

7/73

UNIVERSITÉ D'ALGER

1er

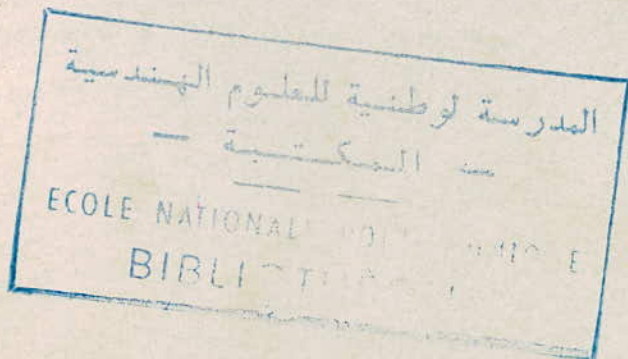
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

*Synthèse et Propriétés Physico-Chimiques
de quelques dithioacides aliphatiques*

TAHAR MERABET



SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES
PHYSICO CHIMIQUES DE QUELQUES DITHIOACIDES
ALIPHATIQUES

Que tous les Professeurs qui ont contribué à ma formation veuillent bien trouver dans ce modeste ouvrage l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens particulièrement à assurer à Messieurs LEVESQUE & BEINER de ma reconnaissance pour leurs critiques et suggestions ainsi que pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je dedie ce travail
à SAIDA
et à mes freres et soeurs

Tahar MERABET

(SOMMAIRE)

INTRODUCTION

CHAPITRE I : SYNTHESE DES DITHIOACIDES

- 1- Presentation de la methode choisie
- 2- Mode Operatoire
- 3- Etude experimentale

CHAPITRE II: ETUDE SPECTROSCOPIQUE

- II-1 Etude Infra rouge
 - II-1-1 Influence de la concentration
 - II-1-2 Interpretation
 - II-1-3 Influence du radical R sur CSSH
- II-2 Etude R.M.N.
 - II-2-1 Etude du signal SH
 - II-2-2 Etude de la dilution
- II-3 Etude spectroscopique U-V
 - II-3-1 Dans le methanol
 - II-3-2 Dans l'eau

CONCLUSION

CHAPITRE III: MESURE DU pK_A DES DITHIOACIDES

- III-1 Methode spectroscopique U-V
 - III-1-a Dans le methanol
 - III-1-b Dans l'eau
- III-2 Mesure du pK_A dans le melange eau-T.H.F
par pHmetrie

Conclusion

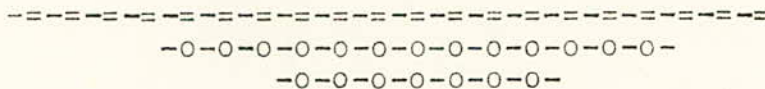
CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

17 H A P I T R E

I

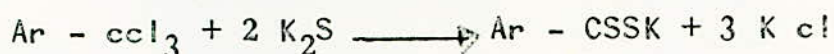
17 Y N T H E S E D E S 17 I T H I O A C I D E S



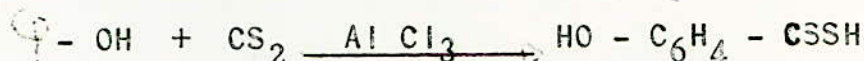
Il est important de connaître les différentes méthodes de préparation aussi nous avons consacré un paragraphe à cet effet.

La plupart des méthodes ne conduisent pas directement aux dithioacides mais aux sels correspondants ; Nous citerons dans ce chapitre les procédés les plus utilisés :

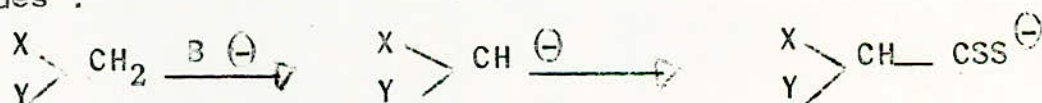
- L'hydrolyse du trichlorométhane substitué



- Les réactions de FRIEDEL et CRAFTS sur les phénols

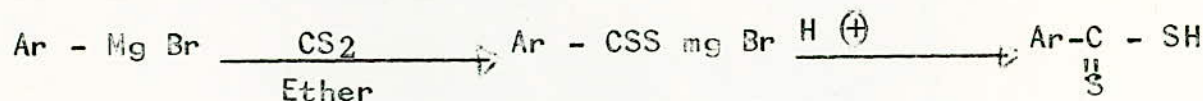


- La condensation de sulfure de carbone sur cinq dérivés métalliques :



Finalement la condensation sur sulfure de carbone des réactifs de GRIGNARD.

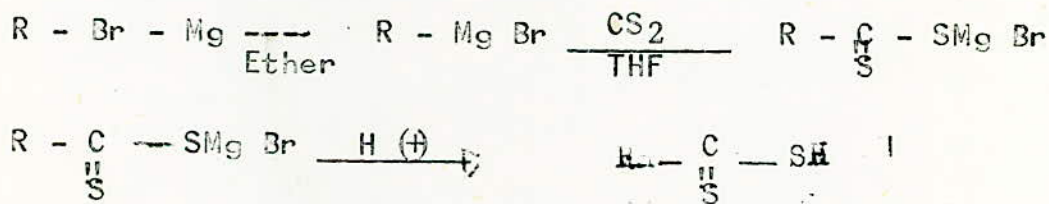
Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Houben et Kesselkaul pour fabriquer des dithioacides aromatiques, dans un milieu étheré.



On obtient directement les dithioacides mais avec des rendements très faibles, et une mauvaise pureté. DUGGER l'a amélioré : Au lieu d'utiliser de l'éther éthylique comme solvant, il a utilisé le tétrahydrofurane à une température très basse (-76°C), il a isolé ses dithioacides sous forme de sels de plomb ou de zinc ; les rendements obtenus sont meilleurs mais les produits sont impurs et instables.

Récemment à l'utilisation du THF selon DUGGER, nous avons changé uniquement la température (-5°C).

En réalité cette méthode consiste à préparer d'abord le magnésien dans un milieu étheré, à refroidir le milieu réactionnel à -5°C et à ajouter le tétrahydrofurane distillé sur la potasse et sur l'hydrure de Lithium Aluminium Li Al (H)_4 et faire la condensation par la suite.



Cette modification a permis d'obtenir d'une part des dithioacides directement très purs (la pureté étant vérifiée par RMN) et stables, d'autre part de bons rendements. Nous expliquons la différence existante entre la méthode du DUGGER et celle que nous allons exposer.

En effectuant l'addition du sulfure de carbone à -76°C , DUGGER "gèle" la réaction au départ. Par ailleurs nous avons démontré qu'il n'est pas nécessaire dans le tétrahydrofurane d'abaisser la température à (-76°C) . Les rendements dans THF (-76°C) dithioacétique 47% et THF (-5°) 46% sont à tout point de vue comparables.

On a aussi montré que la présence de l'éther dans le milieu réactionnel avec le THF n'affecte pas les réactions : la présence de l'éther est favorable à la formation du magnésien, produit de départ de la condensation.

- TABLEAU N° 1 -

TABLEAU N° 1

Halogenure de depart R-Br	Rendement en dithioacide obtenu par la methode			
	A	B	C	D
R = Ethyl	12%	36%	53%	51%
R = propyl	5%	27%	40%	40%
R = Isopropyl.	—	23%	56%	—
R = n Butyl.	—	—	37%	40%

A: L'ether est utilise tout au long de l'experience

B: Le THF seul est utilise tout au long de l'experience

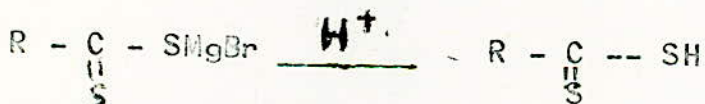
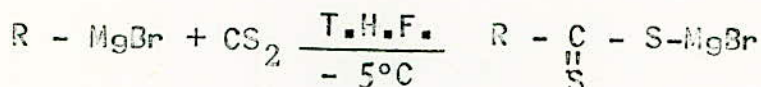
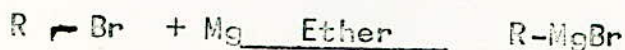
C: Le magnesien est prepare dans le minimum d'ether puis on ajoute le THF avant de condenser le sulfure de Carbone.

D: Le magnesien est prepare dans le minimum d'ether que l'on elimine avant l'addition de THF.

Y N T H E S E

1 - PRESENTATION DE LA METHODE CHOISIE

D'après l'étude faite dans (1) notre choix s'est fixé sur la condensation des réactifs de GRIGNARD sur le sulfure de carbone dans le T.H.F. à -5°C. Nous préparons alors le magnésien dans le minimum d'éther puis nous ajoutons le T.H.F. à -5°C. On additionne ensuite le sulfure de carbone. L'extraction de l'acide dithiocarboxylique se fait en milieu acide.



2 - MODE OPERATOIRE

Nous préparons le magnésien aliphatique (0,4 mole) dans l'éther (200 ml) et sous azote, nous ajoutons ensuite 400 ml environ de tétrahydrofurane distillé sur potasse (KOH) et sur Li Al H₄; le sulfure de carbone (0,4 molaire) est introduit goutte à goutte dans la solution refroidie au préalable à la température de -5°C puis nous laissons le mélange revenir à la température ambiante.

Le dithioacide est alors libéré par acidification (HCl, 2N) et passe dans la phase organique qui est séchée, évaporée et distillée à pression réduite.

La vérification de la pureté du produit se fait à l'aide de la chromatographie en phase vapeur ou de la résonance magnétique nucléaire. En ce qui nous concerne la pureté a été vérifiée par la R.M.N.

Après vérification de pureté, les produits sont stockés au frigo pour une utilisation ultérieure.

3 - PARTIE EXPERIMENTALE

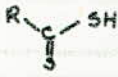



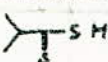


Nous avons préparé les dithioacides suivants :



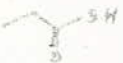



- Acide dithioacétique
- Acide dithiopropionique
- Acide dithiobutanoïque
- Acide dithioisobutanoïque (Thèse de Mr. J.M.BEINER)
- Acide dithiopentanoïque
- Acide dithiohexanoïque servant pour les essais de flottation.

Nous reproduisons les résultats (rendements, températures d'ébullition) dans le tableau n° 2

Mode opératoire tiré des notes de Monsieur J.M.BEINER

TABLEAU N° 2

	Rendement p %	Temp. ebul \bar{c} Sous p mmHg	Nb de mole de CS ₂ utilise'
	34 à 48	42° / 17 mmHg	0,4 mole
	36 - 53	41-42 / 13 mmHg	0,4.
	27 à 40	63 ° / 14 mmHg	0,4.
	23 à 56	45° / 13 mmHg	0,2 mole
	37 à 40	56° / 8 mmHg	0,4.
	42°	—	0,4.

	Rendement p %	Temp. ebul \bar{c} Sous p mmHg	Nb de mole de CS ₂ utilise'
	34 à 48	42° / 17 mmHg	0,4 mole
	36 - 53	41-42 / 13 mmHg	0,4.
	27 à 40	63 ° / 14 mmHg	0,4
	23 à 56	45° / 13 mmHg	0,2 mole
	37 à 40	56° / 8 mmHg	0,4.

IT H A P I T R E

II

IT T U D E IT P E C T R O S C O P I Q U E

=====

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O

TABLEAU N° 10

Comparaison du déplacement du signal de l'hydrogene
acide des thiolacides et des dithioacides

R- S SH	Déplacement chim en ppm de l'hydrogene	
R-CXSH	acide du thiolacide X=O	dithioacide X=S
R= CH ₃	4,97	6,64
R= C ₂ H ₅	4,89	6,51
R R= C ₃ H ₇	4,75	6,52
R= C ₄ H ₉	4,85	6,63

2 ieme colonne tiree de la these Dr Ing J. M. BEINER

CAEN 1971

II- -o- ETUDE PECTROSCOPIQUE -o-
"=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""=""

L'étude spectroscopique des dithioacides constitue une partie importante dans la détermination des propriétés physico-chimiques.

Des analyses en ce sens ont été déjà faites. Nous nous attacherons en premier lieu à la vérification des résultats obtenus et ensuite à les compléter. Les méthodes d'analyse les plus utilisées en chimie organique sont :

- La résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)
- Les spectroscopies ultra-violette et infra-rouge

II- 1 - Etude en Infra-Rouge

Les radiations infra-rouges constituent la partie du spectre électromagnétique qui s'étend de 4000 cm^{-1} jusqu'aux microondes. On utilise le plus couramment la gamme 4000 à 400 cm^{-1} . Dans ce domaine les molécules absorbent l'énergie de radiation en modifiant leur énergie de vibration et de rotation.

Pour les dithioacides la bande d'absorption attribuée aux vibrations des liaisons S-H est aisément repérée puisqu'elle se situe entre 2550 et 2500 cm^{-1} , région dans laquelle les fréquences d'absorption sont peu nombreuses. La bande S-H est caractérisée par sa faible intensité, elle peut-être dissimulée par l'absorption du groupement, carboxyle se produisant

dans la même région . La bande C = S des dithioacides apparaît entre 1200 et 1250 cm^{-1} et c'est une bande de forte intensité.

A noter que la position de la bande de liaison C = S subit un déplacement suivant les divers substituants qui lui sont associés dans les groupes fonctionnels sulfurés.

L'aspect du spectre I.R. varie considérablement suivant la concentration du dithioacide. Nous avons donc étudié l'influence de la dilution sur la position et l'intensité relative des bandes S-H.

II. 1.1. Influence de la concentration

Nous nous occuperons dans cette étude des bandes S-H (2550 - 2500 cm^{-1}) et C = S (1250 - 1200 cm^{-1}) de tous les dithioacides préparés sauf $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CSSH}$. Nous pouvons affirmer d'une façon générale que seule la bande S-H varie au cours des dilutions, la bande C=S qui apparaît entre 1250 et 1200 cm^{-1} n'étant pas affectée par les dilutions dans CCl_4 .

L'analyse des spectres des différents dithioacides à des concentrations différentes dans CCl_4 nous donne les résultats portés dans les tableaux des pages 13, 14, 15, 16, 17.

Le dithioacide très concentré donne une bande large à 2500 cm^{-1}

TABLEAU N° 5

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR

L'ACIDE DITHIOACETIQUE .

Concentration du dithioacide en % Volumique dans le C_{6H_4} .	Frequence en cm^{-1}	
	ν_{S-H} lié	ν_{S-H} Libre
100	2500 Large	—
80	2500	—
60	2500	2565 _e
40	2500	2565
20	2500	2565
10	2505	2565
5	—	2565

TABLEAU N: 6

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR ν_{SH}

Concentration de l'acide dithiopropanoïque en % volumique dans le CCl_4 .	FREQUENCE en cm^{-1}	
	ν_{S-H} lié	ν_{S-H} Libre
100	2500	—
80	2500	—
60	2500	2560 e
40	2500	2560
20	2500	2560
10	2500	2566
5	—	2565

TABLEAU N°7

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR L'ACIDE n PROPYL DITHIOCARBOXYLIQUE.

Concentration du dithioacide en % volumique dans le tétrachlorure de carbone	FREQUENCE en cm^{-1}	
	$\nu_{\text{S-H}} \text{ lié}$	$\nu_{\text{S-H}} \text{ Libre}$
100	2500	/
80	2500	/
60	2502	2560(e)
40	2502	2562
20	2503	2562
10	2504	2562
5	2505	2562

TABLEAU N.° 8

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR

L'ACIDE BITHIOISOBUTANIQUE.

Concentration de γ -SH en % volumique dans le celp.	Frequence en cm^{-1}	
	γ SH lie'	γ S-H Libre
100,0	2505	—
75,0	2502	2559 e
50,0	2505	2564
25,0	2509	2565
12,5	2514	2566.
6,0	—	2565
3,0	—	2565
2,0	—	2565
1,0	—	2565
0,5	—	2565

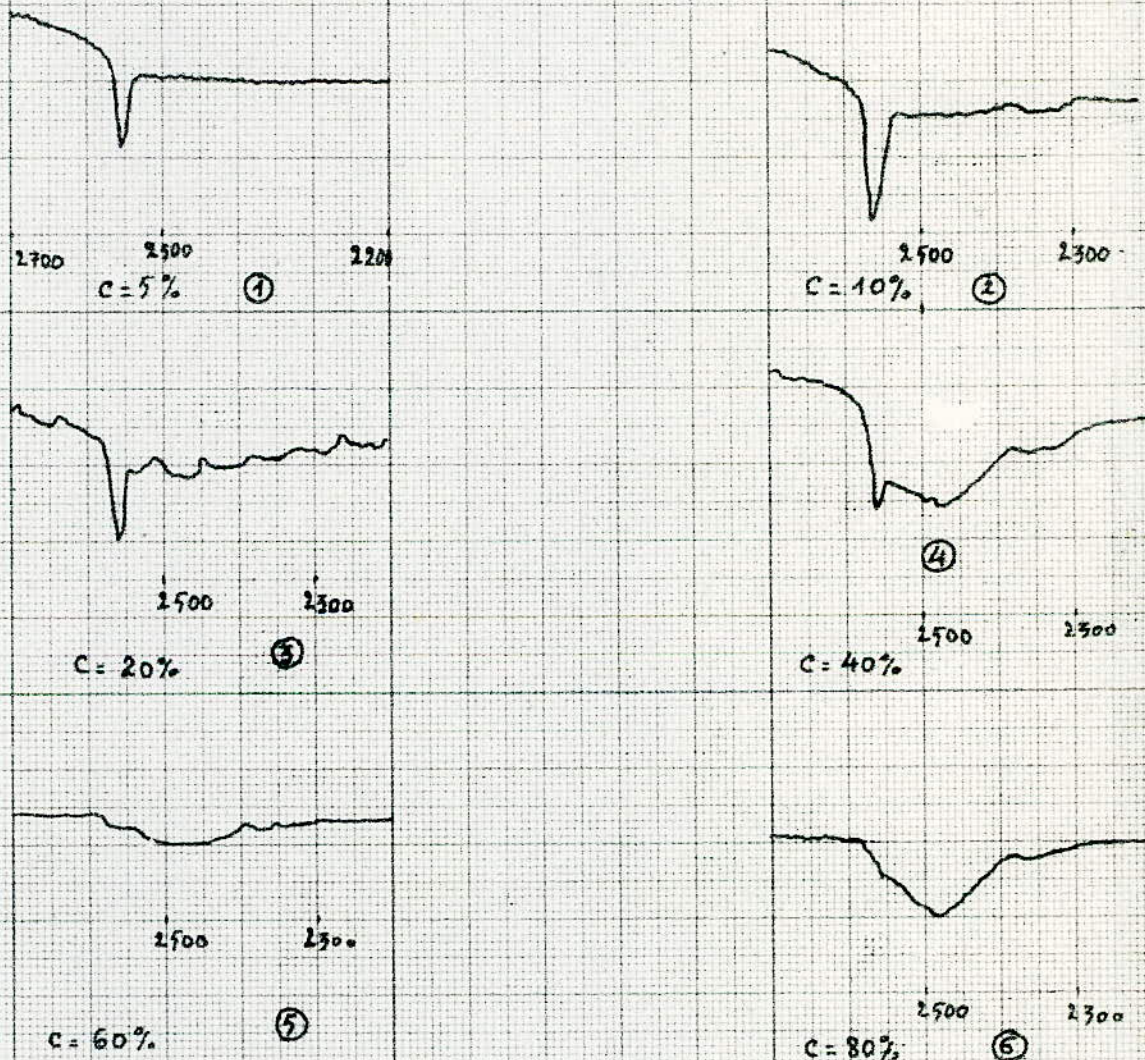
TABLEAU N:9

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR L'ACIDE n BUTYL DITHIO CARBOXYLIQUE.

Concentration du dithioacide en % Volumique dans le tetrachlorure de carbone	FREQUENCE en cm^{-1}	
	$\nu_{\text{S-H}}$ Lic'	$\nu_{\text{S-H}}$ Libre
100	2505	/
80	2505	/
60	2507	2560 (e)
40	2508	2565
20	2508	2566
10	2508	2566
5	/	2566

Fig N° 2

ETUDE DE LA BANDE S-H DE L'ACIDE nC_4H_9CSSH
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE
DANS LE CCl_4 EN % VOLUMIQUE.



SOLVANT CCl_4
CELL. PAT ①, ② : 0,1 mm.
③ : 0,05 mm
④ : 0,025 mm
⑤, ⑥ : FILM

SCANS SPEED : S
SLIT : N

Au fur et à mesure que la concentration diminue il apparaît une bande fine à 2560 cm^{-1} dont l'intensité augmente quand la concentration en dithioacide diminue.

A faible concentration la bande large aux environs de 2500 cm^{-1} et disparaît presque totalement. Il ne reste alors qu'une bande fine à 2560 cm^{-1} environ of fig p 80 10 bis

II - 1.2. Interpretation

A forte concentration les dithioacides comme d'ailleurs les acides carboxyliques existent sous forme de molécules associées par des liaisons H intermoléculaires entre les groupes SH et $\text{C} = \text{S}$.

A faible concentration ils existent sous forme monomère.

A concentration moyenne les deux formes coexistent en équilibre. Pour expliquer les diverses formes de l'acide nous commencerons par les faibles concentrations :

* - Faibles concentrations

Pour les dilutions très fortes les bandes dues aux fréquences S-H sont très fines et ne subissent aucun déplacement comme l'indiquent les tableaux. La bande observée à 2560 cm^{-1} est caractéristique du groupe thiol libre (1) il n'y a pas alors d'association intermoléculaire. L'acide existe alors sous forme monomère.

* Forte concentration

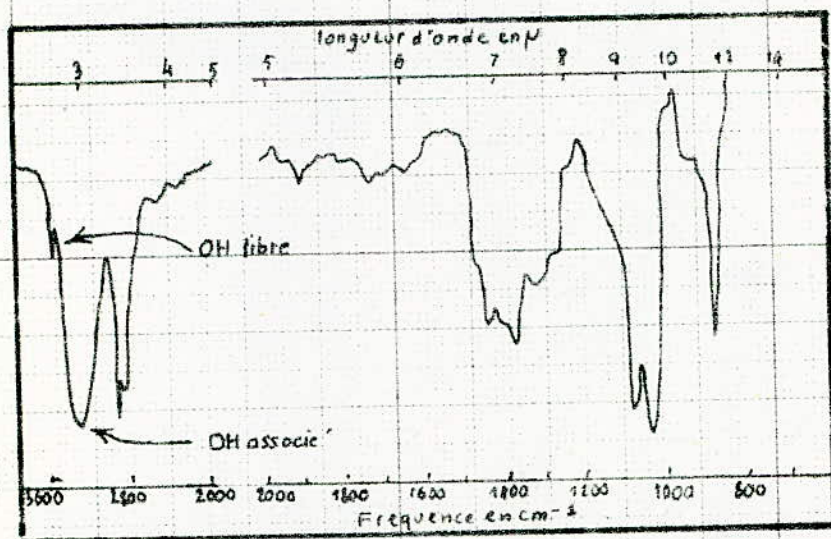
Pour les fortes concentrations la bande très fine disparaît. L'acide n'existe pas sous forme monomère. La bande large à 2500 cm^{-1} confirme l'existence sous forme condensée de l'acide.

Référence avec les acides (OH associés.)

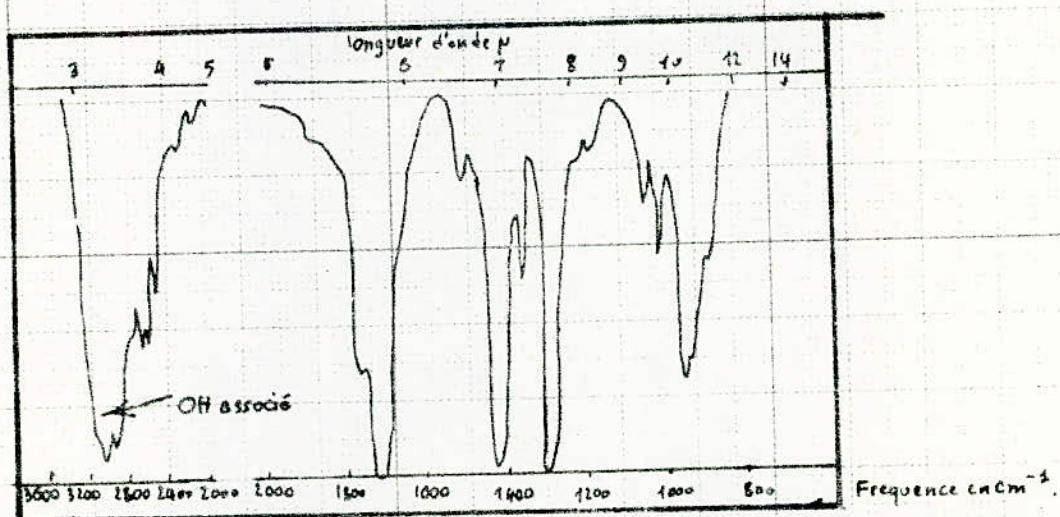
Nous nous sommes basés sur une étude de dilution sur I.R. sur les acides carboxyliques pour justifier nos interprétations. Les spectres infra-rouges des acides carboxyliques (figure 1) apportent la preuve évidente de l'existence de la liaison hydrogène. La figure suivante qui réunit les spectres de l'acide acétique et de l'alcool éthylique en solution dans CCl_4 illustre cette propriété. Le spectre de l'éthanol présente deux bandes d'absorption caractéristiques de la liaison OH l'une fine à 3640 cm^{-1} correspondant aux groupements hydroxyyles libres, non associés, l'autre large centrée à 3350 cm^{-1} due aux groupements OH associés par liaison hydrogène. Le spectre de l'acide acétique pur ne comporte aucune absorption attribuable à des groupements hydroxydes libres par contre celui de l'éthanol présente une bande d'absorption large imputable aux groupements OH associés. Cependant la fréquence d'absorption 3000 cm^{-1} est nettement déplacée par rapport à celle de l'éthanol, ce qui indique le type de liaison hydrogène est plus solide que celle de l'éthanol.

Tableau N° 1

Figures mettant en evidence la Liaison Hydrogene
entre les molecules acides carboxyliques



5 Figures tirées de JOHN D. ROBERTS
CHIMIE ORGANIQUE MODERNE.
Page. 384.



La bande d'absorption due au groupement carboxyle ne donne aucun renseignement .

INFLUENCE DU RADICAL R sur R - C $\begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S-H \end{matrix}$

Après avoir examiné l'effet de la concentration sur les dithioacides nous comparons les dithioacides suivants les groupements alkyles qui lui sont associées et nous obtenons :
(voir tableau n°3)

R n'influence pas de façon importante, les vibrations S.H. tandis que la vibration S = C varie en fonction de R.

* la mesure des constantes d'équilibre nécessiterait la mesure des masses molaires apparentes en fonction de la concentration.

TABLEAU N°4

INFLUENCE DES GROUPES R sur la bande C=S.

Fonction	$\nu_{C=S}$ Nombre d'onde cm^{-1}
Thioesters	1675
Thiourees	1430 - 1130
$(RS)_2C=S$	1060 - 1050
$(RO)_2C=S$	1235 - 1210
-C=C-C=S	1155 - 1140
$Ar_2C=S$	1230 - 1215
$ \begin{array}{c} R-C-SH \\ \\ S \end{array} $	1250 - 1200

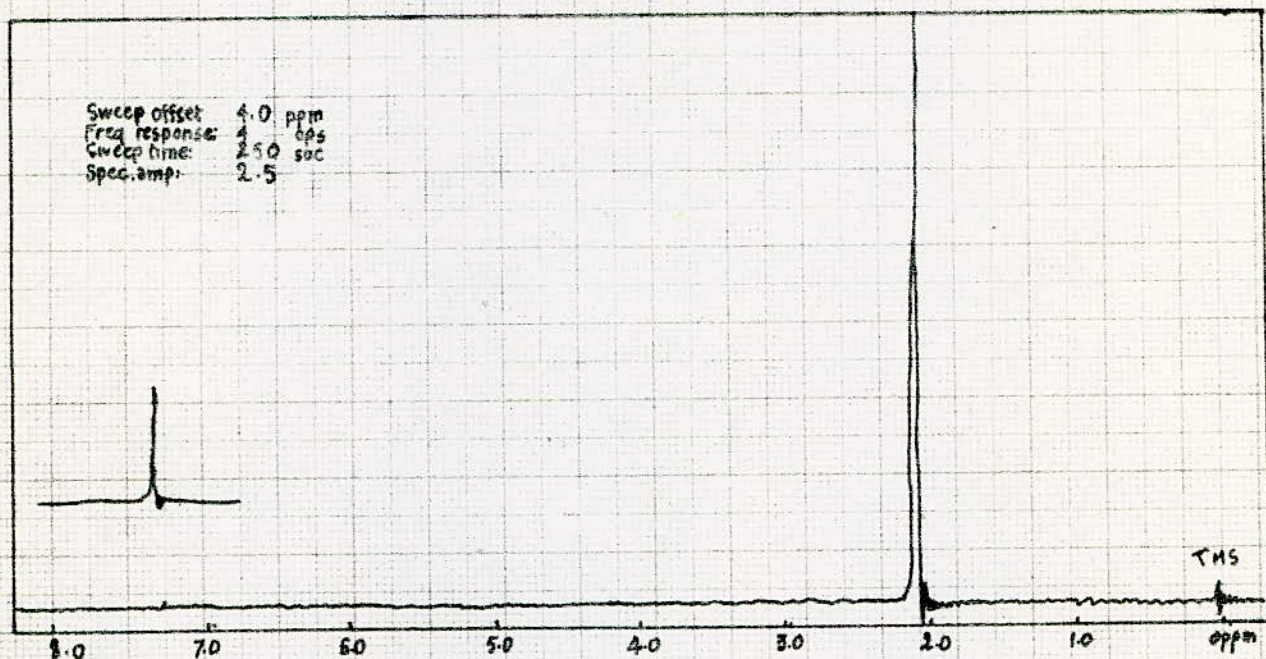
TABLEAU N°3

INFLUENCE DU RADICAL R ALKYLE SUR

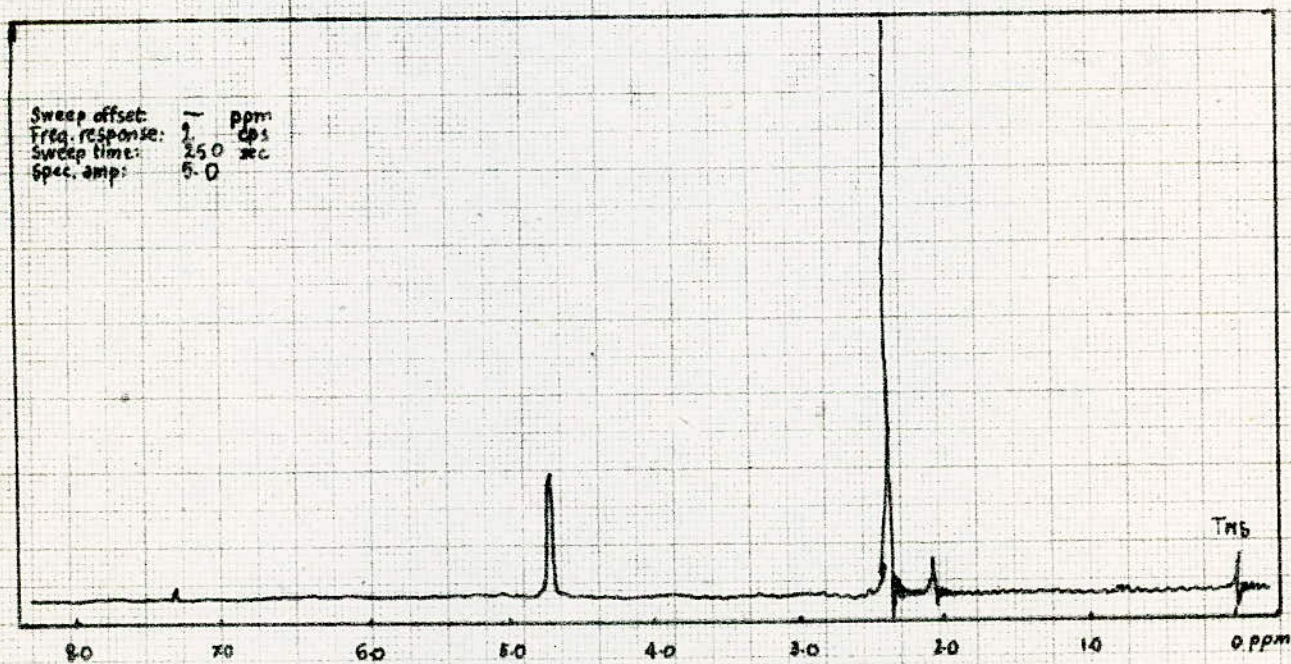
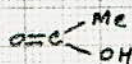
LA FONCTION $\begin{array}{l} \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$

DITHIOACIDE : $\text{R}-\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{SH}$	FREQUENCE cm^{-1}	
	$\nu_{\text{S-H}}$	$\nu_{\text{C-S}}$
Methyl	2500 Large	1210 aigu
Ethyl	2500 "	1200
n propyl	2500 "	1190
n butyl	2500 "	1210
Isopropyl	2505 "	1219

Fig N° 3



Spectre RMN de l'acide Acétique



Spectre RMN de l'acide thioacétique

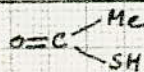


Fig. N° 3

Spectre R.M.N de l'acide Dithioacetique

HT. FIELD	15
FIELD. UNIT	10
SCALE	10
SENSITIVITY	1/16
FILTER	2
SWEEP	
TIME	18

80

70

60

50

40

30

ppm

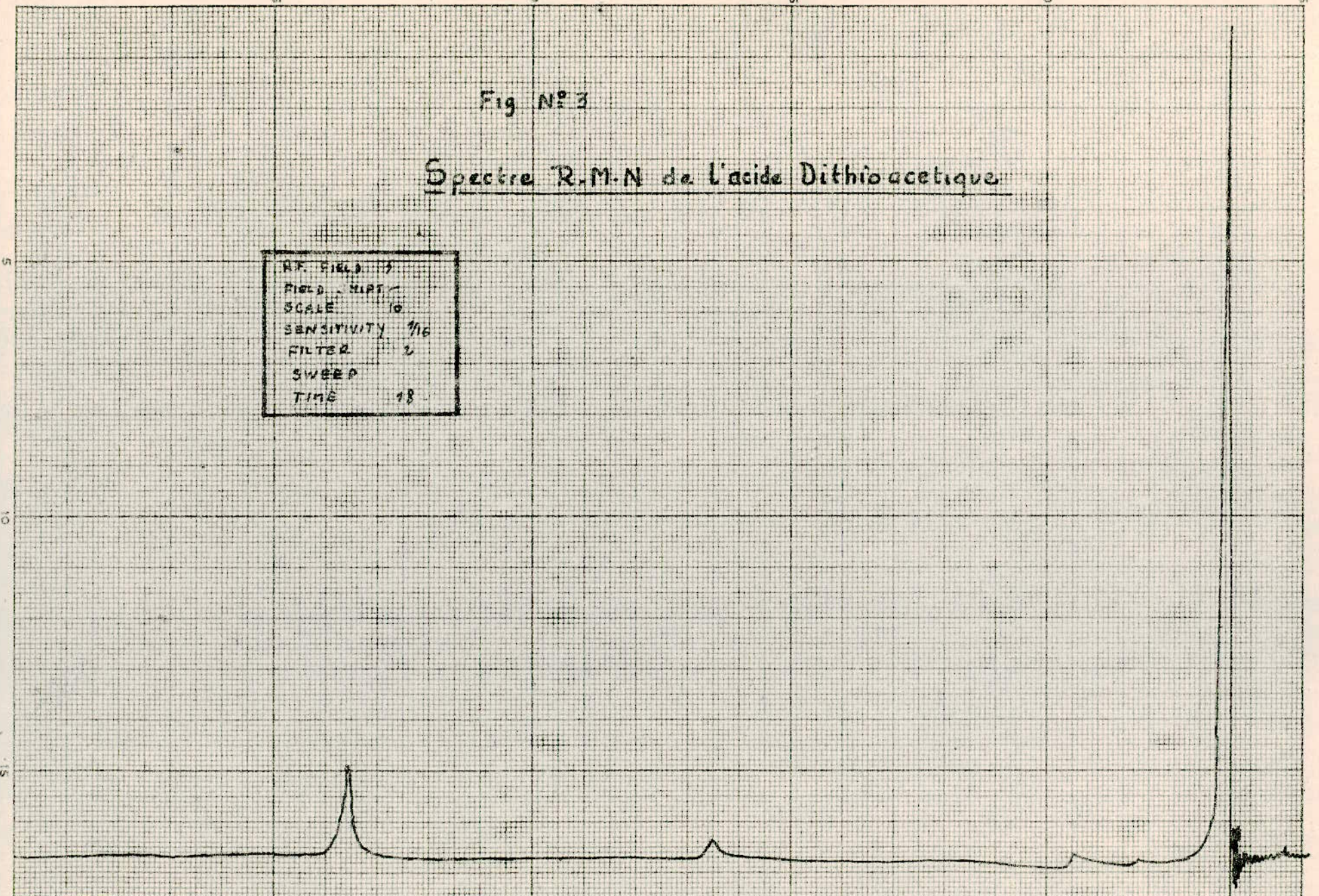


TABLEAU: 11

DEPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS D'UN METHYL
EN α D'UN ACIDE ; THIOLACIDE ; DITHIOACIDE .

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{R}'\text{H} \\ \\ \text{X} \end{array}$	δ_{CH_3} en ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2.10
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{SH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2.40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{SH} \\ \\ \text{S} \end{array}$	2.85

SSA/TMS en ppm

Variation de SSA/TMS en ppm avec
la concentration de γ -SH en %
volumique dans le CCl_4 .

Fig N° 4

6.45

6.35

6.25

6.15

6.05

Conc. γ -SH	SSA/TMS
100	6.51
80	6.41
60	6.33
40	6.24
20	6.13
10	6.09
\bar{x}	6.07

% volumique

50

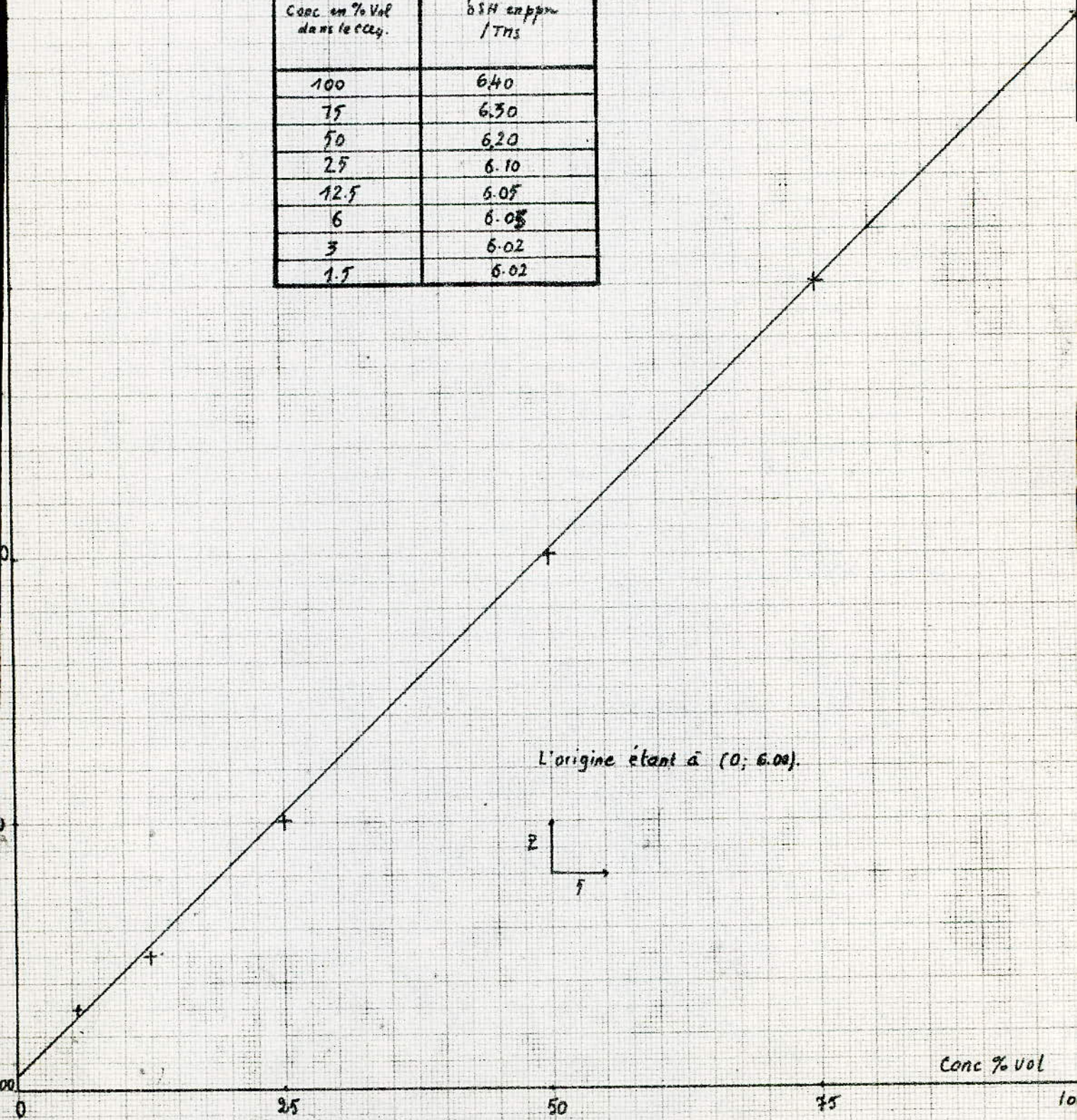
15
100

SSH en ppm

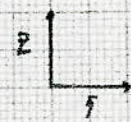
Fig N°6

Variation de SSH en fonction de la concentration en % volumique de l'acide dithioisobutanique dans le CCl₄.

Conc en % Vol dans le CCl ₄	SSH en ppm / TMS
100	640
75	630
50	620
25	610
12.5	605
6	6.05
3	6.02
1.5	6.02



L'origine étant à (0; 6.02).



Conc % Vol

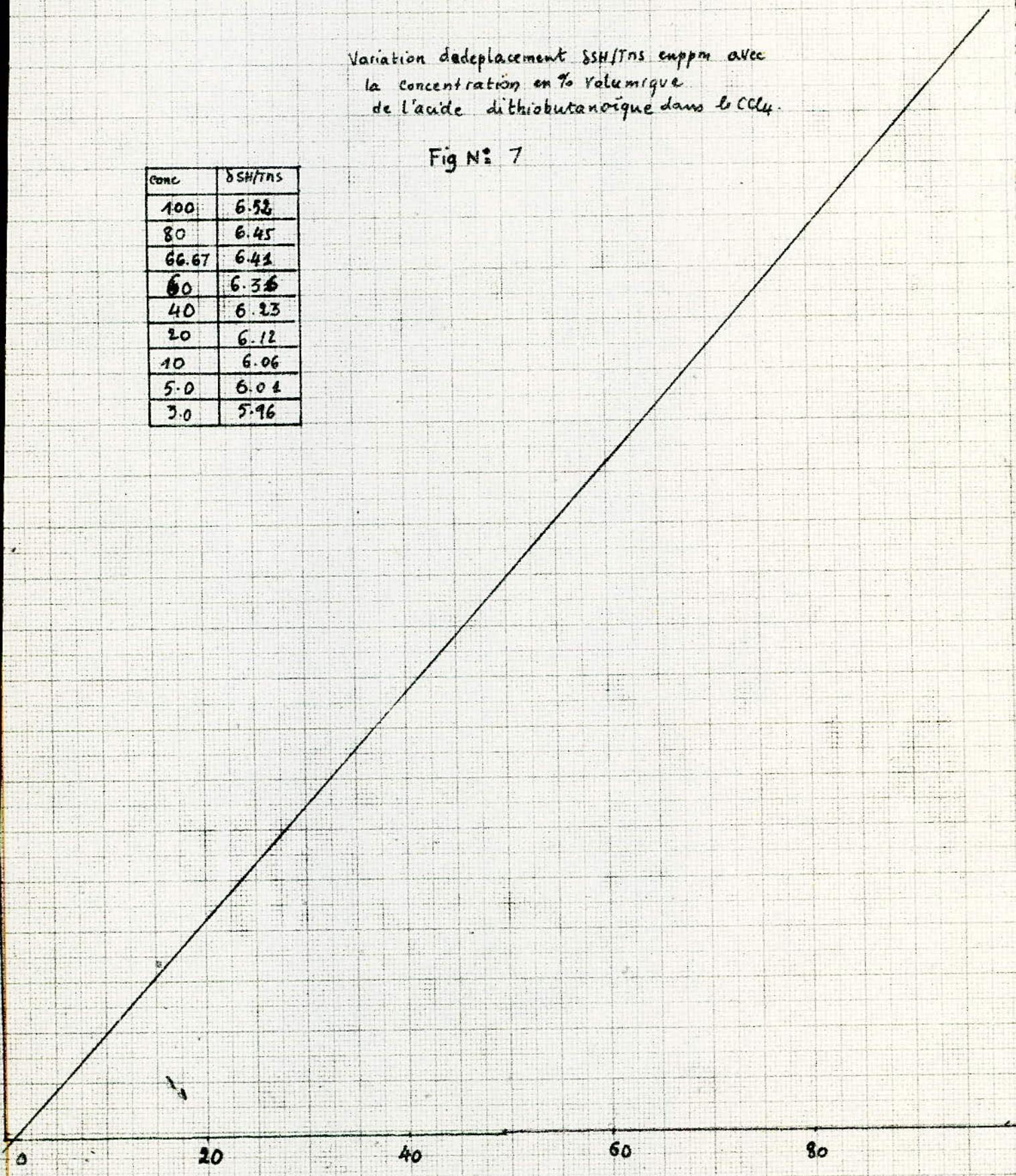
0 25 50 75 100

Henppm

Variation deplacement SHTNS enppm avec la concentration en % volumique de l'acide dithiobutanique dans le CCl₄.

Fig N° 7

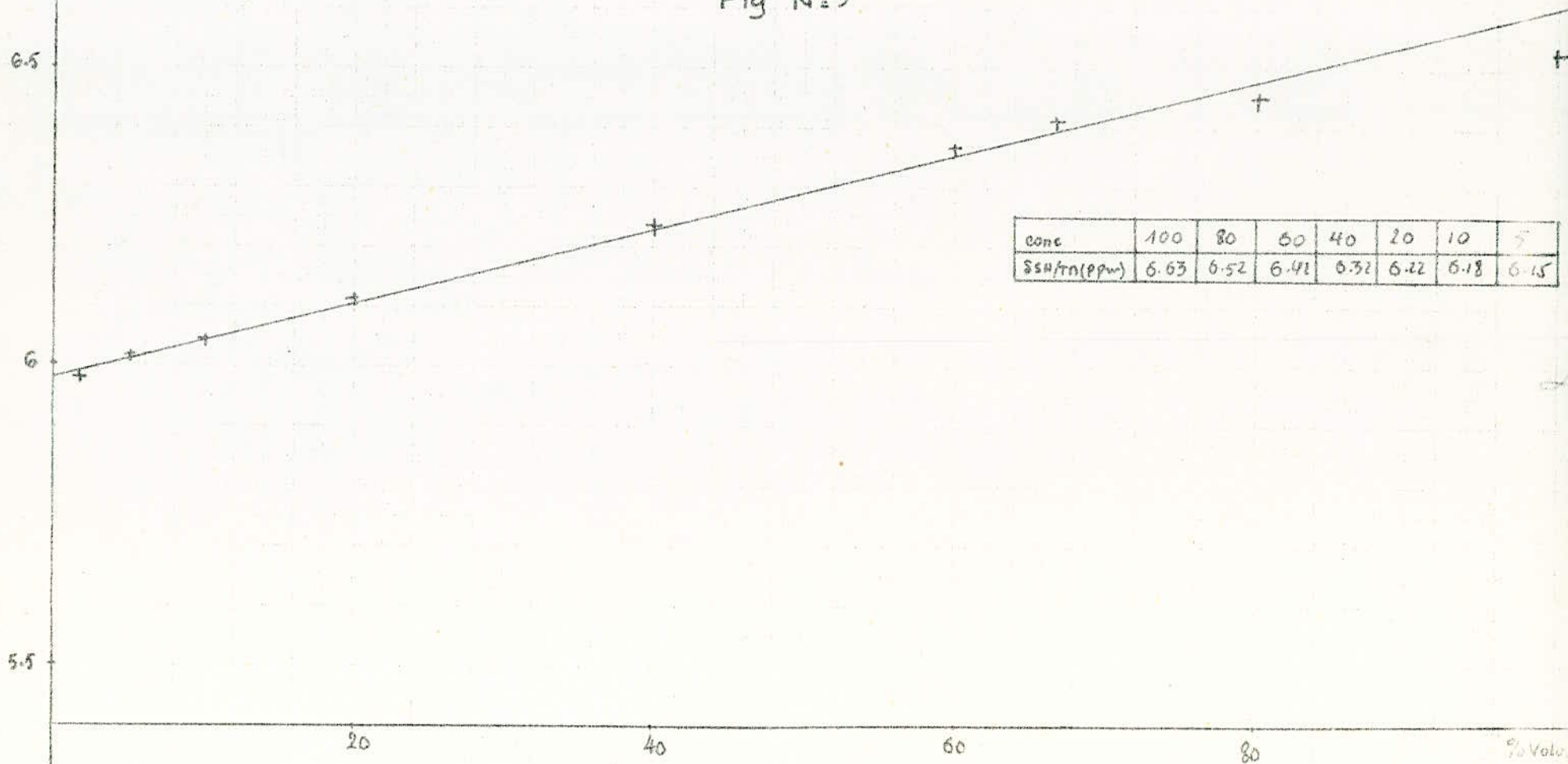
conc	δSH/TNS
100	6.52
80	6.45
66.67	6.41
60	6.36
40	6.23
20	6.12
10	6.06
5.0	6.04
3.0	5.96



SSM en ppm.

Variation de SSM avec la concentration de l'acide dithiopentanoïque dans le CCl₄
en % volumique

Fig N°9



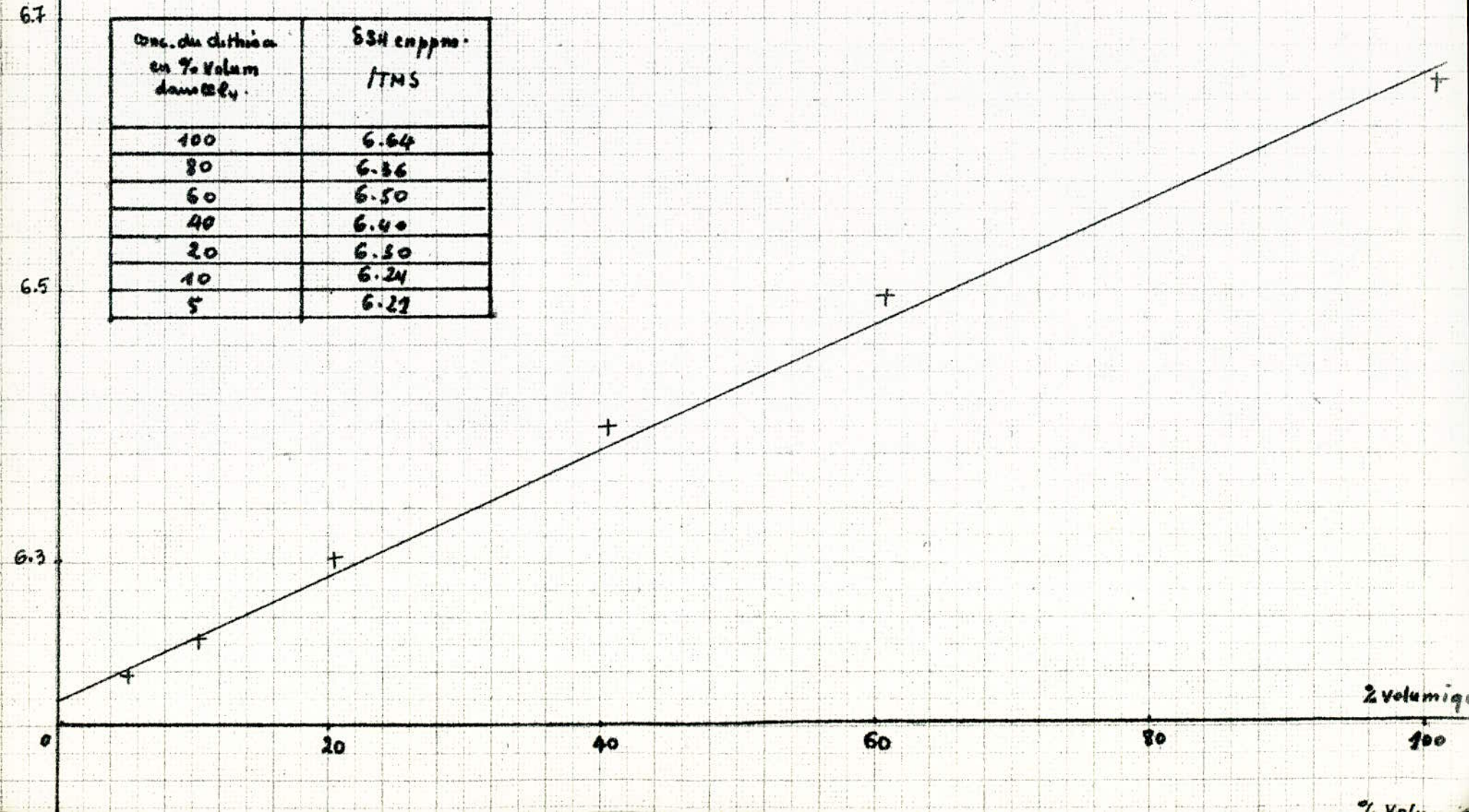
conc	100	80	60	40	20	10	5
SSM/trn(ppm)	6.63	6.52	6.41	6.32	6.22	6.18	6.15

δ_{SH} en ppm

Fig N° 5

Variation de δ_{SH} en fonction de la concentration en % volumique de l'acide dithioacétique dans le CCl_4

Conc. du dithioac. en % volum. dans CCl_4 .	δ_{SH} en ppm. /TMS
100	6.64
80	6.56
60	6.50
40	6.40
20	6.30
10	6.24
5	6.22



RESUME DE L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE I.R. & R.M.N.

CONCENTRATION	I. R.	R.M.N.
FAIBLE	FORME MONOMERE	-
MOYENNE	FORME MONOMERE ET FORME CONDENSEE	
FORTE	FORME CONDENSEE	FORME DIMERE

N.B./- En R.M.N. c'est la dépendance linéaire du déplacement chimique en fonction de la concentration qui nous a amener à dire que la seule forme condensé était la forme diméré.

En définitive les dithioacides en solution très concentrées dans le tétrachlorure se trouvent associées par liaison hydrogène sous forme dimère ; à faible concentration ils sont " libres".

Aux très faibles concentrations nous devons nous attendre à ce que le dithioacide s'ionise, c'est ce que nous nous proposons de démontrer par spectroscopie ultra-violet-
te dans la suite de notre travail.

II - 3 - ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE UV -

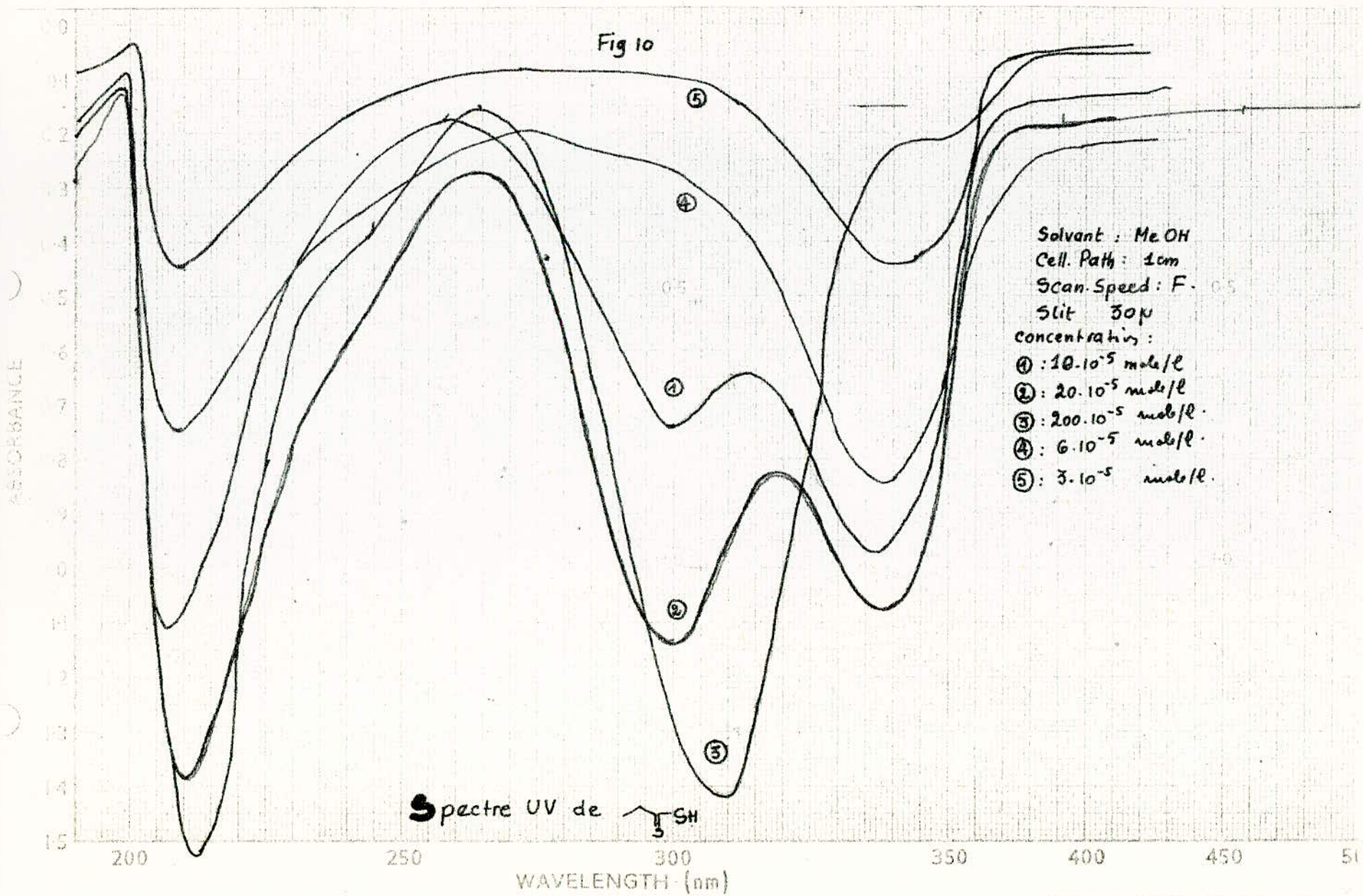
L'absorption des radiations visibles et ultraviolette produit des variations de l'énergie électronique des molécules associées à l'excitation d'un électron d'une orbitale stable à une orbitale instable. La transition d'un électron est accompagnée de variations vibrationnelles et rotationnelles.

Il n'est généralement pas possible de résoudre les bandes résultantes pour voir la structure fine due aux transitions de vibrations - rotations. Il s'ensuit que les absorptions dues à l'excitation électronique sont relativement élargies (figures 10 & 11) spectre UV de l'acide dithiobutanoïque.

L'étude spectroscopique U.V. a été effectuée sur l'acide dithiobutanoïque dans le méthanol et dans l'eau à des concentrations variant entre 10^{-3} et 10^{-6} mole / l

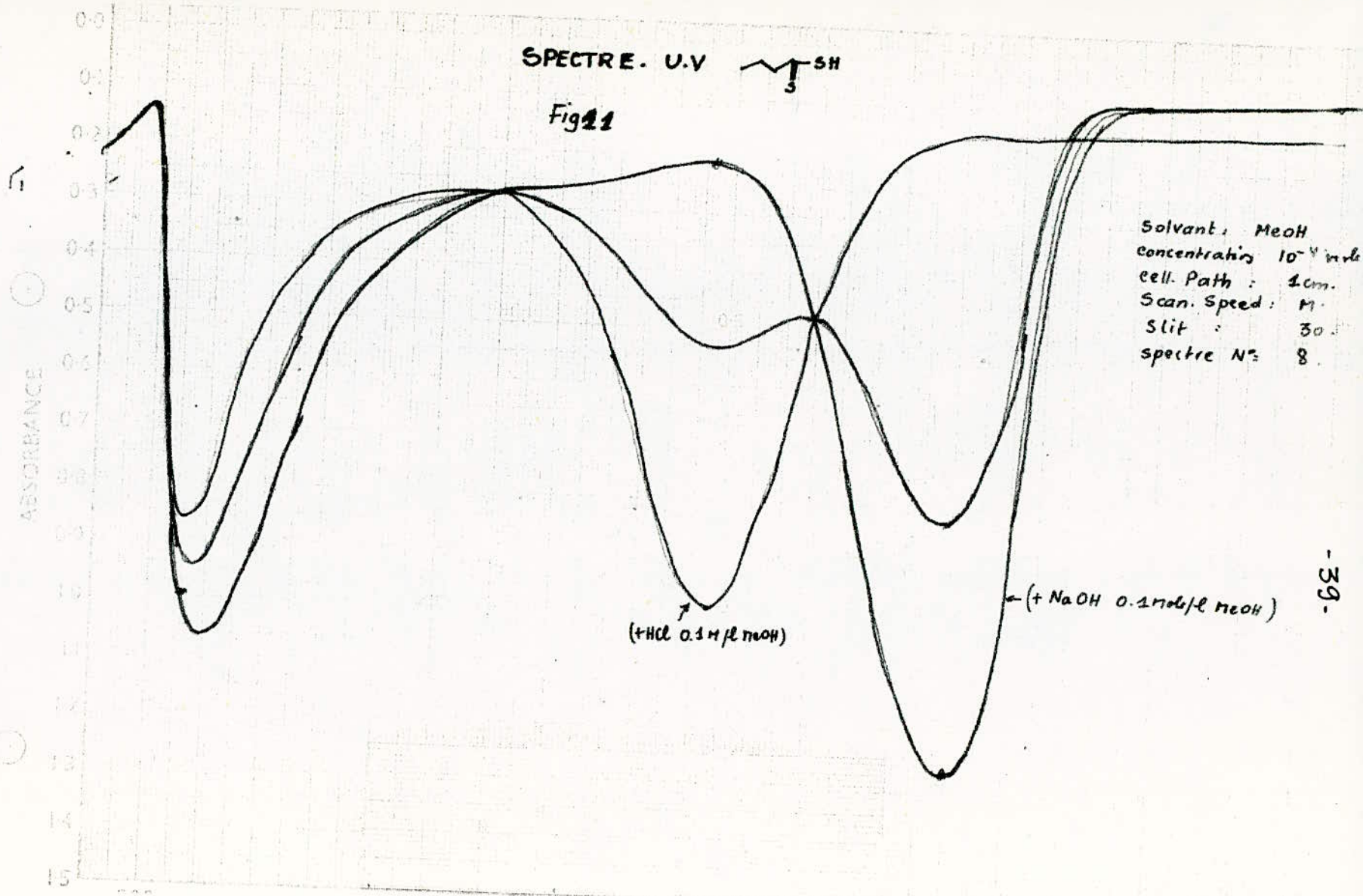
II - 3.1. DANS LE METHANOL

Il nous est permis de déceler sur les spectres U.V. 3 bandes qui apparaissent aux longueurs d'onde 207 nm; 297 nm et 340 nm. Cependant lorsque la concentration prend les valeurs dans l'intervalle 10^{-3} mole / l à 10^{-6} mole/l, nous remarquons que l'intensité des bandes à 297 nm et à 340 nm subit une variation, la bande à 207 nm n'est pas influencée par la concentration.



SPECTRE. U.V CC1=CC=C(C=C1)S

Fig 11



Solvent: MeOH
concentration: 10^{-4} mole
cell Path: 1 cm.
Scan Speed: 1 m.
Slit: 30.
spectre N°: 8.

En effet pour une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l nous enregistrons sur le spectre les bandes à 297 nm et à 207 nm et une bande très fine à 340 nm.

En deuxième lieu pour une concentration intermédiaire nous obtenons sur le spectre les 3 bandes précédentes.

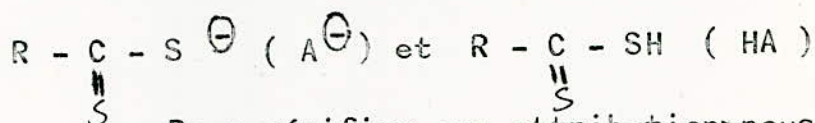
Pour la concentration de 10^{-6} mole/l il y a apparition de deux bandes à 340 nm et à 207 nm (Voir tableau n°18)

Tableau n°18

Relevé des absorbances de l'acide dithiobutanoinique dans le méthanol.

CONCENTRATION	A B S O R B A N C E		
	Abs. 207 nm	Abs. 297 nm	Abs. 340 nm
$2 \cdot 10^{-3}$	1.23	1.35	0.15
10^{-4}	0.7	0.62	0.84
$3 \cdot 10^{-5}$	0.40	≠ 0.03	0.4

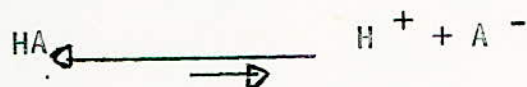
Aux bandes ~~bandes~~ situées à 340 nm et à 297 nm - nous attribuons respectivement les absorptions des espèces



Pour vérifier ces attributions nous avons enregistré les spectres U.V. en milieu franchement acide ou basique par addition respectivement de HCl et de Na OH.

II - 3.1. a - EN MILIEU ACIDE

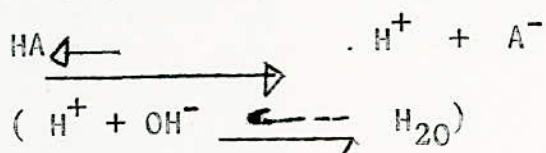
Nous remarquons que la bande à 340 nm disparaît alors que l'intensité de la bande à 297 nm augmente conformément à l'équilibre.



L'addition de H^+ déplaçant cet équilibre vers la formation de HA -

II - 3.1. b - EN MILIEU BASIQUE

L'intensité de la bande à 340 nm augmente alors que la bande à 305 nm disparaît conformément à



OH^- déplaçant l'équilibre vers la formation de H^+ et par conséquent vers l'ionisation totale de HA en A^- .

Les attributions étant justifiées nous pouvons dire que l'acide dithiobutanoïque est partiellement ionisé à de faibles concentrations et totalement à de très faibles concentrations ($\leq 10^{-6}$ mole/l)
(Cf. figure n° 10)

II - 3 - 2 - DANS L'EAU

Une étude analogue conduit aux mêmes résultats à savoir l'acide dithiobutyrique, peu soluble dans l'eau, s'ionise partiellement aux faibles concentrations (10^{-4} mole/l) et complètement aux très faibles concentrations ($\leq 10^{-6}$ mole/l)

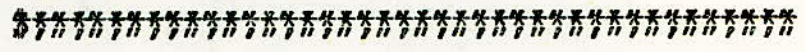
Voir tableau suivant :

CONCENTRATION DANS L'EAU	2 0 7 nm	3 0 5 nm	3 3 7 nm
10^{-3}	Intensité Forte	Intensité Forte	Faible
Intermediaire	Intensité Forte	Intensité Moyenne	Intensité Moyenne
10^{-6}	Intensité Forte	Faible	Intensité Forte.

Les bandes d'absorption de l'acide dithiobutyrique apparaissent à 207 nm - 305 nm - et 337 nm -

(C O-C A) P' i T P' E

IIII



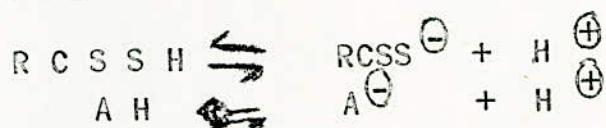
MEASURE DE LA CONSTANCE

IONISATION DES ACIDES

ITHIOCARBOXYLIQUES

III - MESURE DE LA CONSTANCE D'IONISATION DES DITHIOACIDES/

A très faible concentration les dithioacides en solution dans l'eau et le méthanol, ou dans le mélange eau + THF obéissent à l'équilibre d'ionisation suivant :



En appliquant la loi d'action des masses :

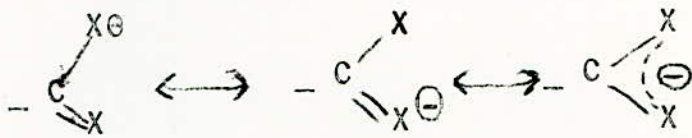
$$K_A = \frac{[\text{RCSS}^{\ominus}][\text{H}^{\oplus}]}{[\text{RCSSH}]} = \frac{[\text{A}^{\ominus}][\text{H}^{\oplus}]}{[\text{HA}]}$$

Avec $pka = -\text{Log } K_A$

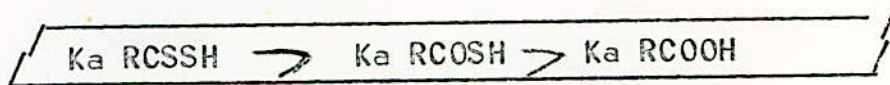
Plusieurs méthodes permettent de mesurer le pka, pour notre part, nous avons déterminé le pka des dithioacides par méthode spectroscopique U.V. dans le méthanol et dans l'eau pour l'acide dithiobutanoïque et par pH métrie pour l'ensemble des dithioacides préparés.

Après avoir cité les diverses méthodes de mesure de pka, il convient de s'interroger sur la place que pourrait occuper les dithioacides en les comparant aux thioacides et aux acides carboxyliques.

La substitution de l'oxygène du groupement carboxylique par le soufre, ~~ce dernier étant plus électronégatif que l'oxygène,~~ augmente la stabilité des anions



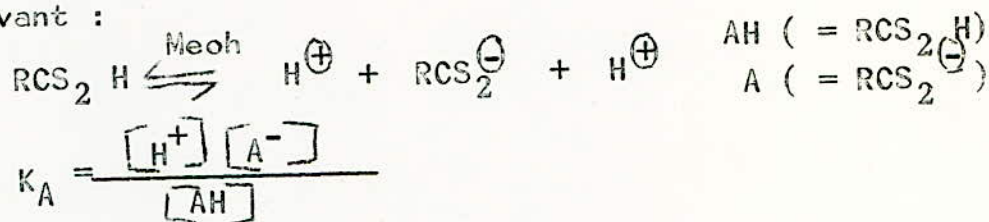
Par conséquent nous devons nous attendre à une acidité des dithioacides plus forte que celle des thioacides qui eux même plus forts que les acides carboxyliques correspondants



III - 1 - METHODE SPECTROSCOPIQUE

III - 1 a Dans le méthanol

Nous avons constaté l'existence de la forme ionisée du dithioacide à faible concentration dans le méthanol, ce qui nous a permis de mesurer la constante K_A d'ionisation dans ce solvant :



En admettant que la constante K'_A d'ionisation du méthanol soit très inférieure à celle du dithioacide nous pouvons négliger l'ionisation du méthanol devant celle du dithioacide et écrire :



L'absorption dans l'U.V. est régie par la loi de BEER LAMBERT

$$\text{Log } \frac{I^0}{I} = \text{Abs} = \epsilon c l$$

Avec Abs : Absorbance

c : Concentration en mole/l

l : Epaisseur de la cuve en dm

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire en mole⁻¹dm² constante pour une espèce donnée;

dans un solvant donné à une température donnée.

CALCUL DE ϵ

Pour une concentration donnée, nous nous plaçons dans un milieu nettement acide d'une part et dans un milieu nettement basique d'autre part pour avoir le dithioacide respectivement sous forme HA et sous forme A^- .

La bande à 340 nm de la forme acide à un $\epsilon \approx 0$

$$Abs_{297} = \epsilon_{A^-297} \cdot C_A \cdot l + \epsilon_{AH297} \cdot C_{AH} \cdot l.$$

$$Abs_{340} = \epsilon_{A^-340} \cdot C_A \cdot l + (\epsilon_{AH340} \approx 0) \cdot C_{AH} \cdot l.$$

Exemple de calcul (cf. tableau n°12)

$$C = 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$l = 0.1 \text{ cm}$$

Milieu basique

$$Abs_{297} = 0.13$$

$$Abs_{340} = 1.20$$

Milieu Acide

$$A_{297} = 0.87$$

$$A_{340} \approx 0$$

Nous trouvons

$$\epsilon_{A^-297} = 0.13 \times 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

$$\epsilon_{A^-340} \approx 1.2 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

$$\epsilon_{AH297} = 0.87 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

Enfinement nous retenons pour les différents ϵ les valeurs moyennes suivantes :

TABLEAU N° 12

DETERMINATION DE $\epsilon_{A^{-}297}$, ϵ_{HA297} et $\epsilon_{A^{-}340}$ DANS LE
METHANOL.

N°	Conc	Abs ₂₉₇	Abs ₃₄₀ · 10 ⁵	$\epsilon_{AH297} \cdot 10^5$	$\epsilon_{A^{-}297} \cdot 10^5$	$\epsilon_{A^{-}340} \cdot 10^5$
8 A [⊖]	10 ⁻⁴	0.13	1.20	/	0.13	1.2
7 HA	10 ⁻⁴	0.87	/	0.87	/	/
6 HA	1.5 · 10 ⁻⁴	1.22	/	0.815	/	/
3 A [⊖]	1.2 · 10 ⁻⁴	0.09	1.34	/	0.07	1.10
2 A [⊖]	2 · 10 ⁻⁴	1.64	/	0.82	/	/

Valeurs moyennes de ϵ à 31°C dans le méthanol.

$$\epsilon_{A^{-}297} = 0.10 \cdot 10^5 \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\epsilon_{AH297} = 0.84 \cdot 10^5 \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\epsilon_{A^{-}340} = 1.15 \cdot 10^5 \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$$

$\epsilon_{AH\ 297}$	=	$0,84 \cdot 10^5$	mole ⁻¹	dm ²
ϵ_{A^-340}	=	$0,10 \cdot 10^5$	mole ⁻¹	dm ²
$\Sigma\ \epsilon_{AH\ 297}$	=	$1,15 \cdot 10^5$	mole ⁻¹	dm ²

connaissant l'absorbance et les différentes valeurs de ϵ
 Nous calculons alors les concentrations de A^- et HA à l'équilibre à différentes dilutions du dithioacide ; de ces résultats nous déterminons la constante K_A .

$$K_A = \frac{[A^-]^2}{[HA]}$$

Pour déterminer $[A^-]$ et $[HA]$ nous avons

Abs_{297}	=	$0,84 \cdot 10^5 \cdot C_{HA} \cdot l + 0,10 \cdot 10^5 C_{A^-} \cdot l$
A_{340}	=	$1,15 \cdot 10^5 \cdot C_{A^-} \cdot l$

Exemple de calcul : (cf. tableau 13)

$$Abs_{297} = 0,52 \quad ; \quad Abs_{340} = 0,80$$

$$C_{A^-} = \frac{0,80}{1,15 \cdot 10^4} = 0,695 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$C_{HA} = 0,536 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$K_A = \frac{[A^-]^2}{[AH]} = 0,9 \cdot 10^{-4}$$

Concentration théorique $1,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l

Concentration calculée

$$(0,535 + 0,695) \cdot 10^{-4} = 1,231 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

TABLEAU N° 13

DETERMINATION DES C_{A^-} ET C_{HA} A L'EQUILIBRE.
 ET DE LA CONSTANCE $K_a = \frac{[C_{A^-}]^2}{C_{HA}}$.

Conc Theorig	A ₂₉₇	A ₃₄₀	C _{A⁻} · 10 ⁴	C _{HA} · 10 ⁴	K · 10 ⁴	Conc * calculée
1.2 · 10 ⁻⁴	0.92	0.80	0.695	0.536	0.90	1.231 · 10 ⁻⁴
1.5 · 10 ⁻⁴	0.71	0.96	0.835	0.750	0.92	1.581 · 10 ⁻⁴
1.5 · 10 ⁻⁴	0.72	0.99	0.862	0.755	0.98	1.617 · 10 ⁻⁴
10 ⁻⁴	0.46	0.76	0.661	0.468	0.93	1.13 · 10 ⁻⁴
10 ⁻⁴	0.63	0.87	0.756	0.658	0.88	1.414 · 10 ⁻⁴

* Conc. calculée = C_{A⁻} + C_{HA}.

La Constante d'ionisation dans le methanol à 31°
est égale à 0.92 · 10⁻⁴ ± 0.06 · 10⁻⁴.

La valeur de K_A moyenne

$$K_A = (0.92 + 0.06) 10^{-4}$$

A 31 °C le pka de l'acide dithiobutanoïque dans le
méthanol:

est de 4.04 ± 0.01

III - 1 b - Mesure du pka de $C_3H_7CS_2H$ dans l'eau

Nous prenons pour valeurs de ϵ les valeurs trouvées précédemment dans le méthanol :

Les mesures effectuées à 10^{-4} mole/l (dans l'eau) et le méthanol montrent l'identité de ϵ dans le méthanol et dans l'eau.

$$\epsilon_{AH} = 0.84 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \cdot \text{mole}^{-1} \\ (297 \text{ nm})$$

$$\epsilon_{A^-} (297 \text{ nm}) = 0.10 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\epsilon_{A^-} (340 \text{ nm}) = 1,15 \cdot 10^5 \text{ dm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$$

L'ionisation de l'eau ne pouvant pas être négligée devant l'ionisation de l'acide dithiobutanoïque, il est indispensable de connaître les concentrations en ion H^+ et d'utiliser différents solutions tampon.

On appelle solution tampon une solution dans laquelle on peut introduire ou retirer des ions H^+ par addition d'un acide ou d'une base sans changer notablement le pH ; c'est le cas d'une solution contenant l'acide et la base correspondants, par exemple on peut constituer un tampon en mélangeant un acide et l'un de ses sels complètement dissocié, dans ce cas le pH de la solution tampon est égal au pKA de l'acide.

Les tampons que nous utilisons pour fixer la concentration en H^+ , ne doivent pas donner des bandes d'absorption en UV nous éliminons d'office les acides carboxyliques qui donnent des bandes entre 200 nm et 500 nm. Nous adopterons un pH entre 1,5 et 2,5 ; nous n'avons pas trouvé des tampons de pH entre 2,5 et 4 qui n'absorbent pas en U.V.

Mode de préparation des tampons:

- (1) pH = 1,5 . 25 ml de KCl 0,2 M + 26,7 ml de HCl 0,2 M
- (2) pH = 2,0 " " " + 6,5 ml " " "
- (3) pH = 2,1 " " " + 5,1 ml " " "
- (4) pH = 2,25 " " " + 3,7 ml " " "
- (5) pH = 2,5 . 25 ml de KH pour 1M + 18 ml de KOH 1 M

Nous mesurons $[A^-]$ et $[AH]$ de la même façon que précédemment.

Ayant $[A^-]$ et $[HA]$; $[H^+]$ étant donné par les tampons, nous calculons K_A et pKA (cf tableau 14)

pKA de l'acide dithiobutanoïque = $2,30 \pm 0,06$ à $31^\circ C$

(1)(2)(3)et (4) valeurs de pH à $25^\circ C$ tirées du HANDBOOK
et CHEMISTRY AND PHYSIC 48th EDITION CRC

TABLEAU N° 14

DETERMINATION DES C_A et C_{AH} A L'EQUILIBRE.

ET DU pK_a à 31° DE L'ACIDE DITHIOBUTANOÏQUE

DANS L'EAU.

Tampon pH	$C_{H^+} 10^{13}$	ABS 537	ABS 307	$C_A \cdot 10^{+4}$	$C_{HA} 10^{+4}$	$K_a \cdot 10^2$	pK_a
2.00	10	0.25	0.4	0.217	0.45	0.480	2.32
2.25	5.63	1.05	0.8	0.913	0.940	0.547	2.23
2.50	3.16	0.156	0.067	0.135	0.063	0.635	2.20
2.0	10	0.068	0.64	0.059	0.145	0.406	2.39
2.1	8.	0.108	0.114	0.094	0.157	0.548	2.34

La valeur du $pK_a^{31^\circ}$ est 2.30 ± 0.06
eau

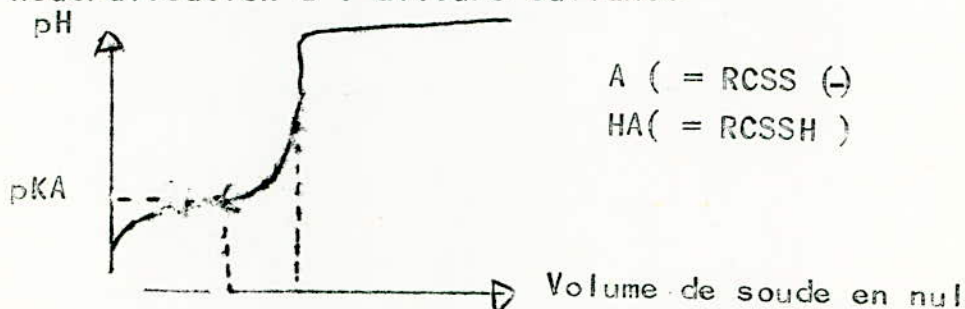
III- 2 - MESURE DE pKA DES DITHIOACIDES DANS LE MELANGE EAUX THF par pH métrie

Cette méthode consiste à neutraliser les dithioacides par une base (Soude)



et à tracer la courbe du pH de la solution en fonction de la quantité de soude ajoutée en volume.

Pour un acide faible et une base forte la courbe de neutralisation à l'allure suivante



Nous avons:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pKA} = \text{pH} - \text{Log} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{d'où } \text{pH} = \text{pKA} + \text{Log} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

A la demi neutralisation toute la soude ajoutée va réagir avec l'acide pour donner $\text{RCSS}^- \text{Na}^+$ la moitié de l'acide se trouve sous forme RCSS^- , l'autre moitié se trouve sous forme RCSSH car l'acide est faible donc à demi neutralisation nous avons - $[\text{RCSS}^-] \neq [\text{RCSSH}] : [\text{A}^-] = [\text{HA}]$

d'eau

$$\text{pH} = \text{pKA} + \text{Log } 1 =$$

$\text{pH} = \text{pKA}$
demi neut

Nous avons effectué les mesures pour les acides suivants

a - Acide dithiopropionique - b - Acide dithiobutanoïque

c - Acide dithiopentanoïque -

a - L'acide dithiopropionique (Fig.12)

13 g d'acide dans 125 ml (85% THF + 15% eau)

Solution titrante NaOH 1 N $\text{pKA} = 4,8$

b - L'acide dithiobutanoïque (Fig.13)

5.8 g d'acide dithiobutanoïque dans 100 ml (THF 85 %
et eau 15 %)

Solution titrante NaOH 1N

$\text{pKA} = 5,6.$

c - L'Acide dithiopentanoïque = (Fig.14)

5.8 g d'acide dans 100 ml (85% THF 15% eau)

Solution titrante de NaOH 1 N

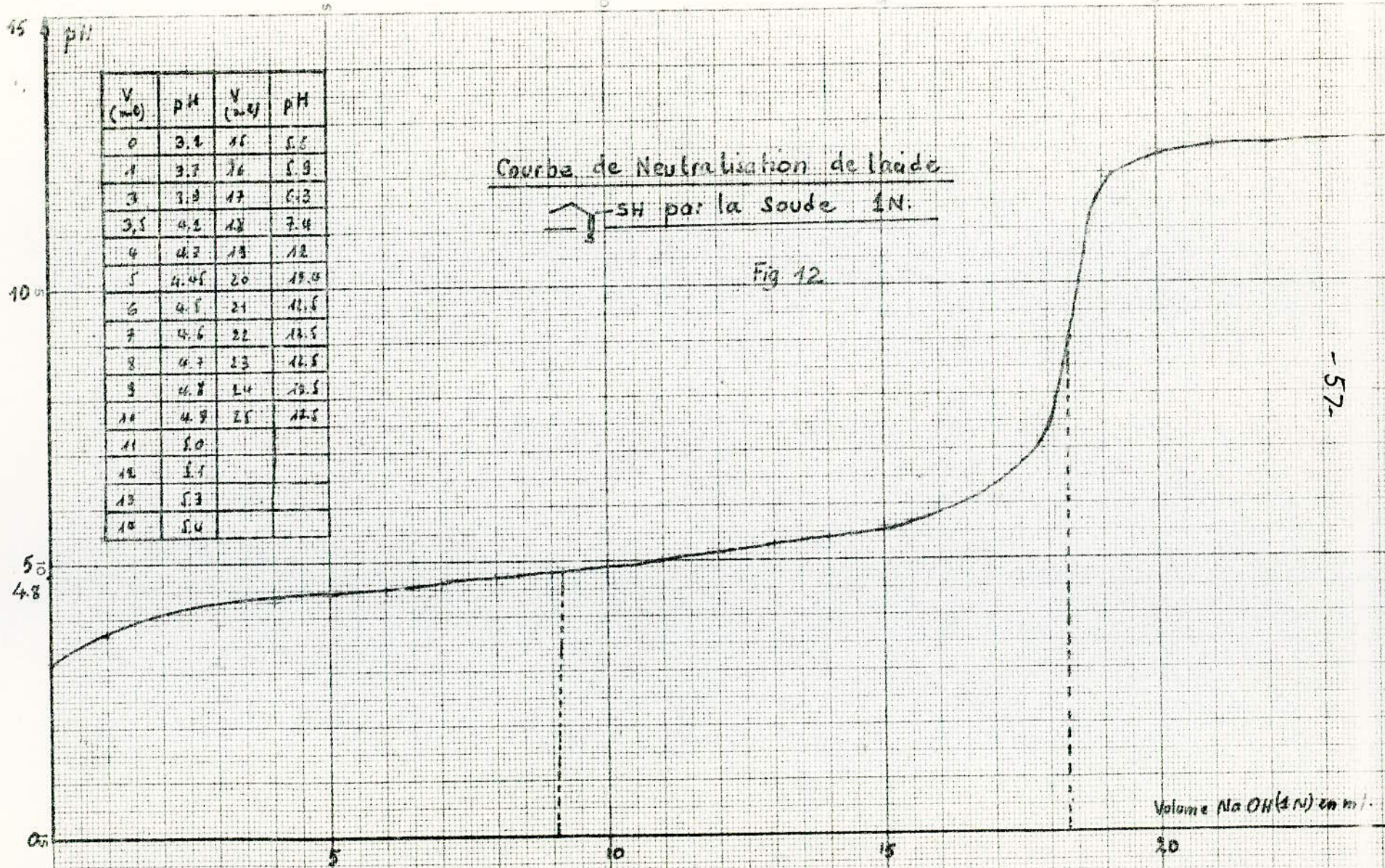
$\text{pKA} = 5,8.$

PH

V (ml)	PH	V (ml)	PH
0	3.1	15	5.5
1	3.7	16	5.9
3	3.9	17	6.3
3.5	4.2	18	7.4
4	4.7	19	12
5	4.45	20	15.0
6	4.5	21	11.5
7	4.6	22	13.5
8	4.7	23	14.5
9	4.8	24	15.5
10	4.9	25	17.5
11	5.0		
12	5.1		
13	5.2		
14	5.4		

Courbe de Neutralisation de l'acide
SH par la soude 1N.

Fig 12



courbe de neutralisation de l'acide dithiobutanoïque

Fig N° 13.

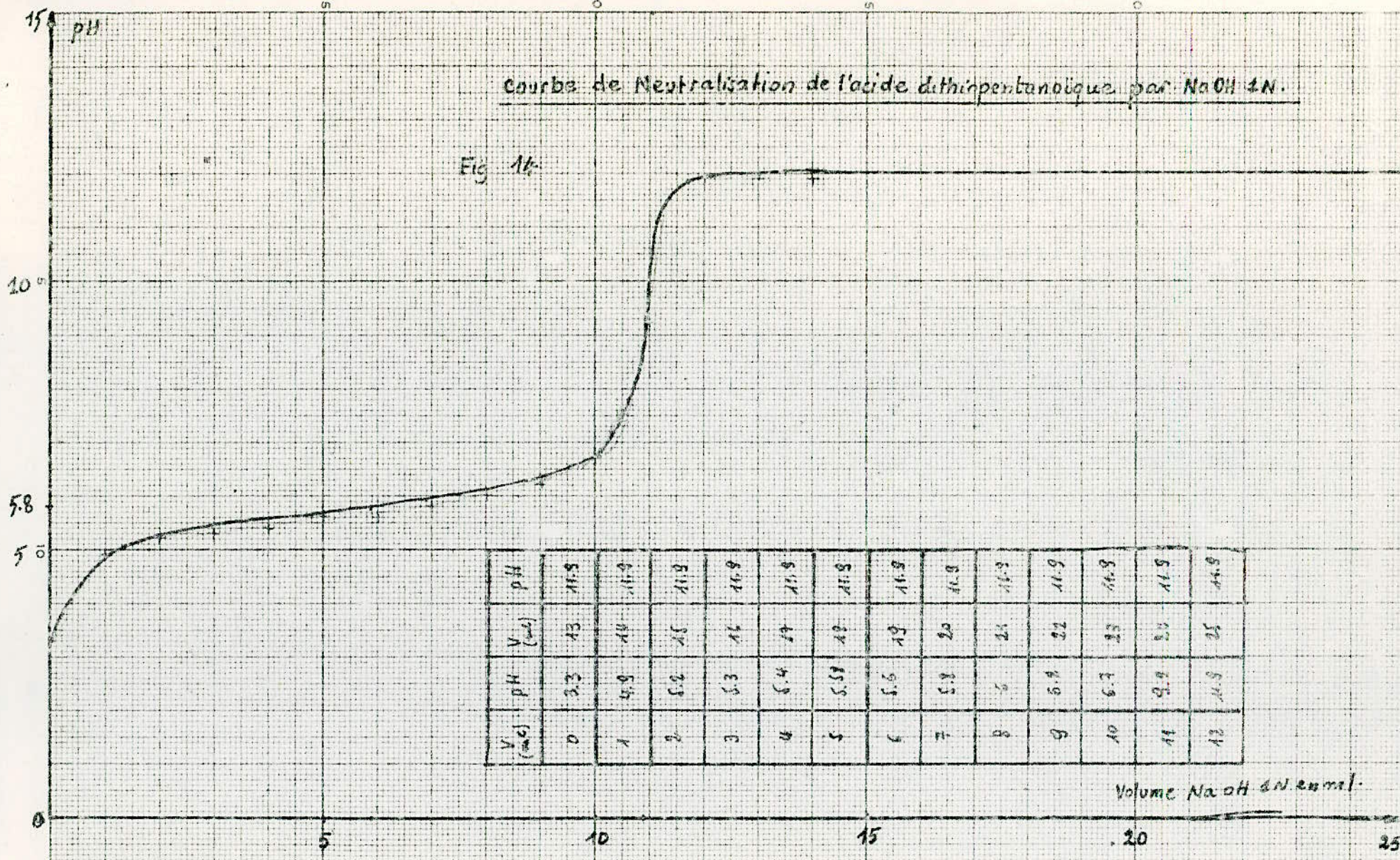
V(ml)	0	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
pH	3.6	5.2	5.4	5.6	5.7	5.8	6	6.2	6.5	7.3	11.5	11.9
V(-)	13	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
pH	11.5	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9

Volume de NaOH 2N en ml

-58-

Courbes de Neutralisation de l'acide dithiopentanoïque par NaOH 1N.

Fig. 14.



V. (cm³)	pH	V. (cm³)	pH
0	3.3	13	11.9
1	4.9	14	11.9
2	5.2	15	11.9
3	5.3	16	11.9
4	5.4	17	11.9
5	5.5	18	11.9
6	5.6	19	11.9
7	5.8	20	11.9
8	5	21	11.9
9	6.1	22	11.9
10	6.7	23	11.9
11	9.9	24	11.9
12	11.9	25	11.9

Volume NaOH en cm³.

CONCLUSION

La mesure des pKA des dithioacides par les méthodes spectioscopiques U.V. et pH métrie nous permet de conclure que les dithioacides sont plus forts que les acides carboxyliques :

$$K_A C_3H_7COOH \text{ à } 25^\circ C = 1.5 \cdot 10^{-5}$$

$$K_A C_3H_7CSSH \text{ à } 31^\circ C = 5,2 \cdot 10^{-3}$$

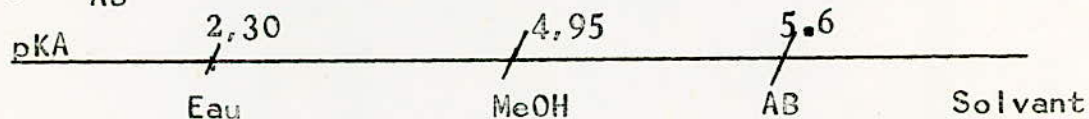
De plus la mesure des pKA des acides $RSSH(R = C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9)$ montre que lorsque le nombre de carbone dans R augmente, l'acidité diminue comme pour les acides carboxyliques.

Nous remarquons aussi que le pKA des dithioacides varie avec le solvant :

$$pKA (\text{eau}) = 2,30 \text{ à } 31^\circ C$$

$$pKA (\text{Meoh}) = 4,90 \text{ à } 31^\circ C$$

$$pKA_{AB} = 5,6 \text{ à } 20^\circ C - AB (85\% THF + 15\% \text{ eau})$$



II C O N C L U S I O N

Les dithioacides présentent un champ très vaste de recherche facilité par le fait qu'on puisse les préparer purs au laboratoire avec des rendements intéressants et qu'ils sont stables.

Les résultats essentiels auxquels nous avons abouti à l'issue de la présente étude montrent que les dithioacides ont pratiquement les mêmes propriétés que les acides carboxyliques. C'est ainsi ^{dans} que le tétrachlorure de carbone, ils existent sous forme dimère (Liaison Hydrogène) à forte concentration et de monomère à faible concentration. De plus les dithioacides à très faible concentration dans l'eau et le méthanol s'ionisent.

Les résultats expérimentaux ^{montrent} qu'ils ont un pKA plus faible que celui des acides carboxyliques homologues.

Il faut cependant remarquer que ces derniers sont plus solubles dans l'eau que les dithioacides.

Vu leurs propriétés et leurs structures les dithioacides ^{ont} pourrai présenter certains avantages quant à leur utilisation comme Agent de transfert de chaîne ($RCSS^{\prime} \leftarrow RS^{\prime}$) ou comme monomère (passage du dithioacides ~~aux~~ dithioesters vinylique et acrylique.)

De plus les ^{sels} dithioacides, à chaîne longue ($C_{11}H_{21}CS_2Na$ par exemple) pourraient être utilisés comme Agent collecteur dans la flottation des minerais sulfurés.

BIBLIOGRAPHIE

Thèse Dr Ing de J. M. BEINER

Chimie Organique moderne J.D ROBERTS

Monographie de Chimie Organique sous la direction
de GRIGNARD

Preparation des dithiocarboxyliques saturés et
leurs esters Note de MM J.M. BEINER et A. THULLIER

Notes sur les spectres Infra rouge et R.M.N. et les
moments dipolaires de quelques acides
alcanecarbodithioïques presentées par

MM J. M. BEINER

- C.G. ANDRIEU

- A. THULLIER

