

50376
1984
22

N° d'ordre : 628

50376
1984
22

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Annick BREHON



**ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE MERCAPTANS TERMINAUX
PHOTOINITIÉE PAR LA BENZOPHENONE.
EFFET PROMOTEUR DES PHOSPHITES ORGANIQUES**

Soutenue le 29 juin 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	G.	PFISTER	Présidente
	A.	COUTURE	Rapporteur
	A.	LABLACHE-COMBIER	Rapporteur
	J.C.	ANDRE	Rapporteur
	J.	OLLIVIER	Rapporteur
	J.P.	BONNELLE	Examinateur
	J.M.	SURZUR	Examinateur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHARFELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEMORS, DION, FADVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE PERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOUME, LIBARDET, MARTINIOT-LACARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAUVAGE, STANCIU, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MISEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCOFFIER Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOOT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MADLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEQUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BIKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CABURON Alfred	Biologie animale
M. CARREL Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COCHERY Jean-Marie	Psychophysologie
Mme COSSIN Paule	Paléontologie
M. COUPEL Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUPEL Edouard	Chimie organique
M. CRAMON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROCHIER Yves	Electronique
Mlle DACHASRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRUNST Pierre	Géologie appliquée
M. DECAZIS Pierre	Electronique
M. DELONNE Pierre	Physiologie animale
M. DE MENSION D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEBIEYER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DESLIZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAUNAUT André	Biologie animale
Mme DHAUNAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUSOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRILLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUR Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUARY Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFIEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MARQUIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESSERIE Jacques	Electrotechnique
M. LHENATTE René	Géographie
M. LOCQUENSUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERSYET Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIVA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURPEL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

à *ma famille*

à *mes amis*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la Direction de Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance tant pour les encouragements précieux qu'il m'a prodigués, que pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Monsieur A. COUTURE, chargé de Recherche au C.N.R.S., a qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique m'a toujours apporté au cours de la réalisation de ce travail une aide précieuse et efficace. Qu'il me soit permis de lui témoigner de ma très sincère reconnaissance.

Madame G. PFISTER-GUILLOUZO, Maître de Recherche au C.N.R.S. me fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'elle veuille bien accepter mes plus respectueux remerciements.

Monsieur J. OLLIVIER, Ingénieur à la S.N.E.A. (P) m'a honoré de sa confiance en me proposant le sujet de cette thèse. Que celle-ci soit l'expression de ma reconnaissance pour sa collaboration amicale et bénéfique.

Que Monsieur J.C. ANDRE, Maître de Recherche au C.N.R.S. trouve ici l'expression de ma reconnaissance, tant pour s'être penché sur l'approche cinétique de ce travail, que pour sa participation à ce jury.

Messieurs les Professeurs SURZUR et BONNELLE me font le grand honneur de siéger dans ce jury. Je les prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Différents travaux effectués pour cette thèse ont nécessité la disponibilité et la collaboration de nombreux collègues du laboratoire et de l'Université qu'ils trouvent ici mes plus vifs remerciements et l'assurance de mon amitié.

J'associe également à mes remerciements Mesdames O. BATON, N. STRATMANS et L. SAINLEGER pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

-0000000-

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	1
I. ADDITION DES THIOLS SUR LES OLÉFINES.....	2
1- INFLUENCE DE LA NATURE DE L'OLÉFINE.....	5
2- INFLUENCE DE LA NATURE DES MERCAPTANS.....	6
II. PROCESSUS D'INITIATION	7
III. AMÉLIORATION DU PROCÉDÉ	13
1- MÉTHODES PHYSIQUES	14
2- EMPLOI D'ESPÈCES CHIMIQUES	14
BIBLIOGRAPHIE.....	18
CHAPITRE I : "FACTEURS D'OPTIMALISATION DE LA PHOTO- SYNTHÈSE DU PROPYLMERCAPTAN"	
1- INFLUENCE DU TRIMÉTHYLPHOSPHITE SUR LA PHOTOSYN- THÈSE DIRECTE EN ABSENCE DE PHOTOINITIATEUR	21
2- SYNTHÈSE PHOTOINITIÉE	25
3- INFLUENCE DU SOLVANT	29
4- PRODUITS SECONDAIRES DE LA RÉACTION	30
5- ÉVOLUTION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES	31
6- INFLUENCE DE L'INTENSITÉ LUMINEUSE	32
7- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHITE	34
8- INFLUENCE DE LA NATURE DU PHOSPHITE	36
BIBLIOGRAPHIE.....	38

.../...

CHAPITRE II : "INTERACTIONS ENTRE PARAMETRES INITIAUX DE LA REACTION"

I-	INTERACTIONS BENZOPHÉNONE-SOLVANT	39
A -	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	39
B -	RÉSULTATS	41
-	DANS LE DIGLYME	41
-	DANS LE BENZÈNE	43
C -	ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE	44
-	MESURE DE k_q	44
D -	INTERACTIONS PHOSPHITES - ESPÈCES TRANSITOIRES DÉRIVÉES DE LA BENZOPHÉNONE	47
II-	INTERACTIONS BENZOPHÉNONE H_2S	48
-	ANALYSE DES ESPÈCES SYNTHÉTISÉES LORS DE L'IRRADIATION DU COUPLE $PH_2 CO - H_2S$	49
-	DANS LE DIGLYME	49
-	DANS LE BENZÈNE	50
A -	INHIBITION DE $^3(PH_2CO)$ PAR H_2S	53
B -	PROBLÈME DE LA PRÉSENCE DU TRYMETHYL THIOPHOSPHATE ...	54
C -	INTERACTIONS $H_2S - PH_2 CO$ ANALYSÉES PAR R.P.E.	55
D -	ANALYSE PAR PHOTOLYSE-ECLAIR	58
III-	INTERACTIONS $PH_2 CO - OLÉFINES$	62
A -	CONSTANTES k_q	65
B -	PHOTOLYSE DU COUPLE $PH_2 CO - OLÉFINE$	67
	BIBLIOGRAPHIE	69

.../...

CHAPITRE III - "INFLUENCE DES ESPECES SYNTHETISEES SUR
LE COURS DE LA REACTION"

I- INTERACTIONS DU PROPANE THIOL-1	71
A - AVEC LA BENZOPHÉNONE	71
- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	71
- RÉSULTATS	73
- SANS PHOSPHITE	73
- AVEC PHOSPHITE	74
B - AVEC LES OLÉFINES	79
C - INFLUENCE DU PROPANE SUR LA SYNTHÈSE GLOBALE	81
D - AVEC L'HYDROGÈNE SULFURÉ	81
II- INTERACTIONS DU DI N PROPYLSULFURE	86
A - AVEC LA BENZOPHÉNONE	86
- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	86
- PHOTOLYSE DU COUPLE BENZOPHÉNONE-DI N PROPYL SULFURE	87
B - INTERVENTION DE PR S PR LORS DE LA SYNTHÈSE GLOBALE	87
C - AVEC L'HYDROGENE SULFURÉ	89
III- ROLE DU SOUFRE	91
IV - INFLUENCE DU THIOPHOSPHATE	94
V - INFLUENCE DU BENZOPINACOL	94
BIBLIOGRAPHIE.....	95
CHAPITRE IV - "DISCUSSION"	96
BIBLIOGRAPHIE.....	120
PARTIE EXPERIMENTALE	121
BIBLIOGRAPHIE.....	131

INTRODUCTION

Depuis les vingt dernières années les dérivés organiques soufrés et en particulier les mercaptans, ont constitué un pôle de première importance pour de très nombreux groupes de recherche. Cet essor est lié à une demande industrielle croissante de ces composés qui entrent dans la composition ou la synthèse de nombreux produits commercialisés.

Les diverses branches d'activité de l'industrie chimique font en effet appel à de telles espèces soufrées, et les exemples suivants illustrent l'importance et la variété des utilisations possibles de ces composés. La plus familière de ces utilisations est celle de thiols légers, qui additionnés aux gaz domestiques, permettent par leur odeur caractéristique désagréable d'en détecter la présence. Des mercaptans plus lourds tels que le dodécylmercaptan sont utilisés lors de la vulcanisation du caoutchouc. Ils permettent par la fonction "d'agent de transfert de chaîne" de réguler les polymérisations, et notamment la synthèse du copolymère styrène-butadiène.

Cependant, ces espèces sulfurées sont principalement employées comme base de synthèse dans des produits plus élaborés. Ainsi les insecticides et répulsifs récemment découverts contiennent dans leur formule un ou deux atomes de soufre et sont accessibles à partir de certains thiols. Après oxydation en sulphonate, les mercaptans entrent dans la composition d'agents mouillants ou de flottaison. Les espèces comportant deux fonctions sulfhydryle sont également très recherchées. L'industrie des colorants les utilise, en particulier l'éthylcycohexyl dimercaptan.

La synthèse de verres organiques fait également appel à de tels composés bifonctionnels, qui additionnés sur des polyoléfines, comme le polybutadiène, fournissent des matériaux recherchés pour leur rigidité et leur transparence (1).

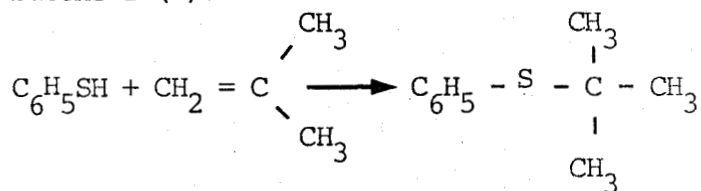
La préparation industrielle des mercaptans se fait de longue date à partir des alcools correspondants, la fonction thiyl de l'hydrogène sulfuré se substituant par catalyse à la fonction hydroxyle.

Cependant depuis quelques années le prix de revient des alcools croît de façon dramatique, rendant ce mode d'obtention particulièrement onéreux. Il a donc paru judicieux aux milieux industriels et plus particulièrement à la S.N.E.A. (P) de s'orienter vers d'autres voies d'accès : notamment utiliser comme réactif de base, quand c'est possible, l'oléfine correspondante, moins chère. Il s'agit alors d'additionner le sulfure d'hydrogène sur l'hydrocarbure insaturé.

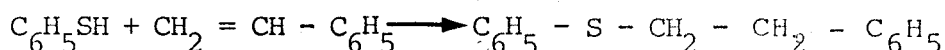
H_2S qui constitue un mercaptan particulier est un gaz difficilement manipulable ; cet inconvénient a conduit les chercheurs à étudier en premier lieu le comportement des thiols, puis à vérifier que les résultats obtenus sont transposables à l'hydrogène sulfuré. Ainsi les études des synthèses de sulfures et de mercaptans ont été menées de front. Il est rapidement apparu que les mécanismes d'accès à ces deux classes de composés étaient généralement similaires. Nous considérerons donc dans la suite de ce chapitre qu' H_2S n'est qu'un mercaptan particulier et nous ne le distinguerons pas des autres thiols de formule générale RSH .

I ADDITION DES THIOLS SUR LES OLEFINES

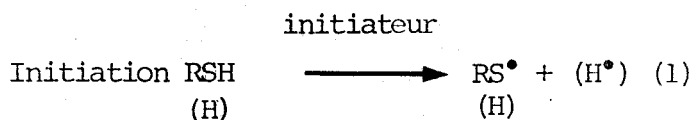
Cette addition d'un mercaptan sur un insaturé peut s'effectuer selon deux chemins réactionnels, l'un se produisant suivant un mécanisme ionique, le second selon un processus radicalaire. L'addition ionique est du type "Markownikoff" dite "normale", l'espèce sulfurée RS^- se fixant alors sur le carbone oléfinique le plus substitué ; lorsqu'il s'agit d' H_2S , le mercaptan obtenu est donc secondaire ou tertiaire. Les exemples de telles synthèses sont nombreux et les réactions peuvent être effectuées en milieu acide comme lors de l'addition de thiophénol sur l'isobutène-1 (2).



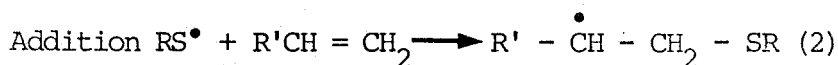
Le mécanisme radicalaire conduit inversement à la formation de composés "anti Markownikoff". Lorsque l'oléfine est terminale, il est possible d'obtenir des sulfures linéaires (addition de RSH) ou des mercaptans primaires (addition d'H₂S). La littérature se rattachant à cette addition "anormale" est particulièrement bien étayée. En 1905, Posner (3) en donne un premier exemple qui concerne le couple thiophénol-styrène.



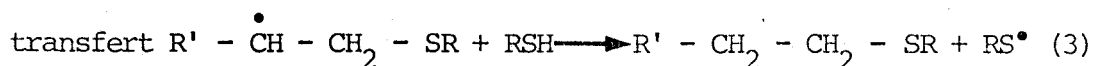
En 1938, Kharasch, Read et Mayo (4) formulent pour ce système un mécanisme en chaîne radicalaire par lequel l'initiation donne naissance au radical thiyl (RS[•]) et suivant la technique utilisée au radical H[•] :



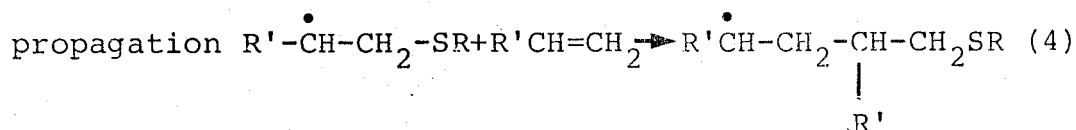
Le radical RS[•] peut alors se fixer sur le carbone insaturé le moins substitué (terminal dans l'exemple), l'espèce radicalaire ainsi obtenue étant la plus stable :



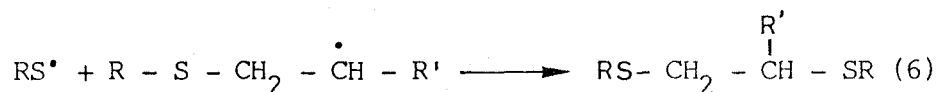
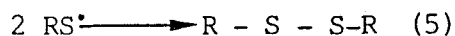
Intervient alors l'étape dite de "transfert de chaîne" qui génère à nouveau un radical thiyl :



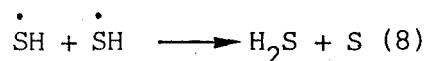
Cette étape est généralement lente et fournit sa vitesse à la réaction globale. Parallèlement à cette étape, le radical intermédiaire formé au cours de l'addition peut fixer une nouvelle molécule d'oléfine : c'est l'étape de propagation :



La terminaison s'effectue par recombinaison des radicaux :

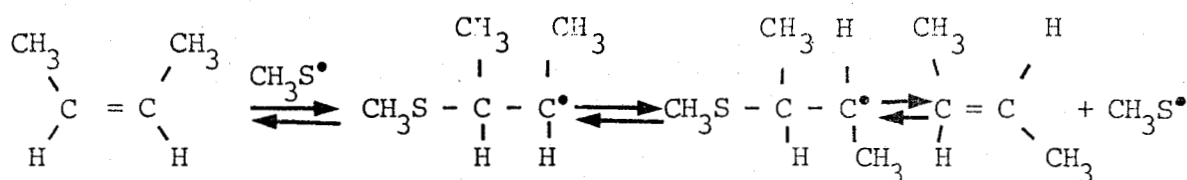


Dans le cas particulier d' H_2S , une première addition fournit le mercaptan qui peut se combiner avec une nouvelle molécule d'insaturé selon un schéma identique au précédent. Néanmoins, il faut noter que la recombinaison des espèces radicalaires n'est pas rigoureusement identique à celle précédemment exposée lors de la photodécomposition d' H_2S , Darwent et Roberts (5) montrent que les radicaux sulphydryl peuvent également s'associer selon les réactions suivantes :

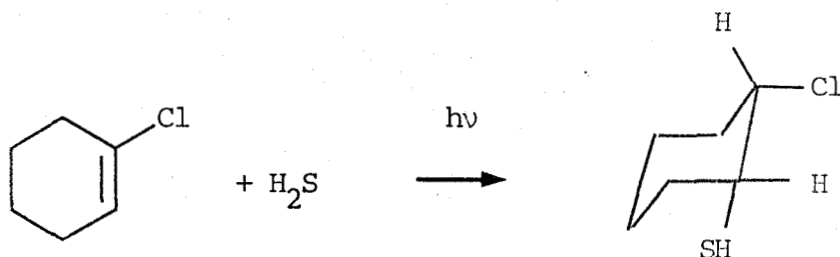


la réaction 9 étant minoritaire.

La réversibilité de l'addition (2) a fait l'objet de travaux importants. Dans une étude préliminaire Sivertz et ses collaborateurs (6) ont montré que l'addition du méthane-thiol sur l'isobutylène, le propylène ou l'éthylène, en phase vapeur, avait une énergie d'activation globale négative et en ont conclu la réversibilité de cette étape réactionnelle. Peu après C. Walling et W. Helmreich (7) confirmèrent cette hypothèse par voie chimique. Ainsi lorsque l'un des isomères cis ou trans du butène-2 est mis en présence de faibles quantités de méthane thiol, l'analyse de l'oléfine non réagie permet de mettre en évidence un mélange des deux formes cis et trans. Ce phénomène s'explique très bien par les équilibres postulés :



Quelques chercheurs se sont intéressés à la stéréosélectivité de la réaction, mais n'ont pu la mettre en évidence lors de l'addition sur une oléfine linéaire. Ainsi lorsque l'on fait réagir du méthane thiol (D) sur les cis et trans butène-2 à très basse température, ce qui évite la réversibilité de la seconde étape, les isomères thréo et érythro sont obtenus dans les mêmes proportions (8). Cependant, la mise en présence d'hydrogène sulfuré et d'un hydrocarbure insaturé cyclique tel que le chloro-1 cyclohexène donne lieu (9) à une addition trans (anti) et la formation de mercapto,2 chloro-1 cyclohexane est prépondérante (85-90 %).



Cette stéréosélectivité est liée à la difficulté d'inversion de cycle de l'espèce radicalaire intermédiaire.

La nature des réactifs (oléfine et thiols) permet de prévoir le déroulement de la réaction.

1 Influence de la nature de l'oléfine.

En fixant un radical soufré commun sur différents substrats, C. Sivertz (10) a évalué les principaux facteurs liés à l'alcène et intervenant dans la vitesse de réaction. Il mit tout d'abord en évidence la plus grande réactivité des oléfines dissymétriques, notamment dans le cas des oléfines à insaturation terminale. La stabilité de l'adduit radicalaire joue un rôle prépondérant, que démontre la comparaison des réactivités du styrène et du pentène-1 vis-à-vis du butane thiol-1. En effet, l'adduit

du styrène $nC_4H_9S - CH_2 - \overset{\bullet}{C}H - C_6H_5$ est stabilisé grâce au noyau aromatique, ce qui implique une vitesse d'addition élevée. Inversement, la fixation d'un hydrogène (au cours de l'étape de transfert) est alors plus difficile.

De manière identique, Walling et Helmreich (7) comparèrent les réactivités d'un grand nombre d'oléfines avec le dodécane-thiol-1 ; ils en ont conclu que la vitesse d'addition est plus élevée pour des alcènes comme le styrène ou le vinyl n-butyl éther, qui possèdent un groupement électro-donneur. Il est bien évident que l'acétate d'allyle et le dichloro éthylène comportant des substituants électroaccepteurs donnent lieu à une réaction plus lente.

La nature de l'oléfine détermine également l'importance de la propagation. En règle générale la formation de "télomères" est liée à la facilité pour l'insaturé de se polymériser par un mécanisme radicalaire; ce sont des phénomènes bien connus avec l'acrylate de méthyle, le méthacrylate (11) ainsi que pour des oléfines fluorées comme le tétrafluoroéthylène.

2 Influence de la nature des mercaptans.

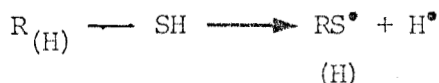
La nature des mercaptans détermine également la vitesse des différentes étapes. Sivertz et Pallen (12) ont établi l'influence de la stabilité du radical thiyl sur le déroulement de la réaction. Une espèce stable comme : $C_6H_5S^{\bullet}$ s'additionne avec difficulté, mais le thiophénol transfère rapidement un hydrogène.

Par ailleurs, les alcanes thiols et surtout H_2S cèdent plus difficilement un hydrogène, de sorte que le "transfert" est lent, imposant alors sa vitesse à la réaction, la propagation peut alors s'en trouver facilitée.

D'autres travaux ont porté sur la capacité de réagir de divers thiols (13,14), permettant alors d'établir la supériorité d'addition des mercaptans primaires par rapport aux mercaptans secondaires et tertiaires.

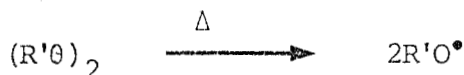
II PROCESSUS D'INITIATION*

La synthèse radicalaire des mercaptans et des sulfures émane de la coupure de la liaison S - H.

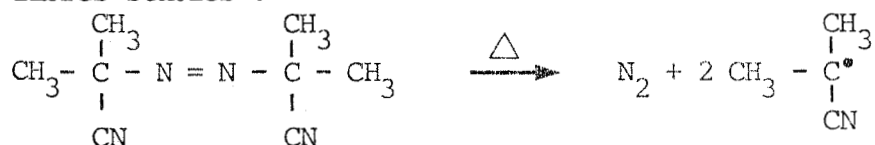


Afin de générer ces deux espèces, différentes techniques ont été envisagées.

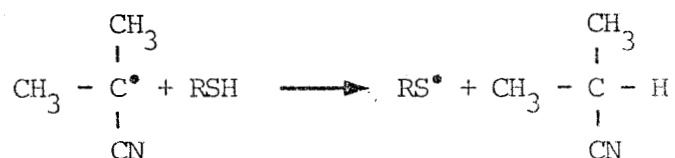
La première méthode utilisée est la thermolyse, très vite l'addition au milieu réactionnel d'initiateurs chimiques permet d'augmenter la productivité tout en diminuant la température. Au départ, les initiateurs les plus largement employés furent les peroxydes, peracides ou encore peresters, les principaux (15) étant : l'ascaridole, le peroxyde de benzoyle, le di t-butyl peroxyde ou le persulfate de potassium. La décomposition de ces derniers aboutit à deux radicaux, qui par réaction avec le thiol, engendrent le radical RS^\bullet .



Cependant, ces composés ne remplissent pas toujours leur fonction ; c'est le cas notamment du peroxyde de benzoyle qui n'amorce pas l'addition d' H_2S sur une quelconque oléfine (16). Pour démarrer les synthèses radicalaires, les dérivés azoïques se révèlent également des initiateurs de premier choix et en particulier l'azobis isobutyronitrile (A.I.B.N.). Sa décomposition donne naissance à une molécule d'azote et surtout à deux radicaux libres stables :



Ces radicaux peuvent se recombinaisonner et former le tétraméthyl succinonitrile ou donner naissance, par arrachement d'un hydrogène aux mercaptans, aux radicaux thiyls.



*Le terme initiation employé ici et dans le reste du mémoire doit être pris dans le sens amorçage ou sensibilisation.

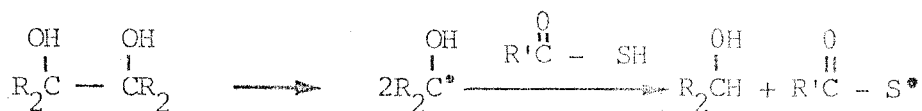
Ce type d'initiateur est spécialement intéressant étant donné que sa décomposition intervient à température relativement basse (vers 60°C). Ceci a conduit les milieux industriels à l'employer dans la synthèse de mercaptans, se protégeant alors grâce à de multiples brevets. Pour le compte de la Société Du Pont de Nemours, P.S. Pinkney (16) synthétisa par cette méthode beaucoup de thiols : cyclohexanethiols; octanethiols-1-phényl-2, éthanethiol-1 etc. De même pour la "Gulf", G.F. Kite (17) revendiqua la propriété des synthèses, initiées par un azoïque, de mercaptans halogénés ou aminés. L'analyse des brevets permet de tirer quelques conclusions opératoires de ces synthèses.

En premier lieu la température varie selon l'oléfine mais se situe toujours entre 50 et 120°C. Les divers auteurs suggèrent l'emploi d'un solvant, entre autres le cyclohexane et le xylène. En outre,

H₂S est introduit liquide dans le réacteur ce qui implique une pression très élevée ; ce réactif envoyé en excès permet une accélération de l'étape de transfert et évite la formation excessive de sulfure. Les exemples de synthèses de sulfures par ce mode d'initiation abondent dans la littérature; signalons que deux articles généraux (18,19) les regroupent.

D'autres espèces chimiques, à température élevée permettent d'initier la réaction par leur décomposition ou leur interaction avec l'un des réactifs:

Morgan et Coll. se servent de pinacols pour synthétiser des thioesters (20). La décomposition thermique de ces glycols est bien connue et fait intervenir la coupure de la liaison C - C :



L'addition d'oxygène en faible quantité donne également le moyen de démarrer la production de sulfure. L'étape initiale est la suivante :



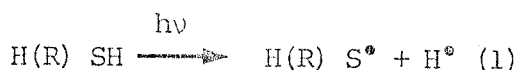
Cette méthode a été testée par Ellingboe (21) et Vesterman (22) pour produire respectivement des sulfures chlorés et des dérivés de l'acide thioglycolique.

Plus inattendu est l'emploi de dérivés du phosphore comme initiateur. La société STAUFFER, a jugé ce mode d'accès à des mercaptans suffisamment intéressant pour déposer à deux reprises un brevet (23, 24). Dans un premier temps, elle suggère l'utilisation de phosphites aliphatiques tels que le triéthyle et le triméthyle phosphite ; par la suite, les esters arylés de l'acide phosphoreux ainsi que les phosphines tant aliphatiques qu'aromatiques se sont également révélés de bons initiateurs.

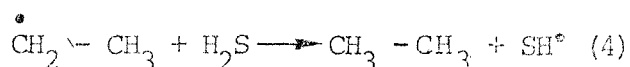
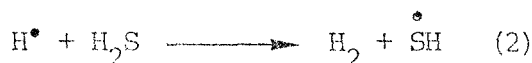
Néanmoins, l'initiation la plus communément exploitée reste incontestablement l'initiation photochimique ; c'est cette dernière qui nous intéresse plus particulièrement et sur laquelle nous allons revenir plus en détail.

En 1940, F.R. Mayo et C. Walling (25) réalisent la photo-addition de mercaptans sur des hydrocarbures insaturés, aboutissant ainsi à des thioesters.

En 1942, W.E. Vaughan et F.F. Rust (26) obtiennent le propanethiol-1 par photolyse ultra-violette du mélange H_2S -propylène. Pour la société Shell, ces auteurs, en déposant un brevet (27) protègent leur découverte et l'adaptèrent à d'autres systèmes insaturés soit primaires comportant des fonctions alcools, acide carboxylique, soit secondaires comme pour le chloro-2 butène 2, (28). La formation ultérieure de sulfures symétriques n'est pas à négliger et peut avoir un intérêt synthétique ; le gaz moutarde $(Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2)_2S$ peut être en effet obtenu par cette voie (29). Dans un premier temps, ces synthèses ont été menées en phase condensée ($-78^\circ C$) ou vapeur ; l'utilisation d'un solvant n'est mentionnée que dans des articles ultérieurs. Dans tous les cas cités, les irradiations s'effectuent à des longueurs d'onde inférieures à 290 nm, de sorte que c'est le mercaptan et plus particulièrement H_2S qui absorbe les photons émis, libérant alors les radicaux SH^\bullet et H^\bullet .



Le mécanisme de la réaction diffère de celui précédemment cité, par la formation d'atomes H^\bullet . Prenant en considération les divers produits secondaires de la réaction, N.L.Arthur et T.N. Bell (30) proposent un schéma réactionnel pour rendre compte de la photosynthèse de l'éthane thiol :



Survienent alors les étapes d'addition et de transfert déjà mentionnées.

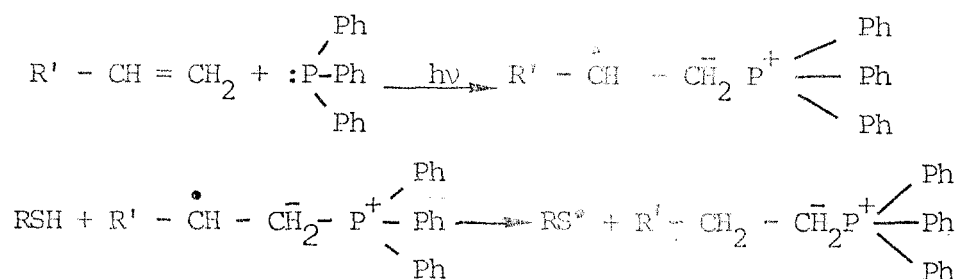
Lors de la photoaddition du butane thiol-1 sur l'acétate de vinyle, d'autres auteurs (31) ont démontré la validité du mécanisme proposé : la présence notamment d'hydrogène et d'acétate d'éthyle ont étayé l'hypothèse formulée.

Bien que d'utilisation pratique en laboratoire, ce mode d'initiation est difficilement transposable à l'industrie. D'une part, les longueurs d'onde inférieures à 300 nm réclament des réacteurs en quartz ou en vycor et donc un investissement important. De plus les sources lumineuses correspondantes sont rares sur le marché. On ajoutera qu'une quantité non négligeable de sulfure se forme en raison des spectres d'absorption similaires d' H_2S et des mercaptans synthétisés ainsi et surtout que des mauvaises qualités de donneur d'hydrogène d' H_2S . On peut pallier à cette réaction secondaire en introduisant l'hydrogène sulfuré en excès. Les rapports H_2S /oléfine couramment donnés dans les brevets sont de 4/1 à 20/1, la vitesse du "transfert" étant alors améliorée. Comme c'était le cas pour l'initiation thermique, les chercheurs ont songé à l'emploi d'espèces chimiques susceptibles d'accroître la concentration en radicaux. Ils ont d'abord pensé à l'addition d'entités de type peroxyde. Néanmoins, la photodécomposition de ces composés ne se produisant qu'à de basses longueurs d'onde (250 nm), une transposition industrielle du procédé apparaissait alors, pour les mêmes raisons que celles précédemment invoquées, difficilement envisageable. Néanmoins, la photosynthèse de sulfures,

en présence de peroxydes, reste toujours intéressante au laboratoire (32,33).

En ce qui concerne l'A.I.B.N. et autres dérivés du même type, le groupement "azo" : -N = N- absorbant à des longueurs d'onde voisines de 350 nm, son emploi s'avérait donc plus séduisant pour les industriels. C'est la "Phillips Petroleum", qui détient la propriété de la photoinitiation par des azoïques et l'utilise notamment pour synthétiser des mercaptans insaturés (34). Cette même société jugea également opportun, dans la production de thiols halogénés, d'ajouter au milieu réactionnel un phosphite à chaînes linéaires aliphatiques. La zone d'irradiation (inférieure à 290 nm) dans laquelle travaille R.P. Louthan (35) suppose que ces dérivés phosphorés sont à l'état excité.

Morgan et Ketley (36) qui travaillèrent sur des dérivés du phosphore trivalent, les phosphines, avancèrent l'hypothèse que ces dernières interviennent comme "sensibilisant" et forment avec l'éthylénique un complexe de transfert de charge :



Ce mécanisme est appuyé par un comportement similaire de la triphényl phosphine dans la polymérisation de l'acrylique (37). Désirant amorcer la formation de mercaptans à des longueurs d'onde compatibles avec les sources lumineuses industrielles, des chercheurs ont trouvé adéquat d'introduire des photoinitiateurs. Toute une gamme de dérivés carbonylés ont été testés à cet effet.

Dès 1947, Vaughan et coll. (38) suggèrent l'utilisation de telles espèces.

La société Phillips a repris à son compte cette technique ; elle photoinitie le milieu réactionnel à l'aide soit du rose de Bengale (1), soit de l'acétone (39).

Plus récemment, Dimmig (40), déclare photoinitier la synthèse de mercaptans par l'acétophénone. Les travaux les plus intéressants sur la question, sont incontestablement ceux de Morgan, Magnotta et Ketley (41), qui étudièrent la réticulation de polyoléfines par des polythiols photoinitiée par la benzophénone et autres dérivés cétoniques.

Ces auteurs imaginèrent le mécanisme suivant :

le carbonyle absorbe un photon qui le place dans un état excité singulet, cet intermédiaire par passage intersystèmes, bien connu pour la benzophénone, se retrouve dans un état triplet :



Cette espèce est susceptible d'arracher un hydrogène au composé soufré



L'addition est ainsi initiée et peut se poursuivre selon le processus précédemment décrit. L'espèce radicalaire issue de la cétone peut se dimériser et engendrer du pinacol :



Outre ce mécanisme, C.R. Morgan et coll. comparèrent les réactivités de nombreux composés cétoniques. Incontestablement les dérivés carbonylés substitués par deux groupements aromatiques, au nombre desquels la benzophénone substituée ou non, la benzanthrone et la dibenzotubérone, sont ceux qui répondent le mieux aux besoins. Testée, la thioxanthone satisfait également aux exigences.

Ces auteurs cherchèrent à établir une relation entre vitesse de réaction et constantes physiques des espèces cétoniques dans leur état triplet. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la réactivité et l'énergie triplet du sensibilisant. De même, la durée de vie de cet état ne permet pas de prévoir le déroulement de la synthèse. Faisant varier la concentration en benzophénone, il a été établi que la productivité ne varie pas de façon monotone et passe par un maximum pour une quantité donnée de cétone (41).

D'autres techniques radiatives qui permettent le démarrage de l'addition ont été testées ; il s'agit des rayonnements χ, γ, β . Les rayons χ ont été surtout employés afin d'initier l'addition de composés soufrés sur des vinyliques fluorés (42). Clingman (43) a préféré le rayonnement β d'une source $\text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ pour provoquer la fixation du nButanethiol sur l'octène-1. Signalons que la réaction a été menée dans un réacteur en pyrex. Le rayonnement γ ayant intéressé les chercheurs industriels, la société Dow Chemical l'a breveté pour la formation de l'octanethiol et de phényl éthanethiol (44).

Des études comparatives des rayonnements γ et UV montrent que la sélectivité γ est identique. Aussi Griesbraum (19) entrevoit-il de possibles débouchés industriels pour les rayons γ .

III AMELIORATION DU PROCEDE

Pour répondre aux exigences de productivité et de rentabilité imposées par les milieux industriels l'amélioration des rendements en composés soufrés a fait l'objet de nombreuses recherches. Outre la mise au point de conditions opératoires particulières, c'est l'addition au milieu réactionnel d'espèces chimiques adéquates qui a le mieux permis de faire progresser le procédé. L'intérêt économique certain des espèces synthétisées a eu pour résultat une protection industrielle de ces "astuces".

Les améliorations ont surtout porté sur la synthèse des mercaptans et par voie de conséquence sur celle des sulfures.

1 Méthodes physiques

Des sociétés telles que Penwalt (40) et surtout Phillips (45) ont eu recours à des pressions élevées qui ont eu pour effet d'augmenter notablement la conversion en mercaptans.

La réversibilité de l'addition peut être diminuée en abaissant la température ; ainsi lors de la photoaddition de l'acide thioacétique sur le cis ou le trans butène-2 (46), à température ambiante se produit l'isomérisation de l'éthylénique, ce ne sera pas le cas à une température de -78°C .

Nous avons déjà indiqué que l'emploi d'un excès de réactif soufré favorise le transfert de chaîne, et de plus, dans le cas d' H_2S , il diminue la formation de sulfure. Pour exemple, dans la formation de pinanyl mercaptan, Warner (47) utilise un rapport $\text{H}_2\text{S}/\alpha$ pinène compris entre 2 et 10.

2 Emploi d'espèces chimiques

Dans une optique différente la S.N.E.A. (P) a établi un moyen d'obtenir un mercaptan exempt de sulfure, ceci à l'aide d'un solvant ne le solubilisant pas (48).

D'un tout autre point de vue, on note que la propagation parfois recherchée, est activée par des émulsions renfermant des persulfates (49).

Certains procédés limitent l'influence négative d'impuretés contenues dans le mélange de départ.

Ainsi Warner (50) distille préalablement l'hydrogène sulfuré afin d'éliminer le soufre qui s'y trouve.

R.P. Louthan (51) constate l'existence d'une période d'induction lorsqu'il fait réagir H_2S ou le butanethiol sur le butène-1 par voie photochimique. Lorsque l'éthylénique contient des impuretés (diènes conjugués (butadiène 1,4), aromatiques) cette période est prolongée. Il est alors indiqué d'incorporer au milieu réactionnel sans que les raisons en soient bien connues, un thiol aromatique (thionaphtol).

D'autres espèces ont été également ajoutées au milieu réactionnel dans le but de réduire les problèmes éventuels liés à la présence de produits secondaires de la réaction.

En introduisant un antioxydant tel que l'hydroquinone ou l' α -naphthol, Warner (47) évite l'oxydation des thiols. De plus constatant l'autoinhibition de la réaction par les disulfures (RSSR) formés, il insère de l'hydrogène gazeux (52).

D'autres espèces chimiques ont été également incorporées au milieu réactionnel, au cours des années. Si certaines ont pour but principal de favoriser une des étapes de la réaction, le rôle de certaines autres reste encore très obscur.

La société "Gulf" (17), par thermolyse (50-120°C) de l'A.I.B.N. initie la synthèse de mercaptans en incorporant au mélange initial une quantité importante (10 % de l'oléfine) d'un métal du groupe VIII (Ni, Fe, Co...) ainsi qu'un thioester décrit comme catalyseur. Les effets et influences de ces divers additifs restent néanmoins très mal établis.

Il y a moult méthodes permettant d'améliorer l'étape de transfert. On peut supposer que c'est notamment dans ce but que Warner (52) fait passer un courant d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Parallèlement l'introduction de mercaptans arylés, qui cèdent facilement un hydrogène, ne peut qu'accélérer cette phase de la réaction (51).

Par la suite, d'autres types de composés, appelés promoteurs en raison du rôle qu'ils sont supposés jouer dans la synthèse ont été ajoutés au milieu photoréactionnel. Ces espèces doivent en principe contribuer à la création de nouvelles espèces radicalaires aptes à accélérer la synthèse.

C'est notamment le cas des métaux arylés ou alkylés, tel que le tétraéthylplomb dont la société Shell a cru nécessaire d'en préserver l'utilisation par plusieurs brevets (27,53). Cette protection couvre la photoaddition d' H_2S ou même d' HBr sur de nombreux insaturés en présence soit de dérivés organiques du plomb, mais également du cadmium, du chrome ou de l'étain, soit de dérivés carbonylés utilisés simultanément avec les espèces métalliques précitées (38).

LES DERIVES PHOSPHORES

Outre les propriétés d'initiateur précédemment rencontrées pour les phosphines et phosphites, ces derniers seront décrits comme promoteurs radicalaires.

Tout d'abord R.P. Louthan (35) les utilise au cours des synthèses photoinitiées de mercaptans ; leur intérêt principal étant de raccourcir notablement la période initiale d'induction ; on observe par contre la formation indésirable de sulfure. Pour l'obtention photoinitiée du même type de composés, D.L. Crain (34) modifie sensiblement la méthode associant un phosphite à un peroxyde ou à un azoïque. Par la suite, la société Phillips, fait étendre à l'obtention de polysulfure, l'emploi d'un phosphite, et note son effet bénéfique lors de son association avec un photosensibilisant de type acétone ou rose de Bengale (1).

En résumé, Phillips détient la photosynthèse de thiols :

- initiée par des espèces peroxydées, des espèces azoïques ou par des photosensibilisants (acétone, rose de Bengale) ;
- accélérée par des promoteurs phosphorés : phosphines ou phosphites et en particulier le triphényl dont on suppose qu'il a un rôle secondaire d'élimination du soufre (39) ;
- conduite dans un solvant : benzène, toluène, t. Butanol et parfois hydrocarbures saturés.

En ce qui concerne la "Stauffer Chemical Company", elle s'est axée sur le procédé thermolytique qu'elle améliore en incorporant des dérivés phosphorés, pour les raisons suivantes : les phosphines et phosphites aromatiques (54) permettent de travailler à de plus basses températures et de diminuer la consommation d'A.I.B.N.. Dans leur brevet, Martin et Irvington soutiennent que les dérivés phosphorés pentavalents et principalement les thiophosphates améliorent la production (55).

Plus récemment, l'association d'un promoteur phosphoré à la benzophénone a été citée (36). Les auteurs font la preuve que la productivité de sulfures est multipliée par 7 si l'on utilise le couple plutôt que la triphényl phosphine seule ; de même le rendement est deux fois plus important lors de l'emploi de ce même couple en remplacement de la benzophénone. Les promoteurs testés sont surtout des phosphines aromatiques ou le triisooctyl phosphite. L'une des raisons avancée du phénomène observé est l'élimination concomitante par le dérivé phosphoré trivalent du soufre formé, qui inhibe la réaction.

Cependant, Morgan et Ketley n'éliminent pas une possible intervention de ces promoteurs sur le mécanisme de la réaction.

Il est à présent établi que les méthodes permettant de promouvoir l'addition d'un thiol sur une oléfine, ne manquent pas. Toutefois, il s'avère malaisé de faire un choix en raison des difficultés inhérentes à chacune de ces méthodes.

Le choix de la S.N.E.A. (P) s'est fixé sur l'initiation photochimique. On sait que ce choix impose un certain nombre de contraintes, notamment celle de l'emploi d'un "sensibilisant". Néanmoins, il comporte plusieurs avantages. En particulier, l'absorption des "sensibilisants" a lieu à des longueurs d'onde élevées. Les photolyses peuvent alors être effectuées dans des réacteurs en pyrex d'un coût beaucoup moins élevé que le quartz ou le vycor. En outre, les lampes industrielles ayant une fenêtre spectrale appropriée, de puissance adaptée peu consommatrice d'énergie sont disponibles commercialement. Enfin, les autres réactifs que le "photosensibilisant" n'y sont pas affectés par la longueur d'onde d'irradiation.

Des essais préliminaires, effectués au centre de Recherches de Lacq et destinés à tester les sensibilisants possibles, ont mis en évidence que la benzophénone représentait incontestablement le meilleur agent photosensibilisant. Pour que ce procédé devienne viable industriellement, il faut ajouter un promoteur au milieu réactionnel. Parmi les promoteurs déjà vus les dérivés phosphorés, notamment les phosphites, semblent être les plus productifs. Nous avons vu néanmoins, que si les effets bénéfiques de ces composés phosphorés sont incontestables, leur mode d'action et leur mécanisme d'intervention restent des phénomènes obscurs qui sont autant de sujet de controverse.

La S.N.E.A. (P) nous a donc proposé l'étude commune du mécanisme d'addition d' H_2S sur le propylène, réaction photo-initiée par la benzophénone associée à un dérivé phosphoré du type phosphite ou phosphine (56).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) PHILLIPS : P. Wagner,
Brevet U.S. 3.338,810 (1967)
- (2) V.N. Ipatieff, H. Pines et B.S. Friedman
J. Amer.Chem.Soc. 60,2731 (1938)
- (3) Posner
Ber. 38,646 (1905)
- (4) M.S. Kharasch, A.T. Read, F.R. Mayo
Chem. and Ind. 57,752 (1938)
- (5) B. de B. Darwent et R. Roberts
Proc.Roy.Soc. A 216, 344 (1953)
- (6) C. Sivertz, W. Andrews, W. Elsdon et K. Graham
J. Polym..Sci. 19,587 (1956)
- (7) C. Walling et W. Helmreich,
J. Amer.Chem.Soc. 81,1144 (1959)
- (8) P.S. Skell et R.G. Allen,
J. Amer.Chem.Soc. 82,1511 (1960)
- (9) H.L. Goering, D.I. Relyea et D.W. Larsen,
J. Amer.Chem.Soc. 78,348 (1956)
- (10) C. Sivertz,
J. Phys.Chem. 63,34 (1959)
- (11) C. Walling,
J.Amer.Chem.Soc. 70,2561 (1948)
- (12) R.H. Pallen et C. Sivertz,
Can.J.Chem. 35,723 (1957)
- (13) M.S. Kharasch, W. Nudenberg et G.J. Mantell,
J.Org.Chem. 16,524 (1951)
- (14) R. Brown, R. Jones et A.R. Pinder
J.Chem.Soc. 3315 (1951)
- (15) J. Longfield, R.Jones et C. Sivertz
Can.J.Res. 28B,373 (1950)
- (16) DU PONT DE NEMOURS ; P.S. Pinkney
Brevet U.S. 2.551,813 (1951)
- (17) GULF ; G.F. Kite,
Brevet U.S. 3.397,243 (1968)
- (18) F.W. Stacey et F.F. Haris
J.Org.Reac. 13,165 (1963)
- (19) K. Griesbaum, Angew.Chem. 9,273(1970)

- (20) C.R. Morgan
Brevet U.S. 4,117,017 (1978)
- (21) DU PONT DE NEMOURS, E.K. Ellinboe
Brevet U.S. 2,423,641 (1947)
- (22) U.C.L.A.F., A. Vesterman et J. Frankiel
Brevet Fr. 1,103,762 (1958)
- (23) STAUFFER ;
Brevet N.L. 7,007 965 (1970)
- (24) STAUFFER ; R.J. Eletto
Brevet U.S. 3,689,568 (1972)
- (25) F.R. Mayo et C. Walling, Chem.Rev. 27,351 (1940)
- (26) W.E. Vaughan, F.F. rust
J.Org.Chem. 7,742 (1942)
- (27) SHELL ; W. Evans, F.F. Rust et W.E. Vaughan
Brevet U.S. 2,376,675 (1945)
- (28) SHELL ; W.E. Vaughan et F.F. Rust
Brevet U.S. 2,398,479 (1946)
- (29) SHELL ; F.F. Rust et W.E. Vaughan
Brevet U.S. 2,392,394 (1946)
- (30) N.L. Arthur et T.N. Bell. J.C.S. 4866 (1962)
- (31) K. Yamagishi, K. Araki, T. Suzuki et T. Hoshino,
Bull. Chem.Soc.Japon 33,528 (1960)
- (32) J.H.S. Weiland et J.F. Arens,
Rec.Trav.Chim. 75,1358 (1956)
- (33) A.T. Blomquist et J. Wolinski,
J.Org.Chem. 23,551 (1958)
- (34) PHILIPPS ; D.L. Crain,
Brevet U.S. 3,223,738 (1965)
- (35) PHILLIPS ; R.P. Louthan,
Brevet U.S. 3 050,452 (1962)
- (36) C.R. Morgan, A.D. Ketley
J.Polym.Sc.Polym.Lett. 16,75 (1978)
- (37) S. Tazude,
Adv.Polym.Sci. 6,336 (1969)
- (38) SHELL ; W. Evans, W.E. Vaughan, F.F. Rust,
Brevet U.S. 2,411,983 (1947)
- (39) PHILLIPS ; P.F. Wagner,
Brevet U.S. 3,637,832 (1972)

- (40) PENNWALT ; D.A. Dimmig,
Brevet U.S. 4,140,604 (1979)
- (41) C.R. Morgan, F. Magnotta et A.D. Ketley
J.Polym.Chem. 15,627 (1977)
- (42) J.F. Harris et F.W. Stacey,
J.Amer.Chem.Soc. 85,749 (1963)
- (43) N.H. Clingman,
J.Phys.Chem. 64,1355 (1960)
- (44) DOW CHEMICAL Co.,
Brevet Brit. 842,277 (1960)
- (45) PHILLIPS, B.L. Whitson et H.L. Boots
Brevet U.S. 3,288,697 (1967)
- (46) N.P. Neureiter et F.G. Bordwell,
J.Amer.Chem.Soc. 82,1511 (1960)
- (47) PHILLIPS, P.F. Warner et S.W. Stanley
Brevet U.S. 3,248,315 (1966)
- (48) S.N.E.A. (P) J.É. Séris, J. Suberlucq, T.T. Huynh et C. Leiroici
Brevet Fr. 2,051,887 (1971)
- (49) C.S. Marvel et P.H. Aldrich,
J.Amer.Chem.Soc. 72,1978 (1950)
- (50) PHILLIPS, P.F. Warner,
Brevet U.S. 3,567,608 (1971)
- (51) PHILLIPS, R.P. Louthan,
Brevet U.S. 3,085,955 (1963)
- (52) PHILLIPS, R.P. Warner,
Brevet U.S. 3,143,487 (1964)
- (53) SHELL, W.Evans, W.E. Vaughan et F.F. Rust,
Brevet U.S. 2,411,961 (1946)
- (54) STAUFFER
Brevet Brit. 750555 (1970)
- (55) STAUFFER, D.J. Martin et N.Y. Irvington,
Brevet U.S. 3,780,113 (1973)
- (56) S.N.E.A. (P) ; J.Ollivier, Souloumiac et J. Suberlucq
Brevet Eur. 5,400 (1979) ; US 4, 233, 128
S.N.E.A.(P), Arretz, Larroussy, Mirassov et Ollivier, 82.02849.

INTRODUCTION

Depuis les vingt dernières années les dérivés organiques soufrés et en particulier les mercaptans, ont constitué un pôle de première importance pour de très nombreux groupes de recherche. Cet essor est lié à une demande industrielle croissante de ces composés qui entrent dans la composition ou la synthèse de nombreux produits commercialisés.

Les diverses branches d'activité de l'industrie chimique font en effet appel à de telles espèces soufrées, et les exemples suivants illustrent l'importance et la variété des utilisations possibles de ces composés. La plus familière de ces utilisations est celle de thiols légers, qui additionnés aux gaz domestiques, permettent par leur odeur caractéristique désagréable d'en détecter la présence. Des mercaptans plus lourds tels que le dodécylmercaptan sont utilisés lors de la vulcanisation du caoutchouc. Ils permettent par la fonction "d'agent de transfert de chaîne" de réguler les polymérisations, et notamment la synthèse du copolymère styrène-butadiène.

Cependant, ces espèces sulfurées sont principalement employées comme base de synthèse dans des produits plus élaborés. Ainsi les insecticides et répulsifs récemment découverts contiennent dans leur formule un ou deux atomes de soufre et sont accessibles à partir de certains thiols. Après oxydation en sulphonate, les mercaptans entrent dans la composition d'agents mouillants ou de flottaison. Les espèces comportant deux fonctions sulfhydryle sont également très recherchées. L'industrie des colorants les utilise, en particulier l'éthylcyclohexyl dimercaptan.

La synthèse de verres organiques fait également appel à de tels composés bifonctionnels, qui additionnés sur des polyoléfines, comme le polybutadiène, fournissent des matériaux recherchés pour leur rigidité et leur transparence (1).

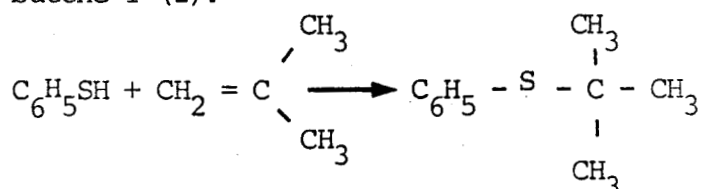
La préparation industrielle des mercaptans se fait de longue date à partir des alcools correspondants, la fonction thiol de l'hydrogène sulfuré se substituant par catalyse à la fonction hydroxyle.

Cependant depuis quelques années le prix de revient des alcools croît de façon dramatique, rendant ce mode d'obtention particulièrement onéreux. Il a donc paru judicieux aux milieux industriels et plus particulièrement à la S.N.E.A. (P) de s'orienter vers d'autres voies d'accès : notamment utiliser comme réactif de base, quand c'est possible, l'oléfine correspondante, moins chère. Il s'agit alors d'additionner le sulfure d'hydrogène sur l'hydrocarbure insaturé.

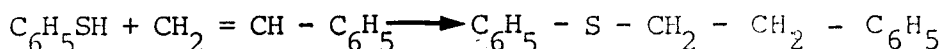
H₂S qui constitue un mercaptan particulier est un gaz difficilement manipulable ; cet inconvénient a conduit les chercheurs à étudier en premier lieu le comportement des thiols, puis à vérifier que les résultats obtenus sont transposables à l'hydrogène sulfuré. Ainsi les études des synthèses de sulfures et de mercaptans ont été menées de front. Il est rapidement apparu que les mécanismes d'accès à ces deux classes de composés étaient généralement similaires. Nous considérerons donc dans la suite de ce chapitre qu'H₂S n'est qu'un mercaptan particulier et nous ne le distinguerons pas des autres thiols de formule générale RSH.

I ADDITION DES THIOLS SUR LES OLEFINES

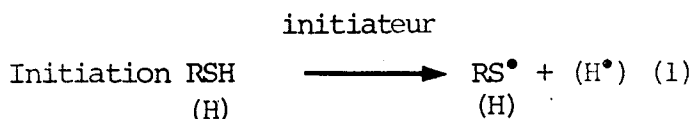
Cette addition d'un mercaptan sur un insaturé peut s'effectuer selon deux chemins réactionnels, l'un se produisant suivant un mécanisme ionique, le second selon un processus radicalaire. L'addition ionique est du type "Markownikoff" dite "normale", l'espèce sulfurée RS⁻ se fixant alors sur le carbone oléfinique le plus substitué ; lorsqu'il s'agit d'H₂S, le mercaptan obtenu est donc secondaire ou tertiaire. Les exemples de telles synthèses sont nombreux et les réactions peuvent être effectuées en milieu acide comme lors de l'addition de thiophénol sur l'isobutène-1 (2).



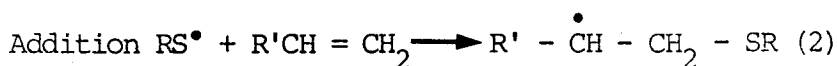
Le mécanisme radicalaire conduit inversement à la formation de composés "anti Markownikoff". Lorsque l'oléfine est terminale, il est possible d'obtenir des sulfures linéaires (addition de RSH) ou des mercaptans primaires (addition d'H₂S). La littérature se rattachant à cette addition "anormale" est particulièrement bien étayée. En 1905, Posner (3) en donne un premier exemple qui concerne le couple thiophénol-styrène.



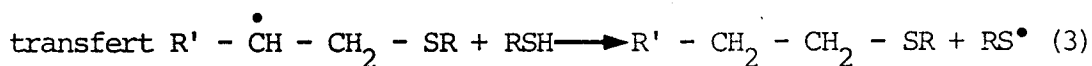
En 1938, Kharasch, Read et Mayo (4) formulent pour ce système un mécanisme en chaîne radicalaire par lequel l'initiation donne naissance au radical thiyl (RS[•]) et suivant la technique utilisée au radical H[•] :



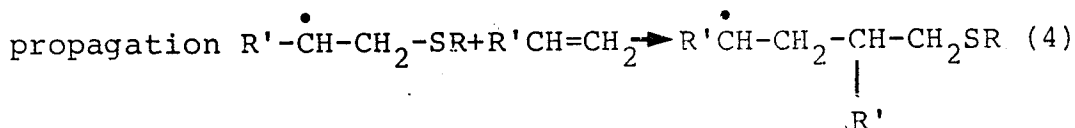
Le radical RS[•] peut alors se fixer sur le carbone insaturé le moins substitué (terminal dans l'exemple), l'espèce radicalaire ainsi obtenue étant la plus stable :



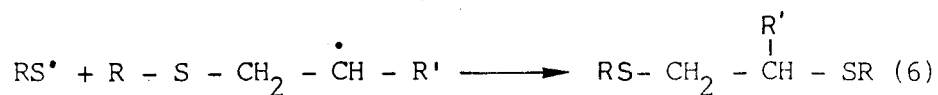
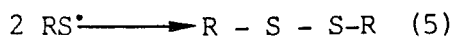
Intervient alors l'étape dite de "transfert de chaîne" qui génère à nouveau un radical thiyl :



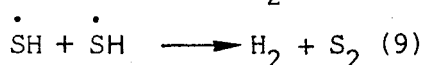
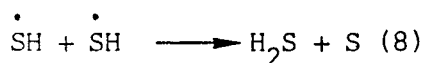
Cette étape est généralement lente et fournit sa vitesse à la réaction globale. Parallèlement à cette étape, le radical intermédiaire formé au cours de l'addition peut fixer une nouvelle molécule d'oléfine : c'est l'étape de propagation :



La terminaison s'effectue par recombinaison des radicaux :

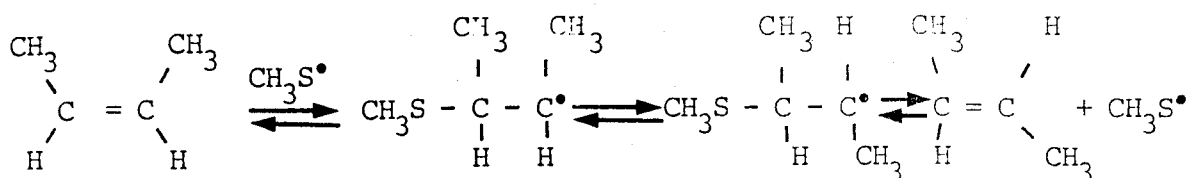


Dans le cas particulier d' H_2S , une première addition fournit le mercaptan qui peut se combiner avec une nouvelle molécule d'insaturé selon un schéma identique au précédent. Néanmoins, il faut noter que la recombinaison des espèces radicalaires n'est pas rigoureusement identique à celle précédemment exposée lors de la photodécomposition d' H_2S , Darwent et Roberts (5) montrent que les radicaux sulfhydryl peuvent également s'associer selon les réactions suivantes :

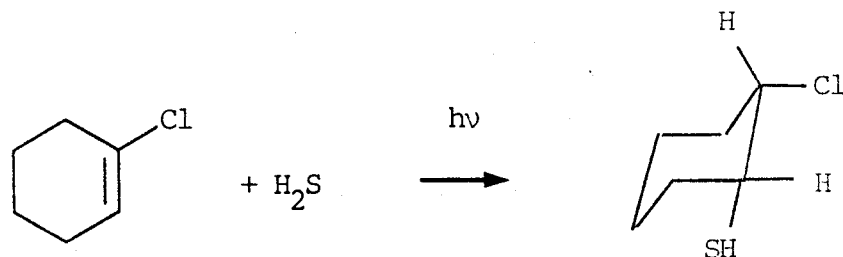


la réaction 9 étant minoritaire.

La réversibilité de l'addition (2) a fait l'objet de travaux importants. Dans une étude préliminaire Sivertz et ses collaborateurs (6) ont montré que l'addition du méthane-thiol sur l'isobutylène, le propylène ou l'éthylène, en phase vapeur, avait une énergie d'activation globale négative et en ont conclu la réversibilité de cette étape réactionnelle. Peu après C. Walling et W. Helmreich (7) confirmèrent cette hypothèse par voie chimique. Ainsi lorsque l'un des isomères cis ou trans du butène-2 est mis en présence de faibles quantités de méthane thiol, l'analyse de l'oléfine non réagie permet de mettre en évidence un mélange des deux formes cis et trans. Ce phénomène s'explique très bien par les équilibres postulés :



Quelques chercheurs se sont intéressés à la stéréosélectivité de la réaction, mais n'ont pu la mettre en évidence lors de l'addition sur une oléfine linéaire. Ainsi lorsque l'on fait réagir du méthane thiol (D) sur les cis et trans butène-2 à très basse température, ce qui évite la réversibilité de la seconde étape, les isomères thréo et érythro sont obtenus dans les mêmes proportions (8). Cependant, la mise en présence d'hydrogène sulfuré et d'un hydrocarbure insaturé cyclique tel que le chloro-1 cyclohexène donne lieu (9) à une addition trans (anti) et la formation de mercapto-2 chloro-1 cyclohexane est prépondérante (85-90 %).



Cette stéréosélectivité est liée à la difficulté d'inversion de cycle de l'espèce radicalaire intermédiaire.

La nature des réactifs (oléfine et thiols) permet de prévoir le déroulement de la réaction.

1 Influence de la nature de l'oléfine.

En fixant un radical soufré commun sur différents substrats, C. Sivertz (10) a évalué les principaux facteurs liés à l'alcène et intervenant dans la vitesse de réaction. Il mit tout d'abord en évidence la plus grande réactivité des oléfines dissymétriques, notamment dans le cas des oléfines à insaturation terminale. La stabilité de l'adduit radicalaire joue un rôle prépondérant, que démontre la comparaison des réactivités du styrène et du pentène-1 vis-à-vis du butane thiol-1. En effet, l'adduit

du styrène $nC_4H_9S - CH_2 - \dot{C}H - C_6H_5$ est stabilisé grâce au noyau aromatique, ce qui implique une vitesse d'addition élevée. Inversement, la fixation d'un hydrogène (au cours de l'étape de transfert) est alors plus difficile.

De manière identique, Walling et Helmreich (7) comparèrent les réactivités d'un grand nombre d'oléfines avec le dodécane-thiol-1 ; ils en ont conclu que la vitesse d'addition est plus élevée pour des alcènes comme le styrène ou le vinyl n-butyl éther, qui possèdent un groupement électro-donneur. Il est bien évident que l'acétate d'allyle et le dichloro éthylène comportant des substituants électroaccepteurs donnent lieu à une réaction plus lente.

La nature de l'oléfine détermine également l'importance de la propagation. En règle générale la formation de "télomères" est liée à la facilité pour l'insaturé de se polymériser par un mécanisme radicalaire; ce sont des phénomènes bien connus avec l'acrylate de méthyle, le méthacrylate (11) ainsi que pour des oléfines fluorées comme le tétrafluoroéthylène.

2 Influence de la nature des mercaptans.

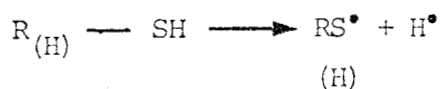
La nature des mercaptans détermine également la vitesse des différentes étapes. Sivertz et Pallen (12) ont établi l'influence de la stabilité du radical thiyl sur le déroulement de la réaction. Une espèce stable comme : $C_6H_5S^\bullet$ s'additionne avec difficulté, mais le thiophénol transfère rapidement un hydrogène.

Par ailleurs, les alcanes thiols et surtout H_2S cèdent plus difficilement un hydrogène, de sorte que le "transfert" est lent, imposant alors sa vitesse à la réaction, la propagation peut alors s'en trouver facilitée.

D'autres travaux ont porté sur la capacité de réagir de divers thiols (13,14), permettant alors d'établir la supériorité d'addition des mercaptans primaires par rapport aux mercaptans secondaires et tertiaires.

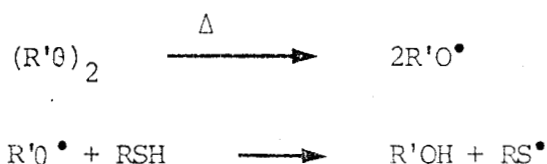
II PROCESSUS D'INITIATION*

La synthèse radicalaire des mercaptans et des sulfures émane de la coupure de la liaison S - H.

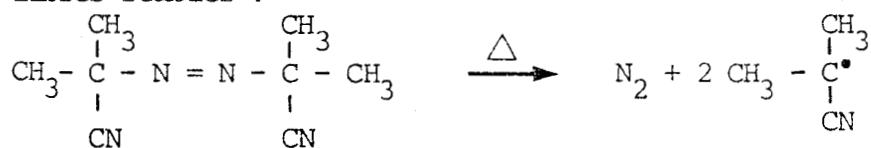


Afin de générer ces deux espèces, différentes techniques ont été envisagées.

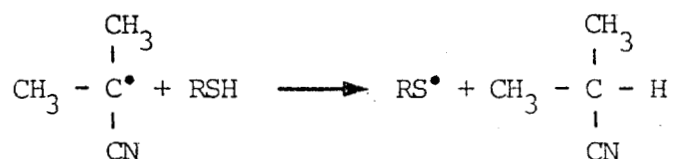
La première méthode utilisée est la thermolyse, très vite l'addition au milieu réactionnel d'initiateurs chimiques permet d'augmenter la productivité tout en diminuant la température. Au départ, les initiateurs les plus largement employés furent les peroxydes, peracides ou encore peresters, les principaux (15) étant : l'ascaridole, le peroxyde de benzoyle, le di t-butyl peroxyde ou le persulfate de potassium. La décomposition de ces derniers aboutit à deux radicaux, qui par réaction avec le thiol, engendrent le radical RS^\bullet .



Cependant, ces composés ne remplissent pas toujours leur fonction ; c'est le cas notamment du peroxyde de benzoyle qui n'amorce pas l'addition d' H_2S sur une quelconque oléfine (16). Pour démarrer les synthèses radicalaires, les dérivés azoïques se révèlent également des initiateurs de premier choix et en particulier l'azobis isobutyronitrile (A.I.B.N.). Sa décomposition donne naissance à une molécule d'azote et surtout à deux radicaux libres stables :



Ces radicaux peuvent se recombinaisonner et former le tétraméthyl succinonitrile ou donner naissance, par arrachement d'un hydrogène aux mercaptans, aux radicaux thiyls.



*Le terme initiation employé ici et dans le reste du mémoire doit être pris dans le sens amorçage ou sensibilisation.

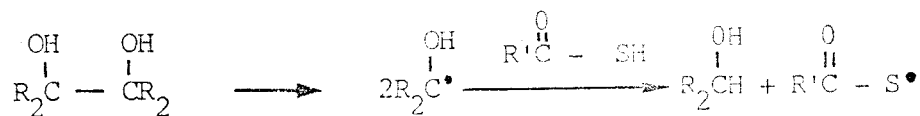
Ce type d'initiateur est spécialement intéressant étant donné que sa décomposition intervient à température relativement basse (vers 60°C). Ceci a conduit les milieux industriels à l'employer dans la synthèse de mercaptans, se protégeant alors grâce à de multiples brevets. Pour le compte de la Société Du Pont de Nemours, P.S. Pinkney (15) synthétisa par cette méthode beaucoup de thiols : cyclohexanethiols, octanethiols-1, 2, 3, éthanethiol-1 etc. De même pour la "Gulf", G.F. Kite (17) étudia la propriété des synthèses, initiées par un azoïque, de mercaptans halogénés ou aminés. L'analyse des brevets permet de tirer quelques conclusions opératoires de ces synthèses.

En premier lieu la température varie selon l'oléfine mais se situe toujours entre 50 et 120°C. Les divers auteurs suggèrent l'emploi d'un solvant, entre autres le cyclohexane et le xylène. En outre,

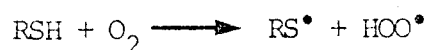
H₂S est introduit liquide dans le réacteur ce qui implique une pression très élevée ; ce réactif envoyé en excès permet une accélération de l'étape de transfert et évite la formation excessive de sulfure. Les exemples de synthèses de sulfures par ce mode d'initiation abondent dans la littérature. signalons que deux articles généraux (18,19) les regroupent.

D'autres espèces oniques, à température élevée permettent d'initier la réaction par leur décomposition ou leur interaction avec l'un des réactifs:

Morgan et Coll. se servent de pinacols pour synthétiser des thioesters (20). La décomposition thermique de ces glycols est bien connue et fait intervenir la coupure de la liaison C - C :



L'addition d'oxygène en faible quantité donne également le moyen de démarrer la production de sulfure. L'étape initiale est la suivante :



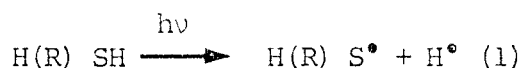
Cette méthode a été testée par Ellingboe (21) et Vesterman (22) pour produire respectivement des sulfures chlorés et des dérivés de l'acide thioglycolique.

Plus inattendu est l'emploi de dérivés du phosphore comme initiateur. La société STAUFFER, a jugé ce mode d'actions à des mercaptans suffisamment intéressant pour déposer à deux reprises un brevet (23, 24). Dans un premier temps, elle suggère l'utilisation de phosphites aliphatiques tels que le triéthyle et le triméthyle phosphite ; par la suite, les esters arylés de l'acide phosphoreux ainsi que les phosphines tant aliphatiques qu'aromatiques se sont également révélés de bons initiateurs.

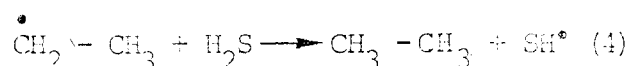
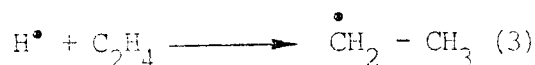
Néanmoins, l'initiation la plus communément exploitée reste incontestablement l'initiation photochimique ; c'est cette dernière qui nous intéresse plus particulièrement et sur laquelle nous allons revenir plus en détail.

En 1940, F.R. Mayo et C. Walling (25) réalisent la photo-addition de mercaptans sur des hydrocarbures insaturés, aboutissant ainsi à des thioesters.

En 1942, W.E. Vaughan et F.F. Rust (26) obtiennent le propanethiol-1 par photolyse ultra-violette du mélange H_2S -propylène. Pour la société Shell, ces auteurs, en déposant un brevet (27) protègent leur découverte et l'adaptèrent à d'autres systèmes insaturés soit primaires comportant des fonctions alcool, acide carboxylique, soit secondaires comme pour le chloro-2 butène 2, (28). La formation ultérieure de sulfures symétriques n'est pas à négliger et peut avoir un intérêt synthétique ; le gaz moutarde $(Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2)_2S$ peut être en effet obtenu par cette voie (29). Dans un premier temps, ces synthèses ont été menées en phase condensée ($-78^\circ C$) ou vapeur ; l'utilisation d'un solvant n'est mentionnée que dans des articles ultérieurs. Dans tous les cas cités, les irradiations s'effectuent à des longueurs d'onde inférieures à 290 nm, de sorte que c'est le mercaptan et plus particulièrement H_2S qui absorbe les photons émis, libérant alors les radicaux SH^\bullet et H^\bullet .



Le mécanisme de la réaction diffère de celui précédemment cité, par la formation d'atomes H^\bullet . Prenant en considération les divers produits secondaires de la réaction, N.L. Arthur et T.N. Bell (30) proposent un schéma réactionnel pour rendre compte de la photosynthèse de l'éthane thiol :



Surviennent alors les étapes d'addition et de transfert déjà mentionnées.

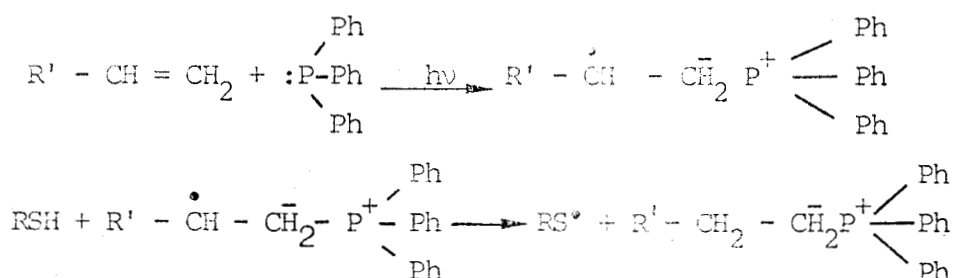
Lors de la photoaddition du butane thiol-1 sur l'acétate de vinyle, d'autres auteurs (31) ont démontré la validité du mécanisme proposé : la présence notamment d'hydrogène et d'acétate d'éthyle ont étayé l'hypothèse formulée.

Bien que d'utilisation pratique en laboratoire, ce mode d'initiation est difficilement transposable à l'industrie. D'une part, les longueurs d'onde inférieures à 300 nm réclament des réacteurs en quartz ou en vycor et donc un investissement important. De plus les sources lumineuses correspondantes sont rares sur le marché. On ajoutera qu'une quantité non négligeable de sulfure se forme en raison des spectres d'absorption similaires d' H_2S et des mercaptans synthétisés ainsi et surtout que des mauvaises qualités de donneur d'hydrogène d' H_2S . On peut pallier à cette réaction secondaire en introduisant l'hydrogène sulfuré en excès. Les rapports H_2S /oléfine couramment donnés dans les brevets sont de 4/1 à 20/1, la vitesse du "transfert" étant alors améliorée. Comme c'était le cas pour l'initiation thermique, les chercheurs ont songé à l'emploi d'espèces chimiques susceptibles d'accroître la concentration en radicaux. Ils ont d'abord pensé à l'addition d'entités de type peroxyde. Néanmoins, la photodécomposition de ces composés ne se produisant qu'à de basses longueurs d'onde (250 nm), une transposition industrielle du procédé apparaissait alors, pour les mêmes raisons que celles précédemment invoquées, difficilement envisageable. Néanmoins, la photosynthèse de sulfures,

en présence de peroxydés, reste toujours intéressante au laboratoire (32,33).

En ce qui concerne l'A.T.B.N. et autres dérivés du même type, le groupement "azo" : -N = N- absorbant à des longueurs d'onde voisines de 350 nm, son emploi s'avérait donc plus séduisant pour les industriels. C'est la "Phillips Petroleum", qui détient la propriété de la photoinitiation par des azoïques et l'utilise notamment pour synthétiser des mercaptans insaturés (34). Cette même société jugea également opportun, dans la production de thiols halogénés, d'ajouter au milieu réactionnel un phosphite à chaînes linéaires aliphatiques. La zone d'irradiation (inférieure à 290 nm) dans laquelle travaille R.P. Louthan (35) suppose que ces dérivés phosphorés sont à l'état excité.

Morgan et Ketley (36) qui travaillèrent sur des dérivés du phosphore trivalent, les phosphines, avancèrent l'hypothèse que ces dernières interviennent comme "sensibilisant" et forment avec l'éthylénique un complexe de transfert de charge :



Ce mécanisme est appuyé par un comportement similaire de la triphényl phosphine dans la polymérisation de l'acrylique (37). Désirant amorcer la formation de mercaptans à des longueurs d'onde compatibles avec les sources lumineuses industrielles, des chercheurs ont trouvé adéquat d'introduire des photoinitiateurs. Toute une gamme de dérivés carbonylés ont été testés à cet effet.

Dès 1947, Vaughan et coll. (38) suggèrent l'utilisation de telles espèces.

La société Phillips a repris à son compte cette technique ; elle photoinitie le milieu réactionnel à l'aide soit du rose de Bengale (1), soit de l'acétone (39).

Plus récemment, Dimmig (40), déclare photoinitier la synthèse de mercaptans par l'acétophénone. Les travaux les plus intéressants sur la question, sont incontestablement ceux de Morgan, Magnotta et Ketley (41), qui étudièrent la réticulation de polyoléfines par des polythiols photoinitiée par la benzophénone et autres dérivés cétoniques.

Ces auteurs imaginèrent le mécanisme suivant :

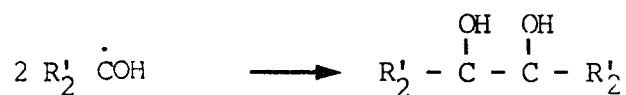
le carbonyle absorbe un photon qui le place dans un état excité singulet, cet intermédiaire par passage intersystèmes, bien connu pour la benzophénone, se retrouve dans un état triplet :



Cette espèce est susceptible d'arracher un hydrogène au composé soufré



L'addition est ainsi initiée et peut se poursuivre selon le processus précédemment décrit. L'espèce radicalaire issue de la cétone peut se dimériser et engendrer du pinacol :



Outre ce mécanisme, C.R. Morgan et coll. comparèrent les réactivités de nombreux composés cétoniques. Incontestablement les dérivés carbonylés substitués par deux groupements aromatiques, au nombre desquels la benzophénone substituée ou non, la benzanthrone et la dibenzotubérone, sont ceux qui répondent le mieux aux besoins. Testée, la thioxanthone satisfait également aux exigences.

Ces auteurs cherchèrent à établir une relation entre vitesse de réaction et constantes physiques des espèces cétoniques dans leur état triplet. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la réactivité et l'énergie triplet du sensibilisant. De même, la durée de vie de cet état ne permet pas de prévoir le déroulement de la synthèse. Faisant varier la concentration en benzophénone, il a été établi que la productivité ne varie pas de façon monotone et passe par un maximum pour une quantité donnée de cétone (41).

D'autres techniques radiatives qui permettent le démarrage de l'addition ont été testées ; il s'agit des rayonnements χ, γ, β . Les rayons χ ont été surtout employés afin d'initier l'addition de composés soufrés sur des vinyliques fluorés (42). Clingman (43) a préféré le rayonnement β d'une source $\text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ pour provoquer la fixation du nButanethiol sur l'octène-1. Signalons que la réaction a été menée dans un réacteur en pyrex. Le rayonnement γ ayant intéressé les chercheurs industriels, la société Dow Chemical l'a breveté pour la formation de l'octanethiol et de phényl éthanethiol (44).

Des études comparatives des rayonnements γ et UV montrent que la sélectivité γ est identique. Aussi Griesbraum (19) entrevoit-il de possibles débouchés industriels pour les rayons γ .

III AMELIORATION DU PROCEDE

Pour répondre aux exigences de productivité et de rentabilité imposées par les milieux industriels l'amélioration des rendements en composés soufrés a fait l'objet de nombreuses recherches. Outre la mise au point de conditions opératoires particulières, c'est l'addition au milieu réactionnel d'espèces chimiques adéquates qui a le mieux permis de faire progresser le procédé. L'intérêt économique certain des espèces synthétisées a eu pour résultat une protection industrielle de ces "astuces".

Les améliorations ont surtout porté sur la synthèse des mercaptans et par voie de conséquence sur celle des sulfures.

1 Méthodes physiques

Des sociétés telles que Pennwalt (40) et surtout Phillips (45) ont eu recours à des pressions élevées qui ont eu pour effet d'augmenter notablement la conversion en mercaptans.

La réversibilité de l'addition peut être diminuée en abaissant la température ; ainsi lors de la photoaddition de l'acide thioacétique sur le cis ou le trans butène-2 (46), à température ambiante se produit l'isomérisation de l'éthylénique, ce ne sera pas le cas à une température de -78°C .

Nous avons déjà indiqué que l'emploi d'un excès de réactif soufré favorise le transfert de chaîne, et de plus, dans le cas d' H_2S , il diminue la formation de sulfure. Pour exemple, dans la formation de pinanyl mercaptan, Warner (47) utilise un rapport H_2S /apinène compris entre 2 et 10.

2 Emploi d'espèces chimiques

Dans une optique différente la S.N.E.A.(P) a établi un moyen d'obtenir un mercaptan exempt de sulfure, ceci à l'aide d'un solvant ne le solubilisant pas (48).

D'un tout autre point de vue, on note que la propagation parfois recherchée, est activée par des émulsions renfermant des persulfates (49).

Certains procédés limitent l'influence négative d'impuretés contenues dans le mélange de départ.

Ainsi Warner (50) distille préalablement l'hydrogène sulfuré afin d'éliminer le soufre qui s'y trouve.

R.P. Louthan (51) constate l'existence d'une période d'induction lorsqu'il fait réagir H_2S ou le butanethiol sur le butène-1 par voie photochimique. Lorsque l'éthylénique contient des impuretés (diènes conjugués (butadiène 1,4), aromatiques) cette période est prolongée. Il est alors indiqué d'incorporer au milieu réactionnel sans que les raisons en soient bien connues, un thiol aromatique (thionaphtol).

D'autres espèces ont été également ajoutées au milieu réactionnel dans le but de réduire les problèmes éventuels liés à la présence de produits secondaires de la réaction.

En introduisant un antioxydant tel que l'hydroquinone ou l' α -naphthol, Warner (47) évite l'oxydation des thiols. De plus constatant l'autoinhibition de la réaction par les disulfures (RSSR) formés, il insère de l'hydrogène gazeux (52).

D'autres espèces chimiques ont été également incorporées au milieu réactionnel, au cours des années. Si certaines ont pour but principal de favoriser une des étapes de la réaction, le rôle de certaines autres reste encore très obscur.

La société "Gulf" (17), par thermolyse (50-120°C) de l'A.I.B.N. initie la synthèse de mercaptans en incorporant au mélange initial une quantité importante (10 % de l'oléfine) d'un métal du groupe VIII (Ni, Fe, Co...) ainsi qu'un thioester décrit comme catalyseur. Les effets et influences de ces divers additifs restent néanmoins très mal établis.

Il y a moult méthodes permettant d'améliorer l'étape de transfert. On peut supposer que c'est notamment dans ce but que Warner (52) fait passer un courant d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Parallèlement l'introduction de mercaptans arylés, qui cèdent facilement un hydrogène, ne peut qu'accélérer cette phase de la réaction (51).

Par la suite, d'autres types de composés, appelés promoteurs en raison du rôle qu'ils sont supposés jouer dans la synthèse ont été ajoutés au milieu photoréactionnel. Ces espèces doivent en principe contribuer à la création de nouvelles espèces radicalaires aptes à accélérer la synthèse.

C'est notamment le cas des métaux arylés ou alkylés, tel que le tétraéthylplomb dont la société Shell a cru nécessaire d'en préserver l'utilisation par plusieurs brevets (27,53). Cette protection couvre la photoaddition d' H_2S ou même d' HBr sur de nombreux insaturés en présence soit de dérivés organiques du plomb, mais également du cadmium, du chrome ou de l'étain, soit de dérivés carbonylés utilisés simultanément avec les espèces métalliques précitées (38).

LES DERIVES PHOSPHORES

Outre les propriétés d'initiateur précédemment rencontrées pour les phosphines et phosphites, ces derniers seront décrits comme promoteurs radicalaires.

Tout d'abord R.P. Louthan (35) les utilise au cours des synthèses photoinitiées de mercaptans ; leur intérêt principal étant de raccourcir notablement la période initiale d'induction ; on observe par contre la formation indésirable de sulfure. Pour l'obtention photoinitiée du même type de composés, D.L. Crain (34) modifie sensiblement la méthode associant un phosphite à un peroxyde ou à un azoïque. Par la suite, la société Phillips, fait étendre à l'obtention de polysulfure, l'emploi d'un phosphite, et note son effet bénéfique lors de son association avec un photosensibilisant de type acétone ou rose de Bengale (1).

En résumé, Phillips détient la photosynthèse de thiols :

- initiée par des espèces peroxydées, des espèces azoïques ou par des photosensibilisants (acétone, rose de Bengale) ;
- accélérée par des promoteurs phosphorés : phosphines ou phosphites et en particulier le triphényl dont on suppose qu'il a un rôle secondaire d'élimination du soufre (39) ;
- conduite dans un solvant : benzène, toluène, t. Butanol et parfois hydrocarbures saturés.

En ce qui concerne la "Stauffer Cheminal Company", elle s'est axée sur le procédé thermolytique qu'elle améliore en incorporant des dérivés phosphorés, pour les raisons suivantes : les phosphines et phosphites aromatiques (54) permettent de travailler à de plus basses températures et de diminuer la consommation d'A.I.B.N.. Dans leur brevet, Martin et Irvington soutiennent que les dérivés phosphorés pentavalents et principalement les thiophosphates améliorent la production (55).

Plus récemment, l'association d'un promoteur phosphoré à la benzophénone a été citée (36). Les auteurs font la preuve que la productivité de sulfures est multipliée par 7 si l'on utilise le couple plutôt que la triphényl phosphine seule ; de même le rendement est deux fois plus important lors de l'emploi de ce même couple en remplacement de la benzophénone. Les promoteurs testés sont surtout des phosphines aromatiques ou le triisooctyl phosphite. L'une des raisons avancée du phénomène observé est l'élimination concomitante par le dérivé phosphoré trivalent du soufre formé, qui inhibe la réaction.

Cependant, Morgan et Ketley n'éliminent pas une possible intervention de ces promoteurs sur le mécanisme de la réaction.

Il est à présent établi que les méthodes permettant de promouvoir l'addition d'un thiol sur une oléfine, ne manquent pas. Toutefois, il s'avère malaisé de faire un choix en raison des difficultés inhérentes à chacune de ces méthodes.

Le choix de la S.N.E.A. (P) s'est fixé sur l'initiation photochimique. On sait que ce choix impose un certain nombre de contraintes, notamment celle de l'emploi d'un "sensibilisant". Néanmoins, il comporte plusieurs avantages. En particulier, l'absorption des "sensibilisants" a lieu à des longueurs d'onde élevées. Les photolyses peuvent alors être effectuées dans des réacteurs en pyrex d'un coût beaucoup moins élevé que le quartz ou le vycor. En outre, les lampes industrielles ayant une fenêtre spectrale appropriée, de puissance adaptée peu consommatrice d'énergie sont disponibles commercialement. Enfin, les autres réactifs que le "photosensibilisant" n'y sont pas affectés par la longueur d'onde d'irradiation.

Des essais préliminaires, effectués au centre de Recherches de Lacq et destinés à tester les sensibilisants possibles, ont mis en évidence que la benzophénone représentait incontestablement le meilleur agent photosensibilisant. Pour que ce procédé devienne viable industriellement, il faut ajouter un promoteur au milieu réactionnel. Parmi les promoteurs déjà vus les dérivés phosphorés, notamment les phosphites, semblent être les plus productifs. Nous avons vu néanmoins, que si les effets bénéfiques de ces composés phosphorés sont incontestables, leur mode d'action et leur mécanisme d'intervention restent des phénomènes obscurs qui sont autant de sujet de controverse.

La S.N.E.A. (P) nous a donc proposé l'étude commune du mécanisme d'addition d' H_2S sur le propylène, réaction photo-initiée par la benzophénone associée à un dérivé phosphoré du type phosphite ou phosphine (56).

CHAPITRE I

I FACTEURS D'OPTIMALISATION DE LA PHOTOSYNTHESE
DU PROPYLMERCAPTAN

Préalablement, examinons les options prises par la S.N.E.A. (P). De préférence à la synthèse des mercaptans en phase gazeuse ou condensée, cette Société a adopté le procédé de fabrication en solution. Ce choix se justifie par le fait que l'industrie maîtrise parfaitement les techniques de synthèse en milieu dissous. En conséquence, nous avons mené nos études en solution.

Par ailleurs, le centre de recherche de Lacq (C.R.L.) a déterminé les conditions opératoires optimales qui permettent d'obtenir le propanethiol-1 avec une sélectivité de plus de 80 %. Toutefois, en laboratoire il s'avère extrêmement difficile d'obtenir de telles pression et concentration en H_2S correspondant à ces conditions optimales.

Notre but n'étant pas d'améliorer la sélectivité en mercaptan, nous avons effectué les photolyses à pression normale et avec des débits égaux d' H_2S et de propylène. Au départ de nos travaux et en se basant sur le plan de la productivité en espèces soufrées nous examinerons les améliorations apportées, soit par un dérivé organique du groupe V (groupe de phosphore), soit par un sensibilisant. Nous rechercherons ensuite de quelle manière certains paramètres secondaires : solvant et intensité du rayonnement, peuvent modifier le déroulement de la réaction. Le devenir des divers réactifs au cours de la photolyse sera ensuite détaillé. L'influence qualitative et quantitative des phosphites lors de la synthèse initiée par la benzophénone fera l'objet des derniers paragraphes de ce chapitre.

1 Influence du triméthyl phosphite sur la photosynthèse directe en absence de photoinitiateur.

Dans l'introduction, nous avons mentionné que l'hydrogène sulfuré s'additionne par photolyse à 250 nm sur le propylène (1) en engendrant essentiellement le propanethiol-1 et secondairement le dipropylsulfure.

Ainsi dans le cadre de la comparaison envisagée nous avons été amenés à reprendre cette synthèse sans additif (essai 1) puis en incorporant du triméthylphosphite (essai 2).

Les conditions opératoires que nous indiquons dans ce premier cas sont générales et ne seront précisées par la suite que si cela s'avère nécessaire.

Les photolyses sont conduites dans un réacteur en quartz et portent sur 200 cm³ de solution. Comme le S.N.E.A. (P), nous avons choisi de travailler dans le diglyme (diméthyl éther du diéthylène glycol), en raison de la grande solubilité des réactifs gazeux dans ce milieu à température ambiante (1,4 M pour H₂S et 0,65 M pour le propylène), ainsi que de sa transparence aux ultra-violets. Le solvant est partiellement désoxygéné par passage d'un courant d'azote (15 mn) avant incorporation des réactifs liquides et solides. Ainsi, lors de l'essai 2, sont additionnés au milieu réactionnel, 1,77 cm³ de (CH₃O)₃P qui correspondent à une concentration de 6,10⁻² M. Pour permettre la saturation de la solution en hydrogène sulfuré et propylène, ceux-ci sont introduits au mélange réactionnel (débit : 10 l/H) 30 mn avant irradiation. L'injection de ces différents gaz est maintenue durant toute la photolyse et la solution est thermostatée à 10°C pendant la durée de l'expérience.

De plus, afin de permettre une émission égale de photons durant la synthèse, la source lumineuse est allumée 30 mn avant irradiation effective du mélange réactionnel. Dans ce cas précis on se servira d'une lampe HANAU N.N. d'une puissance de 15 W. C'est une lampe basse pression à vapeur de mercure dont la bande d'émission la plus intense se situe entre 258 et 248 nm. Les relevés des productions du propanethiol-1 (PrSH) et du di n-Propylsulfure (PrSPr) en absence et en présence de phosphite sont indiqués sur les figures 1 et 2 et l'examen de ces figures appelle immédiatement une remarque :

En dépit d'une production globale doublée en présence de phosphite on note que la proportion de sulfure a très nettement progressée comme en témoignent également les courbes de sélectivité : $[PrSH] = f([PrSH] + [PrSPr])$ représentées sur la figure 3.

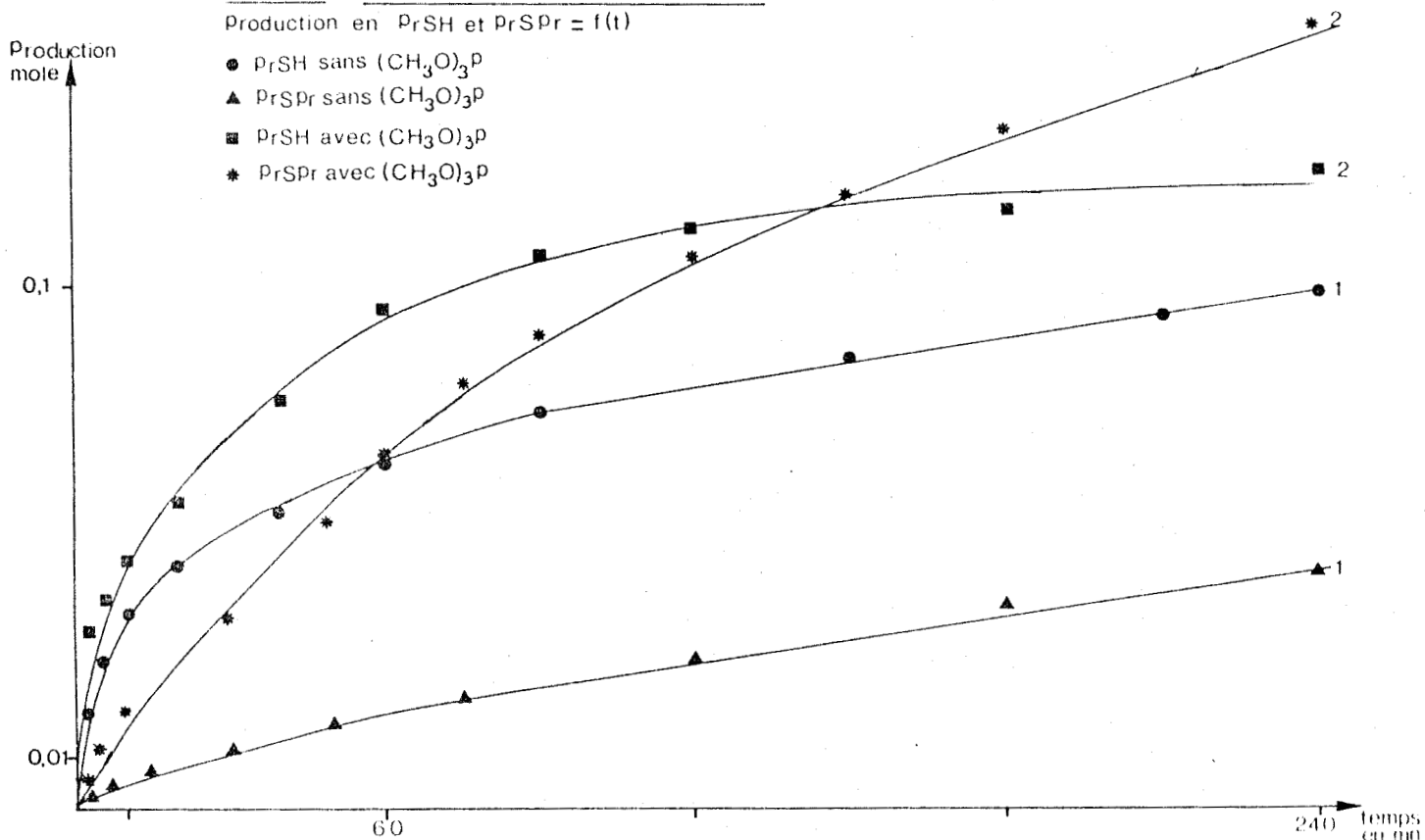
Une observation de même nature a également été faite par R.P. Louthan (2) ; néanmoins, il relève l'existence d'une période d'induction que nous n'avons pas noté. On peut supposer que l'absence de solvant dans la référence citée, provoque ce retard dans

la synthèse.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que le triméthyl phosphite n'est pas inerte à cette longueur d'onde, son maximum d'absorption se situant à 260 nm et des travaux similaires aux nôtres le décrivent non pas comme un promoteur mais comme un initiateur.

FIGURE 1 Synthèse à 250 nm dans le diglyme

Production en PrSH et PrSPr = f(t)

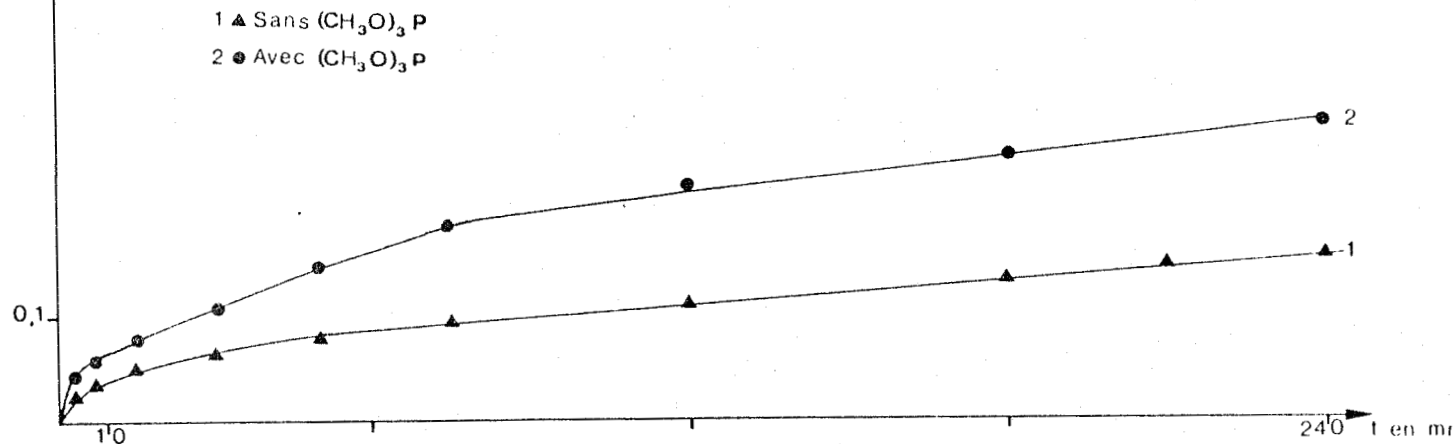


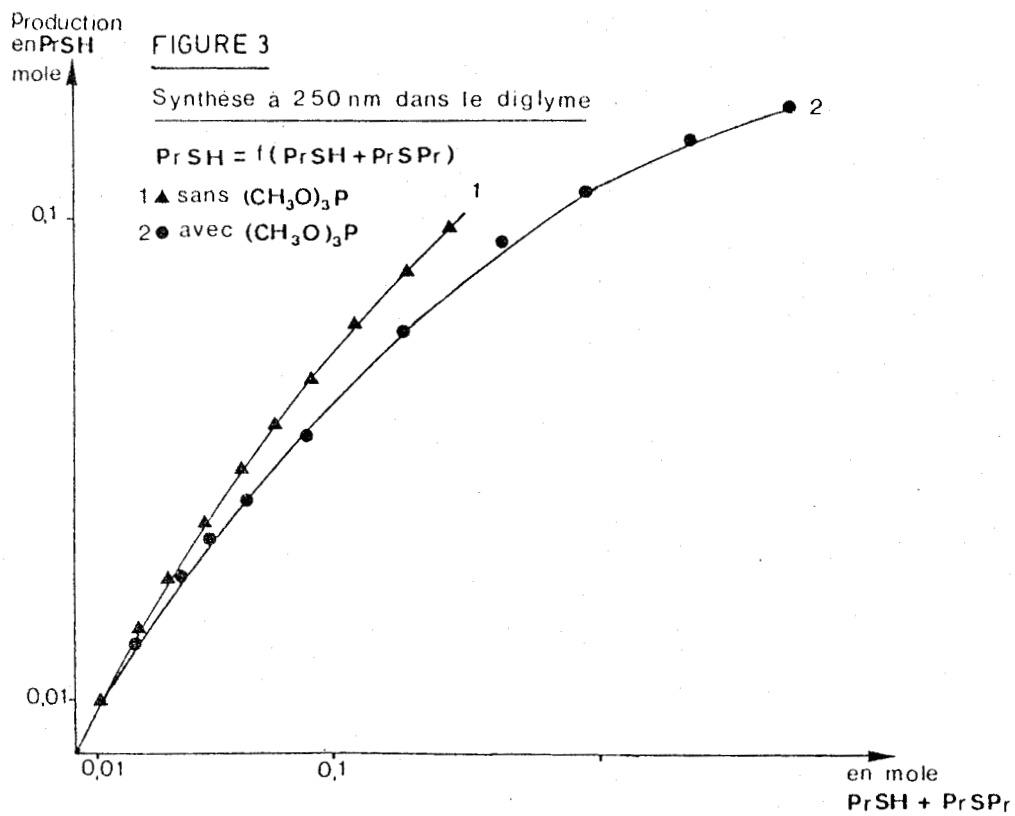
Production molaire

FIGURE 2

Synthèse à 250 nm : Production = f(t)

- 1 ▲ Sans $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$
2 ● Avec $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$





2 Synthèse photoinitiée

Nous avons, pour notre part étudié la synthèse photoinitiée du propanethiol-1 en absence et présence de triméthyl phosphite. Le choix du photoinitiateur s'est préalablement porté sur la benzophénone, composé classique et d'utilisation courante en photochimie. La concentration en cétone retenue a été de 2×10^{-2} M ce qui correspond en fait à un optimum de réactivité déterminé au C.R.L. (optimum d'absorption pour le réacteur considéré).

On peut également signaler que Morgan et Coll. (3) avaient montré qu'une quantité similaire de benzophénone maximale aussi la production de polysulfures. Par ailleurs, il a rapidement été établi que le diglyme était mal adapté aux techniques d'analyses en laboratoire ; ceci nous a alors contraint à sélectionner un autre solvant et notre choix s'est porté sur un solvant aromatique : le benzène. Des raisons diverses nous ont semblé justifier le choix de cet hydrocarbure :
- c'est un aromatique dont l'emploi s'est toujours révélé prioritaire lors des études du comportement photochimique et photophysique de la benzophénone. En outre, il est très fréquemment cité dans les brevets se rapportant à la synthèse de mercaptans en milieu dissous.
- son utilisation est adéquate en : chromatographie, spectrométrie d'émission et pour l'analyse par R.M.N., le benzène D_6 convient parfaitement.

Il convenait néanmoins au préalable de réaliser une étude comparative de ces deux solvants (diglyme et benzène). La photosynthèse du n propylmercaptan, "sensibilisée" par la benzophénone, sans ou avec triméthyl phosphite, a donc été entreprise à la fois dans le benzène (essai 3 et 4) et le diglyme (essais 5 et 6). Dès lors, les solutions sont photolysées, au travers d'une gaine pyrex, par une source RPR 350 nm de puissance 8W : le "sensibilisateur" apparaît comme étant le seul réactif qui absorbe à cette longueur d'onde. Les courbes de production obtenues et rassemblées sur la figure 4 appellent quelques commentaires :

- dans les cas étudiés, deux principales vitesses de réaction sont observées : élevée au départ puis beaucoup plus faible et pouvant atteindre, comme c'est le cas en absence de phosphite, un palier de production.

- Des différences de comportement sont observées dans les deux solvants ; sans dérivé phosphoré la production en solution benzénique est sept fois plus élevée que dans le diglyme, après quatre heures de photolyse.

. cette différence se retrouve mais amoindrie au cours des essais 4 et 6 effectués en présence de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$. On note cependant que les productivités sont ici très sensiblement améliorées.

. l'examen des courbes 4 et 6 (figure 4) fait apparaître, pour l'irradiation dans le benzène, l'existence d'une période d'induction qui se traduit par un "retard au démarrage" de la réaction : cette période n'est pas observable dans le diglyme.

Nous notons donc que les résultats les meilleurs sont obtenus en milieu aromatique et en présence de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$.

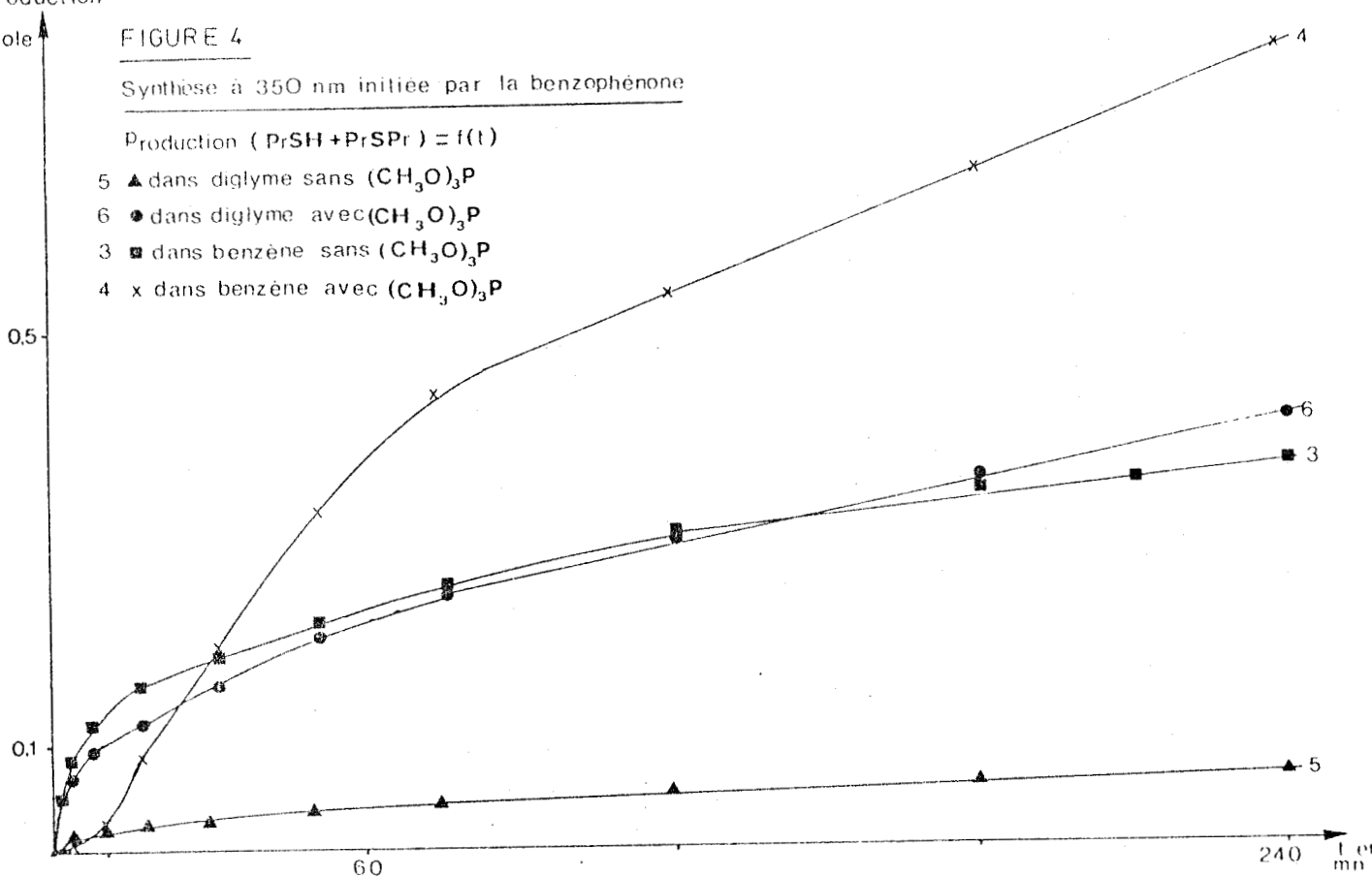
production
mole

FIGURE 4

Synthèse à 350 nm initiée par la benzophénone

Production (PrSH+PrSPr) = f(t)

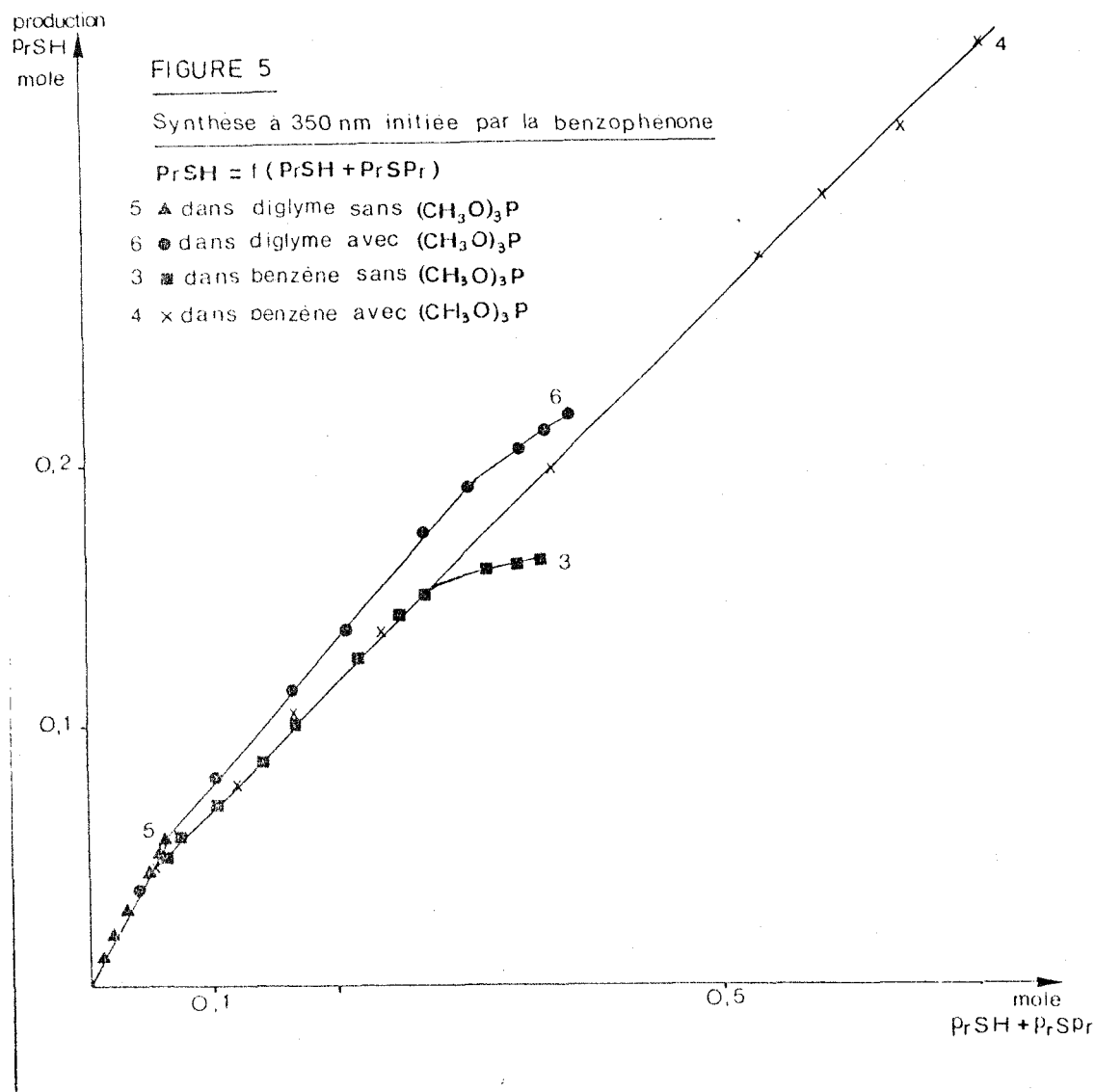
- 5 ▲ dans diglyme sans $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$
- 6 ● dans diglyme avec $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$
- 3 ■ dans benzène sans $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$
- 4 x dans benzène avec $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$



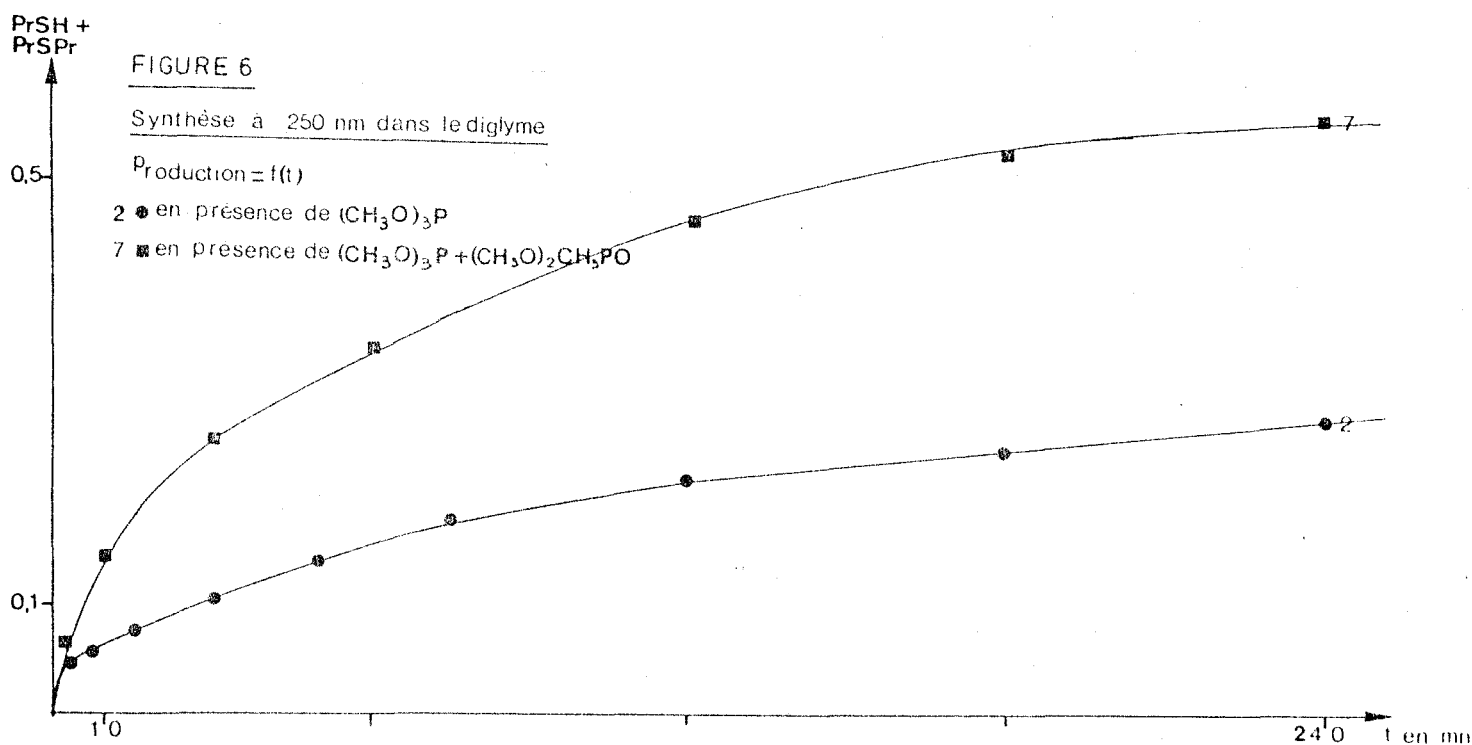
Dans une autre perspective, d'autres remarques s'imposent : le tracé des courbes de la sélectivité en propane thiol (PrSH/PrSH + PrSPr) dans les deux solvants (figure 5) apparaît d'abord excellent pour une faible conversion (inférieure à 0,30M). Par la suite, on observe une séparation minime des deux courbes traduisant alors une proportion plus faible de thiol en milieu benzénique.

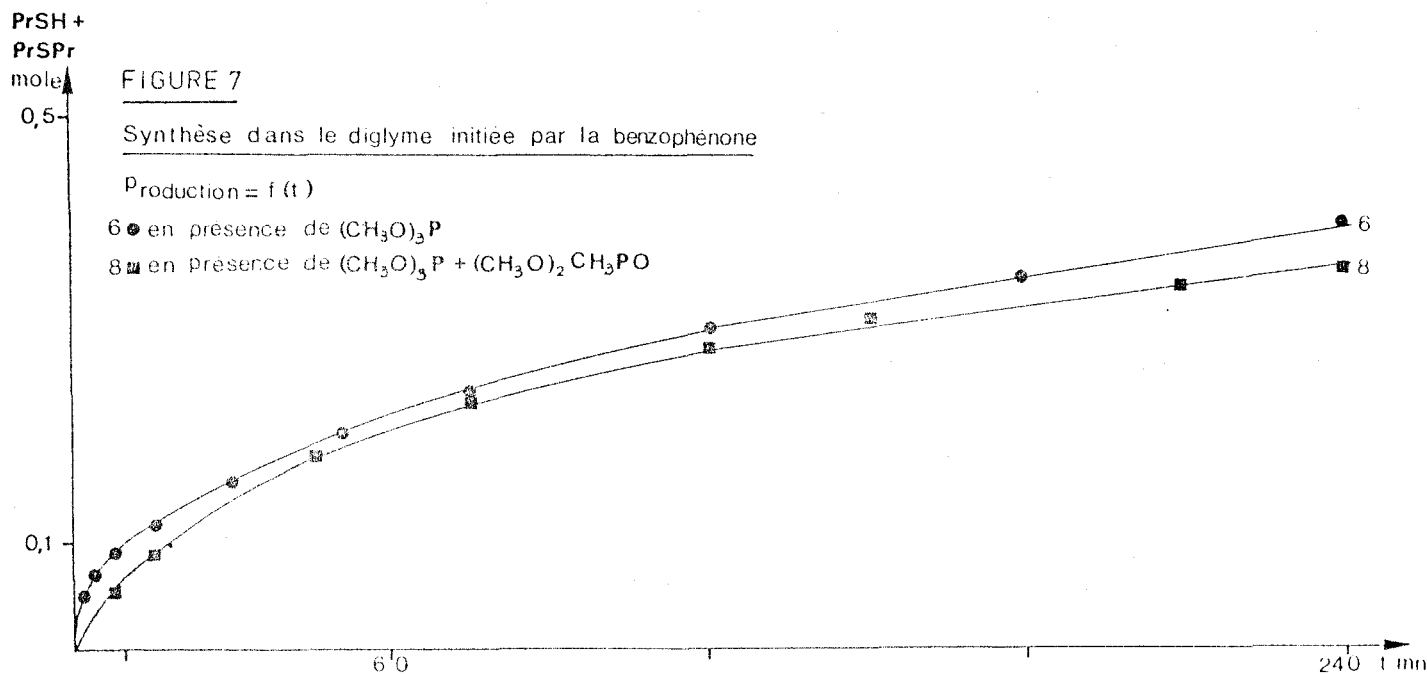
Une diminution de la vitesse de formation des espèces se traduit bien plus par une réduction de la production en mercaptan qu'en sulfure.

On constate également que les rapports de production PrSH/PrSPr restent constants (figure 5), que la photolyse soit réalisée avec ou sans phosphite. Ce phénomène est contraire à ce qui a été observé au cours de la photolyse d' H_2S , la proportion des deux espèces sulfurées étant modifiée en présence de $(CH_3O)_3P$ (figure 3).



On a aussi relevé une autre différence de comportement entre les deux modes d'initiation. Nous avons en effet remarqué que lors des irradiations à 250 nm les rendements pouvaient être bonifiés en associant au phosphite un dérivé phosphoré pentavalent, le diméthyl-méthyl phosphonate ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{P}=\text{O}$) (essai 7). Cette amélioration n'est pas retrouvée lors de la synthèse initiée par "photosensibilisation" dans le diglyme (essai 8). Il en sera de même en testant, au cours d'une irradiation à 350 nm, le couple : phosphite-phosphonate dans le benzène (pas de nouvel accroissement de la production). Les courbes représentatives des expériences menées dans le diglyme (figures 6 et 7) montrent ce phénomène sans aucune ambiguïté. Signalons cependant que des essais préliminaires (à 250 et 350 nm) avec du phosphonate seul avaient été effectués et n'avaient révélés aucune modification de la production.





3 Influence du solvant

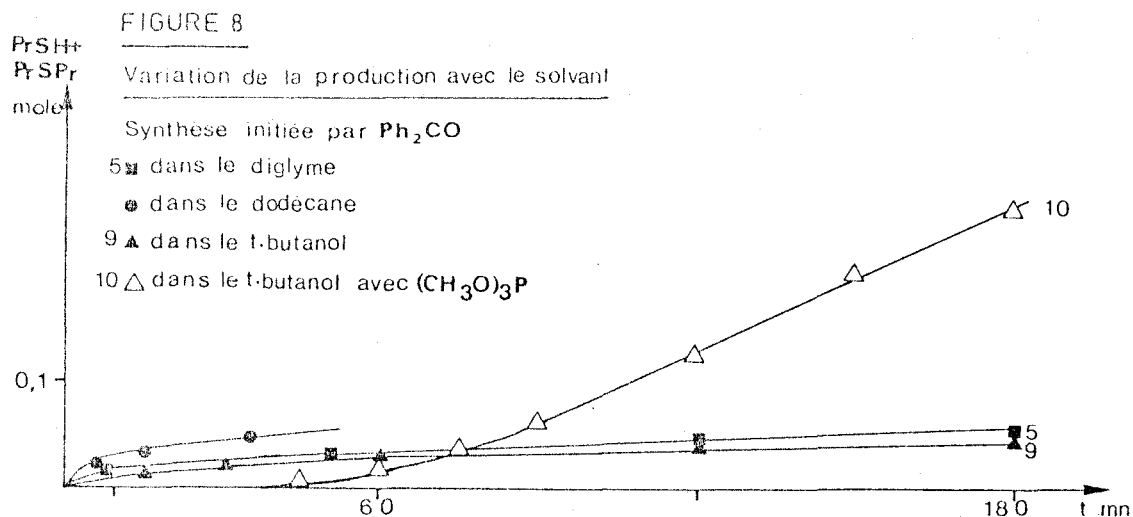
Les résultats qui viennent d'être exposés se rapportent à deux types de solvants : le diglyme de polarité moyenne ($E_T(30) = 38,6$ kcal/mole) mais excellent donneur d'hydrogène et le benzène dont la polarité est moindre ($E_T(30) = 34$ kcal/mole) et cède difficilement des H^+ .

Il paraissait donc intéressant de connaître le comportement de la réaction, en solvant à hydrogènes labiles mais peu polaire ainsi qu'en milieu polaire et non donneur d' H^+ .

Lors d'études antérieures, la S.N.E.A. (P) avait envisagé de mener la synthèse dans le dodécane solvant peu polaire et donneur d'hydrogènes ; nous nous sommes donc intéressés aux résultats alors obtenus et réalisé une étude comparative avec nos propres conditions opératoires. Nous avons également effectué un certain nombre d'expériences en milieu alcoolique, dans le ter-butanol ($E_T(30) = 43,9$ kcal/mole) (essais 9 et 10) : solvant polaire non donneur d'hydrogène.

L'ensemble des résultats obtenus dans les différents cas apparaissent sur la figure 8.

La polarité du solvant paraît avoir peu d'influence sur la réaction : sans dérivé phosphoré les productions réalisées dans le diglyme, le dodécane et le t butanol sont très proches ; en revanche, la présence d'hydrogènes labiles dans le solvant joue apparemment un rôle non négligeable ; c'est ainsi que la période d'induction observée dans le benzène se retrouve accrue dans le t Butanol. Ce phénomène sera rediscuté ultérieurement.



4 Produits secondaires de la réaction

Parallèlement au propane thiol-1 et au di n-propyl sulfure l'analyse qualitative du mélange photoréactionnel fait apparaître la présence de produits secondaires de réaction dont la nature et la quantité varie avec les conditions de la photolyse. Il s'agit essentiellement des isomères propanethiol-2 et i-propyl-propyl sulfure.

Les proportions en isomères $\frac{(\text{iPrSH})}{(\text{iPrSH}) + (\text{nPSH})}$ et $\frac{(\text{iPrSPr})}{(\text{iPrSPr}) + (\text{nPr}_2\text{S})}$

des 2 espèces soufrées thiol et sulfure ont été calculées. Il ressort des résultats que ces rapports augmentent avec le degré d'avancement de la réaction et varient avec le solvant. Ainsi après 4 heures d'irradiation on note les proportions suivantes (Tableau I) :

Conditions de la photolyse	$\frac{(iPrSH)}{(iPrSH) + (nPrSH)}$	$\frac{(iPrSPr)}{(iPrSPr) + (nPr_2S)}$
Dans le benzène Essai 3	7 %	5,3 %
$(CH_3O)_3P$ dans le benzène Essai 4	8 %	5,7 %
Dans le diglyme Essai 5	4,2 %	4,5 %
$(CH_3O)_3P$ dans le diglyme Essai 6	5,3 %	5 %

TABLEAU I

Une autre espèce sulfurée : le di n propyl disulfure a pu être décelée dans certains cas. Dans le cas des synthèses photoinitiées et lorsqu'elles sont effectuées sans promoteur (essai 3 et 5) sa présence est détectable uniquement à l'état de trace. Les synthèses directes (essais 1 et 2) donnent naissance à ce composé dans des proportions plus importantes : pour des conditions opératoires identiques (après 3 heures de photolyse) les quantités formées sont les suivantes : $6.10^{-3}M$ sans $(CH_3O)_3P$ et $16.10^{-3}M$ avec $(CH_3O)_3P$.

Par spectrométrie de masse on détecte également des polysulfures mais leur concentration n'est pas mesurable.

5 Evolution des différentes espèces

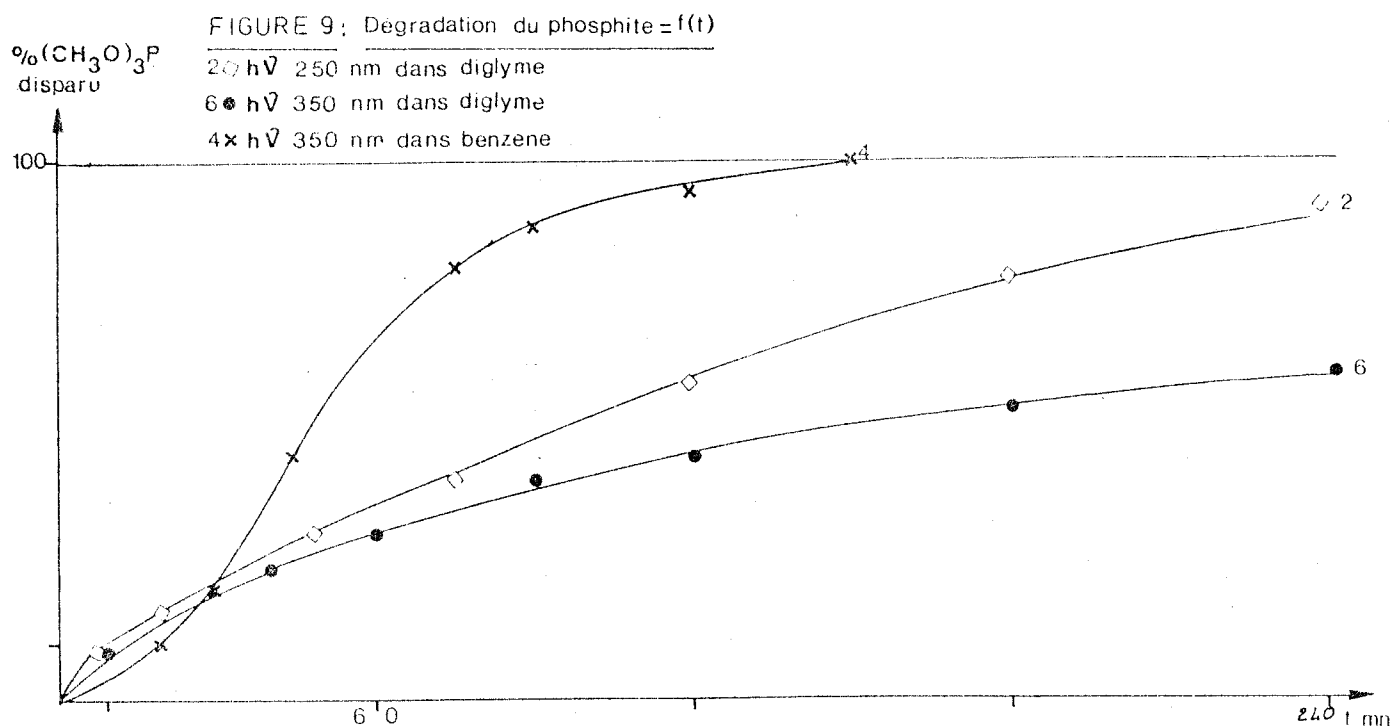
Envisageons tout d'abord le devenir du dérivé phosphoré : le triméthyl phosphite. Sa concentration décroît au cours de la réaction et sa transformation aboutit au triméthyl thiophosphate ($(CH_3O)_3P = S$) ; seule entité mise en évidence. La consommation du phosphite enregistrée dans les trois premiers cas traités (essais 2-4 et 6) est reportée sur la figure 9 qui nous révèle une dégradation plus lente de l'espèce phosphorée dans le diglyme. L'allure générale des courbes est proche de celle des courbes de production (figure 4).

Pour sa part, la benzophénone évolue en benzopinacol dans les proportions du tableau II.

Conditions d'irradiation	Proportion de Ph_2CO transformée en pinacol
Essai 3 : benzène	4 %
Essai 4 : $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ dans benzène	13 %
Essai 5 : diglyme	12 %
Essai 6 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ dans diglyme	6 %

TABLEAU II

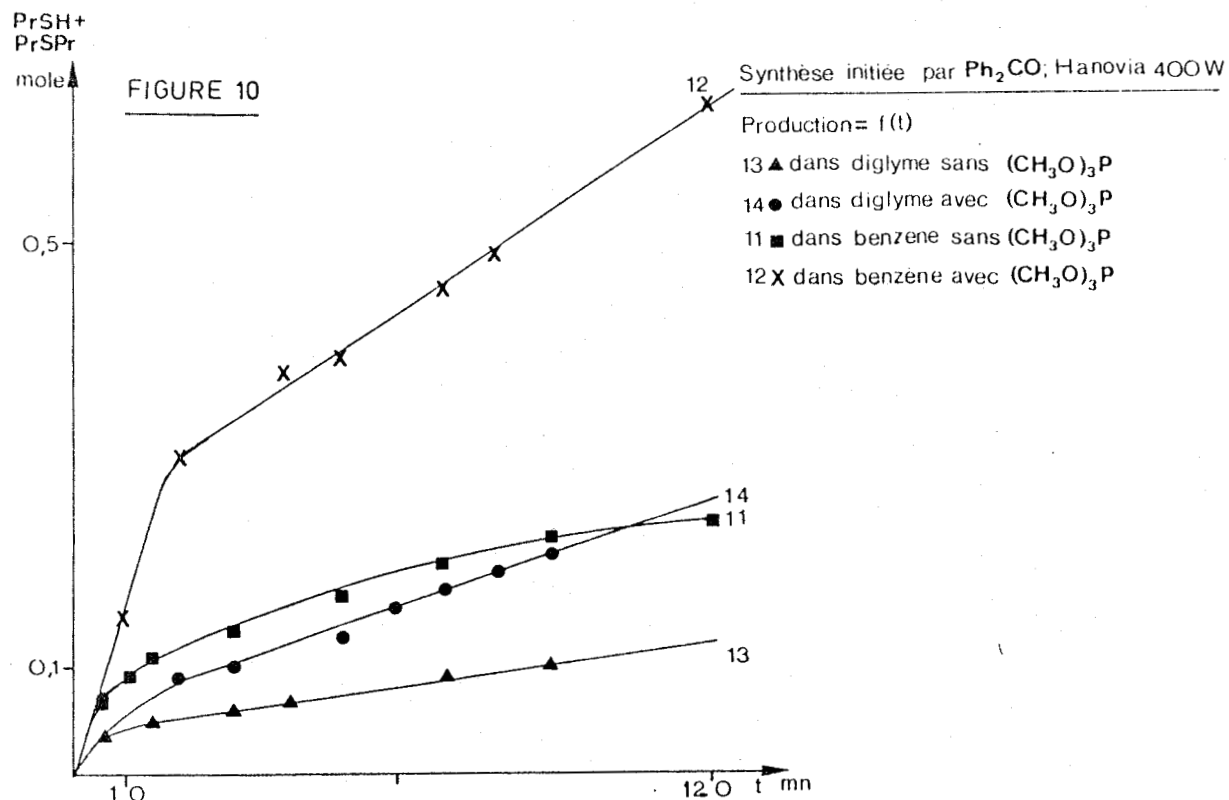
Ces déterminations sont faites après 4 heures d'irradiation. Il est difficile néanmoins de tirer une quelconque conclusion des valeurs affichées.



6 Influence de l'intensité lumineuse

Afin de déterminer les conditions optimales de photolyse, les divers essais (3 à 6) ont été repris avec une source lumineuse plus puissante (essais 11 à 14) : lampe Hanovia 400 W dont le rayonnement est filtré par une gaine pyrex.

Nous n'avons observé (figure 10) une progression assez nette de la productivité que lors de l'essai 13 conduit dans le diglyme. En ce qui concerne l'essai 12, effectué dans le benzène avec du triméthylphosphite, la période d'induction est écourtée. Quant à la formation des isomères, leur proportion reste identique aux précédentes.



Néanmoins, les différences portent sur la production des composés secondaires. En particulier dans le diglyme la formation de disulfure est notablement accrue ; c'est ainsi que même en présence de dérivé phosphoré elle est mesurable. Dans la solution benzénique exempte de phosphite, il n'apparaît toujours que sous forme de traces.

On ne peut également comparer les quantités de benzopinacol formé (tableau III) à celles que nous avons observées au cours des précédentes photolyses (tableau II). L'examen comparé des deux tableaux fait apparaître que pour les irradiations réalisées avec la lampe haute pression la proportion de benzophénone transformée en pinacol est notablement plus importante.

TABEAU III

Conditions d'irradiation	Proportion de Ph_2CO transformée en piñacol
Essai 11 : benzène	30 %
Essai 12 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ dans benzène	45 %
Essai 13 : diglyme	30 %
Essai 14 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ dans diglyme	45 %

On peut également noter la formation d'une part, de produits de dégradation du diglyme (repérables par spectrométrie de masse); d'autre part, dans le benzène après 15 mn et dans le diglyme après 25 mn d'irradiation on constate la disparition totale du phosphite.

Nous sommes donc amenés à conclure que l'intensité d'éclairement influe peu, dans les deux conditions que nous avons utilisées, sur la production de PrSH et PrSPr mais qu'en contrepartie elle accélère les étapes de terminaison (formation de disulfure et de benzopinacol).

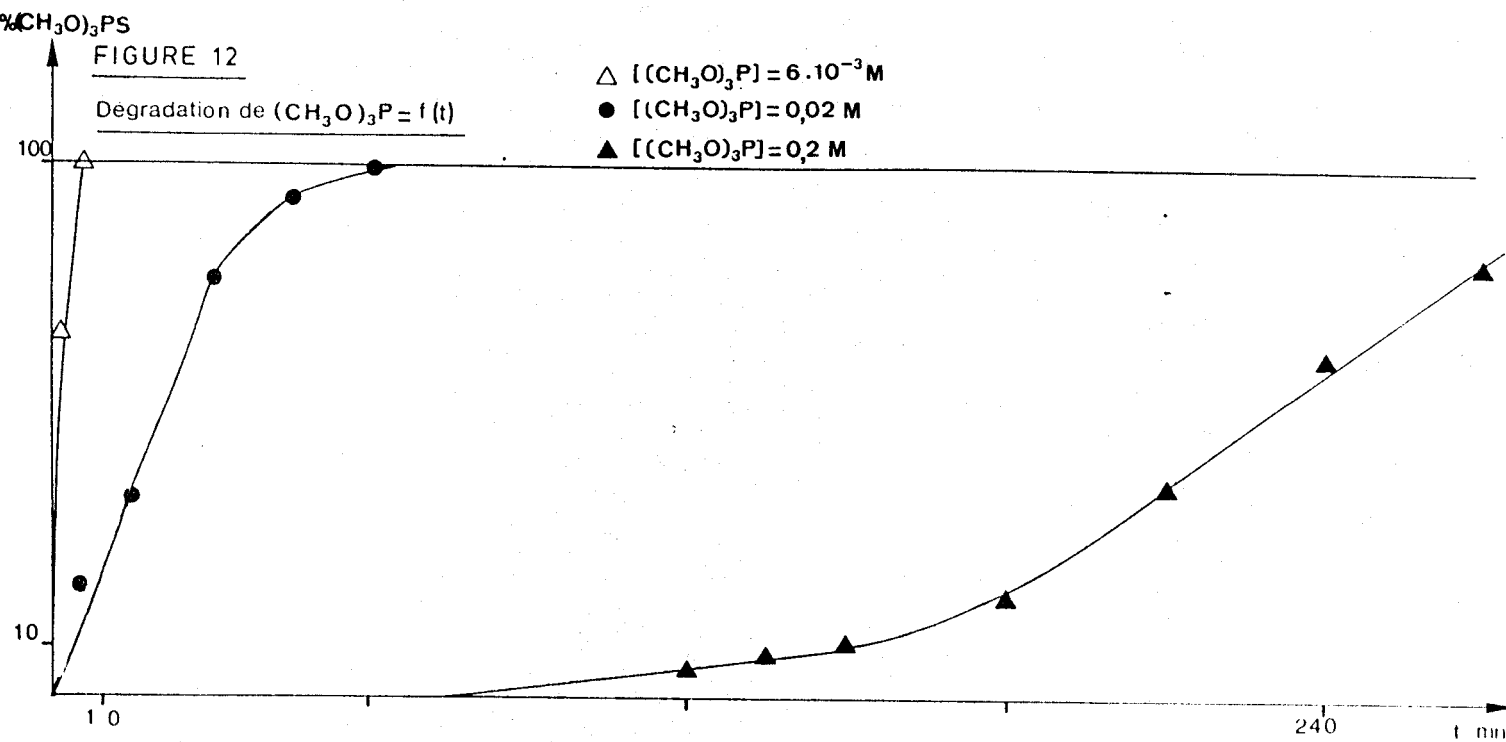
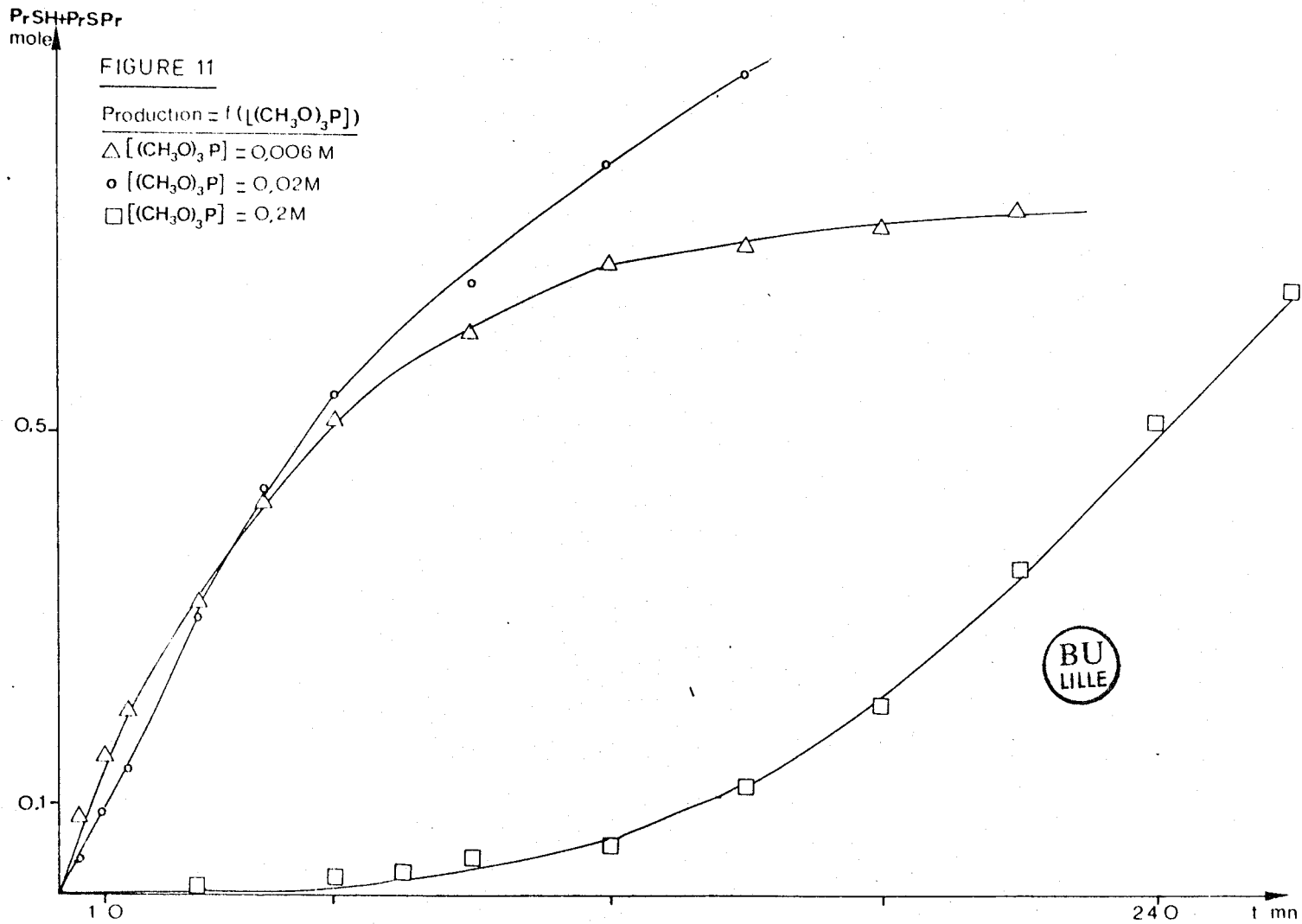
7 Influence de la concentration en phosphite.

Il était également intéressant de connaître l'influence éventuelle de la concentration en dérivé phosphoré sur la nature et la quantité de produits formés. Différents essais ont donc été réalisés à des concentrations différentes et les résultats se trouvent rassemblés sur la figure 11. L'examen des courbes fait principalement apparaître que :

- la période d'induction augmente avec la concentration en dérivé phosphoré.

- Inversement après cette période initiale, la production augmente nettement en fonction de la quantité de phosphite.

Nous remarquons également (figure 12) que la formation du thiophosphate est parallèle à celle du sulfure.



8 Influence de la nature du phosphite

Puisqu'il a pu être montré au C.R.L. que les phosphites arylés n'étaient pas aptes à promouvoir efficacement la réaction, nous nous sommes volontairement limités, lors de nos tests dans le benzène, aux espèces alkylées : trialkylées et dialkylées. Les résultats apparaissent sur la figure 13 et appellent les remarques suivantes :

En premier lieu apparaît une différence notable entre les différents phosphites. Par rapport à la formation du nPropylmercaptan les phosphites à chaînes linéaires (tri npropyl et tri nbutyl) ont un comportement similaire ; cette remarque sera aussi valable pour les deux composés à chaîne ramifiée en position -2 (c'est-à-dire triéthyl -2hexyl et triisobutyl). Ce phénomène se retrouve sensiblement lors de la formation du dipropyl sulfure. Toutefois pour l'éthyl-2 hexyl il se produit une accentuation de la période d'induction, dont on peut supposer que l'encombrement stérique de la molécule est le facteur influant. Quant aux dérivés triméthylés et isopropylés, leurs comportements sont opposés ; l'étape d'induction du premier est en effet courte alors que pour le second elle est supérieure à trois heures. Cependant avec le composé méthylé la production atteint rapidement un palier alors, qu'au C.R.L. il a été démontré que l'espèce "branchée" était un promoteur efficace.

Du comportement des phosphites dialkylés, dont il est établi dans la littérature qu'ils se trouvent surtout à l'état de phosphonate [$(RO)_2HP = O$], on pourra retenir :

- qu'ils jouent un rôle promoteur non négligeable
- que l'entité éthylée fournit un meilleur rendement que le diméthyl phosphite
- que la réaction démarre sans période d'induction
- et enfin, que la dégradation de ce dérivé est moindre.

En effet, l'analyse R.M.N. ne révèle qu'environ 10 % de disparition après trois heures de photolyse alors que pour les trialkylphosphites les formations de thiophosphates suivent des courbes parallèles aux tracés des productions de mercaptan et sulfure (figure 14). Dans les prochains chapitres nous tenterons d'élucider les phénomènes révélés par ces premières expériences.

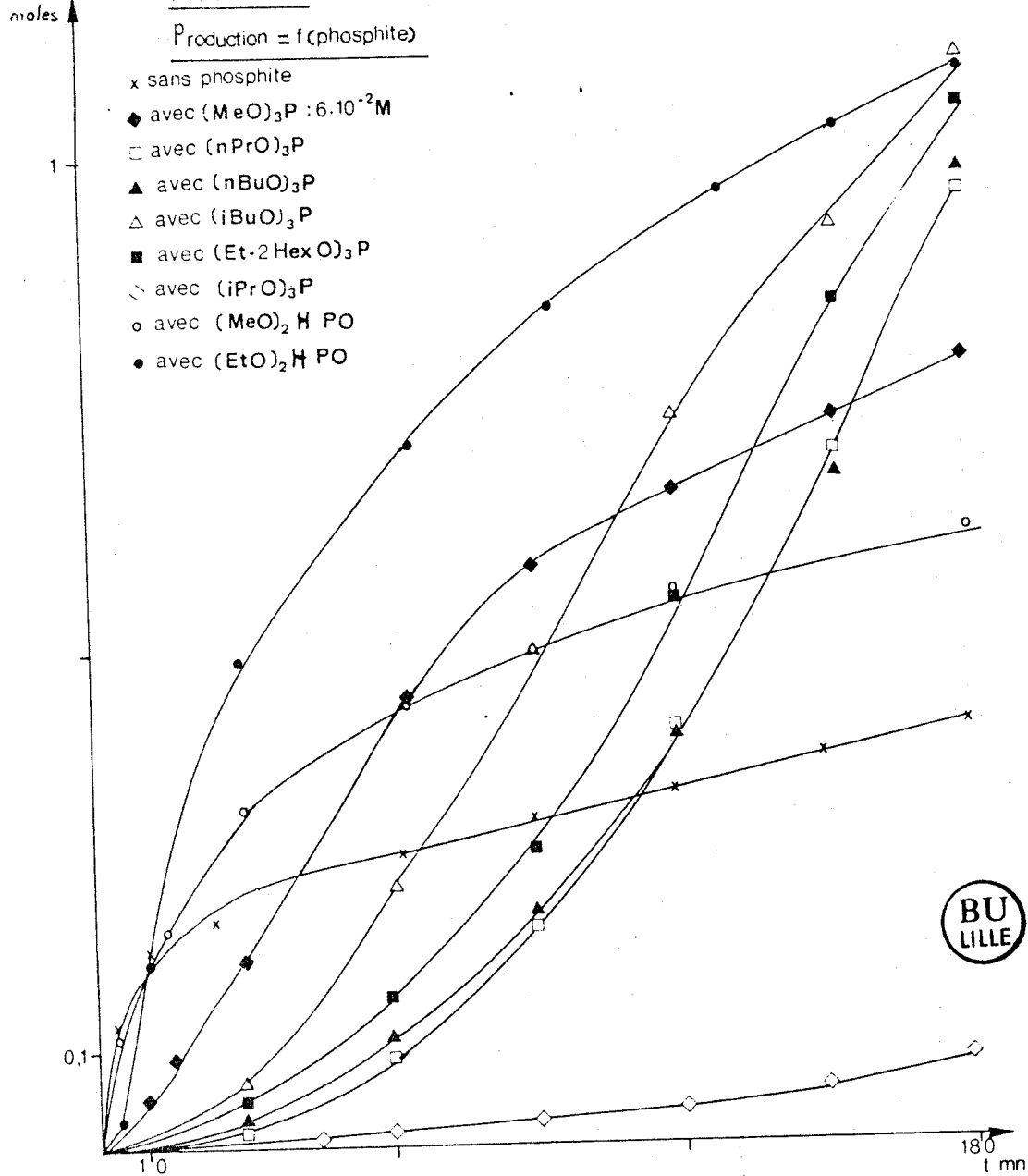
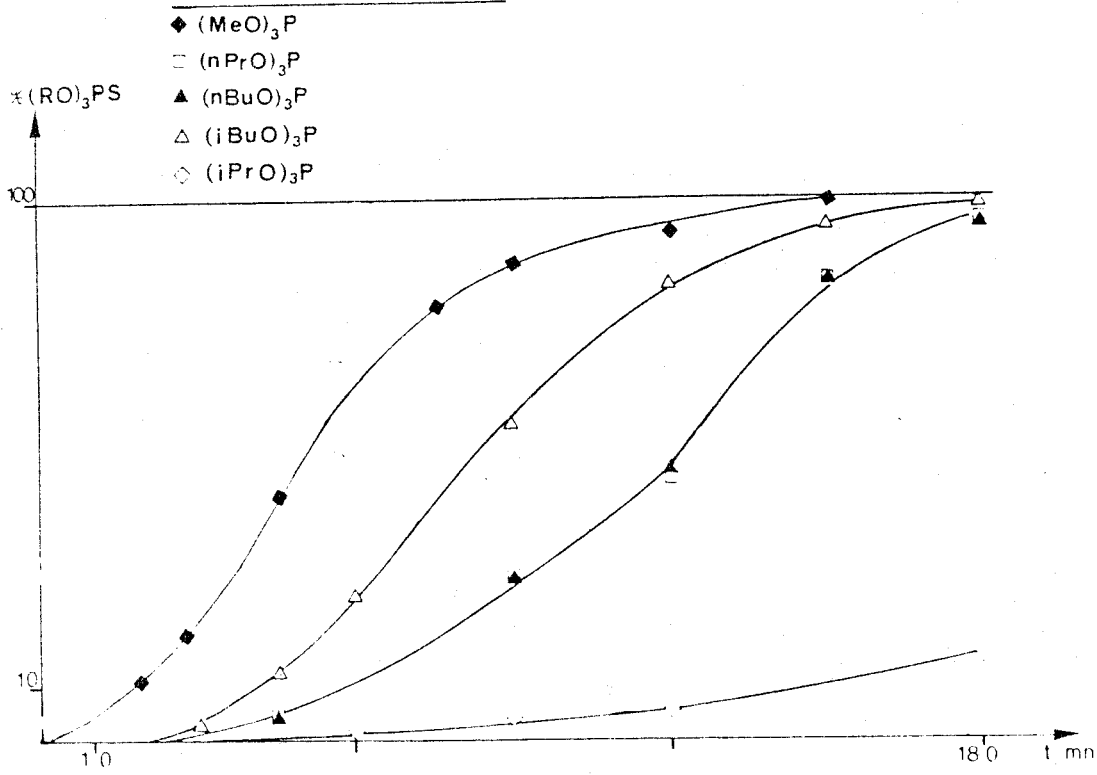


FIGURE 14

Dégradation du phosphite = f(t)



B I B L I O G R A P H I E

- (1) W.E. Vaughan et F.F. Rust
J.Org.Chem. 7,742 (1942)
- (2) PHILLIPS, R.P. Louthan,
Brevet U.S. 3,050,452 (1962)
- (3) C.R. Morgan, F. Nagotta et A.D. Ketley,
J.Polym.Chem. 15,627 (1977)

CHAPITRE II

II INTERACTIONS ENTRE PARAMETRES INITIAUX
DE LA PHOTOREACTION

Etant donné le nombre important de paramètres (nombre de composés entrant dans la photosynthèse, concentrations, temps d'irradiation, etc...) nous avons choisi d'étudier, dans un premier temps, les types d'interactions physiques et (ou) chimiques entre phosphite et un couple de réaction comprenant toujours la benzophénone.

Le solvant nous est apparu, au cours du précédent chapitre, avoir un rôle déterminant dans le déroulement de la photosynthèse. Nous examinerons donc en premier lieu les interactions photochimiques et photophysiques du diglyme et du benzène avec la benzophénone.

1 Interactions benzophénone - Solvants.

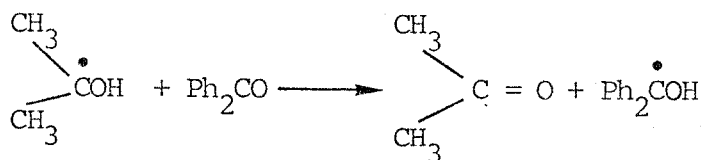
- a. Rappels bibliographiques.

La photoréactivité de la benzophénone avec les solvants à hydrogènes labiles a été et reste toujours un sujet de controverse de même que les interactions avec le benzène auquel il est cependant difficile d'arracher un H[•].

L'abstraction d'un hydrogène par la cétone excitée dans son état triplet³ (n, π*) est le processus primaire impliqué dans la photoréduction de la benzophénone par un solvant donneur d'H[•]:

$$\text{Ph}_2\text{CO}^3 (n\pi^*) + \text{RH} \longrightarrow \text{Ph}_2\overset{\bullet}{\text{C}}\text{OH} + \text{R}^{\bullet}$$

Les étapes suivantes dépendent de la nature du radical issu du substrat. Ainsi lorsque la photolyse est conduite dans l'isopropanol, le radical $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}^{\bullet} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-OH}$ formé réagit avec une seconde molécule de benzophénone (à l'état fondamental) selon le schéma :



et non avec le radical semipinacol ($\text{Ph}_2\overset{\bullet}{\text{C}}\text{OH}$), la formation de benzhydrol (Ph_2CHOH) n'ayant jamais été mise en évidence.

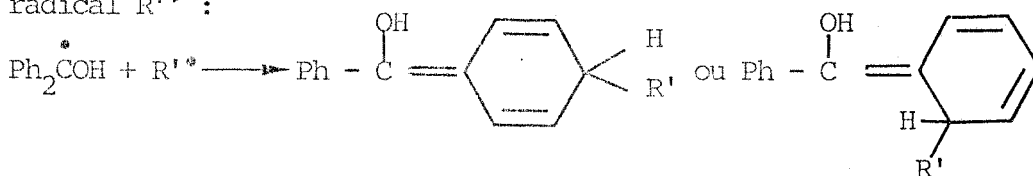
La recombinaison des radicaux fournit le benzopinacol :



Le rendement quantique de cette réaction, en milieu désoxygéné, est alors proche de 2.

Lorsque le solvant n'est pas un alcool, les radicaux R^\bullet générés se réorganisent pour conduire soit à une dimérisation soit à une dismutation. Dans le cas d'un éther tel que le méthoxy-2 octane, la formation du glycol s'effectue avec un rendement quantique de 0,34 (1).

A ce propos, de nombreuses études ont fait apparaître la présence d'une espèce nouvelle dans un domaine d'absorption recouvrant celui de la benzophénone. Cette dernière semble résulter du couplage en ortho ou para du radical $\text{Ph}_2\overset{\bullet}{\text{C}}\text{OH}$ avec un second radical R'^\bullet :



Filipescu et Minn (2) ont suggéré que R'^\bullet était issu du solvant et que par exemple pour les photolyses effectuées dans l'isopropanol, $\text{CH}_3 - \overset{\bullet}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{OH}$ serait le radical qui se combine en para du

semipinacol. Cette hypothèse sera ultérieurement rejetée par Wagner en particulier (3). Il semble maintenant bien établi que cette espèce transitoire est obtenue par l'amalgame de 2 radicaux $\text{Ph}_2\overset{\bullet}{\text{C}}\text{OH}$. Il est montré que cet "isobenzopinacol" se dégrade à l'abri de la lumière, phénomène accéléré en présence d'oxygène. A partir de leurs mesures Chilton et Coll. (4) ont conclu qu'environ 2 % de la cétone consommée génère l'espèce transitoire. En outre, par évaluation de la durée de vie de l'état triplet de Ph_2CO , ils ont prouvé que l'entité instable inhibait ce triplet. Ils constatent également qu'en cours de photolyse la naissance des deux espèces (benzopinacol et isobenzopinacol) est simultanée et non consécutive.

La photolyse de la benzophénone dans le benzène aboutit à trois composés principaux : le benzopinacol, le biphenyle et le biphenyl-4 diphényl carbinol avec un rendement quantique, de disparition du dérivé carbonyle, très faible (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$) (5).

Le paradoxe : inefficacité de cette réaction, durée de vie courte de $^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ (2-10 μs), dans le benzène a amené les chercheurs à poursuivre leurs investigations en vue de déterminer les causes de la désactivation de la cétone excitée. Ils en sont arrivés à postuler la création d'un complexe du type :



- d'un faible effet isotopique, produit par C_6D_6 , sur Ph_2CO^* (6)

- d'un faible rendement quantique (0,022) de formation de $\text{Ph}_2\text{COH}^\bullet$ déterminé par flash photolyse (7). Cette technique a par ailleurs permis de mettre en évidence une 3eme espèce transitoire (autre que $^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ et $\text{Ph}_2\text{COH}^\bullet$).

- d'une corrélation satisfaisante entre constante d'inhibition du triplet de la benzophénone par divers dérivés du benzène.

Par ailleurs, l'irradiation de la benzophénone dans le benzène s'accompagne de l'apparition d'espèces absorbant dans une région se situant entre 300 et 420 nm (domaine spectral de la benzophénone) et dont aucune correspond à des entités isolées.

Pour les besoins de notre étude, nous avons repris ces photolyses dans le diglyme et le benzène en présence ou non de triméthyl phosphite et nous avons alors comparé les résultats.

b. Résultats.

** Dans le diglyme

Afin de réaliser ces expériences nous avons utilisé deux techniques différentes.

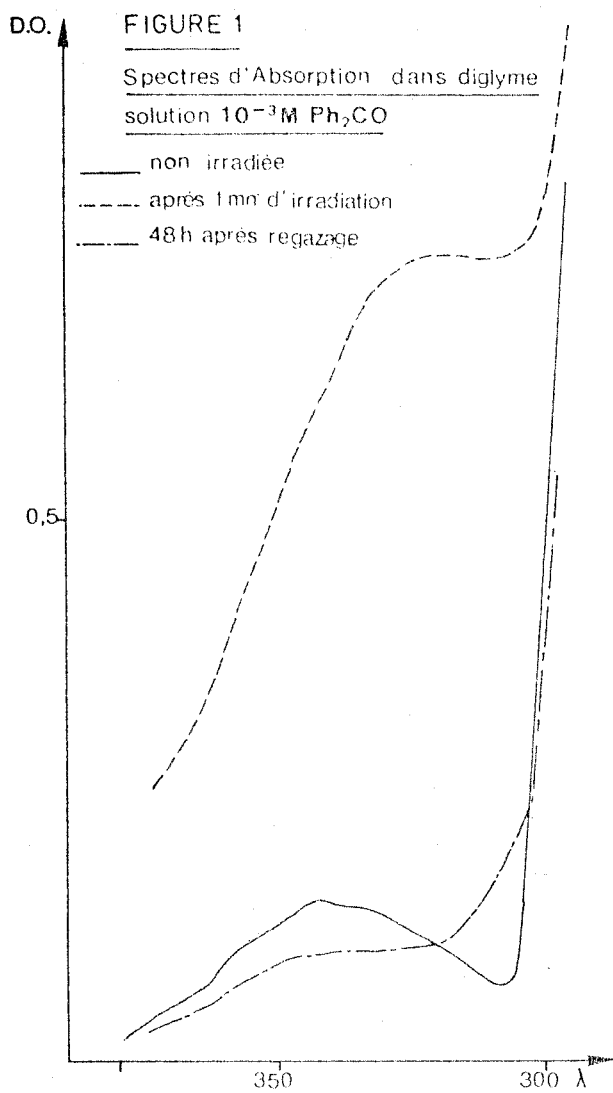
Pour la première qui permet de faire des mesures d'absorption et d'émission sans aucun contact avec le milieu extérieur

On emploie des cellules carrées (adaptables aux deux spectrophotomètres) munies d'un réservoir en pyrex qui rend possible le dégazage (4 cycles à 10^{-5} bar). Les photolyses s'effectuent dans un réacteur Rayonet RPR 208 à l'aide de 8 lampes R.U.L. 350 nm.

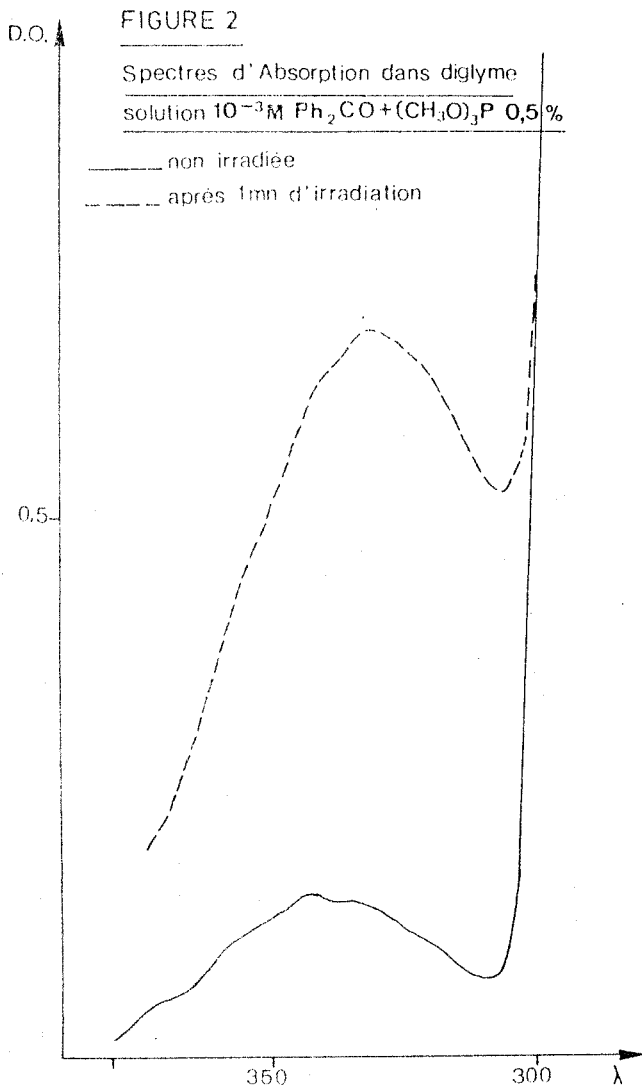
Pour la seconde on se sert d'un réacteur de quartz muni d'une gaine pyrex, les irradiations se faisant avec une lampe Hanovia 400 W et sur 200 cm^3 de solution dégazée par un courant continu d'azote. Cette méthode offre la possibilité d'une analyse chromatographique et R.M.N. (après évacuation du solvant).

Avec le premier procédé, on fera l'étude spectrale du comportement photochimique d'une solution (5 cm^3 , 10^{-3} M) de Ph_2CO exempte ou non de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (0,5 %).

A l'instar des études décrites dans la littérature, en l'absence de phosphite et après une minute d'exposition, on observe une nouvelle espèce qui absorbe vers 330 nm (figure 1). Cette entité est instable. On constate en effet, que son absorption diminue rapidement après regazage permettant alors de visualiser l'importante consommation de la benzophénone. Quant à la phosphorescence de cette dernière, elle est difficilement détectable, le diglyme l'inhibant. En revanche, après photolyse on remarque par fluorimétrie une nouvelle espèce dont le spectre correspond au benzopinacol. Pour la solution contenant du phosphite, la formation de l'isobenzopinacol est plus lente (figure 2). Après regazage apparaît de nouveau l'absorption de la benzophénone. Les spectres d'émission confirment que la formation du benzopinacol est moins importante. Après photolyse d'une solution 10^{-2} M de Ph_2CO dans 200 cm^3 de diglyme, l'analyse par R.M.N. et c.p.v. S.M. du mélange entérine les résultats antérieurs : en présence de phosphite l'apparition du pinacol est retardée.



*Dans le benzène.



Utilisant les conditions opératoires précédentes, peu de modifications spectrales surviennent lors du suivi de la réaction par U.V. (en cellules dégazées) : nous sommes donc en plein accord avec les résultats de J. Dédinas (5). Toutefois, on obtient plus de renseignements par la spectrométrie d'émission. Outre la très forte inhibition de la phosphorescence de Ph_2CO par le phosphite, les spectres recueillis après photolyse diffèrent nettement ; c'est ainsi que sans composé phosphoré une entité très émissive apparaît avec des maxima de 380 à 420 nm (longueur d'onde d'excitation 350 nm), toujours présente après regazage.

Les solutions $10^{-2}M$ de Ph_2CO irradiées 10 heures avec la source Hanovia 400 W corroborent les précédentes observations à savoir que seul 15 % de la benzophénone est consommée en l'absence de phosphite alors qu'en sa présence elle ne semble pas avoir disparue. Par spectrométrie de masse et R.M.N. on détecte dans les premiers cas du biphenyl, du benzopinacol ainsi que divers éthers aromatiques alors que seuls Ph_2CO et $(CH_3O)_3P$ peuvent être détectés dans le second.

c. Etudes spectroscopiques. Mesure des constantes d'inhibition de la benzophénone par les phosphites.

Les résultats obtenus nous ont amené à réaliser l'étude spectroscopique de la désactivation de l'état excité triplet de la benzophénone dans les deux solvants avec et sans phosphite.

En premier lieu nous avons mesuré, par divers phosphites, les constantes d'inhibition bimoléculaire : k_q de la phosphorescence de Ph_2CO .

Mesure de k_q

Davidson et Lambeth (8) mesurèrent en présence de différents phosphites les constantes de photoréduction de la benzophénone par le benzhydrol et Scaiano (9) a ultérieurement exploité leurs résultats en déterminant les constantes k_q de ces espèces phosphorées. *Pour* notre part k_q a été déterminé par application du traitement classique de Stern-Volmer aux spectres de phosphorescence :

$$I_o/I_Q = \phi_o/\phi_Q = 1 + Kq^3 \tau [Q] = 1 + k_{sv} [Q]$$

I_o : intensité de phosphorescence de Ph_2CO en l'absence d'inhibiteur

I_Q : " " " " " en présence d'inhibiteur

ϕ_o : rendement quantique de phosphorescence en absence d'inhibiteur

ϕ_Q : " " " " " en présence d'inhibiteur

τ^3 : durée de vie radiative du triplet de la benzophénone.

k_q : constante d'inhibition bimoléculaire

K_{sv} : pente de la droite de Stern-Volmer

Lorsque l'on porte I_o/I_Q en fonction de la concentration en phosphite, on obtient une droite dont la pente K_{sv} permet d'accéder à k_q . La valeur choisie pour τ^3 est $6,5 \mu\text{sec}$. Les valeurs fournies par la littérature varient entre 2 et $10 \mu\text{sec}$. Mais cette valeur de $6,5 \mu\text{sec}$ a été préférée puisque correspondant à celle employée par S.G. Cohen lors de son étude comparative des constantes d'inhibition de $^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$ par diverses espèces (10). Pour neuf dérivés phosphorés nous obtenons les valeurs inscrites dans le tableau I :

Dérivé phosphoré	Ksv mol.l ⁻¹	kg mol.lsec ⁻¹	I.P. (c) eV
1 triméthyl phosphite (MeO) ₃ P	725	1,1.10 ⁸ 2,45.10 ⁸ (a) 2,35.10 ⁸ (b)	9,2
2 tri npropyl phosphite (nPrO) ₃ P	2150	3,3.10 ⁸	8,85
3 tri nbutyl phosphite (nBuO) ₃ P	1200	1,85.10 ⁸	8,8
4 tri iso butyl phosphite (iBuO) ₃ P	2250	3,4.10 ⁸	8,7
5 triéthyl-2hexyl phosphite (Et-2HexO) ₃ P	1950	3 .10 ⁸	8,65
6 tri iso propyl phosphite (iPrO) ₃ P	1600	2,4.10 ⁸	8,75
7 triphényl phosphite (PhO) ₃ P	2350	3,6.10 ⁸	8,55
8 diméthylphosphite (CH ₃ O) ₂ P(H)O	2,3	3,5.10 ⁵	
9 di ethyl phosphite (EtO) ₂ P(H)O	3,2	4,9.10 ⁵	



(a.) déterminé au Muséum d'histoire naturelle par photolyse éclair

(b.) déterminé par Scaïano (9)

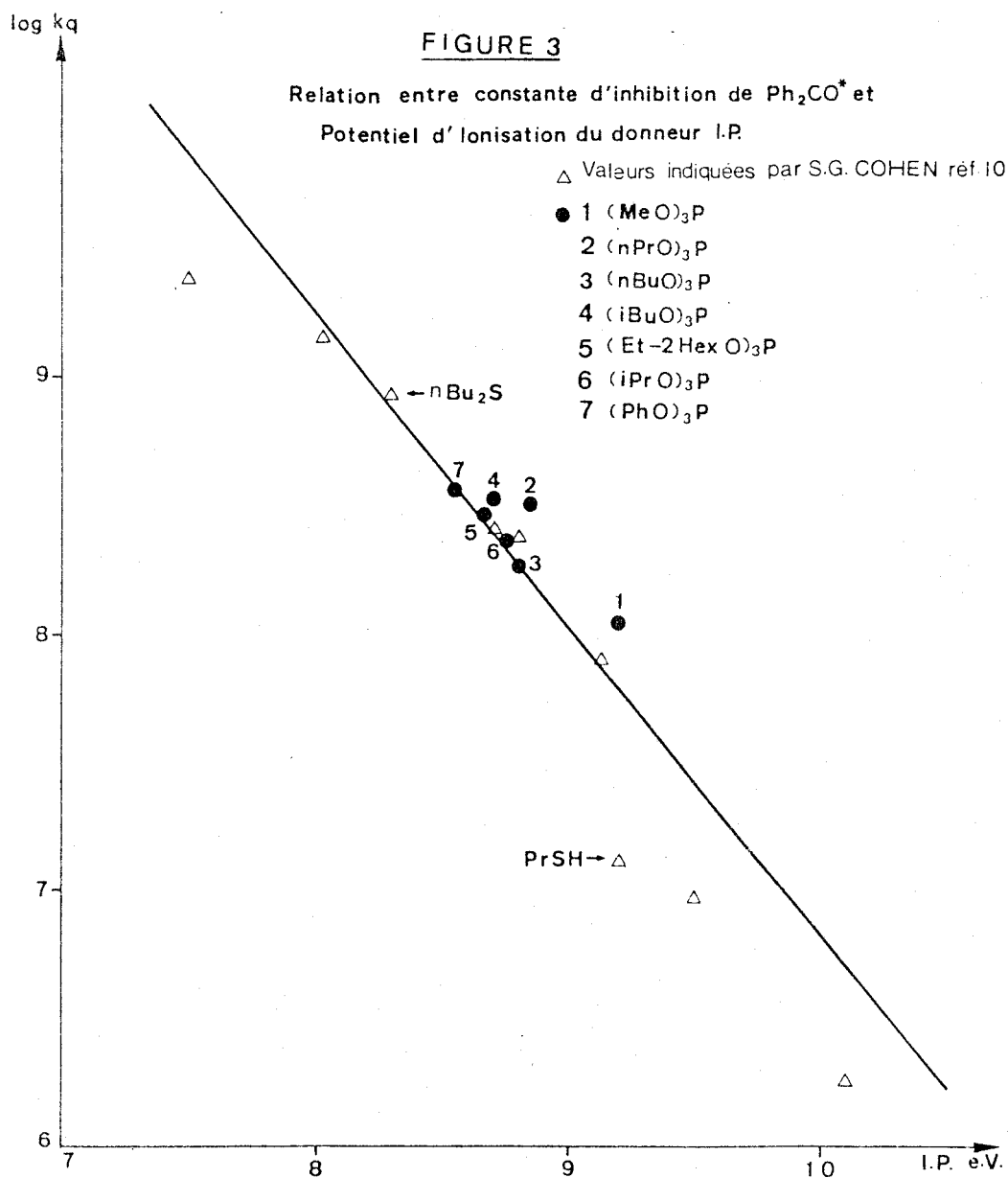
(c.) déterminé au Laboratoire de Physico-chimie moléculaire (Université de Pau et des pays de l'Adour), sous la direction de Madame Pfister-Guillouzo

TABLEAU I

Pour le triméthyl phosphite les valeurs de k_q que nous avons obtenues concordent parfaitement avec celle de Scaïano (9) : cette observation laisse supposer qu'aucun phénomène, autre que cette inhibition, n'intervient lors de la photoréduction de la benzophénone en présence de phosphite.

Les valeurs de ces inhibitions sont tout à fait en accord avec les potentiels d'ionisation (I.P.) des phosphites.

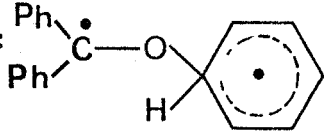
En effet, si nous plaçons les constantes relatives aux phosphites sur la courbe de corrélation, établie par cohen (10), entre I.P. et $\log k_q$ de différents types de composés (amines, mercaptans, sulfures) nous observons (figure 3) qu'elles s'y intègrent parfaitement.



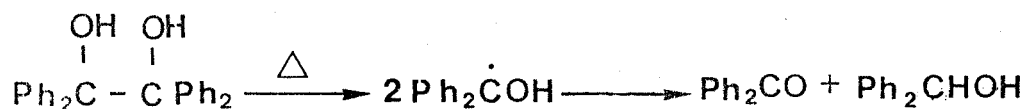
Comme il était prévisible, les comportements des dérivés dialkylés et trialkylés diffèrent et les faibles valeurs de k_q pour les diéthyl et diméthyl phosphites permettent en partie d'expliquer l'absence de période d'induction lors des synthèses du PrSH en présence de ces deux espèces phosphorées.

Cependant, aucun lien n'a pu être fait entre les courbes de production décrites au premier chapitre (figure 3, p. 24) les constantes de k_q .

d. Interactions phosphites - espèces transitoires dérivées de la benzophénone.

Comme nous l'avons relevé précédemment (a-b), l'isobenzopinacol et l'espèce :  se forment plus lentement lorsque la photolyse est effectuée en présence d'un dérivé trivalent du phosphore. Afin de vérifier que ce phénomène est principalement dû à la désactivation du triplet de Ph_2CO nous avons contrôlé que $(\text{RO})_3\text{P}$ ne détruisait pas ces espèces transitoires. A cet effet, nous avons irradié (à 350 nm) dans le diglyme et le benzène, la benzophénone (10^{-3}M , 1mm) en cellules dégazées. Après cette opération, on enregistre les spectres d'absorption et d'émission puis on introduit sous vide du triméthyl phosphite. Il n'y a alors aucun phénomène spectral nouveau et on peut raisonnablement en conclure que le promoteur n'intervient pas à ce niveau de la réaction.

Au cours de la photolyse de Ph_2CO en solution et en dehors de l'isobenzopinacol, le radical $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ est préalablement généré. Pour déterminer le comportement de ce radical en présence d'un phosphite nous l'avons produit thermiquement ; sa dismutation en benzhydrol et benzophénone a été suivie par spectrométrie ultra-violette.



La vitesse de formation de la cétone est identique avec ou sans dérivé phosphoré. Ainsi la thermolyse, à 150°C, de benzopinacol ($2 \cdot 10^{-2}$ M dans le benzène) en présence ou absence de triméthyl phosphite (10^{-2} M) entraîne une concentration de $3,2 \cdot 10^{-3}$ M de benzophénone après 30 mn de chauffage. En fin de thermolyse (après 120 mn) nous avons pu confirmer par R.M.N. que la dégradation du diol (40 %) était identique avec ou sans $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ et que les concentrations en benzophénone et benzhydrol étaient égales. Par ailleurs, le triméthylphosphite est intégralement restitué.

Cette opération effectuée en présence de promoteur ne déplace donc pas l'équilibre thermique.

Il se confirmerait alors que le composé phosphoré ne réagit pas avec une quelconque espèce transitoire dérivant de l'initiateur.

2 Interactions benzophénone H₂S

Au cours de nos essais ainsi que ceux effectués par les chercheurs du C.R.L. il est constamment apparu que la photosynthèse du propyl mercaptan était difficile et parfois même impossible lorsque la benzophénone et H₂S étaient préirradiés seuls et ceci quelque soit le solvant et la concentration en dérivé phosphoré ajouté par la suite.

Nous avons examiné les causes de cette asphyxie de la synthèse et dans ce but nous avons entrepris l'examen détaillé de la nature des espèces éventuellement formées. Dans un premier temps nous avons fait appel aux méthodes spectroscopiques précédemment décrites. Par la suite, nous avons prolongé l'analyse des espèces transitoires à des études par R.P.E. et par photolyse éclair.

Analyse des espèces synthétisées lors de l'irradiation du couple H_2S-Ph_2CO

- Dans le diglyme

Dans ce solvant la benzophénone (0,1 M) est rapidement consommée donnant alors naissance au benzopinacol. Parallèlement, il se forme une quantité importante de soufre. Lorsque du triméthyl phosphite (0,2M) est introduit préalablement on observe, outre la présence de pinacol, la formation de thiophosphate $(CH_3O)_3PS$. Ces résultats sont regroupés dans le tableau II.

! temps d'irra- ! diation* en	! $Ph_2CO + H_2S$! $Ph_2CO + H_2S$! $\xrightarrow[(CH_3O)_3P]{h\nu}$!
! mn	! benzopinacol ! formé %	! benzopinacol ! formé %	! $(CH_3O)_3PS$! %
! 15	! 12	! 15	!	!
! 30	! 18	! 32	! 30	!
! 45	! 29	! 52	! 40	!
! 60	! 36	! 61	!	!
! 75	! 45	! 68	!	!
! 90	! 65	! 80	! 60	!
! 105	! 81	! 87	!	!
! 120	!	!	! 70	!
! 165	! 100	! 100	! 83	!

*Source : lampe HANOVIA 400W

TABLEAU II

L'analyse par spectrométrie de masse du mélange réactionnel permet non seulement d'identifier ces composés mais encore de mettre en évidence des espèces issues de la recom-

binaison des radicaux formés à partir du solvant, du type $\text{CH}_3\text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n\text{CH}_3$. Ainsi on retrouve pour trois composés repérés en c.p.v. les pics de masse $M/e = 73$ ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$) et 59 ($\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$). Ceci nous amène à induire que des hydrogènes sont arrachés au solvant par la benzophénone excitée.

Par ailleurs lorsque ces entités ($\text{H}_2\text{S} - \text{Ph}_2\text{CO}$) sont photolysées en cellules dégazées, le suivi de la réaction par spectrométrie U.V. indique que l'"isobenzopinacol" est synthétisé. Sa concentration est cependant moins importante que lors des essais effectués en solution exempte d'hydrogène sulfuré.

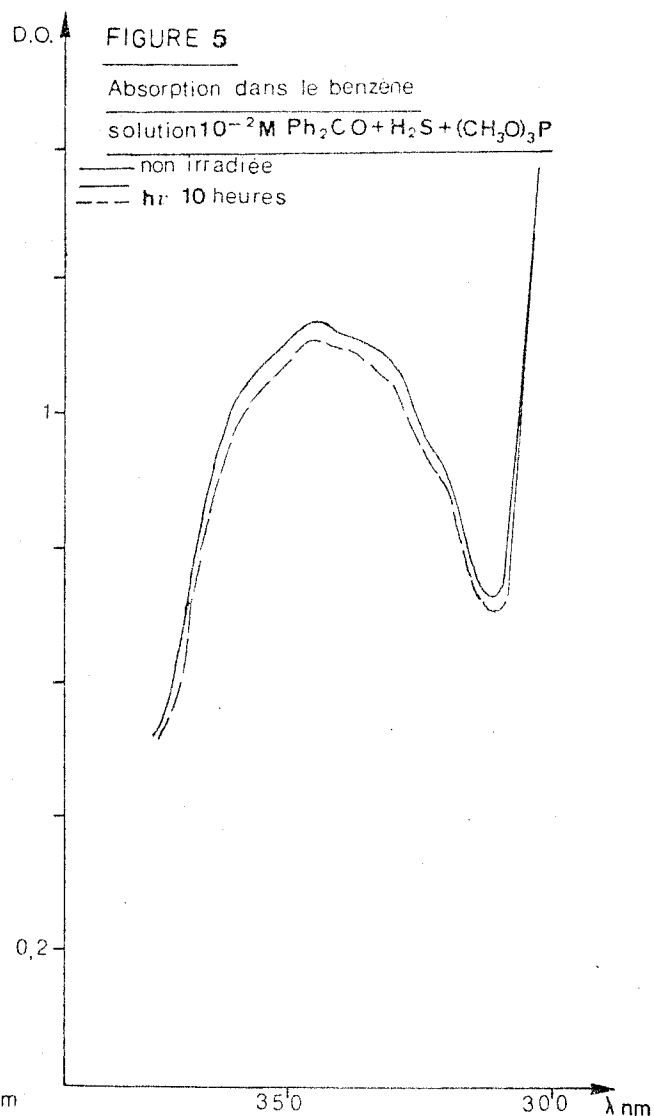
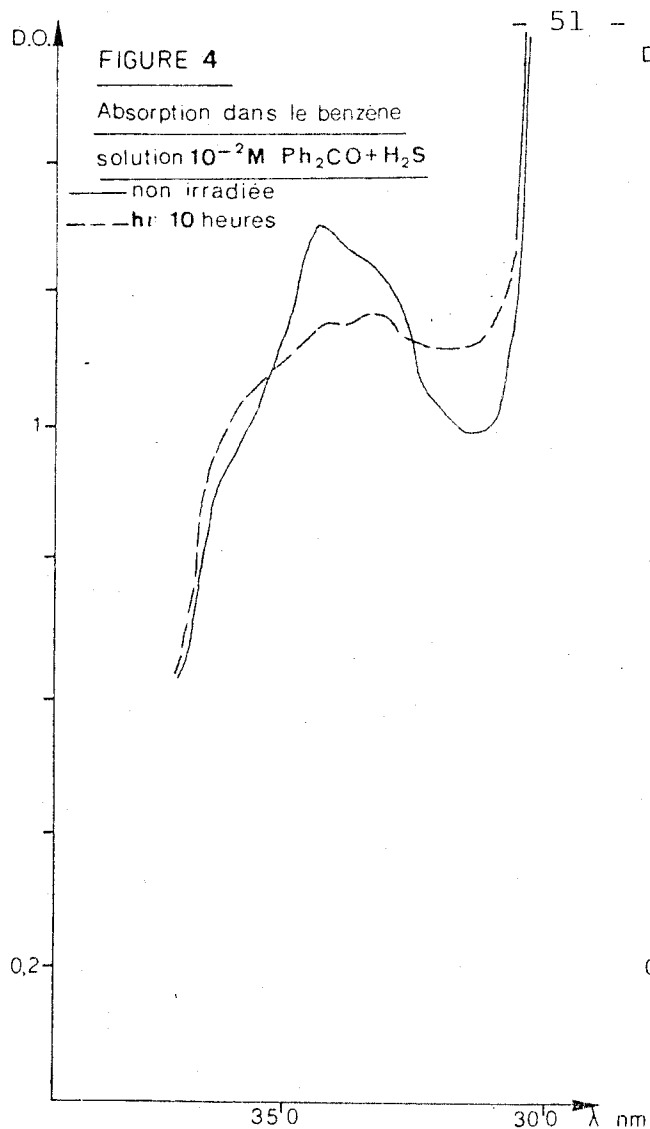
- Dans le benzène

Nous observons des comportements différents des réactifs lors des expériences conduites dans le benzène avec des modes opératoires identiques aux précédents. En effet, après 10 heures de photolyse par une lampe Hanovia 400 W dont le rayonnement est filtré par le pyrex, la cétone est peu consommée, comme le mentionne les spectres U.V. reproduits sur la figure 4. Ce résultat est attesté par la R.M.N. qui nous apprend que 16 % de benzophénone s'est transformée en benzopinacol en l'absence de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ alors qu'en sa présence la quantité de diol est trop faible pour être chiffrée (figure 5). Si la concentration du soufre recueilli est faible sans le phosphite, avec lui elle est nulle.

Les proportions du composé phosphoré ayant fixé un atome de soufre en fonction du temps sont traduites dans le tableau suivant (III) :

!	:	:	:	:	!
! Temps d'irradia-	:	:	:	:	!
! en mn	:	120	:	240	:
	:	:	:	360	:
	:	:	:	600	!
! -----	! -----	! -----	! -----	! -----	!
! % de $(\text{MeO})_3\text{P}$:	:	:	:	!
! transformé en thi-	:	5	:	8	:
! phosphate $(\text{MeO})_3\text{PS}$:	:	:	11	:
!	:	:	:	19	!
!	:	:	:	:	!

TABLEAU III



Lorsque ces photolyses sont reprises (8 lampes R.U.L. 350 nm) dans le benzène en cellules préalablement dégazées les mélanges obtenus sont analysés par spectrométrie d'émission et d'absorption. En ce qui concerne l'initiateur, il accusera une baisse sensible de sa phosphorescence dont on pourra remarquer qu'elle est supérieure à ce que l'on pourrait attendre en se référant à la consommation de Ph_2CO (mesurée par U.V.). Ce phénomène peut être interprété par une inhibition partielle de cette phosphorescence par l'une des espèces transitoires résultant de l'interaction benzophénone-benzène (voir chapitre II page 41). Lorsqu'il y a du phosphite, le phénomène est le même.

Signalons également que l'addition d'un phosphite en fin d'irradiation (H_2S-Ph_2CO) ne modifie pas le spectre d'absorption ce qui confirme que même en présence d' H_2S le rôle du phosphite n'est pas de détruire les espèces transitoires.

Nous avons également photolysé ces mélanges (Ph_2CO , H_2S) avec ou sans $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ dans la sonde d'un appareil de R.M.N. en espérant ainsi visualiser les recombinaisons radicalaires. Aucun signal de P.A.N.I.C. n'a malheureusement pu être détecté lors de la formation du thiophosphate ou du benzopinacol [ces composés étant synthétisés en plus grandes quantités dans les conditions opératoires alors instaurées (lampe Philips SP 1000, solution non thermostatée induisant probablement la décomposition thermique d' H_2S)].

De ces diverses expériences, nous relevons essentiellement que :

- Lors de la photolyse dans le diglyme, des composés de dégradation de ce solvant sont présents, fait qui tendrait à prouver que ce dernier réagit probablement avec la benzophénone excitée.

- Contrairement à ce qui se passe dans le diglyme on observe dans le benzène une faible proportion de benzopinacol ainsi qu'une sulfuration minime du phosphite.

Cette différence de réactivité du couple $\text{H}_2\text{S} - \text{Ph}_2\text{CO}$ dans les deux solvants laisse supposer que la benzophénone dans son état excité triplet est dans l'impossibilité d'arracher un hydrogène à H_2S .

Pour vérifier cette hypothèse nous avons entrepris une approche scientifique différente. Nous avons ainsi réalisé une étude par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) dans le but de visualiser les radicaux formés au cours des interactions $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{S}$. Ultérieurement, par photolyse éclair, nous avons analysé les intermédiaires initialement engendrés.

Par ailleurs, au cours de l'enregistrement du spectre d'émission de $^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ nous avons relevé une désactivation de cette espèce par H_2S . Nous avons donc cherché à déterminer sa constante d'inhibition.

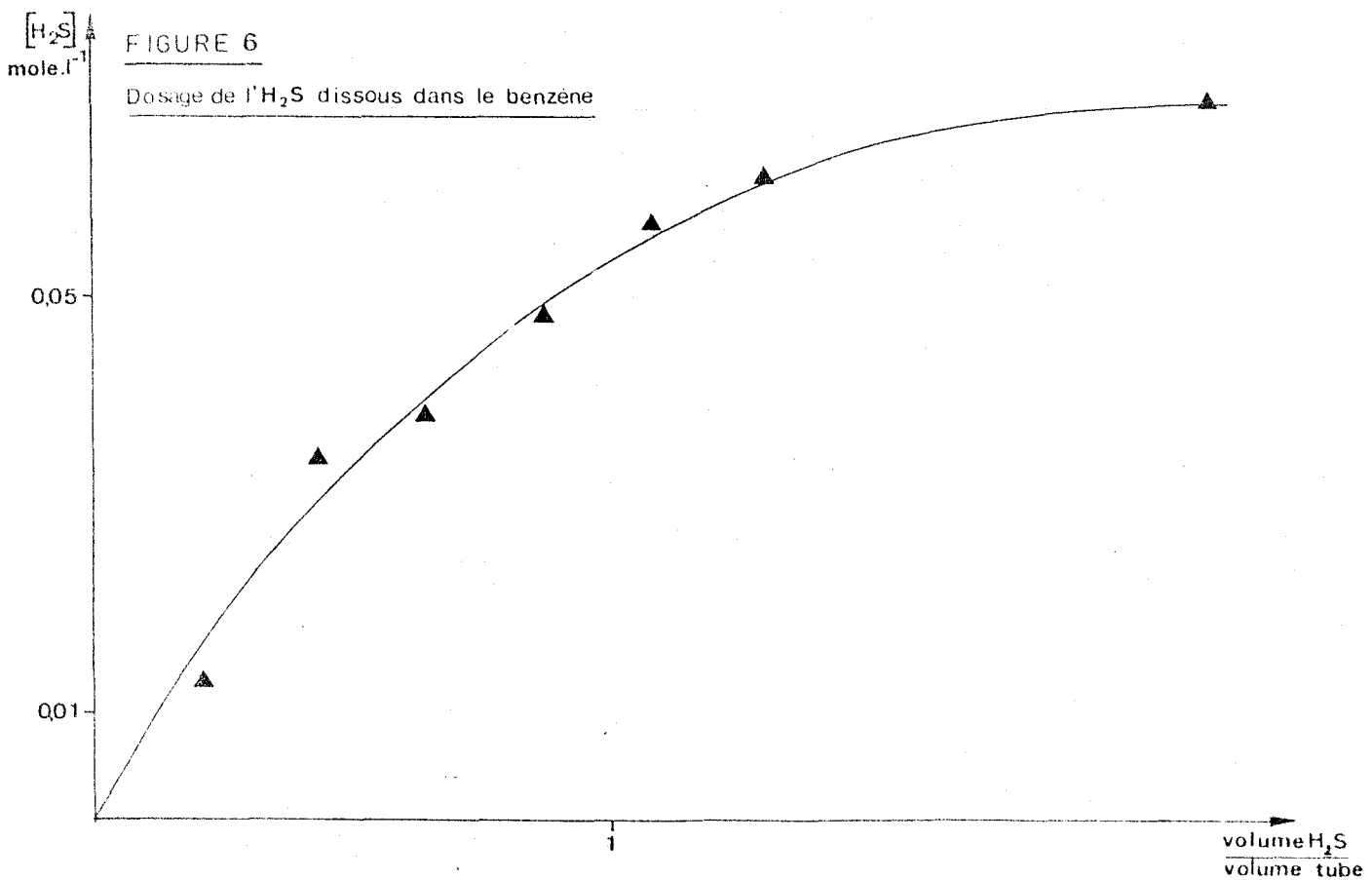
Il s'avère tout aussi nécessaire de contrôler que le triméthyl thiophosphate $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$ est bien issu de la réaction du phosphite avec le radical HS^{\cdot} .

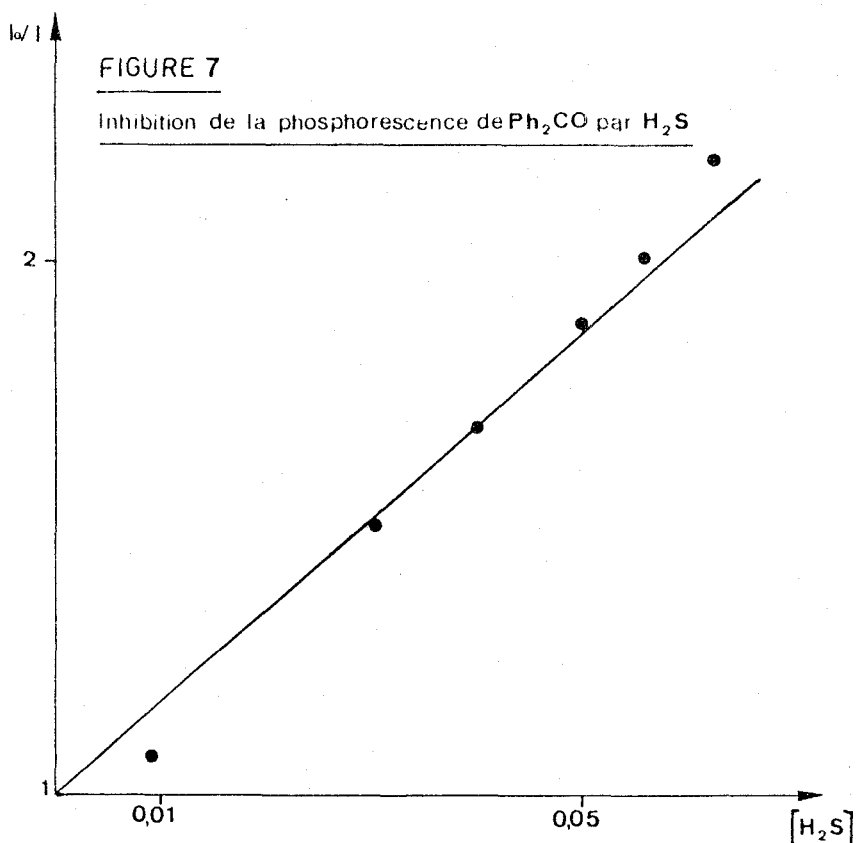
a) Inhibition de ${}^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ par H_2S

H_2S étant un gaz, déterminer la quantité de cette espèce dissoute est une opération délicate. Elle justifie un mode opératoire particulier qu'il est utile de décrire :

La R.M.N. constitue incontestablement la meilleure technique pour mesurer la concentration en gaz dissous. Nous insérons différents volumes connus d' H_2S dans un tube R.M.N. (de volume interne $2,6 \text{ cm}^3$) contenant préalablement $1,2 \text{ cm}^3$ de C_6D_6 dégazé. Nous avons introduit des proportions identiques de gaz et de liquide dans les tubes R.M.N. et les cellules utilisées pour déterminer l'inhibition de la phosphorescence.

Le dosage d' H_2S dissous dans ces conditions (le DMSO étant choisi comme étalon interne) offre la possibilité d'établir la concentration en gaz dissous en fonction du rapport volume d' H_2S introduit (voir partie expérimentale)/volume du récipient (figure 6). Les résultats obtenus sont cohérents et la droiture de Stern-Volmer (figure 7) permet d'accéder à la constante $kq = 2,65 \cdot 10^6 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ($\tau = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$).





En dépit de la concentration en H_2S supérieure par rapport à celle du phosphite dans le milieu réactionnel de synthèse, cette constante est environ 100 fois plus faible ($k_q(\text{phosphites}) : 10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) de sorte que ${}^3(\text{Ph}_2\text{CO})$ interagira toujours prioritairement avec le phosphite.

b) Problème de la présence du triméthyl thiophosphate $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$.

Afin de mettre en évidence la réaction du phosphite avec le radical SH^\bullet , nous avons synthétisé ce dernier par irradiation d' H_2S à 250 nm. Cet essai est réalisé dans le diglyme sur 200 cm^3 d'une solution de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (0,2M) ; l'hydrogène sulfuré est ajouté au rythme de 10 l/H. La photolyse (lampe Hanovia 400 W utilisée sans filtre) conduit à la formation rapide du thiophosphate (tableau IV). En ce qui concerne le soufre, on ne le détecte par U.V. qu'après 90 mn d'irradiation ce qui correspond approximativement à la disparition du phosphite. Il est donc impossible d'établir avec certitude si le thiophosphate provient de l'interaction $((\text{RO})_3\text{P}, \text{SH}^\bullet)$ ou $((\text{RO})_3\text{P}, \text{S}$ dérivant de SH^\bullet puisqu'il est établi que $2\text{HS}^\bullet \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{S}$).

! temps d'irra- ! diation en ! mn	:	:	:	:	:	:
:	15	30	45	60	75	!
! % $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}/$! $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$:	:	:	:	:	!
:	26	50	65	95	100	!

TABLEAU IV

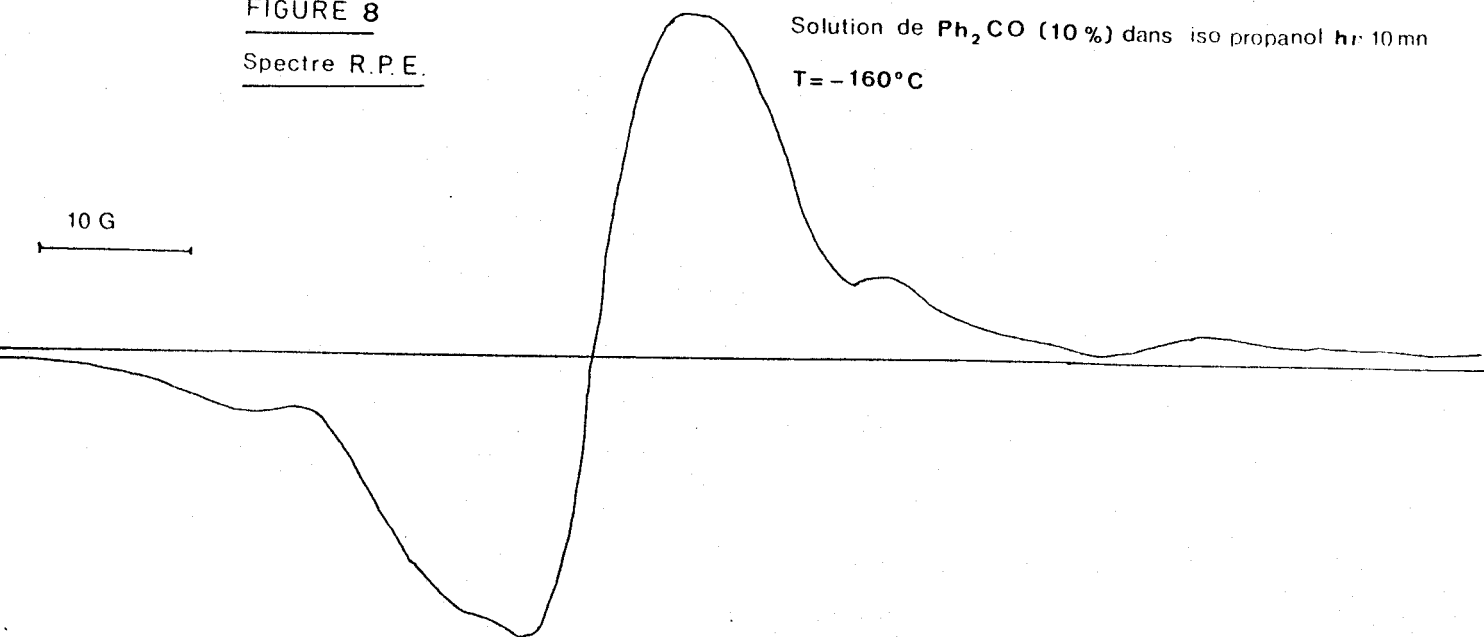
c) Interactions H_2S - Ph_2CO analysées par R.P.E.

Nous avons commencé par effectuer différents essais dans le but de caractériser et d'établir les conditions optimales d'observation des radicaux recherchés. On s'est aperçu qu'en irradiant une solution de benzophénone (10 %) dans l'isopropanol, la gamme de température étant comprise entre -140°C et -160°C , on obtenait une meilleure concentration en semi pinacol : Ph_2COH , l'apparition d'une raie dont la largeur entre pics est de 12 gauss (figure 8) caractérise ce radical.

FIGURE 8

Spectre R.P.E.

Solution de Ph_2CO (10%) dans iso propanol hr 10 mn
 $T = -160^\circ\text{C}$



La spécificité de l'espèce dérivant de l'isopropanol : $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ est 6 raies de largeur entre pics 8 gauss.

Toutes les irradiations sont effectuées à l'aide d'une lampe PHILIPS 500 W dont le rayonnement traverse un filtre (Sorivel CSO.52-9959418) dont la bande passante à une longueur d'onde supérieure à 300 nm (à 310 nm : 5 % des photons sont transmis et 70 % à 360 nm).

Après avoir décrit les spectres nous étudierons le devenir de $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ en présence de divers phosphites.

Dans les différents cas étudiés les spectres obtenus au cours de la photolyse de Ph_2CO dans l'isopropanol en présence de dérivés phosphorés, ont toujours le même aspect : aucune autre espèce n'est détectée, seule l'intensité varie avec le dérivé phosphoré.

La mesure de l'intensité maximale du spectre de $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ varie en sens inverse de la constante d'inhibition de la phosphorescence de Ph_2CO (tableau V) :

!(RO) ₃ P	kg	I max
sans		83
(CH ₃ O) ₃ P	1,1.10 ⁸	33
(BuO) ₃ P	1,85.10 ⁸	27
(PhO) ₃ P	3,6.10 ⁸	21

TABLEAU V

Reprenant des conditions de température identiques aux précédentes nous avons photolysé (en l'absence de filtre) $\text{H}_2\text{S}(0,1\text{M})$ dans le cyclohexane, ceci dans le but de procéder à l'identification de SH^\cdot . Il est très vite ressorti que nous nous trouvions face à deux raies principales (largeur : 37 et 22 Gauss) (figure 9) caractéristiques du radical HS^\cdot .

FIGURE 9

Spectre R.P.E.

H₂S dans le cyclohexane

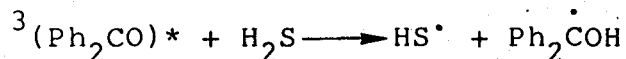
T = -160° C ; hν 3 mn



Dans une autre perspective nous avons procédé à la photolyse ($\lambda > 300$ nm) de la benzophénone dans le benzène ($T \in [-140^\circ, -160^\circ \text{C}]$). Le spectre ainsi acquis comporte une raie dont la largeur est comprise entre 8 et 12 Gauss, qui ne paraît pas correspondre à $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ mais plutôt au spectre d'une espèce transitoire (radical, diradical ?) ; par ailleurs, on notera une intensité faible de ces signaux.

On a ensuite testé le comportement d' H_2S avec la benzophénone dans le benzène. Lorsque la longueur d'onde du rayonnement est supérieure à 300 nm, on observe peu de différences spectrales avec le cas précédent : on ne décelle pas les radicaux $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ et HS^\cdot . En l'occurrence si aucun filtre n'est interposé entre la cellule et la source lumineuse on détecte alors HS^\cdot (signaux précédemment décrits et attribués à HS^\cdot). Nous sommes alors encouragés à penser que $^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ n'est pas en mesure d'arracher un hydrogène à H_2S .

Néanmoins, comme la photosynthèse de mercaptans ne nécessite qu'une très faible quantité initiale de radicaux SH[•], ce dernier résultat ne nous autorisait pas à exclure totalement l'hypothèse d'une étape initiale :



En effet à l'image des mercaptans (RSH) (11) cette équation peut être équilibrée et dans ce cas la concentration stationnaire en Ph₂C[•]OH serait trop faible pour être mesurée. Seule en fait une étude par photolyse éclair pouvait être déterminante sur ce sujet.

Pour ce qui est de la photolyse (dans la sonde d'un appareil de R.P.E. de Ph₂CO et H₂S en présence triméthyl phosphite) on remarquera d'une part qu'il n'y a aucune apparition d'espèce radicalaire nouvelle, d'autre part que le radical engendré (déjà repéré et décrit en solution exempte de dérivé phosphoré) a ici une concentration stationnaire nettement plus faible. On en déduit que le phosphite réduit la concentration en espèce transitoire, phénomène en accord avec l'effet d'inhibition du phosphite et déjà observé lors de la photolyse benzophénone-isopropanol.

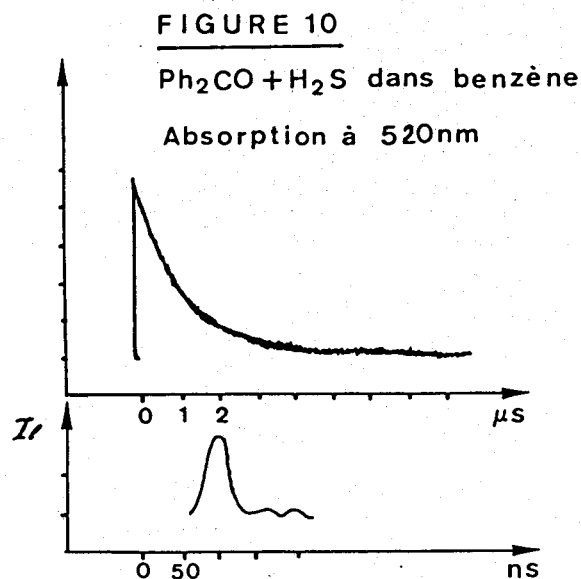
d) Analyse par photolyse éclair

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Biophysique du Muséum d'Histoire Naturelle, laboratoire dirigé par Monsieur le Professeur Bensasson.

Signalons par ailleurs que l'appareil utilisé est celui qui est décrit dans la littérature (12), que la longueur d'onde d'excitation du laser est 353 nm et enfin que les signaux du laser et d'absorption sont impressionnés sur plaque photo et sont enregistrés (figure 10) tous les 10 nm de 410 nm à 610 nm.

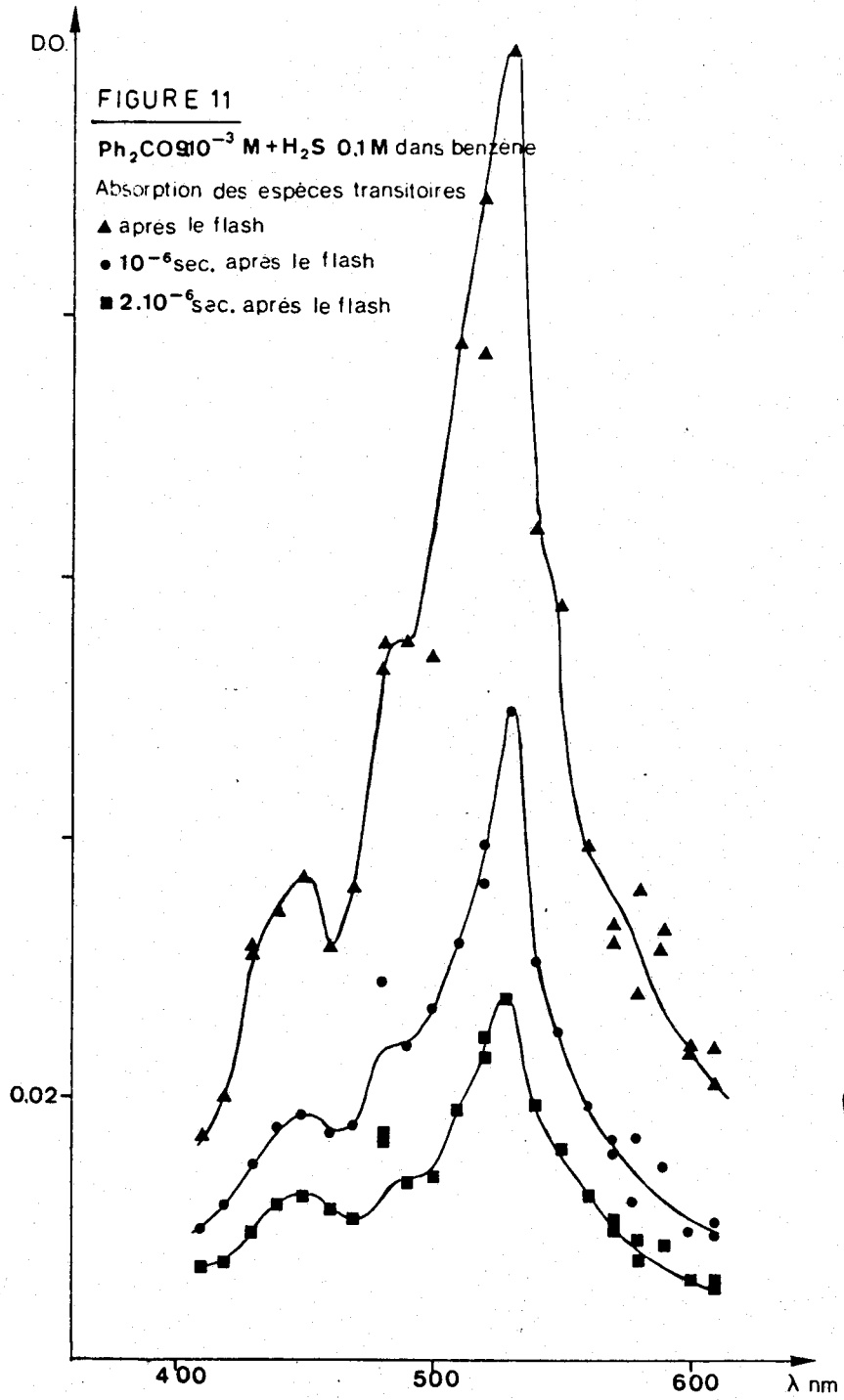
En premier lieu, afin de réaliser la photolyse des échantillons de benzophénone et d'H₂S nous avons commencé par dégazer la benzophénone (9.10⁻³M) dans le benzène à laquelle nous avons ajouté l'hydrogène sulfuré (0,1M).

Après une première analyse des photos recueillies (figure 10) on peut conclure à l'absence de radicaux $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$. En effet, il aurait été logique d'obtenir un signal long (retour lent à la ligne de base), en présence de cette espèce à la durée de vie longue ($\lambda = 520 \text{ nm}$), ce qui n'a pas été le cas.

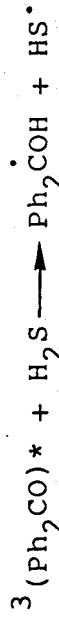


A partir des signaux d'absorption ainsi obtenus nous calculerons, et ceci à différents temps, la densité optique relative des espèces formées. Pour ce faire, nous procéderons comme suit :

- Lecture directe sur l'appareil de l'intensité initiale du flash d'analyse (xénon).
- Etant donné que le flash laser n'est pas stable en intensité (I_t) pour obtenir des densités optiques cohérentes, nous ferons intervenir ce facteur correctif.
- A différentes longueurs d'onde les mesures seront effectuées sur un premier échantillon et vérifiées sur un second. On a alors calculé et reporté sur la figure 11 les densités optiques relatives : $\text{D.O.} = \log \frac{I_0}{I_0 - \Delta I} / I_t$ des signaux émis immédiatement, 1 μsec et 2 μsec après le flash.



On constate une parfaite correspondance entre ces courbes et celles de l'absorption du triplet de la benzophénone telles qu'elles ont été décrites dans la littérature (13). D'où on en conclut que si l'arrachement d'hydrogène :



a lieu son rendement est inférieur à 5 % (limite de détection de l'appareil).

Des clichés obtenus nous pouvons également déterminer la constante d'inhibition de Ph_2CO_3 par H_2S . En effet, H_2S en désactivant le triplet de la benzophénone diminue la durée de vie de cet état selon la relation :

$$\text{D.O.} = \text{D.O.}_0 e^{-(k_0 + k_Q)t}$$

$k_0 = 1,5 \cdot 10^5 \text{sec}^{-1}$ (durée de vie du triplet en l'absence d'inhibiteur)

$[Q]$: concentration en inhibiteur (H_2S)

La concentration en H_2S étant d'environ 0,1 M, la valeur obtenue pour k_Q ($2,9 \cdot 10^{+6} \text{l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) est en parfait accord avec le résultat acquis précédemment par inhibition de la phosphorescence ($2,65 \cdot 10^6 \text{l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)

Avant d'étudier par cette technique le comportement de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ lors des interactions $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{S}$ nous avons regardé si de nouvelles entités étaient générées au cours de la photolyse du phosphite avec le dérivé carbonyle.

L'allure des courbes d'absorption correspondantes est identique aux précédentes (figure 11) impliquant que seule la benzophénone dans son état triplet est visualisée.

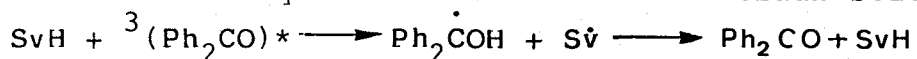
Par ailleurs, l'ordre de grandeur de la constante d'inhibition a pu être confortée puisque par ce processus la moyenne des mesures donne $k_Q = 2,45 \cdot 10^8 \text{l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (une première détermination nous amenait à $k_Q = 1,1 \cdot 10^8 \text{l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$).

Quant au mélange $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{S} - (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ il ne fait ressortir aucune entité inconnue.

Les divers moyens employés pour l'étude des interactions $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{S}$ semblent corroborer l'hypothèse selon laquelle le triplet de la cétone est dans l'incapacité d'arracher un H^\bullet à l'hydrogène sulfuré. Il nous faut donc supposer que les radicaux SH^\bullet sont générés selon un processus différent.

Les comportements distincts de ces interactions dans le benzène et le diglyme suggèrent une réaction préalable de $^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ avec un composé donneur d'hydrogène et autre que H_2S .

Il est probable que dans un solvant tel que le diglyme (SvH) ce soit ce dernier qui fournisse les H^\bullet initiaux selon :



Nous présumons alors que le radical Sv^\bullet est susceptible de réagir avec H_2S :



Cette hypothèse est cohérente avec les différents résultats déjà décrits. Elle permet ainsi d'expliquer :

- l'absence de période d'induction dans le diglyme lors de la photosynthèse de PrSH et PrSPr.
- l'absence de produits de réaction lors de l'irradiation du couple $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{S}$ dans le benzène alors qu'il est à rappeler que cette photolyse conduite dans le diglyme aboutit à une rapide dégradation du composé carbonylé et à la création de soufre.

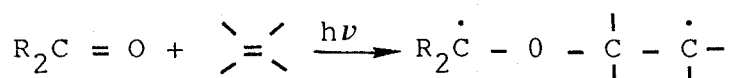
Quant à l'absence de photosynthèse lorsque le couple $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{S}$ est préirradié, avant l'introduction de l'oléfine elle est probablement due à l'inhibition de $^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$ par le soufre (voir chapitre III), et (ou) par les espèces transitoires issues des interactions Ph_2CO -solvant. Bien que nous n'ayons pu démontrer la présence d'un complexe (ou d'une espèce transitoire) entre la cétone aromatique et H_2S , on ne peut en aucun cas écarter l'hypothèse de sa formation.

3-Interactions $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{Oléfines}$

Les interactions photochimiques entre cétones (en particulier la benzophénone) et oléfines ont fait également l'objet de très nombreuses études. La photolyse de ces espèces conduit notamment à la formation d'oxétannes et, dans le cas d'oléfines stéréosélectives, à une isomérisation cis-trans non négligeable.

Afin d'expliquer cette réactivité, l'hypothèse d'un transfert triplet-triplet qui avait été envisagée a rapidement été abandonnée, les énergies triplet de ces deux types de composés étant généralement incompatibles ; une des rares exceptions concerne certains diènes conjugués où un tel transfert est favorable.

Par ailleurs, l'hypothèse de la constitution directe d'un diradical :



avait été suggérée qui permettrait notamment d'expliquer la formation de l'oxétanne. Néanmoins, un certain nombre de points restaient à clarifier. Les études rigoureuses menées par Wagner (14) d'une part et Caldwell (15) d'autre part ont en effet permis d'établir que si la formation du diradical n'était plus à démontrer, cette espèce n'était pas directement formée et qu'un intermédiaire du type complexe de transfert de charge était envisageable. Cette dernière possibilité a été étayée par les résultats suivants :

- la photoadditivité de la butyrophénone augmente avec l'accroissement de la substitution des alcènes, l'effet électronique supplantant alors l'effet stérique (14).

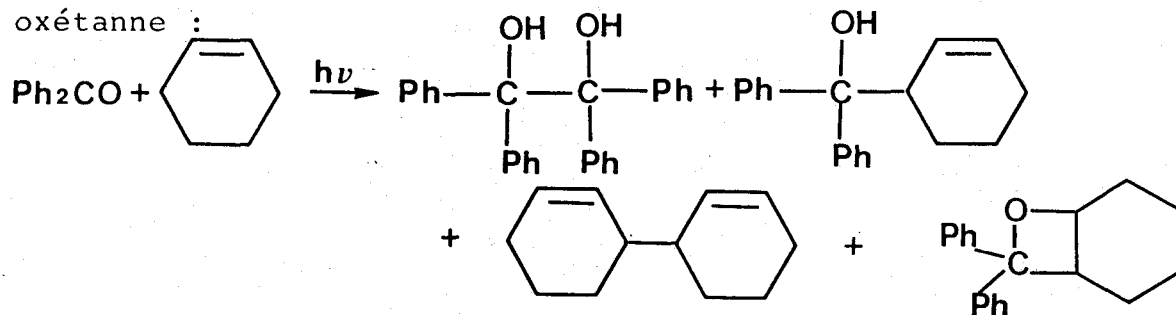
- Les photoadditions sur des oléfines non symétriques sont moins sélectives que les additions initiées par des espèces radicalaires sur ces mêmes oléfines (16).

- Lors de l'isomérisation des cis et trans butène-2 l'effet isotopique (deuteriums oléfiniques) est très faible (15)

- Alors que ce complexe n'a jamais été observé, l'hypothèse de sa participation permet d'expliquer la linéarité de la courbe d'inhibition de la phosphorescence de la cétone en fonction du potentiel d'ionisation des alcènes (14).

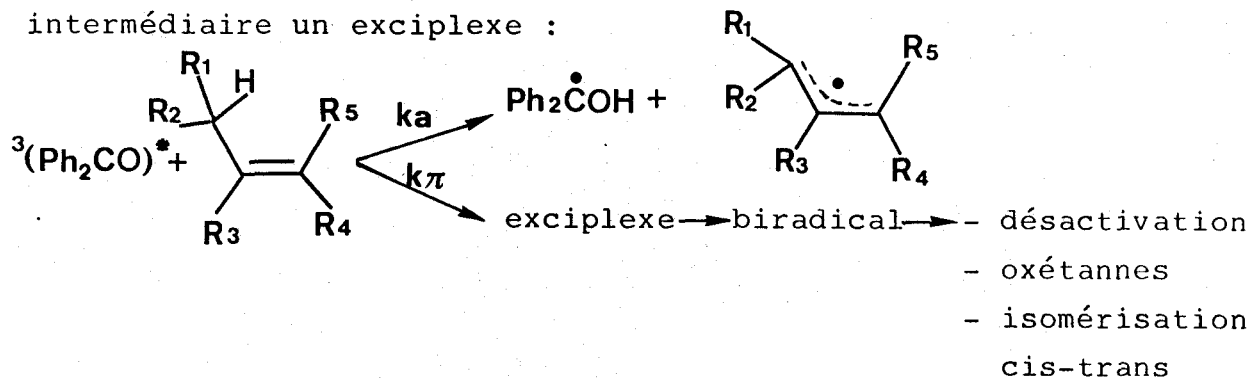
Néanmoins, quelques questions restaient encore en suspens que A. Winnik et V. Maharaj (17) se mirent en demeure de résoudre par le tracé des courbes d'Arrhénius pour l'inhibition du triplet de l'acétoxy-4 benzophénone par une série d'alcènes simples. De ces derniers ils ont déterminé des énergies d'activation faibles (0 - 1,8 kcal/mole) qui permettent, là également, de penser à un intermédiaire du type exciplexe triplet.

On connaît bien la grande facilité d'arrachement de radicaux H' des hydrogènes allyliques par des radicaux alkoxy (t BuO'). Le comportement de telles espèces a souvent été apparenté au triplet de cétones telles que la benzophénone. Quelques travaux sont apparus en effet dans la littérature qui font état de la présence de composés issus de l'arrachement d'hydrogènes allyliques de composés oléfiniques, (cyclohexène en particulier) par le triplet d'un dérivé carbonylé. Ces travaux se sont révélés très fragmentaires. Ainsi lors de la photolyse de Ph₂CO avec le cyclohexène, Bradshaw (18) signale seulement la présence de benzopinacol, d'un dimère hydrocarboné et du composé de recombinaison des deux radicaux formés après arrachement d'hydrogène, ceci aux côtés d'un oxétanne :



Dernièrement Scaïano et Encinas (19) ont approfondi l'examen de ces réactions par une étude détaillée par photolyse éclair de la benzophénone en présence d'un nombre important d'oléfines.

Ils ont d'une part émis l'hypothèse que l'inhibition était en partie provoquée par l'abstraction d'hydrogène et que l'on pouvait envisager la formation d'un diradical avec pour intermédiaire un exciplexe :



Cette hypothèse a été confirmée par la détermination des constantes k_a et k_π à l'aide d'un actinomètre approprié : $\text{Ph}_2\text{CO} - (\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_3\text{N}$ dont la production de Ph_2COH est quantitative. Ils montrèrent également que la fraction de la désactivation à l'origine de l'abstraction d'hydrogène variait avec la substitution du carbone porteur du H allylique. Pour des hydrogènes primaires ce rapport est faible (3,5 % de l'inhibition par le diméthyl-2,3 butène-2 provoque l'arrachement d'un H^\bullet). Pour des secondaires comme l'octène-1 ce rapport est plus élevé et de l'ordre de 37 %; il en va de même pour les tertiaires (trans méthyl-4 pentène-2) ou il peut atteindre 51 %. Par ailleurs les hydrocarbures cycliques facilitent également ce mode de réaction.

Dans une étude ultérieure (19) Scaiano a également démontré qu'il existait une excellente corrélation entre les vitesses d'abstraction des radicaux H^\bullet par la cétone excitée et par les espèces du type tBuO^\bullet .

Pour notre part nous avons relevé un certain nombre de ces mesures en absence et présence de dérivés phosphorés et discuté les résultats.

Pour cela nous avons fait appel aux méthodes déjà utilisées lors de l'étude des interactions $\text{H}_2\text{S} - \text{Ph}_2\text{CO}$.

Comme précédemment, pour les divers intervenants de la réaction, nous avons déterminé les constantes d'inhibition de la phosphorescence de $^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ pour les deux oléfines que nous utilisons en priorité (propylène, octène-1).

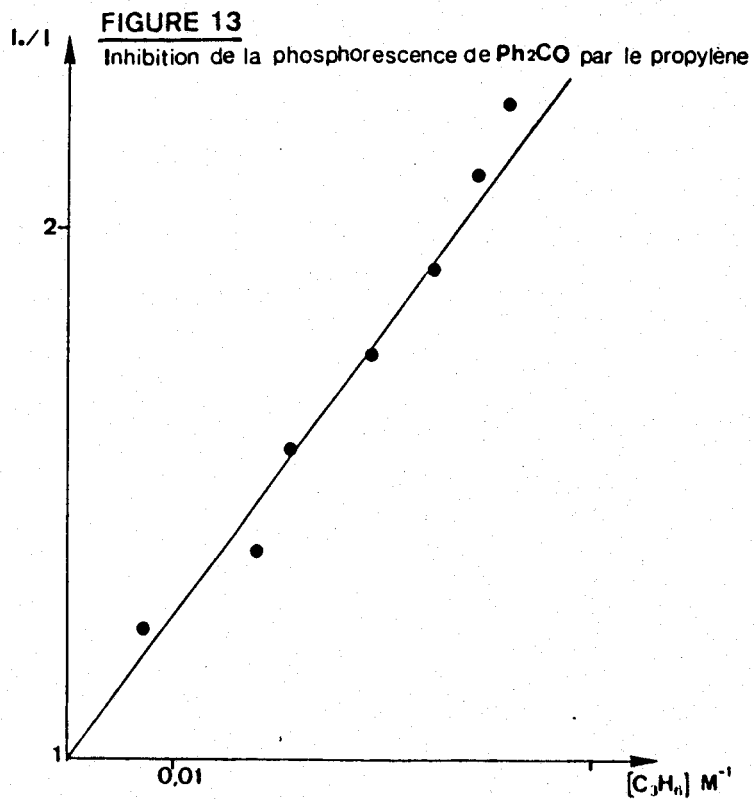
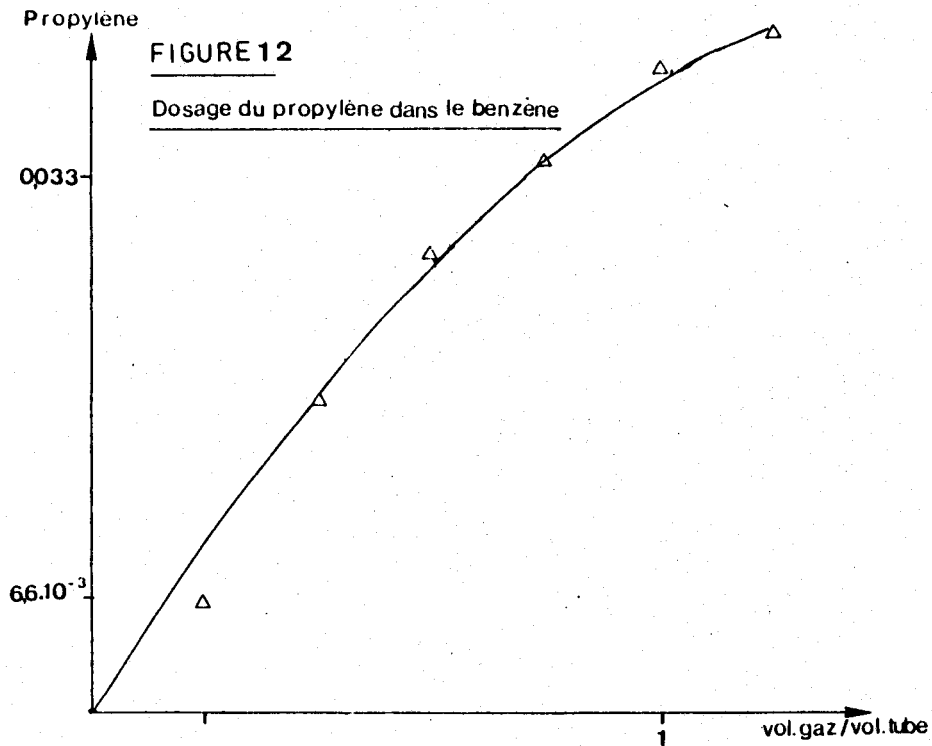
a) constantes k_q

Pour l'octène-1 la constante de Stern Volmer calculée est $K_{sv} = 23,9 \text{ l.mole}^{-1}$ qui correspond à $k_q = 3,7 \cdot 10^6 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, valeur qui est à rapprocher de celle déterminée par Scaiano (19) de $4,4 \cdot 10^6 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

L'étude par photolyse éclair a permis d'affiner sensiblement la détermination de cette constante qui a pu être évaluée à $3,8 \cdot 10^6 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

La méthode utilisée pour la détermination de cette constante pour le propylène a été la même que pour H_2S . Les courbes de dosage et de Stern-Volmer correspondantes sont reproduites

sur les figures 12 et 13 ; elles permettent d'accéder à $kq = 4,1 \cdot 10^6 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.



En conclusion, l'examen comparatif des mesures de désactivation de $^3(\text{Ph}_2\text{CO})^*$ par les phosphites et les oléfines fait apparaître que ce sont les dérivés phosphorés qui provoquent l'inhibition la plus importante. Quant aux deux réactifs : oléfine et H_2S les désactivations qu'ils provoquent ont des grandeurs similaires, de sorte qu'il est difficile de prévoir quelle est l'espèce qui réagira prioritairement.

b) Photolyse du couple Ph_2CO -oléfine

La photolyse du couple de réactifs ici étudiée (Ph_2CO - propylène dans le benzène) a en premier lieu été effectuée en cellule préalablement dégazée.

Le suivi de la réaction par U.V. fait apparaître une diminution de l'absorption de la benzophénone suivie de la formation d'une entité dont les caractéristiques spectrales rappellent l'isobenzopinacol (maximum d'absorption vers 310 nm).

Les spectres d'émission enregistrés parallèlement corroborent cette hypothèse; en effet, la fluorescence correspondante (à l'espèce formée) est identique à celle obtenue lors de l'irradiation du composé carbonylé dans le diglyme (spectre du pinacol).

Nous avons de plus confirmé que le radical semipinacol était engendré et l'était probablement par arrachement d'un hydrogène allylique de l'alcène.

Lorsque ces essais sont effectués avec incorporation préalable de phosphite $(\text{nBuO})_3\text{P}$, la réactivité est largement diminuée comme il était prévisible du fait de l'inhibition.

L'irradiation menée dans la sonde d'un appareil de R.M.N. ne fournit aucun signal de P.A.N.I.C.. Seuls apparaissent, en concentrations élevées, le benzopinacol et l'entité issue de la dimérisation de l'oléfine : probablement l'hexadiène 1-5, la comparaison de nos spectres avec celui de l'hexadiène 1-5 ne fait apparaître aucune différence.

L'oxétanne correspondant à l'addition du propylène sur Ph_2CO n'a pu être mis en évidence bien que D.R. Arnold(16) en décrit la formation avec un rendement de 5 %.

Quant aux phosphites aliphatiques ils ne subissent aucune modification au cours de cette photolyse.

Signalons cependant que la même inertie n'est pas obtenue avec le triphénylphosphite qui se dégrade.

Lorsque nous échangeons le propylène par l'octène-1 les résultats diffèrent peu, néanmoins, dans ce cas, l'oxétanne peut être repéré par R.M.N. (massif à 4,3 ppm : H en α de 0 et 3 ppm pour H en β); son rendement demeure cependant faible (de l'ordre de 5 %).

Signalons que la photolyse de ce couple a également été suivie par R.P.E. de même qu'il a été analysé par photolyse éclair. Aucun fait nouveau n'a été relevé mais la formation du radical $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ en présence d'octène-1 est moindre de celle annoncée par Scaiano (19).

En conclusion des études relatées dans ce chapitre rap- pelons :

- que l'étape initiale de formation du radical HS^\bullet n'est pas directe et qu'un intermédiaire radicalaire issu du solvant (ou de l'oléfine pour les solutions benzéniques) est certainement à l'origine des HS^\bullet .

- que le phosphite désactive fortement le triplet de la benzophénone et qu'il est improbable qu'en parallèle à cette inhibition le phosphite interagisse avec une quelconque espèce radicalaire dérivée de la benzophénone.

Ce chapitre a eu pour objet l'étude des interactions éventuelles entre dérivés phosphorés et un couple de réactifs initiaux comprenant toujours la benzophénone. Nous étudierons, dans le chapitre suivant, les interactions des phosphites avec les espèces produites au cours de la synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S.G. Cohen et S. Aktipis
Tet.Lett. 579 (1965)
- (2) N. Filipescu et F.L. Minn.
J. Amer.Chem.Soc. 90, 1544 (1968)
- (3) P.J. Wagner
Mol.Photochem. 1, 71 (1969)
- (4) J. Chilton, L.Giering et C. Steel
J. Amer.Chem.Soc. 98, 1865 (1976)
- (5) J. Dedinas
J.Phys.Chem. 75, 181 (1971)
- (6) D.I. Schuster et T.M. Weil
J.C.S., Chem.Com. 1212 (1971)
- (7) A.V. Buettner et J.Dedinas
J.Phys.Chem. 75, 187 (1971)
- (8) R.S. Davidson et P.F. Lambeth
J.C.S., Chem.Com. 1098 (1969)
- (9) J.C. Scaïano
J.Photochem. 2,81 (1973-74)
- (10) J.G. Guttenplan et S.G. Cohen
J.Amer.Chem.Soc. 94,4040 (1972)
- (11) S. Inbar, H. Linschitz et S.G. Cohen
J.AmerChem.Soc. 104, 1679 (1982)
- (12) R. Bensasson, C. Chachaty, E.J. Land et C. Salet
Photochem.Photobiol, 16, 27 (1972)
- (13) R. Bensasson et J.C. Gramain
J.C.S. Far.I 76, 1801 (1980)
- (14) I.E. Kochèvar et P.J. Wagner
J.Amer.Chem.Soc. 94, 3859 (1972)
- (15) R.A. Caldwell, G.W. Sovocool et R.P. Gajewski
J.Amer.Chem.Soc. 95, 2549 (1973)

- (16) D.R. Arnold
Adv.Photochem. 6,301 (1968)
- (17) U. Maharaj et M.A. Winnik
J.Amer.Chem.Soc. 103,2328 (1981)
- (18) J.S. Bradshaw
J.Org.Chem. 31,237 (1966)
- (19) M.V. Endinas et J.C. Scaiano
J.Amer.Chem.Soc. 103,6393 (1981)
- (20) H. Paul, R.D.Small et J.C. Scaiano
J.Amer.Chem.Soc. 100,4520 (1978)

CHAPITRE III

III INFLUENCE DES ESPECES SYNTHETISEES

SUR LE COURS DE LA REACTION

Dans ce chapitre nous analyserons en premier lieu les phénomènes que produit sur le déroulement de la réaction, l'accumulation des deux principales espèces synthétisées : npropanethiol et di npropylsulfure.

Nous traiterons, par la suite, le comportement des espèces secondaires formées : soufre, trialkyl thiophosphate, benzopinacol.

1) Interactions du propanethiol-1

a- Avec la benzophénone

- Rappels bibliographiques

Comme nous l'avons noté à diverses reprises la majorité des interactions photochimiques entre la benzophénone et diverses espèces fait généralement appel, pour en rendre compte, à la formation d'un complexe de transfert de charge. Les dérivés soufrés n'échappent pas à cette règle.

Depuis une vingtaine d'années quelques équipes de chercheurs ont étudié le comportement des thiols dans des milieux photo-réactionnels contenant de la benzophénone.

Les phénomènes observés ont été attribués aux interactions directes de $^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$ et RSH, qui peuvent conduire à la coupure de la liaison S - H, mais également il a été démontré que les radicaux RS^\bullet et $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ alors générés intervenaient dans les mécanismes réactionnels.

Bien que les phénomènes provoqués par les espèces soufrées aromatiques et aliphatiques soient parfois similaires, leurs mécanismes diffèrent sensiblement ; compte tenu cependant des problèmes étudiés nous nous limiterons aux dérivés aliphatiques.

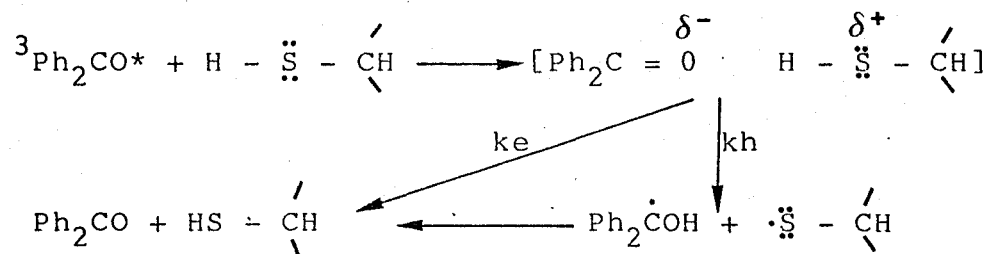
Nous commencerons par rappeler brièvement les résultats obtenus lors des interactions directes $^3\text{Ph}_2\text{CO}^* - \text{RSH}$. Il faut remarquer que les mercaptans occasionnent une inhibition du triplet de la benzophénone de valeur intermédiaire ; notamment pour le n propylmercaptan, qui nous intéresse essentiellement, la constante k_q est de $1,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour un potentiel d'ionisation de 9,2 eV. Ces valeurs peuvent être placées sur la courbe tracée

par S.G. Cohen et J.B. Guttenplan (1), qui établit la proportionnalité entre $\log k_q$ et I.P. lorsqu'un complexe de transfert de charge est envisageable.

Le faible effet isotopique des thiols S-D (2) sur l'inhibition de la phosphorescence de l'acétophénone indique à la fois que la liaison S-H ne participe pas de façon déterminante dans cette étape primaire et que ce sont les électrons libres du soufre qui, de préférence, prennent part dans le mécanisme de désactivation des cétones excitées. Cette conclusion est corroborée par les faibles rendements quantiques de photoréduction de la benzophénone par le pentane thiol-1 ($\Phi = 0,03$) (3) et de formation des radicaux $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ($\Phi = 0,14$), déterminé pour cette dernière par photolyse éclair du couple $\text{Ph}_2\text{CO} - \text{pentanethiol-1}$ (4).

Ces derniers résultats amènent à penser que l'abstraction d'hydrogène procède selon une étape réversible.

Il paraît donc bien établi que le mécanisme de l'inhibition du triplet de la benzophénone est le suivant :



Le processus selon k_e étant prédominant.

Outre ces interactions, on sait que les mercaptans retardent de façon incompatible avec leur constante k_q , la photoréduction de Ph_2CO par les alcools (5) et les éthers (6) et qu'inversement ils accélèrent sa photoréduction par les amines (7).

En cas de retard de la photoréduction, on note la formation de disulfure dont la concentration croît jusqu'à atteindre un équilibre entre les deux degrés d'oxydation du soufre (-S-H et -S-S-) (5). Par ailleurs, lorsque la réduction de la benzophénone est générée par l'octanol-2, optiquement actif, en l'absence de dérivé soufré il n'y a pas perte de l'activité optique, alors qu'en présence il y a racémisation (5). Ces résultats ont permis

à S.G. Cohen de conclure que cette perte d'activité était provoquée par les réactions des espèces radicalaires initialement formées : $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ et $\text{RR}'\dot{\text{C}}\text{OH}$ avec respectivement le radical thiyl et le thiol selon le schéma suivant :



Les réactifs de départ sont ainsi restitués et globalement de nombreux quanta sont désactivés par les mercaptans.

Si l'on considère l'accélération par les thiols aliphatiques de la réduction de Ph_2CO par les amines primaires et secondaires ainsi que par le benzhydrol (lorsqu'il est en présence d'amine primaire) (7) elle nécessite une concentration "catalytique" en espèce soufrée. Contrairement aux cas précédents ou un équilibre disulfure-thiol avait été relevé, les mercaptans, ici ne sont pas consommés.

Au vue de leurs premiers résultats, les auteurs ont émis l'hypothèse d'une intervention d'un complexe ternaire, formé entre le complexe de transfert de charge $[\text{Ph}_2\text{C}^-\text{O} \cdots \text{H} - \overset{+}{\text{N}} - \text{R}']$ et le thiol RSH . De nouveaux résultats (8) sembleraient impliquer que cet accroissement de la productivité en pinacol procède, non par un complexe ternaire, mais bien par des échanges complexes d'hydrogènes mis en évidence uniquement pour des concentrations extrêmement précises en réactifs.

Ces différentes études nous montrent donc que les thiols, et plus particulièrement le n-propyl mercaptan, sont susceptibles d'intervenir à divers stades d'une réaction, et de façon souvent complexe, dans un milieu réactionnel photoinitié par la benzophénone.

Nous avons donc dans un premier temps repris l'étude des interactions entre benzophénone et propanethiol et surtout nous avons examiné le devenir des différentes espèces en présence de phosphite.

- Résultats

*Sans phosphite

Une solution benzénique (200 cm^3), désoxygénée, de benzophénone ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) est photolysée 5 heures (lampe RPR 350 nm) en

présence de PrSH (10 g ; 0,56 M). Le suivi de la réaction est effectué par c.p.v. et U.V. ; le mélange final est analysé par R.M.N. après évaporation du solvant et des entités légères (PrSH)

Deux autres solutions identiques à la précédente mais contenant, soit du triméthyl phosphite (0,06 M), soit du diméthyl phosphite (0,06 M), ont également été soumises à irradiation.

Comme on pouvait le prévoir, et en accord avec les travaux rappelés précédemment, on constate une très faible réduction de la benzophénone. Ainsi nous obtenons environ 15 % de pinacol en fin d'irradiation.

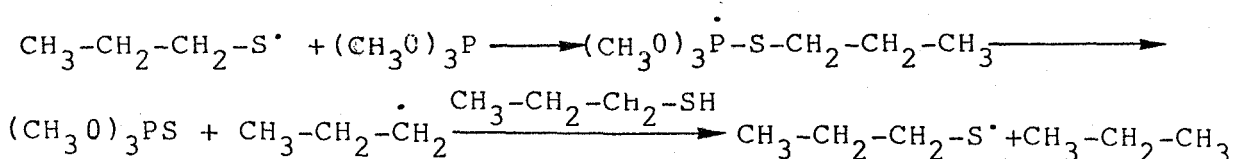
Quant au mercaptan, l'examen des chromatogrammes permet de déceler, outre sa présence de faibles traces de disulfure.

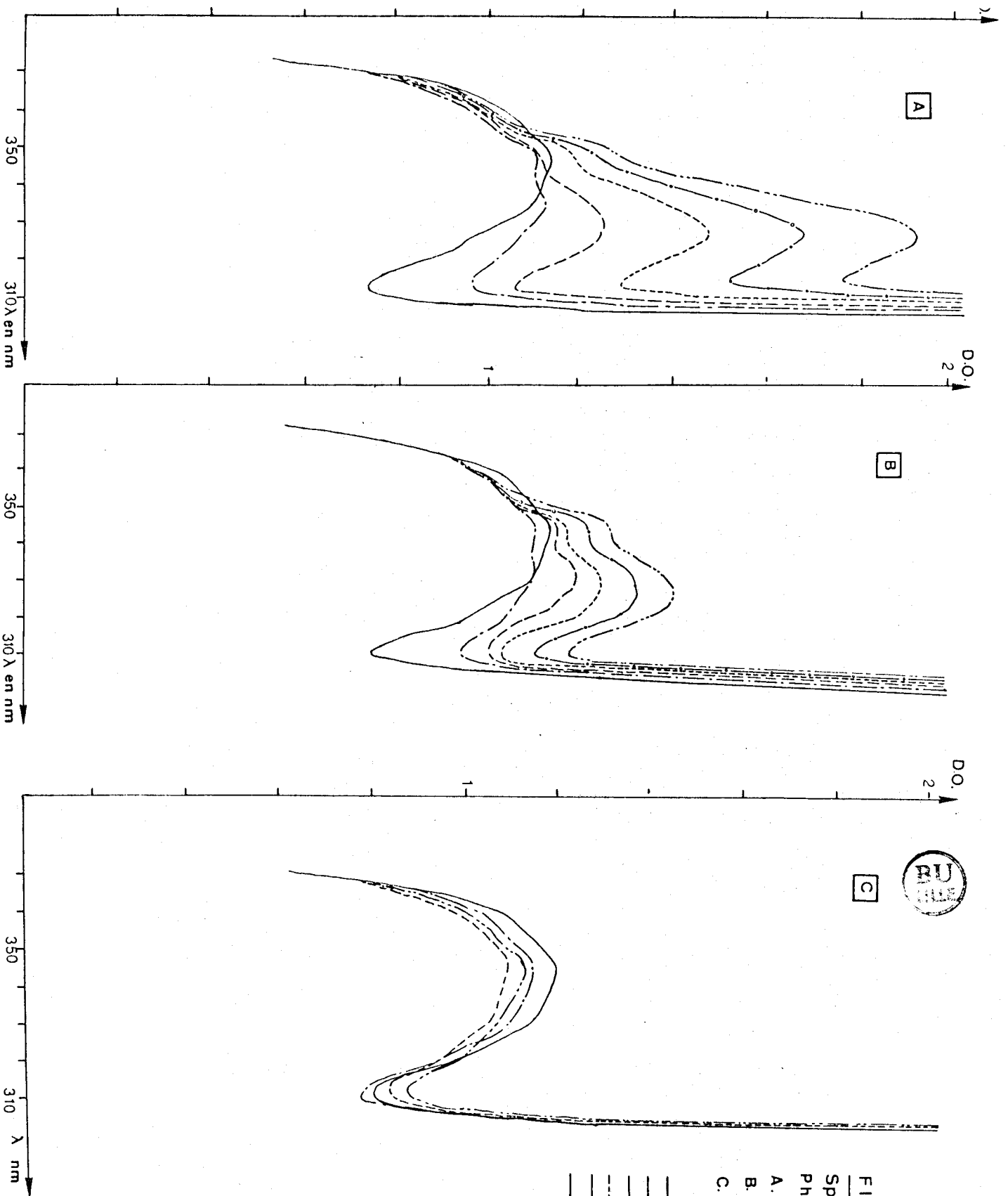
L'analyse R.M.N. et c.p.v. ne fait apparaître aucune autre espèce en quantité mesurable. Néanmoins, par spectrométrie U.V. on distingue une nouvelle entité dont un des maxima d'absorption se situe à 310 nm et couvre partiellement celle de la benzophénone (figure 1). Cette longueur d'onde est similaire au maximum relevé pour l'"isobenzopinacol". Néanmoins, en ce qui nous concerne, il faut préciser que l'analyse U.V. a été conduite sur des solutions contenant de l'oxygène et que le biadduit du semi-pinacol y est fortement sensible : l'espèce formée n'est donc probablement pas l'isobenzopinacol. On peut alors supposer qu'il s'agit d'un adduit de PrS[•] sur Ph₂COH.

*Avec phosphites

L'étude des résultats obtenus lors de l'expérience menée en présence de triméthyl phosphite indique en premier lieu que ce dernier se dégrade rapidement (absence de phosphite après 15 mn de photolyse). Nous obtenons alors du triméthyl thiophosphate et du propane et la quantité de benzopinacol formé atteint 25 % de la benzophénone initiale (après 5 heures de photolyse).

La réactivité des radicaux thiyls vis-à-vis des phosphites est bien connue et procède selon un mécanisme établi par Walling et Rabinowitz (9).





C

B

A

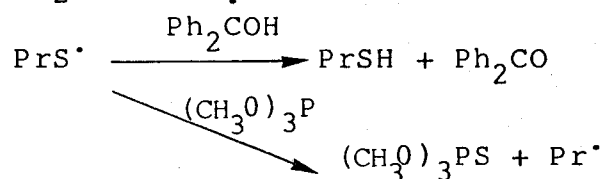
FIGURE 1
Spectres U.V.
 Ph_2CO ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) + PrSH (0.66 M)
 A. Sans additif
 B. Avec $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}$ ($6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)
 C. Avec $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{H})\text{O}$ ($6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)

— non hv
 hv 60 mn
 - - - - - 120 mn
 - · - · - 180 mn
 - - - - - 240 mn
 - - - - - 300 mn

L'apparition de ce thiophosphate, lors de notre étude, implique donc qu'il y a formation du radical thiyl, et que ce radical réagit plus rapidement avec $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (pour générer le thiophosphate et Pr^\cdot) qu'avec $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ce qui aurait pour effet de restituer les réactifs initiaux PrSH et Ph_2CO .

Signalons également que la formation du thiophosphate n'est pas attribuable à une interaction entre mercaptan et phosphite puisque la mise en présence de ces deux espèces avec ou sans benzophénone et en solution benzénique laisse les réactifs inchangés (en l'absence de photolyse).

L'accroissement de la photoréduction de Ph_2CO s'explique pour deux raisons. D'une part, la recombinaison des radicaux initiaux PrS^\cdot et $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ qui régénère mercaptan et benzophénone est perturbée par l'interaction de PrS^\cdot avec le phosphite (schéma). Ceci a pour effet d'augmenter momentanément la concentration en $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$. D'autre part les espèces radicalaires telles que Pr^\cdot peuvent réagir avec la benzophénone pour générer $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ et une oléfine.



L'espèce que nous avons repérée par U.V. est toujours présente dans le cas ici étudié ; cependant, sa concentration en fin d'irradiation est deux fois moins élevée que lors du précédent essai (figure 1).

L'ensemble de ces résultats appelle un certain nombre de remarques :

Tout d'abord l'absence de réaction entre $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ et PrS^\cdot , étant donné que ce dernier réagit avec $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, ne peut seule expliquer l'accroissement de 10 % de la concentration en pinacol.

En effet, le calcul (voir détails partie expérimentale) montre que la quantité maximale de $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ générée et ne réagissant pas avec PrS^\cdot durant les 15 premières minutes (temps nécessaire à la dégradation totale du phosphite) ne peut être que de $2,6 \cdot 10^{-5}$ mole : or, nous observons réellement une augmentation

de pinacol correspondant à 4.10^{-4} mole. Ceci et la diminution de l'espèce supposée être un composé d'addition de PrS^\bullet sur Ph_2COH , nous permet d'estimer que les radicaux et les espèces formées au cours de l'addition sur le phosphite (notamment Pr^\bullet) réagissent avec la benzophénone et perturbent les interactions $^3\text{Ph}_2\text{CO}^* - \text{PrSH}$

Examinons maintenant le comportement du diméthyl phosphite qui devrait être plus justement appelé O.O.diméthyl - hydrogène phosphonate car c'est la forme prédominante, la forme phosphite ne représentant que $10^{-4}\%$.

Sa présence dans la photolyse contribue à l'accroissement de la photoréduction de la benzophénone que l'on peut également évaluer à 25 %.

Quant à l'espèce que nous avons observée par U.V., elle est ici pratiquement imperceptible (figure 1) (5 % de sa concentration en l'absence de dérivé phosphoré).

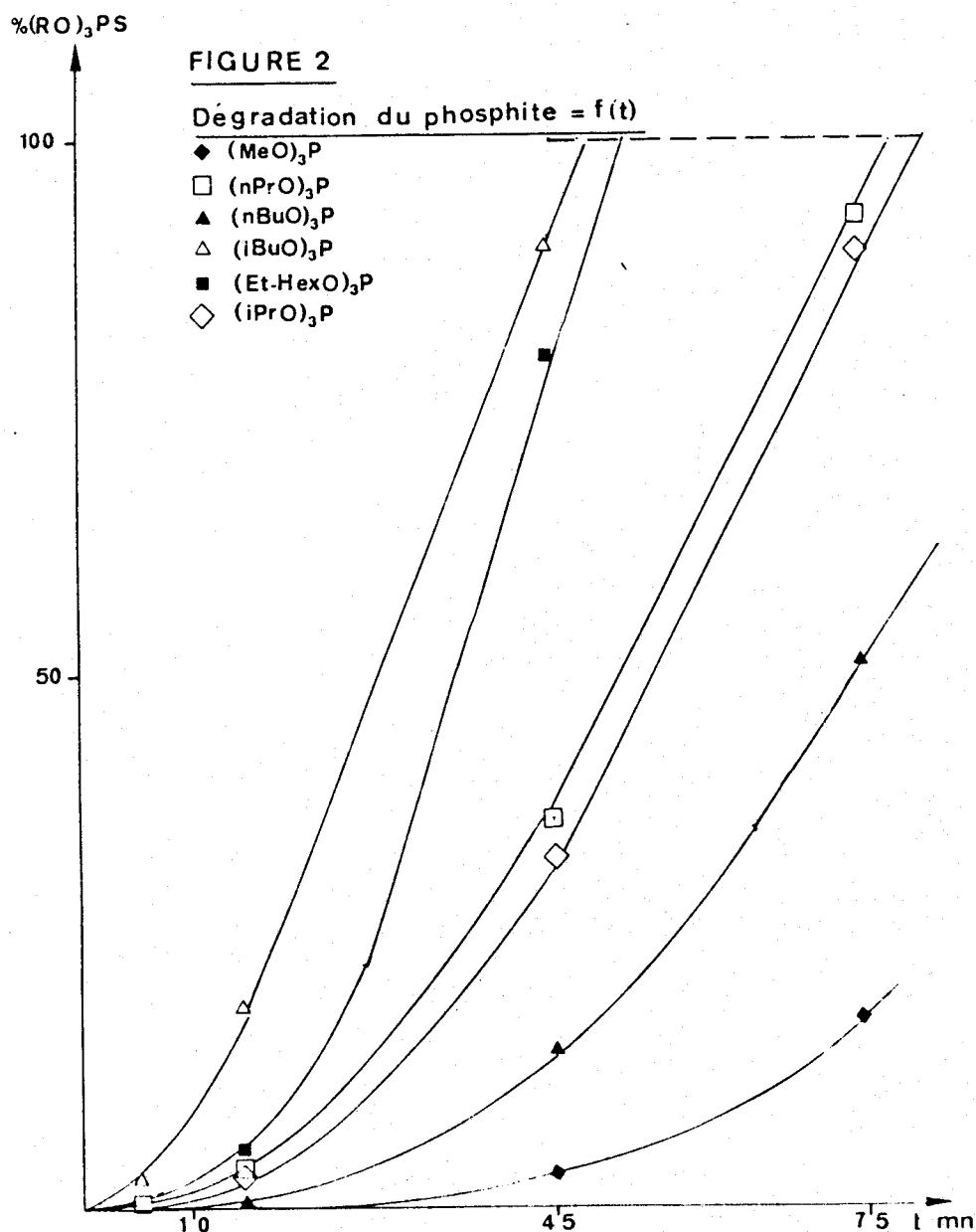
En ce qui concerne le disulfure, sa quantité est une fois de plus non mesurable mais inférieure à celles précédemment relevées. Quant au dérivé phosphoré on constate environ 20 % de sa dégradation en des espèces non identifiées dont une peut correspondre à son analogue soufré (par R.M.N. on observe un proton P - H dont la constante de couplage est de 9ppm).

Ces résultats nous indiquent que la formation de Ph_2COH est issue d'un phénomène parallèle provoqué par $(\text{RO})_2\text{P}(\text{H})\text{O}$. Connaissant la facilité des dialkylphosphites à céder l'hydrogène fixé sur le phosphore, comme lors de leurs additions sur les alcènes :

$(\text{RO})_2\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}' \longrightarrow (\text{RO})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{P}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{R}'$ on peut supposer que l'hydrogène pinacolique est issu d'une réaction similaire. Néanmoins, ce phénomène ne peut suffire à expliquer l'absence de l'espèce repérée par U.V. puisque 10 % seulement des triplets de Ph_2CO sont piégés par l'entité phosphorée (voir partie expérimentale pour calculs détaillés). Il faut alors supposer que le dialkyl phosphite ou le radical $(\text{RO})_2\overset{\text{O}}{\text{P}}^\bullet$ participe à un mécanisme parallèle qui, soit accélère la reconstitution des composés initiaux PrSH et Ph_2CO , soit gêne la formation de PrS^\bullet . Nous n'avons pas tenté d'élucider ce phénomène puisque ce sont les dérivés phosphorés trialkylés qui nous intéressent en priorité.

On peut cependant conclure que dans cette réaction les dérivés di et trialkylés des phosphites ont des modes d'action qui diffèrent. Ceci nous amène à penser que c'est la forme phosphonate des dialkyl phosphites qui modifie le mécanisme réactionnel de la photoréduction de la benzophénone et non l'infime proportion présente de la forme phosphite.

Il nous fallait encore connaître quelle était la réactivité, vis-à-vis du radical PrS^{\bullet} , des différents phosphites pour lequel nous avons déterminé, dans les chapitres précédents, le pouvoir promoteur de la réaction ainsi que les constante d'inhibition k_q . Pour ce faire nous avons photolysé (lampe R.P.R 350 nm) dans des tubes de R.M.N. des solutions contenant chacune de la benzophénone (10^{-2}M) du propane thiol-1 (0,1 M) et un phosphite (0,1 M). Les concentrations en thiophosphates alors déterminées par R.M.N. sont transcrites sur la figure 2.

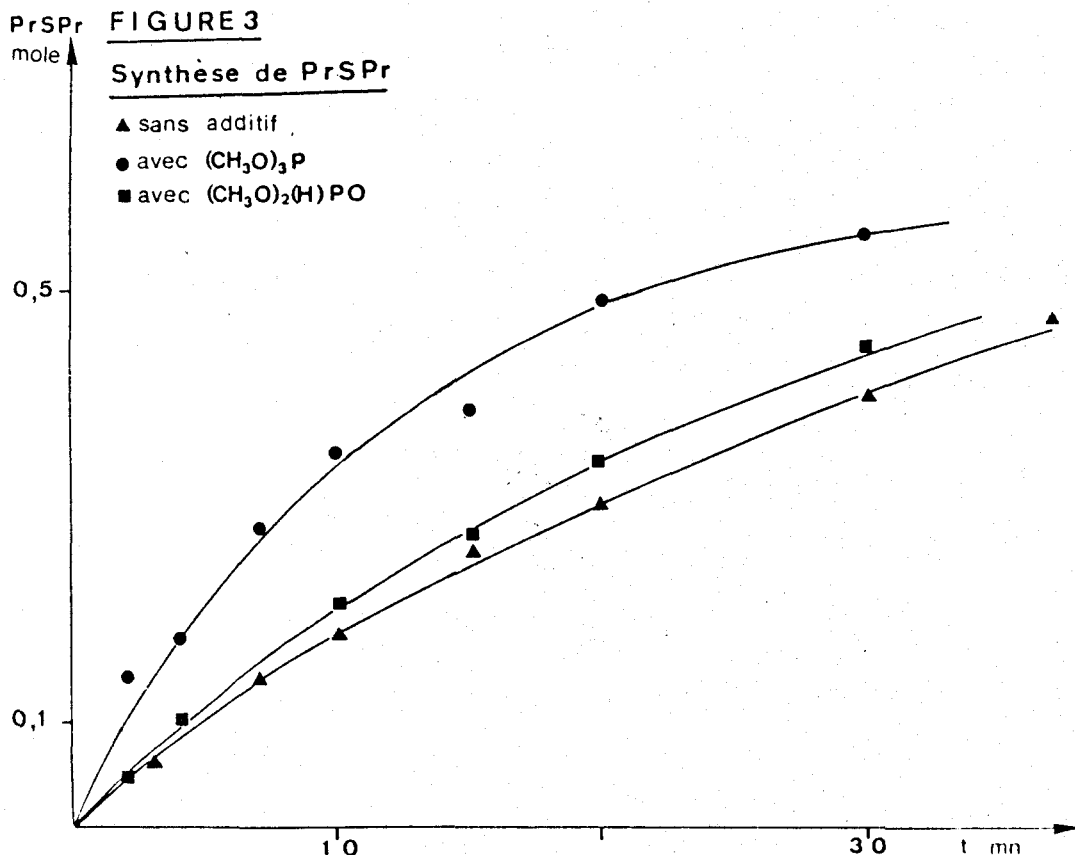


Notons, une fois de plus, qu'aucune corrélation ne peut être établie entre les courbes de production (chapitre I), donc les courbes correspondantes de dégradation des phosphites et les vitesses de réactions de PrS^{\cdot} avec ces mêmes entités phosphorées. Ainsi, le triméthylphosphite qui est présentement (figure 2) le plus lent à réagir est celui qui au cours de la synthèse fournit le plus rapidement du thiophosphate. A propos de cette dernière espèce phosphorée nous avons également relevé qu'en présence de PrSH , et en l'absence d'eau, il se dégrade partiellement en diméthyl phosphite ; ceci permet d'expliquer en partie les difficultés rencontrées, au cours de toutes nos expériences, à doser $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$.

b- avec les oléfines

La synthèse des sulfures a fait l'objet de travaux qui ont été rappelés en introduction. Nous analyserons donc dans ce paragraphe le comportement des phosphites dans cette réaction initiée par la benzophénone.

Les courbes représentatives de cette étude sont rassemblées sur la figure 3. L'analyse des productions de dipropylsulfure, produit presque exclusif de la photosynthèse, indique que le triméthyl phosphite est un promoteur efficace alors que le diméthyl a une efficacité moindre.



Les analyses parallèles par spectrométrie U.V. et R.M.N. nous permettent de ne détecter qu'une infime consommation de la benzophénone ; seul, dans le cas avec $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{H})\text{O}$ la concentration finale en pinacol peut être chiffrée : elle correspond à 3 % de la cétone initialement introduite. Par ailleurs, aucune nouvelle espèce n'est détectable par U.V. ; du point de vue de la cinétique l'addition de PrS^{\bullet} sur l'oléfine supplante donc les phénomènes visualisés au paragraphe précédent (III 1a).

Nous pouvons encore relever que, parallèlement à la formation de sulfure, le triméthyl phosphite est rapidement transformé en thiophosphate, puisqu'aucune trace de phosphite ne peut plus être détectée après 5 mn de photolyse. Cette dégradation n'est pas retrouvée par le dérivé diméthylé qui est restitué inchangé en fin d'irradiation ; il ne se fixe donc pas sur le propylène. Le triméthyl phosphite ne peut donc agir en tant que promoteur que lors des toutes premières minutes de photolyse. Par ailleurs, cet effet se répercute en s'accroissant au cours de toute la synthèse ce que laisserait supposer que le phosphite contribue à un accroissement du nombre de motifs initiaux qui permettent le départ de la réaction en chaînes ; nous aurions donc une concentration initiale en PrS^{\bullet} ou encore en $\text{PrS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ plus élevée qu'en l'absence de dérivé phosphoré.

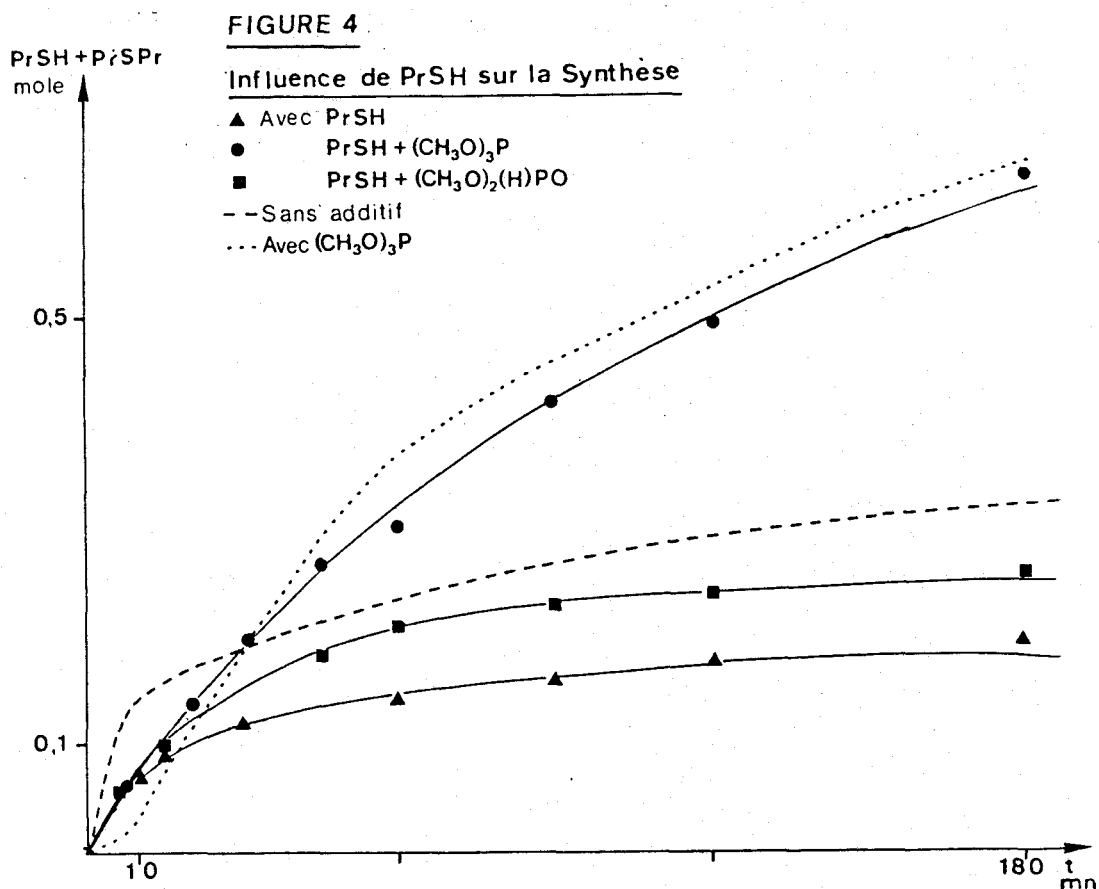
Divers stades d'intervention du phosphite sont envisageables :

- Lors de l'interaction de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ avec la benzophénone excitée : nous n'avons pu relever précédemment qu'un phénomène d'inhibition du triplet. Il faudrait alors supposer qu'une troisième espèce interagirait avec le couple, espèce qui serait certainement issue du mercaptan.

- Au cours de l'interaction avec PrS^{\bullet} , l'intermédiaire formé $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PSPr}$ pourrait interagir avec une liaison oléfinique. Bien que peu probable cette solution permet d'imaginer que le phosphite "préserve" ces radicaux thiyls qui sont susceptibles de réagir avec Ph_2COH .

- Lors de la formation du thiophosphate est libéré un radical propyl qui peut réagir avec un grand nombre des entités présentes et peut-être produire des espèces radicalaires qui améliorent les productions de dipropylsulfure.

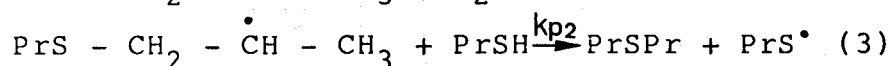
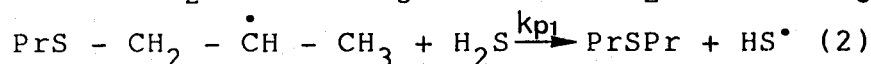
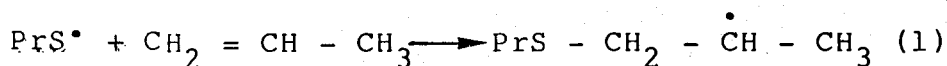
c- Influence du propanethiol sur la synthèse générale



Nous avons examiné dans ce paragraphe les phénomènes induits par la présence de thiol sur le déroulement général de la synthèse. Dans ce but, outre les réactifs : H₂S, propylène, Ph₂CO avec ou sans (CH₃O)₃P ou (CH₃O)₂P(H)O, dans le benzène nous avons introduit dans le mélange réactionnel du propyl mercaptan (0,65M). Les courbes de productions obtenues (figure 4) amènent les remarques suivantes :

- Premièrement, en l'absence de dérivé phosphoré le thiol conduit à une diminution globale de la production.

- La deuxième de ces remarques est qu'en présence de triméthyl phosphite la durée de l'induction initiale est diminuée. Ce phénomène était attendu puisque le mercaptan, en concentration élevée, est susceptible de céder des hydrogènes à ³Ph₂CO*, contrairement à H₂S. La réaction en chaînes est alors initiée et peut se propager selon les étapes:



Bien que la concentration en thiol dans le milieu réactionnel soit élevée celui-ci est cependant synthétisé parallèlement au sulfure. On note néanmoins des différences de comportement, en présence de phosphite, vis-à-vis de ces deux formations. Ceci apparaît nettement lors de la mesure de la quantité, présente dans le milieu, d'isopropyl mercaptan, espèce absente au départ du mélange réactionnel. Ainsi, pour de courts temps d'irradiation (inférieurs à 30 mn) et bien que les productions globales en dérivés soufrés soient presque identiques dans les trois expériences, les concentrations en iPrSH dressées sur le tableau I diffèrent.

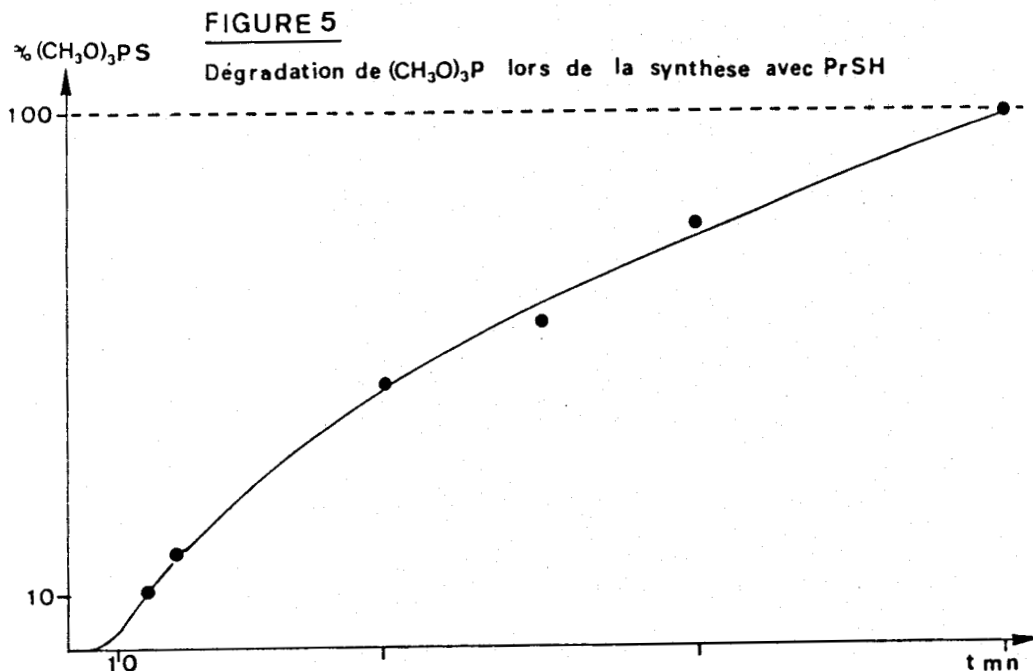
! temps ! d'irra- ! diation ! en mn	! [iPrSH] . 10 ⁺³ M		
	! sans phosphite	! avec(CH ₃ O) ₃ P ! 6.10 ⁻² M	! avec(CH ₃ O) ₂ HP0 ! 6.10 ⁻² M
! 5	! 2	! 2	! 15
! 10	! 2	! 20	! 25
! 15	! 10	! 30	! 35
! 20	! 25	! 40	! 40
! 30	! 40	! 60	! 50

TABLEAU I

Ce tableau fait apparaître que les phosphites favorisent incontestablement la production du propane thiol plutôt que celle du sulfure.

- Au cours de cette étude nous avons également mesuré la vitesse de disparition du phosphite ; contrairement aux cas précédents le triméthyl thiophosphate apparaît très lentement : il

n'est en particulier pratiquement pas formé au cours des cinq premières minutes (figure 5). Ce résultat est assez inattendu étant donné que les espèces radicalaires formées en premier lieu sont $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ et surtout PrS^\bullet [$\text{PrS}^\bullet + (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{Pr}^\bullet + (\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$].



Ces remarques nous ont amené à supposer qu'une interaction parallèle se produisait entre PrS^\bullet et H_2S . Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en étudiant le comportement, en cours de la photolyse de PrSH en présence d' H_2S ce qui constitue le paragraphe suivant.

d- Avec l'hydrogène sulfuré

En premier lieu nous avons comparé les vitesses d'apparition du benzopinacol lors de la photolyse de la benzophénone (0,02 M) avec PrSH(0,1 M) et ceci avec ou sans H_2S (0,15 M).

Cette étude a été menée par R.M.N., les réactifs étant dissous dans le benzène D_6 .

Les concentrations en pinacol formé sont rassemblées dans le tableau II :

temps d'irradiation en heures	% de pinacol par rapport à [Ph ₂ CO] initiale	
	Ph ₂ CO(0,02M) + PrSH(0,1 M) $\xrightarrow{h\nu}$	Ph ₂ CO(0,02M) + PrSH(0,1M)+(H ₂ S) $\xrightarrow{h\nu}$
2	5 %	15 %
15	15 %	45 %

TABLEAU II

Ces premiers essais confirment bien notre hypothèse d'une interaction entre PrS[•] et H₂S puisque l'accroissement de la concentration en diol est probablement dûe à une diminution des interactions entre Ph₂COH et PrS[•] (qui restituent les composés initiaux) ; les radicaux semi pinacol sont alors susceptibles de réagir ensemble et générer alors le benzopinacol.

Signalons par ailleurs qu'en présence d'H₂S la solution s'opacifie au fur et à mesure de la photolyse ce qui nous indique qu'il y a alors formation de soufre. Cette espèce est sans doute issue de la duplication des radicaux SH (2HS[•] → H₂S + S), Ce qui tend à prouver que ces entités radicalaires sont bien générées.

Néanmoins, il nous fallait vérifier que l'augmentation de la concentration en alcool n'était pas provoquée par une interaction ³Ph₂CO* - H₂S. Pour ce faire, nous avons parallèlement aux deux expériences décrites ci-dessus, photolysé le couple Ph₂CO - H₂S dans le benzène D₆ ; comme il était espéré, le pinacol n'est généré qu'en très faible proportion (environ 5 % après 15 heures de photolyse).

La seule possibilité envisageable de formation des espèces radicalaires SH[•] est lors d'une interaction PrSH + HS[•]



En second lieu nous avons fait intervenir le phosphite. Les essais précédents ont donc été repris en présence de (CH₃O)₃P(0,06M). Les quantités de pinacol et thiophosphate, mesurées par R.M.N., apparaissent dans le tableau III.

! temps ! d'irradia- ! tion	: Ph ₂ CO + (CH ₃ O) ₃ P + : PrSH $\xrightarrow{h\nu}$: Ph ₂ CO + (CH ₃ O) ₃ P + : PrSH + H ₂ S $\xrightarrow{h\nu}$	
	: %benzo- : pinacol	: %(CH ₃ O) ₃ PS	: %benzo- : pinacol	: %(CH ₃ O) ₃ PS
! 5 mn	: -	: 3	: -	: 2
! 15 mn	: -	: 10	: -	: 5
! 30 mn	: trace	: 30	: trace	: 10
! 2 heures	:	:	: 6 %	: 14
! 15 heures	: 30 %	: 100 %	: 52 %	: 100 %

TABLEAU III

Ces résultats confirment les hypothèses précédemment avancées. Ainsi nous constatons une fois de plus que l'hydrogène sulfuré accroît la photoréduction de la benzophénone par le n propyl mercaptan. Par ailleurs, nous remarquons que la formation du thiophosphate est largement diminuée avec H₂S ; nous retrouvons donc le phénomène relevé lors de la photosynthèse globale effectuée avec addition initiale de nPrSH.

L'accroissement de la concentration en pinacol (avec H₂S) nous a donc amené à conclure qu'il existait un échange d'hydrogène entre PrS[•] et H₂S et donc à la formation de SH. Contrairement aux radicaux PrS[•], dont il a été établi qu'ils réagissaient assez facilement avec le phosphite, nous ne connaissons pas la vitesse de réaction du radical SH avec (CH₃O)₃P; nous pouvons donc supposer que le thiophosphate est généré plus lentement avec ce radical SH (d'après le tableau III 30 % de (CH₃O)₃PS sont formés en l'absence d'H₂S contre 10 % en sa présence).

2) Interactions du dinpropyl sulfure

a- Avec la benzophénone

- Rappels bibliographiques

S.G. Cohen et ses collaborateurs se sont également intéressés aux interactions entre benzophénone et sulfures. En premier lieu, ils observent une très large inhibition de la cétone excitée par ces dérivés soufrés ($k_q = 8.10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour PrSpr), dont les grandeurs sont en corrélation avec les potentiels d'ionisation de ces sulfures (I.P. de PrSpr = 8,3eV) (10) ; ce qui permet à nouveau, d'émettre l'hypothèse de la formation d'un complexe de transfert de charge, hypothèse confortée par l'accroissement de k_q avec la polarité du solvant (11).

Par ailleurs, les thioethers contribuent à la photoréduction de la benzophénone. Ce phénomène n'est cependant pas important et les rendements quantiques

- de formation de $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$, déterminé par photolyse éclair, est inférieur à 0,05 (11)

- et de formation de cétone réduite diminue lorsque la constante d'inhibition croit, permettant de conclure que l'interaction $^3\text{Ph}_2\text{CO}^* - \text{RSR}$ se situe au niveau des doublets libres du soufre et non avec les hydrogènes en α du soufre.

Comme pour les mercaptans, des essais ont été effectués en présence de composés à hydrogènes labiles. Dans le cas de l'isobornéol, et contrairement aux thiols, les sulfures retardent la photoréduction de la benzophénone en parfaite corrélation avec k_q (10.12).

Une étude par C.I.D.N.P. (13) du couple Ph_2CO -diéthyl sulfure a permis d'identifier des composés de dégradation du thioether tels que l'éthyl-vinyl ether et l'adduit des deux radicaux $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ et $\text{EtSCH} - \text{CH}_3$. Néanmoins, cette étude ne permet pas de mettre en évidence de radicaux ions comme dans le cas des amines. La formation d'un complexe de transfert de charge n'est donc pas démontrée de façon irréfutable.

- Photolyse du couple benzophénone - dipropylsulfure.

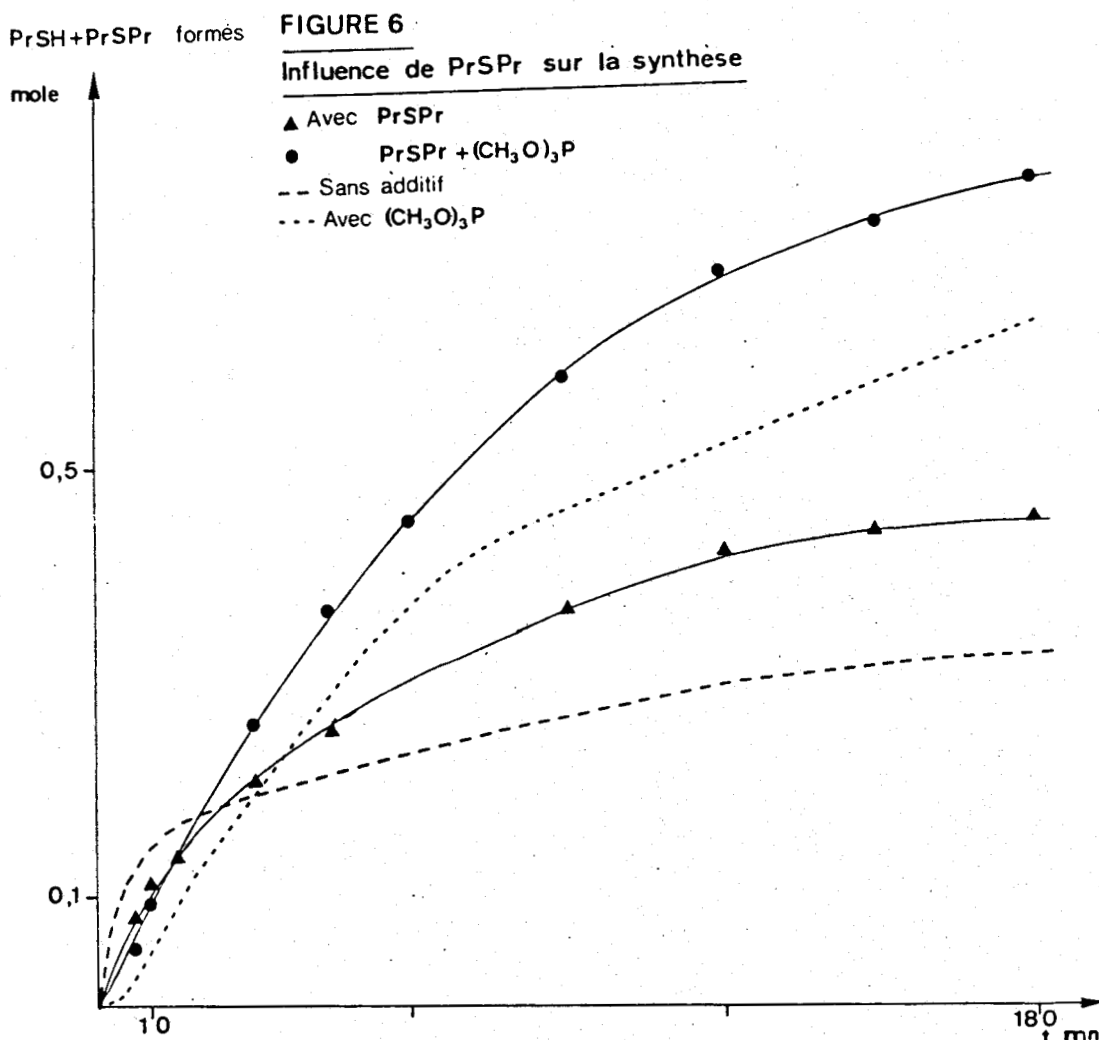
Nous avons à nouveau repris la photolyse de ces 2 espèces ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} : 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ - $\text{PrSPr} : 0,7 \text{ M}$) avec ou sans $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ($0,06 \text{ M}$) dans le benzène (200 cm^3).

Nous n'avons pu que confirmer les résultats précédents et observer l'apparente stabilité des espèces : seuls 4 % de la benzophénone ont disparu en l'absence de phosphite et 3 % en sa présence ; dans ce dernier cas, le composé phosphoré est restitué inchangé, aucune trace de thiophosphate n'est détectée, ce qui montre l'absence de coupure de la liaison $\text{S} - \text{CH}_2$.

Par ailleurs aucune nouvelle entité n'est détectée par U.V.

b- Intervention de PrSPr lors de la synthèse globale.

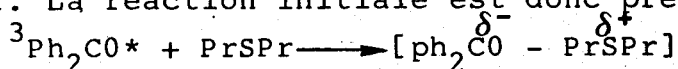
Comme pour le mercaptan, nous avons introduit du sulfure ($0,42 \text{ M}$) au départ de la synthèse. Les courbes alors obtenues sont reproduites sur la figure 6.



Etant donné la constante d'inhibition élevée de $^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$ par PrSPr on pouvait supposer que la synthèse démarrerait plus lentement qu'en l'absence de sulfure. Ce n'est pas le cas puisqu'en effet, la production croit très rapidement dès le départ et aucune période d'induction n'est détectée. Globalement, on constate que pour les réactions réalisées avec ou sans phosphite la présence de sulfure augmente notablement les productions dans les deux cas.

Donc les phosphites et les sulfures, malgré des k_q similaires interviennent selon des mécanismes différents lors de la synthèse, à tout le moins pour l'étape d'induction.

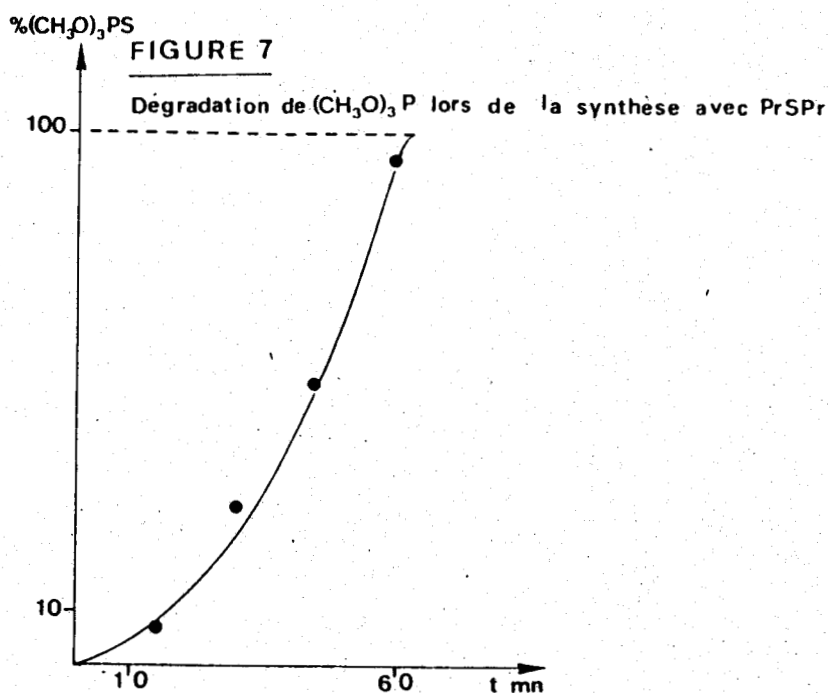
Nous savons que dans les conditions expérimentales réunies dans ces essais, 99 % des triplets de la benzophénone sont piégés et que sans dérivé phosphoré 99 % d'entre eux interagissent avec PrSPr. La réaction initiale est donc presque exclusivement



Néanmoins, nous avons vu que le rendement quantique de formation de Ph_2COH n'est pas nul mais de l'ordre de 0,05. Il nous faut donc envisager que la faible proportion d'hydrogène arraché sur le carbone en α du soufre soit suffisante au démarrage de la réaction en chaînes.

Quant au phosphite, alors qu'il ne piège qu'environ 4 % des triplets, nous détectons qu'il conduit, une fois de plus, à une certaine lenteur au démarrage de la synthèse. Pour ce qui concerne la formation du thiophosphate (figure 7), notons que sa courbe représentative n'est pas parallèle à celle de la production ; un cas similaire avait été relevé lors de la synthèse en présence de PrSH.

Outre ces différences de comportement de PrSPr et $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ dans la photosynthèse il nous faut aussi indiquer que leur intervention vis-à-vis du triplet de Ph_2CO en milieu polaire diverge. Effectivement dans l'acétonitrile la constante d'inhibition de PrSPr est doublée alors que celle de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, d'après Davidson et Lambeth (14), reste inchangée. Il apparaît donc que la polarité du solvant ne stabilise pas le complexe de transfert de charge du couple $\text{Ph}_2\text{CO} - (\text{RO})_3\text{P}$, si il existe.



c- avec hydrogène sulfuré

Comme pour le mercaptan nous nous sommes intéressés au comportement du sulfure vis-à-vis d' H_2S .

Dans ce but ont été effectués les photolyses (15 heures) parallèles, suivies par R.M.N., de solutions contenant, dans C_6D_6 , de la benzophénone (0,02M) et du dipropylsulfure avec ou sans H_2S et (ou) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ainsi qu'un échantillon de référence contenant Ph_2CO , H_2S et $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$.

Les proportions de benzopinacol et thiophosphate alors enregistrées apparaissent dans le-tableau IV.

Signalons également que le tri méthyl phosphite en présence d' H_2S se dégrade partiellement et dans tous les cas en diméthyl phosphite.

Les résultats exposés ci-dessous indiquent que l'hydrogène sulfuré n'est pas inerte vis-à-vis du radical $\text{PrS}\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (ou du complexe ${}^3\text{Ph}_2\text{CO}^* - \text{PrSPr}$) ; la formation de thiophosphate ou de soufre lors des photolyses menées en présence d' H_2S ainsi que la faible dégradation du sulfure conduisent à cette conclusion.

Nous pouvons suggérer que le radical SH est engendré au cours de ces irradiations; ce résultat permet d'expliquer l'absence de période d'induction lors de la synthèse globale effec-

tuée avec introduction préalable de PrSPr (IIIb).



Espèce	Ph ₂ CO 0,02 M + PrSPr 15 heures $\xrightarrow{h\nu}$	Ph ₂ CO 0,02 M + PrSPr + H ₂ S $\xrightarrow{15h}$	Ph ₂ CO
engendrée	sans (CH ₃ O) ₃ P	sans (CH ₃ O) ₃ P	+ H ₂ S
	avec (CH ₃ O) ₃ P	avec (CH ₃ O) ₃ P	+ (CH ₃ O) ₃ P
	PrSPr 0,1M : 0,01 M	PrSPr 0,1M : 0,01M	40
% benzopina- col	15 %*	0 %	15%
% (CH ₃ O) ₃ PS	0 %	10%*	5 %
Remarques	65 % du sulfure s'est dégradé	présence de soufre dégradation	faible dégradation du sulfure

TABEAU IV

*Les solutions Ph₂CO - PrSPr sont très sensibles à l'oxygène et la présence de ce dernier même à l'état de traces, accroît notablement la quantité formée de pinacol.

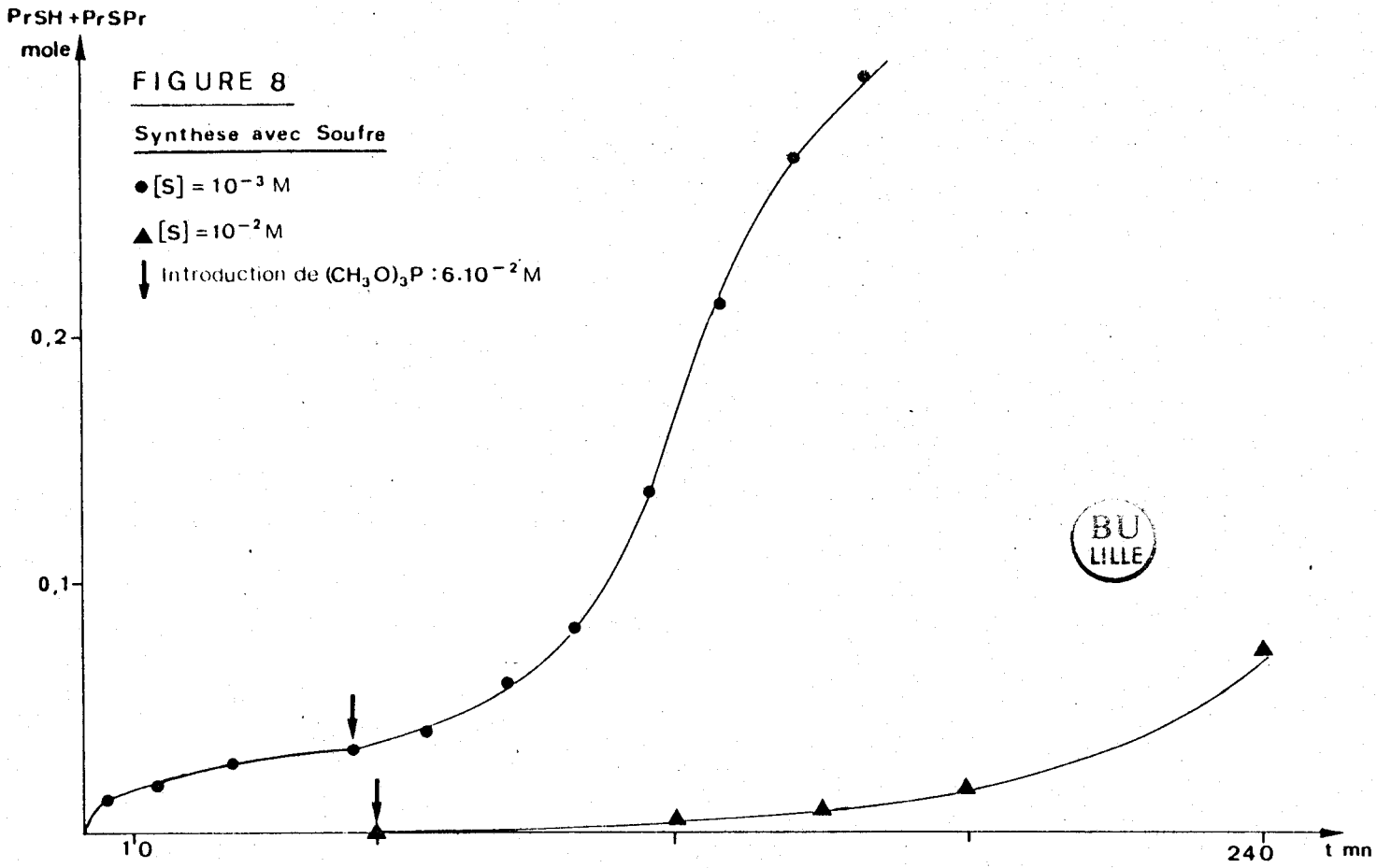
3- Rôle du soufre

Les différents essais que nous avons menés avec du soufre ont permis de montrer, sans ambiguïté et dans tous les cas, qu'il était un poison pour la photosynthèse du npropyl mercaptan. Ainsi nous l'avons testé, à différentes concentrations, lors de la synthèse initiée par Ph_2CO :

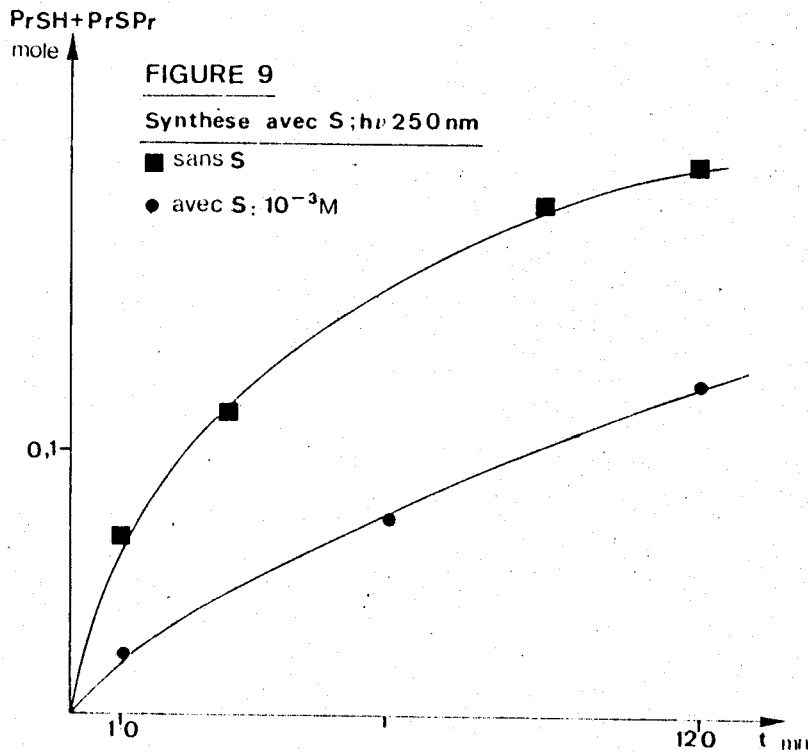
Lorsque le soufre est en quantité relativement importante (128 mg ; 0,02M), la synthèse ne peut débuter : c'est ainsi que après une heure de photolyse aucune trace de PrSH ou PrSPr n'est détectable. Nous avons choisi ce moment pour introduire du triméthyl phosphite (1,4cc ; 0,06M) ; la solution que la présence de soufre rendait opaque est devenue instantanément translucide. Ce phénomène s'explique par la fixation du soufre sur l'espèce phosphorée, comme le confirme l'analyse par c.p.v. Néanmoins, une certaine quantité de phosphite restant en excès dans la solution, nous avons poursuivi la photolyse du mélange : la production relevée est portée sur la figure 8. Notons que malgré la consommation du soufre l'inhibition se poursuit et qu'il faut attendre trois heures afin de déceler du thiol.

Nous avons effectué à nouveau cet essai mais avec une concentration moindre en soufre (6,4 mg ; 10^{-3} M). Cette fois on peut immédiatement détecter la présence de mercaptan et de sulfure. Néanmoins les quantités en sont très inférieures aux essais effectués en solution exempte de soufre (figure 8). Lorsque du triméthyl phosphite ($6 \cdot 10^{-2}$ M) est additionné au milieu réactionnel en cours de photolyse (après 55 mn), on remarque un "redémarrage" de la synthèse.

Ces essais démontrent donc que le soufre, qui peut être engendré au cours de la synthèse, diminue ostensiblement la production de mercaptan et de sulfure ; l'une des causes de cet effet négatif est vraisemblablement l'inhibition très efficace du triplet de Ph_2CO que nous n'avons pu mesurer précisément, étant donné l'insolubilité du soufre.



Cependant cette inhibition ne peut seule expliquer le phénomène puisque lorsque ces expériences sont effectuées en photolyse directe d' H_2S (250 nm) on constate des phénomènes similaires puisque le rendement est largement diminué (figure 9).

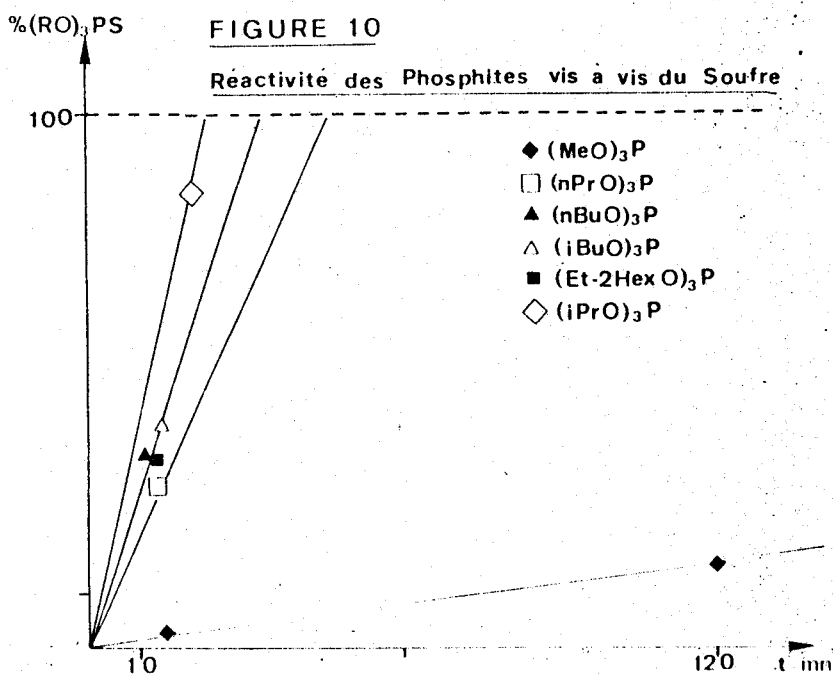


On peut donc conclure que le phosphite, en piégeant le soufre au fur et à mesure de sa formation lors de la synthèse, permet incontestablement de réduire les pertes de productions de PrSH et PrSpr.

A 250 nm, on peut supposer que c'est ce phénomène de piégeage du soufre par l'espèce phosphorée qui contribue le plus à l'amélioration du rendement ; à cette longueur d'onde en effet, les radicaux SH sont générés directement et en quantité importante ce qui conduit inévitablement à la formation de soufre ($2SH \longrightarrow S + H_2S$).

Lors de la synthèse photoinitiée à 350 nm, ce rôle du phosphite ne peut être que bénéfique vis-à-vis de la production. Il ne peut néanmoins à lui seul expliquer l'effet promoteur pour deux raisons essentielles. Tout d'abord lors de la photolyse dans le benzène avec $(CH_3O)_3P$, le phosphite est rapidement consommé (après la période d'induction) alors que la production est toujours nettement améliorée en fin d'irradiation. D'autre part un dosage du soufre (par le phosphite) effectué au cours d'une synthèse menée en l'absence de promoteur n'a pas permis d'en mettre en évidence une concentration mesurable.

Il nous a également semblé intéressant de préciser les facilités relatives à piéger le soufre des différents phosphites que nous avons employés. Les divers dérivés phosphorés ont été mis en présence de soufre en quantités égales (0,17M) à l'abri de la lumière et la formation du thiophosphate a été suivie par R.M.N. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés sur la figure 10.



Remarquons en premier lieu que la vitesse de fixation du soufre varie peu avec le phosphite, à l'exception du triméthyl phosphite toutefois qui se transforme très lentement ; cette inefficacité n'avait cependant pas été observée lorsqu'une solution "chargée" en soufre avait été irradiée (voir page 92). Par ailleurs, nous ne pouvons pas établir de corrélation entre ces valeurs et les courbes de transformations des phosphites obtenues en cours de synthèse.

Afin d'établir que la transformation en thiophosphate est facilitée au cours des diverses photolyses nous avons effectué deux essais parallèles de mise en présence de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ et de soufre ; le premier sur une solution ne contenant aucun additif, et que nous n'avons pas irradié et le second en introduisant au mélange réactionnel de la benzophénone et en le soumettant à irradiation. Les résultats montrent sans ambiguïté que le phosphite se charge de soufre beaucoup plus rapidement dans le second cas que dans le premier. C'est ainsi qu'après une heure la première solution contient 12 % de thiophosphate alors que la seconde en contient 100 %.

4- Influence du thiophosphate et du phosphonate

Le thiophosphate étant généré parallèlement au thiol et au sulfure il nous est apparu intéressant de vérifier que cette espèce n'intervenait pas dans le déroulement de la réaction. A cet effet, nous avons effectué une synthèse en sa présence (0,06 M) et la courbe de production ainsi engendrée est apparue identique à celle obtenue en son absence.

Signalons encore que le diméthyl méthyl phosphonate qui n'a pu être totalement éliminé du phosphite de départ ne modifie pas non plus la production.

5- Influence du benzopinacol

Au cours d'une photolyse effectuée avec introduction préalable de benzopinacol (10^{-2}M), les quantités de dérivés soufrés ne sont que très faiblement diminuées par rapport à celles relevées en son absence. Ce qui permet de conclure qu'il n'influe que très faiblement sur le déroulement de la synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.B. Guttenplan et S.G. Cohen
J. Amer.Chem.Soc. 94,4040 (1972)
- (2) R.G. Zepp et P.J. Wagner
J.C.S. Chem Com 167 (1972)
- (3) P.G. Stone et S.G. Cohen
J. Amer.Chem.Soc. 102, 5685 (1980)
- (4) S. Inbar, H.Linschitz et S.G. Cohen
J. Amer.Chem.Soc. 104, 1679 (1982)
- (5) S.G. Cohen, S. Orman et D.A. Laufer
J.Amer.Chem.Soc. 84, 3905 (1962)
- (6) S.G. Cohen et S. Aktipis
Tet.Lett. 579 (1965)
- (7) S.G. Cohen A.W. Rose et P.G. Stone
Tet. Lett. 3101 (1976)
- (8) P.G. Stone et S.G. Cohen
J. Phys.Chem. 85, 1719 (1981)
- (9) C. Walling, R. Rabinowitz
J. Amer.Chem.Soc. 79 5326 (1957)
- (10) J.B. Guttenplan et S.G. Cohen
J. Phys.Chem. 38,2001 (1973)
- (11) S. Inbar, H. Linchitz et S.G. Cohen
J. Amer.Chem.Soc. 104,1679 (1982)
- (12) J.B. Guttenplan et S.G. Cohen
J.C.S. Chem.Com. 247 (1969)
- (13) G. Vermeersch, J. Marko, N. Febuay-Garot, S. Caplain,
A. Couture et A. Lablache Combier
Tet. 34,2453 (1978)
- (14) J.C. Scaïano
J. Photochem. 2,81 (1973-74)

CHAPITRE IV

IV DISCUSSION

Les résultats des analyses qualitatives et quantitatives de la synthèse par voies photochimiques de mercaptans terminaux on fait l'objet des trois chapitres précédents.

Dans ce dernier chapitre intitulé "Discussion" nous tenterons d'apporter des éléments de réponse à certaines questions importantes et d'intérêt plus général qui peuvent être soulevées à l'examen de nos résultats.

Nous envisagerons également ultérieurement un certain nombre d'hypothèses pour rendre compte des résultats et des phénomènes observés et nous les discuterons.

Au nombre des "questions" qui surgissent à l'examen général de nos résultats nous pouvons citer les suivantes :

1) Est-ce que les phosphites possèdent la propriété particulière de promouvoir ou "catalyser" toute addition radicalaire sur un système oléfinique ?

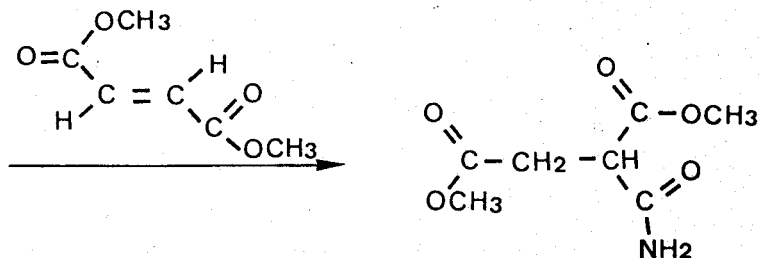
2) Est-ce que le phénomène "effet promoteur" ou "effet catalytique" des phosphites ne se manifeste que lorsque les espèces soufrées sont intéressées ?

3) Est-ce que les phosphites induisent les mêmes phénomènes lorsque d'autres initiateurs radicalaires (autres que les dérivés carbonylés aromatiques) sont utilisés ?

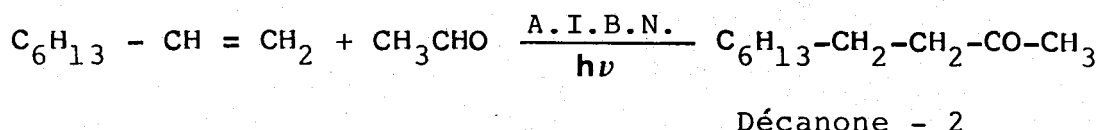
4) Existe-t-il un rapport direct entre le phénomène d'inhibition de la phosphorescence des cétones excitées et l'effet promoteur constaté ?

Pour essayer d'apporter une réponse à la première question nous avons entrepris d'examiner le rôle éventuel des phosphites dans les réactions d'addition sur des oléfines de diverses espèces radicalaires générées photochimiquement, additions dont les mécanismes sont bien connus et établis dans la littérature. Deux modèles ont fait l'objet d'études :

- En premier lieu l'addition, photoinitiée par la benzophénone, du formamide sur l'octène-1 et le fumarate de diméthyl



- En second point la réaction, photoinitiée par l'A.I.B.N., de fixation sur l'octène-1 d'un aldéhyde (l'acétaldéhyde).



Les différentes expériences ont été réalisées en l'absence et en la présence de triméthyl phosphite.

Résultats

1. Synthèse d'amides

Les conditions opératoires sont celles décrites dans la littérature (1). C'est ainsi que la photosynthèse a été réalisée dans le t-butanol avec des concentrations initiales en formamide élevées (> 5 M).

Les quantités de nonamides et de carbomoyl diméthyl succinate recueillies sont reportées dans le tableau suivant I :

Synthèse du nonamide				Synthèse du diméthyl carbomoyl succinate			
Sans phosphite		avec (CH ₃ O) ₃ P		sans phosphite		avec (CH ₃ O) ₃ P	
Amide formé	pina-col	Amide formé	pina-col	Amide formé	pina-col	Amide formé	pina-col
engen-dré	engen-dré	engen-dré	engen-dré	engen-dré	engen-dré	engen-dré	engen-dré
4.10 ⁻²	70%	4.10 ⁻²	45%	1.4.10 ⁻²	60%	7.4.10 ⁻²	10%
(40%)		(40%)		(65%)		(35%)	

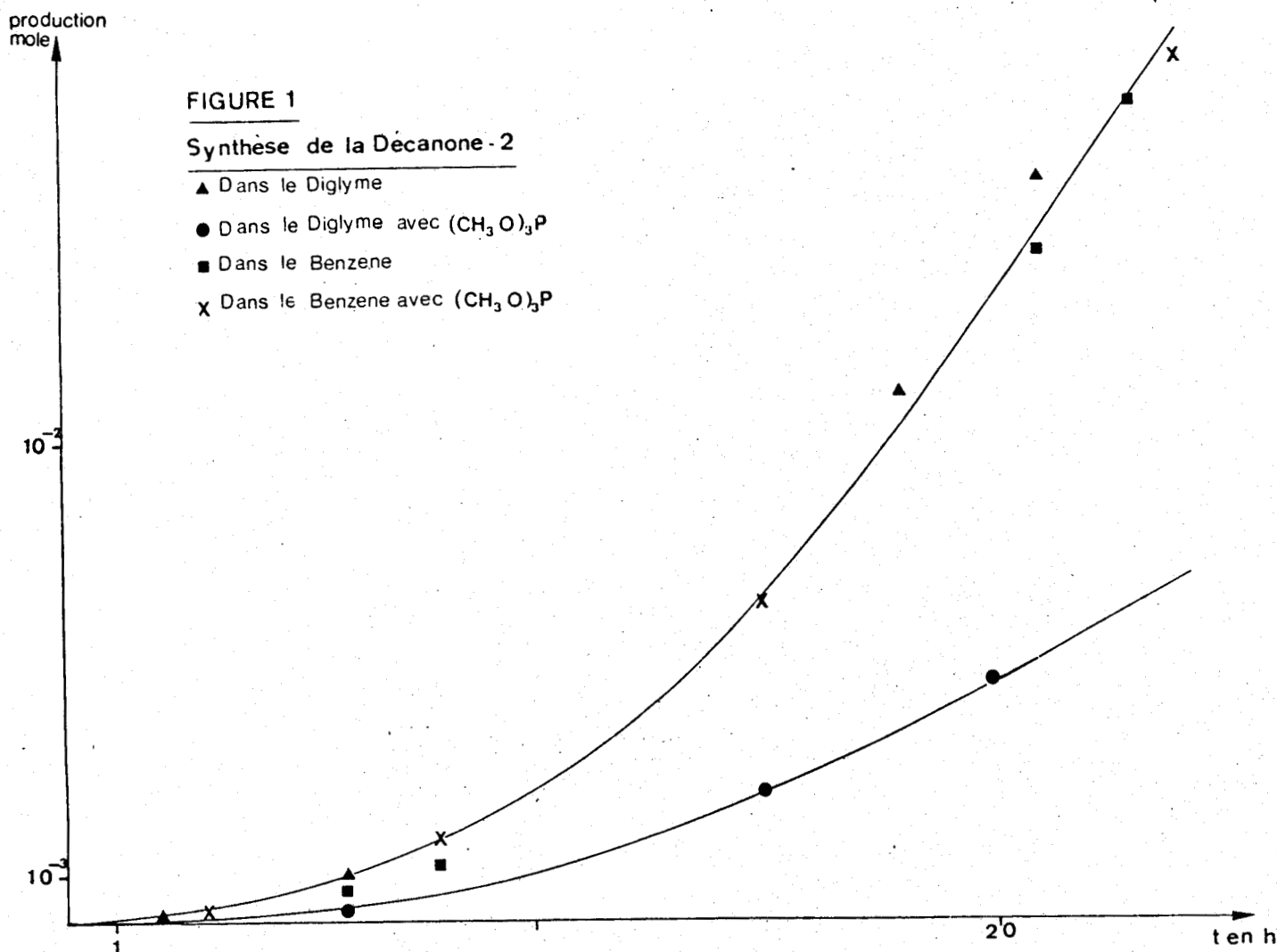
TABLEAU I

L'analyse de ces valeurs fait apparaître que le phosphite ne joue aucun rôle promoteur lors de la photoaddition du formamide sur un alcène. L'action inhibitrice du phosphite sur $^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$ est dans le cas présent difficilement décelable ; ce résultat est à rattacher à la concentration de formamide élevée au départ, ce dernier interagissant probablement de façon efficace avec la benzophénone excitée.

Par ailleurs, il nous faut remarquer que le phosphite contribue à une moindre consommation de la benzophénone (10 % contre 60 % en l'absence d'espèce phosphorée dans le cas du fumarate).

2- Synthèse de la décanone-2

Nous avons procédé à des essais dans les deux solvants couramment employés au cours de ce travail : le benzène et le diglyme. Les quantités de cétone obtenues par addition d'acétaldéhyde sur l'octène-1 sont indiquées sur la figure 1 :



D'une part, ces résultats traduisent tout d'abord le peu d'influence du solvant sur le déroulement de la synthèse et

d'autre part la courbe de production n'est en rien modifiée par la présence de phosphite dans le benzène. Néanmoins en solvant étheré la présence de l'espèce phosphorée provoque une diminution sensible du rendement ; on sait que le phénomène inverse a été obtenu lors de la synthèse du propane thiol. On peut donc établir aucun parallèle entre ces derniers résultats et les phénomènes observés dans les chapitres précédents, dans le cas de la production d'entités soufrées. Nous constatons en effet, dans les 2 cas étudiés, que le phosphite n'est à l'origine d'aucune amélioration de la production d'adduit.



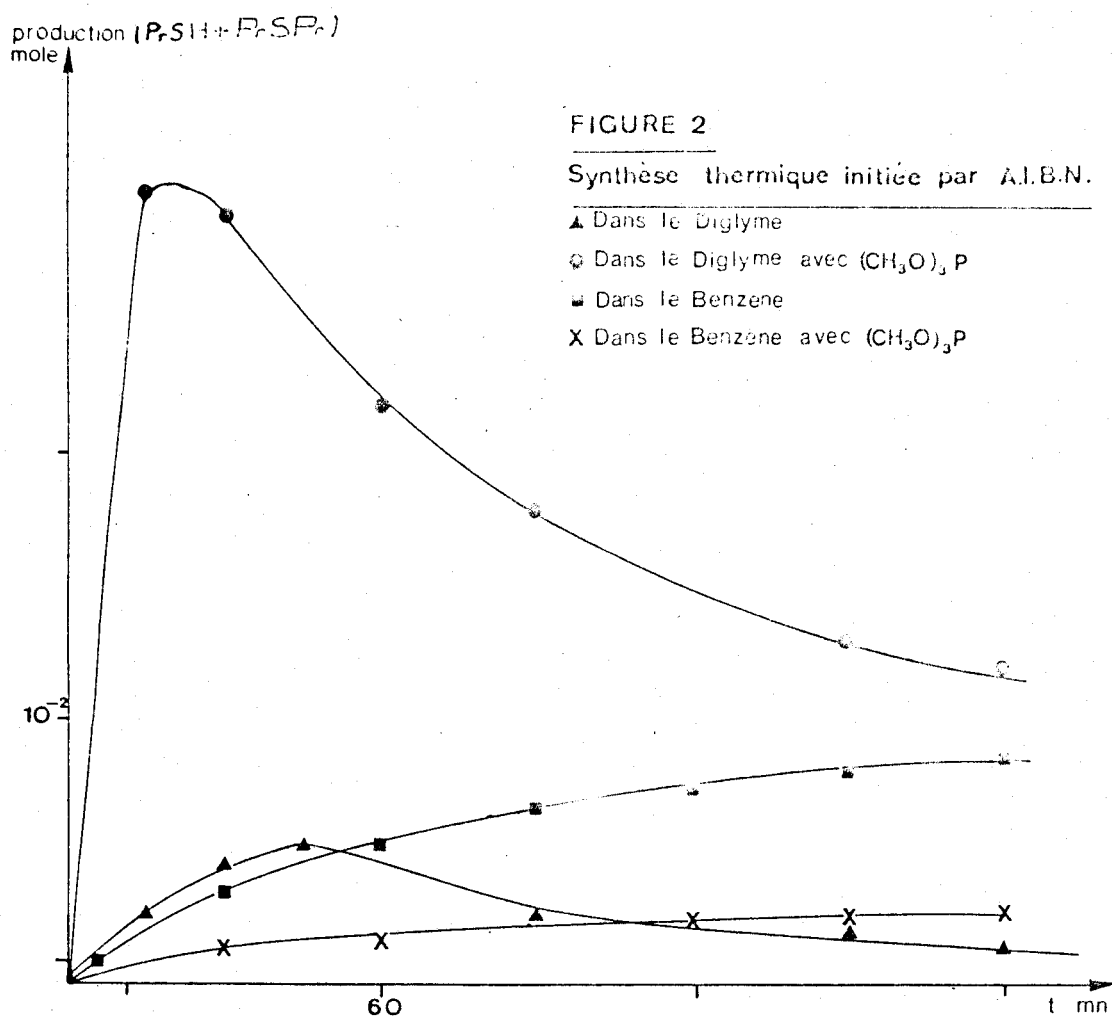
L'absence d'un quelconque effet promoteur du phosphite lors de l'addition d'un amide ou d'un aldéhyde sur un système oléfinique nous laisse supposer que ce n'est pas au niveau de l'espèce insaturée qu'intervient le rôle stimulant du phosphite.

De plus, et ceci apporte une réponse partielle à la seconde question, il semblerait que la présence d'espèces soufrées soit bien un préalable à l'observation du rôle promoteur joué par ces phosphites. On peut en outre rappeler que nous avons également observé un effet catalytique des phosphites lors de l'addition photoinitiée du propyl mercaptan sur l'oléfine (chap III p 79).

Outre les dérivés cétoniques nous avons déjà signalé que les espèces azoïques permettaient l'initiation de la synthèse des mercaptans ; c'est la raison pour laquelle, afin de répondre à la troisième question, nous avons choisi de tester l'A.I.B.N. avec et sans phosphite, dans notre synthèse du propane thiol.

Les modes de dégradation de cette entité azotée étant aussi bien thermique que photochimique nous avons en premier lieu testé la décomposition thermique. Par la suite, nous avons été amenés à photolyser l'A.I.B.N.

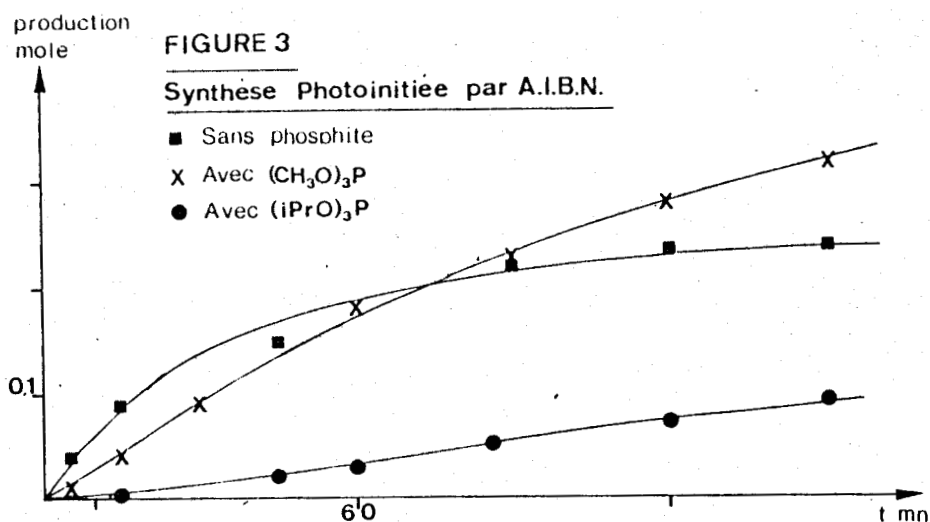
Les résultats relatifs au premier mode de décomposition sont reportés sur la figure 2;



Lors de l'initiation thermique les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés n'autoriseraient pas de grandes conversions (les réactions s'effectuant en effet à des températures relativement élevées, la concentration en H_2S dissous est extrêmement faible). Elles devaient cependant être suffisantes pour établir des différences de comportement. On constate en effet, d'une part, que le phosphite dans le diglyme a un pouvoir promoteur non négligeable ; d'autre part, fait surprenant, en solution benzénique avec $(CH_3O)_3P$, le mercaptan, seule espèce synthétisée, ne se rencontre toujours qu'à

l'état de traces, même après 8 heures de chauffe.

Ceci nous a conduit à reprendre l'expérience en photolysant l'azoïque. Les courbes des productions correspondantes (dans le benzène) sont reproduites sur la figure 3.



En les examinant on note une période initiale de synthèse lente assimilable à la période d'induction révélée lors de la photosynthèse initiée par Ph_2CO en présence de phosphite. De plus, on observe que la production tarde beaucoup plus à démarrer avec $(\text{iPrO})_3\text{P}$ qu'avec $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, phénomène déjà observé dans les chapitres précédents lors des synthèses photoinitiées par la benzophénone (chap. I p. 37).

Dans le cadre de l'initiation photochimique (avec A.I.B.N.) on remarquera cependant que la production d'espèces soufrées, en présence de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, est globalement stimulée.

Nous retrouvons donc les 2 phénomènes rencontrés au cours de tout ce travail : induction - promotion des phosphites.

Toutefois dans le cas présent on ne peut mentionner aucun phénomène d'inhibition de l'initiateur. Nous en arrivons ainsi à la quatrième question : quelle est la part de l'inhibition de $^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$ dans le phénomène d'induction ?

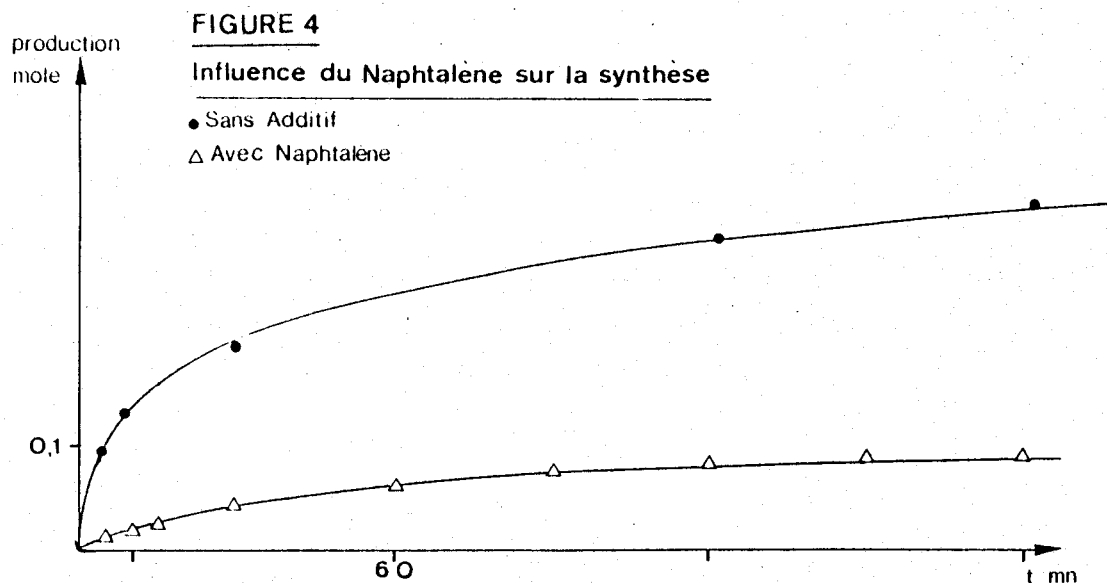
Afin d'apporter des éléments de réponse à cette question nous avons choisi de travailler avec un autre inhibiteur, dont les interactions photophysiques avec la benzophénone sont bien connues par la littérature et qui se révèle surtout chimiquement inerte vis-à-vis du dérivé carbonylé : c'est un hydrocarbure aromatique, le naphthalène, qui a été choisi. Les constantes physiques relatives à l'effet inhibiteur de cet aromatique sont bien connues : $kq = 3,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le benzène.

Nous nous sommes donc placés dans des conditions d'inhibition proches de celles utilisées avec les phosphites : c'est ainsi que nous introduisons $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de naphthalène dans le milieu réactionnel de photosynthèse.

$$([\text{phosphite}] \cdot kq(\text{phosphite})) = 6 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^8 \text{ #}$$

$$[\text{naphthalène}] \cdot kq(\text{naphthalène}) = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^9$$

Les relevés des productions sont reportés sur la figure 4 :



On y remarque une diminution importante de la production en mercaptan et sulfure ; en outre aucun phénomène d'induction initial n'est visualisé.

L'hypothèse que la désactivation du triplet de la benzophénone par les entités phosphorées était à l'origine de l'étape initiale d'induction de la photosynthèse (benzène avec $(RO)_3P$) avait précédemment mise en doute lors de nos essais de photoinitiation par l'A.I.B.N. Les derniers résultats permettent de confirmer que l'inhibition de la cétone excitée ne peut que partiellement expliquer l'absence de photosynthèse initiale. On observe en outre qu'il n'y a pas de relation entre le phénomène d'inhibition et l'accroissement de la production en dérivés soufrés.

Les résultats qui viennent d'être discutés apportent donc sans ambiguïté, une réponse intéressante aux diverses questions posées au préalable.

Nous allons revenir sur un certain nombre d'hypothèses qui ont été formulées en cours de travail. En premier lieu les concentrations moindres en espèces intermédiaires dérivant de la benzophénone observées en présence de phosphite laissaient supposer que le phosphite interagissait avec ces espèces dérivant du dérivé carbonyle, empêchant sa "consommation" et promouvant de la sorte la photosynthèse. Les différents essais qui ont été menés pour valider ou rejeter cette hypothèse ont montré, sans ambiguïté, que le phosphite était incapable de détruire l'une de ces espèces transitoires. Dans ces cas, seule la désactivation du triplet de Ph_2CO a pu être mise en évidence. Le rôle principal du phosphite n'est donc pas d'empêcher la consommation parasite de Ph_2CO .

L'éventualité d'un mécanisme, faisant intervenir simultanément trois espèces, avait alors été envisagée. Nous avons supposé que l'exciplexe $(Ph_2CO-(RO)_3P)^*$ pouvait interagir avec un dérivé soufré ou encore une oléfine et, par suite, déplacer l'un des équilibres intervenant dans la synthèse. La littérature fait parfois état d'hypothèses de telles formations de "terplexes" ; néanmoins ces suggestions résistent rarement à une étude approfondie.

Dans notre cas, l'observation de phénomènes similaires (induction-promotion) lors des photoinitiations par la benzophénone et l'A.I.B.N. permet d'éliminer cette possibilité de mécanisme. De plus, cette dernière expérience nous "détruit" toute formulation d'un mécanisme faisant intervenir la benzophénone pour rendre compte de l'effet promoteur des phosphites.

L'entité phosphorée n'intervient donc vraisemblablement pas au stade primaire de l'initiation.

On pouvait également envisager que le rôle bénéfique joué par les phosphites intervenait au stade de sa dégradation (transformation en thiophosphate).

Il est apparu que cette transformation du dérivé phosphoré était principalement due à sa réactivité vis-à-vis du radical thiyl $RS\cdot$. On pouvait donc considérer une éventuelle intervention du phosphite à 3 stades :

- Tout d'abord, par la formation du radical $(RO)_3\dot{P}SPr$: le phosphite diminuerait ainsi la concentration en radicaux thiyls, espèces "concurrentes" des radicaux SH pour l'addition sur le propylène, les équilibres pouvant être déplacés en faveur de SH. Bien que ne pouvant être totalement rejetée, cette hypothèse est sérieusement mise en doute par les phénomènes observés lors de la synthèse effectuée avec addition préalable de PrSH (Chap. III, p. 81). Malgré la présence probable d'une plus grande quantité de radicaux thiyls, la production en mercaptan n'est que faiblement affectée. Encore faut-il préciser que cette baisse de la production est vraisemblablement imputable à une plus importante inhibition, par le mercaptan introduit, de la cétone excitée. De plus, l'essai parallèle mené avec $(CH_3O)_3\dot{P}$ ne fournit pas instantanément le thiophosphate, alors que l'accélération de la production est immédiate.

- Deuxièmement, par la formation de $\text{Pr}[(\text{RO})_3\text{P}-\text{SR}] \longrightarrow (\text{RO})_3\text{PS}+\text{R}$: cette espèce radicalaire par interaction avec H_2S pourrait accroître la concentration en HS^\cdot ; diverses raisons peuvent être invoquées pour éliminer cette hypothèse et notamment l'opportunité que nous avons eue d'observer, dans plusieurs cas et notamment pour les synthèses réalisées avec au départ un excès de PrSH ou PrSPr , une amélioration très nette de la production alors que le phosphite est toujours intact.

- Troisièmement, le dérivé phosphoré interviendrait en tant que thiophosphate : cette hypothèse a pu être écartée puisque nous avons démontré sans restriction que cette entité n'avait aucune influence sur le comportement de la réaction.

Outre ce composé ultime de dégradation, nous avons présumé qu'un second produit de décomposition, le soufre, pouvait occasionner le rôle promoteur des phosphites.

Comme nous l'avons indiqué précédemment (Chap. III, p 91) le soufre participe selon deux modes dans le mécanisme de la photosynthèse ; tout d'abord il s'avère être un poison efficace pour cette réaction, comme nous l'avons mentionné lors des essais effectués à 250 nm. Par ailleurs, il est un important inhibiteur du triplet de la benzophénone. Ces deux aspects négatifs de S sont incontestablement "annulés" par la présence de $(\text{RO})_3\text{P}$; cependant, à nouveau, nous ne pouvons affirmer que le "piégeage" du soufre soit le rôle principal et unique du phosphite dans l'amélioration du procédé même s'il y contribue assurément.

En effet, reprenons l'exemple de la synthèse classique dans le benzène. Nous avons vu, dans ce cas, que le phosphite est rapidement consommé. Néanmoins, une meilleure production de mercaptan est toujours observée au cours de toute la photolyse alors qu'aucune entité ne peut plus piéger le soufre.

Il se confirme donc que l'entité phosphorée participe directement au mécanisme de la réaction en chaînes.

Le phosphite peut alors intervenir ou avec l'oléfine ou avec un dérivé soufré. Nous n'avons pu mettre en évidence d'interaction entre oléfine et phosphite qui pourrait amener la solution du problème posé.

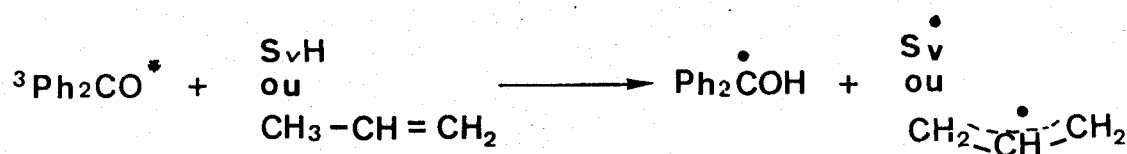
Ainsi, nous n'avons pu montrer que le phosphite était susceptible d'activer d'autres photoadditions sur des oléfines. D'autre part, d'un point de vue spectroscopique, aucun phénomène nouveau n'a été enregistré lorsqu'on met en présence phosphites et composés oléfiniques en la présence et en l'absence de lumière.

Les schémas 1 et 2 sont des schémas de synthèse qui prennent en compte la majorité des résultats et des phénomènes observés dans les trois premiers chapitres. Les différentes questions que nous nous sommes posées au préalable, dans notre chapitre "Discussion", ainsi que les remises en cause des diverses hypothèses formulées au cours de notre travail, permettent de cerner le niveau d'intervention des espèces phosphorées. Il est très vraisemblable, qu'outre leurs rôles non négligeables de piégeage du soufre et de préservation de la cétone aromatique, les dérivés phosphorés interagissent au stade des réactions de formation de SH[•] et/ou des réactions de transfert de chaîne :

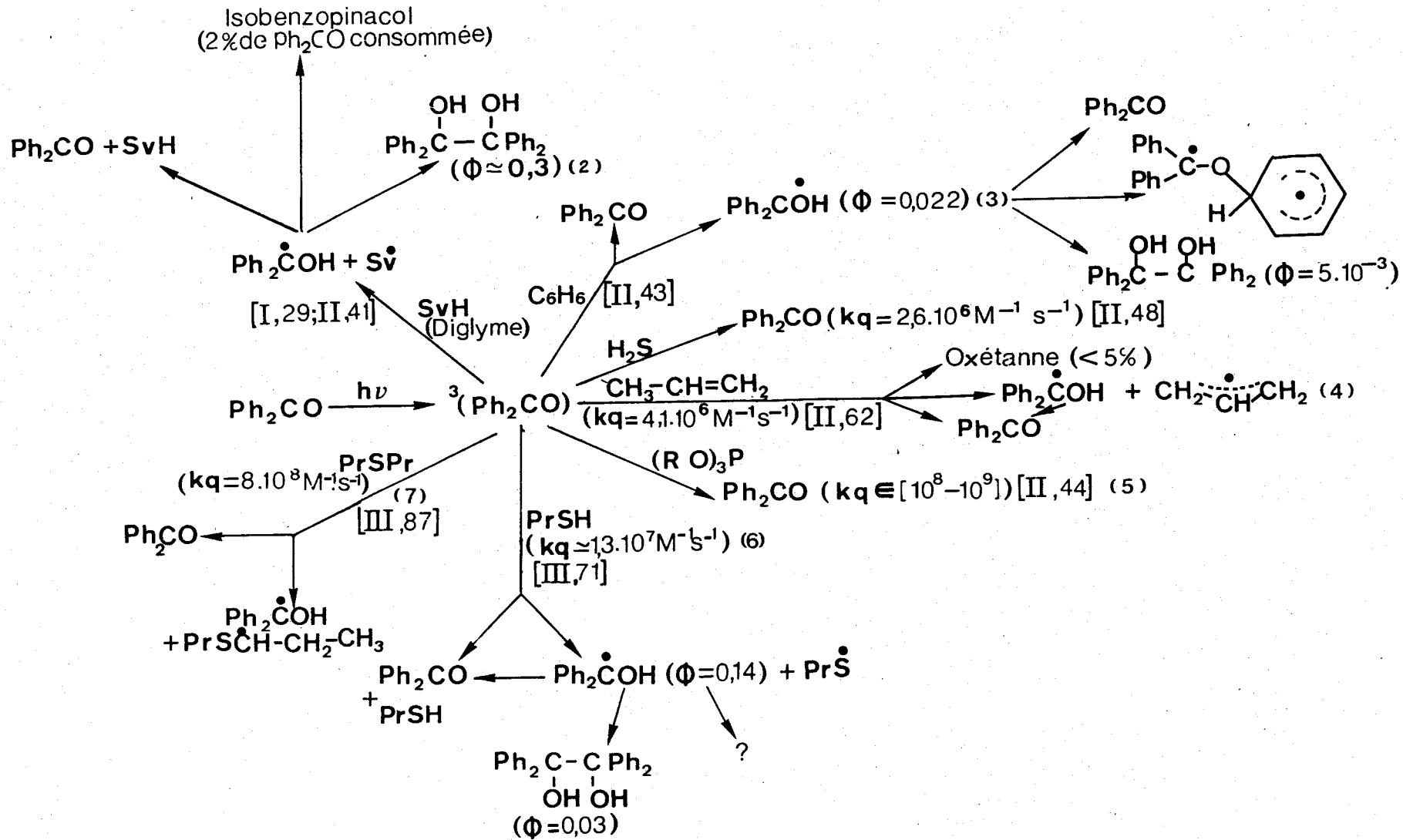
De quelle nature peuvent donc être ces interactions ?

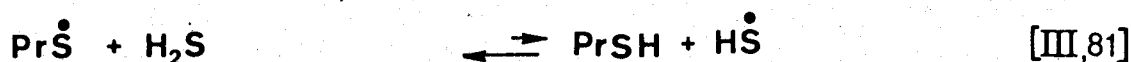
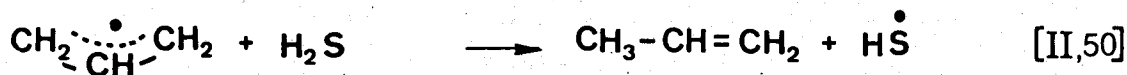
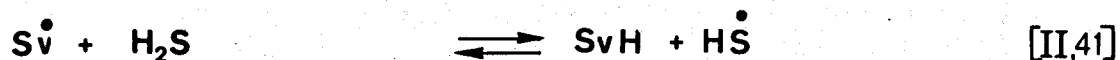
- Intervention du phosphite dans la formation des SH[•] :

Rappelons, qu'en ce qui concerne la production de radicaux SH[•], nous avons établi que ceux-ci n'étaient pas directement engendrés par interaction de ³Ph₂CO* avec H₂S, mais qu'un donneur d'H[•], le solvant ou l'oléfine, servait en quelque sorte de relais :

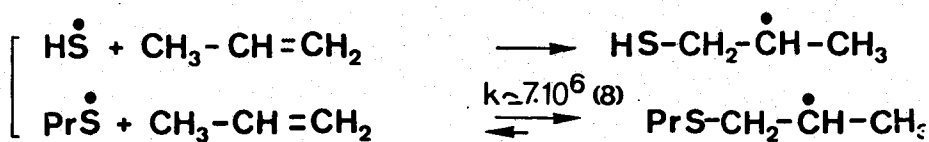


SCHEMA 1

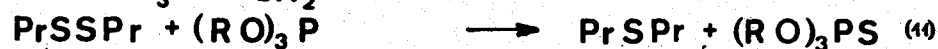
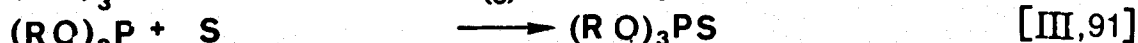
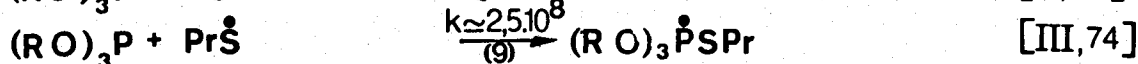
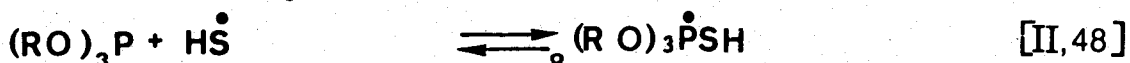
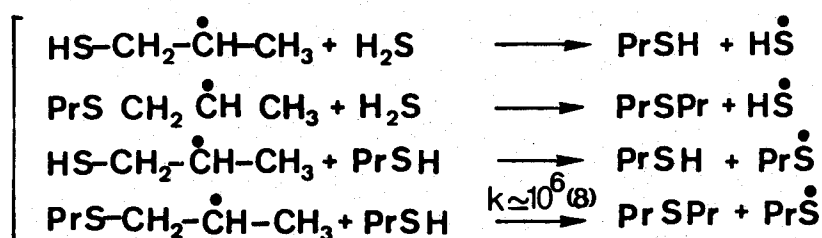




Additions

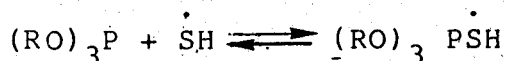


Transferts



SCHEMA 2

Une interaction directe entre le dérivé phosphoré et SH[•] telle que :



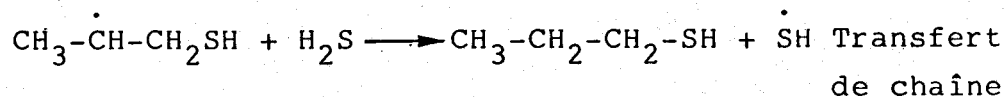
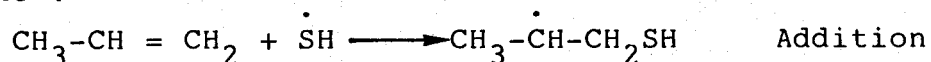
est envisageable ; elle est rendue probable par deux principaux faits expérimentaux :

* Les radicaux SH[•] générés "photochimiquement" en tout début de réaction sont en faible concentration (solvant aromatique) et sont incontestablement piégés par l'espèce phosphorée, phénomène qui conduirait ainsi à la période de démarrage lent de la photosynthèse.

* Les études réalisées par Résonance Paramagnétique Electronique ont permis la mise en évidence, lors de photolyses directes ($\lambda < 300$ nm) d'H₂S en présence de triméthylphosphite, d'une entité radicalaire autre que SH[•] et correspondant donc très certainement à (CH₃O)₃PSH.

- Intervention du phosphite dans le mécanisme de la réaction en chaînes :

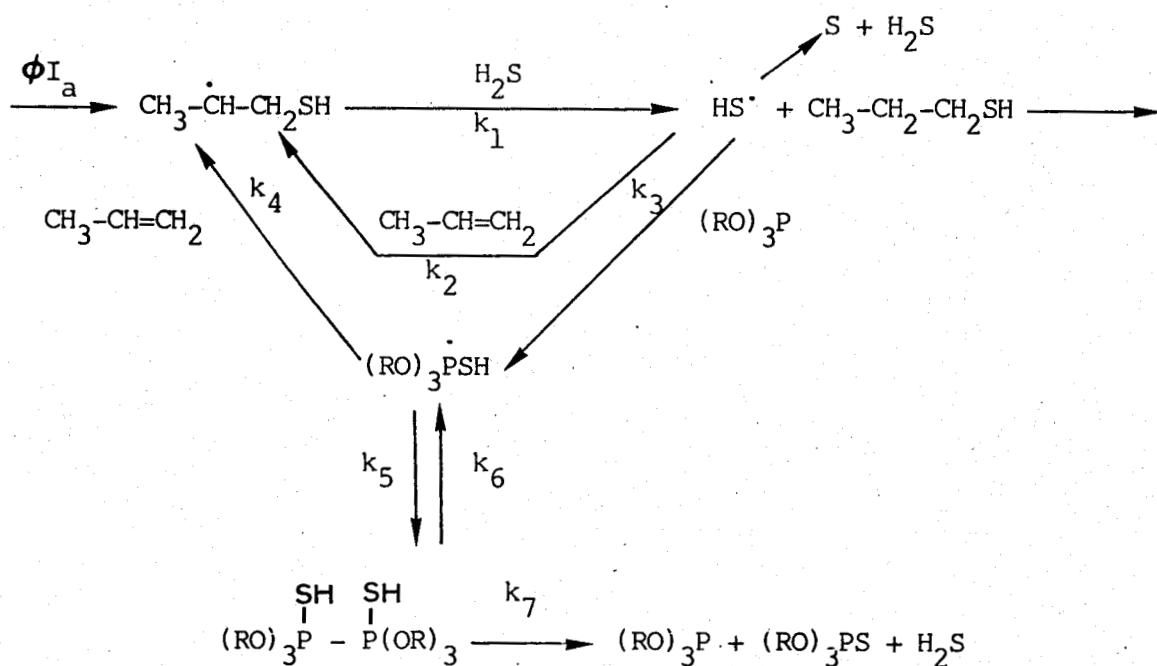
* Il paraît raisonnable de penser que les phosphite agissent en tant que promoteurs lors des étapes de "propagation" de la réaction en chaînes, c'est-à-dire au cours de l'addition ou du transfert de chaîne :



Indiquons, pour étayer cette hypothèse, qu'une moindre quantité de dipropyldisulfure se forme (formation qui constitue une étape de terminaison du mécanisme en chaînes) lorsque les synthèses sont photoamorcées par la benzophénone ou l'A.I.B.N. en présence de phosphite.

* Le nombre important de paramètres intervenant lors de cette photosynthèse ne permettant pas une étude cinétique globale de la réaction, il nous fallait émettre une hypothèse schématique (simplifiant les calculs), mais prenant en compte toutes les information recueillies.

Le schéma suivant présente l'avantage de rendre compte des deux effets possibles des dérivés phosphorés qui viennent d'être discutés (formation de $(RO)_3PSH$ et intervention de $(RO)_3$ dans le mécanisme de la réaction en chaînes) :



Il fournit également une explication plausible d'une majorité des phénomènes observés, en particulier le fait qu'induction et promotion soient étroitement liées.

a. La présence d'une période d'induction :

Ce type de phénomène fait généralement intervenir un intermédiaire dont la durée de vie est relativement longue et qui s'accumule. Dans notre cas, cette espèce est engendrée à partir du phosphite et sa formation est particulièrement favorisée lorsque le mercaptan initial est H_2S (par rapport à

PrSH). Le radical $(RO)_3\dot{P}SH$, dont la durée de vie est probablement courte, n'étant pas de nature à provoquer un tel phénomène, on peut néanmoins envisager que l'espèce responsable en dérive directement : il pourrait, par exemple, s'agir du produit de duplication : le dimère $(RO)_3\dot{P} - P(OR)_3$. Lorsque la photosynthèse produit les radicaux SH^{*} en quantité suffisante, l'équilibre est atteint, ce qui met un terme à la période d'induction.

b. L'effet promoteur :

Le schéma proposé met en évidence (par rapport à la photolyse sans dérivé phosphoré) deux possibilités de formation de l'adduit $CH_3-\dot{C}H-CH_2SH$ (processus selon k_2 et $k_3.k_4$). En outre, le phosphite doit empêcher la réaction de dismutation : $2 SH \rightarrow S + H_2S$ et donc permettre la présence d'une plus grande concentration en radicaux SH "actifs", ce qui va avoir pour effet essentiel d'augmenter globalement la production en espèces sulfurées et en particulier en mercaptan terminal.

De plus, le traitement cinétique du schéma réactionnel envisagé permet d'expliquer l'allure générale des courbes de production de mercaptan, mettant en évidence les deux phénomènes d'induction et de promotion. En effet, on peut évaluer les vitesses de formation des différentes espèces transitoires par les écritures suivantes :

Mise en équation des vitesses d'apparition des divers intermédiaires :

$$(1) \quad \frac{d(CH_3\dot{C}HCH_2SH)}{dt} = \phi I_A - k_1(CH_3\dot{C}HCH_2SH)(H_2S) + k_2(CH_3CH=CH_2)(HS) + k_4(CH_3CH=CH_2)((RO)_3\dot{P}SH) = 0$$

$$(2) \quad \frac{d(HS)}{dt} = k_1(H_2S)(CH_3\dot{C}HCH_2SH) - k_2(CH_3CH=CH_2)(HS) - k_3(RO)_3\dot{P}(HS) = 0$$

$$(3) \quad \frac{d((RO)_3\dot{P}SH)}{dt} = k_3((RO)_3P)(HS) + 2k_6((RO)_3\overset{SHSH}{P}-P(OR)_3) - 2k_5((RO)_3\dot{P}SH)^2 - k_4(CH_3CH=CH_2)(CH_3\dot{C}HCH_2SH) = 0$$

$$(4) \quad \frac{d((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)}{dt} = k_5((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P}SH)^2 - k_6((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3) - k_7((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)$$

Appliquons aux intermédiaires radicalaires ($CH_3\dot{C}HCH_2SH$, $\dot{H}S$, $(RO)_3\dot{P}SH$) la méthode des états quasi-stationnaires.

Des équations (1) et (2) on tire alors :

$$(5) \quad \phi I_a = k_3((RO)_3\dot{P})(HS) - k_4(CH_3\dot{C}H=CH_2)((RO)_3\dot{P}SH)$$

Par ailleurs, l'équation (3) peut s'écrire :

$$k_3((RO)_3\dot{P})(HS) - k_4(CH_3\dot{C}H=CH_2)((RO)_3\dot{P}SH) = 2k_3((RO)_3\dot{P}SH)^2 - 2k_6((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)$$

équation équivalente à (5), d'où :

$$(6) \quad \phi I_a = 2k_5((RO)_3\dot{P}SH)^2 - 2k_6((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)$$

L'équation (4) peut alors s'écrire :

$$(7) \quad \frac{d((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)}{dt} = \frac{\phi I_a}{2} - k_7((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, $\frac{d((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)}{dt} \rightarrow 0$, donc $((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3)_{\infty} \rightarrow \frac{\phi I_a}{2k_7}$

L'équation est de la forme : $\frac{dx}{a+bx} = dt$

Son intégration conduit à :

$$\text{Log}(a+bx) = bt + c \quad (a, b, c \text{ étant des constantes})$$

$$\text{donc : } x = -\frac{a}{b} + \frac{e^c}{b} e^{bt}$$

$$\text{où } ((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3) = \frac{\phi I_a}{2k_7} - \frac{e^c}{k_7} e^{-k_7 t}$$

$$\text{à } t = 0 : ((RO)_3\overset{\overset{SH}{|}}{P} - \overset{\overset{SH}{|}}{P}(OR)_3) = 0$$

$$\text{donc : } ((\text{RO})_3\overset{\text{SH}}{\text{P}} - \text{P}(\text{OR})_3) = \frac{\phi I_a}{2k_7} (1 - e^{-k_7 t})$$

$$(6) \rightarrow 2k_5 ((\text{RO})_3\overset{\cdot}{\text{P}}\text{SH})^2 = \phi I_a + \frac{k_6 \phi I_a}{k_7} (1 - e^{-k_7 t})$$

$$\text{d'où } ((\text{RO})_3\overset{\cdot}{\text{P}}\text{SH}) = \sqrt{\frac{\phi I_a}{2k_5 k_7} (k_7 + k_6 - k_6 e^{-k_7 t})}^{1/2}$$



$$(5) \rightarrow (\text{HS}) = \frac{\phi I_a + k_4 (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \sqrt{\frac{\phi I_a}{2k_5 k_7} (k_7 + k_6 - k_6 e^{-k_7 t})}^{1/2}}{k_3 ((\text{RO})_3\text{P})}$$

Vitesse d'apparition du thiol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) :

$$v = k_1 (\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SH}) (\text{H}_2\text{S})$$

$$\text{d'après (2) : } v = k_2 (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) (\text{HS}) + k_3 ((\text{RO})_3\text{P}) (\text{HS})$$

$$v = \frac{d(\text{PrSH})}{dt} = \left(\frac{k_2 (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)}{k_3 ((\text{RO})_3\text{P})} + 1 \right) (\phi I_a + k_4 (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \sqrt{\frac{\phi I_a (k_6 + k_7)}{2k_5 k_7}} \sqrt{1 - \frac{k_6}{k_6 + k_7} e^{-k_7 t}})$$

L'équation à résoudre est donc de la forme :

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})}{dt} = A \phi I_a + AB \sqrt{1 - C e^{-k_7 t}}$$

$$\text{avec : } A = \frac{k_2 (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)}{k_3 ((\text{RO})_3\text{P})} + 1 ; B = k_4 (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \sqrt{\frac{\phi I_a (k_6 + k_7)}{2k_5 k_7}} \text{ et } C = \frac{k_6}{k_6 + k_7}$$

Détermination de (CH₃CH₂CH₂SH) :

$$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) = \int d(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) = A \phi I_a t + AB \int \sqrt{1 - C e^{-k_7 t}} dt + K$$

$$\int \sqrt{1 - C e^{-k_7 t}} dt = \int \sqrt{1 - Cy} dt \quad \text{avec } y = e^{-k_7 t}$$

$$\int \sqrt{1 - Cy} dt = \int \frac{\sqrt{1 - Cy}}{-k_7 y} dy$$

$$-\frac{1}{k_7} \int \frac{\sqrt{1 - Cy}}{y} dy = \frac{-1}{k_7} \left[2\sqrt{1 - Cy} + \int \frac{dy}{y\sqrt{1 - Cy}} \right]$$



Comme :

$$\int \frac{dy}{y\sqrt{1 - Cy}} = \text{Log} \frac{1 - \sqrt{1 - Cy}}{1 + \sqrt{1 - Cy}}$$

Nous obtenons :

$$(\text{PrSH}) = A \phi I_a t - \frac{AB}{k_7} \left[2\sqrt{1 - C e^{-k_7 t}} + \text{Log} \frac{1 - \sqrt{1 - C e^{-k_7 t}}}{1 + \sqrt{1 - C e^{-k_7 t}}} \right] + K$$

Initialement, la concentration en mercaptan est nulle, donc :

$$(8) \quad (\text{PrSH}) = A \phi I_a t - 2 \frac{AB}{k_7} (\sqrt{1 - C e^{-k_7 t}} - \sqrt{1 - C}) - \frac{AB}{k_7} \text{Log} \frac{(1 - \sqrt{1 - C e^{-k_7 t}})(1 + \sqrt{1 - C})}{(1 + \sqrt{1 - C e^{-k_7 t}})(1 - \sqrt{1 - C})}$$

$$A = \frac{k_2(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)}{k_3(\text{RO})_3\text{P}} + 1 ; \quad B = k_4(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \sqrt{\frac{\phi I_a (k_6 + k_7)}{2 k_5 k_7}} ;$$

$$C = \frac{k_6}{k_6 + k_7}$$

L'allure des courbes représentatives de la vitesse d'apparition de PrSH et de sa concentration (Figure 6) est en accord avec les phénomènes d'induction et de promotion visualisés lors des synthèses menées dans le benzène.

Faute de valeurs précises des différentes constantes de vitesse, nous avons fait certaines approximations afin de traduire ces phénomènes.

Les valeurs utilisées ne le sont donc qu'à titre d'exemple.

Nous ne faisons pas intervenir la disparition du phosphite au cours de la phase "promotion".

Ainsi, prenant en compte le nombre de photons émis par la lampe ($2 \cdot 10^{13}$ photons/mn), l'inhibition du triplet de la benzophénone par les phosphites (de l'ordre de $2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et les différents rendements quantiques d'arrachement d'hydrogène du propylène (0,01) et du mercaptan (0,14) par la benzophénone, nous avons estimé que ϕI_a était inférieur à $10^{-11} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur que nous avons choisie pour l'établissement des courbes).

Par ailleurs, en ce qui concerne la constante k_2 d'addition de HS^\cdot sur l'oléfine, nous avons supposé que sa valeur était supérieure à la constante d'addition d'un radical thiyl (RS^\cdot) sur une liaison oléfinique (environ $7 \cdot 10^6 \text{ Ms}^{-1}$ (8)). Nous avons donc estimé $k_2 = 10^7 \text{ Ms}^{-1}$.

De même, par analogie avec la fixation de PrS^\cdot sur un phosphite (constante : $2,5 \cdot 10^8 \text{ Ms}^{-1}$) (9), nous avons donné à k_3 la valeur $1 \cdot 10^8 \text{ Ms}^{-1}$.

Afin de rendre compte du phénomène de promotion, nous avons pris arbitrairement : $k_4 = 10^7 \text{ Ms}^{-1}$.

La dimérisation du radical $(\text{RO})_3\text{PSH}^\cdot$ ne peut être que très rapide puisque, selon notre hypothèse, ce processus est largement favorisé par rapport à l'addition selon k_4 . Nous avons choisi : $k_5 = 5 \cdot 10^8 \text{ Ms}^{-1}$.

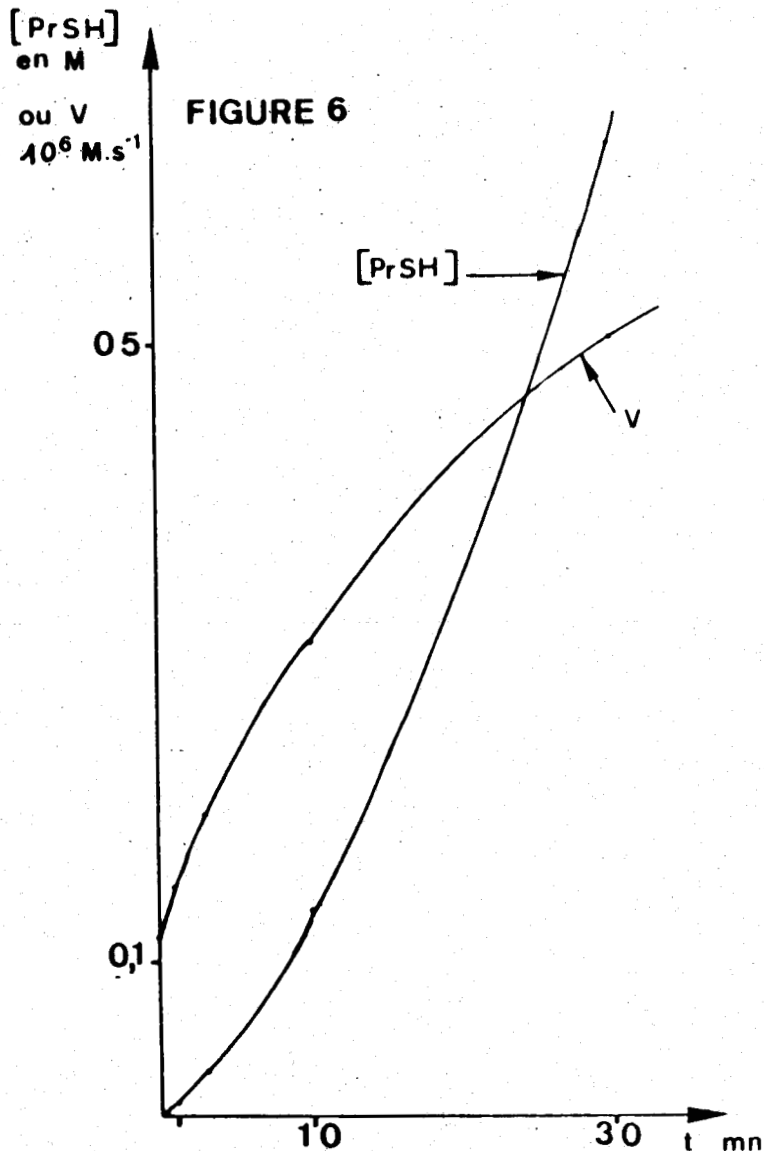
Les processus selon k_6 et k_7 sont très lents. L'absence de formation de thiophosphate lors de la période d'induction permet d'estimer que : $k_6 \gg k_7$. Les valeurs données à k_6 et k_7

sont respectivement 10^{-2} s^{-1} et 10^{-5} s^{-1} .

L'ensemble de ces données permet donc d'écrire l'équation générale (7) sous la forme :

$$(\text{PrSH}) = 1,16 \cdot 10^{-11} t - 368,66 (2 - 0,99 e^{-10^{-5} t} + \text{Log} \frac{1 - 1 - 0,99 e^{-10^{-5} t}}{1 + 1 - 0,99 e^{-10^{-5} t}} + 2,13 \cdot 10^{-5})$$

A cette équation correspond la courbe représentée sur la Figure 6.



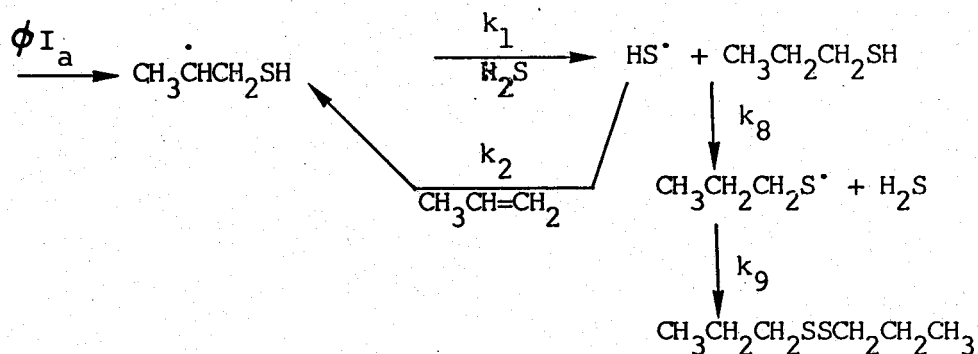
L'examen de cette courbe fait apparaître une grande similitude avec les courbes expérimentales du Chapitre I.

Il faut cependant préciser que la méthode d'évaluation de la production en propyl mercaptan reste restrictive aux expériences menées en milieu benzénique. On peut, en effet, supposer que d'autres conditions interviennent lorsque le solvant de synthèse est le diglyme. En effet, dans ce solvant, nous avons indiqué que les radicaux SH étaient plus rapidement générés : ceci implique que l'équilibre (k_5, k_6) est alors plus rapidement atteint et apporte donc une solution à l'absence de période d'induction. D'autres phénomènes attribuables à ce solvant peuvent également intervenir, notamment sa viscosité (20 mp contre 6,03 mp pour le benzène à 20°C) qui peut favoriser la recombinaison des radicaux SH[.] ou PrS[.]. Cette hypothèse est en parfait accord avec les résultats expérimentaux, puisque l'on a observé que le soufre et le dipropyldisulfure sont générés en concentrations plus élevées en solvant étheré qu'en milieu benzénique.

Outre la promotion produite par les phosphites, nous avons constaté que les courbes des productions s'infléchissaient en fonction du temps et ceci quelles que soient les conditions initiales. Examinons les processus qui peuvent mener à ce phénomène.

La dismutation des radicaux SH ($2\text{SH} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{S}$) dont nous n'avons pas tenu compte précédemment est l'un des facteurs de "destruction" des SH qui peut, en concurrençant le processus selon k_2 , perturber le mécanisme de la réaction en chaînes.

La schéma suivant permet également de rendre compte de la "destruction" de ces mêmes radicaux SH :



Les équations relatives à ce schéma sont les suivantes

$$v = \frac{d(\text{PrSH})}{dt} = k_1 (\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SH})(\text{H}_2\text{S}) - k_8 (\text{HS}^*)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})$$

$$(1) \quad \frac{d(\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SH})}{dt} = \phi I_a - k_1 (\text{H}_2\text{S})(\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SH}) + k_2 (\text{HS}^*)(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) = 0$$

$$(2) \quad \frac{d(\text{HS}^*)}{dt} = k_1 (\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{SH})(\text{H}_2\text{S}) - k_2 (\text{HS}^*)(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) - k_8 (\text{HS}^*)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) = 0$$

$$(3) \quad \frac{d(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}^*)}{dt} = k_8 (\text{HS}^*)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) - 2k_9 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}^*)^2 = 0$$

$$(1) \text{ et } (2) \rightarrow (4) \quad \phi I_a = k_8 (\text{HS}^*)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) \quad \text{d'où} \quad (\text{HS}^*) = \frac{\phi I_a}{k_8 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})}$$

$$(3) \text{ et } (4) \rightarrow (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}^*) = \left(\frac{\phi I_a}{2k_9} \right)^{1/2}$$

$$\frac{d(\text{PrSH})}{dt} = k_2 (\text{HS}^*)(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) = \frac{k_2 \phi I_a (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)}{k_8 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})}$$

L'intégration de cette équation conduit à la variation de la concentration en thiol en fonction du temps :

$$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}) = \left(\frac{2 k_2 \phi I_a (\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)}{k_8} t \right)^{1/2}$$

La courbe représentative de cette équation est fonction de \sqrt{t} , ce qui permet de rendre compte de l'allure des courbes de production de mercaptan, en particulier de "l'écrasement" de ces courbes expérimentales pour des temps de photosynthèse relativement longs.

Bien que les schémas cinétiques que nous venons de proposer soient relativement simplifiés et n'incluent évidemment pas toutes les réactions mises en jeu, au cours de la synthèse photochimique, l'approche que nous en avons faite fournit une explication satisfaisante et cohérente à un très grand nombre de phénomènes observés.

Le modèle proposé n'a cependant pas l'ambition de fournir la seule et unique justification aux rôles complexes et multiples des espèces phosphorées dans la synthèse de mercaptans terminaux, par addition d'hydrogène sulfuré sur des oléfines, qui a fait l'objet de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Rokach et D. Elad
J.Org.Chem. 31,4210 (1966)
- (2) S.G. Cohen et S. Aktipis
Tet.Let. 579 (1965)
- (3) A.V. Buettner et J. Dedinas
J.Phys.Chem. 75,187 (1971)
- (4) M.V. Endidas et J.C. Scaiano
J.Amer.Chem.Soc. 103,6393 (1981)
- (5) R.S. Davidson et P.F. Lambeth
J.C.S., Chem.Com. 1098 (1969)
- (6) S. Inbar, H. Linschitz et S.G. Cohen
J.Amer.Chem.Soc. 104,1679 (1982)
- (7) J.B. Guttenplan et S.G. Cohen
J.Phys.Chem. 38,2001 (1973)
- (8) C. Sivertz
J.Phys.Chem. 63,34 (1959)
- (9) C. Walling et M.S. Pearson
J.Amer.Chem.Soc. 86,2262 (1964)
- (10) B.B. Darwent et R. Roberts
Proc.Roy.Soc. A 216,344 (1953)
- (11) C. Walling et R. Rabinowitz
J.Amer.Chem.Soc. 5326 (1957)

PARTIE EXPERIMENTALE

V Partie expérimentale

A- Généralités

1 Produits et solvants

a. Produits

. La benzophénone (Aldrich) est sublimée 2 fois avant utilisation

. Les phosphites d'origines diverses sont préalablement distillés sous azote.

. Les gaz : hydrogène sulfuré (ProdAir) et propylène N 20 (Air liquide) sont utilisés sans traitement préalable.

. Le benzopinacol a été synthétisé par photolyse de la benzophénone dans l'isopropanol, puis recristallisé dans l'éthanol avant emploi.

. Les entités soufrées : propane thiol-1, dipropylsulfure et triméthyl thiophosphate (fournies par Aldrich) n'ont fait l'objet d'aucune purification.

. Les autres composés auxquels nous avons fait appel (naphtalène - DMSO) sont de qualité "spectroscopique".

b. Solvants

Le benzène et l'isopropanol employés lors des études spectroscopiques sont de qualité "pour fluorescence".

Le benzène D₆ employé en R.M.N. nous a été fourni par la Société "Spectrométrie, Spin et Techniques".

En dehors de ces deux cas les solvants : benzène, diglyme et terbutanol de qualité courante ont été soigneusement distillés avant d'être employés.

2 Analyses

L'enregistrement des spectres d'absorption et d'émission a été respectivement réalisé sur spectrophotomètres Jobin Yvon J.Y. 201 et FICA MkII.

On a enregistré les spectres de masse à l'aide d'un spectromètre RIBER 10 - 10.

Les spectres R.M.N. ont été effectués sur un appareil BRUCKER WP 60. On s'est servi d'un JEOL C 60 HL lors des tentatives de visualisation de signaux CIDNP ; le matériel a été modifié de manière à éclairer, dans la sonde, l'échantillon.

Un chromatographe GIRDEL muni d'une colonne SE30 de longueur 2,1 m et dont le support est le chromosorb Q 100/120 mesh a été utilisé pour les différents dosages par c.p.v.. La pression initiale du gaz vecteur (N_2) a été fixée à 0,7 bar la température variant de 10 à 235°C avec une progression de 15°C/min. Les étalons internes choisis pour ces mesures ont été le pentane et de décane ; 0,1 cm³ d'une solution à 10 % des deux références a été incorporé à 1 cm³ du mélange à analyser.

Pour la Résonance Paramagnétique Electronique nous avons fait appel au spectromètre VARIAN E9 , équipé d'une double cavité TE 231 et fonctionnant à 9250 MHz avec une modulation de 100 KHz. Les variations de températures sont réalisées grâce au système à température variable V 4557.

L'étude par photolyse-éclair a été menée sur un appareil, mis au point au laboratoire de biophysique du Muséum d'Histoire Naturelle dirigé par Monsieur le Professeur Bensasson, dont la spécificité est décrite dans la littérature (1).

3 Photolyses

Différents procédés ont été employés selon les modes d'analyses envisagés et sont repertoriés selon les points a- b- c- d- développés ci-après. Le tableau I mentionnera les différentes manipulations effectuées. Sur un plan pratique on notera la correspondance des différents points (a- b- c- d-) avec ces mêmes points dans le tableau I.

a- En cellules carrées

Afin d'enregistrer les spectres U.V. et d'émission les photolyses sont effectuées en cellules de quartz (possédant un réservoir en pyrex) dans un réacteur photochimique RAYONET RPR 208 muni de 8 lampes RUL 3 500 Å (référence 1 du tableau I).

Les échantillons (5 cm³) sont dégazés (4 cycles, 10⁻⁵ Torr) et selon le cas des volumes connus de gaz sont alors introduits d'après la méthode schématisée en 1.

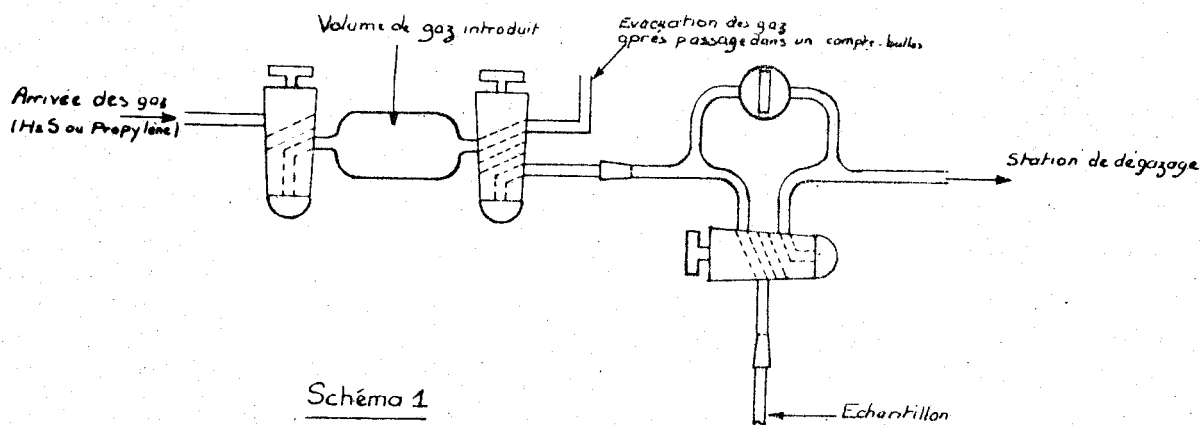


Schéma 1

Pour l'étude par photolyse éclair un échantillonnage identique a été repris.

b- dans les tubes de R.M.N.

Les tubes en quartz ou en pyrex ont des bouchons spéciaux (spectrométrie, Spin et techniques, réf. SJH) permettant leur dégazage.

L'introduction des gaz se fait comme décrit précédemment (schéma 1).

Une lampe PHILIPS SP 1000 (référence 6) éclaire les échantillons lorsqu'ils sont placés dans la sonde d'un appareil de R.M.N.

c- Réacteur HANOVIA

Le but principal de ces photolyses était la détermination des productions en propyl mercaptan et dipropyl sulfure. Le réacteur (HANOVIA) auquel nous avons fait appel est muni d'une gaine qui permet de thermostatier la solution par passage d'un courant d'eau (ou solution filtrante). Les essais ont été menés sur 200 cm³ de solution initiale dégazée par un courant d'azote.

Les gaz réactifs H₂S et Propylène, après passage dans des "bulleurs" et dans leur débitmètre respectif sont mélangés puis introduits, au bas du réacteur, au travers d'un fritté. Au cours de ces essais 3 lampes ont été utilisées :

- une lampe RPR 3500 Å (référence 2)

- une lampe haute pression HANOVIA 400 W (référence 3) :

Selon le cas une gaine en pyrex a été interposée afin de supprimer l'éclairement de la solution par les photons de longueur d'onde inférieure à 300 nm.

Réf.	Page	Ref. réacteur	Ref. Lampe	Solvant	$[Ph_2CO]$ ou /+ X [X]	$(RO)_3P + Y$		H_2S quan- tité in- troduite ou /+ Z [Z]	Propylène débit ou volume introduit	t	Méthode d'analyse
						R ou /+ Y	$[(RO)_3P]$ ou /+ [Y]				
MAP. I											
Essai 1	22	c	4	Diglyme	-	-	-	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v. Masse
Essai 2	22	c	4	Diglyme	-	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v. Masse
Essai 3	24	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	-	-	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Essai 4	24	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Essai 5	24	c	2	Diglyme	2.10 ⁻² M	-	-	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Essai 6	24	c	2	Diglyme	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Essai 7	28	c	4	Diglyme	-	CH ₃ +	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v.
Essai 8	28	c	2	Diglyme	2.10 ⁻² M	(CH ₃ O) ₂ CH ₃ PO	2.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v.
Essai 9	29	c	2	t.butanol	2.10 ⁻² M	-	-	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.
Essai 10	29	c	2	t.butanol	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.
Essai 11	32	c	3	Benzène	2.10 ⁻² M	-	-	10 l/h	10 l/h	2h	c.p.v. R.M.N.
Essai 12	32	c	3	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	2h	c.p.v. R.M.N.
Essai 13	32	c	3	Diglyme	2.10 ⁻² M	-	-	10 l/h	10 l/h	2h	c.p.v. R.M.N.
Essai 14	32	c	3	Diglyme	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	2h	c.p.v. R.M.N.
Influence [CH ₃ O]P	34	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v.
Influence [R ₃ J]P	34	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	2.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	4h	c.p.v.
Influence [R ₃ J]P	36	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	0,2M	10 l/h	10 l/h	5h	c.p.v.
Influence [R ₃ J]P	36	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	Alkyls	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.
MAP. II											
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	1	Diglyme	10 ⁻² M	-	-	-	-	1mn	U.V. Sp.Emission
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	1	Diglyme	10 ⁻² M	CH ₃	0,5%	-	-	1mn	U.V. Sp.Emission
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	1	Benzène	10 ⁻² M	-	-	-	-	15mn	U.V. Sp.Emission
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	1	Benzène	10 ⁻² M	CH ₃	0,5%	-	-	15mn	U.V. Sp.Emission
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	3	Diglyme	10 ⁻² M	-	-	-	-	1h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	3	Diglyme	10 ⁻² M	CH ₃	0,2M	-	-	1h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	3	Diglyme	10 ⁻² M	-	-	-	-	10h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-solvants	41	a	3	Benzène	10 ⁻² M	CH ₃	0,2M	-	-	10h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Mesure de k _q	44	a	1	Benzène	10 ⁻² M	Alkyl	-	-	-	-	Sp.Emission
Interaction tions avec espaces transitoires	47	a	1	Benzène	10 ⁻³ M	Après hv	10 ⁻² M	-	-	1mn	U.V. Sp.Emission
Interaction tions avec espaces transitoires	47	a	1	Diglyme	10 ⁻³ M	Après hv	10 ⁻² M	-	-	1mn	U.V. Sp.Emission
Interaction tions avec espaces transitoires	47	a	150°C	Benzène	Benzopinacol	CH ₃	10 ⁻² M	-	-	2h	U.V. R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	48	c	3	Diglyme	0,1M	-	-	10 l/h	-	3h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	48	c	3	Diglyme	0,1M	CH ₃	0,2M	10 l/h	-	3h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	48	a	1	Diglyme	10 ⁻² M	-	-	28 cm ³	-	30mn	U.V.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	48	a	1	Diglyme	10 ⁻² M	CH ₃	10 ⁻² M	28 cm ³	-	30mn	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	50	c	3	Benzène	0,1M	-	-	10 l/h	-	10h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	50	c	3	Benzène	0,1M	CH ₃	0,2M	10 l/h	-	10h	c.p.v. Masse-R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	50	a	1	Benzène	10 ⁻² M	-	-	28 cm ³	-	10h	U.V. Sp.Emission
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	50	a	1	Benzène	10 ⁻² M	CH ₃	10 ⁻² M	28 cm ³	-	10h	U.V. Sp.Emission
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	52	b	6	BenzèneD ₆	10 ⁻² M	-	-	3 cm ³	-	1h	R.M.N.
Interaction Ph ₂ CO-H ₂ S	52	b	6	BenzèneD ₆	10 ⁻² M	CH ₃	10 ⁻² M	3 cm ³	-	1h	R.M.N.
Inhibition	53	u		BenzèneD ₆	-	-	-	0-3 cm ³	-		R.M.N.
Inhibition	53	a		+D.M.S.O.	-	-	-	0-28cm ³	-		Sp.Emission
Inhibition	54	c	3	Diglyme	10 ⁻² M	CH ₃	0,2M	10 l/h	-	75mn	c.p.v. U.V.
Inhibition	54	c	3	Diglyme	10 ⁻² M	CH ₃	0,2M	10 l/h	-	75mn	c.p.v. U.V.
Inhibition R.P.E.	55	d	5	iPropanol	10%	-	-	-	-		R.P.E.
Inhibition R.P.E.	55	d	5	iPropanol	10%	Alkyl ou Ph	0,55M	-	-		R.P.E.
Inhibition R.P.E.	55	d	5(avec et sans filtre)	Benzène	10%	-	-	0,1M	-		R.P.E.
Inhibition R.P.E.	55	d	5(sans filtre)	Cyclo- hexane	-	-	-	0,1M	-		R.P.E.
Photolyse	58	a		Benzène	9.10 ⁻³ M	-	-	0,1M	-		Photolyse éclair
Photolyse	58	a		Benzène	9.10 ⁻³ M	-	-	0,1M	-		Photolyse éclair
Photolyse	58	a		Benzène	9.10 ⁻³ M	CH ₃	-	0,1M	-		Photolyse éclair
Photolyse Mesure de k _q	65	b		Benzène +D.M.S.O.	-	-	-	0-3 cm ³	-		
Photolyse Mesure de k _q	65	a		Benzène	10 ⁻² M	-	-	0-23 cm ³	-		Sp.Emission
Photolyse Mesure de k _q	67	a	1	Benzène	10 ⁻² M	-	-	ou octyle-1 28 cm ³	-		U.V. Sp.Emission
Photolyse Mesure de k _q	67	a	1	Benzène	10 ⁻² M	Butyl	10 ⁻² M	28 cm ³	-		U.V. -Sp.Emission
Photolyse Mesure de k _q	67	a	6	BenzèneD ₆	10 ⁻² M	-	-	5 cm ³	-	1h	R.M.N.
Photolyse Mesure de k _q	67	a	6	BenzèneD ₆	10 ⁻² M	CH ₃	10 ⁻² M	5 cm ³	-	1h	R.M.N.



TABLEAU I

Réf. Page	Ref. réacteur	Ref. Lampe	Solvant	[Ph ₂ CO] ou /+ X [X]	(RO) ₃ P + Y		H ₂ S quantité introduite ou /+ Z [Z]	Propylène débit ou volume introduit	t _h v	Méthode d'analyse	
					R ou /+ Y	[(RO) P] ou /+ [Y]					
QWP. III											
2. Interactions de PrSH											
a. Avec Ph ₂ CO											
73	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M			PrSH 0,66M		5h	c.p.v. R.M.N.-U.V.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	PrSH 0,66M		5h	c.p.v. R.M.N.-U.V.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	(CH ₃ O) ₂ (H)PO	6.10 ⁻² M	PrSH 0,66M		5h	c.p.v. R.M.N.-U.V.	
	b	2	Benzène	10 ⁻² M	Alkyl	0,1M	PrSH 0,1M			R.M.N.	
2. Avec oléfines											
79	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M			PrSH 0,66M		30mn	c.p.v. U.V.-R.M.N.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	PrSH 0,66M		3mn	c.p.v. U.V.-R.M.N.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	(CH ₃ O) ₂ (H)PO	6.10 ⁻² M	PrSH 0,66M		3mn	c.p.v. U.V.-R.M.N.	
c. Lors de la synthèse générale											
81	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M			10 l/h +PrSH 0,66M	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h +PrSH 0,66M				
d. Avec H ₂ S											
83	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M			PrSH 0,1M		15h	R.M.N.	
	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M			3 cm ³ +PrSH 0,1M		15h	R.M.N.	
	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	PrSH 0,1M		15h	R.M.N.	
	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	3 cm ³ +PrSH 0,1M		15h	R.M.N.	
2. Interactions de PrSPr											
a. Avec Ph ₂ CO											
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M			PrSPr 0,7M		10h	c.p.v. R.M.N.-U.V.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	PrSPr 0,7M		10h	c.p.v. R.M.N.-U.V.	
b. Lors de la synthèse générale											
87	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M			10 l/h +PrSPr 0,4M	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h +PrSPr 0,4M	10 l/h	3h	c.p.v.	
c. Avec H ₂ S											
89	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M			3 cm ³ +PrSPr 0,1M		15h	R.M.N.	
	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	3 cm ³ +PrSPr 0,1M		15h	R.M.N.	
	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	3 cm ³ +PrSPr 0,1M		15h	R.M.N.	
3. Rôle du soufre											
91	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃ (après h _v 1h)	6.10 ⁻² M	10 l/h S 0,02M	10 l/h	4h	c.p.v.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃ (après h _v 1h)	6.10 ⁻² M	10 l/h S 0,02M	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c	3	Diglyme				10 l/h +S 10 ⁻³ M	10 l/h	2h	c.p.v.	
			(quartz)								
(RO) ₃ P+S	93	b	Benzène	2.10 ⁻² M	Alkyl	0,1M	S 0,17M			R.M.N.	
	94	b	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	0,1M	S 0,17M			R.M.N.	
										(non hv)	
	b	2	Benzène	2.10 ⁻² M	CH ₃	0,1M	S 0,17M		1h	R.M.N.	
4. Influence du thiophosphate et du phosphore											
94	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	(CH ₃ O) ₃ PS	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M	(CH ₃ O) ₂ P	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
					(CH ₃) ₂ PO						
5. Influence du pinacol											
94	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M				10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.
					+pinacol						
					2.10 ⁻² M						
QWP. IV											
-Synthèse initiée par AIBN											
100	c		Diglyme	AIBN 2.10 ⁻² M			10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c		Diglyme	AIBN 2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c		Benzène	AIBN 2.10 ⁻² M			10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c		Benzène	AIBN 2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c		Benzène	AIBN 2.10 ⁻² M			10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c		Benzène	AIBN 2.10 ⁻² M	CH ₃	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
	c		Benzène	AIBN 2.10 ⁻² M	iPr	6.10 ⁻² M	10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.	
-Influence d'un inhibiteur											
	c	2	Benzène	2.10 ⁻² M				10 l/h	10 l/h	3h	c.p.v.
					+Naphtalène						
					3.10 ⁻² M						

BU LILLE

- une lampe basse pression HANAU NN de 15 W. (Référence 4).

d- tubes R.P.E.

Nous avons procédé comme pour les tubes R.M.N., seule modification : les tubes ont scellés en fin de dégazage ou d'introduction de l'hydrogène sulfuré.

L'éclairement de l'échantillon dans la cavité du spectromètre s'effectue par une lampe PHILIPS SP 500 (référence 5).

4 Synthèse d'amides

a - Addition du formamide sur l'octène-1

Le mode opératoire est le suivant :

Une solution contenant 1,6 cc (10^{-2} mole) d'octène-1, 80g de formamide et 4,55g ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mole) de benzophénone dans 70 cc de t.BuOH est irradiée 15 heures. Un courant d'azote est maintenu au cours de toute la photolyse.

Après une heure d'irradiation, est additionnée goutte à goutte une solution contenant 14 cc ($9 \cdot 10^{-2}$ mole) d'octène, 4,55g de benzophénone dans 30 cc de ter.butanol.

Le t.BuOH est préalablement distillé sur sodium.

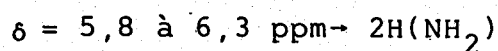
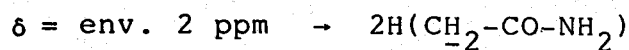
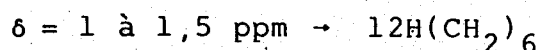
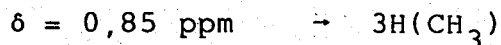
L'analyse par R.M.N. du brut montre une diminution notable des protons oléfiniques de l'octène-1.

Le solvant et les composés volatiles sont évaporés ; le formamide est éliminé par dissolution dans une solution aqueuse saturée en NaCl.

Les composés organiques insolubles dans l'eau sont extraits au chloroforme.

On observe, sur le spectre R.M.N., du mélange ainsi obtenu :

La présence principale de massifs, dont les déplacements chimiques et le rapport des intégrations correspondent au nonanamide :



b - Addition du formamide sur le diméthyl fumarate

Un mode opératoire peu différent de celui décrit dans la littérature (2) a été utilisé ; il est le suivant :

Un mélange contenant 0,5g de diméthyl fumarate, 180 cc de formamide, 10g de benzophénone et 30 cc de t.BuOH a été irradié à l'aide d'une lampe HANOVIA 400 W. Après 30 mn de photolyse, une solution de méthyl fumarate (2,5g) dans 10 cc de t.BuOH est introduite goutte à goutte au mélange précédent ; l'irradiation est alors poursuivie 4 heures 30 mn. Le solvant est évaporé (t.BuOH) et le formamide éliminé par dissolution dans une solution aqueuse de NaCl, les composés insolubles dans l'eau sont extraits au chloroforme. L'analyse R.M.N. de ce mélange fait apparaître :

- 60% de la benzophénone s'est transformée en benzopinacol.

- La présence principale d'un composé dont les déplacements chimiques des protons correspondent au diméthyl carbamoyl succinate :

* massif à $\delta = 2,9$ ppm $\rightarrow 2H(-\underline{C}H_2-CO_2CH_3)$

* massif à $\delta = 3,5$ ppm $\rightarrow 1H(\overset{CH_2-CO_2CH_3}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-CONH_2)$

* 2 pics à 3,67 ppm et 3,73 ppm $\rightarrow 6H(2CO_2\underline{C}H_3)$

* massif mal résolu à $\delta \approx 6,8$ ppm NH_2

La quantité calculée de composé est d'environ 0,014 mole, soit 2,6g (65% de l'oléfine introduite).

Ce mélange a été chromatographié sur colonne d'alumine neutre et les résultats obtenus à partir du spectre R.M.N. du brut ont été confirmés.

Cette photolyse a été effectuée de nouveau en présence de phosphite (3,1g de $(MeO)_3P$ soit $2 \cdot 10^{-2}$ mole). L'analyse du mélange réactionnel effectuée de manière identique à la précédente montre que :

- 10% de la benzophénone s'est transformée en benzopinacol.

Nous avons pu, par cette technique, déterminer la quantité d'amide formée qui est d'environ 4.10^{-2} mole, donc un rendement par rapport à l'octène introduit de 40%.

70% de la benzophénone de départ s'est transformée en benzopinacol.

Afin de confirmer la présence de nonanamide, le mélange obtenu précédemment a été chromatographié sur alumine neutre (Merck : activité 1 ; 70-230 mesh A.S.T.M.). La benzophénone, puis le pinacol, sont élués en premier lieu par un mélange : acétate d'éthyle : 1-éther de pétrole 40-60° : 9.

L'éluant ensuite utilisé afin de récupérer le composé est l'acétate d'éthyle : 5-éther de pétrole : 5.

Nous obtenons, après recristallisation, 5g de composé dont le point de fusion est 83°C.

Ces mesures correspondent donc bien au nonanamide et d'autre part, la mesure de la quantité de nonanamide formé par R.M.N. paraît correcte puisque 4.10^{-2} mole correspondent à 6,28g et que nous pouvons en obtenir 5g propres.

Par la suite, nous avons effectué, suivant un mode opératoire identique au précédent, la photolyse en présence de phosphite :

1,55 cc (10^{-2} mole) de $(\text{MeO})_3\text{P}$ sont additionnés au mélange initial, puis de nouveau 1,55 cc sont incorporés au mélange additionnel introduit en cours de photolyse.

l'analyse par R.M.N., effectuée de manière identique à celle décrite pour l'essai précédent, fait apparaître :

- du nonanamide : environ 4.10^{-2} mole, soit également 40% de rendement par rapport à l'octène-1 introduit.
- du pinacol : environ 45% de la benzophénone s'est transformée en benzopinacol.
- un composé phosphoré qui est probablement du triméthylphosphate : 4.10^{-3} mole.

La séparation sur colonne de chromatographie confirme les résultats précédents (5,5g de nonanamide propre ont été obtenus).

- Seul 1,4g du composé d'addition s'est formé, soit 35% de l'oléfine de départ.

Il se confirme donc que les phosphites n'ont de rôle promoteur que lors de la photosulfhydratation d'oléfines.

5 Synthèse de la décanone-2

La synthèse de cette cétone par voie radicalaire a été décrite, pour la première fois, par M.S. Kharasch et Coll. (3)

Pour notre part, nous avons fait appel à la photolyse de l'A.I.B.N. (350 nm, lampe ref. 2) pour initier l'addition de l'acétaldéhyde sur l'octène-1.

Les conditions opératoires instaurées sont les suivantes:

Sous atmosphère d'azote, 200 cm³ d'une solution (benzène ou diglyme) contenant 657 mg d'A.I.B.N. ($2 \cdot 10^{-2}$ M), 3,2 cm³ (0,1M) d'octène-1, 22 cm³ (0,5M) d'acétaldéhyde et, selon le cas, $6 \cdot 10^{-2}$ M de triméthylphosphite sont photolysés durant 24 heures.

La décanone-2 a été identifiée par comparaison :

- en premier lieu, du temps de rétention par c.p.v. de la principale espèce formée au cours de la photolyse avec celui d'un échantillon authentique de cette cétone,
- et en second lieu, des spectres R.M.N. correspondants.

B - Estimation des données physiques

1 Détermination du rendement photonique de la lampe RAYONET 3500 Å (référence 2)

Nous avons mesuré le nombre de photons émis par la lampe selon le procédé décrit par S.L. MUROV (4). Ainsi, la mesure de la concentration en benzophénone (0,1M) photo-réduite, en fonction du temps, par le benzopinacol (0,1M dans 200 cm³ de benzène soigneusement désoxygénés par un courant continu d'azote) est de $1,1 \cdot 10^{-4}$ M.mn⁻¹. Considérant que le rendement quantique de cette réduction est de 0,68, le rendement quantique de la lampe est d'environ $1,9 \cdot 10^{19}$ photons.mn⁻¹.

2 Détermination de la quantité maximale de radicaux Ph_2COH générés lors des interactions ${}^3\text{Ph}_2\text{CO}^* - \text{PrSH}$ (page 76).

a. Proportion de ${}^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$ pouvant interagir avec PrSH

Du fait de la présence de phosphite, inhibiteur puissant de ${}^3\text{Ph}_2\text{CO}^*$, seule une partie de la benzophénone excitée interagit avec le mercaptan.

La quantité active de triplets vis-à-vis d'un composé j dépend :

- . de la concentration des espèces (C_i),
- . des constantes d'inhibition correspondantes (kq_i)
- . et suit la relation :
$$\frac{C_j kq_j}{\sum_i C_i kq_i}$$

Dans notre cas, les deux principaux inhibiteurs sont le thiol et le triméthylphosphite ; donc, la proportion de benzophénone excitée réagissant avec PrSH est :

$$\frac{0,66 \times 1,3 \cdot 10^7}{6 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^8 + 0,66 \times 1,3 \cdot 10^7} \times 100$$

soit environ 40%.

b. Quantité maximale de radicaux Ph_2COH générés

Le rendement quantique de formation des radicaux Ph_2COH lors de l'interaction ${}^3\text{Ph}_2\text{CO}^* - \text{PrSH}$ est de l'ordre de 0,14. Compte tenu des différentes constantes précédemment calculées, la quantité de Ph_2COH formée en 15 mn de photolyse est donc de l'ordre de $2,6 \cdot 10^{-5}$ mole.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. BENSASSON, C. CHACHATY, E.J. LAND et C. SALET
Photochem. Photobiol. 12, 27 (1972).
- (2) J. ROKACH et D. ELAD
J. Org. Chem. 31, 4210 (1966).
- (3) M.S. KHARASCH, W.H. URRY et B.M. KUDERNA
J. Org. Chem. 14, 248 (1949).
- (4) S.L. MUROV
Handbook of Photochemistry 125 (1973).

RESUME

Le travail effectué a eu pour objet l'étude mécanistique de la sulfhydratation (addition d' H_2S) photochimique d'oléfines et plus particulièrement celle du propylène.

Par analyse des productions en propanethiol et dipropylsulfure, nous avons étudié les différents facteurs susceptibles de modifier et d'influer sur le déroulement de la réaction.

Nous avons également analysé les interactions entre les différents intervenants pris deux par deux et leur devenir en présence de phosphite.

Les différents résultats ainsi obtenus ont permis d'établir, en premier lieu, que le radical $\dot{S}H$ (point de départ de la réaction en chaîne) ne pouvait être généré par action directe d' H_2S sur la cétone excitée et, par conséquent, qu'une étape relais, faisant intervenir des entités à hydrogènes labiles (solvant ou oléfine), était à l'origine de la formation de ces radicaux $\dot{S}H$.

Il a été en outre établi que les phosphites intervenaient à différents niveaux de la réaction. Ainsi, ils interagissent de façon négative à deux stades de la synthèse : dans un premier temps ils inhibent fortement le triplet de la benzophénone ($k_q \sim 10^8 - 10^9 M^{-1} s^{-1}$) ; dans un second temps ils piègent les radicaux $\dot{S}H$ provoquant alors une période d'induction lorsque ces derniers sont générés en faible proportion.

Leur rôle promoteur peut être envisagé selon trois processus. Tout d'abord, de par leur action inhibitrice des triplets de la benzophénone, ils contribuent à une moindre consommation de l'initiateur et probablement à une meilleure régulation de la synthèse. En second lieu, les phosphites piègent le soufre formé au cours de la photolyse, espèce dont il a été établi qu'elle constituait un véritable "poison" pour la synthèse : dès lors ils éliminent ce facteur de stagnation de la réaction.

Néanmoins, ces deux modes d'intervention ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés et nous émettons également l'hypothèse d'une intervention par accélération du processus de "transfert de chaîne" (étape lente de la réaction en chaîne).

MOTS CLEFS

Photosynthèse ; Thiol ; Sulfure organique ; Initiation ; Benzophénone ; Inhibition ; Promoteur ; Phosphite organique ; Mécanisme radicalaire ; Réaction en chaîne.