; 69 (78) ; 66 (100) ; 41 (23)

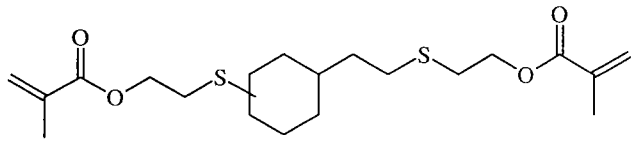
bisméthacrylate de 1-(2-éthylthio)-6-(2-(2-éthylthio)éthyl) norbornane (23)



rdt = 56 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5132
ν_e = 39.8
ν_D = 40.7

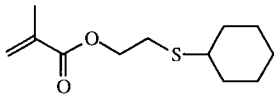
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 2H) ; 5.57 (s, 2H) ; 4.28 (t, 4H, J=7Hz) ; 2.79-0.8 (m, 24H)
GC/MS : m/z = 412 (0) ; 377 (4) ; 281 (10) ; 207 (25) ; 180 (30) ; 121 (100) ; 105 (60) ; 79 (40) ; 69 (32) ; 41 (58)

bisméthacrylate de 1-(2-éthylthio)-3-(2-(2-éthylthio)éthyl) cyclohexane(24)



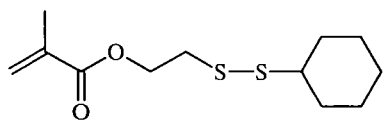
rdt = 28 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5012
ν_e = 39.0
ν_D = 41.1
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 2H) ; 5.6 (s, 2H) ; 4.3 (m, 4H) ; 2.8 (m, 4H) ; 2.6-1.4 (m, 20H)
GC/MS : m/z = 400 (0) ; 296 (10) ; 207 (4) ; 69 (100) ; 41 (42)

méthacrylate de 2-(cyclohexylthio) éthyle (59)



rdt = 48 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4974
ν_e = 44.1
ν_D = 44.5
d ^{25} = 1.0244
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2960-2855 ; 1723 ; 1640 ; 1458
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.11 (s, 1H) ; 5.56 (s, 1H) ; 4.27 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.79 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.99-1.22(m, 13H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 125.7 (CH_2=) ; 63.4 (CH_2-O) ; 43.6 (CH_2-S) ; 33.7-28.3-26.0-25.7 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 228 (0) ; 142 (48) ; 83 (52) ; 55 (66) ; 41 (100)

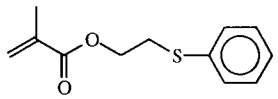
disulfure de cyclohexyle et de méthacrylate d'éthyle (60)



rdt = 58 %
d^{25} = 1.0831
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5233
ν_e = 37.5
ν_D = 38.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.14 (s, 1H) ; 5.58 (s, 1H) ;4.39 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.93 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.90(m, 1H) ; 2.05-0.92 (m, 13H)

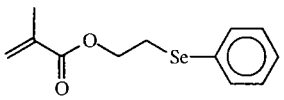
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.2 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 125.9 (CH_2=) ; 62.8 (CH_2-O) ; 49.5 (CH-SS) ; 38.0 (CH_2-SS) ; 32.7-26.0-25.6 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 260 (10) ; 178 (15) ; 150 (12) ; 113 (65) ; 69 (100) ; 55 (76) ; 41 (48)

méthacrylate de 2-(phénylthio) éthyle (63)



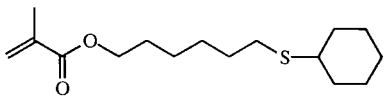
rdt = 68 %
$\mathbf{d^{25°C}}$ = 1.0981
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5470
ν_e = 29.7
ν_D = 29.9
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3086 ; 2963-2936 ; 1720 ; 1640 ; 1588
RMN ^1H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.2-7.4 (m,5H) ; 6.07 (s, 1H) ; 5.56 (s, 1H) ; 4.32 (t, 2H, J=7Hz) ; 3.19 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.92 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 139.9 (C=) ; 135.1 (C aromatique) ; 129.7-129.0-126.5 (CH aromatique) ; 125.9 (CH_2=) ; 63.2 (CH_2-O) ; 32.2 (CH_2-S) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 222 (5) ; 136 (100) ; 135 (90) ; 109 (20) ; 69 (31) ; 41 (34)

méthacrylate de 2-(phénylséléno) éthyle (74)



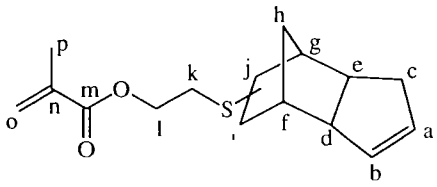
rdt = 65 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5523
ν_e = 31.0
ν_D = 30.6
RMN ^1H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.5 (m, 2H) ; 7.2 (m, 3H) ; 6.07 (s, 1H) ; 5.56 (s, 1H) ; 4.35 (t, 2H, J=7Hz) ; 3.10 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.91 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.9 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 132.8-129.1-127.1 (C aromatique) ; 125.7 (CH_2=) ; 63.9 (CH_2-O) ; 25.3 (CH_2-S) ; 18.1 (CH_3)

méthacrylate de 6-(cyclohexylthio) hexyle (58)



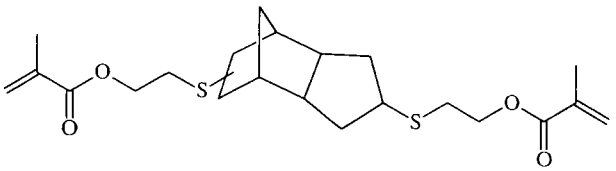
rdt = 54 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4925
ν_e = 47.7
ν_D = 48.6
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2929-2852 ; 1720 ; 1640
RMN ^1H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.08 (s, 1H) ; 5.53 (s, 1H) ; 4.12 (t, 2H, J=6Hz) ; 2.60 (m, 1H) ; 2.51 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.93-1.25 (m, 21H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.5 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 125.2 (CH_2=) ; 64.6 (CH_2-O) ; 43.4 (CH-S) ; 33.7-25.6 (CH_2) ; 13 (CH_3)
GC/MS : m/z = 284 (10) ; 117 (28) ; 116 (34) ; 115 (100) ; 87 (39) ; 69 (34) ; 55 (54) ; 41 (41)

méthacrylate de 2-(dicyclopentadiènethio)-éthyle (48)



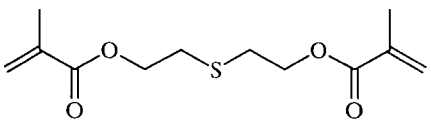
rdt = 82 %
d$^{25°C}$ = 1.0759
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5255
ν_e = 41.2
ν_D = 41.2
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2950 ; 1720 ; 1640
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.09 (s, 1H) ; 5.56-5.51 (m, 3H) ; 4.3 (t, 2H, J= 6Hz) ; 2.75 (t, 2H, J= 6Hz) ; 2.6-1.0 (m, 14H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 [(m)] ; 136 [(n)] ; 134.6-131.5 [(a, b)] ; 125.6 [(o)] ; 64 [(l)] ; 53.2 [(d)] ; 45.5 [(g)] ; 42.3 [(j)] ; 41.4 [(f)] ; 39.8 [(e)] ; 38.4 [(i)] ; 35.1 [(c)] ; 32.2 [(h)] ; 30.5 [(k)] ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 278 (1) ; 192 (70) ; 165 (11) ; 124 (38) ; 67 (100) ; 41 (93)

bisméthacrylate de 1,8-(éthylthio)-2,7-dihydrodicyclopentadiène (51)



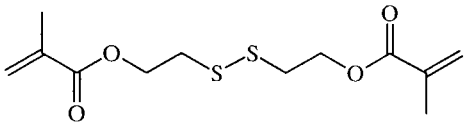
rdt = 10 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5345
ν_e = 35.0
ν_D = 35.1
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.13 (ps, 2H) ; 5.59 (ps, 2H) ; 4.30 (t, 4H, J= 6Hz) ; 3.20-1.25 (m, 24H)
GC/MS : m/z = 424 (0) ; 338 (15) ; 252 (65) ; 193 (100) ; 133 (35) ; 67 (56) ; 41 (35)

sulfure de méthacrylate d'éthyle (79)



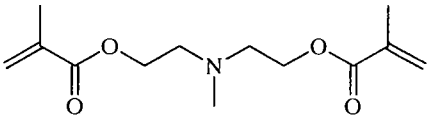
rdt = 73 %
d^{25} = 1.0813
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4831
ν_e = 39.4
ν_D = 39.9
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 4.30 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.84 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.92 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.0 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.8 (CH_2=) ; 63.6 (CH_2-O) ; 30.5 (CH_2-S) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 258 (0) ; 172 (4) ; 144 (6) ; 113 (10) ; 86 (100) ; 69 (44) ; 41 (26)

disulfure de bis(méthacrylate d'éthyle) (83)



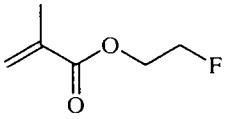
rdt = 72 %
n_D^{20} = 1.5177
v_e = 36.5
v_D = 43.7
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.15 (s, 2H) ; 5.60 (s, 2H) ; 4.40 (t, 4H, J=8Hz) ; 3.00 (t, 4H, J=8Hz) ; 1.90 (s, 6H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.8 (C=O) ; 135.8 (C=) ; 125.8 (CH_2=) ; 63.6 (CH_2-O) ; 37.0 (CH_2-SS) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 145 (1) ; 113 (100) ; 85 (4) ; 69 (100)

N-méthyldiméthacrylate d'éthylamine (84)



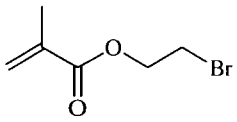
rdt = 76 %
n_D^{20} = 1.4648
v_e = 41.1
v_D = 41.8
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.00 (s, 2H) ; 5.45 (s, 2H) ; 4.15 (t, 4H, J=7Hz) ; 2.70 (t, 4H, J=7Hz) ; 2.30 (s, 3H) ; 1.85 (s, 6H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.0 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.3 (CH_2=) ; 62.9 (CH_2-O) ; 55.7 (CH_2-N) ; 45.8 (N-CH_3) ; 18.1 (CH_3)
GC/MS : m/z = 255 (traces) ; 156 (57) ; 113 (100) ; 85 (9) ; 69 (44)

méthacrylate de 2-fluoroéthyle (85)



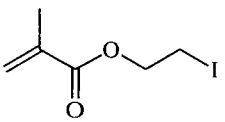
rdt = 25 %
n_D^{20} = 1.4197
v_e = 47.4
v_D = 47
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 4.60 (dt, 2H, J_{H-F}=28.7Hz, J_{H-H}=8Hz) ; 4.37 (dt, 2H, J_{H-F}=47.2Hz, J_{H-H}=8Hz) ; 1.95 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 126.2 (CH_2=) ; 81.3 (d, CH_2-F, J_{C-F}=170Hz) ; 63.5 (d, CH_2-O, J_{C-F}=20Hz) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 132 (0) ; 117 (18) ; 86 (34) ; 69 (100) ; 41 (90)

méthacrylate de 2-bromoéthyle (86)



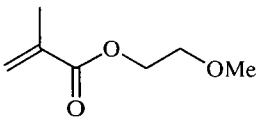
rdt = 40 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4680
ν_e = 40.0
ν_D = 40.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.15 (s, 1H) ; 5.60 (s, 1H) ; 4.43 (t, 2H, J=6Hz) ; 3.54 (t, 2H, J=6Hz) ; 1.94 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.7 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 126.3 (CH_2=) ; 63.9 (CH_2-O) ; 28.7 (CH_2-Br) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 194-192 (traces) ; 113 (36) ; 86 (12) ; 69 (100) ; 41 (78)

méthacrylate de 2-iodoéthyle (87)



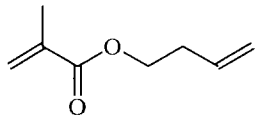
rdt = 85 %
$\mathbf{d^{25}}$ = 1.5302
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5059
ν_e = 35.3
ν_D = 36.7
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 4.38 (t, 2H, J=8Hz) ; 3.32 (t, 2H, J=8Hz) ; 1.94 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.6 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 126.3 (CH_2=) ; 64.6 (CH_2-O) ; 18.7 (CH_3) ; 0.5 (CH_2-I)
GC/MS : m/z = 240 (traces) ; 154 (53) ; 113 (95) ; 69 (80) ; 41 (100)

méthacrylate de 2-méthoxyéthyle (88)



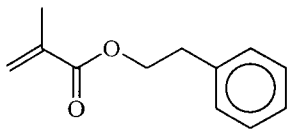
rdt = 85 %
$\mathbf{d^{25}}$ = 0.9681
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4294
ν_e = 41.0
ν_D = 42.1
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 4.29 (t, 2H, J=7Hz) ; 3.64 (t, 2H, J=7Hz) ; 3.39 (s, 3H) ; 1.94 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.4 (C=O) ; 136.0 (C=) ; 125.8 (CH_2=) ; 70.4 (CH_2-O) ; 63.8 (CH_2-O) ; 59.0 (CH_3-O) ; 18.2 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 144 (30) ; 113 (100) ; 69 (72) ; 59 (32) ; 41 (6)

méthacrylate de but-3-ènyle (89)



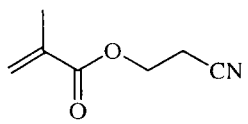
rdt = 29 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4353
ν_e = 40.2
ν_D = 40.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.08 (s, 1H) ; 5.86-5.81 (m, 1H) ; 5.08 (m, 2H) ; 4.18 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.41 (q, 2H, J=7Hz) ; 1.92 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.6 (C=O) ; 136.3 (C=) ; 134.0 (CH= éthylénique) ; 125.3 (CH_2=) ; 117.1 (CH_2=) ; 70.4 (CH_2-O) ; 63.6 (CH_2-O) ; 33.0 (CH_2-CH=) ; 18.2 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 140 (0) ; 99 (6) ; 69 (100) ; 53 (63) ; 41 (64)

méthacrylate de 2-phényléthyle (92)



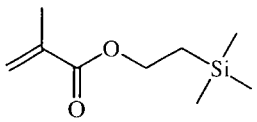
rdt = 88 %
$\mathbf{d^{25}}$ = 1.0001
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5001
ν_e = 34.5
ν_D = 35
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.30 (m, 5H) ; 6.1 (s, 1H) ; 5.56 (s, 1H) ; 4.37 (t, 2H, J=7Hz) ; 3.0 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.94 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.3 (C=O) ; 137.9 (C aromatique) ; 136.3 (C= acryl.) ; 128.9-128.4-126.5 (CH aromatique) ; 125.4 (CH_2= acryl.)65.1 (CH_2-O) ; 35.1 (CH_2-Ph) ; 18.2 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 190 (0) ; 147 (4) ; 104 (100) ; 69 (36) ; 41 (26)

méthacrylate de 2-cyanoéthyle (91)



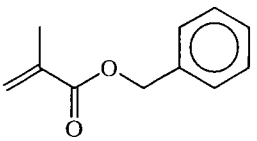
rdt = 40 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4378
ν_e = 44.2
ν_D = 44.5
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.11 (s, 1H) ; 5.60 (s, 1H) ; 4.31 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.72 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.91 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 127.2 (CH_2=) ; 117.5 (CN) ; 59.2 (CH_2-O) ; 27.9 (CH_2) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 121 (3) ; 86 (19) ; 69 (96) ; 54 (77) ; 41 (100)

méthacrylate de 2-(triméthylsilil)éthyle (90)



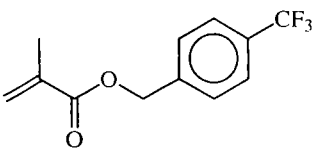
rdt = 55 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4356
ν_e = 41.8
ν_D = 42.8
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 4.24 (t, 2H, J=8Hz) ; 1.93 (s, 3H) ; 1.04 (t, 2H, J=8Hz) ; 0.05 (s, 9H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.6 (C=O) ; 136.6 (C=) ; 125.0 (CH_2=) ; 62.8 (CH_2-O) ; 18.3 (CH_3 acryl.) ; 17.2 (CH_2-Si) ; -1.5 (Si-CH_3)
GC/MS : m/z = 186 (3) ; 171 (15) ; 143 (100) ; 99 (12) ; 73 (62) ; 41 (34)

méthacrylate de benzyle (102)



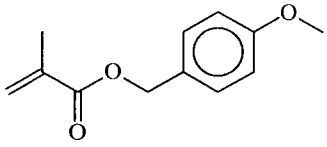
rdt = 62 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5114
ν_e = 32.8
ν_D = 32.7
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.41 (m, 5H) ; 6.19 (s, 1H) ; 5.60 (s, 1H) ; 5.22 (s, 2H) ; 2.06 (s, 2H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 136.1 (C aromatique) ; 136.0 (C= acryl.) ; 128.4 (CH aromatique) ; 127.9 (CH aromatique) ; 125.7 (CH_2) ; 66.3 (CH_2-O) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 176 (20) ; 158 (16) ; 131 (48) ; 91 (100) ; 69 (50) ; 41 (40)

méthacrylate de p-trifluorobenzyle (108)



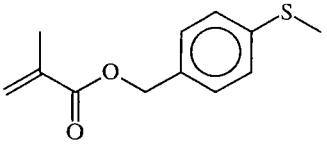
rdt = 77 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4609
ν_e = 34.6
ν_D = 35.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.63 (d, 2H, J=8Hz) ; 7.49 (d, 2H, J=8Hz) ; 5.25 (s, 2H) ; 1.98 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.0 (C=O) ; 140.1 (C aromatique) ; 135.9 (C= acryl.) ; 130.0 (CF_3, q, J_{C-F}=32Hz) ; 127.9 (CH aromatique) ; 126.2 (CH_2= acryl.) ; 125.6 (CH aromatique) ; 65.4 (CH_2-O) ; 18.3 (CH_3)
GC/MS : m/z = 244 (12) ; 226 (4) ; 199 (22) ; 159 (54) ; 109 (20) ; 69 (100) ; 41 (70)

méthacrylate de p-méthoxybenzyle (104)



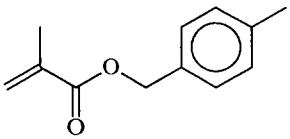
rdt = 80 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5193
ν_e = 31.9
ν_D = 31.8
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.31 (d, 2H, J=8 Hz) ; 6.90 (d, 2H, J=8Hz) ; 6.13 (s, 1H) ; 5.56 (s, 1H) ; 5.13 (s, 2H) ; 3.80 (s, 3H) ; 1.96 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 159.4 (O-C aromatique) ; 136.2 (C= acryl.) ; 129.8 (CH aromatique) ; 128.1 (C aromatique) ; 125.5 (CH_2= acryl.) ; 66.1 (CH_2-O) ; 55.1 (CH_3-O) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 206 (30) ; 161 (24) ; 121 (100) ; 91 (14) ; 77 (16) ; 69 (12) ; 41 (18)

méthacrylate de p-méthylthiobenzyle (105)



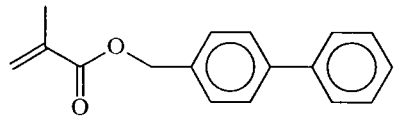
rdt = 72 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5501
ν_e = 28.4
ν_D = 28.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.25 (m, 4H) ; 6.14 (s, 1H) ; 5.58 (s, 1H) ; 5.15 (s, 2H) ; 2.48 (s, 3H) ; 1.96 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 138.6 (S-C aromatique) ; 136.1 (C= acryl.) ; 132.7 (C aromatique) ; 128.7 (CH aromatique) ; 126.4 (CH aromatique) ; 125.8 (CH_2= acryl.) ; 66.0 (CH_2-O) ; 18.2 (CH_3) ; 15.6 (CH_3-S)
GC/MS : m/z = 222 (62) ; 177 (10) ; 137 (100) ; 102 (20) ; 91 (10) ; 69 (22) ; 41 (22)

méthacrylate de p-méthylbenzyle (103)



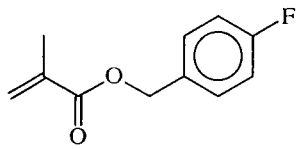
rdt = 85 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5083
ν_e = 32.0
ν_D = 32.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.28 (d, 2H, J=8Hz) ; 7.18 (d, 2H, J=8Hz) ; 6.15 (s, 1H) ; 5.58 (s, 1H) ; 5.16 (s, 2H) ; 2.36 (s, 3H) ; 1.97 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.3 (C=O) ; 137.9 (Me-C aromatique) ; 136.2 (C= acryl.) ; 133.0 (C aromatique) ; 129.2 (CH aromatique) ; 128.2 (CH aromatique) ; 125.7 (CH_2= acryl.) ; 66.3 (CH_2-O) ; 21.2 (Ar-CH_3) ; 18.3 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 190 (24) ; 145 (50) ; 121 (10) ; 105 (100) ; 91 (12) ; 69 (40) ; 41 (16)

méthacrylate de p-phénylbenzyle (100)



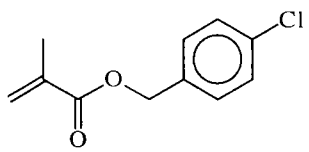
rdt = 62 %
n_D^{20} = 1.5760
v_e = 24.5
v_D = 24.6
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.64-7.26 (m, 9H) ; 6.22 (s, 1H) ; 5.64 (s, 1H) ; 5.28 (s, 2H) ; 2.02 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.2 (C=O) ; 141.0-140.6-135.0 (C aromatique) ; 136.1 (C= acryl.) ; 128.7-128.5-127.4-127.2-127.0 (CH= aromatique) ; 125.8 (CH_2= acryl.) ; 66.1 (CH_2-O) ; 18.3 (CH_3)

méthacrylate de p-fluorobenzyle (98)



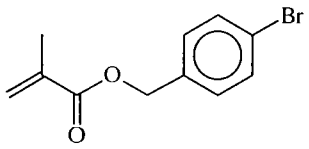
rdt = 72 %
n_D^{20} = 1.4915
v_e = 34.2
v_D = 34.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.36 (m, 2H) ; 7.04 (m, 2H) ; 6.15 (s, 1H) ; 5.59 (s, 1H) ; 5.14 (s, 2H) ; 1.96 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.7 (C=O) ; 162.2 (d, F-C aromatique) ; 136.1 (C= acryl.) ; 131.8 (CH aromatique) ; 130.1-115.3 (CH aromatique) ; 125.9 (CH_2= acryl.) ; 65.6 (CH_2-O) ; 18.2 (CH_3)

méthacrylate de p-chlorobenzyle (99)



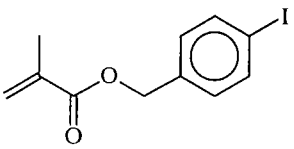
rdt = 85 %
n_D^{20} = 1.5239
v_e = 31.9
v_D = 32.0
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.29 (m, 4H) ; 6.15 (s, 1H) ; 5.59 (s, 1H) ; 5.14 (s, 2H) ; 1.96 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.0 (C=O) ; 136.0 (C= acryl.) ; 134.5 (Cl-C aromatique) ; 133.9 (C aromatique) ; 129.3 (CH aromatique) ; 128.6 (CH aromatique) ; 125.9 (CH_2= acryl.) ; 65.5 (CH_2-O) ; 18.2 (CH_3))
GC/MS : m/z = 210 (22) ; 165 (40) ; 125 (100) ; 89 (32) ; 69 (48) ; 41 (18)

méthacrylate de p-bromobenzyle (100)



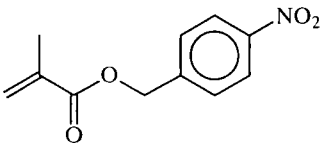
rdt = 71 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5389
ν_e = 30.3
ν_D = 30.6
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.29 (m, 4H) ; 6.15 (s, 1H) ; 5.59 (s, 1H) ; 5.14 (s, 2H) ; 1.96 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.9 (C=O) ; 135.9 (C= acryl.) ; 135.0 (Br-C aromatique) ; 132.1-130.4 (C aromatique) ; 126.0 (CH_2= acryl.) ; 122.0 (CH aromatique) ; 65.5 (CH_2-O) ; 18.1 (CH_3)
GC/MS : m/z = 256-254 (26) ; 209-211 (30) ; 169-171 (92) ; 130 (32) ; 89 (74) ; 69 (100) ; 41 (68)

méthacrylate de p-iodobenzyle (101)



rdt = 61 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5465
ν_e = 28.9
ν_D = 28.8
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.68 (m, 2H) ; 7.12 (m, 2H) ; 6.15 (s, 1H) ; 5.60 (s, 1H) ; 5.12 (s, 2H) ; 1.96 (s, 3H)
GC/MS : m/z = 302 (39) ; 217 (87) ; 130 (39) ; 99 (50) ; 69 (100) ; 41 (38)

méthacrylate de p-nitrobenzyle (107)



rdt = 92 %
m.p. = 82-84 °C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 8.19 (d, 2H, J=8Hz) ; 7.52 (d, 2H, J=8Hz) ; 6.18 (s, 1H) ; 5.63 (s, 1H) ; 5.27 (s, 2H) ; 1.97 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.7 (C=O) ; 147.4 (NO_2-C aromatique) ; 143.3 (C aromatique) ; 135.6 (C= acryl.) ; 128.0 (CH aromatique) ; 126.4 (CH_2= acryl.) ; 123.6 (CH aromatique) ; 64.8 (CH_2-O) ; 18.1 (CH_3)

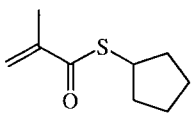
2 - Préparation de thioesters

a - Condensation du chlorure de méthacryloyle sur un thiolate de sodium

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit sous courant d'azote 20 mmoles de chlorure de méthacryloyle dilué dans 30 ml d'éther anhydre et quelques ppm de stabilisant. A -10°C, on ajoute par fractions 18 mmoles de thiolate de sodium. La réaction se poursuit à cette température durant deux heures. Après filtration, le solvant est éliminé.

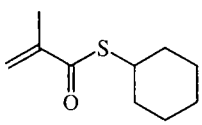
Le thioester ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 85/15)

thiométhacrylate de cyclopentyle (28)



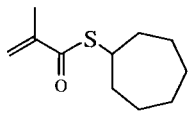
rdt = 32 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4508
ν_e = 37.0
ν_D = 38.4
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3005 ; 2920 ; 1661 ; 1633 ; 1449
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.0 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 3.7 (m, 1H) ; 2.0 (ps, 3H) ; 1.8-1.6 (m, 8H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 194.2 (C=O) ; 143.8 (C=) ; 122.5 (CH_2=) ; 42.3 (CH-S) ; 33.2 (CH_2 cycle) ; 24.7 (CH_2 cycle) ; 18.0 (CH_3)
GC/MS : m/z = 170 (24) ; 103 (10) ; 69 (100) ; 41 (64)

thiométhacrylate de cyclohexyle (29)



rdt = 40 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5124
ν_e = 34.7
ν_D = 35.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.0 (s, 1H) ; 5.4 (s, 1H) ; 3.5 (m, 1H) ; 1.9 (s, 3H) ; 1.8-1.4 (m, 10H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.0 (C=O) ; 143.9 (C=) ; 122.5 (CH_2=) ; 42.2 (CH-S) ; 33.0 (CH_2 cycle) ; 26.0 (CH_2 cycle) ; 25.5 (CH_2 cycle) ; 18.0 (CH_3)
GC/MS : m/z = 184 (34) ; 103 (43) ; 69 (98) ; 41 (100)

thiométhacrylate de cycloheptyle (30)



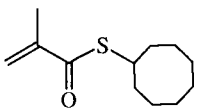
rdt = 32 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5128
ν_e = 36.3
ν_D = 36.6
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2942 ; 2853 ; 1657 ; 1633 ; 1450
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.0 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 3.7 (m, 1H) ; 2.0 (ps, 3H) ; 1.8-1.4 (m, 12H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.7 (C=O) ; 143.8 (C=) ; 122.5 (CH_2=) ; 44.2 (CH-S) ; 35.0 (CH_2 cycle) ; 28.1 (CH_2 cycle) ; 26.1 (CH_2 cycle) ; 18.1 (CH_3)
GC/MS : m/z = 198 (11) ; 103 (22) ; 69 (100) ; 55 (40) ; 41 (92)

b - Condensation du chlorure de méthacryloyle sur un thiol en présence d'une base tertiaire

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 55 mmoles de chlorure de méthacryloyle dilué dans 25 ml d'acétonitrile et quelques ppm de stabilisant. A -10°C, on ajoute goutte à goutte le mélange thiol (55 mmoles)/triéthylamine (55 mmoles) dilué dans 10 ml d'acétonitrile. L'agitation est maintenue à cette température pendant trois à quatre heures. Après filtration du sel formé, le solvant est éliminé. Le résidu est repris au dichlorométhane, lavé avec une solution de soude 0.5N. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium. Le dichlorométhane est éliminé sous pression réduite.

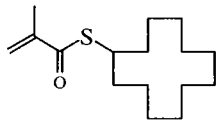
Le thioester ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

thiométhacrylate de cyclooctyle (31)



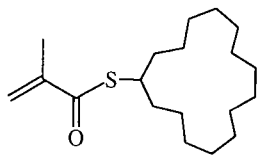
rdt = 35 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5169
ν_e = 38.3
ν_D = 38.6
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.0 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 3.7 (m, 1H) ; 2.0 (ps, 3H) ; 1.8-1.4 (m, 14H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.7 (C=O) ; 143.9 (C=) ; 122.5 (CH_2=) ; 43.7 (CH-S) ; 32.4 (CH_2 cycle) ; 25.8 (CH_2 cycle) ; 25.4 (CH_2 cycle) ; 27.1 (CH_2 cycle) ; 18.1 (CH_3)
GC/MS : m/z = 212 (20) ; 143 (14) ; 102 (31) ; 69 (100) ; 55 (14) ; 41 (36)

thiométhacrylate de cyclododécyle (32)



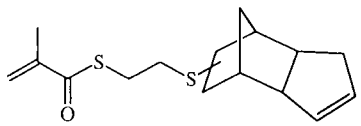
rdt = 31 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5202
ν_e = 47.4
ν_D = 48
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2936 ; 2859 ; 1657 ; 1633 ; 1473 ; 1463
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 3.7 (m, 1H) ; 1.9 (ps, 3H) ; 1.9-1.2 (m, 22H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.9 (C=O) ; 143.9 (C=) ; 122.6 (CH_2=) ; 40.2 (CH-S) ; 30.5 (CH_2 cycle) ; 23.7 (CH_2 cycle) ; 23.6 (CH_2 cycle) ; 23.5 (CH_2 cycle) ; 23.4 (CH_2 cycle) ; 22.5(CH_2 cycle) ; 18.1(CH_3)
GC/MS : m/z = 268 (23) ; 199 (8) ; 166 (32) ; 102 (34) ; 69 (100) ; 41 (48)

thiométhacrylate de cyclopentadécyle (33)



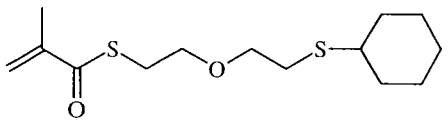
rdt = 49 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5093
ν_e = 41.7
ν_D = 42.6
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.0 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 3.6 (m, 1H) ; 2.0 (ps, 3H) ; 1.8-1.4 (m, 28H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.7 (C=O) ; 144.0 (C=) ; 122.5 (CH_2=) ; 42.9 (CH-S) ; 32.9 (CH_2 cycle) ; 27.0 (CH_2 cycle) ; 26.9 (CH_2 cycle) ; 26.8 (CH_2 cycle) ; 26.7 (CH_2 cycle) ; 26.6 (CH_2 cycle) ; 24.9 (CH_2 cycle) ; 18.1(CH_3)
GC/MS : m/z = 310 (24) ; 241 (10) ; 208 (27) ; 102 (34) ; 69 (100) ; 55 (31) ; 41 (47)

thiométhacrylate de 2-(dicyclopentadiènethio)-éthyle (49)



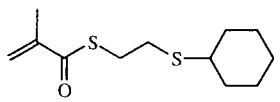
rdt = 30 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5633
ν_e = 36.5
ν_D = 36.9
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3023 ; 2955 ; 2843 ; 1664 ; 1633 ; 1452
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.05 (s, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 5.65-5.5 (m, 2H) ; 3.2-1.0 (m, 18H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 192.8 (C=O) ; 143.5 (C=) ; 132.4 (CH=) ; 131.5 (CH=) ; 123.3 (CH_2=) ; 53 (CH-S) ; 45.4 (CH) ; 42.8 (CH) ; 40.8 (CH) ; 39.8 (CH) ; 38.5 (CH_2) ; 35.1 (CH_2) ; 32.0 (CH_2) ; 31.8 (CH_2-S) ; 29.1 (CH_2-S) ; 18.0 (CH_3)
GC/MS : m/z = 294 (10) ; 225 (8) ; 192 (84) ; 133 (24) ; 67 (100)

thiométhacrylate de 2-((2-cyclohexylthio)-éthoxy)-éthanyle (62)



rdt = 32 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5249
ν_e = 39.0
ν_D = 39.3
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2929 ; 2859 ; 1660 ; 1633 ; 1448
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 3.6 (m, 4H) ; 3.1 (t, 2H) ; 2.9 (m, 1H) ; 2.7 (m, 2H) ; 1.9-1.3 (m, 10H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193 (C=O) ; 143.4 (C=) ; 123.3(CH_2=) ; 71.0 (CH_2-O) ; 69.4 (CH_2-O) ; 43.7 (CH-O) ; 33.7 (CH_2 cycle) ; 29.3 (CH_2-S) ; 28.5 (CH_2-S) ; 26.1 (CH_2 cycle) ; 25.7 (CH_2 cycle) ; 18.0 (CH_3)
GC/MS : m/z = 288 (1) ; 219 (12) ; 186 (12) ; 160 (27) ; 143 (58) ; 114 (22) ; 83 (48) ; 69 (100) ; 61 (62)

thiométhacrylate de 2-(cyclohexylthio) éthyle (61)



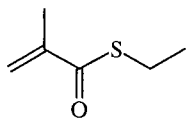
rdt = 41 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5393
ν_e = 37.1
ν_D = 37.1
IR (ν, cm^{-1}) (film) :2955 ; 2842 ; 1668 ; 1633 ; 1453
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.7 (s, 1H) ; 3.1 (m, 1H) ; 2.8 (m, 2H) ; 2.0 (ps, 3H) ; 1.9-1.3 (m, 10H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.0 (C=O) ; 143.5 (C=) ; 123.4 (CH_2=) ; 43.5 (CH-S) ; 33.7 (CH_2 cycle) ; 29.8 (CH_2-S) ; 29.5 (CH_2-S) ; 26.1 (CH_2 cycle) ; 25.7 (CH_2 cycle) ; 18.1 (CH_3)
GC/MS : m/z = 244 (4) ; 142 (74) ; 55 (60) ; 41 (100)

c - Préparation de thioesters par réaction de l'acide méthacrylique sur un thiol en présence de dicyclohexyle carbodiimide et de diméthylaminopyridine

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on place 50 mmoles d'acide méthacrylique, 5% (en masse) de diméthylaminopyridine, quelques ppm de stabilisant et 50 ml dichlorométhane. A température ambiante, on ajoute goutte à goutte 50 (25) mmoles de (di)thiol. La température est abaissée à 0°C et l'on ajoute par portions 50 mmoles de dicyclohexylcarbodiimide. La température est maintenue quelques minutes à 0°C. La réaction dure ensuite cinq heures à température ambiante.

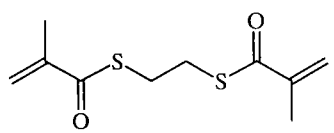
A l'issue de la réaction, le mélange est filtré et repris au dichlorométhane. On effectue un lavage à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 0,5 N puis d'une solution de soude 0,5 N. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée.
Le produit ainsi obtenu peut être purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole 90 / acétate d'éthyle 10).

thiométhacrylate d'éthyle (1)



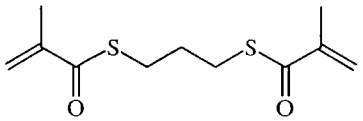
rdt = 40 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4872
ν_e = 32.1
ν_D = 32.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.0 (s, 1H) ; 5.5 (s, 1H) ; 2.89 (q, 2H, J=7Hz) ; 1.95 (s, 3H) ; 1.26 (t, 3H, J=7Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.5 (C=O) ; 143.6 (C=) ; 122.6 (CH_2=) ; 23.1 (CH_2) ; 17.9 (CH_3 acryl.) ; 14.5 (CH_3 éthyle)
GC/MS : m/z = 130 (50) ; 69 (100) ; 41 (52)

bis-thiométhacrylate d'éthyle (76)



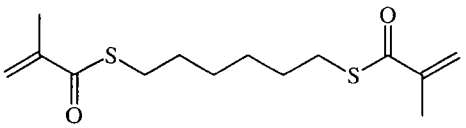
rdt = 53 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5448
ν_e = 29.3
ν_D = 29.6
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 2H), 5.6 (s, 2H), 3.1 (t, 2H, J= 7 Hz), 2.0 (s, 6H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 192.6 (C=O) ; 143.3 (C=) ; 123.4 (CH_2) ; 28.6 (CH_2) ; 17.9 (CH_3)
GC/MS : m/z = 230 (0), 129 (16), 69 (100)

bis-thiométhacrylate de propyle (77)



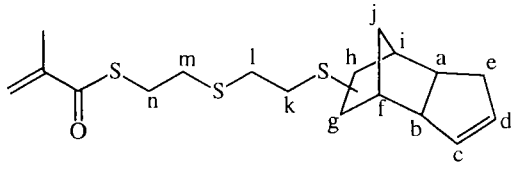
rdt = 51 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5407
ν_e = 30.0
ν_D = 30.0
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.08 (s, 2H) ; 5.59 (s, 2H) ; 2.99 (t, 4H, J=7Hz) ; 1.97 (m, 8H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.1 (C=O) ; 143.5 (C=) ; 123.2 (CH_2=) ; 29.4 (CH_2-O) ; 27.7 (CH_2-S) ; 18.0 (CH_3)
GC/MS : m/z = 244 (traces) ; 175 (68) ; 106 (8) ; 69 (100) ; 41 (40)

bis-thiométhacrylate d'hexyle (78)



rdt = 50 %
d = 1.0489
$\mathbf{n_D^{20}}$ =1.5256
ν_e = 33.8
ν_D = 34.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.05 (s, 2H) ; 5.55 (s, 2H) ; 2.89 (t, 4H, J=7Hz) ; 1.96 (s, 6H) ; 1.61-1.38 (m, 8H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 193.5 (C=O) ; 143.6 (C=) ; 122.8 (CH_2=) ; 29.0-28.7-28.3 (CH_2-S) ; 18.7 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 286 (traces) ; 217 (6) ; 185 (4) ; 147 (3) ; 115 (8) ; 69 (100) ; 41 (32)
thiométhacrylate de (2-(dicyclopentadiénylthio)-éthylthio)-éthyle (50)

thiométhacrylate de (2-(dicyclopentadiènethio)-éthanethio)-éthyle (50)



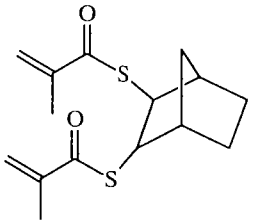
rdt = 35 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.5797
ν_e = 35.2
ν_D = 35.8
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.10 (s, 1H) ; 5.63 (m, 2H) ; 5.55 (m, 1H) ; 3.1 (t, 2H, J=8Hz) ; 3.0-1.0 (m, 17H) ; 1.99 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 2 isomères

- 192.7 (C=O acryl.) ; 143.5 (C= acryl.) ; 132.5 (C_c) ; 131.7 (C_d) ; 123.5 (CH_2= acryl.) ; 53.2 (C_b) ; 45.4 (C_g) ; 43.0 (C_i) ; 40.8 (C_a) ; 39.8 (C_f) ; 38.5 (C_j) ; 32.3 (C_e); 32.1 (C_h et C_l) ; 31.8 (C_k) ; 29.0 (C_m et C_n) ; 18.0 (CH_3 acryl.)

- 192.7 (C=O acryl.) ; 143.5 (C= acryl.) ; 131.5 (C_c) ; 130.4 (C_d) ; 123.5 (CH_2= acryl.) ; 51.9 (C_b) ; 47.4 (C_g) ; 42.3 (C_i) ; 41.4 (C_a) ; 39.9 (C_f) ; 38.5 (C_j) ; 32.1 (C_e, C_h et C_l) ; 31.9 (C_k) ; 31.7 (C_m et C_n) ; 18.0 (CH_3 acryl.)

GC/MS : m/z = 354 (6) ; 285 (8) ; 252 (12) ; 193 (12) ; 16 (22) ; 129 (24) ; 91 (20) ; 67 (100)

bis-thiométhacrylate de norbornane (44)



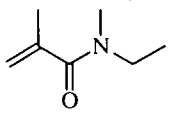
rdt = 10 %
n_D^{20} =1.5610
ν_e = 32.3
ν_D = 32.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.02 (s, 1H) ; 5.54 (s, 1H) ; 3.86 (s, 1H) ; 1.92 (s, 3H) ; 1.65-1.3 (m, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 192.8 (C=O) ; 143.4 (C=) ; 123.0 (CH_2=) ; 50.5 (CH-S) ; 44.9 (CH) ; 35.6 (CH_2) ; 28.5 (CH_2) ; 18.7 (CH_3 acryl.)
GC/MS : m/z = 296 (4) ; 211 (20) ; 166 (8) ; 125 (20) ; 69 (100) ; 41 (48)

3 - Préparation d'acrylamide

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de N-méthyléthylamine, 0.1 mole de triéthylamine et 800 ppm d'EMHQ dans 20 ml de chloroforme. Le mélange est refroidi à 0°C. On additionne 0.11 mole de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0 °C. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 48 heures. A l'issue de la réaction, le mélange est filtré, séché sur sulfate de sodium puis concentré.

Le monomère est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole 50 / acétate d'éthyle 50).

N,N-méthyl,éthyl méthacrylamide (2)



rdt = 76 %
d^{25} = 0.9172
n_D^{20} = 1.4506
ν_e = 41.0
ν_D = 41.3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 5.06 (s, 1H) ; 4.94 (s, 1H) ; 3.34 (m, 2H) ; 2.86 (m, 3H) ; 1.88 (s, 1H) ; 1.08 (t, 3H, J=8Hz)
GC/MS : m/z = 127 (42) ; 112 (40) ; 69 (100) ; 41 (94)

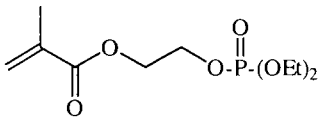
III - Fonctionnalisation de monomères méthacryliques

1 - Réactions avec le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

a - Préparation d'acrylates phosphorés

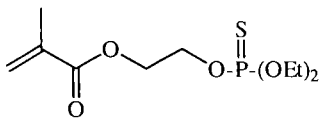
Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on place 30 mmoles de méthacrylate d'hydroxyéthyl (HEMA), 30 mmoles de pyridine et 20 ml de toluène. Sous azote et à température ambiante, on ajoute goutte à goutte 30 mmoles de chlorodiéthyl(thio)phosphate. L'agitation est maintenue à 20°C durant 24 heures. Le sel de pyridinium est filtré. Le filtrat est concentré. Le dérivé phosphoré est étudié sans purification (dégradation sur la silice). Le dérivé thiophosphoré est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole 85 / acétate d'éthyle 15).

diéthyle-méthacrylate d'éthyle phosphite (95)



rdt = 93 %
$\mathbf{d^{25}}$ = 1.1254
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4433
ν_e = 46.8
ν_D = 47.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 4.24 (m, 6H) ; 4.06 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.90 (s, 3H) ; 1.28 (t, 6H, J=7Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.9 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 126.1 (CH_2=) ; 65.0-63.8-63.2 (CH_2-O) ; 18.1 (CH_3 acryl.) ; 15.9 (CH_3-OP)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) (δ, ppm) : -1.49 (O-PO-$(OEt)_2$)
GC/MS : m/z = 266 (0) ; 223 (4) ; 155 (4) ;112 (100) ; 69 (100) ; 41 (24)

diéthyle-méthacrylate d'éthyle thiophosphite (96)

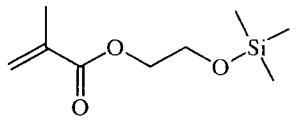


rdt = 42 %
$\mathbf{d^{25}}$ = 1.1083
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4628
ν_e = 46.3
ν_D = 47.1
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (s, 1H) ; 5.6 (s, 1H) ; 4.20 (m, 8H) ; 4.06 (t, 2H, J=7Hz) ; 2.0 (s, 3H) ; 1.35 (t, 6H, J=7Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.0 (C=O) ; 135.8 (C=) ; 126.2 (CH_2=) ; 65.4-64.4-63.2-60.3 (CH_2-O) ; 18.2 (CH_3 acryl.) ; 15.3 (CH_3-OP)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 67.3 (O-PS-$(OEt)_2$)
GC/MS : m/z = 282 (traces) ; 239 (20) ; 113 (40) ; 69 (100) ; 41 (26)

b - Préparation de dérivés siloxylés

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.05 mole d'alcool, 0.055 mole de triéthylamine et 10 ml de chloroforme.
A 0°C, on additionne goutte à goutte 0.050 mole de chlorotriméthylsilane dilué dans 10 ml de chloroforme tout en conservant la température à 0°C. Après retour à température ambiante, l'agitation est maintenue durant 48 heures.
A l'issue de la réaction, le mélange est filtré puis concentré. On récupère alors le dérivé sililé.

méthacrylate de triméthylsilyloxyéthyle (94)

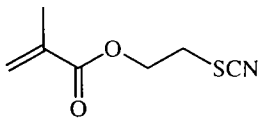


rdt = 75 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4343
ν_e = 44.7
ν_D = 45.2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.12 (s, 1H) ; 5.56 (s, 1H) ; 4.20 (m, 2H) ; 3.85 (m, 2H) ; 1.93 (s, 3H) ; 0.11 (s, 9H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 167.1 (C=O) ; 135.7 (C=) ; 126.3 (CH_2=) ; 66.1 (CH_2-O) ; 18.2 (CH_3 acryl.) ; -1.1 (CH_3-OSi)
GC/MS : m/z = 187 (19) ; 143 (37) ; 103 (21) ; 69 (100) ; 41 (54)

2 - Préparation du méthacrylate de 2-thiocyanoéthyle à partir du méthacrylate de 2-chloroéthyle

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de thiocyanate de potassium, 0.5 mole de méthacrylate de 2-chloroéthyle, 0.005 mole d'iodure de potassium, 0.01 mole de catalyseur de transfert de phase (iodure de tétrabutylammonium) et 60 ml de 2-butanone. L'ensemble est porté à 65-70°C durant 4 jours.
A l'issue de la réaction, le mélange est extrait au dichlorométhane, puis lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée.
Le dérivé thiocyané est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole 90 / acétate d'éthyle 10)

méthacrylate de 2-thiocyanoéthyle (97)



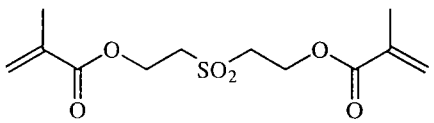
rdt = 81 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4854
ν_e = 39.7
ν_D = 40.1

RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (s, 1H) ; 5.7 (s, 1H) ; 4.49 (t, 2H, J=7Hz) ; 3.26 (t, 2H, J=7Hz) ; 1.97 (s, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.7 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 127.0 (CH_2=) ; 111.4 (SCN) ; 62.3 (CH_2-O) ; 32.7 (CH_2-SCN) ; 18.2 (CH_3)
GC/MS : m/z = 171 (0) ; 143 (12) ; 130 (27) ; 85 (24) ; 69 (100) ; 41 (68)

3 - Réactions d'oxydation de monomères méthacryliques soufrés en sulfones

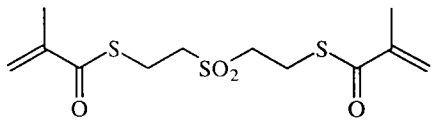
Dans un réacteur équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et muni d'une agitation magnétique, on place 10 g d'alumine humide, 30 mmoles d'oxone et 50 ml de chloroforme. Sous forte agitation, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles de produit soufré. Le mélange est porté à reflux durant 4 heures (le suivi de la réaction se fait par chromatographie sur couche mince, éluant : éther de pétrole 85 / acétate d'éthyle 15). A l'issue de la réaction, le mélange est filtré puis lavé au chloroforme. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide.

sulfone de de diméthacrylate d'éthyle (80)



rdt = 63 %
m.p. = 48°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (ps, 2H) ; 5.6 (ps, 2H) ; 3.48 (t, 4H, J= 7Hz) ; 3.15 (t, 4H, J= 8Hz) ; 1.95 (s, 6H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 163.3 (C=O) ; 135.1 (C=) ; 126.7 (CH_2=) ; 57.6 (CH_2-O) ; 53.5 (CH_2-SO_2) ; 18.0 (CH_3)
GC/MS : m/z = 205 (1) ; 177 (25) ; 113 (15) ; 86 (2) ; 69 (100)

sulfone de dithiométhacrylate d'éthyle (81)



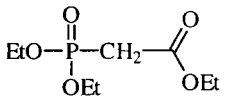
rdt = 35 %
m.p. = 51°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ; ppm) : 6.1 (ps, 2H) ; 5.6 (ps, 2H) ; 3.3 (t, 4H, J= 8 Hz) ; 3.0 (t, 4H, J= 8Hz) ; 2.0 (s, 6H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 192.6 (C=O) ; 143.3 (C=) ; 124.1 (CH_2=) ; 51.8 (CH_2-SO_2) ; 22.1 (CH_2-S) ; 18.0 (CH_3)
GC/MS : m/z = 322 (1) ; 129 (52) ; 69 (100) ; 41 (20)

IV - Synthèse de monomères acryliques α-soufrés

1 - Préparation du diéthylphosphonoacétate d'éthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.1 mole de bromoacétate d'éthyle et 0.2 mole de triéthyle phosphite. On porte le mélange à reflux jusqu'à disparition du dérivé bromé. Le suivi réactionnel s'effectue par chromatographie sur couche mince (éluant : acétate d'éthyle / ether de pétrole 85/15). Le triéthyle phosphonoacétate d'éthyle ainsi obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

(110)

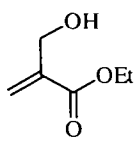


rdt = 87 %
Eb = 177°C / 21mbar
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2950 ; 1720
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 4.09-4.02 (m, 6H) ; 2.84 (d, J=21.5Hz, 2H) ; 1.25-1.13 (m, 9H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 165.6 (C=O) ; 62 (CH_2P) ; 61 (CH_2OCO) ; 35 (CH_2OPO) ; 30 (CH_2OPO) ; 16 (CH_3) ; 13 (CH_3)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 19.5
GC/MS : m/z = 224 (2) ; 197 (64) ; 179 (62) ; 151 (57) ; 123 (100) ; 109 (38) ; 88 (31) ; 81 (28)

2 - Synthèse de l'α-(hydroxyméthyl) acrylate d'éthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.4 mole de paraformaldéhyde, 10 ml d'acide phosphorique 0.01 M et 30 ml d'eau. La solution est chauffée à 90 °C pendant 1h30, puis on laisse revenir à température ambiante. On additionne alors 0.1 mole de triéthyle phosphonoacétate d'éthyle puis goutte à goutte 15 ml d'une solution de carbonate de potassium à 10 %. Lors de l'addition, la température doit être maintenue entre 35 et 40 °C. L'agitation est maintenue durant 5 minutes, puis le mélange est refroidi avec un bain de glace. On ajoute alors 50 ml d'éther éthylique et 35 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite avec deux fois 20 ml d'éther, les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution saturée de chlorure de sodium puis séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, le produit est purifié par distillation sous pression réduite.

(111)



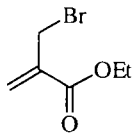
rdt = 74 %
Eb = 95°C/6mbar
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 3400 ; 2950 ; 2500 ; 1720
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (m 1H) ; 5.8 (m, 1H) ; 4.3 (s, 2H) ; 4.2 (q, 2H) ; 2.4 (ps, 1H) ; 1.3 (t, 3H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.3 (C=O) ; 139.5 (C=) ; 125.5 (CH_2=) ; 62.4 (CH_3-$\underline{C}H_2$-O) ; 60.8 (CH_2-OH) ; 14.1 ($\underline{C}H_3$-CH_2-O)
GC/MS : m/z = 130 (0) ; 113 (10) ; 101 (65) ; 85 (100) ; 73 (34) ; 57 (46)

3 - Préparation de l'α-(bromométhyl) acrylate d'éthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 60 mmoles d'α-(hydroxyméthyl) acrylate d'éthyle et 60 ml d'éther anhydre. On refroidit à -10°C et on maintient cette température lors de l'addition de 28 mmoles de tribromure de phosphore. L'agitation est maintenue à température ambiante durant trois heures. A l'issue de la réaction, on ajoute 10 ml d'eau à 10°C ; le mélange est extrait deux fois à l'éther de pétrole. La phase organique est lavée avec une solution saturée en chlorure de sodium puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite.

(112)

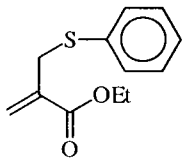


rdt = 68 %
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2980 ; 1739
RMN ^1H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.3 (m, 1H) ; 5.9 (m, 1H) ; 4.3 (q, 2H) ; 4.2 (s, 2H) ; 1.3 (t, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 164.8 (C=O) ; 137.5 (C=) ; 128.9 (CH_2=) ; 61.3 (CH_3-$\underline{C}H_2$-O) ; 29.3 (CH_2-Br) ; 14.1 ($\underline{C}H_3$-CH_2-O)
GC/MS : m/z = 194 (12) ; 192 (12) ; 166 (100) ; 164 (100) ; 149 (65) ; 147 (65) ; 113 (37) ; 85 (60) ; 39 (50)

4 - Synthèse d'α-(alkylthiométhyl) acrylates d'éthyle

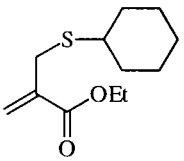
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 31 mmoles de thiol dans 25 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 1.2 M. Après quelques minutes d'agitation, on ajoute goutte à goutte 25 mmoles d'α-(bromométhyl) acrylate d'éthyle dans 40 ml de chloroforme. L'agent de transfert de phase (iodure de tétrabutylammonium) est alors additionné et le mélange réactionnel est porté à reflux durant 18 heures. La phase organique est recueillie, séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Les dérivés acryliques ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice et stabilisés au BHT.

α-(phénylthiométhyl) acrylate d'éthyle (116)



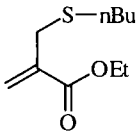
rdt = 50 %
d^{25} = 1.0924
n_D^{20} = 1.5457
ν_e = 29.7
ν_D = 29.7
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2920 ; 1732 ; 1630
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 7.3 (m, 5H) ; 6.2 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 4.3 (q, 2H) ; 3.8 (s, 2H) ; 1.3 (t, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.1 (C=O) ; 136.5 (C=) ; 135.5 (CH aromatique) ; 130.9 (CH aromatique) ; 128.9 (CH aromatique) ; 126.8 (CH aromatique) ; 126.5 (CH_2=) ; 61.0 (CH_3-$\underline{C}H_2$-O) ; 35.7 (CH_2-S) ; 14.2 ($\underline{C}H_3$-CH_2-O)
GC/MS : m/z = 222 (44) ; 176 (36) ; 109 (25) ; 65 (17)

α-(cyclohexylthiométhyl) acrylate d'éthyle (115)



rdt = 50 %
n_D^{20} = 1.4997
ν_e = 41.6
ν_D = 41.3
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2920 ; 1732 ; 1630
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.1 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 4.2 (q, 2H) ; 3.3 (s, 2H) ; 2.5-1.5 (m, 11H) ; 1.3 (t, 3H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.3 (C=O) ; 137.8 (C=) ; 125.5 (CH_2=) ; 60.9 (CH3-$\underline{C}$H2-O) ; 43.1 (CH-S) ; 33.4 (CH_2-S) ; 30.8 (CH_2 cycle) ; 26.0 (CH_2 cycle) ; 25.8 (CH_2 cycle) ; 14.1 ($\underline{C}H_3$-CH_2-O)
GC/MS : m/z = 228 (8) ; 115 (100) ; 100 (63) ; 81 (37) ; 67 (16) ; 55 (28)

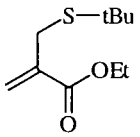
α-(n-butylthiométhyl) acrylate d'éthyle (113)



rdt = 29 %
n_D^{20} = 1.4758
ν_e = 43.2
ν_D = 45.1
IR (ν, cm^{-1}) (film) : 2940 ; 1739 ; 1640
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (m, 1H) ; 5.6 (m, 1H) ; 4.2 (q, 2H) ; 3.4 (s, 2H) ; 2.5 (t, 2H) ; 1.5-1.4 (m, 7H) ; 1.3 (t, 3H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.2 (C=O) ; 137.3 (C=) ; 125.4 (CH_2=) ; 60.9 (CH_3-$\underline{C}H_2$-O) ; 32.7 (CH_2-S) ; 31.3 (CH_2-S) ; 22 (CH_2) ; 14.2 ($\underline{C}H_3$-CH_2-O) ; 13.7 (CH_2)
GC/MS : m/z = 202 (59) ; 156 (22) ; 145 (17) ; 128 (36) ; 114 (100) ; 99 (94) ; 86 (68) ; 72 (54) ; 55 (41) ; 41 (26)

α-(t-butylthiométhyl) acrylate d'éthyle (114)



rdt = 61 %
$\mathbf{n_D^{20}}$ = 1.4736
ν_e = 41.1
ν_D = 41.1
IR (ν, cm^{-1}) (film) :2978 ; 1738 ; 1638
RMN ^1H ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 6.2 (m, 1H) ; 5.8 (m, 1H) ; 4.2 (q, 2H) ; 3.5 (s, 2H) ; 1.4-1.2 (m, 12H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) (δ, ppm) : 166.3 (C=O) ; 138.0 (C=) ; 126.4 (CH_2=) ; 60.9 (CH_3-$\underline{C}H_2$-O) ; 42.9 (C-S) ; 34.2 (CH_2-S) ; 30.8 (CH_3) ; 14.1 ($\underline{C}H_3$-CH_2-O)
GC/MS : m/z = 202 (16) ; 146 (48) ; 100 (100) ; 57 (75) ; 41 (26)

BIBLIOGRAPHIE

-1- P. PIGANIOL, M. PROD'HOMME, A. WINTER
« Verre » dans Encyclopaedia Universalis (1995)

-2- H. BACH, N. NEUROTH
« The Properties of Optical Glass », Springer-Verlag, Berlin (1995)

-3- H. SCHOLZE
« Glass : Nature, Structure, and Properties », Springer-Verlag, New York (1990)

-4- SUWA SEIKOSHA KK - JP 61026001 (1986)

-5- NIPPON OILS AND FATS - JP 04093309 (1992)

-6- MITSUI TOATSU CHEMICAL INC - EP 659790 (1995)

-7- TORAY IND INC - JP 02202905 (1991)

-8- RHONE POULENC - EP 490778 (1992)

-9- NORSOLOR
« La Chimie des Acryliques », Techno-Nathan, n°288421

-10- TORAY IND. INC. - JP 07096555 (1995)

-11- ROEHM GMBH - DE 4234256 (1994)

-12- CHEM. WERKE HUELS AG - DE 3321502 (1985)

-13- TOKUYAMA SODA KK - JP 04229801 (1992)

-14- MITSUI PETROCHEM. IND. CO. LTD. - JP 04323209 (1994)

-15- MITSUI PETROCHEM. IND. CO. LTD. - JP 04321662 (1992)

-16- TOKUYAMA SODA KK - JP 04294301 (1992)

-17- TOKUYAMA SODA KK - JP 03220172 (1991)

-18- TOKUYAMA SODA KK - JP 03127771 (1991)

-19- NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO. LTD. - EP 273661 (1988)

-20- MITSUBISHI GAS CHEM. CO. INC. - DE 3838350 (1989)

-21- NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO. LTD. - EP 273710 (1988)

-22- TOKUYAMA CORP. - EP 382477 (1990)

-23- TORAY IND. INC. - EP 384725 (1990)

-24- MITSUBISHI RAYON CO. LTD. - JP 07268045 (1995)

-25- MITSUBISHI RAYON CO. LTD. - JP 07206944 (1995)

-26- KUREHA CHEM. IND. CO. LTD. - JP05051419 (1993)

-27- NIPPON SHEET GLASS CO. LTD. - EP 524477 (1993)

-28- NIPPON OILS AND FATS CO. LTD. - JP 04372611 (1993)

-29- TORAY IND. INC. - JP 04161406 (1992)

-30- SHOWA DENKO KK. - JP 03163120 (1991)

-31- TORAY IND. INC. - JP 02202905 (1990)

-32- TORAY IND. INC. - JP 02229808 (1990)

-33- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD. - EP 336361 (1989)

-34- CHEM. WERKE HUELS AG - DE 3321502 (1985)

-35- MITSUBISHI PETROCHEM. KK. - JP 61072748 (1986)

-36- MITSUBISHI PETROCHEM. KK. - JP 04168110 (1992)

-37- TORAY IND. INC. - JP 04142315 (1992)

-38- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD. - JP 03217411 (1991)

-39- HOYA CORP. - JP 03215801 (1991)

-40- TORAY IND. INC. - JP 04161406 (1992)

-41- SHOWA DENKO KK. - JP 02258819 (1990)

-42- EASTMAN KODAK CO. - US 4710557 (1987)

-43- JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO. LTD. - JP 03287101

-44- NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO. LTD. - JP 63268707 (1988)

-45- NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO. LTD. - JP 63162667 (1988)

-46- SUWA SEIKOSHA KK - JP 58072901 (1983)

-47- EASTMAN KODAK CO. - BE 759428 (1971)

-48- NIPPON SHOKUBAI CO. LTD. - JP 05230013 (1993)

-49- NIPPON SHOKUBAI CO. LTD. - JP 62283958 (1988)

-50- TOKUYAMA SODA KK - JP 02072154 (1990)

-51- TOKUYAMA SODA KK - JP 03143905 (1991)

-52- KUREHA CHEM. IND. CO. LTD. - JP 02150410 (1990)

-53- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD. - JP 05287050 (1993)

-54- GENERAL ELECTRIC CO. - US 5274044 (1994)

-55- NIPPON OILS AND FATS CO. LTD. - JP 04093306 (1992)

-56- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD. - JP 03205413 (1991)

-57- SUMITOMO CHEM. IND. KK. - JP 62091507 (1987)

-58- SUWA SEIKOSHA KK. - JP 60103303 (1985)

-59- NIPPON OILS AND FATS CO. LTD. - JP 04011612 (1992)

-60- NIPPON KAYAKU KK. - JP 06016754 (1994)

-61- NIPPON KAYAKU KK. - JP 05247156 (1993)

-62- TOKYO KEIKAKU KK. - JP 05215995 (1993)

-63- NIPPON SHOHUBAI CO. LTD. - JP 03223309 (1991)

-64- TOKYO KEIKAKU KK. - JP 06123858 (1994)

-65- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD. - JP 05341102 (1994)

-66- G. ODIAN
« La polymérisation : principes et applications », Polytechnica (1994)

-67- TOKYO KEIKAKU KK. - JP 06003628 (1994)

-68- TOKYO KEIKAKU KK. - JP 05142501 (1993)

-69- TOKYO KEIKAKU KK. - JP 06123856 (1994)

-70- TOKYO KEIKAKU KK. - JP 06123855 (1994)

-71- TOKUYAMA SODA KK. - JP 06116336 (1994)

-72- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD. - JP 06032843 (1994)

-73- SHOWA DENKO KK. - JP 03212430 (1991)

-74- SHOWA DENKO KK. - WO 9004587 (1990)

-75- TORAY IND. INC. - WO 9400495 (1994)

-76- ELF ATOCHEM
« Stabilisants des monomères acryliques », CRDE, Document interne (1990)

-77- M. CERF
Thèse de l'Université de Metz (1991)

-78- H. ZIMMERMANN, J. RODOLPHE
Angew. Chem. **77**, 65 (1965)

-79- G.A. OLAH, T. KEUMI, D. MEIDAR
Synthesis, 929 (1978)

-80- ELF ATOCHEM
« Catalyseurs d'estérification des dérivés (méth)acryliques », CRDE, Document interne (1989)

-81- C.E. REHBERG
Organic Synthesis, **26**, 18-21 (1946)

-82- R. IMWINKELRIED, M. SCHIESS, D. SEEBACH
Organic Synthesis, **65**, 230-5 (1987)

-83- K. DEREK, V. STEEL - BP 1,059,875 (1965)

-84- CHEMISCHE WERKE HUELS - DE 3,321,501 (1984)

-85- L.S. LUSKIN - US 3,105,838 (1963)

-86- I.SHIIHARA, W.T. SCHWARTZ, H.W. POST
Chem. Rev. **61**, 1 (1961)

-87- M.F. LAPPERT
J.Chem.Soc. 542 (1962)

-88- B. NEISES, W. STEGLICH
Angew. Chem., Intern. Ed. **17**(7), 522 (1978)

-89- S. AHMAD, J. IQBAL
Tetrahedron Lett. **27**, 3791-3794 (1986)

-90- ROEHM - US 5,384,879 (1995)

-91- F. G. WALTER, H. O.HOUSE
Org. Synth., **40**, 14 (1960)

-92- W.C. NELSON, D.S. FREUMAN, R. SANKAR
J.Org.Chem **40**, 3658-64 (1975)

-93- J. HOUK, G.M. WHITESIDES
J.Am.Chem.Soc. **109**, 6825-36 (1987)

-94- F.W. STACEY, J.F.HARRIS Jr
Org. Reactions, **13**, 150 (1963)

-95- J.L. WARDEL
« The Chemistry of the Thiol Group », Wiley, London (1974)

-96- Y. LABAT
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **74**, 173-194 (1993)

-97- J. LUCIEN, J. BARRAULT, M. GUISNET, R. MAUREL
Nouv. J. Chim. **3**, 15 (1979)

-98- H. ALPER, F. SIBTAIN
J.Org.Chem **53**, 3306-3309 (1988)

-99- ELF AQUITAINE - EP 329,520 (1988)

-100- F.A. CAREY ; R.J. SUNDBERG
Advanced Organic Chemistry (Part A), 2ème éd., Plenum Press, New York, 664 (1984)

-101- P.D. MAY, R.J. LEE - US 3,025,327 (1962)

-102- PHILLIPS PETROLEUM COMPANY - US 4,857,179 (1989)

-103- R.L. FRANK, P.V. SMITH
J.Am.Chem.Soc. **68**, 2103 (1946)

-104- S.R. SANDLER, W.KARO
« Organic Fonctional Group Preparation », Academic, New York, 480-485 (1968)

-105- B.C. COSSAR, J.O. FOURNIER, D.L. FIELDS, D.D. REYNOLDS
J.Org.Chem **27**, 93 (1962)

-106- M.P. CAVA, M.I. LEVINSON
Tetrahedron, **41**, 5061-87 (1985)

-107- T. NISHIO
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 205 (1989)

-108- H. DISTLER
Angew. Chem. Int. Ed. **6**, 544-53 (1967)

-109- H.Z. LECHER, E.M. HARDY
J.Org.Chem. **20**, 475-487 (1955)

-110- J.L. KICE
J.Org.Chem. **28**, 957 (1963)

-111- M.E. ALONSO, H. ARAGONA
Organic Synthesis, **58**, 147-151 (1978)

-112- E. BERETA, M. CINQUINI, S. COLONNA, R. FORNASIER
Synthesis, 425 (1974)

-113- R.P. VOLANTE
Tetrahedron Letters, **22**, 3119-22 (1981)

-114- J.Y. CUNNEEN
J.Am.Chem.Soc., **69**, 134-141 (1947)

-115- T.C. BRUICE
« Organic Sulfur Compounds », Karasch, Pergamon Press, vol. 1, New York, 421 (1961)

-116- P.A. BOBBIO
J.Org.Chem. **26**, 3023 (1961)

-117- J. CHOI, N.M. YOON
Synthetic Communications, **25**, 2655-63 (1995)

-118- S.R. WILSON, G.M. GEORGIADIS
Organic Synthesis, **61**, 74 (1983)

-119- S.R. WILSON, G.M. GEORGIADIS, H.N. KATHRI, J.E. BARTMESS
J.Am.Chem.Soc. **102**, 3577-83 (1980)

-120- V. RAUCHENSTRAUCH
Helv. Chim. Acta, **57**, 496-508 (1974)

-121- D.J. MARTIN, C.C. GRECO
J.Org.Chem **33**, 1275-76 (1968)

-122- A. SUGURAWA, M. ISHIYAMA, Y. ABE, T. SEGAWA, R. SATO
Sulfur Letters **12**, 55 (1990)

-123- C.G. OVERBERGER, A. DRUCKER
J.Org.Chem. **29**, 360 (1964)

-124- S.M. IQBAL, L.M. OWEN
J.Chem.Soc. 1030 (1960)

-125- M. PORTER, B. SAVILLE, A.A. WATSON
J. Chem. Soc. 346-356 (1963)

-126- J.A. BURNS, J.C. BUTLER, J. MORAN, G.M. WHITESIDES
J.Org.Chem. **56**, 2648-50 (1991)

-127- D. BARTON, W.D. OLLIS
« Comprehensive Organic Chemistry », vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 302 (1979)

-128- D.H. REID
« Organic compounds of Sulfur, Selenium, and Tellurium », The Chemical Society, London, **vol 1**, 52 (1970)

-129- P.D. BARTLETT, T. GHOSH
J.Org.Chem. **52**, 4937-4943 (1987)

-130- M. YAMADA, K. SOTOYA, T. SAKAKIBARA, T. TAKAMOTO, R. SUDOH
J.Org.Chem. **42**, 2180-82 (1977)

-131- P. MOLINA, M. ALAJARIN, M.J. VILADANA, A.R. KATRITZKY
Tetrahedron Letters, **26**, 469-72 (1985)

-132- G.R. NOLLER, R. DINSMORE
Organic Synthesis, **coll. vol. 2**,358 (1943)

-133- B. DIETRICH, P. VIOUT, J.M. LEHN
« Aspects de la Chimie des Composés Macrocycliques », InterEditions, Paris (1991)

-134- A.A. OSWALD, F. NOËL
J.Org.Chem. **26**, 3948-57 (1961)

-135- P.D. BARTLETT, A. SCHNEIDER
J.Am.Chem.Soc. **68**, 6-10 (1946)

-136- G.G. URQUHART, J.W. GATES Jr, R. CONNOR
Org. Synth. **21**, 36 (1941)

-137- O. OBERKANE, J.L. MIELOSZYNSKI, D. ROBERT, M. BORN, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur, and Silicon, **79**, 245-256 (1993)

-138- O. OBERKANE
Thèse de l'Université de Metz (1990)

-139- H.J. REICH, S. WOLLOWITZ
Organic Reactions, **44**, 1 (1993)

-140- B.M. TROST, D.P.C. McELVAIN
Tetrahedron Lett. **22**(14), 1287 (1981)

-141- J. MARCH
« Advanced Organic Chemistry », Wiley, 4ème éd., 124 (1992)

-142- F. CAYE
Thèse de l'université de Metz (1997)

-143- M.C. BERTHE
Thèse de l'Université de Nancy 1 (1991)

-144- T.W. GREENE
« Protective Groups in Organic Synthesis », Wiley, 39 (1980)

-145- L.A. PAQUETTE
« Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis », Wiley, 1234 (1995)

-146- F. PLENAT, S. IBRAHIM, H.J. CRISTAU
Synthesis, 912 (1988)

-147- P. CAUBERE, Y. FORT, M.C. BERTHE - FR 2,664,270 (1990)

-148- M. CURCI
Thèse de l'Université de Metz (1992)

-149- J. VILLIERAS, M. RAMBAUD
Org. Synth., **66**, 220 (1988)

-150- J ; VILLIERAS, M. RAMBAUD
Synthesis, 924-926 (1982)

-151- P. CAUBERE
« Le transfert de phase et son utilisation en Chimie Organique », Masson, Paris (1982)

-152- J. BICERANO
« Computational Modeling of Polymers », Marcel Dekker, Inc, New York (1992)

-153- D.W. VAN KREVELEN
« Properties of polymer », Elsevier, 3ème édition, Amsterdam (1990)

-154- HyperChem, Hypercube Inc. Version 4.0 pour Windows (1994)

-155- Struked, Structure Editor, Bruker-Franzen Analytik GmbH (1995)

-156- E.M. ENGLER, J.D. ANDOSE, P. von R. SCHLEYER
J.Am.Chem.Soc., **95**, 8005 (1993)

-157- P.W. ATKINS
« Chimie Physique 2 », Vuibert, Paris (1982)

-158- A.K. GHOSE, G.M. CRIPPEN
J.Chem.Inf.Comput.Sci., **27**, 21-35 (1987)

-159- J.K. MILLER
J.Am.Chem.Soc., **112**, 8533-42 (1990)

-160- J.K. MILLER
J.Am.Chem.Soc., **112**, 8543-51 (1990)

-161- Gavezzotti
J.Am.Chem.Soc., **105**, 5220-25 (1983)

-162- SYSTAT for DOS ; Systat Inc. ; version 6 (1994)