

N° d'ordre : 1314

50376
1985
235

50376
1985
235

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

WALI ALAMI Salah-Eddine

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYMERES POREUX APPLICATIONS COMME REACTIFS SUPPORTES



Soutenue le 20 décembre 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

C. LOUCHEUX,
J.M. DENIS,
M. WOZNIAK,
C. CAZE,

Président et Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur



A Sidi HAMZA BOUCHICHI KHADIRI

A MES PARENTS, en témoignage de leur profonde affection,

A la famille VIGNEROT

A toute ma famille et Amis.

Nos remerciements vont à Monsieur C. CAZE, Maître de Conférence, veuillez croire en notre sincère reconnaissance pour l'aide constante et le soutien moral qu'il nous a apporté durant ces années. Votre compétence et vos encouragements ont été pour nous un très grand soutien.

Veuillez trouver ici l'expression de notre respectueuse admiration et de notre vive gratitude.

Nous remercions Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX, A. LABLACHE-COMBIER, de leur accueil, de leur bienveillance à notre égard.

Je remercie également Monsieur Jean-Marc DENIS, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui nous a initié à la recherche scientifique.

Nous remercions vivement Monsieur M. WOZNIAK, Professeur E.N.S.C.L. d'être très honoré d'avoir accepté de juger ce travail qu'il nous soit permis d'exprimer ici notre gratitude.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire : Madame A.M. CAZE pour la reproduction remarquable des schémas, Madame M. SENA pour la dactylographie soignée, Madame Maryse BACQUET, technicienne, Monsieur WARDANI, Chercheur au laboratoire de Chimie Organique Biologique, Monsieur J.C. CARLU, Chercheur, Madame L. SAINLEGER et G. THOMAS pour l'impression et la mise en page de ce mémoire, Monsieur P. LECLERC pour son assistance technique constante et à tous les personnels.

TABLE DES MATIERES

--0000000--

Introduction générale

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES

Introduction	1
--------------	---

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

I - SYNTHESE DES COPOLYMERES	11
1 - Les réactifs	11
1-1 Les monomères	11
1-2 L'agent porogène	12
1-3 L'amorceur	12
1-4 L'agent dispersant	12
1-5 L'agent protecteur	12
1-6 Le milieu de suspension	12
2 - La copolymérisation	12
2-1 Montage expérimental	12
2-2 Mode opératoire	14
3 - Extraction de l'agent porogène	15
4 - Séchage et tamisage	15

II - MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES	16
1 - Chlorométhylation des copolymères styrène-DVB	16
1-1 Par le formol et l'acide chlorhydrique	16
1-2 Par le méthylal et l'acide chlorhydrique	17
1-3 Par l'éther chlorométhylique	17
1-4 Détermination du taux de chlorométhylation	18
2 - Amination des polymères chlorométhylés	18
2-1 Par la triméthylamine anhydre	19
2-2 Par la triméthylamine en solution	19
2-3 Détermination du taux d'amination	20
3 - Fixation de BH_4^- sur les polymères aminés	20
3-1 Mode opératoire	20
3-2 Détermination du taux d'échange	20
4 - Sulfonation des copolymères styrène - DVB	22
4-1 Mode opératoire	22
4-2 Détermination du taux de sulfonation	22
III - CARACTERISATION TEXTURALE DES COPOLYMERES	22
1 - La surface spécifique	22
1-1 Montage expérimental	23
1-2 Mode opératoire	26
1-3 Expression des résultats	26
2 - Le volume poreux	27
2-1 Montage expérimental	27
2-1-1 Banc de dégazage	27
2-1-2 Le porosimètre	27
2-2 Mode opératoire	29
2-3 Expression des résultats	30

3 - La microscopie électronique	31
4 - Analyses thermiques	31
5 - Caractéristiques de gonflement	31

CHAPITRE II

CARACTERISTIQUES DES COPOLYMERES PREPARES

I - COPOLYMERES STYRENE DVB	33
II - COPOLYMERES CHLOROMETHYLES	39
1-1 Chlorométhylation par le formol et HCl	39
1-1-1 Evolution du taux de chlorométhylation en fonction du temps	39
1-1-2 Taux de chlorométhylation en fonction de la texture	41
1-2 Chlorométhylation par le chlorométhylméthyléther	41
1-3 Chlorométhylation par le méthylal et l'acide chlorhydrique	44
1-4 Conclusion	44
III - COPOLYMERES AMINES	45
IV - COPOLYMERES ECHANGES	49
V - COPOLYMERES SULFONES	51
VI - STABILITE THERMIQUE DES DIFFERENTS SUPPORTS	54

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA REDUCTION SELECTIVE DU CINNAMALDEHYDE

Introduction	61
I - MODE OPERATOIRE DE L'ETUDE DE LA REDUCTION	64
1-1 Polymères supports	64
1-2 Stabilité des résines échangées	64
2 - Mode opératoire	65

II - RESULTATS	70
2-1 Etude de la résine A ₂₆	70
2-2 Etude comparée des différents supports	70
III - CONCLUSIONS	74

TROISIEME PARTIE

Introduction	77
I - COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR IMINE 5/ACIDE DE LEWIS	81
1-1 Complexe donneur-accepteur entre les dihalogémines de zinc et l'imine <u>5</u>	84
1-2 Complexe donneur-accepteur entre le tétrachlorure de titane et l'imine <u>5</u>	84
1-3 Complexe donneur-accepteur entre l'éthérate de BF ₃ et l'imine <u>5</u>	85
II - LES SELS D'IMMONIUM	86
2-1 Synthèse de sels d'immonium de la N-méthylméthylène-amine <u>5</u>	88
2-1-1 Stabilisation de l'imine <u>5</u> par les acides de Bromsted	
2-1-2 Neutralisation de l'imine <u>5</u> par un acide solide supporté	88
2-1-2-1 Protonation de l'imine <u>5</u> dans une réaction phase gazeuse phase solide	90
2-1-2-2 Addition de l'acide solide <u>45</u> à une solution de l'imine <u>5</u> maintenue à basse température	92
2-2 Analyse physicochimique du sel d'immonium <u>46</u>	93
2-2-1 Méthode de dosage du sel d'immonium <u>46</u>	93
2-2-2 Stabilité du sel d'immonium <u>46</u>	94
2-2-3 Etude de la réactivité chimique du sel d'immonium <u>46</u>	94
2-2-3-1 Etude de la réactivité du sel <u>46</u> dans une réaction de type Mannich	95
2-2-3-2 Etude de la réactivité du sel <u>46</u> dans des réactions d'hétérocyclisation de type Drels-Alder	96
2-3 Relations entre la structure physicochimique des copolymères et la réactivité des sites fonctionnels greffés.	97

III - CONCLUSION	99
IV - PARTIE EXPERIMENTALE	103
<u>1 - Description générale des différents appareillages utilisés</u>	103
1-1 Appareillage utilisé dans les réactions phase gazeux/ phase solide	103
1-1-1 Le réacteur	103
1-1-1-1 Réacteur simple	103
1-1-1-2 Réacteur préparatif	103
1-1-2 La ligne de vide	106
1-2 Appareillage de thermolyse éclair	107
<u>2 - Préparation et description des complexes donneur-accepteur</u>	107
2-1 Complexes donneur-accepteur entre les dihalogénures de zinc et l'imine <u>5</u>	107
2-2 Complexes donneur-accepteur entre le tétrachlorure de titane et l'imine <u>5</u>	108
2-3 Complexes donneur-accepteur entre l'éthérate de BF_3 et l'imine <u>5</u>	108
<u>3 - Sels d'immonium</u>	108
3-1 Neutralisation de l'imine <u>5</u> par un acide de Brønsted	108
3-1-1 Neutralisation de <u>5</u> par l'acide chlorhydrique anhydre	108
3-1-1-1 Addition d'acide chlorhydrique gazeux d'une solution d'imine <u>5</u> à basse tem- pérature.	108
3-1-1-2 Addition de l'imine <u>5</u> à une solution saturée d'acide chlorhydrique	109
3-1-2 Neutralisation de l'imine <u>5</u> par l'acide trifluoro- acétique	109
3-2 Neutralisation de l'imine <u>5</u> par un acide solide supporté	110
3-2-1 Neutralisation de <u>5</u> dans une réaction phase gazeux/phase solide	110
3-2-2 Addition de l'acide solide <u>45</u> à une solution de l'imine <u>5</u> maintenue à basse température	112

3-3 Analyse physicochimique du sel d'immonium 46	113
3-3-1 Stabilité de sel d'immonium 46	113
3-3-2 Etude de la réactivité chimique du sel d'immonium 46	114
3-3-2-1 Synthèse de β -aminoester 53	114
3-3-2-2 Etude de la réactivité du sel d'immi- nium 46 dans des réactions d'hétérocycli- sation de type Drels-Alder	114
<u>4 - Relation entre la structure physicochimique des polymères et la réactivité des sites fonctionnels</u>	115
CONCLUSION GENERALE	117

--0000000--

INTRODUCTION GENERALE

--0000000--

Les polymères fonctionnels en chimie organique se classent en quatre familles :

- les polymères porteurs,
- les polymères supportés
- les polymères catalyseurs,
- les polymères spécifiques.

Les avantages de l'utilisation des polymères fonctionnels sont nombreux :

- facilité de séparation des espèces en solution et du polymère par simple filtration,
- avec un polymère réactif, on peut atteindre des concentrations importantes en réactif ou au contraire atteindre des conditions de haute dilution,
- la réaction n'est pas tributaire de la solubilité de l'espèce fixée,
- les polymères réticulés sont insolubles et non volatiles, des réactifs toxiques ou malodorants peuvent être utilisés plus facilement,
- la régénération du support après réaction est généralement possible,
- les polymères fonctionnels permettent la réutilisation de réactifs coûteux.

Nous nous sommes intéressés à deux aspects des polymères fonctionnels : les réactifs supportés d'une part, les polymères spécifiques d'autre part.

Dans le cadre des réactifs supportés, nous avons étudié la réaction de réduction sélective des aldéhydes α, β insaturés en alcools insaturés. L'étude s'est portée plus précisément sur l'influence de la texture du support sur la vitesse de la réaction. Dans le cadre des polymères spécifiques, nous avons étudié le piégeage d'espèces réactives instables (imines) sur des polymères comportant des groupements $-\text{SO}_3\text{H}$. Nous avons étudié l'influence de la texture du support et l'influence de la concentration en site actif du support. Notre travail se découpe donc en trois parties :

- . Synthèse et caractérisation des polymères
- . Etude de la réduction sélective du cinnamaldéhyde
- . Préparation de sels d'iminium sur acide solide "phase gaz-phase solide".

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYMERES

--0000000--

INTRODUCTION

--0000000--

Les supports macromoléculaires poreux sont la plupart du temps à base de copolymère styrène-divinyl benzène. La texture poreuse est obtenue par addition au mélange des monomères d'un agent porogène, qui extrait du polymère en fin de réaction provoque l'apparition de la porosité. La texture finale d'un support poreux dépend des conditions de préparation (proportions d'agent réticulant, nature et quantité de l'agent porogène).

Ces agents porogènes sont de trois sortes :

- **Porogène solvant**

C'est un composé solvant des monomères ainsi que des homopolymères, il conduit à la formation de micropores (rayon moyen des pores 25 Å).

- **Porogène précipitant**

Il est miscible avec les monomères mais il est non-solvant du polymère, on obtient des pores de taille moyenne de l'ordre de 100 Å de diamètre.

- **Porogène macromoléculaire**

On additionne au mélange des monomères un polymère linéaire soluble tel que le polystyrène, il laisse place après extraction à des pores de grande taille.

Une résine est dite macroporeuse [1,2,3] si elle présente en

microscopie électronique, les trois niveaux structuraux suivants :

- les chaînes se forment pour donner des particules noyaux de diamètre compris entre 80 et 100 angströms, ce qui constitue la structure de base de la résine.
- ces noyaux s'agglomèrent entre-eux pour former des microsphères de diamètre moyen de 500 angströms, de manière plus ou moins complète.
- ces microsphères s'organisent en agglomérats de quelques milliers d'angströms de diamètre, qui constituent l'armature de la bille.

La taille des pores est liée à ces différentes structures entre les agglomérats, on trouve des macropores ($R > 1000 \text{ \AA}$), les microsphères sont séparées par des pores intermédiaires, quant aux micropores ($R < 50 \text{ \AA}$) on les trouve au sein des microsphères entre les particules noyaux.

Lors de cette étude deux types de porogène ont été étudiés : les porogènes précipitants et un porogène macromoléculaire.

• Porogènes précipitants

Lors d'une étude systématique réalisée par H. JACOBELLI [4], il a pu définir plusieurs zones de porosité en faisant varier les différents paramètres cités ci-dessus.

Grâce aux mesures des caractéristiques texturales, il a pu mettre en évidence l'influence du divinyl benzène et du porogène sur l'évolution de la texture, texture qu'il a pu différencier par le microscope électronique à balayage. Il a pu expliquer les valeurs de surfaces spécifiques et de volume poreux par la présence de pores de différentes tailles, provoquée par l'évolution de la texture des particules "noyaux" aux microsphères en passant par les agglomérats de microsphères.

Ainsi, un copolymère préparé avec des taux de DVB et de porogène inférieurs à la limite d'apparition des microsphères se présente sous forme de billes homogènes de type gel. Une augmentation du taux de divinyl benzène provoque la formation de microsphères. Celles-ci sont encore de type gel donc homogènes et les caractéristiques texturales d'un tel copolymère ne sont fournies que par les pores intermédiaires (40

à 400 Å) séparant ces microgels.

Quand le taux de DVB s'élève, ces microgels se rassemblent sous forme d'agglomérats, donnant naissance à la deuxième catégorie des pores intermédiaires (400 à 1000 Å) séparant ces agglomérats entre eux. Le volume poreux voit donc sa valeur croître sans que celle de la surface spécifique en soit affectée particulièrement.

Enfin, si la concentration en DVB dépasse ce seuil et s'élève très fortement, les microsphères ne sont plus des microgels mais des agglomérats de particules noyaux, créant ainsi des micropores séparant ces noyaux à l'intérieur des microsphères.

L'influence de l'agent porogène est concrétisée par la séparation des agglomérats de microsphères d'une part et par la formation de macrosphères résultant de la fusion des microsphères à l'intérieur d'un agglomérat d'autre part.

A faible taux de DVB, la texture des copolymères évolue, en fonction du taux de porogène d'une agglomération de microgels à l'isolement de macrosphères, par remplacement progressif des pores intermédiaires séparant les macrosphères toujours de type gel. On observe donc en même temps une diminution de la surface spécifique et une augmentation du volume poreux.

Au taux de DVB où l'on observe l'apparition de particules noyaux l'augmentation du taux de porogène au dessus d'un certain seuil dépendant de la nature du porogène (60% pour l'acide éthyl-2 hexanoïque et l'alcool benzylique, 50% pour l'heptane et moins de 50% pour le pentanol) provoque l'apparition de macropores, voisinant alors avec des pores intermédiaires et responsables d'une triple distribution de pores (micropores, pores intermédiaires et macropores).

Ces différents types de porosité sont regroupés dans le schéma 1.

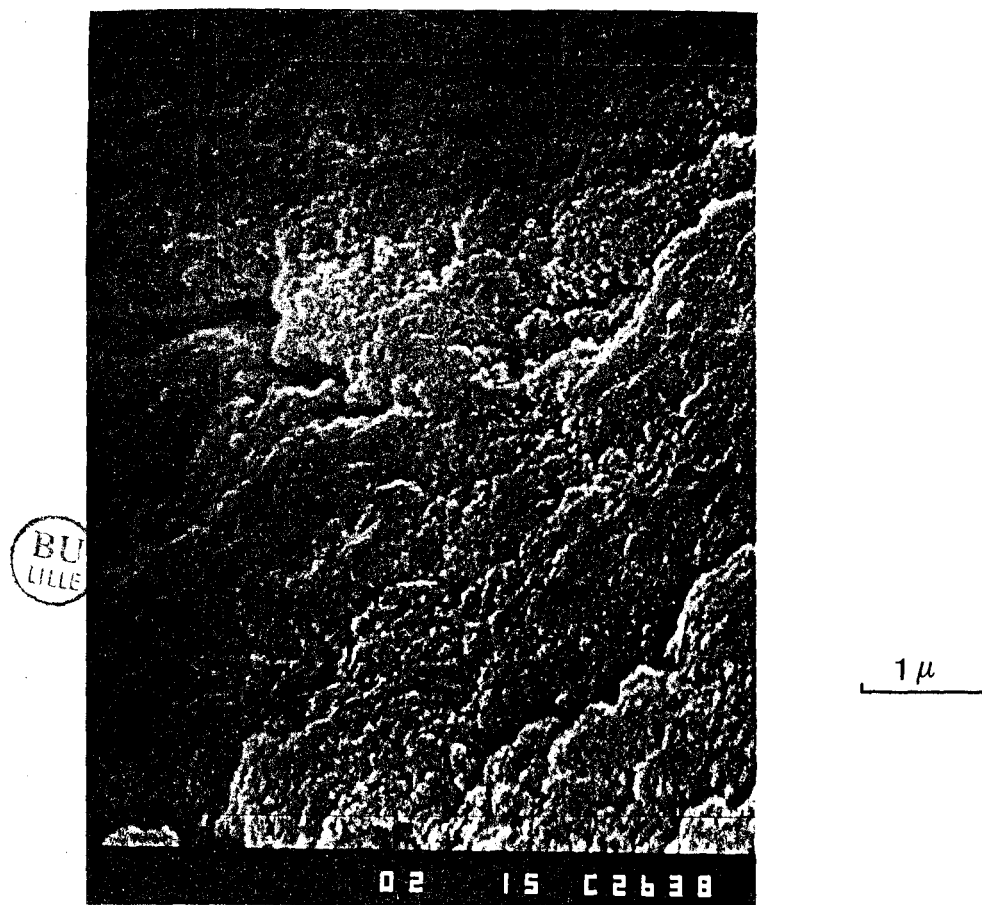
En fonction du taux de porogène et de DVB, les polymères peuvent acquérir différentes textures :

● **Texture A**

On obtient des copolymères de type gel, ils ont une surface spécifique et un volume poreux nuls.

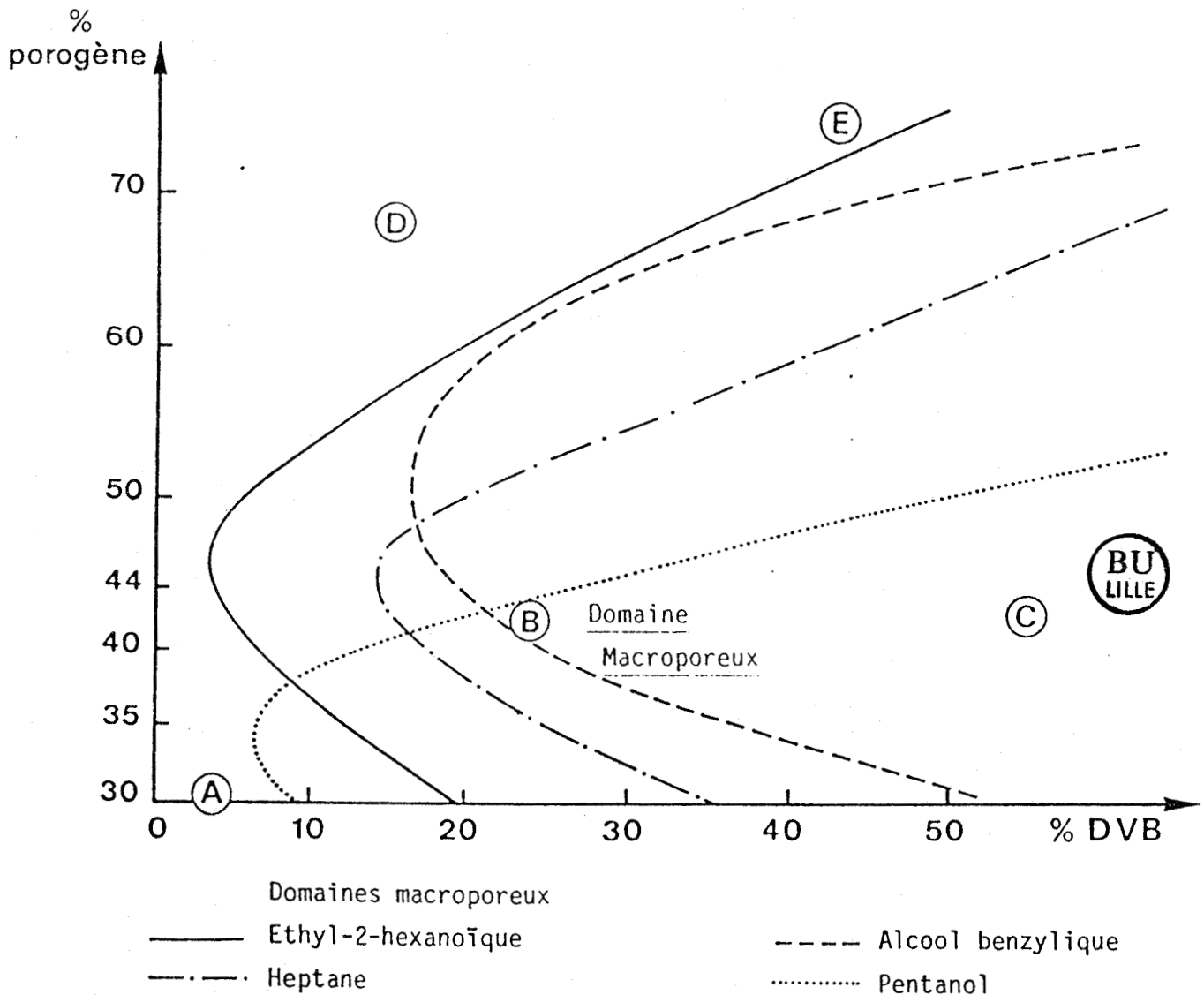
• **Texture B**

Le copolymère obtenu est formé de microgels séparés par des pores intermédiaires pouvant conduire à des surfaces spécifiques moyennes



Exemple de texture B : Copolymère DVB-styrène, échangé
Support P₇E₁₃
 $V_p = 0,254 \text{ m}^3/\text{g}$ $S = 343 \text{ m}^2/\text{g}$

(jusque $200 \text{ m}^2/\text{g}$). L'augmentation du taux de porogène conduit à une augmentation de volume poreux par séparation des microgels. On observe aussi cette augmentation lorsque le taux de DVB croît, ce qui correspond à une agglomération de ces microgels.



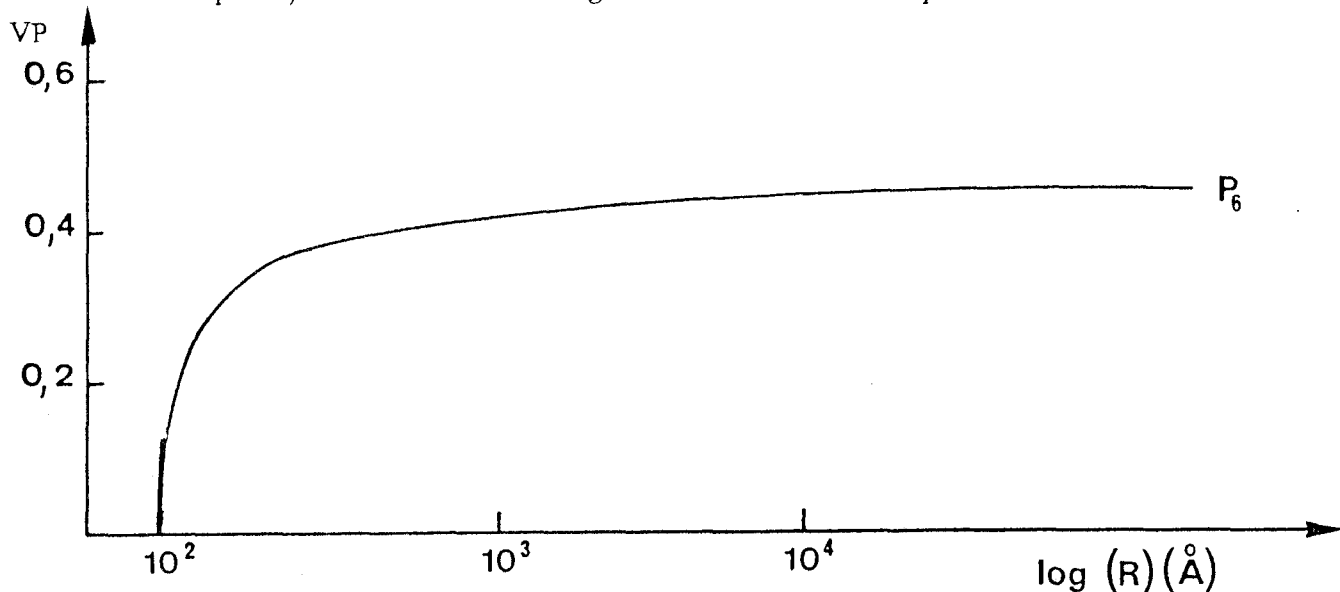
SCHEMA 1 : DEFINITION DES DIFFERENTES TEXTURES(D'APRES JACOBELLI)

• **Texture C**

On observe une agglomération de microsphères formées elles-mêmes par agglomération de particules noyaux, on obtient ainsi une double distribution de pores :

- micropores à l'intérieur des microsphères,
- pores intermédiaires entre les microsphères ou entre les agglomérats de microsphères.

Si l'on augmente le taux de porogène, on observe des agglomérats mieux séparés, on a de ce fait augmentation du volume poreux.



Exemple de texture C : Répartition du volume poreux copolymère DVB - styrène (40% DVB - 35% porogène (heptane))

$$S = 357 \text{ m}^2/\text{g} - V_p = 0,392 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

• **Texture D**

Ces copolymères ne font plus partie du domaine macroporeux, les microgels ont fait place à des macrogels séparés par des macropores. Les copolymères possèdent alors un volume poreux élevé et des surfaces spécifiques qui diminuent fortement et tendent vers zéro. Dans cette zone, il est difficile d'obtenir des billes de polymère, la texture devenant friable.

• **Texture E**

Cette zone se situe dans une région frontière, trois cas peuvent

être retenus :

- triple distribution si l'on se situe encore dans le domaine macroporeux.
- double distribution, micropores dus aux particules noyaux, macropores si les agglomérats de microsphères sont fondus en macrosphères.
- simple distribution, formation de macropores (texture D).

Porogène macromoléculaire

L'emploi de porogène macromoléculaire, conduit à la formation de macropores quel que soit le taux de DVB ou de porogène, la surface spécifique reste faible (24).

L'augmentation du taux de DVB conduit à une augmentation du volume poreux. A 5% de DVB, les supports sont du type gel, vers 15% de DVB, on obtient des pores de taille moyenne, ce domaine poreux est déplacé vers les grands pores avec l'augmentation du taux de DVB.

A taux de porogène croissant, on observe un volume poreux croissant. Cette augmentation du taux de porogène conduit à l'apparition de différents domaines poreux :

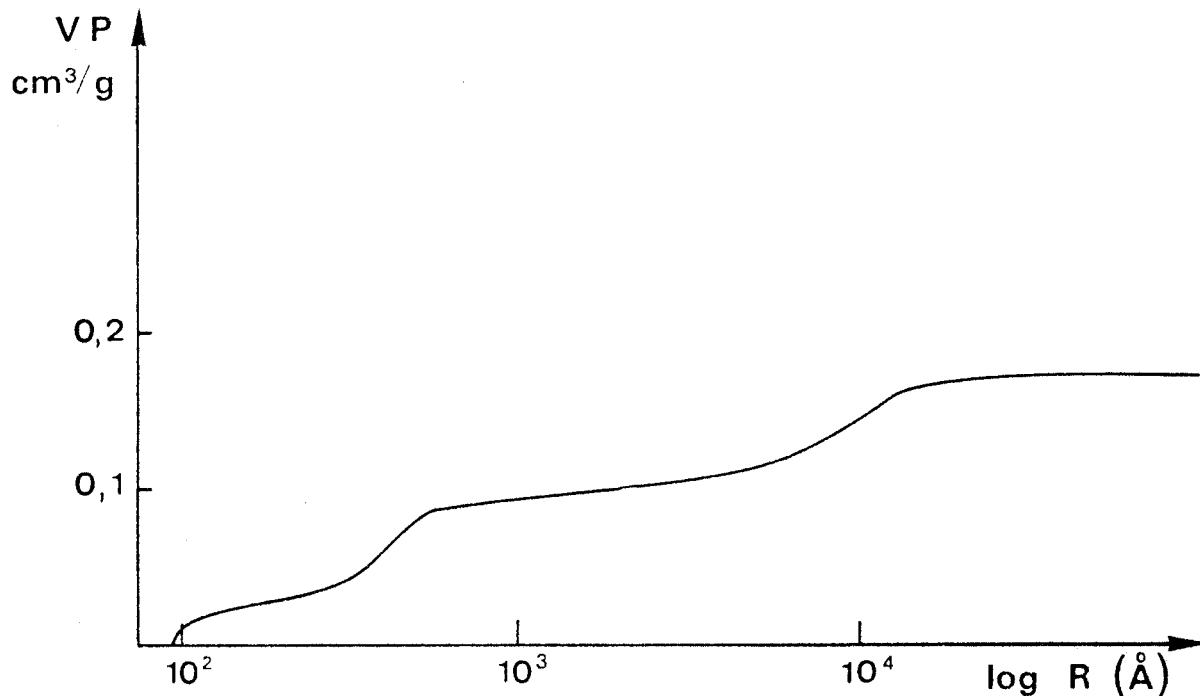
- à faible taux, on n'observe pas de grands pores,
- à taux moyen, on observe des pores de grande taille par formation d'agglomérats qui sont eux-mêmes formés de particules globulaires qui nous donnent des pores plus petits.
- à taux plus élevé, on observe deux types de structure :
 - . des gros agglomérats eux-mêmes constitués de petites sphères,
 - . formations moins compactes responsables des pores de taille moyenne.



Exemple de texture avec
Porogène macromoléculaire

Copolymère styrène-bromostyrène
- 40 % DVB - 10 % porogène (polystyrène)
- VP = 0,221 cm³/g - S = 6,7 m²/g

1 μ



Répartition du volume poreux copolymère DVB-styrène
- 40 % DVB - 10 % porogène (polystyrène)
- VP = 0,18 cm³/g - S = 7 m²/g

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

I - SYNTHESE DES COPOLYMERES

1 - LES REACTIFS

1-1 Les monomères

Le divinylbenzène (DVB) est un composé commercial de composition :

- DVB (mélange d'isomères) 50%
- Ethylvinylbenzène (mélange d'isomères) 45%
- Méthylvinylbenzène (mélange d'isomères)
- Diéthylbenzène
- Naphtalène
- Stabilisant : tertiobutylatechol 0,2%

La concentration en DVB sera toujours exprimée en pourcentage de DVB pur par rapport au poids du mélange de monomères.

Le styrène est un produit commercialisé (Merk) pur à 99%, il contient entre autre :

- méthylbenzène 0,5%
- Ethylbenzène
- Toluène
- Benzène.

Il est stabilisé par le tertiobutyl 4 pyrocadechol (20 ppm)

1-2 L'agent porogène

L'agent porogène est l'heptane (Merk), sa concentration en agent porogène est exprimée en pourcentage DVB par rapport au poids total de la phase organique (Monomère + porogène)

1-3 L'amorceur

L'amorceur est le peroxyde de benzoyle (POB) utilisé à 1% par rapport au poids des monomères, il contient 18% d'eau (stabilisant).

1-4 L'agent dispersant

L'agent dispersant est le sel ammoniacal du copolymère alterné styrène-anhydride maléique (CSAM) en solution, la solution est préparée à partir de 9,3 g de copolymère et de 5 cm³ de solution d'ammoniaque à 32%. Le tout est ensuite ramené à 1 l avec de l'eau distillée. Cette solution est ajoutée à concurrence de 2,5% en volume par rapport au volume d'eau.

1-5 L'agent protecteur

L'agent protecteur est la gomme arabique utilisée à une concentration de 2% par rapport au volume total d'eau.

1-6 Le milieu de suspension

Le milieu de suspension est l'eau, son volume est égal à 1,5 fois le volume de la phase organique (porogène + monomère). La technique de copolymérisation est identique à celle mise au point par GUYOT et Coll.[1] dans le cas de la copolymérisation styrène-divinylbenzène.

2 - LA COPOLYMERISATION

2-1 Montage expérimental (Fig 1)

La réaction de copolymérisation s'effectue dans un réacteur thermostatique. Le réacteur est muni d'un couvercle qui possède

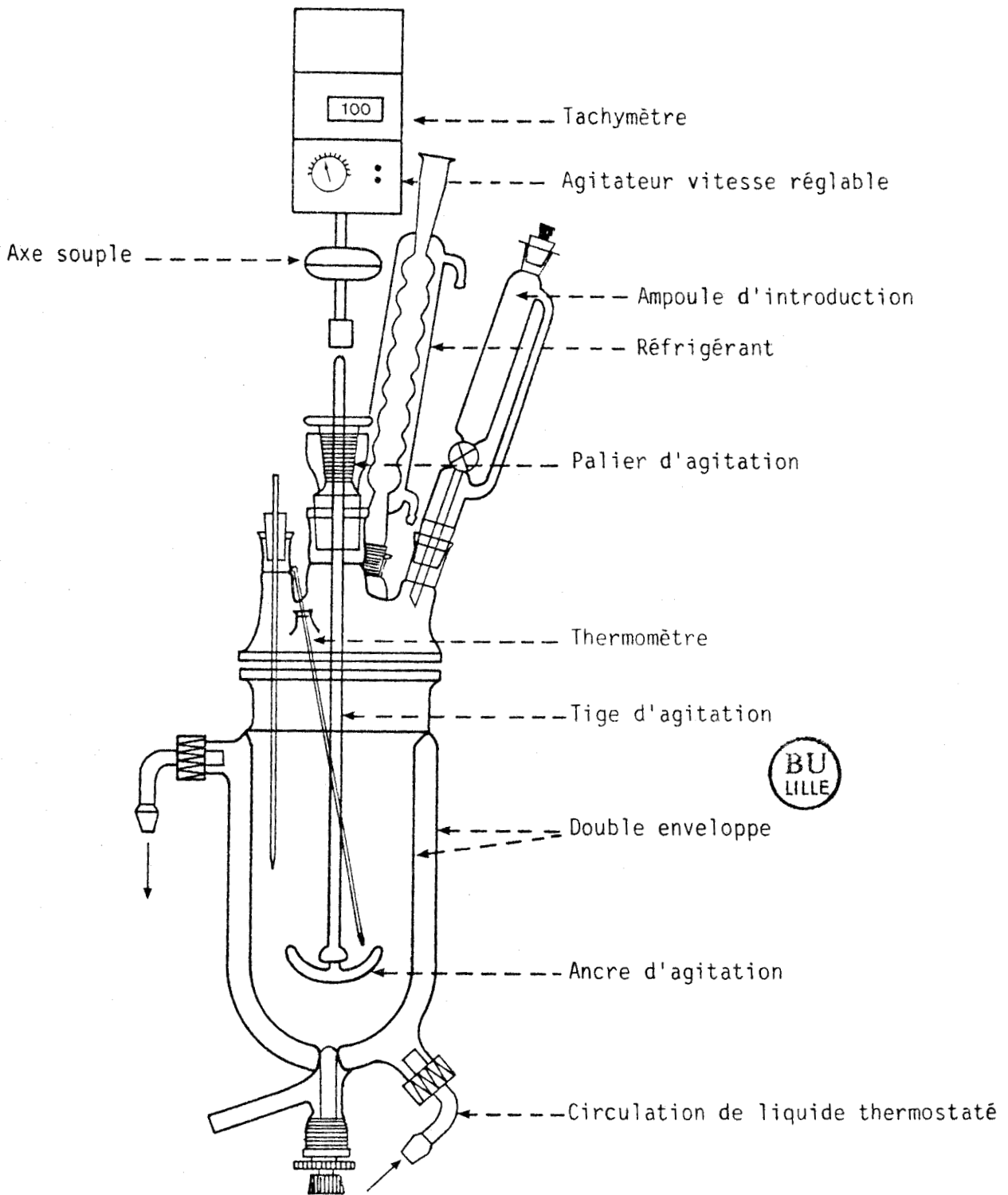


Figure 1 : Schéma du réacteur de préparation des copolymères poreux.

différentes entrées permettant : l'agitation de la solution, la condensation des vapeurs, le contrôle de la température du mélange réactionnel, l'introduction des réactifs et la mise en atmosphère inerte.

Le système d'agitation comprend : un palier d'agitation étanche, une tige d'agitation, une ancre d'agitation et un bloc moteur (agitateur bioblock digital 2000 à réglage mécanique en continu de la vitesse avec tachymètre numérique).

2-2 Mode opératoire

La polymérisation s'effectue en suspension dans l'eau à température constante, régulée à 1°C et égal à 88°C. Le volume d'eau nécessaire à cette polymérisation est introduit dans le réacteur (Fig 1) à double enveloppe chauffante, une fois la température devenue stable, la vitesse d'agitation est réduite au minimum et le mélange porogène, monomères, POB est introduit (L'amorceur est additionné au mélange de monomères avant l'addition de l'agent porogène).

Cette introduction de la phase organique dans le réacteur marque le temps zéro de la réaction. La vitesse d'agitation dans le réacteur est alors rapidement augmentée jusqu'à 240 tours par minute tandis que la température décroît jusqu'à 70°C environ. Lorsque la suspension est bien établie, c'est-à-dire trois à quatre minutes après le temps zéro, le CSAM est additionné au bout de 10 minutes. La température atteint de nouveau 88°C et elle reste constante jusqu'à la fin de la réaction.

Environ 45 minutes après introduction de la phase organique apparaît le point de collage, à partir duquel les gouttes liquides de monomères en polymérisation deviennent visqueuses. L'agitation doit alors être augmentée pour éviter l'agglomération de ces gouttes visqueuses trois à quatre minutes après ce point de collage se situe le point de gel qui correspond à environ 20% de conversion. Les billes ne collent plus et la vitesse d'agitation est réduite à la valeur primitive quatre heures plus tard, la conversion atteint 90% et les quatre dernières heures correspondent alors à une "récussion" pendant laquelle les billes durcissent et acquièrent leurs propriétés mécaniques définitives.

Les billes sont ensuite décantées, tamisées sous courant d'eau puis filtrées sur buchner.

3 - EXTRACTION DE L'AGENT POROGENE

Les billes sont ensuite récupérées et introduites dans une cartouche et sont extraites au soxhlet par le méthanol. On effectue 20 cycles pour extraire la totalité de porogène et l'eau contenue dans les billes.

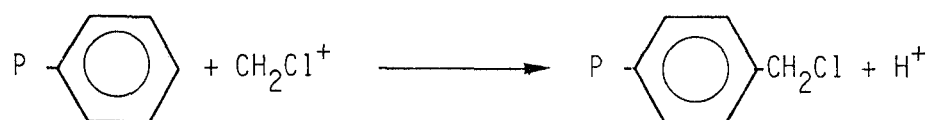
4 - SECHAGE ET TAMISAGE

Les billes sont ensuite séchées pendant 48 heures sous vide primaire à 60°C puis tamisées entre 0,315 et 1 mm de diamètre. Les billes obtenues sont rondes et de couleur blanche.

II - MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES

1 - CHLOROMETHYLATION DES COPOLYMERES STYRENE-DVB

La chlorométhylation est obtenue par l'action d'un agent chlorométhylant en présence d'un catalyseur de type Friedel-Crafts (ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , ...) sur le polymère. La réaction peut se schématiser de la manière suivante :

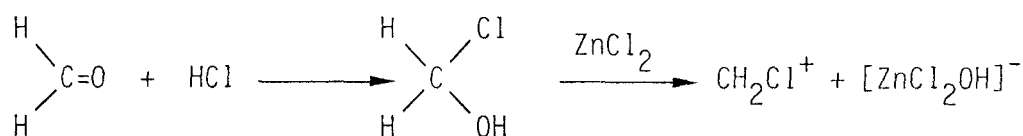


L'entité réactive CH_2Cl^+ provenant du système agent chlorométhylant/catalyseur.

L'agent chlorométhylant le plus utilisé est le chlorométhylméthyl-éther [5,6] mais, du fait de sa toxicité, il a été retiré du commerce. D'autres agents chlorométhylants peuvent être utilisés : le paraformaldéhyde avec HCl gazeux [7,8], le méthylal avec SO_2Cl_2 [9].

1-1 Par le formol et l'acide chlorhydrique [6]

Le schéma réactionnel envisagé est le suivant :



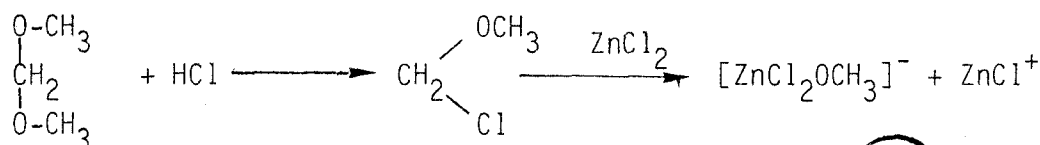
Dans un ballon de 250 cm³ plongé dans un bain thermostaté à 60°C et muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une entrée de gaz, on introduit 10g de polymère, 75 ml de dioxanne, 25 ml de tétrahydrofurane, 30 ml d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37%. L'ensemble est laissé pendant 15 minutes sous agitation. On sature avec l'acide chlorhydrique gazeux à 0°C. (La saturation est obtenue au bout de quelques minutes). Puis on ajoute ZnCl_2 (0,2 mole) en solution dans un mélange 75 ml de dioxanne et 25 ml de tétrahydrofurane et on augmente lentement la température jusqu'à 60°C. La réaction est menée

pendant 24 heures.

Les billes sont ensuite lavées successivement avec 150 ml de tétrahydrofurane, 150 ml de méthanol technique. On termine par soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles). Les billes sont ensuite séchées en étuve à 65°C sous vide primaire pendant 48 heures.

1-2 Par le méthylal et l'acide chlorhydrique [9]

Le schéma réactionnel envisagé est le suivant :



Dans un ballon de 500 ml, on introduit 20 g de copolymère, 50 g de méthylal, on laisse 1 heure sous agitation à 35°C, l'ensemble est ramené à température ambiante (25°C), on ajoute doucement 60 g de SOCl₂ et 5 g de SnCl₄, on chauffe jusqu'à 45°C pendant 12 heures, on sature avec l'acide chlorhydrique gazeux.

Le mélange réactionnel est alors passé sur verre fritté, les billes sont lavées, d'abord avec du méthanol, puis avec une solution aqueuse d'HCl à 3%, enfin avec 1000 ml d'eau distillée jusqu'à pH neutre. On termine par un soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles). Les billes sont ensuite séchées en étuve à 65°C sous vide primaire pendant 48 heures.

1-3 Par l'éther chlorométhylique [5]

Le schéma réactionnel envisagé est le suivant :



55 g de copolymère sont introduits dans un réacteur muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre. On ajoute, en une fois, 1,5 mole d'éther chlorométhylique soit 120 ml mélangés à 50 ml de chlorure de méthylène. On agite lentement une heure à température

ambiante, puis l'on additionne 0,2 mole de chlorure de Zinc anhydre (27,3 g). La température est alors régulée à 40°C pendant 10 heures, toujours sous agitation. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte 100 ml de méthanol technique. Le mélange réactionnel est alors passé sur verre fritté. Les billes sont lavées, d'abord au méthanol, ensuite à l'eau jusqu'à pH neutre. On termine par un soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles). Les billes sont ensuite séchées en étuve à 60°C sous vide primaire pendant 48 heures.

1-4 Détermination du taux de chlorométhylation [10,11]

Le taux de chlorométhylation est déterminé par une minéralisation du Cl organique par fusion alcaline suivie d'un dosage potentiométrique des ions Cl^- .

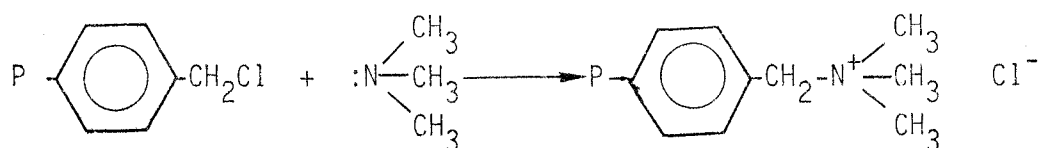
La fusion alcaline s'effectue de la manière suivante : on prend un tube en pyrex (50 x 12 mm) sec et toujours tenu avec une pince, on y introduit 50 ml de sodium en excès fraîchement coupé (le sodium étant conservé dans du naphthalène ou du xylène) pour le détruire on utilise le méthanol technique. Le tube est chauffé doucement au début jusqu'à ce que le sodium fonde et que les vapeurs montent de 1 à 2 cm dans le tube, puis on introduit (50 mg) du copolymère chlorométhylé.

On chauffe d'abord doucement, puis plus fortement, jusqu'à ce que toute l'extrémité soit rouge : on le maintient à cette température pendant 4 mn. On plonge le tube encore chaud dans un bécher contenant 10 cm³ d'eau distillée (et non permutée) et on couvre immédiatement avec une toile de verre propre. Le tube se casse et les traces de sodium restant réagissent avec l'eau. La réaction est terminée, on filtre puis le filtrat est récupéré afin d'être dosé par la suite.

Le dosage potentiométrique des ions Cl^- s'effectue de manière classique : l'agent titrant étant le nitrate d'argent, l'électrode indicatrice est en argent et l'électrode de référence, une électrode au calomel.

2 - AMINATION DES POLYMERES CHLOROMETHYLES

Le schéma réactionnel envisagé est le suivant :



2-1 Par la triméthylamine anhydre [12,13]

Dans le réacteur (fig 1) on introduit 20 g de billes chlorométhylées dans 100 ml de dioxane pour analyse, l'ensemble est amené à zéro degré avec une agitation permanente pendant 30 mn. On ajoute alors 100 ml de triméthylamine maintenue à la même température que le réacteur, c'est-à-dire à zéro degré. On observe une solidification du mélange réactionnel, on chauffe jusqu'à la dissolution totale, environ 4°C. On ramène l'ensemble à la température initiale (zéro degré) pendant 8 jours. Le mélange réactionnel est alors passé sur fritté, les billes sont lavées alternativement avec 1000 ml de soude (0,1 N), 1000 ml d'acide chlorhydrique (2N) pour éliminer toute trace d'amine, enfin avec de l'eau distillée (1000 ml).

Les billes sont lavées au méthanol technique (500 ml). On termine par un soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles). Les billes sont enfin séchées en étuve à 60°C sous vide primaire pendant 48 heures.

2-2 Par la triméthylamine en solution [14,15,16]

Cette réaction se déroule de la façon suivante :

5 g de billes de copolymère chlorométhylé sont introduites dans un réacteur avec 50 à 100 ml de méthylal.

Après 15 minutes de gonflement à froid, 12 ml d'une solution de triméthylamine à 250 g/l dans l'eau sont ajoutés, avant de porter la température à 40°C et de la maintenir 1 heure $\frac{1}{2}$ sous agitation. On élimine la triméthylamine en excès et le méthylal au rotavapeur à 50°C, puis les billes sont rincées avec (200ml) d'eau distillée sur tamis fin (0,25 mm), puis sur buchner ou elles sont d'abord lavées par 50 ml d'acide chlorhydrique à 3%, pour éliminer toutes traces d'amine. On termine par 1000 ml d'eau distillée jusqu'à pH neutre.

2-3 Détermination du taux d'amination

Le taux d'amination est déterminé par le dosage des groupements Cl^- de la résine aminée et la comparaison du taux obtenu avec le taux de chlore des résines chlorométhylées par potentiométrie (agent titrant AgNO_3 N/100 prise d'essai : 40 à 60 mg de polymère).

3 - FIXATION DE BH_4^- SUR LES POLYMERES AMINES

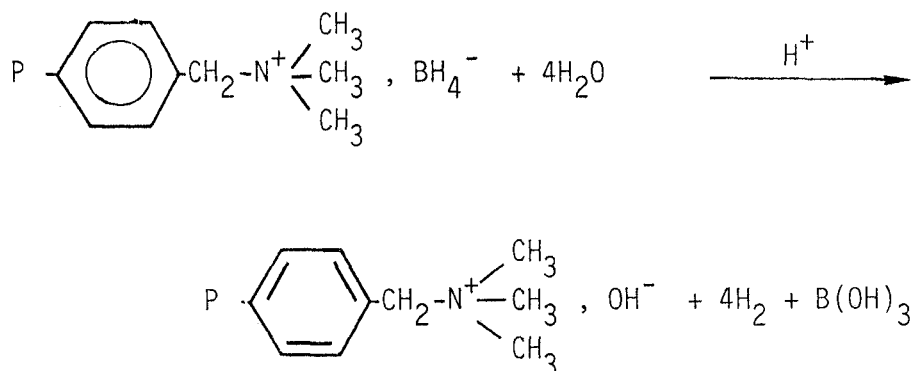
On échange l'ion Cl^- contre l'ion BH_4^- .

3-1 Mode opératoire [17]

Dans un ballon, on place 10 g de billes sous forme aminées dans lequel on verse 100 ml d'une solution de NaBH_4 (0,5 M). On le laisse en contact 1 heure sous agitation. Après l'ensemble est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée (1000 ml) : pour enlever l'excès de BH_4^- qui n'a pas réagi. Les billes sont lavées avec 1000 ml de méthanol et elles sont ensuite séchées en étuve à 80°C sous vide primaire pendant 3 heures et conservées sous azote (pas plus que 6 semaines).

3-2 Détermination du taux d'échange

Les fonctions hydrures s'hydrolysent en milieu acide en libérant 4 molécules d'hydrogène gazeux suivant la réaction :



Il est alors possible de mesurer par volumétrie la quantité d'hydrogène contenue dans une certaine masse de produit.

Dans un ballon contenant x (mg) de billes, on ajoute une quantité

de 20 ml d'acide de titre connu (0,8 N). La réaction de dégagement d'hydrogène est instantanée, on laisse en agitation, on mesure le volume d'H₂ dégagé à l'aide de la colonne de mercure trente minutes après l'injection. Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure 2. La manipulation est effectuée 4 fois et on prend la moyenne des résultats.

Le polymère échangé libère 4 moles d'H₂, le calcul s'effectue en considérant les gaz comme parfaits.

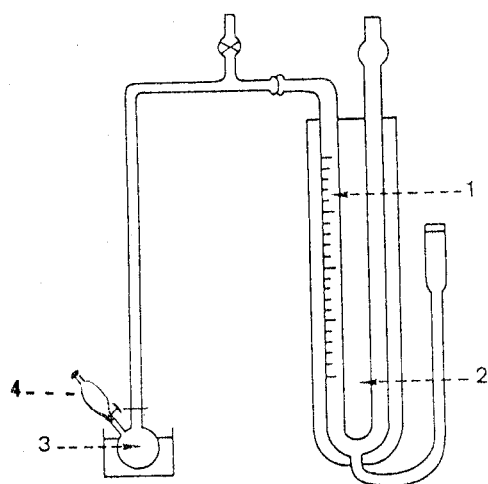
$$n_{\text{BH}_4^-} = \frac{n_{\text{H}_2}}{4}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V \cdot T_0 \cdot P}{P_0 \cdot V_0 \cdot T} \times \frac{1}{4}$$

P₀ : pression standard
 T₀ : température standard
 V₀ = 22416
 T : température à l'équilibre (°K)
 P : pression atmosphérique
 V : Volume d'H₂ occupé
 n_{H₂} : nombre de moles d'H₂

n_{H₂} pour une masse de mg

$$x_{\text{meq}} = 1000 \times \frac{V \cdot T_0 \cdot P}{P_0 \cdot V \cdot T} \times \frac{1}{4} \text{ mg} \quad \text{pour 1 g}$$



- 1 : graduation
- 2 : eau distillée
- 3 : ballon (dicol)
- 4 : ampoule à brome

Figure 2 : Schéma volumétrique

4 - SULFONATION DES COPOLYMERES STYRENE-DVB

4-1 Mode opératoire [18]

Dans un réacteur, on introduit 26,8 g de copolymère styrène-DVB, 31,2 g de dichloro 1,2 éthane et on laisse gonflé pendant 1 heure à température ambiante. On ajoute alors doucement 3 Kg d'acide sulfurique concentré (technique 99%). L'ensemble est maintenu à 60°C pendant 1 heure. L'excès d'acide est alors éliminé par filtration. Pour éviter une dégradation thermique de la résine provoquée par réaction exothermique entre l'acide en excès dans les billes et l'eau de lavage, on lave dans un premier temps à l'alcool et on passe progressivement à l'eau pure. On termine par un lavage au soxhlet au méthanol (20 cycles). Les billes sont ensuite séchées en étuve à 65°C sous vide primaire pendant 48 heures. Les copolymères sulfonés sont fortement hydroscopique et sont stockés sous azote.

4-2 Détermination du taux de sulfonation

Le taux de sulfonation est déterminé de manière classique à savoir passage d'une solution de soude sur la résine conditionnée en colonne et dosage de la soude en excès par l'acide chlorhydrique.

III - CARACTERISATION TEXTURALE DES COPOLYMERES

La texture des copolymères est caractérisée principalement par 3 grandeurs :

- la surface spécifique,
- le volume poreux,
- la caractéristique de gonflement.

1 - SURFACE SPECIFIQUE

Les mesures de surface spécifique sont réalisées par la méthode B.E.T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER). Elle est basée sur l'adsorption physique de molécules gazeuses à la température de l'azote liquide, le

gaz pouvant être l'argon, le krypton, l'azote, ... Dans notre cas, on a utilisé l'azote et cette adsorption est suivie par gravimétrie.

2 - MONTAGE EXPERIMENTAL

L'adsorption et la désorption de gaz sont suivies par une microthermobalance sétaram MTB 10-8. L'acquisition et le traitement des données ont été informatisées en utilisant comme unité centrale un microordinateur APPLE II PLUS.

La figure 3 nous donne une vue d'ensemble du couplage microthermobalance - APPLE II PLUS.

La microthermobalance est une balance électronique asservie conçue pour résoudre les problèmes de faibles variations de masse (jusque 10^{-8} g). Son mécanisme de pesage est entièrement symétrique et son asservissement est très précis. La relation proportionnelle qui

lie l'intensité du courant d'asservissement de la balance à la force d'équilibrage électromagnétique ramène la mesure des masses perdues ou des écarts de masse à une mesure du courant.

L'APPLE II PLUS

Ce microordinateur nous sert de terminal de mesures. Grâce à ses différents accessoires (drive, vidéo, imprimante, carte d'extension mémoire) il est facile de stocker, de visualiser point par point et d'imprimer toutes les données acquises. Ces données nous sont transmises par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition de mesures ADALAB (Interactive Microware, inc). Cette carte lit directement les tensions à mesurer et les rend accessibles à la mémoire centrale grâce à son convertisseur analogique qui nous permet soit de déclencher un évènement soit d'alimenter en continu ou par intermittence un appareil. Elle est en plus équipée d'un système temps réel qui peut être programmé soit comme une horloge, soit comme compteur d'évènements à intervalle défini.

La figure 4 nous donne en détail le système B.E.T. tel qu'il a été conçu.

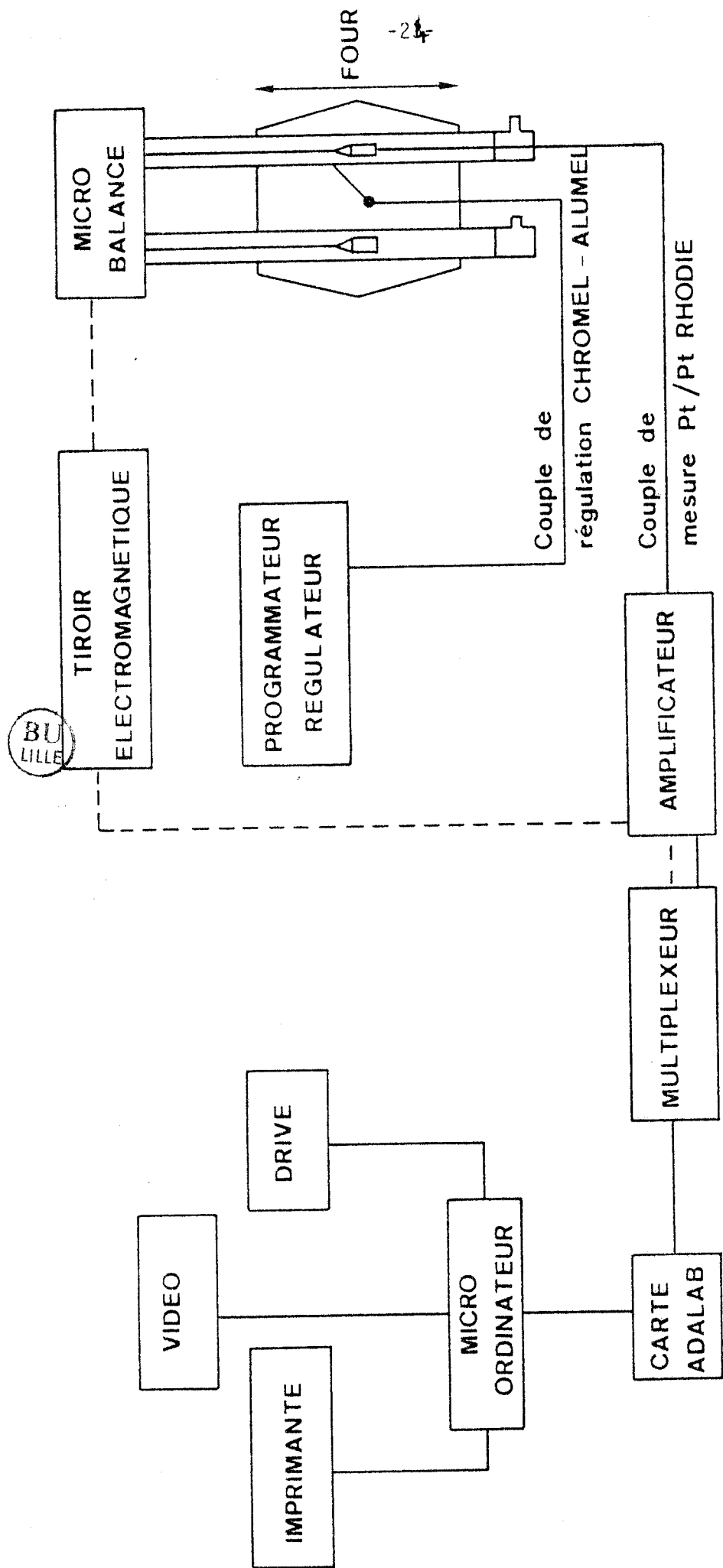


Figure 3 : Représentation schématique du système d'analyse thermogravimétrique

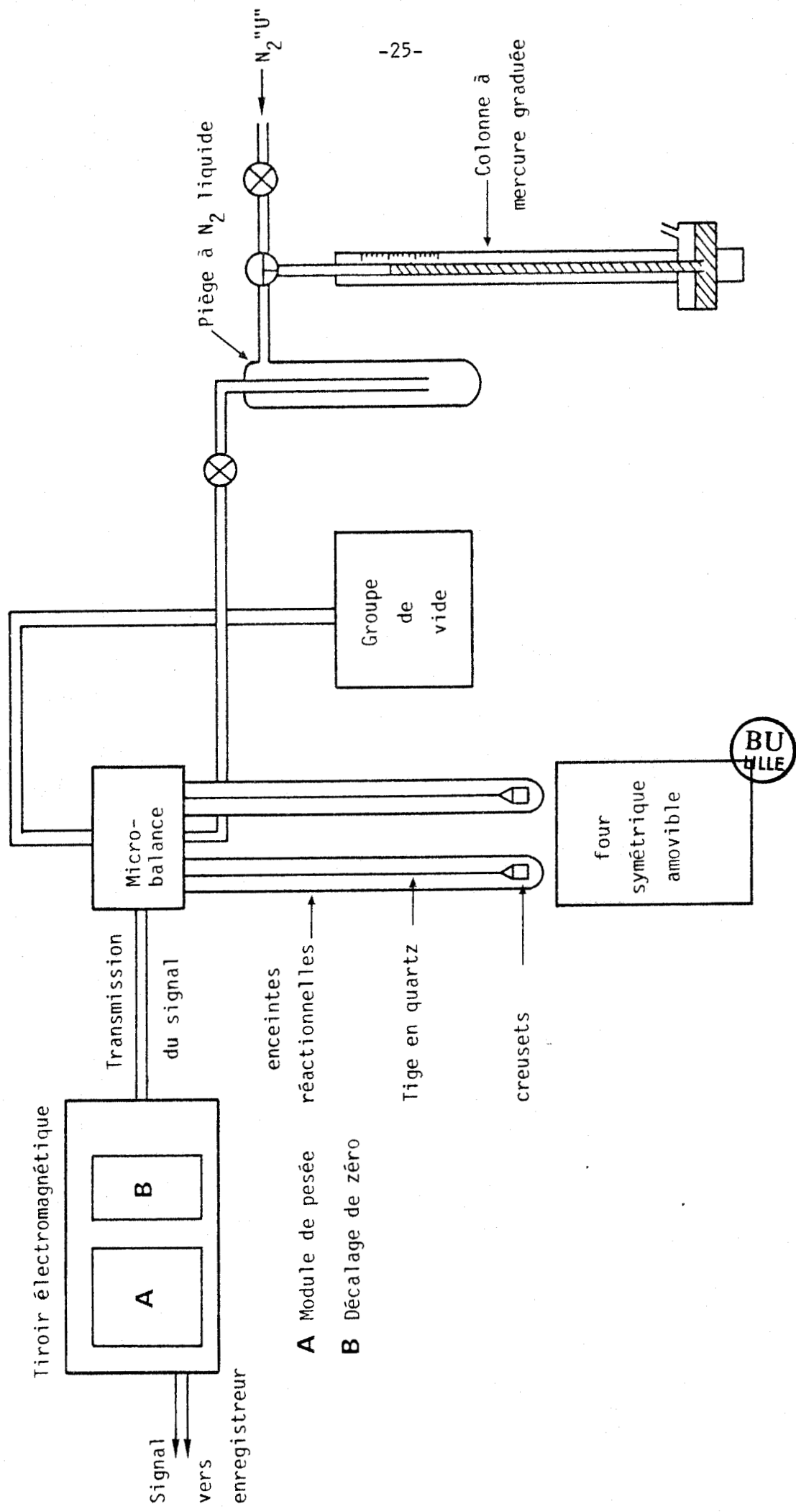


Figure 4 : Schéma de principe du montage du B.E.T.

2-1 Mode opératoire

● Dégazage de l'échantillon

On place l'échantillon dans la nacelle de la balance, on fait le vide (10^{-4} mm de Hg) et on chauffe vers 60°C . Ce dégazage est suivi par microordinateur, on observera une certaine perte de poids. Lorsque l'on arrive à un poids constant, on estime que le dégazage est terminé.

● Introduction du gaz

L'échantillon est alors plongé dans l'azote liquide, on isole le système du groupe de pompage et l'on peut introduire une certaine quantité de gaz qui correspond à une masse m_i d'azote adsorbée. On recommence l'addition plusieurs fois.

2-2 Expression des résultats

Pour réaliser toutes les mesures, et pour automatiser au mieux la manipulation, un programme a été réalisé. Les données sont directement traitées et l'on obtient la courbe de B.E.T. ainsi que le résultat immédiatement après la manipulation.

La théorie d'une telle adsorption conduit à une équation générale de la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{C - 1}{m_0 C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{m_0 C} \quad (1)$$

P : Pression d'azote introduite (mm Hg)

P_0 : Pression atmosphérique (mm Hg)

m : Masse de gaz adsorbée pour la pression P

m_0 : Masse d'une monocouche de gaz considéré (g)

C : constante

On trace alors la courbe : $\frac{P/P_0}{m(1-P/P_0)} = f(P/P_0)$

La pente de cette droite est :

$$p = \frac{C - 1}{m_0 C} \quad \text{et l'ordonnée à l'origine } a = \frac{1}{m_0 C}$$

$$\text{d'où } m_0 = \frac{1}{a+p}$$

Connaisant la surface occupée par une mole d'azote ($16,2 \text{ \AA}^2$) et sa masse molaire (28 g), la surface spécifique S est de :

$$S = \frac{m_0 \times N \times 16,2 \times 10^{-20}}{28 \times M} \quad \text{m}^2/\text{g}$$

avec M : Masse de l'échantillon introduite corrigée (g).

Il faut toutefois noter que l'équation (1) n'est valable que pour $0,03 < P/P_0 < 0,3$.

3 - LE VOLUME POREUX

Le volume poreux est déterminé par porosimétrie au mercure.

3-1 Montage expérimental

L'appareil utilisé est un porosimètre CARLO-ERBA de la série 800. Il nous permet de mesurer des pores de rayon 93 \AA . L'échantillon est introduit dans un dilatomètre de 100 cm^3 surmonté d'un capillaire de 0,3 mm de diamètre.

3-1-1 Banc de dégazage

Afin de pouvoir remplir le dilatomètre de mercure et d'éliminer toutes traces de gaz sur les échantillons, il est nécessaire de réaliser le vide dans le dilatomètre. La figure 5 nous donne le schéma de principe.

3-1-2 Le porosimètre

Cet appareil est basé sur la pénétration du mercure dans les pores de dimensions données en fonction de la pression. Il est composé de 4 parties :

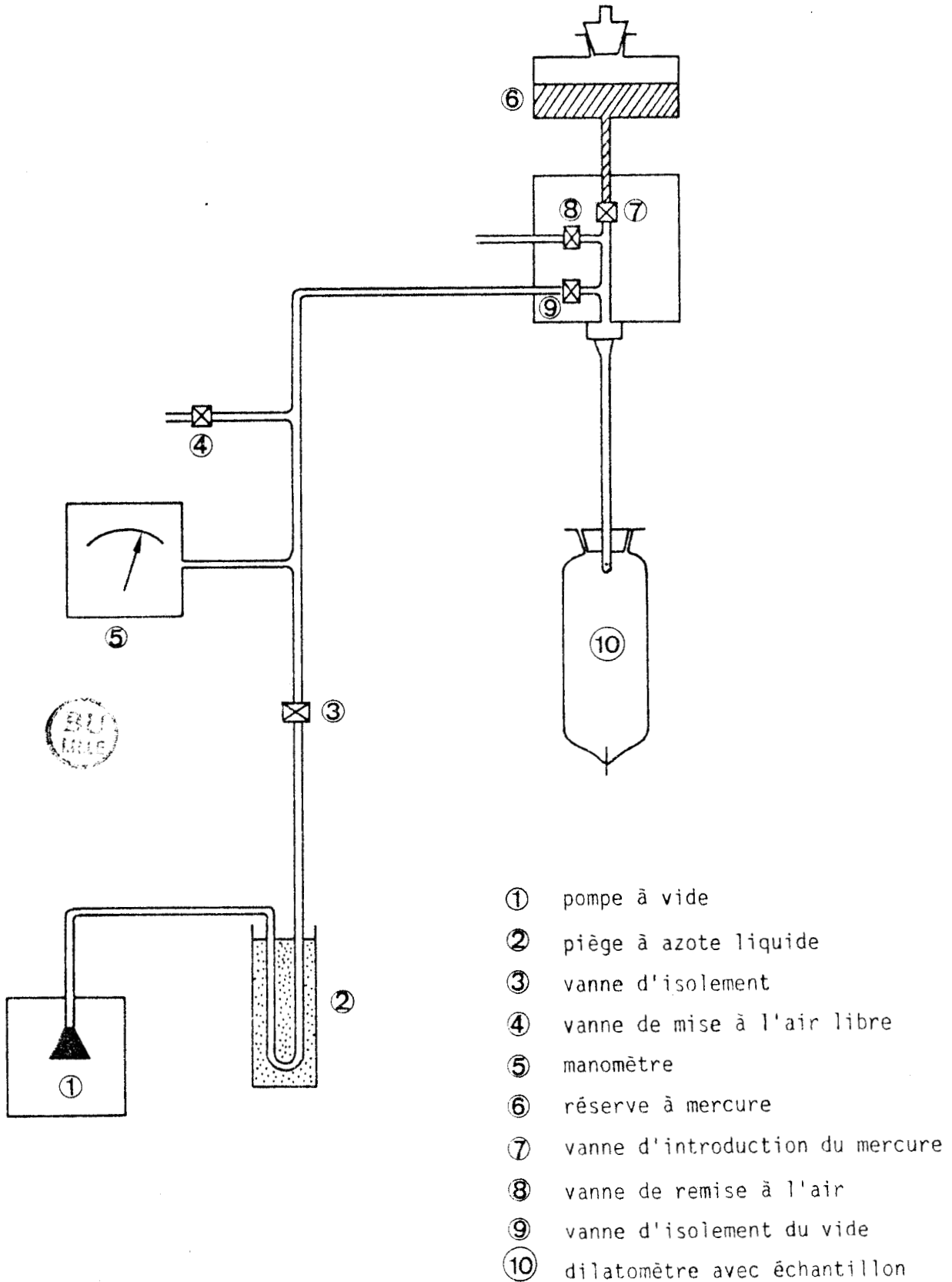


Figure 5 : Schéma de principe du système de dégazage d'un échantillon

● **un autoclave**

C'est une enceinte étanche dans laquelle on introduit le dilatomètre. Cette enceinte est prévue pour supporter des pressions de 800 bars. Les contacts sont assurés d'une part par le bas grâce à une électrode de connexion et d'autre part vers le haut à l'aide d'une aiguille de contact mobile qui suit le niveau du mercure dans le capillaire du dilatomètre.

● **système de pression**

Le liquide de pression (huile) est envoyé dans un système de pistons par l'intermédiaire d'une pompe. Trois pistons démultipliés sont installés en série de façon à atteindre des pressions importantes (jusque 800 bars). La sortie du troisième piston est reliée à l'autoclave, le liquide de transmission de pression étant alors l'éthanol. Des vannes d'entrée et de sortie d'éthanol pour le remplissage de l'autoclave sont installées à cet effet.

L'appareil est muni d'un capteur de pression à l'entrée de l'autoclave.

● **mesure de la pénétration du mercure**

L'électrode de connexion de l'autoclave est reliée à l'aiguille de contact par l'intermédiaire d'un relais. Dès que le contact n'est plus assuré, le relais bascule et déclenche la mise en marche de l'avance automatique d'une vis, l'aiguille pénètre dans le dilatomètre jusqu'à ce qu'il y ait de nouveau contact. Cet enfoncement de l'aiguille déclenche un top dès que la vis a parcouru 1/5 de tour (0,2 mm d'enfoncement).

● **enregistreur**

Le signal pression est suivi sur un enregistreur SEFRAM dont l'avance automatique est reliée au système d'enfoncement de l'aiguille et déclenche ainsi l'avance d'un pas dès qu'un top est donné.

3-2 Mode opératoire

L'échantillon est dégazé sous vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} mbar) pendant 2 heures. L'on introduit alors le mercure dans le dilatomètre.

Le dilatomètre est placé dans l'autoclave du porosimètre, on ajuste alors l'aiguille de contact au niveau du mercure, on règle le zéro de l'appareil avec le zéro de l'enregistreur, on est ainsi prêt à monter en pression.

On lance alors la programmation de pression (0 à 800 bars) que l'on suit avec le capteur de pression.

3-3 Expression des résultats

On peut déduire à pression P (pression appliquée) le volume poreux correspondant :

$$V_p = \frac{(h - h_0) \times S}{m}$$

h : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille (cm)

h_0 : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille dans le mercure seul (cm)

m : masse de l'échantillon utilisé (g)

S : surface du capillaire ($0,15^2 \times 3,14 = 0,07069 \text{ cm}^2$)

Connaissant la relation généralement utilisée en porosimètre :

$$r = \frac{75000}{p+1} \quad (r \text{ en } \overset{\circ}{\text{A}} \text{ et } p \text{ en bars}), \text{ on en déduit le diamètre de pores}$$

occupés en fonction de la pression.

La mesure du spectre des pores s'effectue donc en procédant à une montée en pression par paliers. A chaque pression P_i , on note le volume injecté depuis le début de l'opération. On procède alors à un saut de pression p . La variation du volume de mercure observée correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre $\frac{75000}{p_i+1}$ et $\frac{75000}{p_i+1+P}$.

On représente le plus souvent le spectre des pores par une courbe donnant le pourcentage du volume poreux en fonction du logarithme des rayons des pores :

$$100 \times \frac{V_{P_T} - V_{P_i}}{V_{P_T}} = f(\log r_i)$$

V_{P_T} = Volume poreux total

V_{P_i} = Volume poreux correspondant au rayon r_i

4 - LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Nous avons examiné quelques échantillons au microscope électronique à balayage. Quelques exemples sont reportés dans ce mémoire. Les études ont été réalisées sur un appareil JEOL JEM.120CX au centre commun de microscopie électronique de l'Université après métallisation des échantillons (or palladium).

5 - ANALYSES THERMIQUES

Les analyses thermiques des composés sont réalisées sur la microbalance SETARAM MTB 10-8 décrite précédemment [19]. Les analyses sont réalisées soit en programmation de température soit en isotherme, sous flux gazeux (N_2 , air, ...).

Les signaux analogiques correspondant à la perte en poids et à la température (couple Pt-Pt/Rh) sont amplifiés (Amplificateur opérationnel type L.M.725).

Ces signaux de sortie sont envoyés sur un multiplexeur et transmis au convertisseur analogique-digital de la carte ADALAB. Les couples de valeur, après traitement de manière à obtenir le pourcentage de perte en poids et la température, sont stockés sur disquettes. La manipulation se suit au fur et à mesure de son déroulement sur écran vidéo. L'ensemble des opérations est régi par soft. Les courbes définitives représentant le pourcentage de perte en poids en fonction de la température sont obtenues à l'aide d'un progiciel et d'une imprimante.

6 - CARACTERISTIQUE DE GONFLEMENT

On caractérise le gonflement par le rapport A, du volume de solvant retenu dans les pores divisé par le volume poreux déterminé au porosimètre à mercure. Le volume de solvant retenu est déterminé par pesées successives en fonction du temps.

CHAPITRE II

CARACTERISTIQUES DES COPOLYMERES PREPARES

--0000000--

I - COPOLYMERES STYRENE - DVB

Nous avons utilisé l'heptane comme agent porogène, dans le cas des copolymères styrène-DVB, l'heptane est un porogène précipitant. Dans le but de couvrir une gamme la plus large possible de texture, nous avons fait varier les taux de DVB et d'agent porogène. Les caractéristiques des différents supports préparés sont regroupées dans le tableau I.

Polymères	% DVB	% Porogène	V_p cm ³ /g	S m ² /g	\bar{R} (Å)
P ₁	20	35	0,192	182	21
P ₂	20	50	0,358	200	69,7
P ₃	20	60	1,157	72	305
P ₄	10	35	0,042	14	60
P ₅	30	35	0,330	222	29
P ₆	40	35	0,392	357	22
P ₇	40	50	0,871	307	56
P ₈	10	50	0,240	59	81



Tableau I : Caractéristiques texturales des copolymères styrène-DVB

La comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature est satisfaisante comme le montre les courbes des figures 6, 7, 8 et 9 qui représentent respectivement l'évolution de la surface spécifique en fonction des taux de DVB et d'agent porogène et l'évolution du volume poreux en fonction des mêmes variables. D'une manière générale les surfaces spécifiques que nous avons obtenues sont supérieures à celles observés par JACOBELLI (4) par contre les volumes poreux sont légèrement inférieurs, néanmoins l'évolution générale est identique. Les courbes de la figure 10 représentent la répartition du volume poreux pour l'ensemble des polymères préparés. On observe essentiellement une répartition en pores intermédiaires ($10^2 < R < 10^3$ A) pour les polymères P₁, P₂, P₄, P₅ et P₆. Le polymère P₇ présente quelques macropores, le polymère P₃ quant à lui, a un pourcentage de pores importants dans la gamme des macropores ($R > 10^3$ A). L'observation au microscope électronique du support P₆ permet de visualiser les microgels caractéristiques de ce type de support (figure 11).

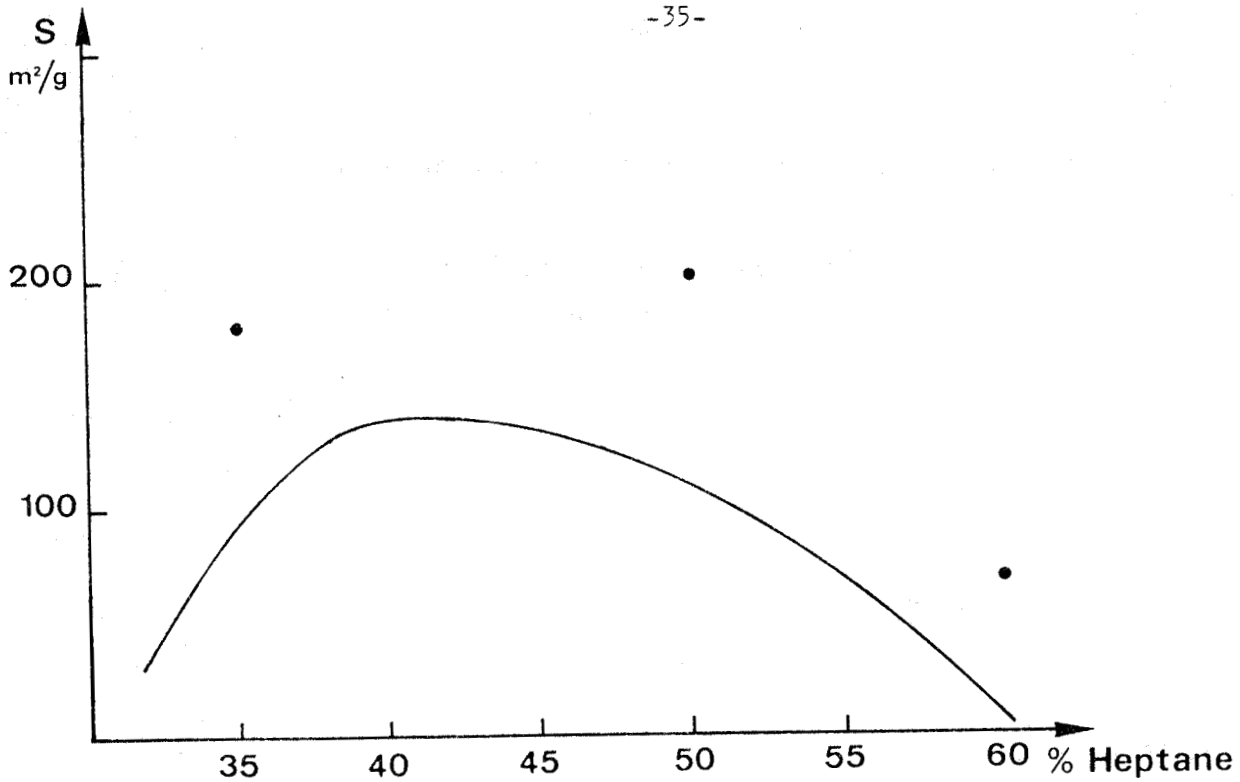


Figure 6 : Evolution de surface spécifique en fonction du taux d'Heptane à taux DVB constant (20%) - Copolymère DVB-styrène

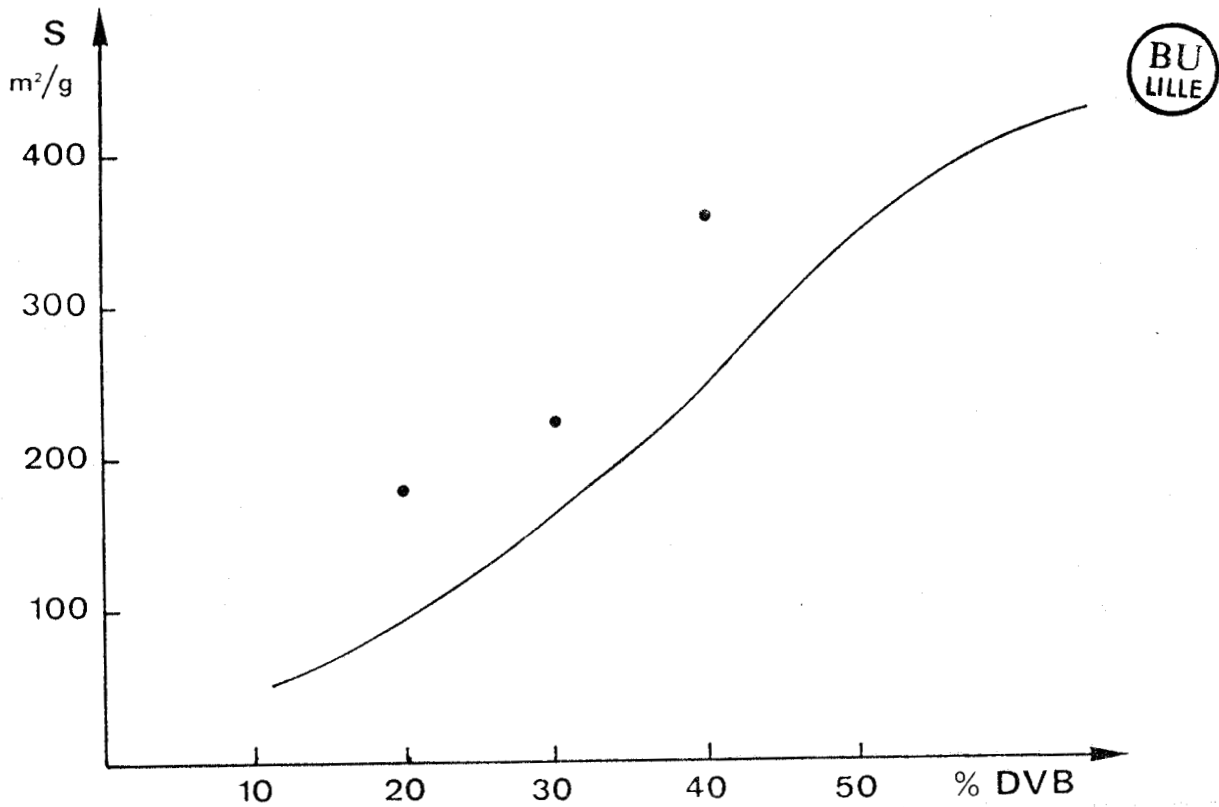


Figure 7 : Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de DVB à taux d'Heptane constant (35%) - Copolymère DVB-styrène (courbe en trait plein) [résultat de H. JACOBELI]

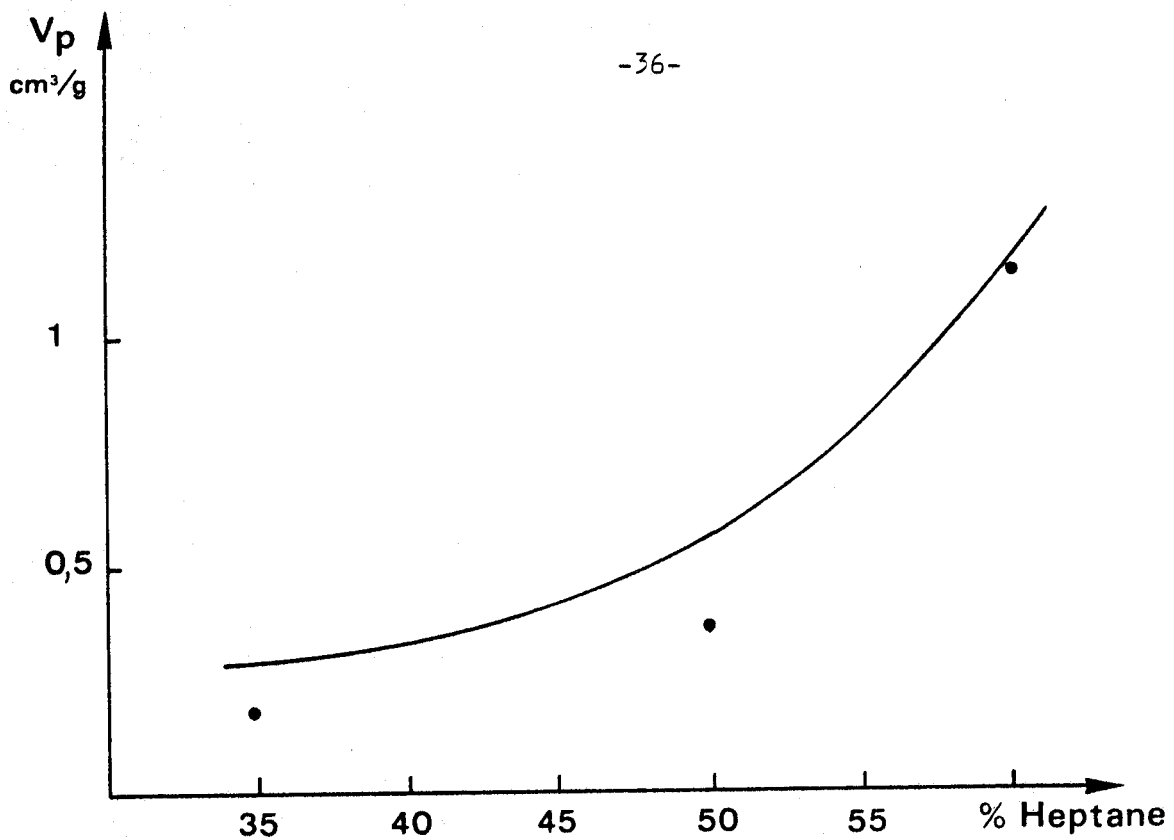


Figure 8 : Evolution de volume poreux en fonction du taux d'Heptane à taux de DVB constant (20%) (courbe en trait plein de H. JACOBELLI)

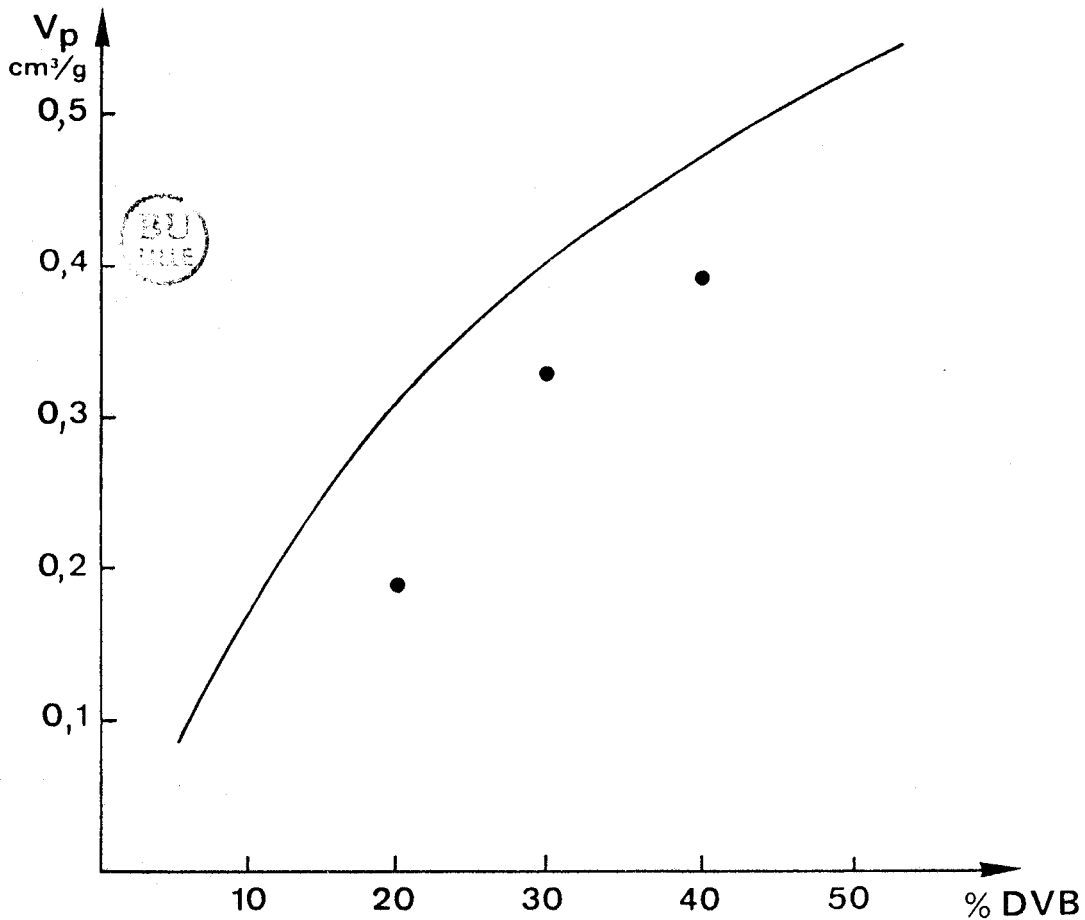


Figure 9 : Evolution du volume poreux en fonction du taux DVB à taux de porogène constant (35%) - copolymère DVB-styrène (courbe en trait plein de H. JACOBELLI)

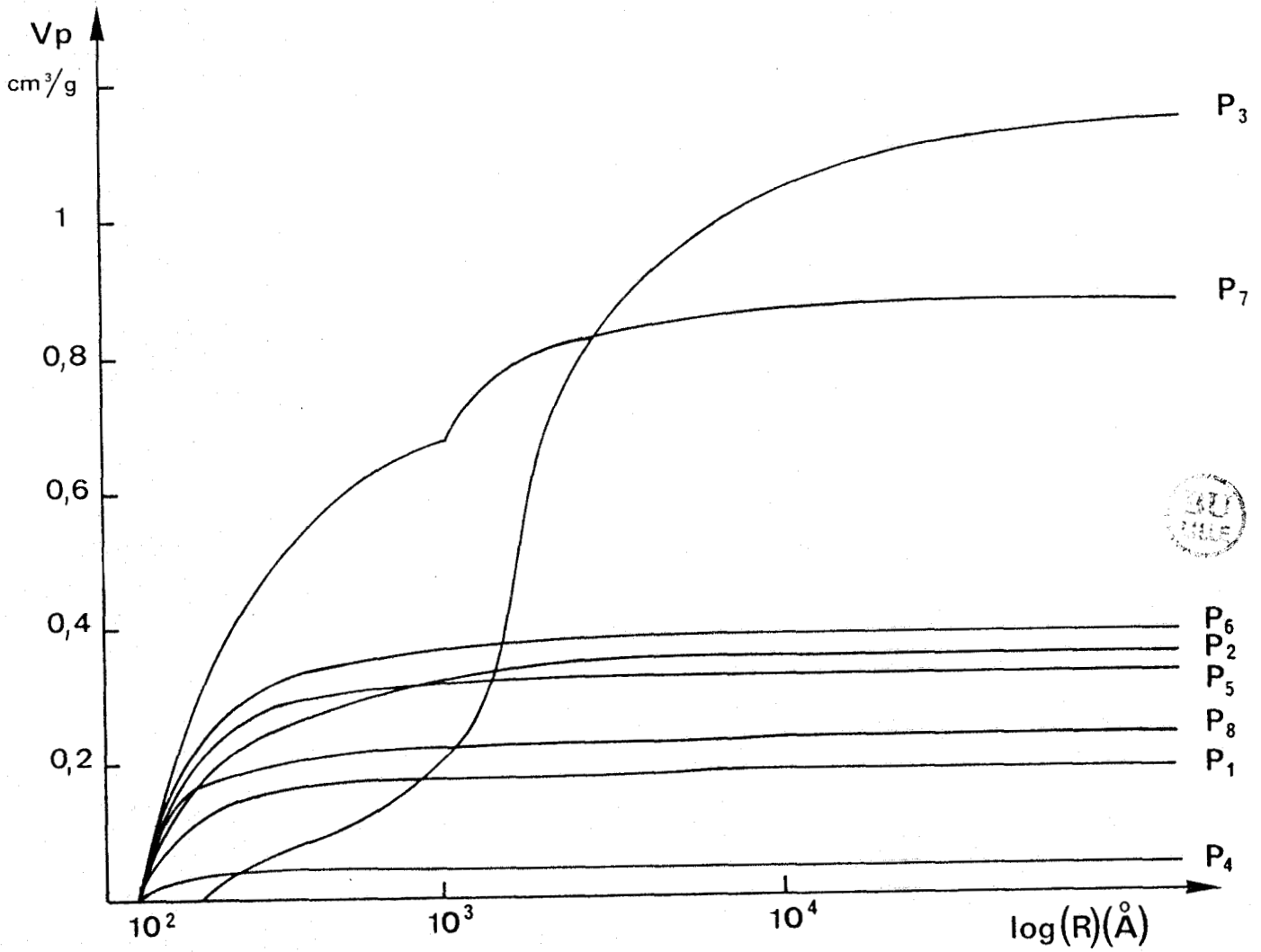


Figure 10 : Répartition des volumes poreux pour l'ensemble des polymères préparés.

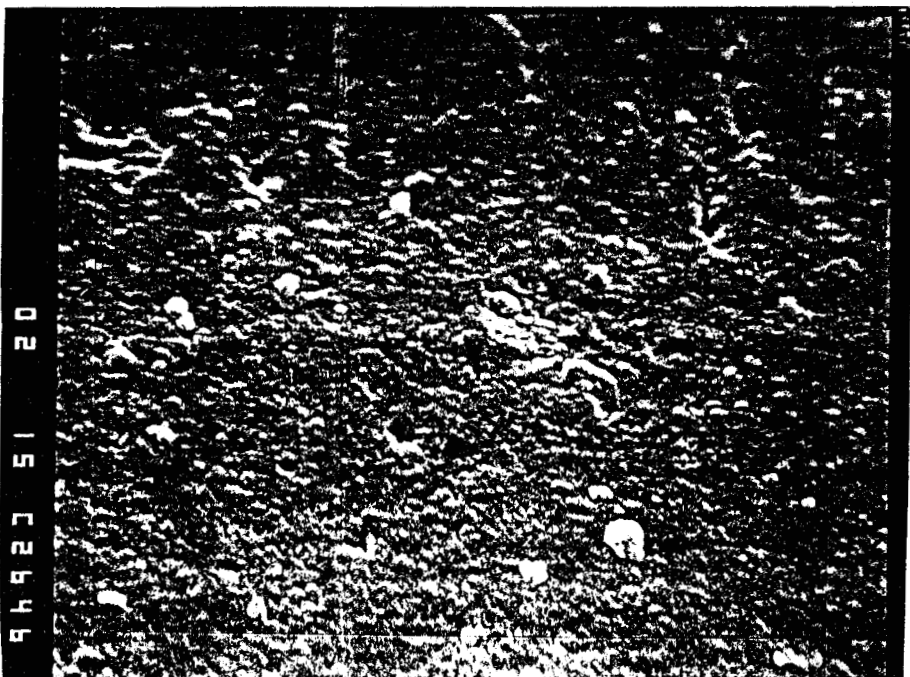


Figure 11 : Microscope électronique

Photo A :

$\underbrace{1 \mu}_{\text{m}}$

Support P₇ non fonctionnalisé

$V_p = 0,392 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $S = 357 \text{ m}^2/\text{g}$



Photo B :

$\underbrace{1,4}_{\mu\text{m}}$

Support P₇E₂ échangé

$V_p = 0,254 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $S = 343 \text{ m}^2/\text{g}$

II - COPOLYMERES CHLOROMETHYLES

Trois méthodes de chlorométhylation ont été testées :

- la chlorométhylation par le formol et HCl gazeux,
- la chlorométhylation par le chlorométhylméthyléther,
- la chlorométhylation par le méthylal et HCl gazeux.

Ces polymères seront notés P_nm où l'indice n représente l'indice du copolymère styrène-DVB et où l'indice m caractérise l'échantillon chlorométhylé considéré.

Dans le premier temps, nous avons mesuré le taux de chlorométhylation d'une part en fonction du temps de réaction, d'autre part à temps de réaction constant en fonction de la texture du support.

1-1 Chlorométhylation par le formol et HCl

1-1-1 Evolution du taux de chlorométhylation en fonction du temps

L'évolution du taux de chlorométhylation en fonction du temps dans le cas du support P₇ est reportée sur la figure 12.

L'évolution de la texture est quant à elle reportée dans le tableau II.

Polymères	Temps de chlorométhylation	meq/g	V _p cm ³ /g	S m ² /g
P ₇	0	0	0,871	308
P ₇ C ₁	4	0,23	1,056	345
P ₇ C ₂	16	0,51	1,088	326
P ₇ C ₃	24	0,66	-	-
P ₇ C ₄	48	0,83	0,983	338

Tableau II : Evolution texturale en fonction du taux de chlorométhylation
Cas du support P₇ (40% DVB, 50% Heptane)

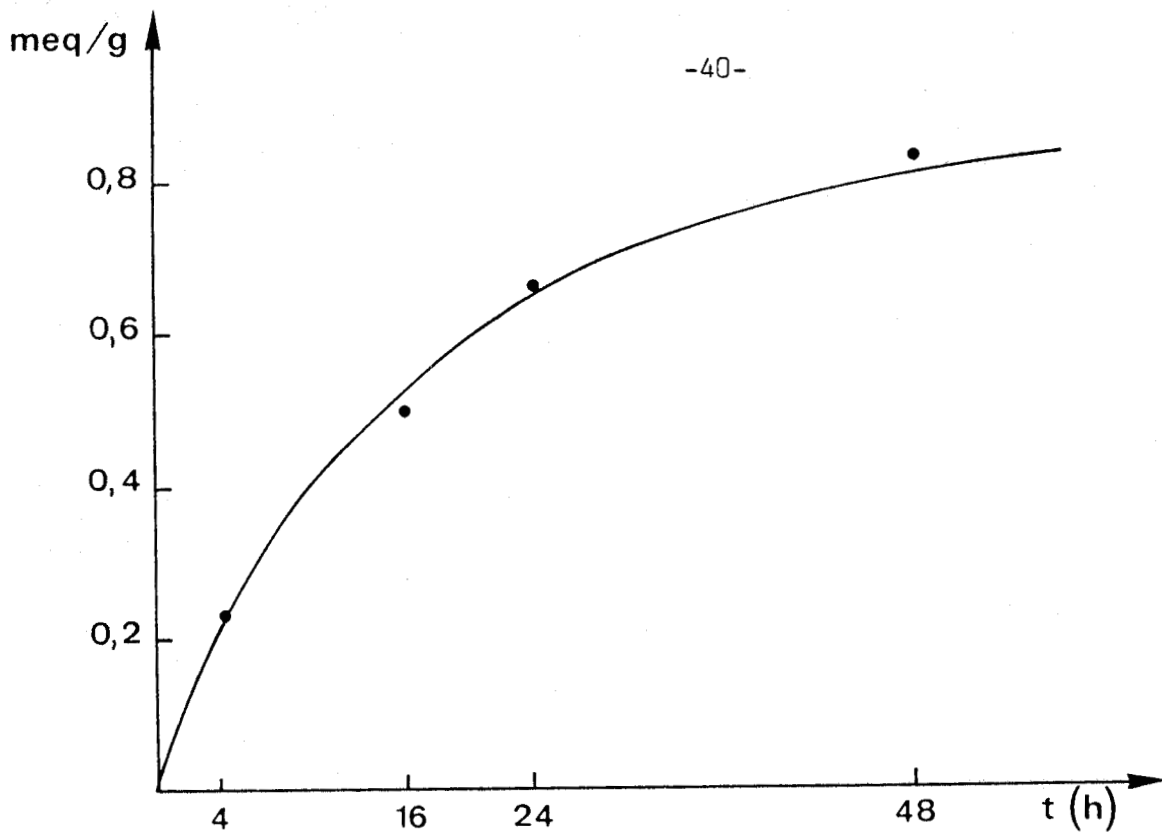


Figure 12 : Evolution du taux de chlorométhylation en fonction du temps (support P_7)

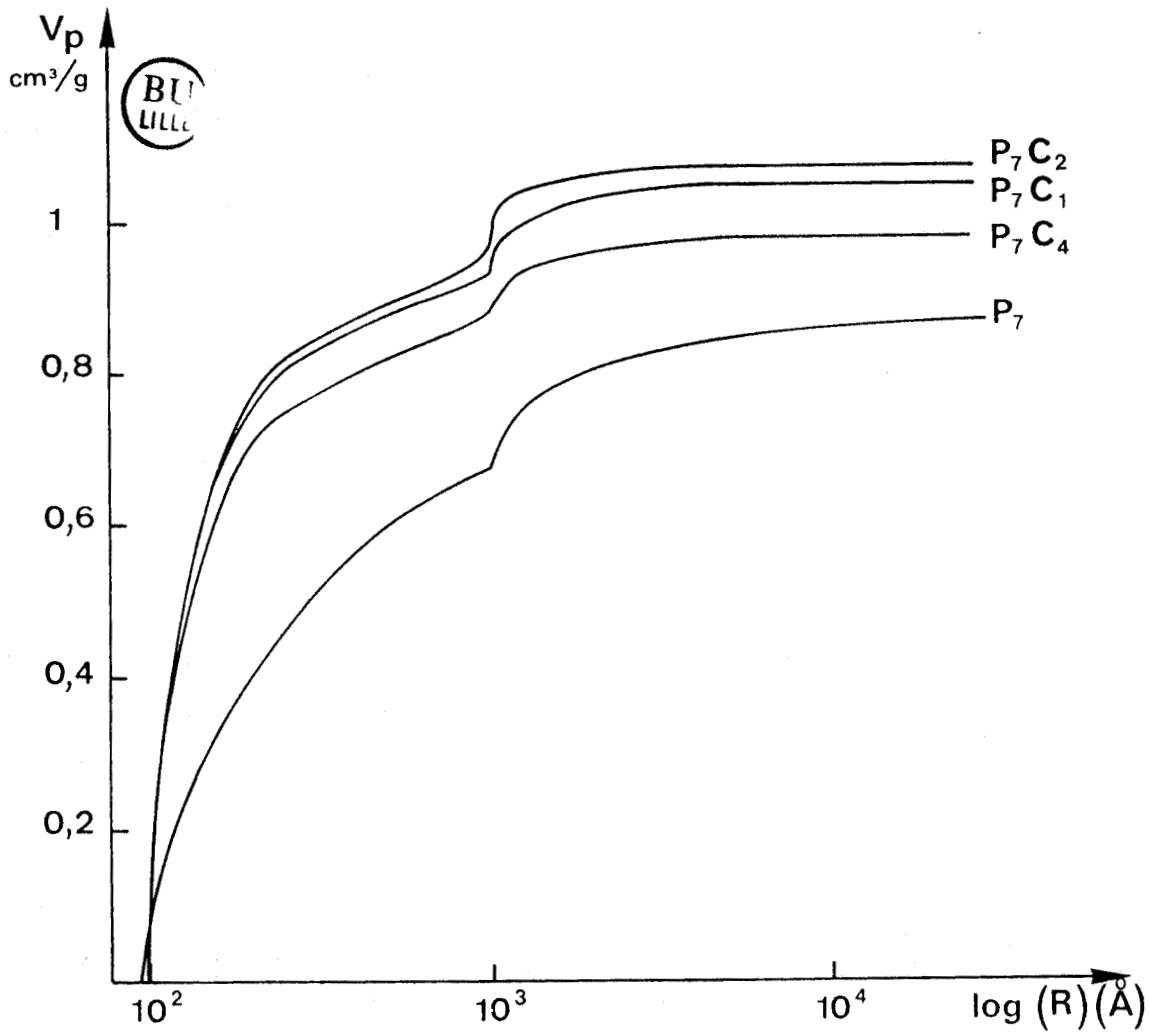


Figure 13 : Evolution de la répartition des pores lors de la chlorométhylation

La figure 13 représente la répartition du volume poreux des quatre échantillons. Celle-ci n'est pas dépendante du taux de modification.

La chlorométhylation par le formol et HCl gazeux des supports styrène-DVB est une réaction relativement lente qui conduit à des taux de modification faible. On ne note pratiquement aucune variation significative des caractéristiques texturales du support (V_p ou S) lors de la réaction de chlorométhylation.

1-1-2 Taux de chlorométhylation en fonction de la texture

Les polymères supports P_2 , P_7 et P_8 ont été chlorométhylés 24 heures à 60°C. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.

Polymères	meq/g	V_p cm ³ /g	S m ² /g	V_p cm ³ /g ^(a)	S m ² /g ^(a)
P_2C_1	0,80	0,381	237	0,3581	200
P_7C_3	0,66	-	-	0,871	307
P_8C_1	1,05	0,257	63	0,24	59

(a) Caractéristiques des supports avant chlorométhylation

Tableau III : Caractéristiques des différents polymères chlorométhylés par le formol et HCl.

On remarque que le taux de modification des différents supports diminue en fonction de la quantité de DVB présent dans le polymère. Cette diminution est à relier avec la difficulté croissante de diffusion à l'intérieur de réseaux de plus en plus réticulés [20].

1-2 Chlorométhylation par le chlorométhylméthyléther (CMME)

Cette méthode a été appliquée aux supports P_1 , P_4 , P_5 et P_6 . Le

tableau IV regroupe les résultats obtenus par un temps de réaction de 10 heures à 40°C.

Polymères	meq/g	V_p cm ³ /g	S m ² /g	V_p cm ³ (a)/g	S m ² (a)/g
P ₁ C ₁	2,41	0,193	91	0,192	182
P ₄ C ₁	3,40	0,062	6	0,04	14
P ₅ C ₁	1,80	0,306	178	0,330	222
P ₆ C ₁	1,47	0,325	233	0,392	357

(a) Caractéristiques des supports avant chlorométhylation

Tableau IV : Caractéristiques des supports chlorométhylés par CMME.

On remarque que dans des conditions de réaction identiques le taux de chlorométhylation est fonction de la texture des copolymères et plus particulièrement du taux de DVB contenu dans le support comme le montre la figure 14. La diminution du taux de modification en fonction du pourcentage de DVB est à relier, comme dans le cas précédent, avec une accessibilité plus difficile lorsque la réticulation du système augmente [21].

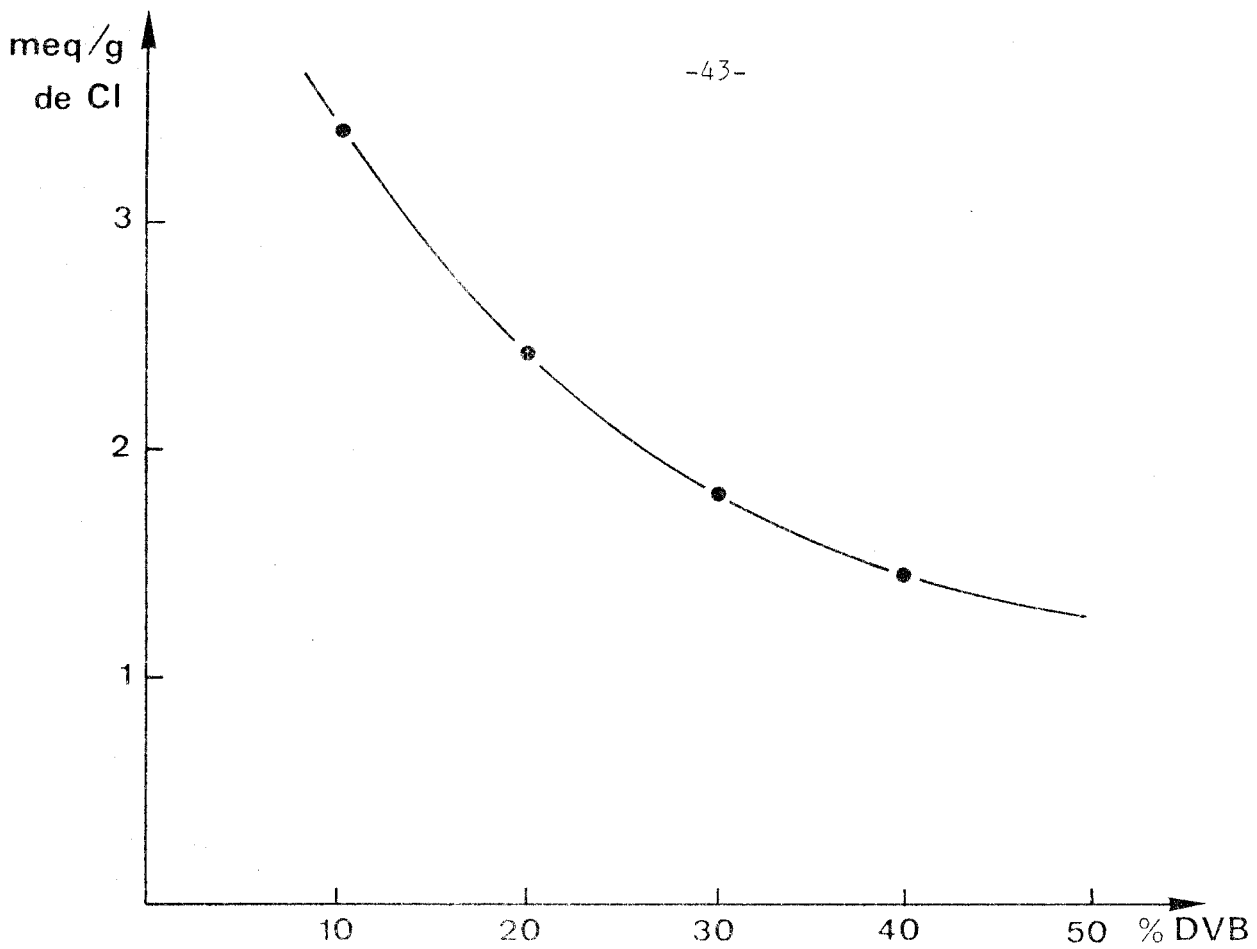


Figure 14 : Evolution du taux de chlorométhylation en fonction du % DVB

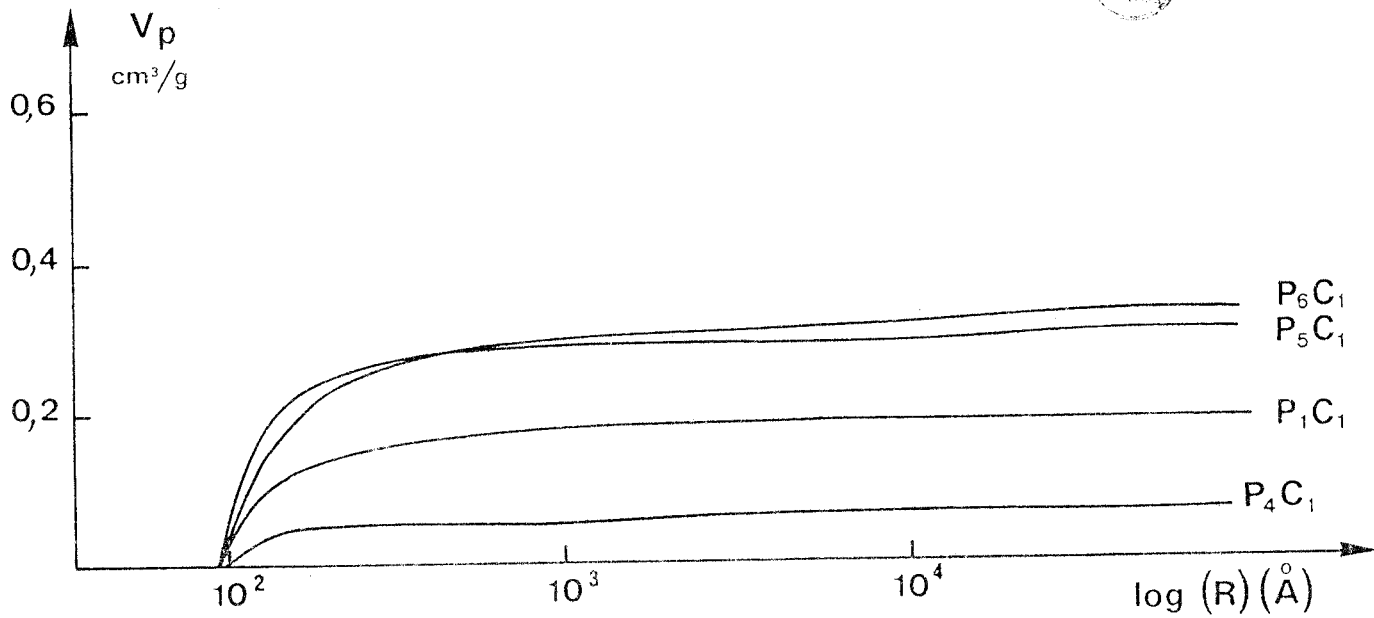


Figure 15 : Répartition du volume pour les polymères chlorométhylés par le CMME

L'évolution des caractéristiques texturales est importante, on note pour l'ensemble des échantillons, une légère diminution du volume poreux et une importante diminution de la surface spécifique. La répartition du volume poreux des échantillons chlorométhylés est reportée sur la figure 15.

En comparant, ces répartitions avec celles observées pour les polymères supports, on peut en conclure que la répartition n'est pas affectée.

1-3 Chlorométhylation par le méthylal, HCl

Seul le support P₁ a été chlorométhylé par cette méthode à 45°C pendant 12 heures, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.

Polymères	meq/g	V _p cm ³ /g	S m ² /g	V _p cm ³ /g ^(a)	S m ² /g ^(a)
P ₁ C ₂	0,41	0,209	77,63	0,192	182

(a) Caractéristiques de support avant chlorométhylation

Tableau V : Chlorométhylation du support P₁ pour le méthylal HCl gazeux.

De même que dans le cas de la réaction de chlorométhylation par le CMME, on remarque une diminution importante de la surface spécifique.

1-4 Conclusion

En règle générale pour la réaction de chlorométhylation, on observe une diminution de la réactivité lorsque le pourcentage DVB augmente dans le support. Ce qui s'explique par le fait que la diffusion des réactifs est plus difficile lorsque la densité de réticulation augmente. La chlorométhylation par le formol et HCl modifie peu la texture contrairement à celle effectuée par le CMME ou par le méthylal. Parallèlement, le système formol/HCl conduit à des taux de modifications inférieurs. Ces observations peuvent être expliquées par

l'hypothèse suivante : le CMME a un pouvoir gonflant supérieur à celui du formol et réagit au sein même du support. La diminution de la surface spécifique est dans ces conditions à relier avec des réactions secondaires mettant en jeu les doubles liaisons pendantes [22,23], la répartition des sites chlorométhylés sera homogène dans le support. Dans l'autre cas, la modification ne prendra en compte que la surface du polymère et on observera peu de réactions secondaires. L'aspect général de la surface des supports chlorométhylés est identique à celle des polymères supports de départ comme le montre la figure 16.

III - COPOLYMERES AMINES

Les caractéristiques des différents copolymères sont reportées dans le tableau VI.

:Caractéristiques du support chlorométhylé:				Caractéristiques du support aminé			
Echantillon	meq/g	V_p cm ³ /g	S m ² /g	Echantillon	meq/g	V_p cm ³ /g	S m ² /g
(a) P ₇ C ₃	0,66	-	-	P ₇ A ₁	0,40	1,03	292
P ₂ C ₁	0,80	0,40	237,55	P ₂ A ₁	0,70	0,456	268
P ₈ C ₁	1,05	0,18	63,20	P ₈ A ₁	0,83	0,22	62
(b) P ₄ C ₁	3,4	0,062	6,3	P ₄ A ₁	2,31	0,051	4,6
P ₁ C ₁	2,41	0,193	91,3	P ₁ A ₁	1,77	0,156	40
P ₅ C ₁	1,80	0,306	178	P ₅ A ₁	1,06	0,196	93
P ₆ C ₁	1,47	0,325	233	P ₆ A ₁	0,66	0,249	199

Tableau VI : Caractéristiques des copolymères aminés

(a) Amination par la triméthylamine pure

(b) Amination par la triméthylamine en solution

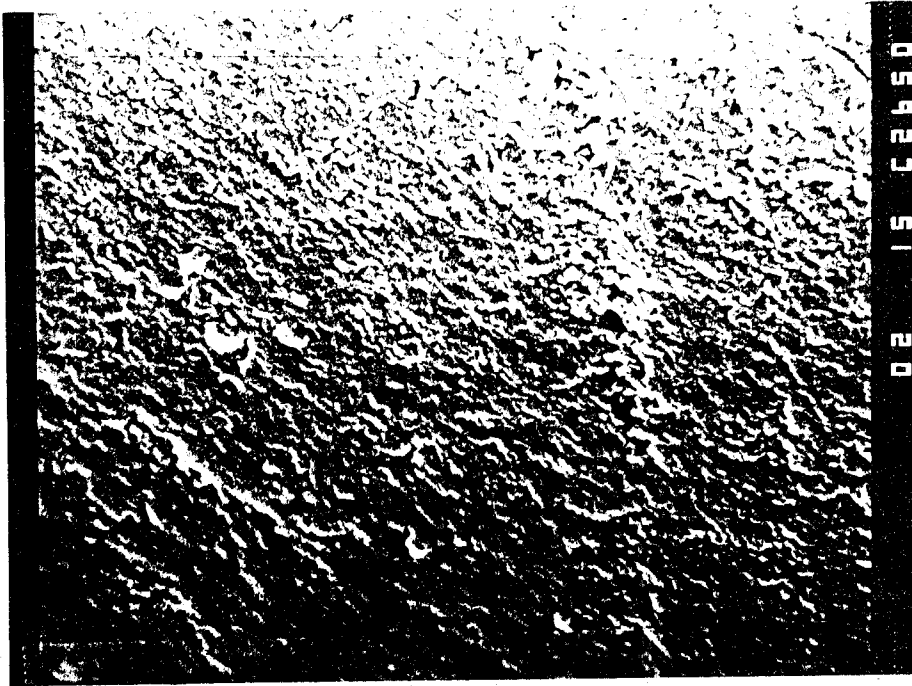
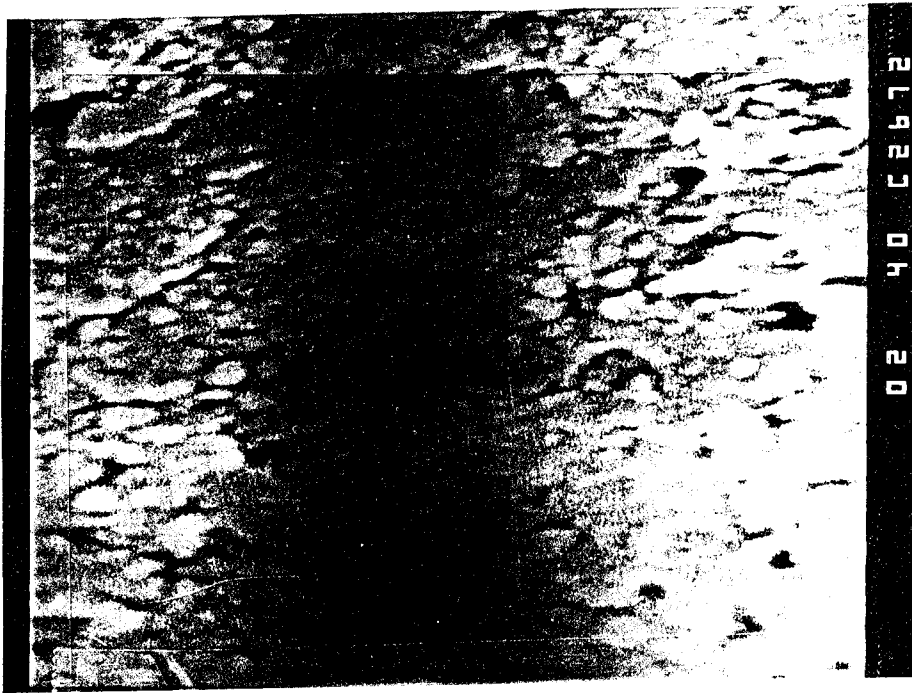


Figure 16 : Microscope électronique

Support P_6C_1 : chlorométhylé

$$V_p = 0,325 \text{ cm}^3/\text{g} - S = 233 \text{ m}^2/\text{g}$$



2,5 μ

Support P_6C_1 : chlorométhylé

$$V_p = 0,325 \text{ cm}^3/\text{g} - S = 233,2 \text{ m}^2/\text{g}$$

Deux méthodes d'aminations ont été utilisées : une avec la triméthylamine anhydride à 0°C et en présence de dioxanne (une semaine), l'autre à 40°C avec la triméthylamine en solution aqueuse et en présence de méthylal (1h30mn).

On se rend compte que la réactivité des 2 systèmes est très différente, en particulier les taux de modification atteint en présence de triméthylamine pure, sont très inférieurs à ceux observés en présence de triméthylamine en solution, de plus les textures sont beaucoup plus affectées dans ce dernier cas que dans le premier. On peut attribuer ces variations au milieu réactif, le dioxanne et le méthylal sont à température ambiante de bons solvants du polystyrène, il semble donc que la température de la réaction joue un rôle primordial. A 0°C le dioxanne pourrait éventuellement ne plus gonfler les microgels et l'amination dans ces conditions s'effectuerait uniquement à la surface du polymère contrairement à l'autre cas où les microgels seraient gonflés par les réactifs et seraient donc susceptibles de fusionner en partie ce qui aurait pour effet de modifier la texture de ces supports. Dans cette dernière hypothèse, les taux de modifications obtenus seraient supérieurs et la distribution des groupements amines seraient alors homogène. On ne note aucune modification du type de distribution des pores comme le montre les figures 17 et 18.

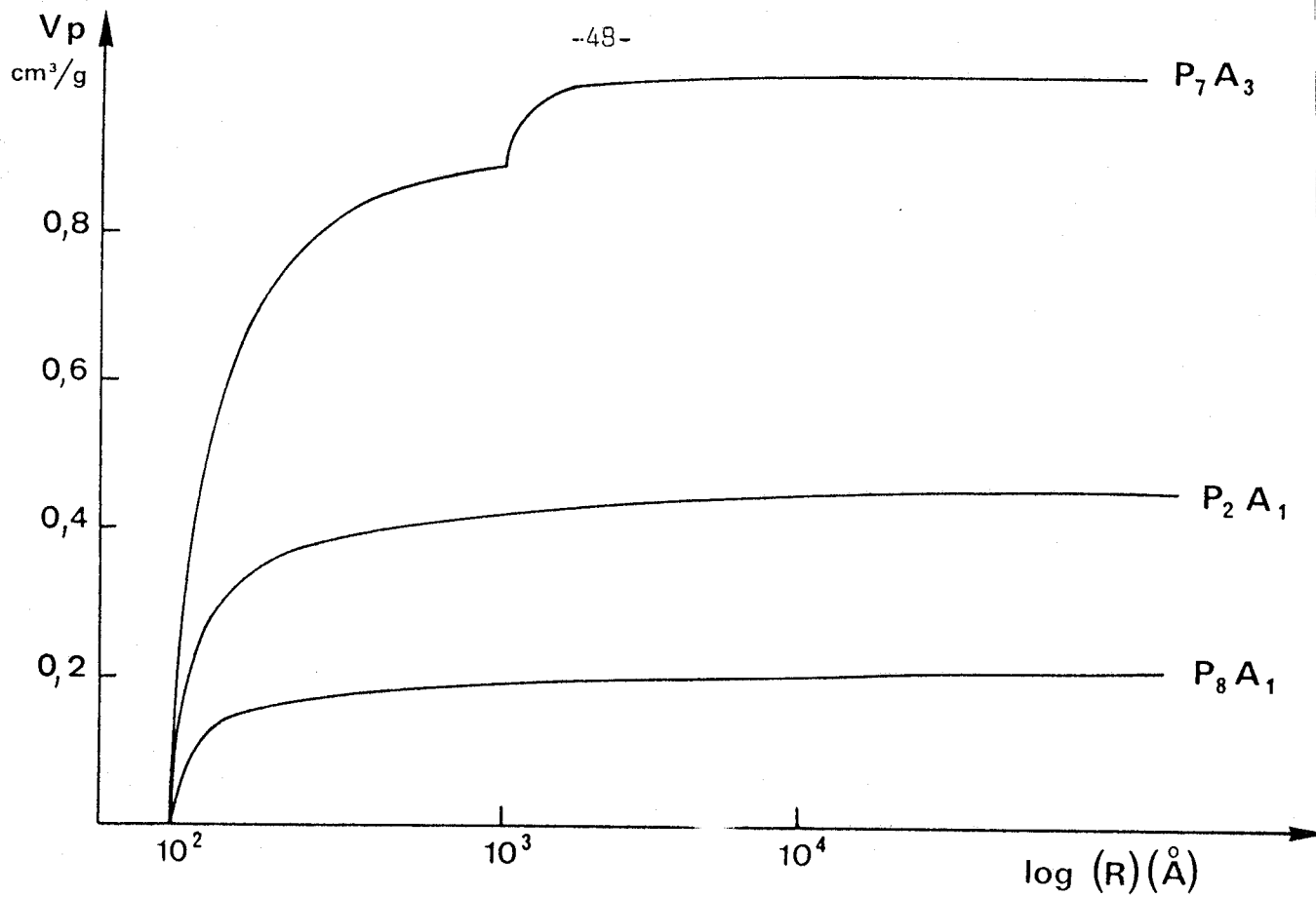


Figure 18 : Répartition des volumes poreux des copolymères DVB-styrène aminés

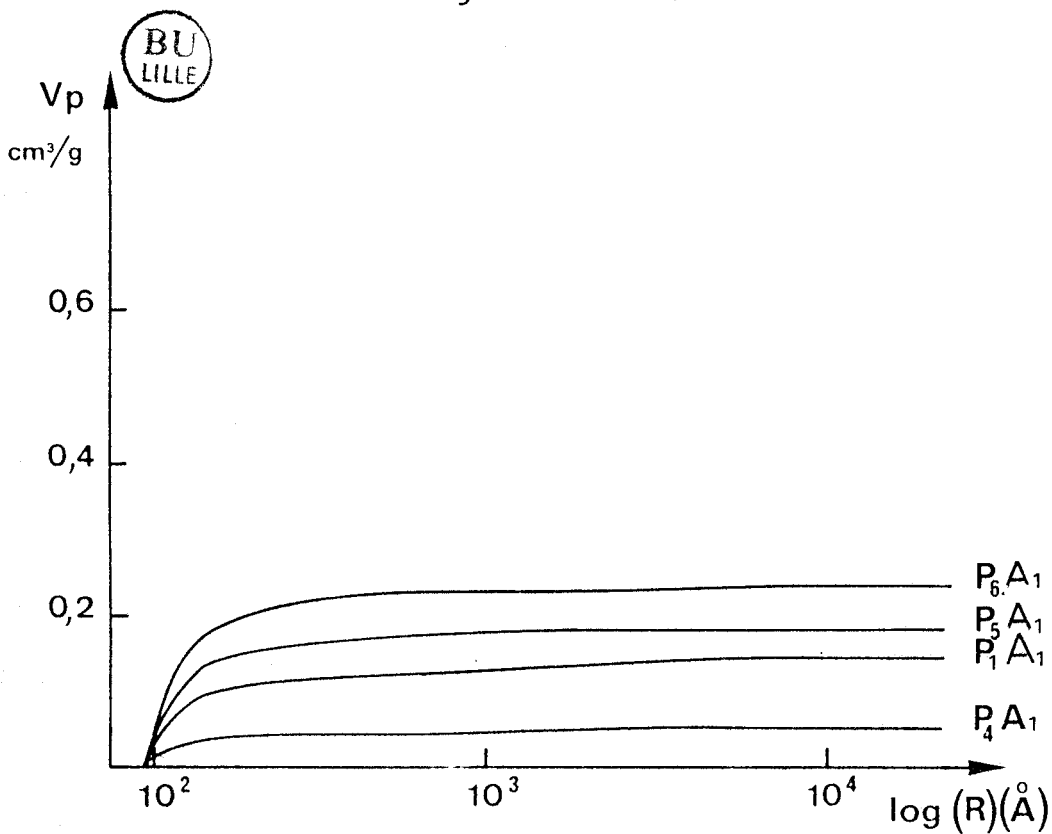


Figure 17 : Répartition des volumes poreux des copolymères DVB-styrène aminés

IV - COPOLYMERES ECHANGES

Les caractéristiques des différents copolymères aminés sont reportées dans le tableau VII.

:Caractéristiques du support aminé				: Caractéristiques du support échangé			
: Echantillon	: meq/g	: V_p cm^3/g	: S m^2/g	: Echantillon	: meq/g	: V_p cm^3/g	: S m^2/g
: P_6A_1	: 0,66	: 0,249	: 199	: P_6E_1	: 0,50	: 0,254	: 343
: P_5A_1	: 1,06	: 0,195	: 93	: P_5E_1	: 0,80	: 0,211	: 162
: P_1A_1	: 1,77	: 0,156	: 40	: P_1E_1	: 1,65	: 0,150	: 42
: P_4A_1	: 2,31	: 0,05	: 4,6	: P_4E_1	: 2,00	: 0,06	: 5 <
: $IR_{400}^{(a)}$: 2,45	: -	: -	: $IRA_{400}E_1$: 2,2	: 0,019	: 5 <
: $A_{26}^{(a)}$: 3,6	: -	: -	: $A_{26}E_1$: 3,2	: 0,287	: 18

(a) Copolymères commerciaux (JANSSEN)

Tableau VII : Caractéristiques des polymères après échange

Dans le cas de la relation d'échange, le volume poreux des différents échantillons est constant. Par contre, on note une importante augmentation de la surface spécifique (dans le cas des échantillons P_5E_1 et P_6E_1). Cette variation est probablement due au fait que les copolymères échangés n'ont pas été passés au soxhlet méthanol. Or, la surface spécifique varie d'une manière importante en fonction du solvant utilisé en dernier lieu [24].

Les copolymères échangés présentent au niveau de la surface, des microgels identiques à ceux du support de départ comme le montre la figure 19 qui représente la surface du polymère P_4E_1 observée en

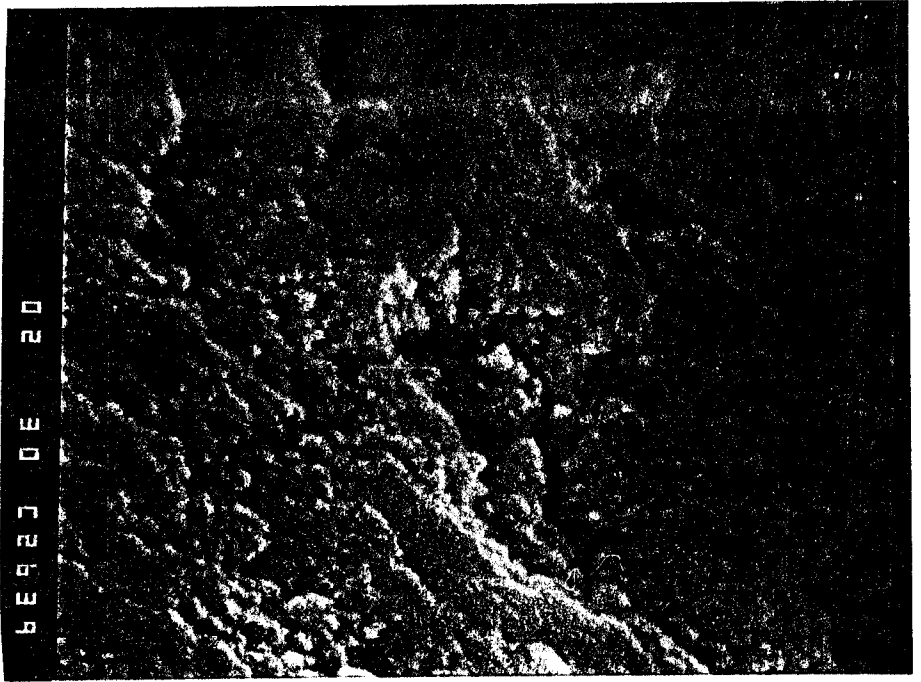
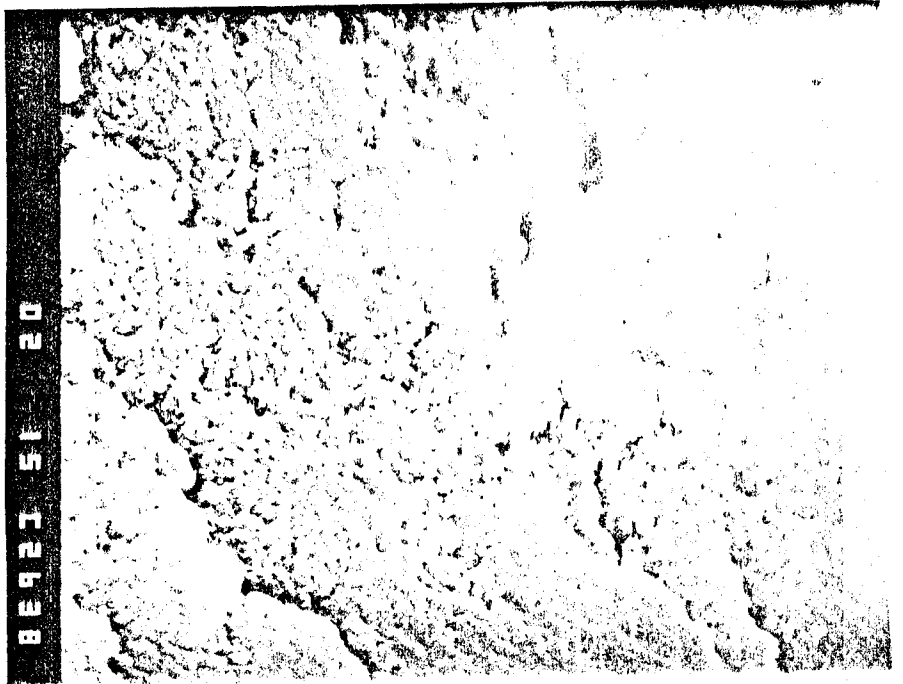


Figure 19 : Microscope électronique

Support P₆E₁ : échange
 $V_p = 0,254 \text{ cm}^3/\text{g} - S = 343,5 \text{ m}^2/\text{g}$



Support P₆E₂ : échange
 $V_p = 0,254 \text{ cm}^3/\text{g} - S = 343,5 \text{ m}^2/\text{g}$

1 μ

microscopie électronique à balayage. La répartition des pores est identique à celle des copolymères aminés de départ comme le montre la figure 20.

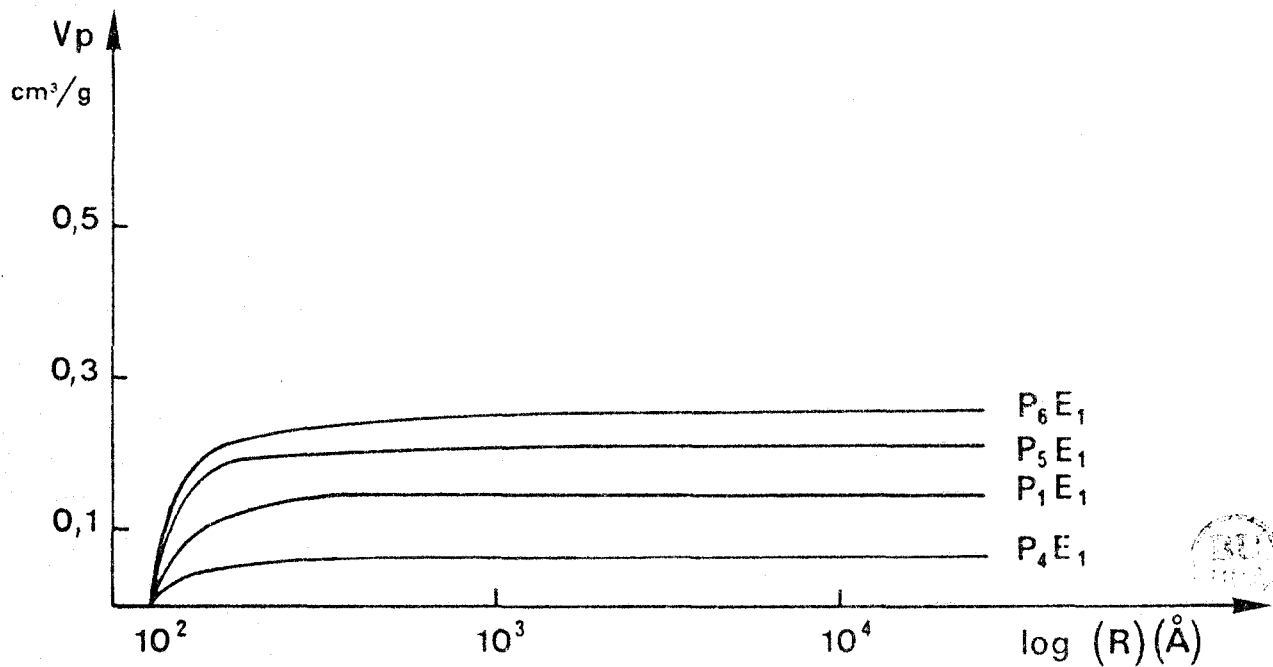


Figure 20

Répartition du volume poreux des polymères échangés.

V - COPOLYMERES SULFONES

Différents copolymères ont été synthétisés en modifiant le taux de sulfonation et les caractéristiques texturales du support. Les résultats sont regroupés dans le tableau VIII.

:Caractéristiques avant sulfonation:			Caractéristiques après sulfonation			
Echantillon	V_p cm ³ /g	S m ² /g	Echantillon	V_p cm ³ /g	S m ² /g	meq/g
P ₇	0,87	307	P ₇ S ₁	0,981	374	2,72
			P ₇ S ₂	0,810	446	1,15
			P ₇ S ₃	0,810	432	0,74
P ₃	1,15	72	P ₃ S ₁	1,21	75,5	2,67
			P ₃ S ₂	1,29	84,5	1,06
			P ₃ S ₃	1,06	73,5	0,70
P ₅	0,33	222	P ₅ S ₁	0,412	247	0,35

Tableau VIII : Caractéristiques des copolymères sulfonés

Les courbes des figures 21 représentent la distribution des volumes poreux des différents échantillons avant et après sulfonation. D'après les résultats du tableau VIII, on remarque que le volume poreux des différents échantillons n'est pas affecté lors de la sulfonation.

De même, la répartition des pores avant et après réaction est sensiblement identique. Seule une augmentation de la surface spécifique est à remarquer dans le cas du support P₇. Cette variation est probablement due à l'apparition de micropores, pores inférieurs à la limite de détection du porosimètre à mercure, que l'on n'a pas pu malheureusement mettre en évidence.

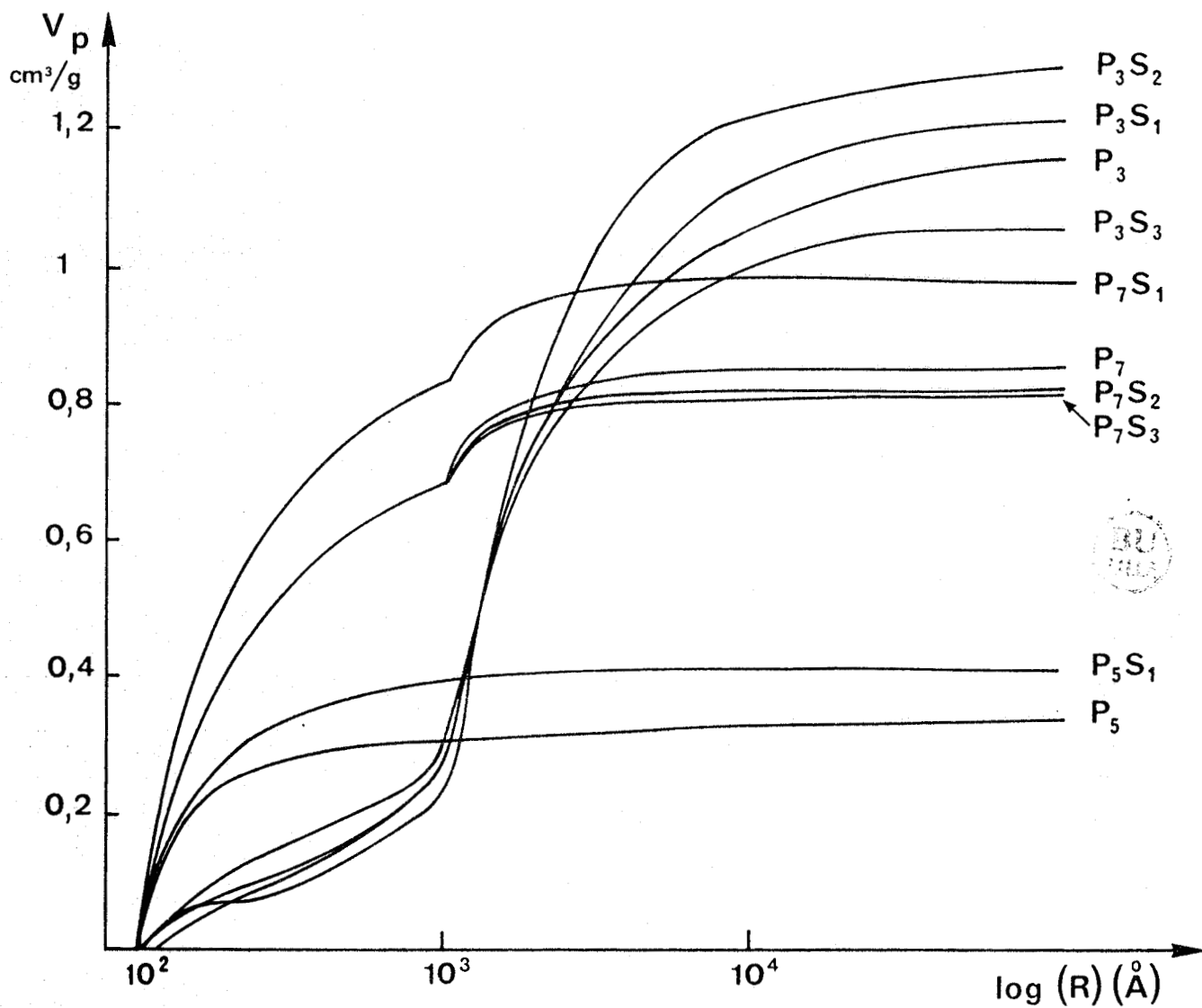


Figure 21 : Répartition du volume poreux DVB-Styrène sulfoné

VI - STABILITE THERMIQUE DES DIFFERENTS SUPPORTS

Nous avons étudié la stabilité thermique des différents supports sous azote et avec une programmation de température de 2°C par minute. Les courbes des figures 22, 23, 24 et 25 représentent respectivement la décomposition du copolymère DVB, du copolymère aminé, du copolymère échangé et du copolymère sulfoné. Les différentes modifications chimiques apportées au support de base (copolymère styrène-DVB) ont pour objet de diminuer la stabilité thermique des systèmes. Néanmoins, les différents polymères modifiés sont stables jusqu'à des températures voisines de 130°C. Cette stabilité thermique est largement suffisante pour l'étude des réactions envisagées qui s'effectuent au plus à 110°C.

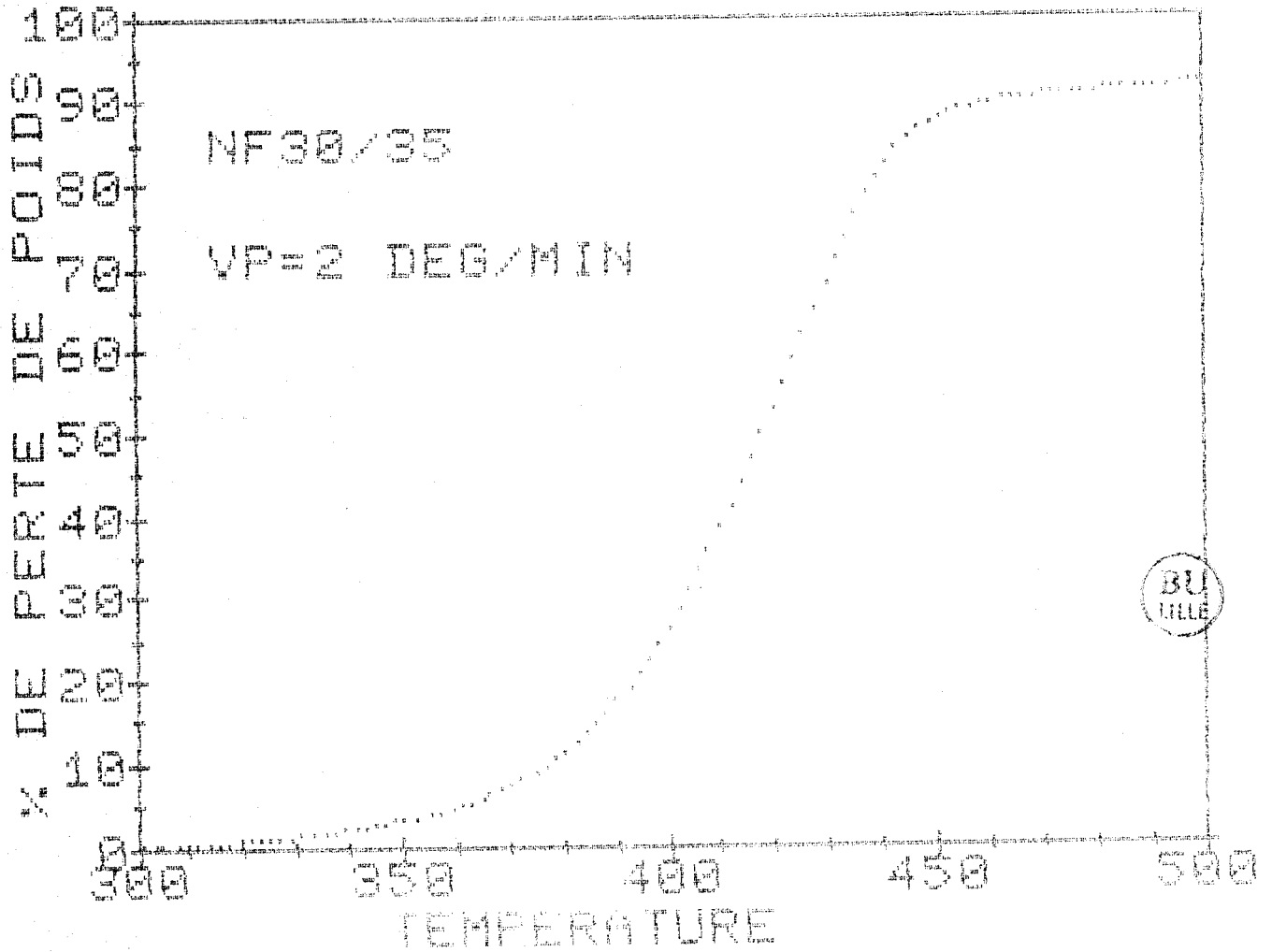


Figure 22 : Analyse thermogravimétrique du copolymère DVB-styrène non fonctionnalisé sous azote pure

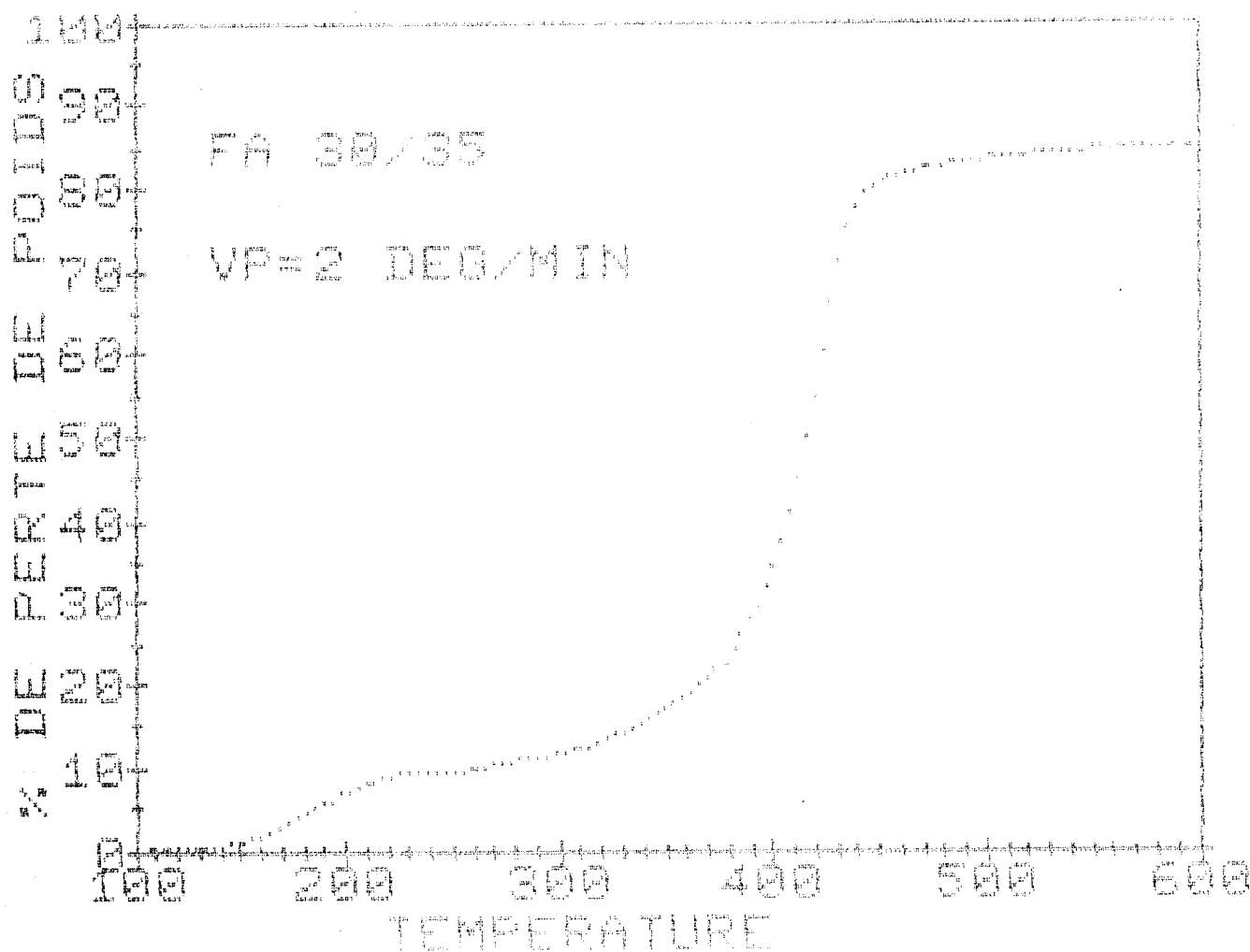


Figure 23 : Analyse thermogravimétrique du copolymère
DVB-styrène aminé P₃A₁ sous azote

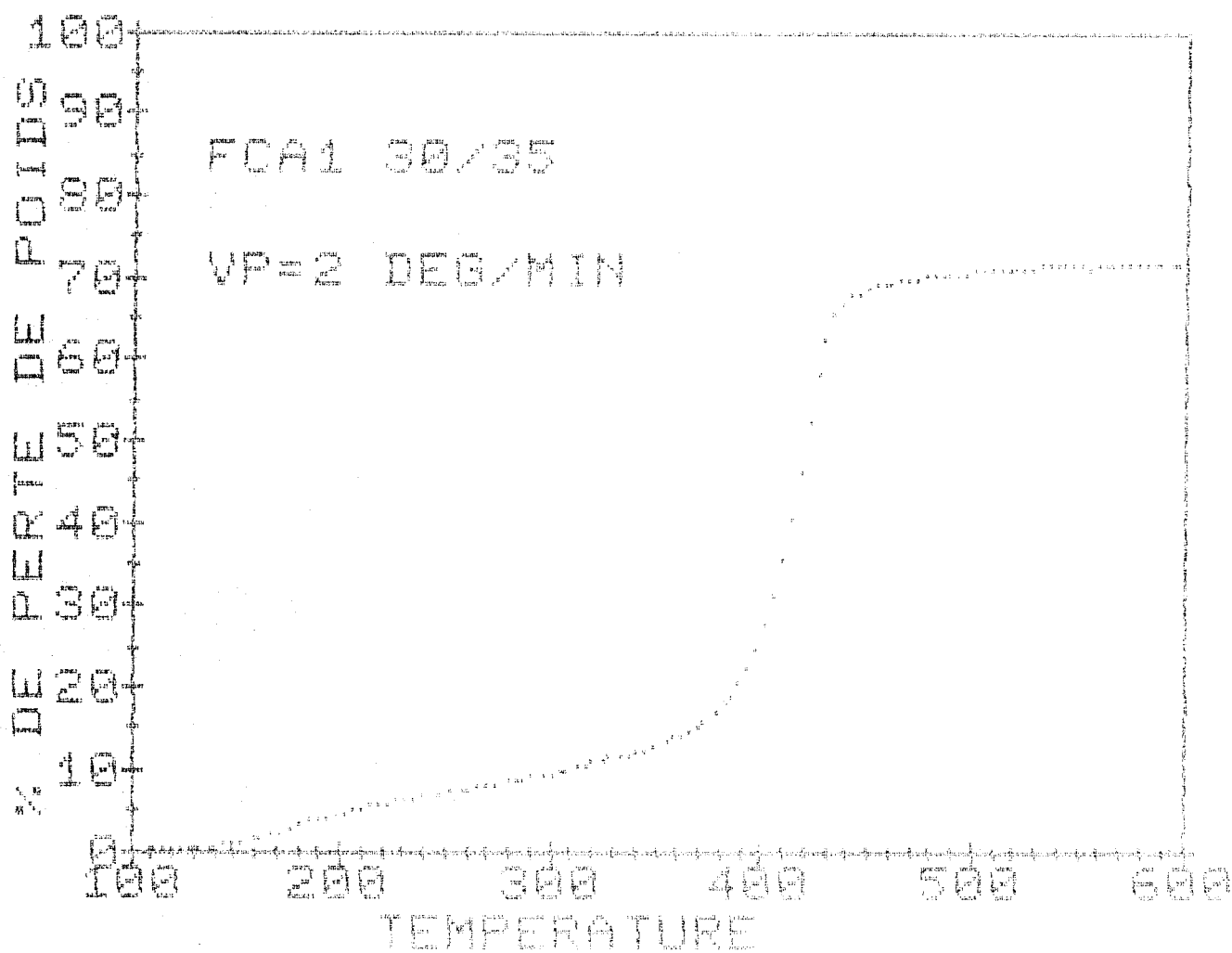


Figure 24 : Analyse thermogravimétrique du copolymère
DVB-styrène échangé avec (P_5E_1) $NaBH_4$ sous azote

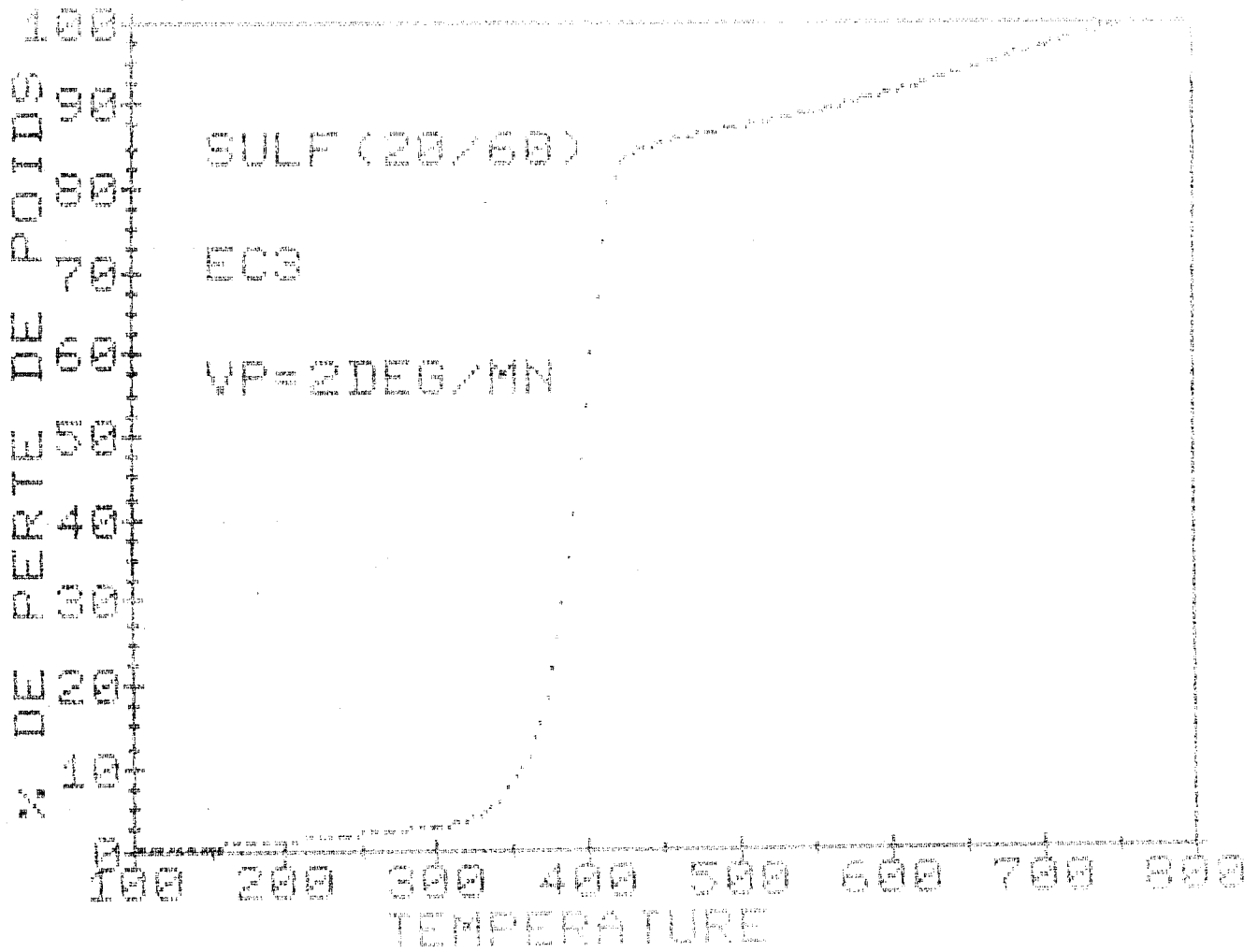


Figure 25 : Analyse thermogravimétrique du copolymère
DVB-styrène sulfoné (P₃S₃)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--0000000--

- [1] H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN et GUYOT
J. Appl. Polym. Sci. 23, 927 (1979)
- [2] H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN et A. GUYOT
Angew. Makromol. Chem. 80, 31-51 (1979)
- [3] W.L. SEDEREL et C.J. DEJONG
J. Appl. Polym. Sci., 1973, 17, 2835
- [4] H. JACOBELLI
Thèse d'état n° 76-30 ; Lyon (1976)
- [5] STELIANA MAXIM, I.G. POINESCU, STELA DRAGAN et M. DIMA
Revue Roumaine de Chimie 17, 8, 1437-1445 (1972)
- [6] PEPPER K.W., PAISLEY, H.M. YOUNG M.A.
J. of Chem. Society 4097 (1953)
- [7] M.G. BLANC
Bull. Soc. Chem. 33 p 313 (1923)
- [8] R.E. BARRON et JAMES S. FRITZ
Réactive Polymère, 1 (1983) 215-226
- [9] GALEAZZI, LUCIO (Montedison S-pA) Ger, offen ; 2, 455, 946 ;
05 juin 1975
- [10] B.O. COLEMAN, R.M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 77, 5472 (1955)
- [11] J. MORCELLET-SAUVAGE, C. LOUCHEUX.
Makrom. Chem. 176, 315 (1975)

- [12] K.W. PEPPER ; H.M. PAISLEY et M.A. YOUNG
Propriétés of Ion Exchange Resins in relation to their
structure - Part VI* (* Part V, J. 1953, 844). Anion-exchange
Resins derived from styrène - divinylbenzène copolymère)
WHEATON and BAUMAN
- [13] India, Eng. Chem. 1951, 43, 1088
- [14] LINARTE LAZCANO R. ; GERMAIN J.E.
Bul. Soc. Chem. France ; n°5, 1869 (1971)
- [15] F. HELFFERICH
"Ion exchanges" Mr GRAW HILL, New York, 1962
- [16] SCHIFTER I, Thèse de spécialité ; Lyon (1975)
- [17] NUNG MIN YOUN, KYOUNG BAEPARK et YOUNG
Soo G. YOUNG - Tetrahydron Letters, Vol 24, n° 48, pp
5367-5370 (1983)
- [18] J. LIETO, D. MILSTEIN, R.L. ALBRIGHT, JU. MINKJEWICZ, BC
GATES.
Polymeric supports For Catalysts ; CHEMTECH JANUARY 1983.
- [19] L. MUTEAU, F. REMY, J.C. CARLU et C. CAZE
Eur. Polym. J. 20, 6, 595-598 (1984)
- [20] G. GELBARD
L'actualité chimique 7, 1984
- [21] A. GUYOT, Colloque G.F.P. LILLE 1985
- [22] B.N. KOLARZ, P.P. WIECZORER
Die Ang. Makro. Chimie 96 (1981) 201-214
- [23] J. BALDRIAN; B.N. KOLARZ, H. GALINA
Coll . CZECHOSLOVAK Chemical Comm Vol 46 (1981) 1675-1681
- [24] NEGRE, Thèse de 3ème Cycle n° 701 (1978) - Lyon

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA REDUCTION SELECTIVE DU CINNAMALDEHYDE

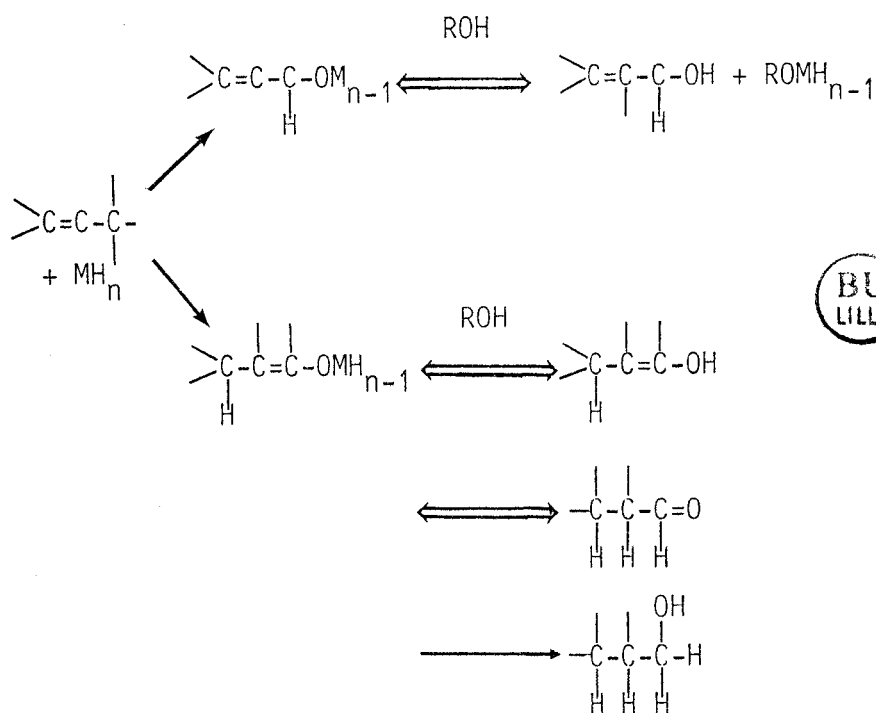
--0000000--

INTRODUCTION

--0000000--

Nous allons dans cette partie, nous intéresser à la réduction sélective des aldéhydes ou cétones α, β insaturés.

D'une manière générale [1], la réduction par un hydrure des aldéhydes et cétones α, β insaturés peut se schématiser par :



Cette réduction conduisant donc à 2 composés, un alcool α, β insaturé et un alcool saturé, on a une compétition entre les centres réductibles.

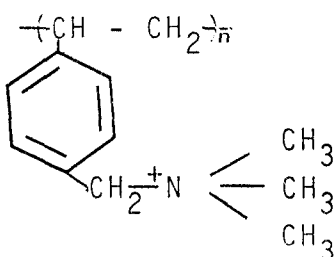
La sélectivité de la réduction dépend de plusieurs facteurs :

- la polarité du solvant : en règle générale, la réduction sélective du groupement carbonyle est fonction de la polarité du solvant [2], on observe le classement suivant :

méthanol > propane 2-ol > tétrahydrofurane > éther...

- la présence d'agents basiques : dans ces conditions on favorise la réduction de l'insaturation [3].

En 1977 [4], apparaissait la première description d'un agent réducteur supporté. Celui-ci était obtenu par échange entre un site ammonium quaternaire supporté par un polymère et NaBH_4 symbolisé par la notation BER.



Avec cet agent et en milieu éthanol, on réduit les fonctions cétones et les fonctions aldéhyde. Dans cette communication deux idées essentielles ont été émises.

La cinétique de réduction d'un tel système étant environ 25 fois plus faible que celle observée en présence de NaBH_4 , le système devrait être sélectif.

Des réductions effectuées par 2 résines différentes ont montré que les supports poreux sont moins réactifs que les supports de type gel. Deux types de sélectivité de la réduction pour des réactifs de type BER ont depuis été étudiés [5], l'un porte sur la sélectivité entre aldéhyde et cétone [6], l'autre sur la sélectivité de réduction de composés carbonyles α , β insaturés [7]. On note également quelques études sur la sélectivité à l'intérieur d'une famille (aldéhyde et cétone) [8].

La réduction des composés carbonyles α , β insaturés peut s'effectuer soit en milieu alcoolique soit en solvant aprotique. Dans ce dernier cas, les rendements ne sont pas affectés mais la réaction est plus lente.

M. SALUNKHE et col [9] ont signalé une différence de réactivité entre des supports de textures différentes et nous avons étudié l'influence

de la texture du support sur la cinétique de réduction du cinnamaldéhyde.

I - MODE OPERATOIRE DE L'ETUDE DE LA REDUCTION

1-1 Polymères supports

Les polymères supports utilisés sont ceux décrits dans la première partie auxquels viennent s'ajouter l'IRA400 et l'A₂₆. Les caractéristiques des composés sont rappelés dans le tableau I.

Echantillon	S m ² /g	V _p cm ³ /g	meq/g de BH ₄
IR _{A400} E ₁	5 <	0,019	2,20
A ₂₆ E ₁	18	0,287	3,20
P ₆ E ₁	343	0,254	0,50
P ₅ E ₁	162	0,211	0,80
P ₁ E ₁	42	0,150	1,65
P ₄ E ₁	5 <	0,06	2,00



Tableau I : Caractéristiques de polymères supports

1-2 Stabilité des résines échangées

Les résines stockées et séchées sous vide perdent petit à petit leur capacité d'échange comme le montre le tableau II.

Les résultats de cette étude montrent que le nombre de sites BH₄⁻ fixé sur le support diminue constamment avec l'évolution de la surface spécifique et le volume poreux.

L'hydrure laissé plus longtemps dans l'étuve à 65°C sous vide primaire se décompose complètement, par suite les polymères modifiés seront conservés à température ambiante (25°C) sous azote et pas plus de 6 semaines.

Echantillon	meq/g de Cl ⁻	meq/g BH ₄ ⁻ temps 2h30	meq/g BH ₄ ⁻ temps 48h
IR _{A400} E ₂	-	2,30	2,2
A ₂₆ E ₂	3,6	3,35	3,2
P ₁ E ₂	1,73	1,65	0,96
P ₄ E ₂	3,4	2,31	2
P ₅ E ₂	1,065	0,79	0,50
P ₆ E ₂	0,663	0,50	0,17

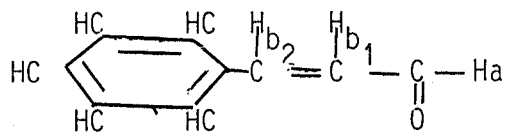
Tableau II : Evolution de la résine sous forme de BER.

2 - Mode Opératoire

On pèse dans un ballon de 50 ml 0,132 g (1mmole) de cinnamaldéhyde (CIA), on introduit à l'instant t=0 1 eq d'agent réducteur préalablement gonflé avec 20 ml de méthanol pendant 15 mn. Au temps t, on arrête la réaction par simple filtration, puis on évapore le méthanol sous vide primaire. Le produit obtenu après évaporation est analysé par RMN ¹H.

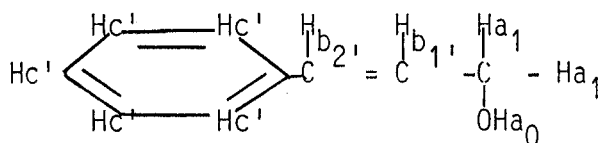
Les spectres de RMN du proton ont été dressés, à température ambiante dans un solvant CDCl₃ avec le TMS en référence interne.

Le précurseur utilisé est le cinnamaldéhyde.



On constate un déplacement chimique du proton Ha couplé à (9,7 ppm) situé vers les champs faibles, on observe aussi le système de couplage (b₂, b₁) relatif aux protons vinyliques vers (6,5 ppm) et finalement on observe un massif correspondant aux protons Hc du cycle benzénique vers (7,5 ppm).

L'adduit est l'alcool cinnamique :



Il y a apparition sur le spectre d'un doublet vers 4,2 ppm qui correspond au couplage d'un proton Ha₁ avec le proton Hb₁ (fig 1).

Le pic Ha₀ qui caractérise le groupement alcool se situe dans la zone des champs forts vers (2,2 ppm) et finalement on observe vers 6,5 ppm et 7,4 ppm des massifs des protons vinyliques (Hb₁, Hb₂) et des protons aromatiques (Hc).

L'étude cinétique est suivie par RMN de proton. Le pourcentage d'alcool formé et le pourcentage d'aldéhyde disparu est obtenu par intégration :

- soit S₁ représente l'intégration de proton Ha₁ de l'alcool cinnamique,

- soit S₂ représente l'intégration du proton Ha aldéhydrique.

$$\% \text{ d'alcool formé} : \frac{S_1/2}{S_2 + S_1/2} \times 100$$

$$\% \text{ d'aldéhyde resté} : \frac{S_2}{S_2 + S_1/2} \times 100$$

Le milieu réactionnel peut également être caractérisé par infrarouge. L'absorption du groupe carbonyle dans l'aldéhyde conjugué est situé à 1700 cm^{-1} .

L'aldéhyde est également caractérisé par une absorption située vers 2760 cm^{-1} qui est très spécifique des vibrations C-H des fonctions aldéhydriques. On note également à 1500 cm^{-1} , une bande correspondant aux vibrations de valence des doubles liaisons (-C=C-) du noyau benzénique, à $1620-1670\text{ cm}^{-1}$ une bande due à la vibration de valence des doubles liaisons conjuguées avec le phényle.

La fonction alcool est caractérisée par l'apparition d'une bande large du groupement (OH_a) de l'alcool formé (fig 2) et on note la disparition des absorptions caractéristiques de l'aldéhyde.

La quantité relative d'alcool et d'aldéhyde peut également être obtenue en mesurant l'abondance relative des ions moléculaires du cinnamaldéhyde et de son alcool correspondant à m/e (132) et m/e (134) (fig 3).

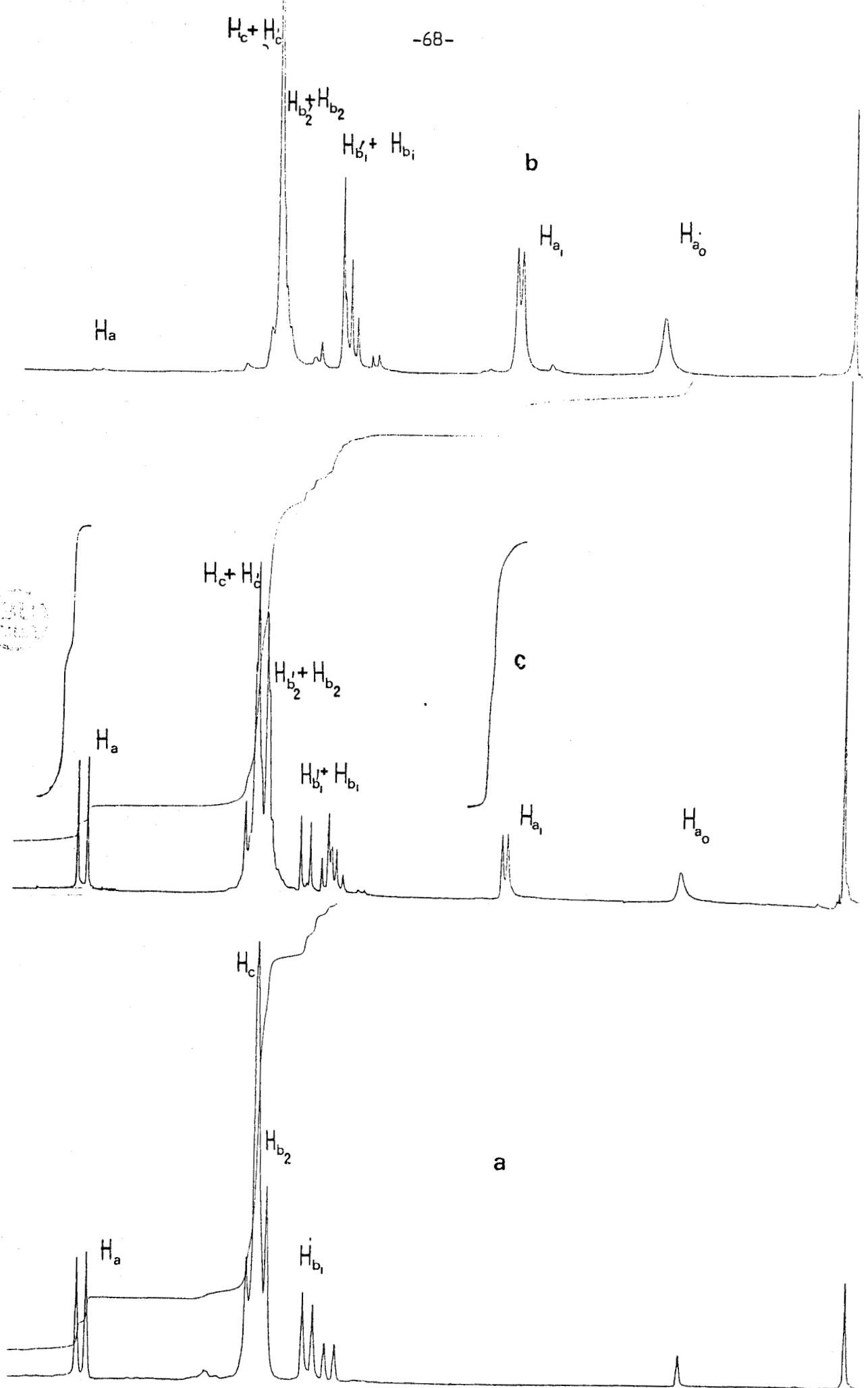


Figure 1 : Spectres RMN ^1H , solvant CDCl_3 , référence TMS
a) cinnamaldéhyde - b) alcool cinnamique - c) système réactionnel

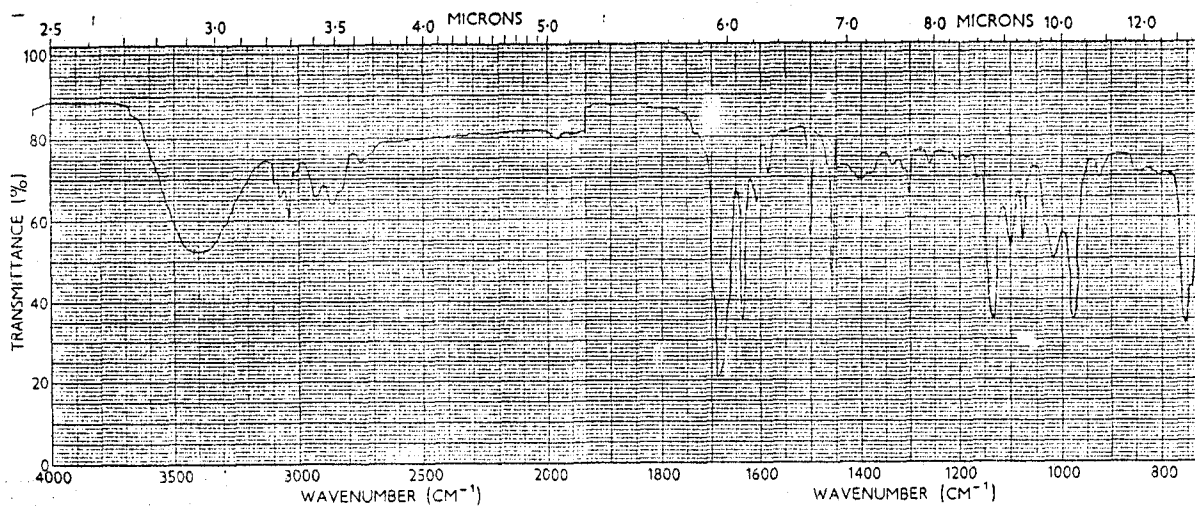


Figure 2. : Spectre I.R. du mélange réactionnel

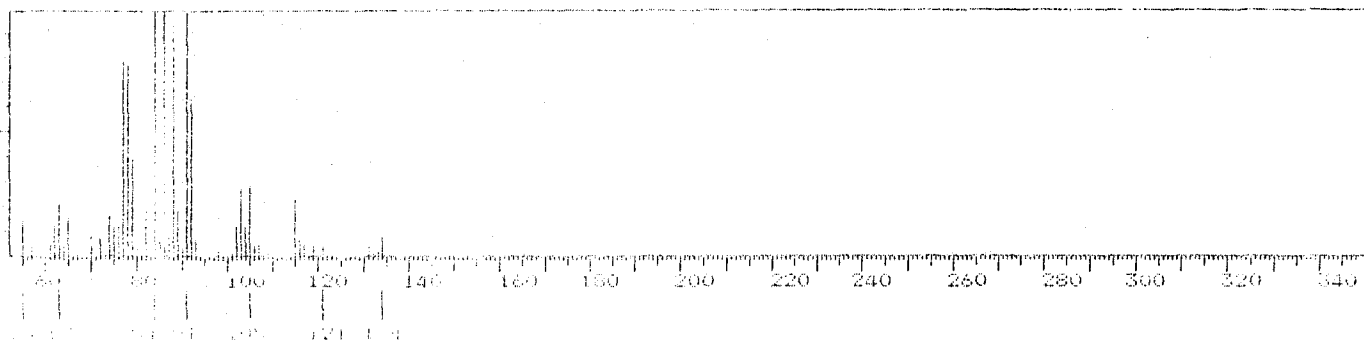


Figure 3 : Spectre de masse du mélange réactionnel

II - RESULTATS

2-1 Etude de la résine A₂₆

La résine A₂₆ est une résine commerciale dont les caractéristiques sont données dans le tableau I. Divers essais cinétiques ont été effectués suivant le mode expérimental développé précédemment, les résultats sont regroupés dans le tableau III.

A ₂₆ E ₂ 1,25 mmol BH ₄ ⁻ 1 mmol CIA		A ₂₆ E ₂ 1 mmol BH ₄ ⁻ 1 mmol CIA		A ₂₆ E ₂ 0,5 mmol BH ₄ ⁻ 1 mmol CIA	
Temps(mn)	[Al-Cin] mmol/l	Temps(mn)	[Al-Cin] mmol/l	Temps(mn)	[Al-Cin] mmol/l
0	0	0	0	0	0
5	0,359	5	0,327	5	0,167
10	0,511	15	0,463	15	0,336
15	0,636	20	0,575	20	0,39
25	0,806	30	0,712	30	0,46
30	0,843	45	0,83	45	0,51
45	0,940	50	0,85	50	0,527
55	0,970	110	0,99	60	0,53

[Al-Cin] = [Alcool cinnamique]

TABLEAU III : RESULTATS CINETIQUES CONCERNANT LE SUPPORT A₂₆

L'évolution de la concentration en alcool cinnamique en fonction du temps est reportée sur la figure 4. A partir de ces résultats, il est possible de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au groupement BH₄⁻ porté par le polymère en traçant Log v₀ en fonction de Log [BH₄⁻]₀. L'ordre obtenu est pratiquement égal à 1.

2-2 Etude comparative des différents supports

Cette étude a été conduite sur l'ensemble des supports définis précédemment. Les concentrations en cinnamaldéhyde et en BH₄⁻ sont

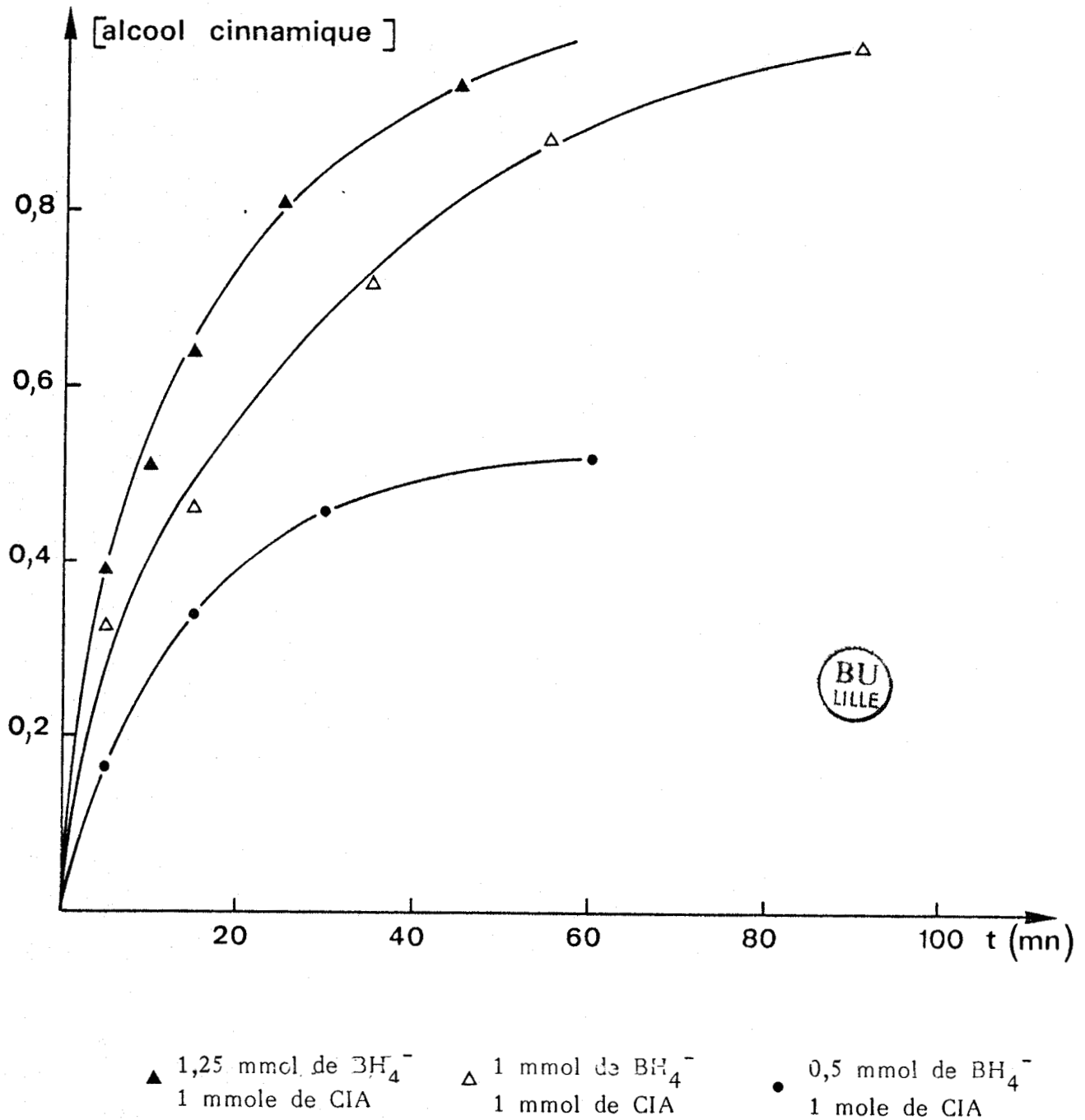


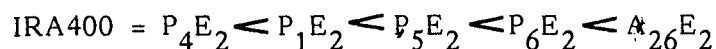
Figure 4 : Cinétique de réduction du cinnamaldéhyde par la résine A₂₆E₂ pour différents rapports de concentration

identiques et égales à 10^{-3} mole/l. Les résultats sont reportés dans le tableau IV et sur la figure 5.

IRA400		P_4E_2		P_1E_2		P_5E_2		P_6E_2	
Temps (mn)	Concentration (mmol/l)	Temps (mn)	Concentration (mmol/l)	Temps (mn)	Concentration (mmol/l)	Temps (mn)	Concentration (mmol/l)	Temps (mn)	Concentration (mmol/l)
20	0,352	11	0,1666	15	0,333	15	0,3931	12	0,3521
30	0,4375	26	0,3551	30	0,4918	30	0,5851	30	0,5551
45	0,4647	45	0,4583	60	0,7121	58	0,7691	58	0,795
125	0,73	82	0,625	115	0,85	125	0,92	75	0,86
150	0,8006	180	0,838	180	0,93	163	0,95	165	0,96
250	0,90	285	0,911	210	0,9455	180	0,9761	180	0,98

TABLEAU IV : RESULTATS CINETIQUES OBTENUS A PARTIR DES DIFFERENTS SUPPORTS
 $[BH_4^-] = [cinnamaldéhyde] = 10^{-3}$ mole/L.

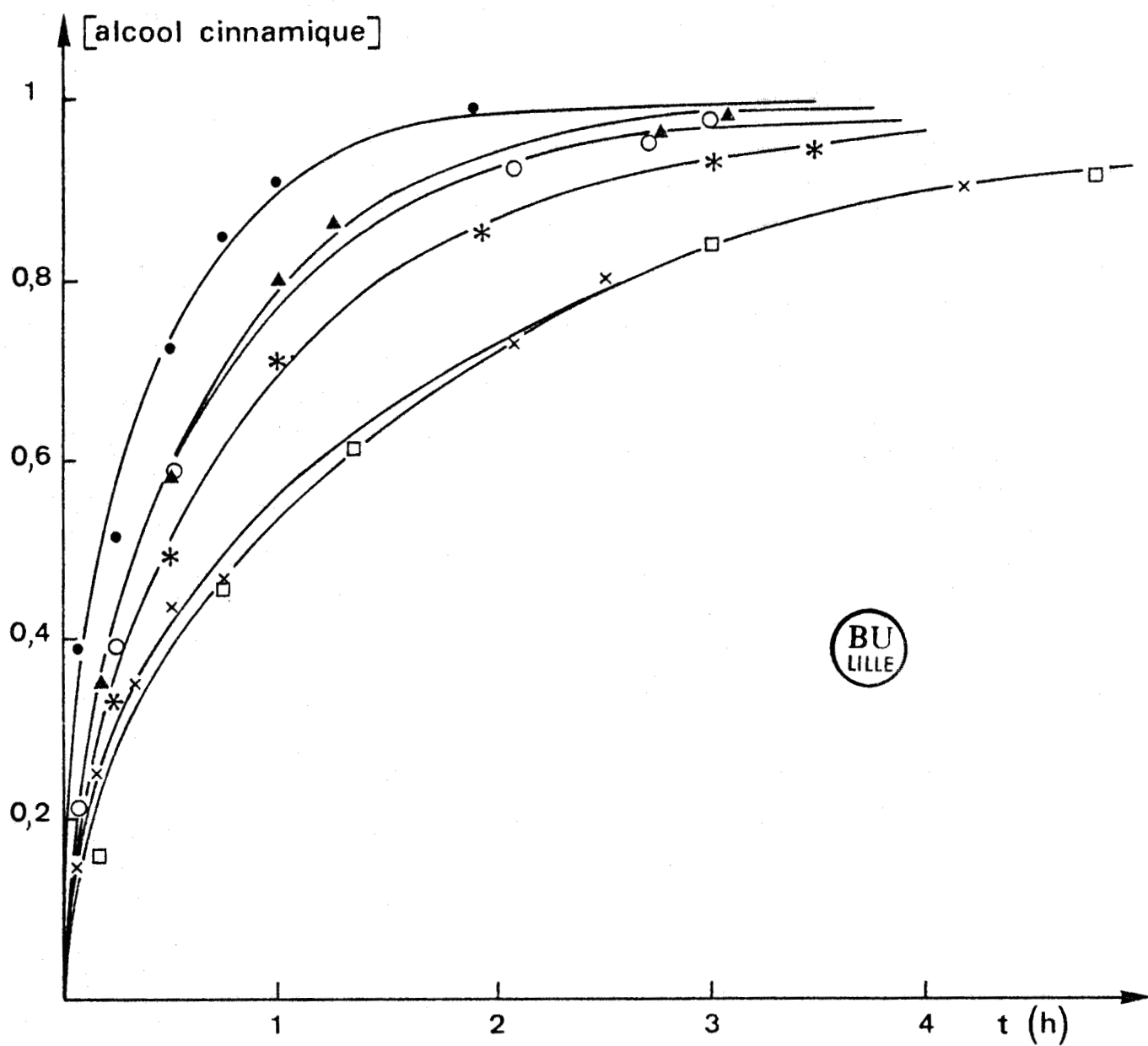
Ces résultats permettent de classer la sélectivité des différents supports :



En règle générale, deux paramètres régissent la réactivité d'un support :

- la diffusion du substrat à l'intérieur du support,
- l'accessibilité au site réactif.

Le support le moins réactif est un support de type gel. Dans ce cas, de manière générale, l'accessibilité est bonne et la diffusion mauvaise, néanmoins, le solvant utilisé dans la réaction d'hydrogénation n'est pas compatible avec la chaîne du support ce qui a pour effet de limiter l'accessibilité. Les supports P_1 , P_5 et P_6 sont préparés à taux de porogène constant et à taux de DVB croissant. L'accessibilité décroît généralement avec le taux de réticulation du système. Néanmoins, les supports ont subi des modifications chimiques qui ont pour effet de n'atteindre que les sites



- P_4E_2
- × $IRA400E_2$
- * P_1E_2
- P_5E_2
- ▲ P_6E_2
- $A_{26}E_2$

Figure 5 : Cinétique de réduction du cinnamaldéhyde par les différents supports.

accessibles (la capacité de ces trois supports est d'ailleurs dans l'ordre :

$$P_4E_2 > P_1E_2 > P_5E_2 > P_6E_2$$

En fait, la réactivité des supports est l'image de la diffusion des réactifs à travers ces supports. La diffusion est d'autant plus facile que la porosité du système est importante ce qui explique l'ordre observé.

Conclusion

Nous avons pu montrer que la texture du support influe sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation sélective des aldéhydes α, β éthyléniques. De par le mode de synthèse envisagé à savoir post fonctionnalisation d'un support styrène-DVB, le facteur accessibilité est pratiquement sans effet.

La porosité du système est le facteur prédominant, au plus le système est poreux, au plus la diffusion est facile. On peut proposer dans le but d'obtenir des polymères plus réactifs, des supports ne présentant que des macropores peu fonctionnalisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- 1) W.R. JACKSON and A. ZURQUIYAH
J. Chem. Soc. (1965) 5 280
- 2) K. IQBAL and W.R. JACKSON
J. Chem. Soc. (c), p 616-620/1968)
- 3) E. ELISBERG, H. VANDERHAEGHE and T.F. GALLAGHER J. Amer.
Chem. Soc., 1952, 74, 2814
- 4) H.W. GIBSON and F.C. BAILLY
J. Chem. Soc. Chem. Commun 815 (1977)
- 5) R.S. HEDGE, U.S. PATENT
41, 07,099 (1978)
- 6) Tetrahydron Letters, Vol. 24, N°48, pp 5367-4370, 1983.
- 7) a) C.G. OVERBERGER and K.N. SANNES
Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 13, 99 (1974)
b) C. LEZNOFF
Chem. Soc. Rew, 3, 68 (1974)
c) N.M. WEINSHENKER and C.M. SHEN
Tetrahydron Letters, 3281 (1972)
d) A.Mc KILLOP and D.W. YOUNG,
Synthesis 401 (1979) and 481 (1979)
e) A.R. and e, Mih Jagadale, R.B. MANE and MM. SALUNKHE
"Borohydnde reducing agent derived from anion exchange
resin : selective reduction of α, β unsaturated carbonyl
compounds"
The second international conférence on "Polymer supported
reactions in organic chemistry" at Lancaster (U.K.), 2 to
5 July (1984)

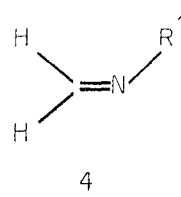
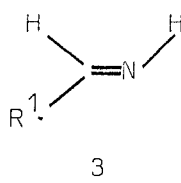
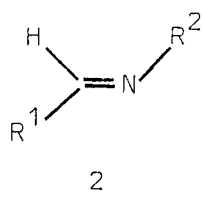
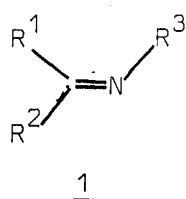
- 8) a) A.L. GEMAL and J.L. LWCK
Tetrahedron Lett, 4077 (1981)
- b) Y. YAMAMOTO, H. TOI, A. SONODA and S. I. MURAHYSHI
J. Am. Chem. Soc. 98, 1965 (1976)
- c) G.C. ANDREWS
Tetrahedron Lett., 697 (1980)
- d) A.C. GEMAL and J.L. LUCH
J. Org Chem. 44, 4187 (1979)
- 9) J. BALDRIAN, B.N. KOCARZ, H. GALINA coll
Czechoslovak Chemical Comm. Vol. 46 (1981) 1675-1681

--0000000--

TROISIEME PARTIE

-=0000000=-

Les imines, composés isoélectroniques des cétones constituent une classe fondamentale en synthèse organique. Elles sont utilisées, par exemple, comme intermédiaires dans la synthèse d'alcaloïdes. Plusieurs revues concernant notamment leur préparation, structure et propriétés chimiques leur ont été consacrées (1). Leur stabilité est directement fonction de leur degré de substitution : les imines trisubstituées 1 sont parfaitement stables ; les aldimines 2 substituées par des groupements alkyles

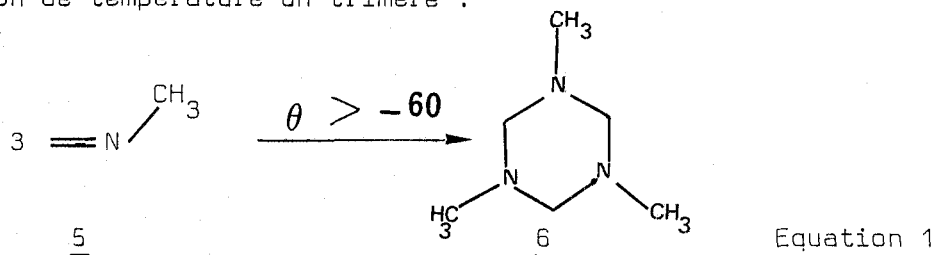


sont peu stables à température ordinaire. Quand aux aldimines monosubstituées sur le carbone 3 et aux N-alkylméthylèneamines 4, elle étaient encore récemment pratiquement inconnues (2). C'est grâce à deux techniques particulières (3)(4), la thermolyse éclair (FVT) et les réactions phase gazeuse/phase solide (GSR) (voir description de l'appareil page 80), qu'elles ont pu être synthétisées en quantité préparative. Ce travail constitue la thèse de 3ème cycle de J.C. Guillemin (5)(6).

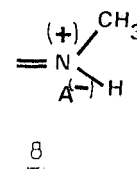
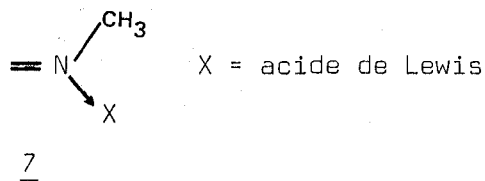
La réactivité de ces imines est très grande et nécessite en permanence, l'utilisation d'une technique de préparation et d'un appareillage particuliers : en effet elles se trimérisent ou se polymérisent lorsque la température de la solution dans laquelle elles se trouvent s'élève au-dessus de -60°C ; la polymérisation est même immédiate à basse température avec une trace d'oxygène.



On pouvait espérer utiliser cette très grande réactivité en synthèse organique. Si des nucléophiles, tels que les thiols ou les amines conduisent bien à des réactions d'addition, et ce, même à très basse température, la plupart des autres réactions que nous avons effectuées, par exemple, les cycloadditions ou les aminoalkylations ne conduisent qu'à des polymères. Nous avons réussi à stabiliser ces entités réactives sous la forme de deux équivalents synthétiques : les complexes donneur-accepteur et les sels d'immonium. Ce travail commencé par J.C. Guillemin a donné lieu à une prise de brevet national et international (7). L'objet de ce travail consiste à exploiter ce brevet : rechercher d'une part les meilleures conditions d'obtention des sels d'immonium et d'autre part trouver toutes les applications synthétiques possibles de ces entités. Pour cela, une molécule témoin sera utilisée : la N-méthylmethyléneamine 5; elle est en effet facilement préparée (voir p.106) à partir de précurseurs bon marché et donne toujours par élévation de température un trimère :



la N,N,N" triméthyl-1,3,5 triazine 6 facile à identifier par RMN. Nous étudierons successivement la préparation de différents complexes donneur-accepteur 7 et de sels d'immonium 8. Leur réactivité chimique sera ensuite étudiée.



PREPARATION DE LA N-METHYLMETHYLENEAMINE 5 PAR REACTION PHASE GAZEUSE/
PHASE SOLIDE (GSR)(RAPPEL)

Les réactions phase gazeuse/phase solide ont été mises au point au laboratoire (4-6). Le principe général est le suivant : un réacteur constitué d'un tube de pyrex et un doigt froid sont placés en série en tête d'une ligne de vide. Un réactif solide est réparti horizontalement en demi-section dans le réacteur entre deux tampons de laine de verre (schéma 1). Le précurseur vaporisé dans la ligne de vide en (a)

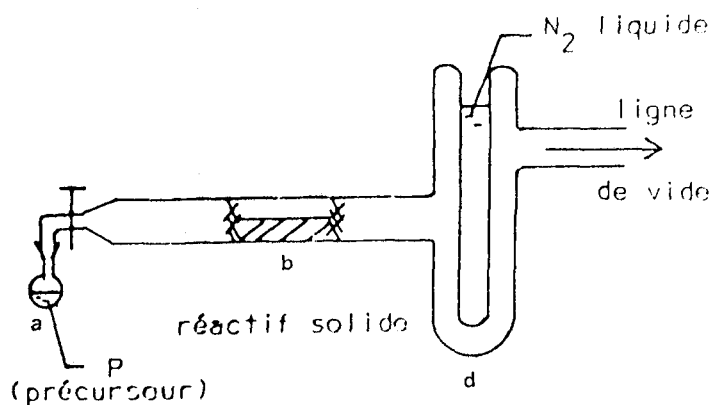
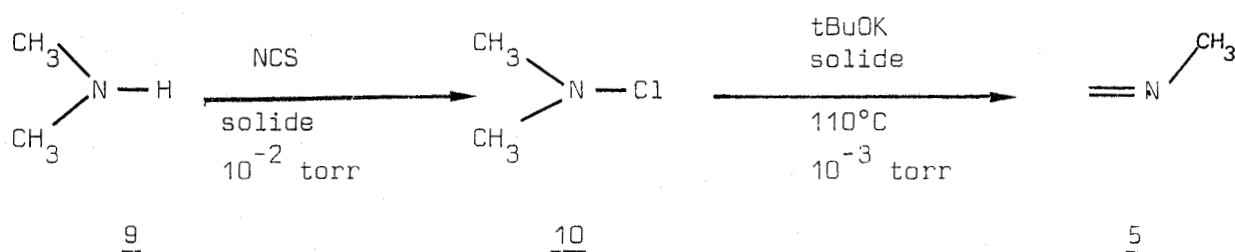


Schéma 1

REACTION - PHASE GAZ/PHASE SOLIDE SOUS
VIDE DYNAMIQUE

subit une transformation chimique au contact de ce solide (b), les produits formés sont directement piégés sur le doigt froid (d). Cette technique, tout d'abord utilisée pour la synthèse d'oléfines à forte tension de cycle (4) a été étendue à la synthèse d'hétérooléfines (8) et en particulier à la préparation d'imines non stabilisées (5,6).

La N-méthylméthylèneamine 5 a été synthétisée par N-chloration en phase vapeur de la N,N-diméthylamine 9 sur la N-chlorosuccinimide solide (NCS). La deshydrohalogénéation subséquente de la N-chloramine 10 par le t-butylate de potassium (t.BuOK) à 110°C conduit à l'imine 5 attendue en quantité préparative et avec un rendement excellent (équation 2).

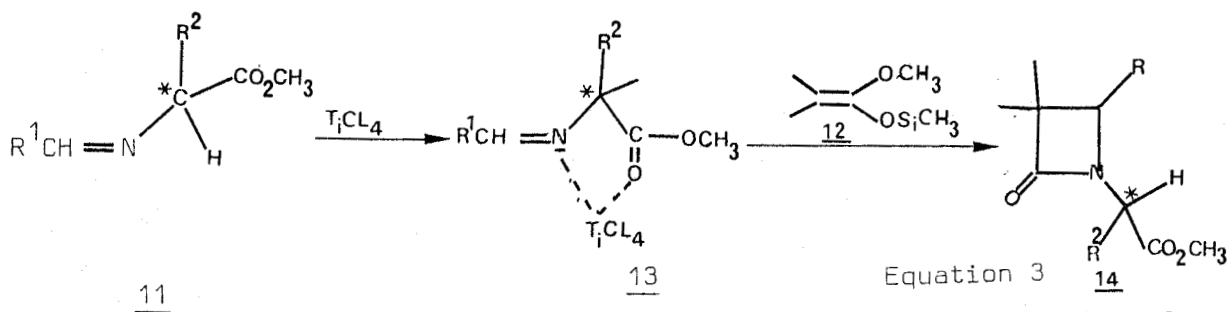


Equation 2

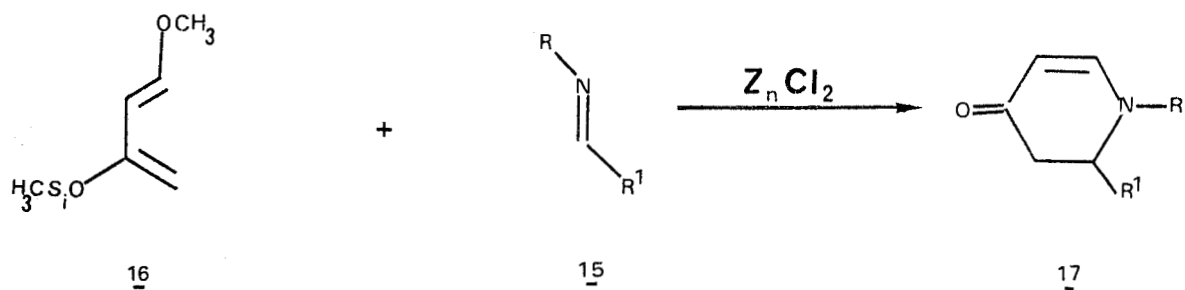
Celle-ci peut être stockée, sans décomposition en solution à -80°C et en absence d'oxygène. La trimérisation intervient lorsque la température s'élève au-dessus de -60°C (équation 1).

I. Complexes donneur-accepteur : imine 5/acide de Lewis

Nous avons, dans une première approche, stabilisé les imines réactives sous la forme d'un complexe donneur-accepteur imine-acide de Lewis. Cette démarche a connu récemment un développement important en synthèse à partir d'imines stables : par exemple, l'acétal de cétène 12 qui ne réagit pas avec l'imine 11, conduit par une réaction de cycloaddition au β -lactame 14 lorsque 11 est complexée avec le tétrachlorure de titane (9) (équation 3).

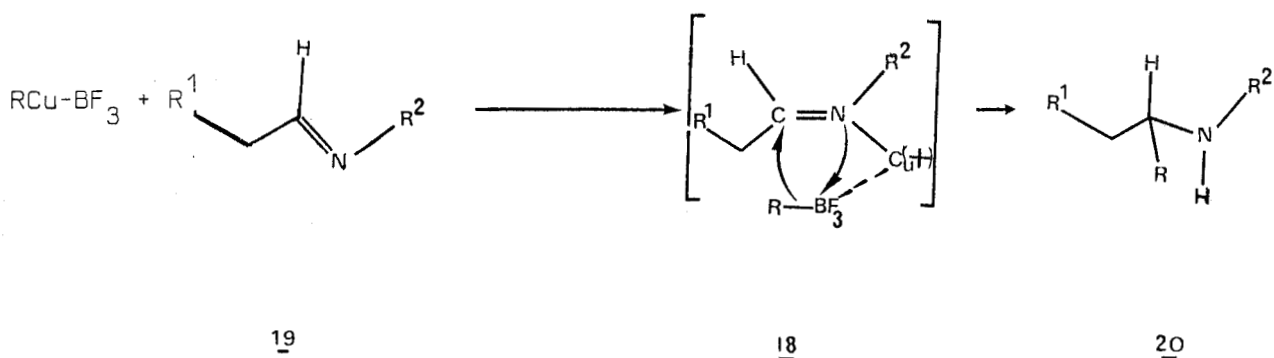


De même, alors que l'imine 15 ne réagit pas avec le diène 16, dans une réaction de cycloaddition de type (4 + 2), l'addition d'un acide de Lewis, le chlorure de zinc, permet de synthétiser régiosélectivement l'adduit 17 (équation 4)(10). Enfin l'organocuvreux 18 réagit sur des aldimines



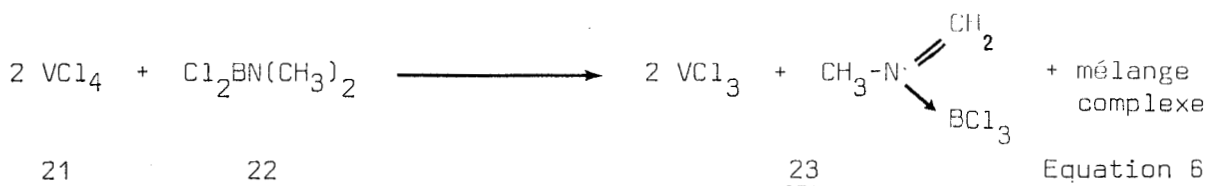
Equation 4

telles que 19 en présence d'éthérate de BF₃ pour donner l'amine secondaire 20 (Equation 5)(11).



Equation 5

Par contre, très peu de complexes de ce type ont pu être obtenus avec les imines non stabilisées. L'exemple le plus intéressant est la mise en évidence, dans un mélange, du complexe 23 issu de la réduction du tétrachlorure de vanadium 21 par le diméthylaminodichloroborane 22 (éq. 6) (12). L'imine complexée 23 est stable dans le milieu et a pu être caracté-



Equation 6

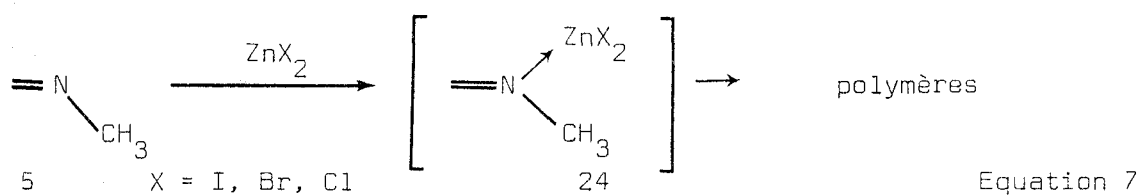
risée par spectroscopie IR. Cette approche semble cependant inapplicable en synthèse du fait de la formation de plusieurs produits secondaires difficilement séparables.

PREPARATION DE COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR DE L'IMINE 5

Nous avons effectué la complexation de la N-méthylméthylèneamine 5 avec les acides de Lewis suivants : dihalogénures de zinc (ZnI_2 , $ZnBr_2$, $ZnCl_2$), tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) et étherate de trifluorure de bore ($BF_3 \cdot OEt_2$)

1-1 Complexe donneur-accepteur entre les dihalogénures de zinc et l'imine 5

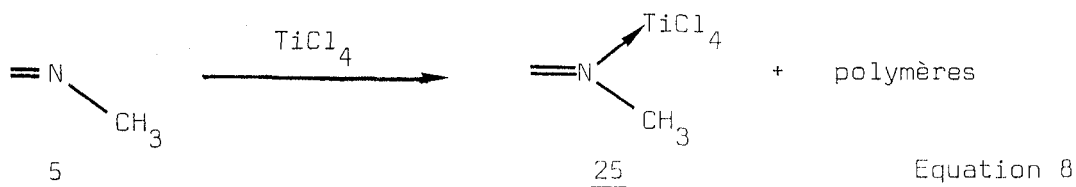
La réaction a été effectuée en utilisant successivement le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), le bromure de zinc ($ZnBr_2$) et l'iodure de zinc (ZnI_2). L'imine 5 en solution dans l'éther anhydre est maintenue sous azote à basse température ($< -80^\circ C$). Le dihalogénure de zinc est alors additionné lentement (voir partie expérimentale). L'analyse par RMN du proton des produits formés après réchauffement de la solution à température ordinaire et évapora-



tion du solvant n'a pas permis d'observer le complexe attendu 24.

1-2 Complexe donneur-accepteur entre le tétrachlorure de titane et l'imine 5

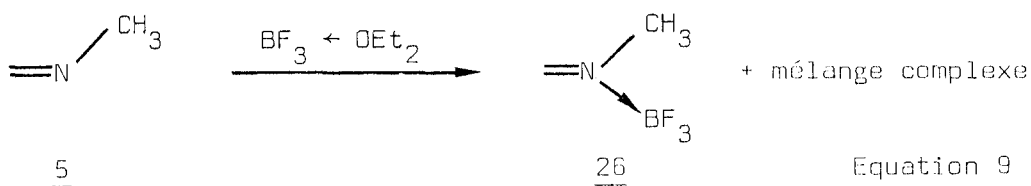
Dans une réaction similaire, le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) a été ajouté à l'imine maintenue à basse température ($< -80^\circ C$). L'analyse par RMN du proton montre la présence du complexe 25, caractérisé par le massif des protons du méthylène à 8,2ppm et celui des protons du méthyle à 3,75 ppm.



Cependant, le rendement de la réaction est moyen ($\approx 40\%$) et le complexe formé peu stable (durée de demi-vie de 24 heures environ à température ordinaire).

1-3 Complexe donneur -accepteur entre l'éthérate de BF_3 et l'imine 5

L'addition à basse température (-100°C) de l'imine 5 refroidie à -80°C dans l'éthérate de BF_3 ou l'addition inverse, conduit au complexe attendu 26 avec un rendement moyen de 30 % lorsque des quantités analytiques sont utilisées. Cette réaction n'a pu être étendue au plan préparatif du fait d'une polymérisation difficilement contrôlable de l'imine 5. Le complexe est suffisamment stable pour être sublimé au Kugelrohr à 110°C . En RMN du proton, le déplacement chimique du méthylène est à 7,90 ppm et celui du méthyle à 3,56 ppm.



Un léger déplacement à champ faible est ainsi observé par rapport à l'imine 5 ($\delta_{\text{N}=\text{CH}_2}$ 7,45 et 7,07 ppm et $\delta_{-\text{CH}_3}$ 3,4 ppm soit $\Delta\delta_{=\text{CH}_2}$: 0,5 ppm et $\Delta\delta_{-\text{CH}_3}$: 0,16 ppm, attribuable à la complexation de l'azote). En spectroscopie IR, la bande caractéristique $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ à 1683 cm^{-1} est comparable aux valeurs observées pour les systèmes substitués (12).

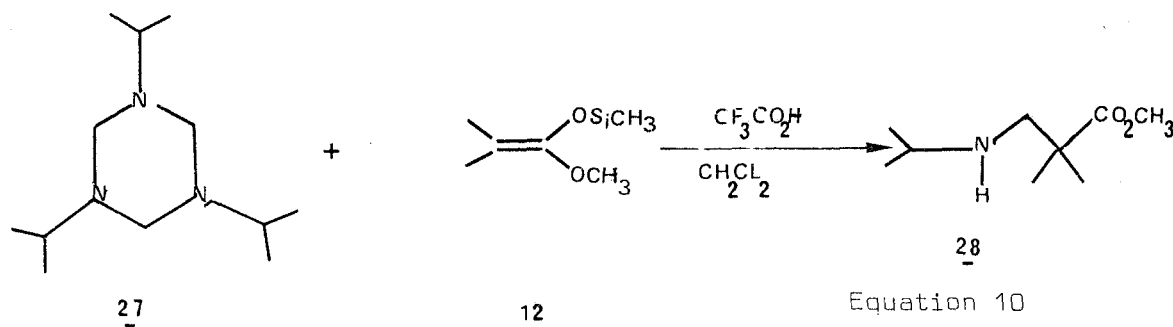
En résumé, les imines non stabilisées complexées par un acide de Lewis peuvent, dans certains cas, être obtenues mais restent néanmoins difficilement utilisables en synthèse.

II. Les sels d'immonium

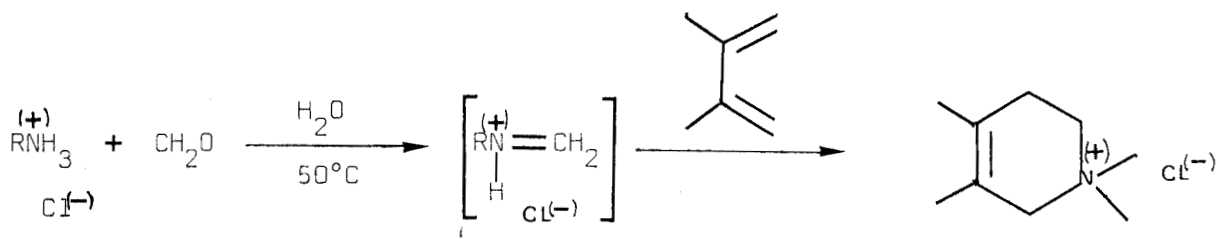
Les sels d'immonium occupent une place importante en synthèse organique. Plusieurs revues ont été récemment consacrées à ce sujet (13). Leur grande réactivité vis à vis des nucléophiles ou des diènes peut s'expliquer par une contribution importante de la forme mésomérique qui peut être considérée comme un ion-carbénium stabilisé par une fonction amine. Ces électrophiles peuvent aisément réagir avec tous les types de nucléophiles



durs ou mous, en incluant les hétéroatomes avec des doublets libres, les carbanions ou les liaisons multiples riches en électrons, comme les systèmes aromatiques. En particulier, ce sont des intermédiaires dans de nombreuses réactions telles que la condensation de Mannich (14), la réaction de Leuckart-Wallach (15), de Polonovski (16) ou la synthèse de Strecker (17). Plus récemment, leur réactivité vis à vis d'acétals de cétène (12) ou vis à vis de diènes (réactions de type (4 + 2)(19)) a connu un certain développement. Ainsi, la triazine 27 en équilibre avec l'imine monomère réagit en présence d'acide trifluoroacétique sur l'acétal de cétène 12 pour donner l'adduit 28 (équation 10)(20).

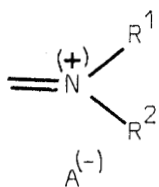


Beaucoup plus intéressante est la réaction effectuée dans l'eau entre le sel d'immonium 29 formé in situ et un diène, par exemple le diméthylbutadiène (équation 11)(21).

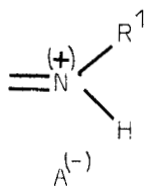


Equation 11

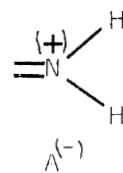
Définition : Par analogie avec les amines, nous appellerons, dans la suite de cet exposé, sels d'immonium tertiaires les sels d'immonium disubstitués sur l'azote, secondaires les monosubstitués et primaires les non-substitués.



Sels d'immonium secondaires



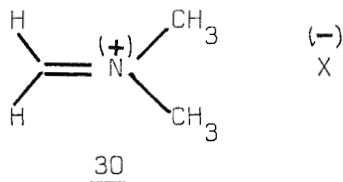
Sels d'immonium tertiaires



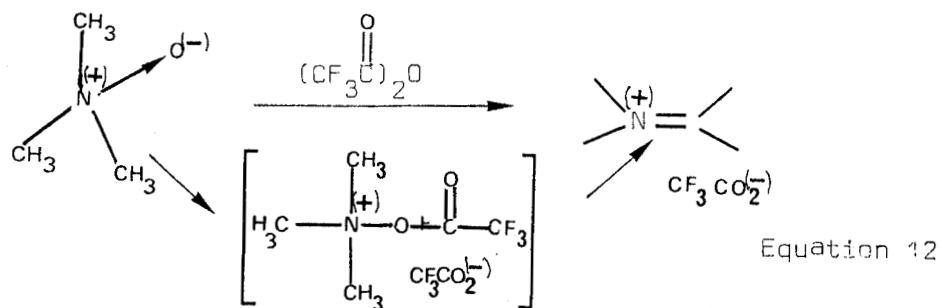
Sels d'immonium primaires

Les sels d'immonium tertiaires

Les sels d'immonium tertiaires sont connus depuis longtemps. Les plus simples d'entre eux, les méthylèneimmonium 30 sont actuellement très utilisés en synthèse. Leur préparation diffère selon la nature de l'anion choisi : le sel de Potier 32 est obtenu en traitant le N-oxyde de triméthylamine

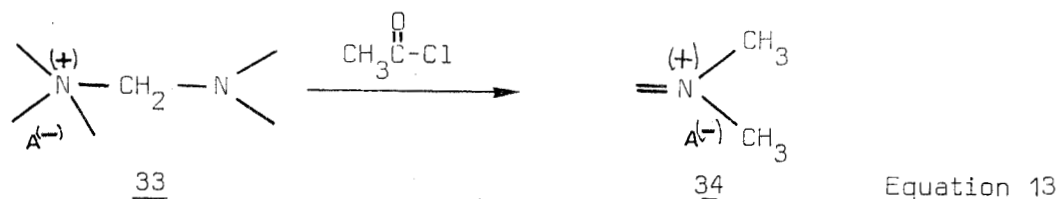


31 par l'anhydride trifluoroacétique (22) (réaction de Polonovski modifiée) ; le sel de Boehme 34 est préparé par action du chlorure d'acétyle sur l'aminal

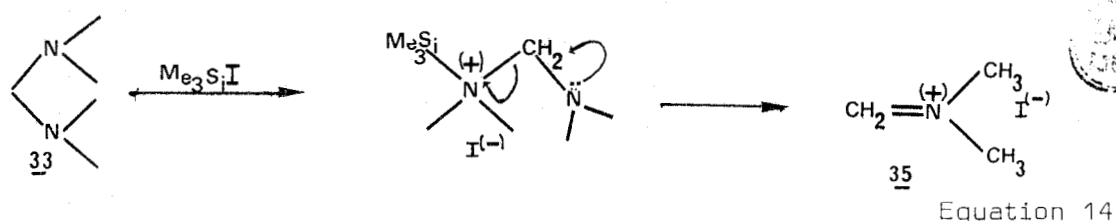


Equation 12

33 (équation 13)(23). Le sel d'Eschenmoser 35 est obtenu par réaction de ce



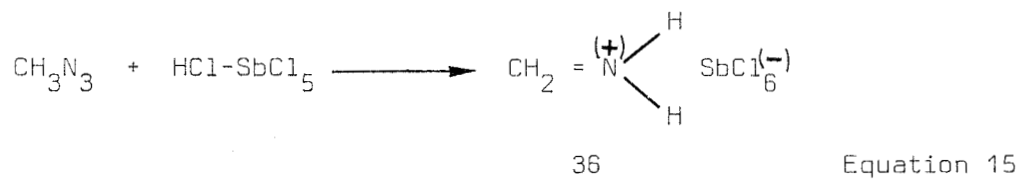
même aminal 33 sur l'iodure de triméthylsilane (équation 14)(24).



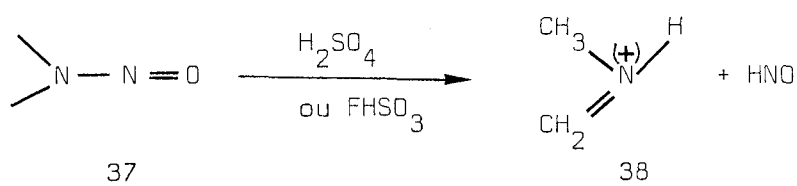
Ces différents sels sont très hygroscopiques mais thermiquement stables. Le sel d'Eschenmoser est en outre un produit commercial très utilisé en synthèse.

Les sels d'immonium secondaires et primaires

Les différentes méthodes de synthèse des sels d'immonium tertiaires présentées ci-dessus ne peuvent être étendues aux sels correspondants secondaires ou primaires car leurs précurseurs respectifs sont inaccessibles. Seules quelques rares approches analytiques peuvent être relevées dans la littérature. Olah et coll. ont montré que la décomposition du méthylazide par un superacide (HCl-SbCl₅) conduit au méthylèneimmonium 36 (25). Du fait de la grande réactivité de ce système, le spectre de RMN du proton a été



dressé dans SO_2 à -60°C (equation 15). De même, par action d'un superacide sur la nitrosamine 37, la même équipe a mis en évidence par RMN du proton à température ambiante, la présence du sel d'immonium de la N-méthylméthylèneamine 38 (equation 16)(26)



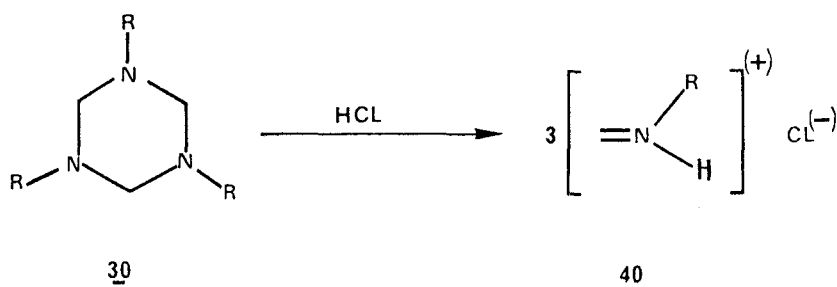
Equation 16

Les conditions d'obtention très particulières de ces espèces non stabilisées ne permettent pas de les utiliser en synthèse. Une approche préparative de ces entités réactives de haute potentialité synthétique s'imposait donc. Nous présenterons successivement la protonation de l'imine 5 par les acides protiques classiques tels que l'acide chlorhydrique et l'acide trifluoroacétique et par un acide solide supporté, l'acide benzènesulfonique fixé sur un polymère.

2-1 Synthèse de sels d'immonium de la N-méthylméthylèneamine 5

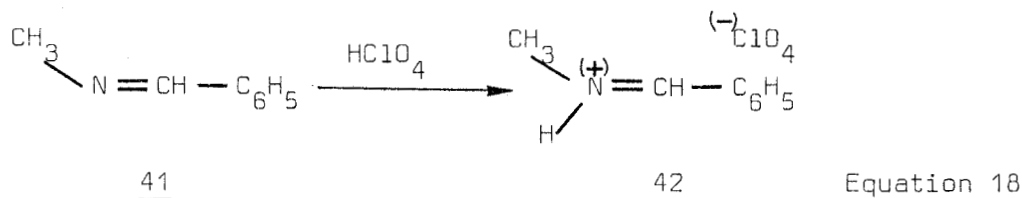
2-1-2. Stabilisation de l'imine 5 par les acides de Brønsted

La neutralisation des imines par les acides de Brønsted a été jusqu'ici peu utilisée. Cela peut s'expliquer par la très grande réactivité des sels d'immonium formés. Seuls quelques sels particulièrement stabilisés ont été obtenus par cette voie : la triazine 39 donne le sel d'immonium 40 comme intermédiaire instable en présence d'acide chlorhydrique (27). De même

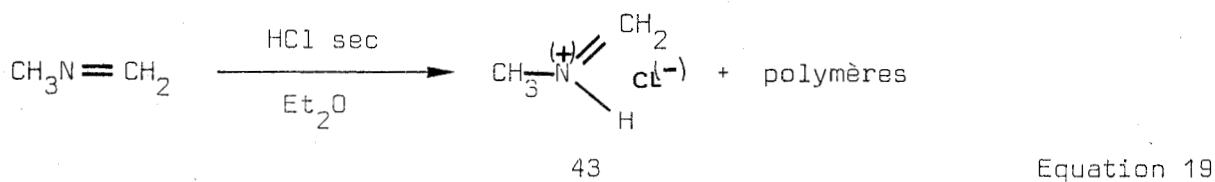


Equation 17

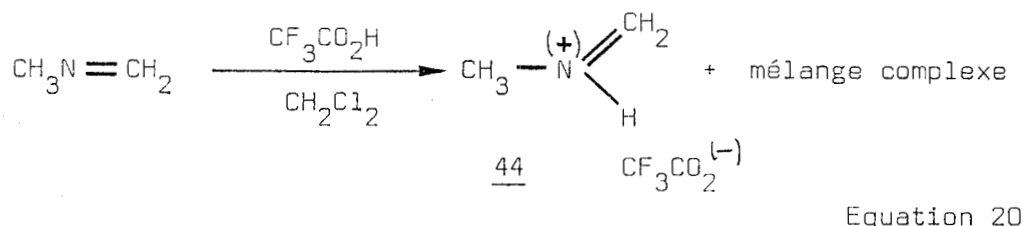
le sel 42 peut être préparé à partir de la benzylidène méthylimine 41 et de l'acide perchlorique (28).



Nous avons effectué la protonation de l'imine 5 par l'acide chlorhydrique sec. Le barbotage d'HCl gazeux à basse température ($< -80^\circ\text{C}$) dans une solution d'imine 5 ne conduit qu'à l'obtention de polymères. La réaction inverse, à savoir l'addition de l'imine refroidie à -80°C à une solution de chlorure de méthylène à cette même température et saturée d'acide chlorhydrique permet d'obtenir avec un rendement très faible le sel 43



attendu (rdt $\approx 10\%$), caractérisé par RMN du proton ($\delta_{=\text{CH}_2} = 7,8 \text{ ppm}$, $\delta_{-\text{CH}_3} = 3,58 \text{ ppm}$). Un résultat analogue est obtenu lorsque l'acide trifluoroacétique est utilisé (RMN ^1H $\delta_{=\text{CH}_2} = 8,1 \text{ ppm}$, $\delta_{-\text{CH}_3} = 3,95 \text{ ppm}$) (équation 20).

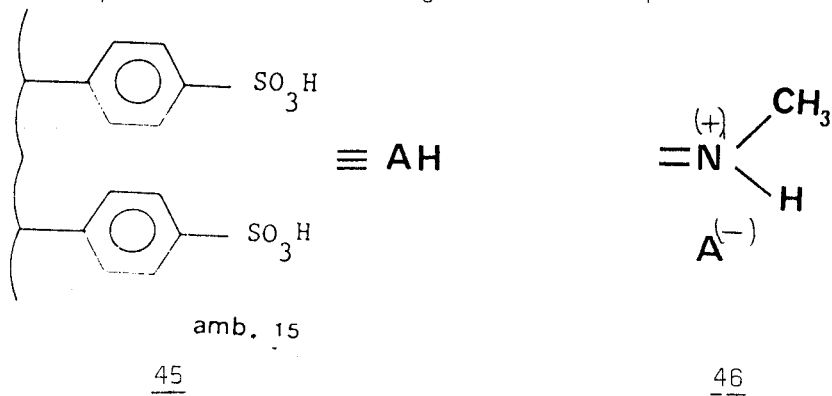


On ne peut éviter au cours de ces deux réactions, la formation d'un mélange complexe qui résulte de la polymérisation inévitable de l'imine précurseur, de la formation du trimère, de l'hydrolyse partielle du sel et probablement de la décomposition de celui-ci. La formation de sels d'immonium par addition d'un acide protique en solution ne constitue donc pas une méthode préparative de stabilisation des imines.

2-1-2 Neutralisation de l'imine 5 par un acide solide supporté

Ces inconvénients peuvent être en grande partie évités par l'utilisation d'un acide solide greffé sur un polymère. En effet, on peut penser que la grande dispersion des sites acides précurseurs et des sels d'immonium formés permet d'éviter l'oligomérisation des imines et l'élévation de température. De plus, ces conditions qui peuvent être considérées comme équivalentes aux hautes dilutions, peuvent diminuer, voire même supprimer l'interaction des sites fonctionnalisés entre eux. Autre avantage très important dans ces systèmes, les sels formés à l'intérieur du polymère seront beaucoup moins hygroscopiques du fait du ralentissement des échanges gazeux du au faible diamètre des pores du polymère.

Nous avons choisi, dans un premier temps, l'acide benzène sulfonique greffé sur un polymère (Amberlyst 15, produit commercial) (29). Deux techniques ont été utilisées pour effectuer la réaction de neutralisation : passage en phase gazeuse à température ordinaire de l'imine sur l'acide solide (GSR) ou protonation de l'imine maintenue en solution à basse température par l'acide solide ajouté à la température de l'azote liquide.



2-1-2-1 Protonation de l'imine 5, dans une réaction phase gazeuse-phase solide

Nous avons préparé le sel d'immonium 46 dans une réaction gaz/solide sous vide (GSR) en utilisant le montage représenté Schéma 2. L'imine 5 formée par déshydrohalogénéation en phase gazeuse de la N-chloramine (a) sur t-BuOK à 110°C (b), passe, après élimination du t-butanol (c) sur un banc d'acide solide (d) (Amberlyst 15). Après réaction le sel d'immonium 46 est transféré sous gaz neutre dans un flacon hermétiquement clos et conservé au réfrigérateur.

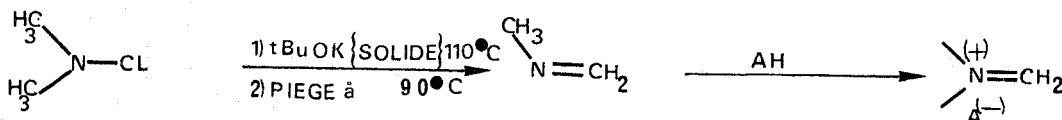
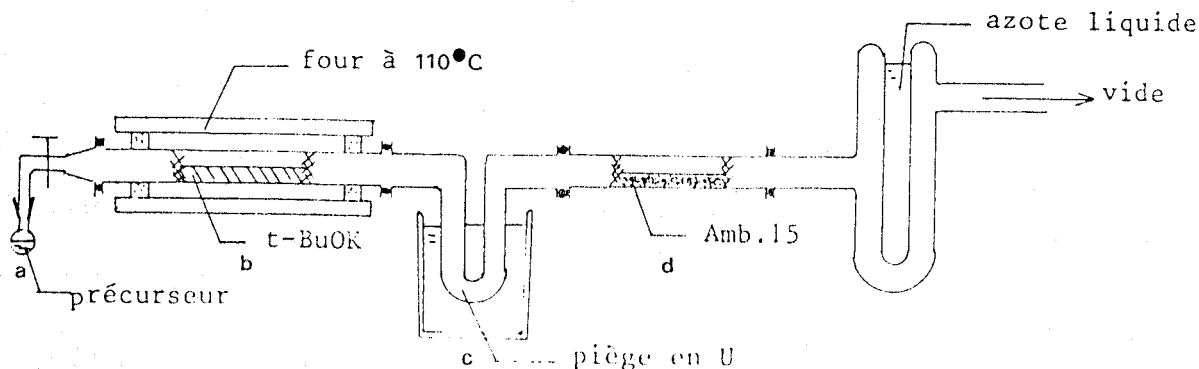


Schéma 2

46

Analyse de cette technique

Cette méthode présente deux inconvénients majeurs :

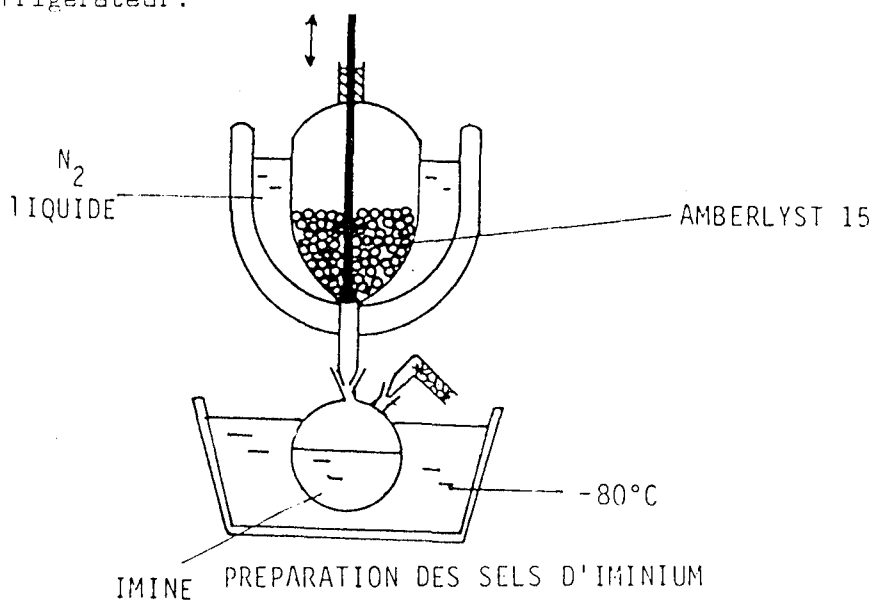
- la grande différence entre les diamètres des pores à l'intérieur du polymère ne permet pas au gaz de diffuser de la même façon, ce qui entraîne un faible taux de fonctionnalisation. Pour obtenir un taux correct ($\approx 30\%$) un large excès d'imine doit être utilisé (2 à 3 équivalents par rapport au taux théorique des sites acides).

- des gradients de température importants existent à l'intérieur même des grains et entre le grain et l'extérieur du réacteur car la structure granulée de l'acide et la faible pression ralentissent fortement les échanges thermiques (conditions pratiquement adiabatiques). En conséquence, les températures internes sont difficilement contrôlables; une élévation trop importante provoque la décomposition des sites fonctionnels ou du polymère lui-même.

Les meilleurs résultats seront donc obtenus par une addition très lente de l'imine. La réaction est donc analytique avec un appareillage classique de laboratoire. Une approche préparative exigerait, par exemple, un refroidissement interne par des conduits de circulation et(ou) un brassage des grains. Ces problèmes ont été plus simplement évités par addition lente de l'acide solide refroidi à 77 K à une solution de l'imine refroidie à 190 K.

2-1-2-2 β . Addition de l'acide solide 45 à une solution de l'imine 5 maintenue à basse température

Nous avons effectué l'addition de l'acide 45 à très basse température à une solution d'imine maintenue à -90°C , selon la méthode représentée Schéma 3. Le montage est constitué d'un ballon surmonté d'une ampoule à solide. Une enceinte adiabatique (a) enveloppe cette ampoule (b) et permet de refroidir à la température de l'azote liquide (77 K) son contenu (acide solide). Une tige de verre (c) obstrue l'ouverture de l'ampoule (d). Par un mouvement vertical de va et vient, il est ainsi possible de réguler l'introduction du solide dans le ballon contenant l'imine. Les frigories apportées par le solide compensent ainsi l'apport calorifique de la réaction. Lorsque l'addition est achevée, l'ensemble est encore maintenu sous agitation à -80°C pendant une heure. Après réchauffement et filtration, le solide est conservé sous azote au réfrigérateur.



Analyse de cette technique

Les deux inconvénients de la première méthode sont supprimés :

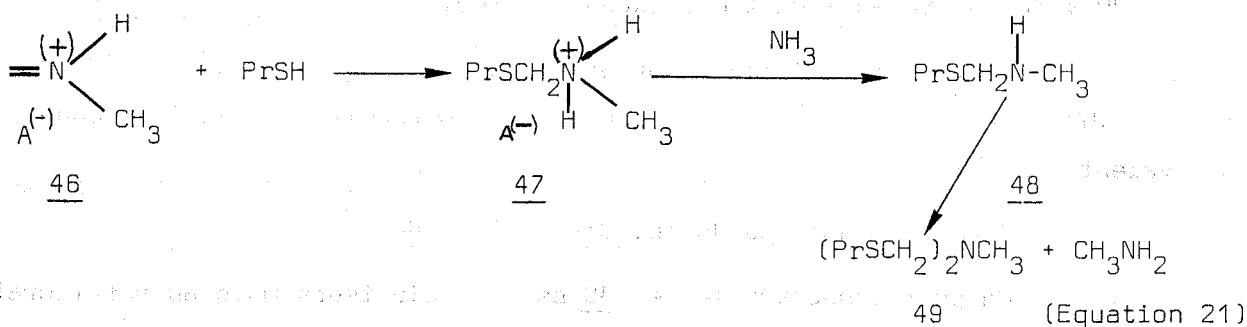
- en solution les gradients de température sont minimisés et surtout le contrôle de l'addition de l'amberlyst permet de maintenir en permanence la solution à une température très inférieure à -60°C (température d'oligomérisation de l'imine). L'aspect préparatif de la réaction est ainsi établi.

- une circulation de l'imine en solution à travers tous les pores est maintenant théoriquement possible.

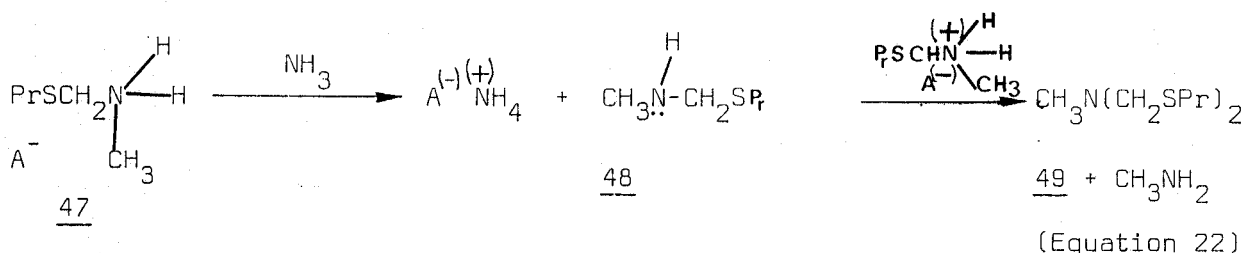
2-2 . Analyse physicochimique du sel d'immonium 46

2-2-1 . Méthode de dosage du sel d'immonium 46

Une méthode de dosage efficace des sels d'immonium formés à la surface du solide est nécessaire. L'augmentation du poids de l'amberlyst 15 ou le dosage des sites acides résiduels ne sont que des méthodes approximatives car elles ne font pas intervenir de critères de pureté. Nous avons pensé qu'une réaction chimique simple ayant en principe un excellent rendement pouvait être une méthode de dosage efficace et facile. Cependant, l'addition de nucléophiles tels que les amines, les alcools ou les phosphonates conduisent à des adduits peu stables (30). Ainsi l'addition du propanethiol au sel d'immonium 46 conduit à l'adduit 47 qui se décompose in situ, après déblocage à l'ammoniac, en un mélange d'aminosulfure 46 et de méthylamine (équation 21). L'attaque de l'amine 49 sur le sel d'ammonium 48



(équation 22) permet d'expliquer cette transformation. Un exemple analogue a été signalé récemment dans la littérature(31).



Malgré cet inconvénient, cette méthode sera toutefois utilisée pour doser tous les sels d'immonium supportés que nous avons préparés. On tiendra compte bien sûr dans le dosage de la perte de la N-méthylamine. Les rendements sont basés sur le pourcentage de sites neutralisés par l'imine par rapport au nombre de sites théoriques fournis par le fabricant ($4,7 \cdot 10^{-3}$ eq/g) et vérifié par nous-mêmes.

Résultats

- Les sels d'immonium préparés par réaction gaz/solide (1ère méthode développée p. 91) présentent un taux de fonctionnalisation de l'ordre de 12 % lorsqu'un équivalent d'imine a été utilisé. Ce taux varie dans des proportions assez importantes (± 6 %) en fonction de différents paramètres : longueur du banc, quantité d'acide solide utilisée, vitesse du passage de l'imine... L'incidence de ces différents paramètres sur le rendement de la réaction ne sera pas développée dans ce travail. Un taux de fonctionnalisation de 30 % nécessite environ trois excès d'imine.

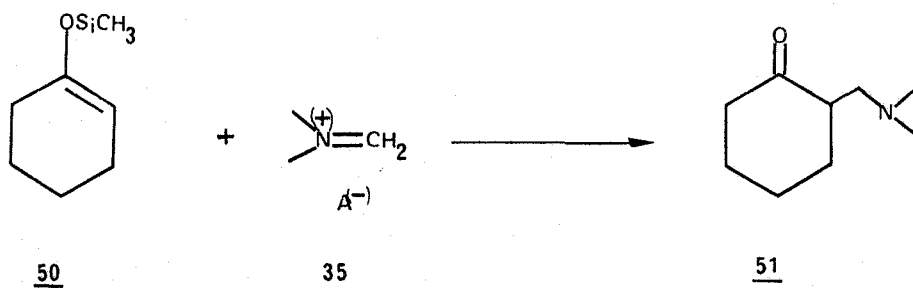
- Les sels d'immonium préparés en solution (2ème procédé développé p.87) donnent un taux de fonctionnalisation régulier de 46 % avec un équivalent d'imine.

2-2-2 Stabilité du sel d'immonium 46

On peut conserver le sel 46 pendant plusieurs mois au réfrigérateur ou une semaine à température ordinaire en absence d'oxygène et d'humidité sans variation notable de concentration. Ce sel ne subit aucune dégradation lorsqu'il est chauffé au reflux du dichlorométhane (à 42°C) pendant deux heures. Par contre au reflux du chloroforme (à 63°C) il est partiellement dégradé (environ 30 % par heure); enfin, dans le benzène au reflux (80°C), il est totalement et rapidement détruit.

2-2-3 Etude de la réactivité chimique du sel d'immonium 46

Les sels d'immonium tertiaires donnent facilement des réactions de type Mannich (réaction d'aminoalkylation) avec les éthers d'énol silaniques. Par exemple, le sel d'Eschenmoser 35 réagit avec l'énol silanique 50 en donnant le composé 51 (Equation 23)(14). Aucune réaction de ce type n'a pu être réalisée avec des sels d'immonium secondaires ou primaires isolés.



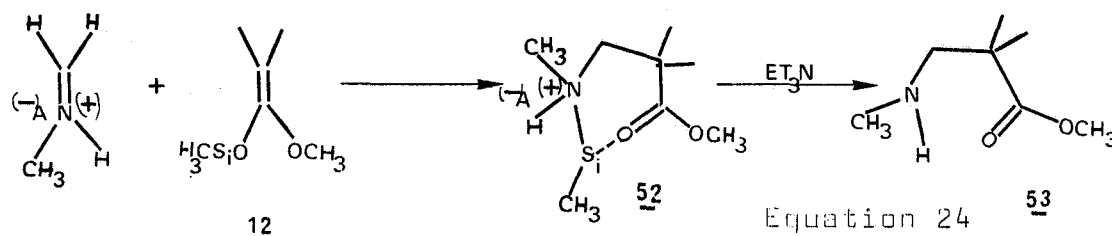
Equation 23

Deux types de réaction ont été principalement étudiés sur le sel d'immonium 46 : les additions d'acétal de cétène (réactions de type Mannich) et les réactions de cycloaddition (4 + 2) (Aza Diels-Alder).



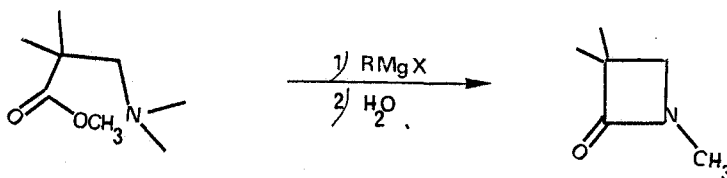
2-2-3-1 Etude de la réactivité du sel 46 dans une réaction de type Mannich

L'acétal de cétène 12 réagit sur le sel d'immonium 46 à température ordinaire dans le dichlorométhane pour conduire à l'adduit 52. Le déplacement du sel d'ammonium quaternaire 52 effectué par la triéthylamine



Equation 24

anhydre conduit au β -aminoester 53, intermédiaire de synthèse du β -lactame 54 : la cyclisation (équation 25) à l'aide d'un magnésien, réaction bien connue de la littérature (32), n'a pas été réalisée dans ce travail.

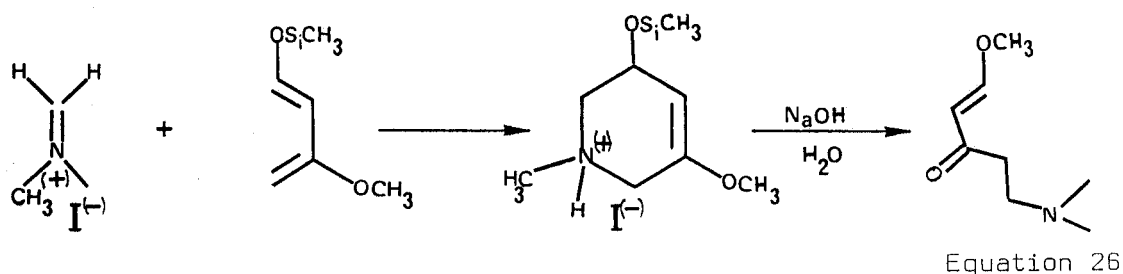


Equation 25

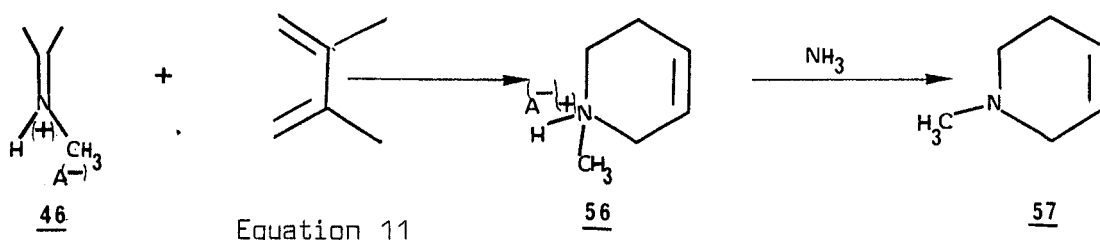
Cette synthèse est généralisable et constitue une nouvelle voie d'accès potentielle aux β -lactames différemment substitués.

2-2-3-2 . Etude de la réactivité du sel d'immonium 46 dans des réactions d'hétérocyclisation de type Diels-Alder

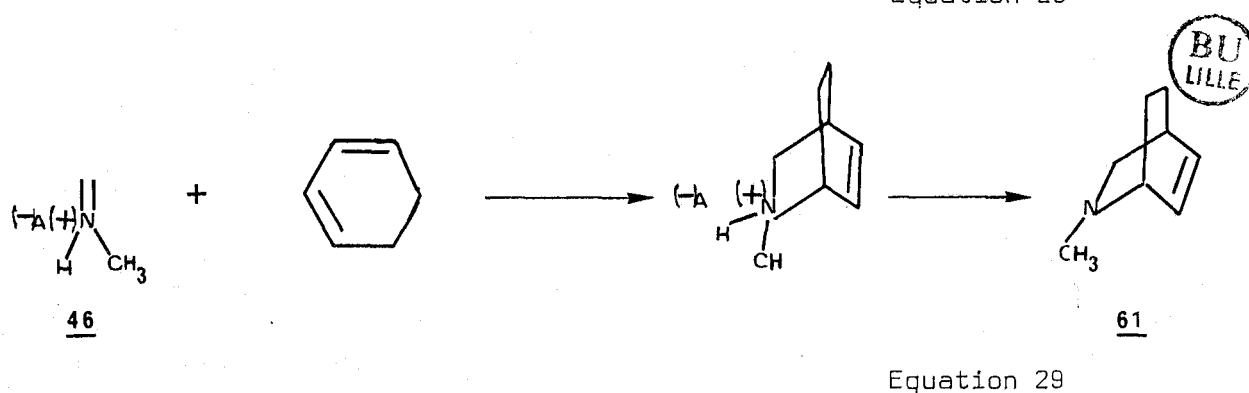
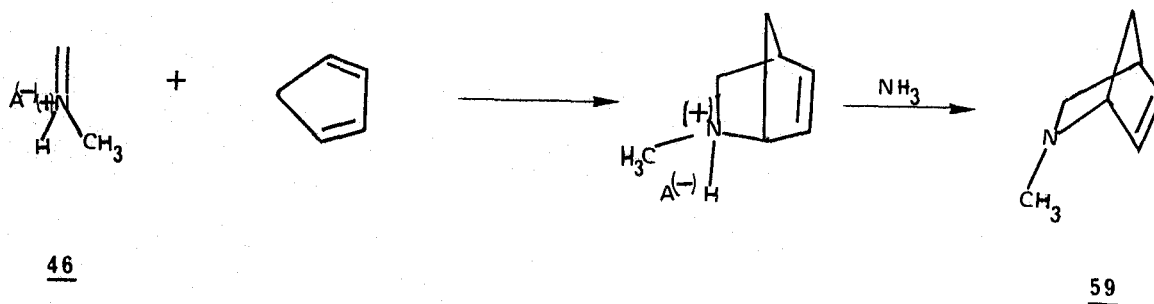
Si l'on connaît quelques réactions de cycloaddition entre un sel d'immonium tertiaire et un diène (par exemple équation 26) (19), en revanche, aucune réaction de ce type n'a été effectuée avec des sels d'immonium secondaires ou primaires isolés.



Nous avons effectué la réaction de cycloaddition entre le sel 46 et le diméthylbutadiène à température ordinaire. L'adduit obtenu 56, déplacé par l'ammoniac, conduit à la tétrahydropyridine 57 caractérisée par RMN du proton et par synthèse univoque (33).



La même réaction de cycloaddition effectuée avec le cyclopentadiène (équation 28) ou le cyclohexadiène (équation 29) a conduit respectivement, après déplacement basique du sel d'ammonium quaternaire aux adduits 59 et 61.



En conclusion, les quelques exemples présentés ci-dessus montrent la très grande potentialité des sels d'immonium en synthèse. L'utilisation d'autres sels d'immonium d'une part et de diènes diversement substitués ou fonctionnalisés d'autre part doit conduire à des hétérocycles variés. Ce travail est actuellement en cours.

2-3 Relations entre la structure physicochimique des polymères et la réactivité des sites fonctionnels greffés

Les acides solides amberlyst 15 ont une densité de sites très importante ($4,7 \cdot 10^{-3}$ eq/g). On peut penser que la fonctionnalisation partielle des sites acides et la stabilité moyenne des sels formés peuvent être dus à l'interaction des sites fonctionnels entre eux, à la surface du polymère. Dans le but de supprimer ces éventuelles interactions, nous avons utilisé de nouveaux acides solides possédant des taux de fonctionnalisation plus faibles, des pores de taille plus grande, une surface spécifique et un

volume poreux différents. Leur synthèse a été présentée au premier chapitre. Les résultats obtenus en utilisant la méthode de dosage décrite précédemment (voir p. 22) ont été rassemblés dans le tableau suivant.

Ref.	Concen- tration (meq/g)	volume poreux (cm ³ /g)	volume poreux (densité)	surface spécifique (m ² /g)	Taux de saturation (%)
46 ^a	4,7	-	0,36	50	46
P ₇ S _{1b}	2,72	0,98	1,125	375	47
P ₃ S _{2b}	1,052	1,29	1,5	64,6	34
P ₃ S _{3b}	0,7	1,1	1,2	73,5	43
P ₅ S _{1b}	0,35	0,412	-	247	40

^a Caractéristiques physico-chimiques fournies par le fabricant (29).

^b Dégradation des grains et recyclage impossible.

L'examen de ces résultats montre que, contrairement à l'hypothèse formulée, le taux de fonctionnalisation des sites acides varie peu en fonction des caractéristiques physico-chimiques du polymère ; d'autres causes doivent donc être recherchées. Elles peuvent être en relation avec le mode de préparation des sels d'immonium ou plus simplement dues à l'imprécision des techniques de dosage ; nous allons ci-dessous examiner ces différentes possibilités.

-Nous avons déjà mentionné que dans les réactions gaz/solide, l'élévation de température difficilement contrôlable pouvait dégrader le polymère ou ses sites fonctionnels. De plus, dans ces conditions, la fonctionnalisation partielle des sites peut être due à un gradient de concentration fonction de la position du solide dans le réacteur et à un gradient de diffusion important existant à l'intérieur des grains. En conséquence, le taux de fonctionnalisation est variable aussi bien à l'intérieur des grains qu'entre les grains eux-mêmes.

-La réaction effectuée en solution élimine ces inconvénients; toutefois, les caractéristiques physico-chimiques des polymères (densité de site, volume poreux, densité spécifique et élasticité) définies en général à température ordinaire, peuvent être profondément modifiées par les conditions drastiques utilisées : basse température (de 77 à 190 K) et solvant peu gonflant (alcanes, dichlorométhane...) entraînant en conséquence une fonctionnalisation partielle des sites acides.

- Nous ne pouvons d'autre part éliminer l'éventualité d'une polymérisation importante à l'intérieur du volume poreux lors de la neutralisation des sites acides par l'imine, de l'échange ammonium quaternaire-amine libre par l'ammoniac, ou lors de l'extraction. La méthode de dosage semble donc peu précise et ne reflète pas la densité réelle des sites fonctionnalisés. D'autres méthodes de dosage sont actuellement recherchées et en particulier l'utilisation de la RMN du solide (^1H et ^{13}C).

III - CONCLUSION



Nous avons choisi une imine témoin : la N-méthylméthylèneamine 5 comme molécule test dans l'étude chimique des imines non stabilisées. De l'étude de la réactivité chimique, nous pouvons conclure que les imines réactives ne peuvent être utilisées directement en synthèse. Leur stabilisation a été entreprise selon deux voies, les complexes donneur-accepteur réalisés par des acides de Lewis et les sels d'immonium. Les complexes imine-acide de Lewis sont difficiles à obtenir, très hygroscopiques et souvent peu stables à température ordinaire. Leur utilisation in situ en synthèse peut conduire à des résultats intéressants, mais l'entité réactive elle-même ne peut être facilement purifiée et stockée. La neutralisation des imines par un acide greffé sur un polymère a donné les meilleurs résultats tant au niveau du rendement que de la stabilité ou de la simplicité d'utilisation. L'intérêt synthétique de ces sels a été démontré. Un meilleur taux de fonctionnalisation devra toutefois être obtenu, s'il s'avère qu'après une analyse physico-chimique précise (RMN par exemple) des sites acides demeurent libres.



BIBLIOGRAPHIE

1. S. Patai, The Chemistry of the carbon nitrogen double bond, Interscience Publishers, 1970 ; R.W. Layer, Chem. Rev., 1963, 63, 489.
2. A.T. Nielsen, R.L. Atkins, D.W. Moore, R. Scott, D. Mallory, J.M. Laberge, J. Org. Chem., 1973, 38, 3288. J. Barluenga, A.M. Bayon, G. Asensio, J.C.S. Chem. Commun., 1983, 1109.
3. R. Bloch, P. de Mayo, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 5, 2036.
4. R. Niamayoua, Thèse de 3ème cycle, Université des Sciences et Techniques de Lille, 1979, n° 771 ; J.M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablache-Combiér, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 515.
5. J.C. Guillemín, Thèse de 3ème Cycle, Université des Sciences et Techniques de Lille, 1982, n° 970.
6. J.C. Guillemín, J.M. Denis, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1982, 21, 690 ; Angew. Chem. Suppl., 1982, 1515 ; J.C.S. Chem. Commun., 1985, 951.
7. J.M. Denis, J.C. Guillemín, A. Lablache-Combiér, Brevet Français n° 82 13 273, Brevet Européen n° 83401529.9.
8. B. Pellerin, C. Budak, résultats à paraître.
9. I. Ojima, S. Inaba, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 208 ; I. Ojima, S. Inaba, K. Yoshida, Tetrahedron Lett., 1977, 41, 3643.
10. J.F. Kerwin, Jr et S. Danishefsky, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3739.
11. M. Wada, Y. Sakurai, K. Akiba, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 1079.
12. R. Kiesel, E.P. Schram, Inorg. Chem., 1973, 12, 1090.
13. Voir en particulier : H. Böhme, H.G. Viehe, Iminium Salts in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, 1976.
14. J. Hine, Z. Aufl, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, 273 ; N. Holy, R. Fowler, E. Burnett, R. Lorenz, Tetrahedron, 1979, 35, 613.
15. V. Franzen, Chem. Ztg., 1956, 80, 779.
16. R. Huisgen, W. Kolbeck, Tetrahedron Lett., 1965, 6, 783. H. Volz, L. Ruchti, Lieb. Ann. Chem., 1972, 763, 184.
17. J.W. Stanley, J.C. Beasley, I.W. Mathison, J. Org. Chem., 1972, 37, 3746.
18. K. Ikeda, Y. Terao, M. Sekiya, Chem. Pharm. Bull., 1981, 29, 1156.

19. S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, P.F. Schuda, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 6715.
20. K. Ikeda, K. Achiwa, M. Sekiya, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 913.
21. S.D. Larsen, P.A. Grieco, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1769.
22. A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fan, H.P. Husson, J. de Rostolan, P. Potier, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5622.
23. H. Böhme, K. Hartke, A. Müller, Chem. Berichte, 1963, 96, 607.
24. T.A. Bryson, G.H. Bonitz, C.J. Reichel, R.E. Dardis, J. Org. Chem., 1980, 45, 524.
25. G.A. Olah, D.J. Donovan, J. Org. Chem., 1978, 43, 860.
26. G.A. Olah, D.J. Donovan, L.K. Keefer, J. Nation. Cancer. Inst., 1975, 54, 465.
27. A. Lachmann, J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 1477.
28. H. Böhme, E. Köhler, Sitzber. Ges. Beförd. Ges. Naturw. Marburg, 1961, 83/84, 535.
29. Amberlyst 15 (marque déposée Rohm et Haas Co) produit Aldrich ref. 21,638-0.
30. T. Morimoto, M. Aono, M. Sekiya, J.C.S. Chem. Commun., 1984, 1055.
31. B. Brailon, M.C. Lasne, J.L. Ripoll, J.M. Denis, Nouv. J. Chim., 1982, 6, 121.
32. E. Testa, L. Fontanella, Ann. Chem., 1959, 625, 92 ; K. Allan, K.J. Morgan, Chem. Ind. (London), 1975, 14, 614 ; T.N. Salzmann, R.W. Ratcliffe, B.G. Christensen, F.A. Bouffard, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6161.
33. A. Silhankova, M. Holik, M. Ferles, Coll. Czech. Chem. Commun., 1967, 33, 2494.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP 80. Les spectres infra-rouge ont été dressés sur un appareil PERKIN-ELMER 157 G.

1 - DESCRIPTION GENERALE DES DIFFERENTS APPAREILLAGES UTILISES

1-1 Appareillage utilisé dans les réactions phase gazeuse/phase solide (rappel)

L'appareillage utilisé au cours de ce travail est dans son ensemble semblable à celui décrit par J.C. GUILLEMIN (voir thèse de 3e cycle (5)). Il est constitué de deux parties principales :

- un réacteur
- une ligne de vide.

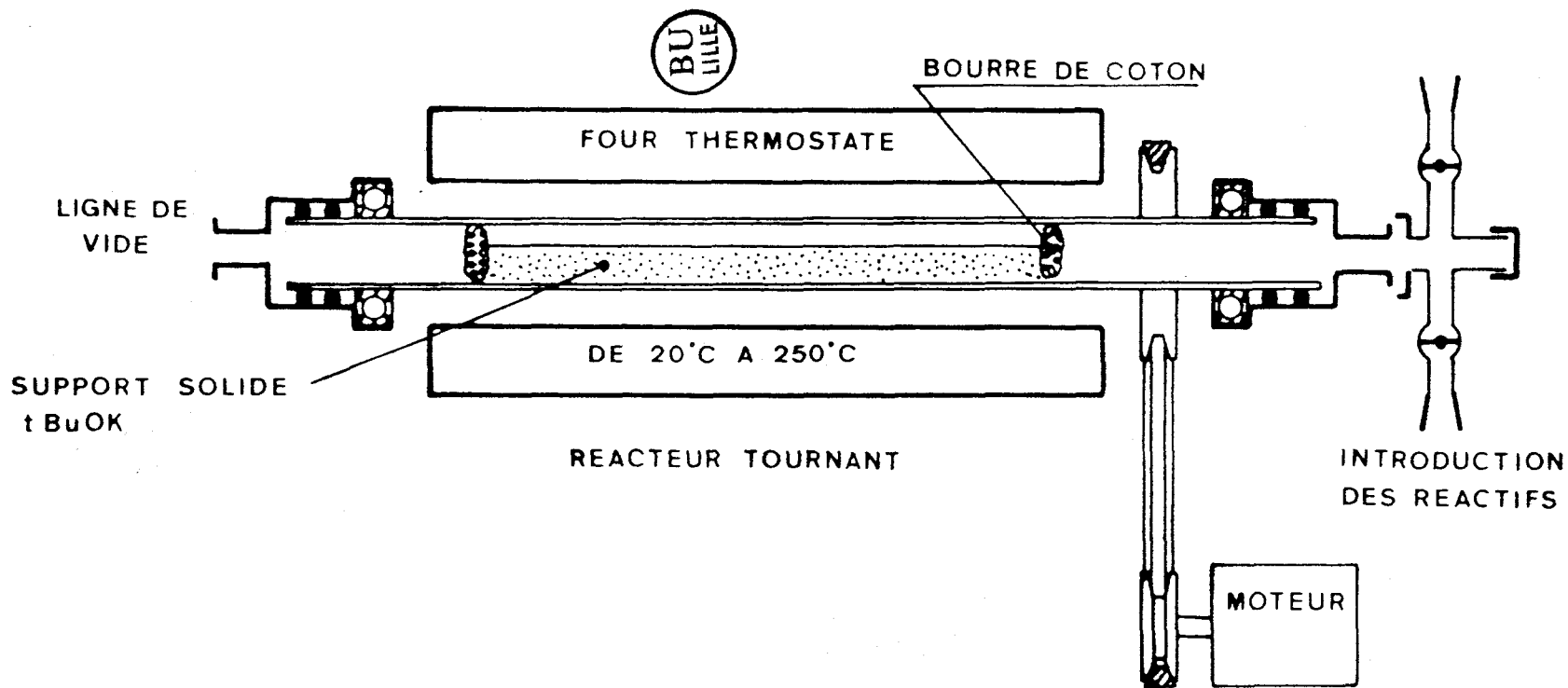
1-1-1 Le réacteur

1-1-1-1 Réacteur simple

Le réacteur est constitué d'un tube de pyrex (\emptyset 35 mm, L = 70 cm) rempli jusqu'à demi-section d'un réactif solide placé horizontalement entre deux tampons de laine de verre. Le tube est introduit à l'intérieur d'un four thermostaté. En aval, deux vannes à pointeau en téflon permettent de réguler l'introduction des substrats ; une jauge Pirani mesure la pression. La sortie du tube est reliée à une ligne de vide par un joint torique assurant l'étanchéité. Le vide est assuré par une pompe à palette à deux étages (débit 40 m^3). Pour un schéma d'ensemble réacteur et ligne de vide, voir schéma

1-1-1-2 Le réacteur préparatif

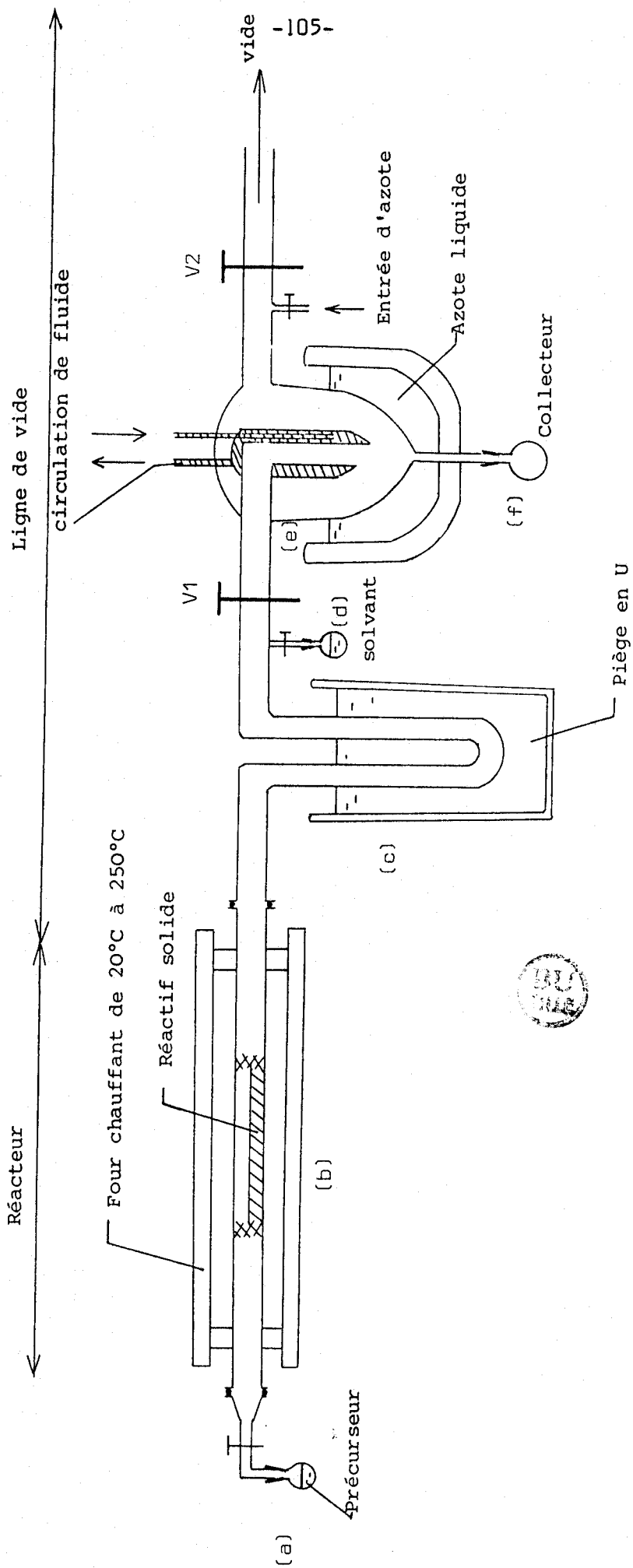
La réaction d'un substrat en phase vapeur sur un réactif solide est une réaction de surface. Pour renouveler les sites actifs dans des réactions préparatives, un four tournant a été réalisé par



SCHEMA 3

REACTEUR TOURNANT REALISE PAR M. CLEMENT et D. CLAES

REACTEUR SIMPLE ET LIGNE DE VIDE



(DEWAR)

SCHEMA 4

l'atelier du laboratoire de Catalyse de Lille (M. CLEMENT et D. CLAES). Le tube de pyrex, identique au précédent, peut tourner lentement pendant la réaction, l'étanchéité étant assurée par un ensemble de joints toriques (voir schéma 4)

1-1-2 La ligne de vide

La ligne de vide est constituée d'un piège en U (c) placé à la sortie du réacteur (b), d'une entrée de solvant, d'une entrée d'azote (d) et d'un Dewar (e) à la base duquel se trouve un récepteur (f) (ballon, tube de RMN ...)(voir schéma 4).

Description d'une réaction type : préparation de la N-méthyl-méthylèneamine 5

La N-chloro N,N-diméthylamine 10 a été préalablement synthétisée (5) et conservée à basse température (-40°C) en l'absence de lumière et d'oxygène.

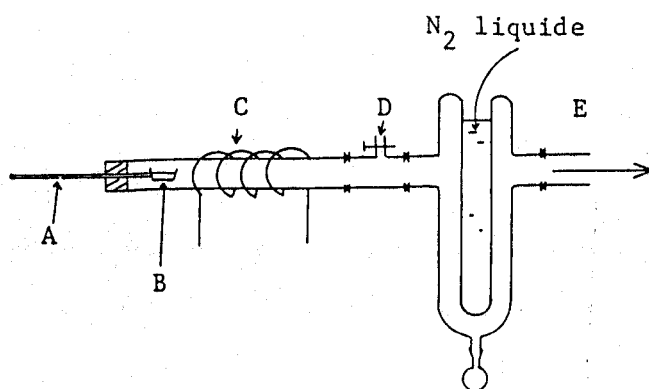
Le t-butylate de potassium (34 g, 0,3 mole) est dégazé pendant plusieurs heures à 130°C. Le précurseur, la N-chloro N,N-diméthylamine 10 (4,8 g, $6 \cdot 10^{-2}$ mole) est vaporisée lentement (pendant 2 à 3 heures) dans la ligne de vide. Au contact du réactif solide, la déshydrohalogénéation de 10 conduit à l'imine 5. Le t-butanol formé dans la réaction est efficacement éliminé par le piège en U (c) refroidi à -90°C. Un cosolvant peut éventuellement être introduit en (d); le flux gazeux se condense sur le doigt froid (e). Lorsque la réaction est terminée, ce dernier est isolé de la ligne de vide par les vannes V_1 et V_2 et remis sous pression atmosphérique par l'introduction d'azote sec. Le collecteur (f) placé à sa base est alors refroidi à 77 K et le transfert des espèces (avec ou sans solvant) est effectué en chassant l'azote liquide du réservoir. On obtient ainsi la N-méthylméthylèneamine 5 (2,50 g, $5,8 \cdot 10^{-2}$ mole) avec un rendement de 96 %.

RMN ^1H ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_3\text{F/TMS}$ -80°C) δ (ppm) : 3,4 (t, 3H, $^4\text{J} = 2,1$ Hz) ; 7,07 (dq, 1H) ; 7,45 (dq, 1H).

RMN ^{13}C ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_3\text{F/TMS}$, -80°C) δ (ppm) : 50,8 ; 154,9.

1-2 Appareillage de thermolyse éclair (rappel)

L'appareil de thermolyse éclair est constitué d'un tube de silimanite ou de quartz entouré à l'extérieur par une résistance chauffante (longueur 5 à 15 cm) ; une sonde interne assure le contrôle de température (Schéma 3).



- A : canne d'acier coulissante;
- B : nacelle contenant le solide a thermolyser;
- C : four;
- D : introduction du cosolvant;
- E : vide.

Schema 5 : exemple d'appareillage de thermolyse éclair

2 - Préparation et description des complexes donneur-accepteur

2-1 Complexes donneur-accepteur entre les dihalogénures de zinc et l'imine 5 (mode opératoire type)

La N-méthylméthylèneamine 5 (0,128 g, $3 \cdot 10^{-3}$ mole) en solution dans l'éther éthylique est introduite dans un bicol de 25 cm^3 maintenu à basse température (-90°C), équipé d'une agitation magnétique et d'une ampoule à solide. Le dihalogénure de zinc ($3,2 \cdot 10^{-3}$ mole) est ajouté lentement par petites quantités pendant environ 20 minutes. Lorsque l'addition est terminée, l'ensemble est maintenu à -80°C pendant une heure puis réchauffé lentement jusqu'à température ordinaire. Le solvant est alors évaporé et le résidu solide, repris au chloroforme ou à l'acétonitrile, est analysé par RMN du proton. Aucun complexe n'a pu être observé, quelquesoit l'acide de Lewis employé (ZnI_2 , ZnBr_2 , ZnCl_2).

2-2 . Complexes donneur-accepteur entre le tétrachlorure de titane et l'imine 5

Le mode opératoire décrit ci-dessus a été utilisé. Le tétrachlorure de titane (600 mg, $3,3 \cdot 10^{-3}$ mole) est ajouté à basse température (-90°C) à la solution contenant l'imine. Le complexe 25 obtenu (Rdt $\approx 40\%$) est analysé par RMN du proton à température ordinaire et sa stabilité déterminée par rapport à une référence interne, le dichlorométhane. Sa durée de demi-vie est de l'ordre de 24 heures à température ordinaire.

RMN ^1H (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 3,75 (massif large, 3H) ; 8,2 (massif large, 2H)

2-3 Complexes donneur-accepteur entre l'éthérate de BF_3 et l'imine 5

Le mode opératoire général a été utilisé. L'éthérate de trifluorure de bore (460 mg, $3,3 \cdot 10^{-3}$ mole) est ajouté sous agitation à la solution de l'imine 5 refroidie à basse température. Le complexe 26 obtenu (rdt $\approx 30\%$) est analysé par RMN du proton et spectroscopie infrarouge à température ordinaire. Ce complexe très stable en l'absence d'humidité peut être purifié par sublimation au Kugelrohr à 110°C .

RMN ^1H (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 3,56 (massif large, 3H) ; 7,90 (massif large, 2H).
IR (CDCl_3) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2940, 2885, 2840, 1655, 1473, 1230, 1220, 1009.

3 - Sels d'immonium

3-1 Neutralisation de l'imine 5 par un acide de Brønsted

3-1-1 Neutralisation de 5 par l'acide chlorhydrique anhydre

3-1-1-1 Addition d'acide chlorhydrique gazeux à une solution d'imine 5 à basse température

L'imine 5 (0,128 g, $3 \cdot 10^{-3}$ mole) est préalablement formée dans une réaction de déshydrohalogénéation gaz/solide et condensée avec un solvant (5 cm³ d'ether éthylique) sur un doigt froid d'azote liquide (mode opératoire décrit p.111). Après élimination de l'azote liquide du Dewar, 5 est transférée

en une seule fois dans un bicol de 25 cm³ équipé d'une agitation magnétique et maintenu à basse température (-90°C). Un barbotage d'acide chlorhydrique est ensuite réalisé très lentement en veillant à maintenir la température inférieure à -80°C. La solution est ensuite réchauffée à température ordinaire et le solvant évaporé. Le résidu est analysé par RMN du proton. Aucun sel d'immonium n'a pu être observé.

3-1-1-2 Addition de l'imine 5 à une solution saturée d'acide chlorhydrique

Une solution d'éther éthylique (5 cm³) saturée d'acide chlorhydrique est introduite dans un bicol de 25 cm³ muni d'une agitation magnétique et refroidi à -90°C. L'imine 5 (0,128 g, 3 10⁻³ mole) condensée avec 5 cm³ d'éther éthylique est alors transférée en une seule fois dans la solution par réchauffement du Dewar selon la technique décrite p. 89. Après réchauffement de la solution et évaporation du solvant, le résidu solide est analysé par RMN du proton. On observe entre autres deux massifs à 3,58 et 7,8 ppm attribués au sel d'immonium.

RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ(ppm) : 3,58 (massif large, 3H), 7,8 (massif large, 2H).

3-1-2 Neutralisation de l'imine 5 par l'acide trifluoroacétique

La solution d'imine 5 (0,128 g, 3 10⁻³ mole) dans l'éther éthylique anhydre (5 cm³) est introduite par réchauffement du Dewar (e) (voir mode opératoire p.111) dans un bicol de 25 cm³ équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome et maintenu à basse température (-90°C). L'acide trifluoroacétique (0,38 g, 3,3 10⁻³ mole) en solution dans l'éther éthylique anhydre (5 cm³) est ensuite ajouté goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est réchauffée à température ordinaire et le solide repris au chloroforme. Le sel d'immonium 44 est obtenu en présence d'autres produits avec un rendement de 20 %.

RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ(ppm) : 3,95 (massif large, 3H) ; 8,1 ppm (massif large, 2H).

3-2 Neutralisation de l'imine 5 par un acide solide supporté

3-2-1 Neutralisation de 5 dans une réaction phase gazeuse/
phase solide

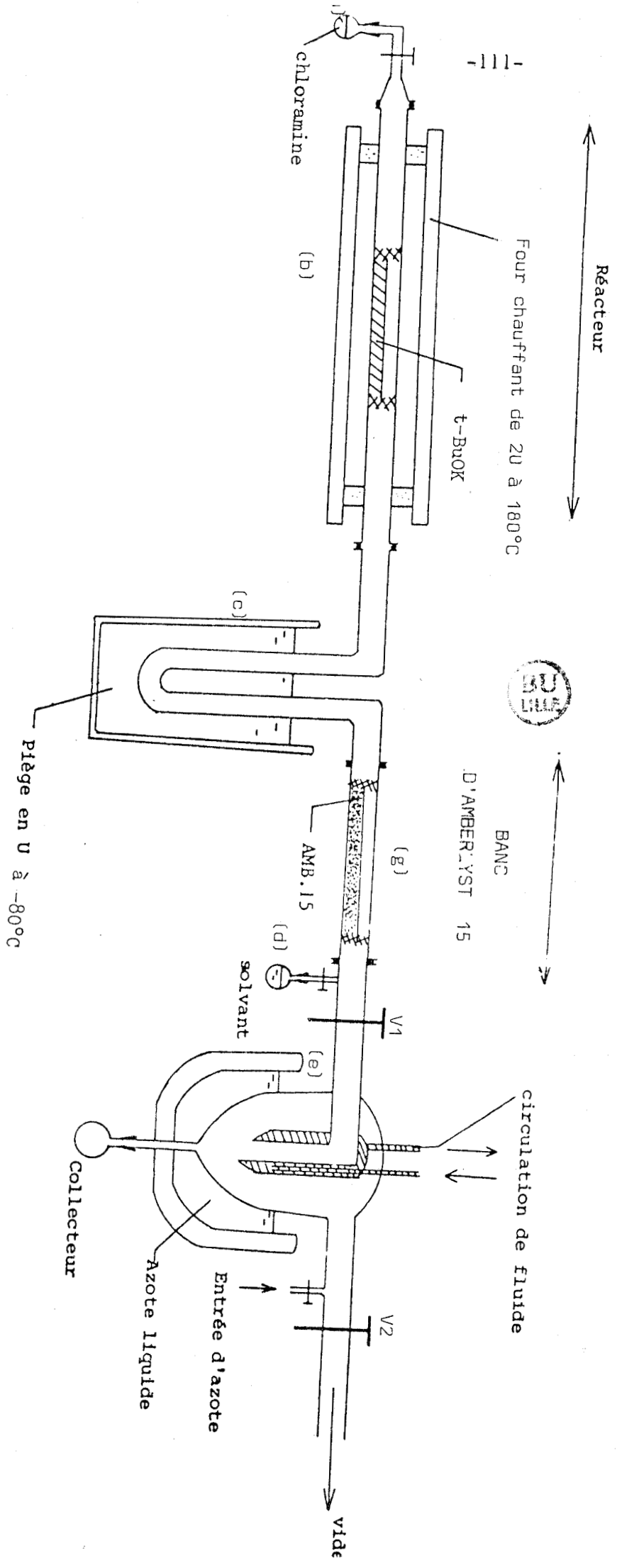
Au montage décrit précédemment p.111, on ajoute entre le piège en U et le Dewar, un réacteur constitué d'un tube de Pyrex (\emptyset 35 mm, L = 40 cm) rempli à demi-section d'amberlyst 15.

L'imine 5 (4,3 g, 0,1 mole) synthétisée selon le mode opératoire décrit ci-dessus p. 106, passe en phase vapeur à la surface de l'amberlyst 15 (21 g, 0,1 eq.mol.). La fraction de l'imine qui n'a pas réagi est condensée sur le doigt refroidi à l'azote liquide (e) (Schéma 6). Lorsque la réaction est terminée, l'ensemble est remis à pression atmosphérique par introduction d'azote sec et l'azote liquide chassé du Dewar(a). L'imine 5 collectée dans le ballon placé à la base du Dewar est pesée sous la forme du trimère 6 (3,8 g, 86 % par rapport au rendement obtenu en l'absence d'acide solide). Le solide est collecté dans un flacon et conservé au réfrigérateur sous azote à l'abri de l'humidité.

Méthode de dosage du sel d'immonium 46

Mode opératoire type

Dans un bicol de 25 cm³ préalablement déshydraté, équipé d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on introduit le sel d'immonium 46 (1 g) et 5 cm³ d'éther anhydre. Après refroidissement à -20°C, le propane-thiol (500 mg, $6,6 \cdot 10^{-3}$ mole) en solution dans 5 cm³ d'éther éthylique est ajouté goutte à goutte. L'ensemble est maintenu sous agitation 15 mn à cette température, puis réchauffé. La phase liquide est ensuite éliminée et le solide lavé au dichlorométhane. L'éther éthylique (5 cm³) est alors ajouté et l'ensemble refroidi à -30°C. Le déplacement du sel d'ammonium 47 est assuré par un bullage d'ammoniac gazeux anhydre en excès. Le mélange hétérogène est ensuite réchauffé à température ordinaire et le solide lavé plusieurs fois à l'éther éthylique. Les phases organiques sont rassemblées et le solvant évaporé. On obtient le N,N-di(propylthio)méthyl-N-méthylamine 49 dont la masse détermine le rendement de la réaction après correction de la perte de



SCHEMA 6

(DEWAR)

N-méthylamine (voir partie théorique p. 93). Cette technique de dosage sera utilisée pour tous les sels d'immonium que nous avons préparés.

Dosage de la réaction de neutralisation de 5 dans une réaction gaz/solide

La méthode de dosage décrite ci-dessus donne un taux de neutralisation des sites acides de 12 % lorsqu'un équivalent d'imine 5 est utilisé pour un équivalent d'amberlyst 15. Un rendement de 30 % est obtenu lorsque trois équivalents d'imine 5 sont employés pour un équivalent d'acide solide.

3-2-2 Addition de l'acide solide 45 à une solution de l'imine 5 maintenue à basse température

Appareillage

Le montage utilisé est représenté Schéma 7. Il est constitué d'un bicol de 100 cm³ surmonté d'une ampoule à solide. Une enceinte adiabatique (a) enveloppe cette ampoule (b) et permet de refroidir à la température de l'azote liquide (77 K) son contenu (acide solide 45). Une tige de verre (c) obstrue l'ouverture de l'ampoule (d). Par un mouvement vertical de va et vient, il est ainsi possible de réguler l'introduction du solide dans le ballon contenant l'imine.

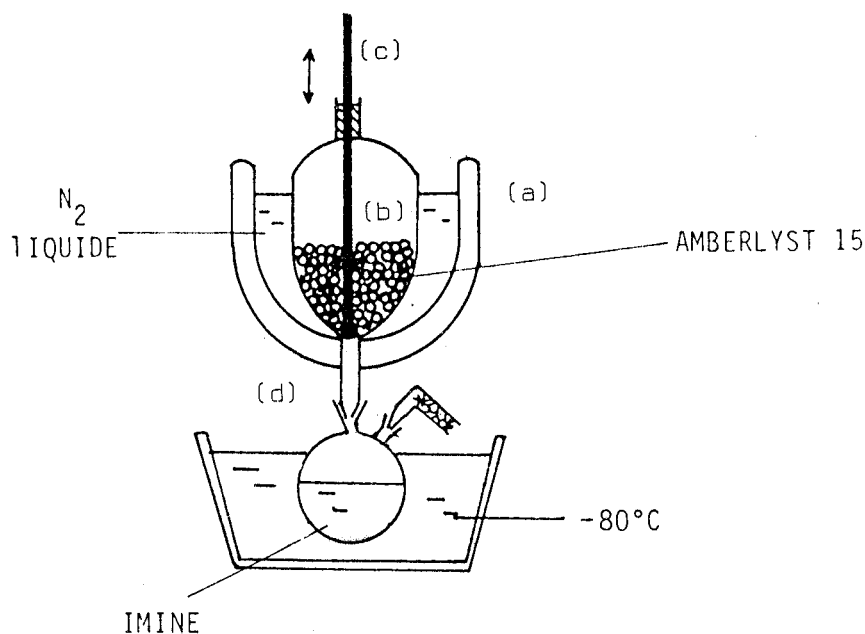


Schéma 7 : Préparation du sel d'immonium 46 en solution.

Description de la réaction

L'imine 5 (2,15 g, $5 \cdot 10^{-2}$ mole) et le dichlorométhane (40 cm^3) sont transférés après fusion de la matrice (voir mode opératoire p.112) dans un bicol de 100 cm^3 muni d'une agitation magnétique et maintenu à -90°C . Le ballon est placé sous azote à la base de l'ampoule à solide décrite ci-dessus. L'amberlyst 15 (8,5 g, $4,5 \cdot 10^{-2}$ mole) est introduit en (b) et l'azote liquide versé dans le Dewar (a). Par un mouvement vertical de va et vient de la tige (c) on ajoute lentement l'acide solide à la solution. Aucune élévation de température n'est observée. Lorsque l'addition est achevée, la solution est maintenue deux heures à -80°C sous agitation, puis réchauffée lentement à température ordinaire. Le solvant est éliminé à l'aide d'une aiguille de transfert et le solide séché à la pompe à palette, puis transféré sous azote dans un flacon. Dans ces conditions, le taux de neutralisation des sites acides est de 46 %.

3-3 Analyse physicochimique du sel d'immonium 46

3-3-1 Stabilité du sel d'immonium 46

La stabilité du sel d'immonium 46 dans des conditions variées a été mesurée par dosage.

Mode opératoire

Le sel d'immonium 46 (1 g fonctionnalisé à 46 % soit $2,0 \cdot 10^{-3}$ eq/g) est placé sous azote dans un bicol de 25 cm^3 . Le solvant (10 cm^3) est alors ajouté et l'ensemble est porté au reflux pendant deux heures. Après dosage les résultats suivants sont observés : le sel d'immonium est stable au reflux du dichlorométhane (42°C) ; une dégradation de 50 % est observée après un reflux de deux heures dans le chloroforme (63°C) ; la décomposition est totale au reflux du benzène (80°C).

De même, aucune dégradation n'est observée avec le sel 46 stocké deux mois au réfrigérateur ou une semaine à température ordinaire.

3-3-2 Etude de la réactivité chimique du sel d'immonium 46

3-3-2-1 Synthèse du β -aminoester 53

Le sel d'immonium supporté 46 (1 g soit $2,0 \cdot 10^{-3}$ mole) est introduit rapidement sous azote dans un bicol muni d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, puis recouvert de 5 cm^3 d'éther anhydre. Le diméthylacétal de cétène 12 (373 mg, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole) en solution dans 5 cm^3 d'éther anhydre est alors ajouté goutte à goutte. Après agitation pendant deux heures à température ordinaire, la phase liquide est éliminée et le solide lavé au dichlorométhane, puis repris à l'éther. L'addition lente de triéthylamine permet d'obtenir après évaporation du solvant et de l'amine en excès le β -aminoester 53 caractérisé par RMN du proton et synthèse univoque (18).

RMN ^1H (CDCl_3/TMS) $\delta(\text{ppm})$: 1,2 (s, 6H); 2,33 (s, 3H); 2,63 (s, 2H); 3,63 (s, 3H).

3-3-2-2 Etude de la réactivité du sel d'immonium 46 dans des réactions d'hétérocyclisation de type Diels-Alder

Synthèse de la triméthyl-1,4,5-tétrahydro-1,2,3,6 pyridine 57.

Le sel d'immonium 46 (1 g soit $2,0 \cdot 10^{-3}$ mole) est introduit rapidement sous azote dans un bicol de 25 cm^3 muni d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, puis recouvert de 5 cm^3 de dichlorométhane anhydre. Le diméthyl-2,3-butadiène-1,3 (130 mg, $2,4 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 5 cm^3 d'éther est alors ajouté goutte à goutte à température ordinaire. L'ensemble est agité pendant deux heures. Après évaporation des solvants, le sel d'ammonium quaternaire est déplacé par l'ammoniac gazeux. On obtient la triméthyl-1,4,5-tétrahydro-1,2,3,6 pyridine, caractérisée par spectroscopie de RMN et synthèse univoque réalisée selon la procédure décrite par Silhankova et coll. (33).

RMN ^1H (CDCl_3/TMS) $\delta(\text{ppm})$: 1,5 (m, 6H) ; 2,0 (m, 2H) ; 2,3 (s, 3H) ; 2,4 (t, 2H, $J = 7 \text{ Hz}$) ; 2,8 (m, 2H).

Synthèse du N-méthyl bicyclo (2,2,2) aza-1 octène-4 61

Le cyclohexadiène-1,3 (178 mg, $2,4 \cdot 10^{-3}$ mole) est ajouté au sel d'immonium 46 (1 g, $2,0 \cdot 10^{-3}$ mole) en suspension dans 5 cm^3 de dichlorométhane. Après deux heures de reflux, le mode opératoire précédent est utilisé (Rdt 50 %).

RMN ^1H (CDCl_3/TMS) $\delta(\text{ppm})$: 1,3 (m, 4H) ; 1,5 (m, 1H) ; 2,3 (s, 3H) ; 2,4 (m, 1H) ; 3,0 (m, 1H) ; 6,2 (m, 2H).

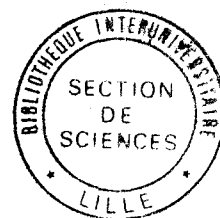
Synthèse du N-méthylbicyclo(2,2,1) aza-1 heptène 4 59 .

Le cyclopentadiène-1,3 (167 mg, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole) fraîchement distillé est ajouté sous agitation à une suspension à 0°C du sel 46 (1 g, $2,0 \cdot 10^{-3}$ mole) dans le dichlorométhane (5 cm^3). Après trois heures à cette température, l'ensemble est lentement réchauffé et l'extraction réalisée selon la méthode générale précédemment décrite, p.97 (Rdt 50 %).

RMN ^1H (CDCl_3/TMS) $\delta(\text{ppm})$: 1,4 (t, 2H, $J = 7 \text{ Hz}$) ; 2,3 (s, 3H) ; 2,4 (m, 3H) ; 3,1 (m, 1H) ; 6,1 (m, 2H).

4 - Relation entre la structure physicochimique des polymères et la réactivité des sites fonctionnels

La préparation des acides solides a été décrite p.98 . La neutralisation de l'imine par les différents acides solides a été réalisée en solution (voir p.110). Le dosage par le propanethiol selon la méthode générale décrite p.93 a conduit aux résultats décrits dans le tableau 1 de la partie théorique page .



CONCLUSION GENERALE

--0000000--

Lors de ce travail, on s'est tout d'abord attaché à synthétiser des supports poreux de différentes textures. On a pu montrer que lors des réactions de fonctionnalisations, on observe des modifications importantes des textures du support, ces modifications étant principalement dues à des réactions de post-réticulations dont la proportion dépend des possibilités de gonflement du solvant utilisé dans la réaction de modification.

Après modification, les supports ont été testés en tant que réactifs chimiques dans deux grandes réactions : le piégeage d'espèces réactives instables (imines) et l'hydrogénation sélective des aldéhydes α, β insaturés.

Dans ces deux cas, on s'est attaché à montrer l'influence de la texture sur la réactivité. Aucune influence n'a été observé dans le cas du piégeage d'imines. Par contre, on a pu montrer que dans le cas de l'hydrogénation sélective de l'aldéhyde cinnamique la réactivité était essentiellement fonction du volume poreux du support, celui-ci améliorant la diffusion du réactif au sein du support.

De part la méthode de synthèse des copolymères fonctionnels, à savoir post fonctionnalisation des supports, le facteur accessibilité est sans action. Une réactivité plus grande pourrait être probablement obtenue en utilisant des supports présentant un volume poreux important et une surface spécifique faible.

RESUME

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux supports macromoléculaires poreux. De tels matériaux sont des matériaux à taux de réticulation élevé, ce qui leur confère une bonne rigidité et un taux de gonflement faible ($< 10\%$). Les supports fonctionnels sont obtenus par post fonctionnalisation d'un support inerte (copolymère styrène-DVB).

Deux familles de composés ont été obtenues : des polymères comportant des fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ et des polymères comportant des groupes ammonium quaternaire. Après avoir défini la texture de ces supports (volume poreux, surface spécifique) nous avons étudié l'influence de la texture sur la réactivité dans deux types de réaction.

- o le piégeage d'imine instable,
- o l'hydrogénation sélective.

Dans le premier cas et dans les conditions expérimentales développées, la texture du support semble sans influence. Par contre, dans le cas de l'hydrogénation sélective, la texture joue un rôle important sur la cinétique de la réaction. Les supports à volume poreux important semblent dans ce dernier cas les plus favorables.

MOTS CLES

Polymères poreux

Réactifs supportés

Hydrogénation sélective