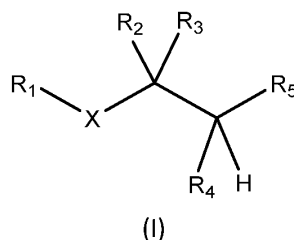


PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMPOSE SOUFRE OU SELENIE PAR REACTION THIOLENE

L'invention concerne un procédé de préparation d'un composé soufré ou sélénié répondant à la formule I

5 [Chem I]



dans laquelle

10 X est choisi parmi S, Se;

R₁ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et hétéroaryle, éventuellement porteurs d'une ou plusieurs fonctions, lesdites fonctions étant choisies parmi

la fonction hydroxyle et ses fonctions dérivées comme la fonction éther,

15 la fonction carbonyle comme les fonctions cétone et aldéhyde, et ses fonctions dérivées comme les fonctions hémiacétal et acétal, et

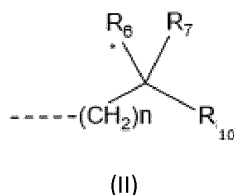
la fonction acide carboxylique et ses fonctions dérivées comme les fonctions ester d'acide carboxylique ;

20 R₂, R₃ et R₄ sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi H et les groupes alkyle, aryle et alkylaryle; ou R₂ et R₄ forment ensemble un cycle carboné en C5-C10 ;

R₅ est choisi parmi H et les groupes alkyle, aryle et alkylaryle,

ou R₅ répond à la formule (II)

[Chem II]



25

où

n = 0-24

R_6 et R_7 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H, les groupes alkyle, aryle et alkylaryle, OR_8 et NR_8R_9 où R_8 et R_9 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle ;

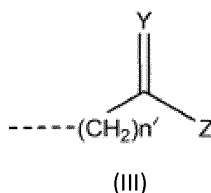
R_{10} est choisi parmi H, les groupes alkyle, aryle et alkylaryle, OR_{11} et $NR_{11}R_{12}$ où R_{11} et R_{12} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H, les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle,

ou R_{10} est choisi parmi CN, COR_{13} , $COOR_{13}$ et $CONR_{13}R_{14}$, où R_{13} et R_{14} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et alkylaryle,

ou R_{10} représente CH_2OR_{15} où R_{15} est choisi parmi H et les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle,

ou R_5 répond à la formule (III)

[Chem III]



où

$n' = 0-24$

Y est choisi parmi O et NR_{16} où R_{16} est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, alkylaryle, OR_{14} où R_{14} est tel que défini précédemment

Z est choisi parmi H, les groupes alkyle, aryle, alkylaryle, CN,

COR_{17} où R_{17} est choisi parmi H, les groupes alkyle, aryle, alkylaryle, parmi OR_{18} et $NR_{18}R_{19}$ où R_{18} et R_{19} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle et arylalkyle, et parmi CH_2OR_{20} où R_{20} est choisi parmi H et les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle,

OR_{18} et $NR_{18}R_{19}$ où R_{18} et R_{19} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle et arylalkyle.

Des représentants majeurs de ces composés sont l'acide 2-hydroxy-4-méthylthio-butérique (HMTBA ou MHA) et ses analogues tels que ses sels, ses chélates, notamment les chélates métalliques (de Zn, Ca, Mn, Mg, Cu, Na...), ses esters, comme les esters isopropylique et tertibutylique de l'HMTBA, qui sont largement utilisés en nutrition animale. Les dérivés sélénisés de ces hydroxyanalogues de la méthionine sont eux aussi des constituants d'intérêts majeurs en nutrition animale.

La préparation de l'HMTBA est bien connue et peut être opérée par différents procédés mettant en jeu divers intermédiaires de synthèse, et en particulier l'acroléine et le méthaneethiol. L'acide 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyrique est aussi facilement accessible par des procédés de synthèse similaires. L'inconvénient des procédés exploités industriellement reste la production de volumes considérables de sels résultant de la neutralisation permettant d'accéder au produit final, tels que le sulfate d'ammonium ou le sulfate de sodium, dont la séparation nécessite des traitements de purification lourds impliquant de grandes quantités de solvant, et dont la valorisation reste difficile.

Le fait que la plupart de ces procédés recourent à des intermédiaires obtenus à partir du seul propylène comme source d'acroléine, intermédiaire essentiel, constitue un autre inconvénient majeur.

La présente invention fournit une alternative aux procédés existants et permet en outre d'ouvrir un accès à un grand nombre de composés soufrés ou sélénés, dont les applications ne sont bien entendu pas limitées à la nutrition animale. Ainsi, de tels composés pourraient être utilisés dans de multiples domaines, à savoir dans la composition et/ou la préparation de surfactants, monomères, polymères, plastifiants, adhésifs, revêtements, laques, films, émulsifiants, antioxydants, agents antimicrobiens, agents anticorrosifs, matériaux d'emballage, produits de consommation, ainsi que dans des applications médicales ou agricoles.

Selon le procédé de l'invention, un composé de formule I ci-dessus comprend la réaction d'un composé de formule (IV)

[Chem IV]



dans laquelle

X est choisi parmi S et Se ;

m = 1 ou 2 ;

R₁ est tel que défini ci-dessus pour le composé (I), c'est-à-dire qu'il est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et hétéroaryle, éventuellement porteurs d'une ou plusieurs fonctions, lesdites fonctions étant choisies parmi

la fonction hydroxyle et ses fonctions dérivées comme la fonction éther,

la fonction carbonyle comme les fonctions cétone et aldéhyde, et ses fonctions dérivées comme les fonctions hémiacétal et acétal, et

la fonction acide carboxylique et ses fonctions dérivées comme les fonctions ester d'acide carboxylique ; et

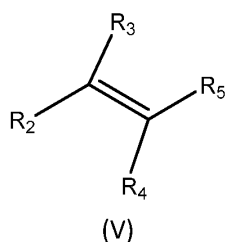
si $m = 1$, R_{21} représente H ;

si $m = 2$, R_{21} est choisi parmi les groupes alkyle, aryle et alkylaryle.

5

avec un composé de formule (V) :

[Chem V]



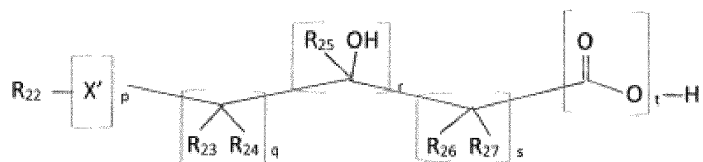
10

où R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont tels que définis ci-dessus pour le composé de formule (I),

par irradiation à des rayonnements d'une longueur d'ondes de 200 à 800 nm en présence d'au moins un composé porteur d'au moins une fonction choisie parmi les fonctions alcool, acide carboxylique, thioéther et sélénioéther, ledit composé étant représenté par la formule (VI),

15

[Chem VI]



(VI)

20

dans laquelle

X' est choisi parmi S ou Se;

p et t valent, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou 1 ;

q , r et s valent, indépendamment les uns des autres, de 0 à 10 ;

à condition que $p + r + t$ soit supérieur ou égal à 1 et que si $p \neq 0$ alors $q + s \neq 0$;

25

R_{22} est choisi, si $p = 0$, parmi H et les groupes alkyle, aryle et arylalkyle et, si $p = 1$, parmi les groupes alkyle, aryle et arylalkyle; et

R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi H et les groupes alkyle, aryle et alkylaryle.

Les caractéristiques, applications et avantages de l'invention sont ci-après exposés plus en détails, étant entendu que ces caractéristiques peuvent être considérées indépendamment les unes des autres, ou en combinaison, quelle que soit la combinaison.

5 Avant cette description, certains termes employés sont ci-après définis.

Dans les formules définissant les composés obtenus ou mis en jeu, on désigne par le terme « alkyle » un radical monovalent hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone, tels que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, 10 néopentyle, *n*-hexyle, ou un radical monovalent hydrocarboné saturé, cyclique, ayant de 3 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 5 à 7 atomes de carbone, tels que cyclopentyle, cycloheptyle.

Par groupe « aryle », on comprend un radical monovalent hydrocarboné aromatique comprenant de 6 à 22 atomes de carbone qui peuvent être fonctionnalisés 15 par des groupements méthoxy ou ester par exemple, tel qu'illustré par les groupes phényle, naphthyle, anisole, alkylbenzoate où le terme alkyle a la définition donnée précédemment.

Par groupe « alkylaryle », on entend un groupe aryle comprenant de 6 à 22 atomes de carbone, ledit groupe aryle étant substitué par au moins un groupe alkyle 20 répondant à la définition ci-dessus, tel qu'illustré par les groupes tolyle, mésityle, xilyle ; on entend indifféremment sous ce terme un groupe alkyle répondant à la définition ci-dessus qui est substitué par au moins un groupe aryle répondant à la définition ci-dessus tel qu'illustré par les groupes benzyle, benzhydryle, phénéthyle, trityle.

25 Le terme « hétéroaryle » définit un radical monovalent hydrocarboné aromatique comprenant de 3 à 21 atomes de carbone et au moins un hétéroatome tel que O, N, comme illustré par les groupes pyrrolyle, pyridyle, indolyle, furyle.

Le terme « acyle » définit un radical monovalent RC(O)- dans lequel R est un groupe alkyle tel que spécifié ci-dessus.

30 Le composé de formule (VI) selon l'invention est aussi appelé additif. Dans la formule (VI) telle que définie ci-dessus, et de la condition selon laquelle $p + r + t$ doit être supérieur ou égal à 1, il ressort qu'un additif selon l'invention est un composé hydrocarboné qui comporte au moins une fonction choisie parmi les fonctions thioéther, sélénoéther, alcool/hydroxyle primaire, alcool/hydroxyle secondaire, 35 alcool/hydroxyle tertiaire et acide carboxylique. Il peut comprendre au moins deux ou au moins trois desdites fonctions, voire plus, lesdites fonctions étant identiques ou

différentes. Selon l'invention, le procédé peut être mis en œuvre en présence d'un mélange de composés de formule (VI) différents ; dans cette variante, chacun des composés de formule (VI) peut amener une ou plusieurs desdites fonctions. La formule (VI) doit être comprise comme couvrant les composés pour lesquels, lorsque q, r et/ou s sont supérieurs à 1, alors les substituants R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ et R₂₇ peuvent représenter de manière générique des substituants R₂₃', R₂₃'', R₂₃'''..., R₂₄', R₂₄'', R₂₄'''..., R₂₅', R₂₅'', R₂₅'''..., R₂₆', R₂₆'', R₂₆'''..., et R₂₇', R₂₇'', R₂₇'''..., respectivement différents ; à titre d'exemple, un composé (VI) peut être le 4-méthyl-1,2-butanediol.

Le procédé de l'invention doit être mené en présence d'une irradiation à des rayonnements d'une longueur d'ondes de 200 à 800 nm. Cette caractéristique est essentielle. En comparant une irradiation à un rayonnement d'ondes dans le spectre de la lumière visible et une irradiation à un rayonnement UV, à composés identiques mis en jeu, on observe, bien que la réaction se produit dans les deux situations, que son rendement est significativement supérieur lorsque le rayonnement est UV. Ainsi, le procédé de l'invention est avantageusement opéré sous rayonnement à une longueur d'ondes de 254 à 400 nm, idéalement de 365 nm $\pm$ 20 nm. Selon une variante préférée, l'exposition au rayonnement est continue.

Les conditions d'irradiation appropriées telles que décrites ci-dessus peuvent être apportées par une diode lumineuse (LED) sans bien entendu y être restreintes.

20

Une description plus détaillée d'un composé (VI) est ci-après donnée.

Comme indiqué ci-dessus, l'additif dans le procédé selon l'invention est un composé (VI) qui comprend au moins une fonction choisie parmi les fonctions alcool, acide carboxylique, thioéther et sélénioéther ; il peut ainsi comprendre 2 ou plus desdites fonctions, celles-ci étant identiques ou différentes. Selon une variante, le procédé de l'invention peut impliquer plusieurs desdits additifs, ceux-ci étant respectivement porteurs d'une ou plusieurs desdites fonctions, identiques ou différentes. A titre d'illustration d'un procédé engageant plusieurs additifs, ceux-ci comprendront le mélange d'un composé portant une fonction thioéther ou d'un sélénioéther et d'un composé portant une fonction hydroxyle et/ou acide carboxylique. Selon une mise en œuvre particulière bénéfique en termes de sélectivité de la réaction, le composé (VI) est un α -hydroxyacide. Il a en effet été constaté que pour un composé (VI) comprenant une fonction hydroxyle et une fonction acide carboxylique, les performances augmentent avec le rapprochement des fonctions hydroxyle et acide carboxylique. A titre d'illustration un tel hydroxyacide peut être l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide 2-hydroxyisobutyrique. Sur la base de cette définition, l'homme du

métier a les connaissances générales nécessaires pour retenir un ou plusieurs de composés (VI) comme additif(s) selon l'invention.

A titre d'exemples non limitatifs permettant d'illustrer la formule (VI), le composé est choisi parmi les sulfures d'alkyle tels que le sulfure de méthyle et le sulfure d'éthyle, l'acide propionique, l'acide butanoïque, l'acide lactique, l'acide 3-hydroxypropionique, l'acide 3-hydroxy-butyrique, l'acide 6-hydroxycaproïque, l'acide 3-méthylthiopropanoïque, le 4-méthylthiobutanol, l'acide 2,4-hydroxybutyrique (2,4-DHB), l'acide 4-méthylthio-2-hydroxybutyrique (MHA) et le méthylthiobutanediol (MTBDO), ces composés pouvant être utilisés seuls ou en mélange de 2, 3 ou plus.

Le composé (VI) est présent dans le milieu réactionnel en une quantité préférée d'au moins 0,1 eq, et mieux encore d'au moins 0,2 eq, pour 1 eq du composé (V). Un gain significatif en terme de sélectivité de la réaction a en effet été observé dès que le composé (VI) est présent dans le milieu réactionnel, dans les conditions de l'invention définies ci-dessus, même dans des quantités faibles. Jusqu'à une quantité d'environ 0,5 eq de composé (VI), on mesure une augmentation de la vitesse de réaction et de la sélectivité. Un excès du composé (VI), par exemple au-delà de 10 eq, et même au-delà de 5 eq, ne permet pas d'accroître les performances de la réaction et au-delà, on peut constater une diminution du rendement de réaction. Selon une variante optimale, la quantité du composé (VI) est d'au moins 0,5 eq et d'au plus 2 eq, pour 1 eq de composé (V).

Une description plus détaillée d'un composé (IV) est ci-après donnée.

Un composé (IV) peut être choisi parmi tout alkylthiol ou alkylséléniol, comme le méthanethiol, l'éthanethiol, le n-butanethiol, le tertibutanethiol, le méthaneséléniol, ainsi que tout alkylthiol ou alkylséléniol porteur d'une ou plusieurs fonctions hydroxyle, carbonyle, acide carboxylique ou ester carboxylique, comme l'acide thioglycolique. Il peut aussi consister en un disulfure ou un diséléniure, notamment tout disulfure ou diséléniure d'alkyle, tel que le disulfure de diméthyle ou d'aryle, tel que le disulfure de diphényle et le diséléniure de diphényle.

Il a été constaté que la présence, dans le composé (IV), d'une ou des fonctions qui doivent être présentes dans le composé (VI), augmentait significativement la réactivité. Cet effet a notamment été observé avec l'acide thioglycolique.

Le composé (IV) est de préférence utilisé en excès par rapport au composé (V). Le ratio molaire du composé (IV) au composé (V) est généralement de l'ordre de 1,1-15 : 1, voire de 1,2-10 : 1. Ce ratio dépend essentiellement des composés (IV) et (V) impliqués et il appartient aux compétences de l'homme du métier de le déterminer. A titre indicatif, si le composé (IV) est un sulfure ou un séléniure, le ratio du composé (IV)

au composé (V) est plutôt de l'ordre de 1,1-2 : 1 ; lorsque le composé (IV) est un disulfure ou un diséléniure, l'excès en composé (IV) est plus élevé et ce ratio est de l'ordre de 5-10 : 1.

Une description plus détaillée d'un composé (V) est ci-après donnée.

5 Conformément à la formule (V) définie ci-dessus, le composé (V) comporte une double liaison carbone-carbone sur laquelle le composé (IV) réagira selon la réaction thiolène. Cette réaction est connue de l'homme du métier qui sera à même de sélectionner les composés (IV) et (V) respectivement, en fonction du composé (I) recherché, ainsi qu'en fonction de la réactivité des fonctions contenues dans la
10 formules de ces composés (IV) et (V) dans cette réaction thiolène. Tous les composés (IV) et (V) susceptibles de réagir par addition thiolène sont donc applicables au procédé de l'invention. A titre d'exemples non limitatifs, un composé (V) est choisi parmi le butène, le pentène, l'hexène, le 2,3-diméthyl-butène, l'acide but-3-énoïque, l'acide but-2-énoïque, le but-3-en-2-ol, les butène-diol, le cyclohexène, l'acide vinylglycolique
15 (VGA), le vinylglycolate de méthyle (MVG). Le VGA et le MVG sont des composés issus de la biomasse et constituent donc une source naturelle et abondante de composé (V), conférant à la présente invention un autre attrait pour son exploitation à l'échelle industrielle.

Le procédé de l'invention présente aussi l'intérêt de pouvoir être conduit à une
20 température proche de la température ambiante. On a ainsi expérimenté que si une température de l'ordre de $32^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ est optimale, son augmentation jusqu'à 50°C entraîne un profil cinétique comparable, mais une diminution de la sélectivité. Ainsi, la gamme de températures se situe entre -10 et 100°C , et plus particulièrement de 0 à 50°C et mieux encore de 20 à 35°C .

25 Selon une variante de l'invention, la réaction peut être conduite en présence d'au moins un photoinitiateur, celui-ci ayant pour effet, dans le cadre de l'invention, d'accélérer la réaction. Celui-ci sera choisi parmi des photoinitiateurs de type I ou II et plus avantageusement parmi des photoinitiateurs de type II. A titre d'exemple, on peut retenir, comme photoinitiateur de type I, la benzoïne et la 2,2-diméthoxy-2-
30 phénylacétophénone (DMPA), et comme photoinitiateur de type II, la thioxanthone et ses dérivés comme la 1-chloro-4-hydroxy-thioxanthone, la 1-chloro-4-propoxy-thioxanthone, ou la benzophénone et ses dérivés, notamment ceux choisis parmi les 3-alkyl-benzophénone et les 4-alkyl-benzophénone, par exemple la 3-méthylbenzophénone. Lorsqu'un ou plusieurs photoinitiateurs est/sont employés,
35 la/leur(s) quantité(s) est/sont celle(s) classiquement utilisée(s) et appartenant aux connaissances générales de l'homme du métier.

Un autre intérêt de l'invention réside dans le fait qu'elle peut être menée en l'absence de tout solvant. Cela étant, la présente invention s'étend à tout procédé dans lequel un solvant serait utilisé, par exemple pour diluer le composé (VI) et alors le solvant peut être polaire, protique ou aprotique, et en particulier choisi parmi le méthanol et l'acétonitrile.

L'invention et ses avantages sont illustrés dans les exemples suivants.

Dans ces exemples, les performances de l'invention sont évaluées par la détermination des paramètres suivants :

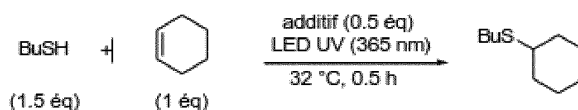
la conversion, c'est-à-dire le taux de transformation du composé (V) exprimé en %,

le rendement qui définit le taux en % de composé (I) formé par rapport au composé V engagé, et

la sélectivité qui définit le taux en % de composé (I) formé par rapport au composé V effectivement converti,

pour la préparation de composés de formule (I) par réaction d'un composé de formule (IV) et d'un composé de formule (V) sous irradiation en présence d'un additif de formule (VI) ou en l'absence d'un tel additif.

Exemple 1 : Synthèse du (n-butylthio)-cyclohexane en présence de différents additifs selon l'invention et comparaison avec la synthèse du même composé sans additif



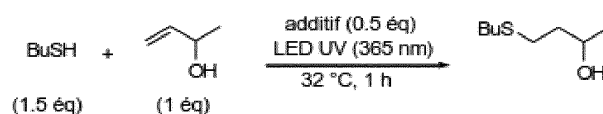
Dans un mini réacteur de 20 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits successivement le cyclohexène (500 mg), le butanethiol (1.5 éq) et l'additif (0.5 éq) si indiqué. Le mélange est irradié avec une LED (365 nm) à 32°C pendant 30 minutes. Les performances de la réaction sont calculées par dosage RMN ¹H (vs 3,5-dimethylanisole utilisé comme étalon interne et compté à 99%) et sont illustrées dans le tableau 1 ci-dessous.

[Tableau 1]

Entrée	Additif (0.5 éq)	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
1	sans	85	76	90
2	MeSEt	96	95	99
3	acide lactique	97	96	99
4	1,2-butanediol	100	98	98
5	MHA	99	98	99

Il ressort que tous les additifs testés agissent très favorablement sur l'ensemble des paramètres mesurés, et ce de manière inattendue.

- 5 **Exemple 2 : Synthèse du (n-butylthio)-2-butanol en présence de différents additifs selon l'invention et comparaison avec la synthèse du même composé sans additif**



10

Dans un mini réacteur de 20 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits successivement le but-3-en-2-ol (500 mg), le butanethiol (1.5 éq) et l'additif (0.5 éq) si indiqué. Le mélange est irradié avec une LED (365 nm) à 32°C pendant 1 heure. Les performances de la réaction sont calculées par dosage RMN ^1H (vs 3,5-dimethylanisole utilisé comme étalon interne et compté à 99%) et sont illustrées dans le tableau 2 ci-dessous.

15

[Tableau 2]

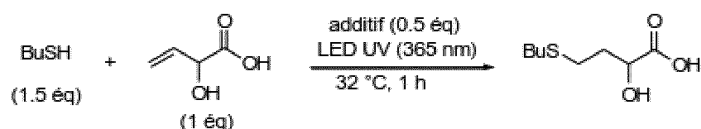
Entrée	Additif (0.5 éq)	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
1	sans	42	31	73
2	acide lactique	99	98	99
3	acide lactique + MeSEt (1:1)	90	88	98
4	MHA	100	97	97

20

Il ressort que tous les additifs testés agissent très favorablement sur l'ensemble des paramètres mesurés, et ce de manière inattendue. Cet exemple met en outre en

évidence que la préparation du composé (I) peut être effectuée en présence de plusieurs additifs différemment fonctionnalisés.

Exemple 3 : Synthèse de l'acide (n-butylthio)-2-hydroxy-butanoïque en présence d'acide 4-méthyl-thio-2-hydroxy-butanoïque (MHA) en tant qu'additif selon l'invention et comparaison avec la synthèse du même composé sans additif



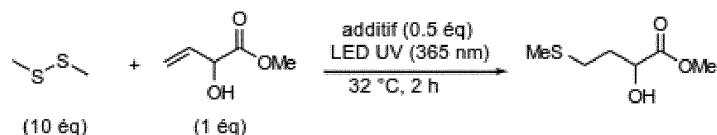
Dans un mini réacteur de 20 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits successivement l'acide 2-hydroxy-3-buten-2-ol (500 mg), le butanethiol (1.5 équ) et l'additif (0.5 équ) si indiqué. Le mélange est irradié avec une LED (365 nm) à 32°C pendant 1 heure. Les performances de la réaction sont calculées par dosage RMN ¹H (vs 3,5-diméthylanisole utilisé comme étalon interne et compté à 99%) et sont illustrées dans le tableau 4 ci-dessous.

[Tableau 3]

Entrée	Additif (0.5 équ)	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
1	sans	63	51	81
2	MHA	98	96	98

Cet exemple met en évidence l'intérêt du MHA en tant qu'additif sur la synthèse d'un autre composé (I).

Exemple 4 : Synthèse de l'ester méthylique de l'acide 4-méthyl-thio-2-hydroxy-butanoïque en présence de MHA en tant qu'additif selon l'invention et comparaison avec la synthèse du même composé sans additif



Dans un mini réacteur de 20 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits successivement le 2-hydroxy-3-butenolate de méthyle (500 mg), le diméthylsulfure (10 éq) et l'additif (0.5 éq) si indiqué. Le mélange est irradié avec une LED (365 nm) à 32°C pendant 2 heures. Les performances de la réaction sont calculées par dosage RMN ¹H (vs 3,5-diméthylanisole utilisé comme étalon interne et compté à 99%) et sont illustrées dans le tableau 5 ci-dessous.

[Tableau 4]

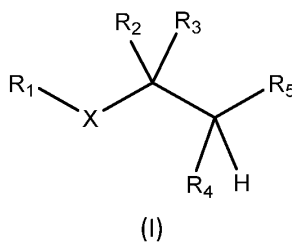
Entrée	Additif (0.5 éq)	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
1	sans	68	31	45
2	MHA	72	38	52

10 Même si le degré est moindre par rapport aux exemples précédents, on observe une influence bénéfique d'un additif de formule (VI) selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé de formule (I)

[Chem I]



dans laquelle

X est choisi parmi S, Se;

10 R_1 est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et hétéroaryle, éventuellement porteurs d'une ou plusieurs fonctions, lesdites fonctions étant choisies parmi

la fonction hydroxyle et ses fonctions dérivées comme la fonction éther,

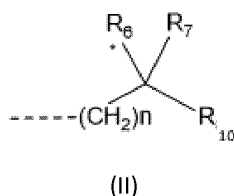
15 la fonction carbonyle comme les fonctions cétone et aldéhyde, et ses fonctions dérivées comme les fonctions hémiacétal et acétal, et

la fonction acide carboxylique et ses fonctions dérivées comme les fonctions ester d'acide carboxylique ;

20 R_2 , R_3 et R_4 sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi H et les groupes alkyle, aryle et alkylaryle; ou R_2 et R_4 forment ensemble un cycle carboné en C5-C10 ;

 R_5 est choisi parmi H et les groupes alkyle, aryle et alkylaryle,ou R_5 répond à la formule (II)

[Chem II]



où

 $n=0-24$

25 R_6 et R_7 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H, les groupes alkyle, aryle et alkylaryle, OR_8 et NR_8R_9 où R_8 et R_9 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle ;

30

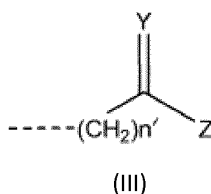
R_{10} est choisi parmi H, les groupes alkyle, aryle et alkylaryle, OR_{11} et $NR_{11}R_{12}$ où R_{11} et R_{12} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H, les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle,

ou R_{10} est choisi parmi CN, COR_{13} , $COOR_{13}$ et $CONR_{13}R_{14}$, où R_{13} et R_{14} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle et alkylaryle,

ou R_{10} représente CH_2OR_{15} où R_{15} est choisi parmi H et les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle,

ou R_5 répond à la formule (III)

[Chem III]



où

$n' = 0-24$

Y est choisi parmi O et NR_{16} où R_{16} est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, alkylaryle, OR_{14} où R_{14} est tel que défini précédemment

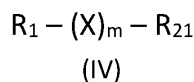
Z est choisi parmi H, les groupes alkyle, aryle, alkylaryle, CN,

COR_{17} où R_{17} est choisi parmi H, les groupes alkyle, aryle et alkylaryle et parmi les groupes OR_{18} , $NR_{18}R_{19}$ où R_{18} , R_{19} et R_{20} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle et arylalkyle, et CH_2OR_{20} où R_{20} est choisi parmi H et les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et acyle, et

OR_{18} et $NR_{18}R_{19}$ où R_{18} et R_{19} sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi H et les groupes alkyle, aryle et arylalkyle,

lequel procédé comprend la réaction d'un composé de formule (IV)

[Chem IV]



dans laquelle

X est choisi parmi S et Se ;

$m = 1$ ou 2 ;

R_1 est tel que défini ci-dessus pour le composé (I), c'est-à-dire qu'il est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, alkylaryle et hétéroaryle, éventuellement porteurs d'une ou plusieurs fonctions, lesdites fonctions étant choisies parmi

la fonction hydroxyle et ses fonctions dérivées comme la fonction éther,

la fonction carbonyle comme les fonctions cétone et aldéhyde, et ses fonctions dérivées comme les fonctions hémiacétal et acétal, et

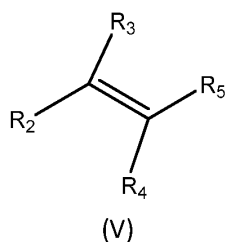
la fonction acide carboxylique et ses fonctions dérivées comme les fonctions ester d'acide carboxylique ; et

si $m = 1$, R_{21} représente H ;

si $m = 2$, R_{21} est choisi parmi les groupes alkyle, aryle et alkylaryle.

avec un composé de formule (V):

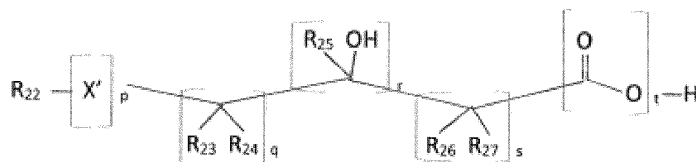
[Chem V]



où R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont tels que définis ci-dessus pour le composé de formule (I),

par irradiation à des rayonnements d'une longueur d'ondes de 200 à 800 nm en présence d'au moins un composé porteur d'au moins d'une fonction choisie parmi les fonctions alcool, acide carboxylique, thioéther et sélénioéther, ledit composé étant représenté par la formule (VI),

[Chem VI]



(VI)

dans laquelle

X' est choisi parmi S ou Se;

p et t valent, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou 1 ;

q, r et s valent, indépendamment les uns des autres, de 0 à 10 ;
à condition que $p + r + t$ soit supérieur ou égal à 1 et que si $p \neq 0$ alors $q + s \neq 0$;
 R_{22} est choisi, si $p = 0$, parmi H et les groupes alkyle, aryle et arylalkyle et, si $p = 1$,
parmi les groupes alkyle, aryle et arylalkyle; et

5 R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi
H et les groupes alkyle, aryle et alkylaryle.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rayonnement a une
longueur d'ondes de 254 à 400 nm, de préférence de 365 nm $\pm$ 20 nm.

10

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé (VI)
comprend au moins les sulfures d'alkyle tels que le sulfure de méthyle et le sulfure
d'éthyle, l'acide propionique, l'acide butanoïque, l'acide lactique, l'acide 3-hydroxy-
propionique, l'acide 3-hydroxy-butyrique, l'acide 1-hydroxycaproïque, l'acide 3-
15 méthylthiopropanoïque, le 4-méthylthiobutanol, l'acide 2,4-hydroxybutyrique (2,4-
DHB), l'acide méthylthiobutyrique (MHA) et le méthylthiobutanediol (MTBDO).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le composé (VI) est en une quantité d'au moins 0,1 eq, de préférence d'au
20 moins 0,5 eq, et de préférence d'au plus 10 eq, voire d'au plus 5 eq, et mieux encore
d'au plus 2 eq, pour 1 eq de composé (V).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
en ce qu'on fait réagir un composé (IV) choisi parmi tout alkylthiol ou alkylséléniol,
25 comme le méthanethiol, l'éthanethiol, le n-butanethiol, le tertibutanethiol, le
méthaneséléniol, parmi tout alkylthiol ou alkylséléniol porteur d'une ou plusieurs
fonctions hydroxyle, carbonyle, acide carboxylique ou ester carboxylique, comme
l'acide thioglycolique, ou parmi les disulfures et les diséleniures, comme le disulfure ou
diséleniure d'alkyle, tel que le disulfure de diméthyle ou d'aryle, tel que le disulfure de
30 diphényle et le diséleniure de diphényle.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
en ce qu'on fait réagir un composé (V) choisi parmi le butène, le pentène, l'hexène, le
2,3-diméthylbutène, l'acide but-3-énoïque, l'acide but-2-énoïque, le but-3-en-2-ol, les
35 butène-diol, le cyclohexène, l'acide vinylglycolique (VGA) et le vinylglycolate de méthyle
(MVG).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé (I) est choisi parmi l'acide 4-méthylthio-2-hydroxybutyrique, l'acide 4-méthylséléno-2-hydroxybutyrique et leurs esters.
- 5
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio molaire composé (IV) au composé (V) va de 1,1-15 : 1, voire de 1,2-10 : 1.
- 10
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un photoinitiateur de type I ou II, de préférence de type II tel que la thioxanthone et ses dérivés ou la benzophénone et ses dérivés.