

50376
1996
230

S

N°d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Marie-Christine DUJARDIN

ELABORATION D'UNE STRUCTURE POLYMERE
COMPLEXANTE UTILISEE DANS LE CADRE DE LA
DECONTAMINATION MERCURIQUE DES EAUX

Soutenue le 2 juillet 1996 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

Président

Rapporteurs

Examineurs

A.DERATANI

G.GELBARD

C.CAZE

M.MORCELLET

J.BOUTIER

P.GRAMMONT

G.LHERMINE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL), où Monsieur le Professeur C.LOUCHEUX a bien voulu m'accueillir. Je l'en remercie.

Je souhaiterais remercier particulièrement Monsieur C.CAZE, Professeur à l'ENSAJT (Roubaix), qui m'a permis d'effectuer cette thèse sous sa direction. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements pour sa patience, ses encouragements en espérant qu'il trouvera ce travail à la mesure de la confiance qu'il m'a accordée.

Mes remerciements sont également adressés à la société Rohm et Haas de laquelle j'ai eu l'honneur de faire partie pendant ces trois dernières années dans le cadre d'une convention CJFRE.

Je suis profondément reconnaissante à Monsieur P.GRAMMONT présent dans le jury d'avoir été à l'initiative de cette collaboration.

Mes remerciements les plus respectueux sont adressés à Messieurs P.WETTERWALD et J.BOUTJER de la société Rohm et Haas de Chauny (02), d'avoir suivi ce travail et d'avoir mis à ma disposition leurs compétences.

Je tiens également à remercier Monsieur G.LHERMJNE d'avoir suivi avec intérêts l'avancement de mes recherches.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Messieurs G.GELBARD, Directeur de Recherches CNRS et A.DERATANJ, Chargé de Recherches qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Que Monsieur M.MORCELLET, Professeur à l'JUTA trouve ici mes sincères remerciements pour sa participation à ce jury.

Mes remerciements vont également à M^{me} A.M CAZE pour sa gentillesse.

Je tiens à remercier les stagiaires (étudiants ingénieurs, maîtrises, DEA) pour leur participation à ce sujet.

J'associe dans une même pensée tous les membres du laboratoire pour leur soutien moral et pour tous les bons moments passés ensemble et en particulier à Jean-Do pour m'avoir apporté aussi bien un soutien logistique que moral.

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE 6

INTRODUCTION.....	7
1. GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS.....	7
2. RAPPELS SUR LES PROPRIETES DE LA FONCTION THIOL.....	9
3. LES POLYMERES PORTEURS DE FONCTIONS THIOL.....	10
4. LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE.....	12
4.1 SYNTHESE DE MONOMERES PRECURSEURS DE FONCTIONS THIOL.....	12
4.1.1 Synthèse du 4-vinylphénylthioacétate (VTA).....	13
4.1.2 Synthèse du 3-thiostyrène.....	14
4.2 SYNTHESSES D'UN POLYMERE PORTEUR DE FONCTIONS THIOL PAR MODIFICATIONS CHIMIQUES.....	16
4.2.1 Les réactions de substitution.....	16
4.2.1.1 D'un polymère chlorométhylé.....	16
4.2.1.2 D'un polystyrène lithié.....	17
4.2.2 Déprotection de fonctions thiol masquées.....	18
4.2.2.1 Par hydrolyse de la fonction xanthate d'éthyle.....	18
4.2.2.2 Par alcoolyse d'un sulfure.....	19
4.2.2.3 Par l'intermédiaire de thioéthers.....	19
4.2.3 Réactions de réduction.....	21
4.2.3.1 Par réduction de disulfures.....	21
4.2.3.2 Par réduction des fonctions sulfonées (-SO ₂ -), ou chlorosulfonées (-SO ₂ Cl).....	21
4.2.3.3 Par réduction de fonctions sulfoniques (-SO ₃ H).....	23
CONCLUSION.....	25

CHAPITRE 2 : INTRODUCTION DE LA FONCTION THIOL PAR LE THIOACETATE 27

INTRODUCTION.....	28
PREMIERE PARTIE : SYNTHESE D'UN MONOMERE FONCTIONNEL.....	29
1. PRINCIPES DE LA CATALYSE A TRANSFERT DE PHASES.....	29
2. LA SYNTHESE DU 4-VINYLPHENYLTHIOACETATE (VTA).....	31
3. SYNTHESE DU 4-CHLORO-3-NITROSTYRENE.....	36
3.1 Principe de la synthèse.....	36

3.2 Synthèse du 4-chloro-3-nitrostyrène.....	37
3.2.1 Etape 1 : préparation et caractérisations de la 4-chloro-3-nitroacétophénone.....	37
3.2.2 Etape 2 : préparation du (4-chloro-3-nitro)-1- phényléthanol.....	40
3.2.3 Etape 3 : préparation et caractérisations du 4-chloro-3-nitrostyrène.....	41
3.3 Les rendements.....	43
4. SYNTHESE DU MONOMERE : LE 4-THIO-3-NITROSTYRENE.....	44
5. CONCLUSION.....	50
DEUXIEME PARTIE : MODIFICATIONS CHIMIQUES D'UN POLYMERE.....	52
1 INTRODUCTION.....	52
1.1 Quelques généralités sur les différents types de polymère.....	52
1.2 Méthodes de caractérisation des polymères.....	57
1.2.1 Méthodes spectroscopiques :.....	57
1.2.2 Analyse élémentaire.....	58
2. SYNTHESE DES POLYMERES SUPPORTS.....	58
2.1 Synthèse du polymère gel.....	59
2.1.1 Polymérisation du 4-chlorostyrène : polymérisation en suspension.....	59
2.1.2 Les réactifs.....	59
2.1.3 Montage expérimental.....	60
2.1.4 Le mode opératoire.....	62
2.2 Caractérisations du poly(4-chlorostyrène).....	62
3. SYNTHESE DE LA RESINE POREUSE DE POLY(4-BROMOSTYRENE).....	63
3.1 La matrice styrène/DVB.....	63
3.2 Bromation du polystyrène.....	65
4. REACTION DE NITRATION.....	67
4.1 Quelques rappels.....	67
4.2 Mode opératoire de la nitration d'un polymère halogéné.....	68
4.3 Détermination du taux de nitration.....	69
5. LA REACTION DE SUBSTITUTION AVEC LE THIOACETATE.....	73
5.1 Mode opératoire de la réaction de substitution.....	74
5.2 Conditions opératoires des réactions de substitution.....	74
5.3 Caractérisations du polymère poreux substitué.....	75
5.4 Détermination du taux de substitution.....	78
6. LA REACTION DE DEPROTECTION.....	79
CONCLUSION.....	83

CHAPITRE 3 : INTRODUCTION DE LA FONCTION THIOL PAR LE XANTHATE D'ETHYLE 84

INTRODUCTION.....	85
-------------------	----

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE D'UN MONOMERE	86
1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	86
2. PREPARATION DU 4-THIOCRESOL.....	87
2.1 Préparation de l'intermédiaire xanthate d'éthyle.....	88
2.2 La réaction de déprotection.....	89
3. SYNTHESE DU 4-AMINOSTYRENE.....	91
3.1 Etude bibliographique.....	91
3.2 Synthèse du 4-aminostyrène.....	92
3.2.1 La réduction de la 4-aminoacétophénone.....	93
3.2.2 La réaction de déshydratation du 4-phényléthanolamine.....	96
4. SYNTHESE DU MONOMERE 4-XANTHATE D'ETHYLE STYRENE.....	98
5. CONCLUSION.....	101
SECONDE PARTIE : MODIFICATIONS CHIMIQUES D'UN POLYMERE.....	102
1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	102
2. LA PREPARATION DU POLY(4-AMINOSTYRENE).....	103
2.1 Polymérisation du 4-aminostyrène.....	103
2.2 Préparation du poly(4-aminostyrène) par réduction du poly(4-nitrostyrène).....	103
2.2.1 La nitration du polystyrène.....	104
2.2.2 La réduction du poly(4-nitrostyrène).....	106
3. LA PREPARATION DU POLYMERE PORTEUR DE XANTHATE D'ETHYLE.....	110
3.1 Quelques généralités.....	111
3.2 Mode opératoire de la synthèse du polymère porteur de la fonction -SCSOEt.....	111
3.2.1 Préparation du sel de diazonium du poly(4-aminostyrène).....	111
3.2.2 Préparation du poly(4-éthylxanthate styrène).....	112
3.2.3 Caractérisations du poly(4-éthylxanthate styrène).....	113
3.3 Détermination du taux de xanthate d'éthyle incorporé sur le polymère.....	115
4. LA REACTION DE DEPROTECTION.....	116
4.1 Mécanisme de la déprotection.....	116
4.2 Mode opératoire de la réaction de déprotection.....	117
4.3 Caractérisations du polymère après hydrolyse.....	117
CONCLUSION.....	121

CHAPITRE 4 : APPLICATIONS DES RESINES A LA DEPOLLUTION MERCURIQUE DES EAUX. 122

INTRODUCTION	123
--------------------	-----

PREMIERE PARTIE : LE DOSAGE DES FONCTIONS THIOL SUR UN POLYMERE	124
1. RAPPELS	124
2. DOSAGE DES FONCTIONS THIOL SUR LES POLYMERES.....	126
2.1 Dosage UV des groupements -SH par la 2-PDS.....	126
2.1.1 Courbe d'étalonnage.....	127
2.1.2 Détermination du taux de -SH sur les résines.	129
2.2 Dosage acide-base des fonctions thiol.....	132
2.2.1 Principe du dosage.	132
2.2.2 Dosage des résines PXT.	132
2.2.3 Dosage des résines PTN.....	133
3. CONCLUSION.....	134
SECONDE PARTIE : COMPLEXATION DU MERCURE	135
INTRODUCTION.....	135
1. COMPORTEMENTS DES FONCTIONS THIOL ET DES IONS MERCURES EN SOLUTION.	135
2. DOSAGE DU MERCURE EN SOLUTION PAR ABSORPTION ET EMISSION ATOMIQUE.	136
2.1 Principe.....	136
2.2 Méthode aux hydrures.	137
2.3 Le spectromètre d'émission atomique torche plasmas.....	138
2.4 Préparation des échantillons.....	139
3. DETERMINATION DE LA CAPACITE TOTALE.....	140
3.1 Définitions générales.....	140
3.2 Capacité totale des résines : courbes de saturation.	140
3.2.1 Capacité totale de la résine TMR.	140
3.2.2 Capacité totale des résines PTN.	142
3.2.3 Capacité totale des résines PXT.....	145
3.3 Conclusion.	150
4. DEPOLLUTION DES EAUX.....	151
4.1 Les résines PX11T, PX12T et TMR.....	151
4.2 La résine PTN2.....	155
4.3 Etude comparative des résines TMR/PTN4.....	156
4.4 La résine PTN5.....	158
4.5 La résine PX15T.....	158
4.6 Comparaison de la résine XE666 et de la résine PX17T.....	159
4.7 Conclusion.	162
 CONCLUSION GENERALE.....	 163
 BIBLIOGRAPHIE	 166

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les différents métaux lourds rejetés par l'industrie, le mercure est un de ceux qui posent le plus de problèmes dans l'environnement en raison de sa biotransformation possible et de son accumulation progressive chez l'être humain.

Le mercure est assimilé par l'homme par la chaîne alimentaire algue-poisson-homme. Le premier cas d'empoisonnement au mercure (48 personnes en sont décédées) a été recensé au Japon, entre 1950 et 1960, sous le nom de maladie de Minimata, du nom du village [1].

Des composés du mercure, c'est essentiellement le mercure méthylé (CH_3HgCl , CH_3HgCH_3) qui est extrêmement toxique pour l'homme. L'organe cible de ce composé chez l'homme est son cerveau où il rompt les vaisseaux et désorganise le métabolisme du système nerveux. En plus, le mercure se fixe fortement sur les dérivés soufrés des protéines et des enzymes, désorganisant les divers systèmes enzymatiques dans leur mécanisme de catalyse [2].

L'origine du mercure méthylé est connue : dégazé naturellement de l'écorce terrestre (environ 3000 tonnes/an) ou produit par l'homme, environ 4000 tonnes /an par combustion des combustibles fossiles et l'incinération des ordures, le mercure sous sa forme volatile (Hg^0) est emporté par les vents, lessivé par les pluies et se retrouve dans les eaux de surfaces océaniques, surtout sous forme oxydée (Hg^{II}). Récemment des chercheurs ont démontré que la forme oxydée du mercure, Hg^{II} , espèce très soluble, constituait le substrat de la méthylation, obtenue entre autres par l'intermédiaire des bactéries sulfato-réductrices. C'est donc dans des milieux anaérobies ou faiblement oxygénés où prolifèrent ce genre de bactéries que cette transformation s'opère [3].

L'utilisation croissante du mercure dans l'industrie, entraînant une dissémination dans l'environnement de ce métal très toxique, pose aujourd'hui des problèmes multiples, justifiant les recherches entreprises dans de nombreux pays afin d'évaluer l'importance de cette pollution bien réelle et d'y remédier pour réduire au mieux celle-ci.

A titre indicatif, les concentrations moyennes en mercure dans les fleuves et les rivières sont situées entre 0,01 et 0,06 ng/l ; dans les nappes phréatiques, on relève des taux entre 0,35-0,15 ng/l ; dans la mer 0,05 à 6 ng/l , dans les sols de 10 à 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et dans les sédiments des taux de 0,05 à 1 mg/kg. Les deux derniers taux sont supérieurs à

ceux retrouvés dans les eaux car le mercure méthylé accumulé dans les organismes vivants, serait transféré après leur mort dans les sédiments. De plus le mercure est un élément très réactif qui séjourne peu de temps dans les eaux avant d'être évacué dans les sédiments ou les sols.

En particulier c'est l'industrie chimique lors de la fabrication du chlore et de la soude qui utilise du mercure en grande quantité. En effet lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, il se forme du chlore à l'anode et du sodium à la cathode, lequel en présence d'eau donne de l'hydrogène et de la soude. En l'absence de précautions spéciales, la soude et le chlore risquent de donner lieu, par suite de réactions secondaires, à la formation d'hypochlorites et de chlorates. Pour éviter ces réactions, un procédé utilisant une cathode de mercure a été mis en place.

En fait, une cathode circulante en mercure (cellule Solvay) est utilisée, au contact de laquelle le sodium formé s'amalgame tandis que le chlore se dégage. Le mercure, contenant environ 0,2% de sodium, s'écoule de la cellule et passe dans un décomposeur dans lequel il fournit, en présence d'eau, de l'hydrogène et de la soude.

La résine la plus performante, sur le marché actuel, a été développée par la Société AKZO en 1976, pour la dépollution les eaux contenant du mercure. Cette résine permet de descendre jusqu'à des teneurs en mercure résiduel inférieures à 5 ppb.

En 1981, AKZO ayant arrêté son activité de production des résines échangeuses d'ions, c'est DUOLITE aujourd'hui propriété de ROHM et HAAS qui a pris le relais.

Le procédé de dépollution des eaux de rejets des industries du chlore et de la soude est schématisé de la façon suivante :

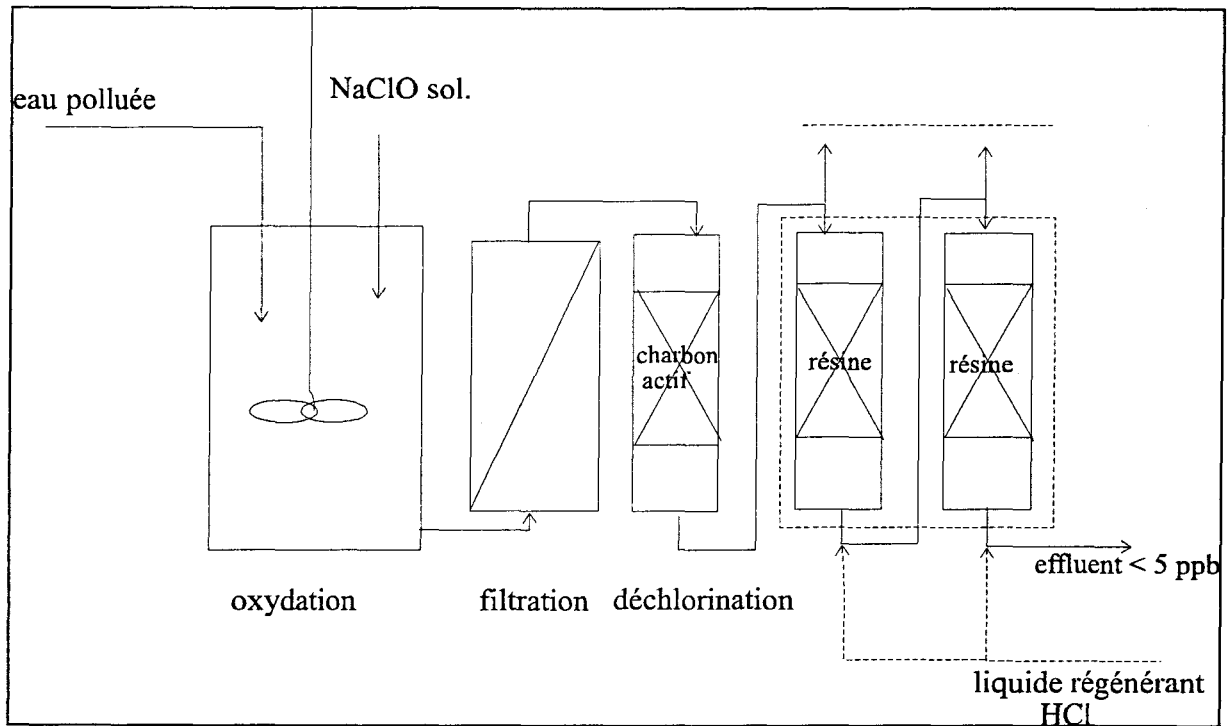


schéma 1 : procédé de dépollution des effluents par le procédé AKZO.

Les différentes étapes de la dépollution sont effectuées dans les conditions ambiantes. Les eaux à traiter sont mises dans un réacteur en présence d'un faible excès de NaClO. Le mercure Hg^0 est oxydé en ion Hg^{II} et le pH est maintenu à 3 pour éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde qui induirait une mauvaise filtration. La filtration est très importante car elle permet d'une part d'éviter l'encrassement des lits de résines et d'autre part de retenir les gouttes de mercure n'ayant pas été oxydées. Ensuite il faut procéder à la déchlorination du milieu car les groupements fonctionnels présents sur la résine sont très sensibles aux oxydants. Du charbon actif spécial est utilisé pour cette étape. Enfin le dernier traitement est effectué sur la résine échangeuse d'ions afin d'obtenir un taux inférieur à 10 ppb conforme aux normes [4].

L'objectif de ce travail consiste à trouver une nouvelle voie de synthèse d'une résine complexante afin de remplacer le procédé de fabrication de la résine déjà existante : la TMR (Total Mercury Removal). En effet le procédé actuel de fabrication de cette résine, utilise des composés de bases trop polluants pour les nouvelles normes qui sont mises en place pour la protection de l'environnement, une des principales priorités de la société Rohm et HAAS puisque récemment ils ont installé une station d'épuration biologique sur le site de production des résines échangeuses de Chauny (02).

La résine TMR est un polymère porteur de fonctions thiol qui sont attachées directement sur une matrice chimiquement et mécaniquement inerte (copolymère macroporeux styrène/ divinylbenzène).

L'objectif majeur de ce travail est de garder la même structure de polymère avec les fonctions thiol sur le noyau aromatique. C'est en effet le seul système, à ce jour, qui permet de dépolluer les eaux à des taux résiduels en mercure très bas (de l'ordre de 5 ppb pour la TMR).

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique des diverses voies possibles de synthèse d'un polymère porteur de fonctions thiol sur le noyau aromatique. Nous donnerons cependant à titre indicatif, les synthèses qui ont été faites sur les résines chlorométhylées.

A partir de cette étude, nous avons sélectionné et élaboré des voies de synthèses possibles qui seront développées dans le deuxième et troisième chapitre.

Au cours du deuxième chapitre nous nous sommes attachés à la fois à la préparation d'un monomère et à la modification d'un polymère tous deux porteurs d'une fonction thioester, précurseur de la fonction thiol. Cette fonction thioester sera introduite par une réaction de substitution d'un halogène (chlore ou brome), par une catalyse à transfert de phases.

Quant au troisième chapitre qui comporte aussi deux parties pour la synthèse d'un monomère et la modification d'un polymère, la fonction thiol sera cette fois introduite par l'intermédiaire d'un dithiocarbonate d'éthyle ou xanthate d'éthyle (-SCSOEt) par substitution avec un sel de diazonium.

Un schéma récapitulatif de ces différentes voies de synthèses est fourni à la fin de chacun des deux chapitres.

La caractérisation des résines complexantes, essentiellement leur capacité en fonctions thiol, leur capacité totale en mercure ainsi que les cinétiques de complexation, sont reportées dans le quatrième et dernier chapitre.

CHAPTER 1

CHAPITRE 1 :

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION.

Dans ce premier chapitre nous nous sommes appliqués, dans un premier temps, à déterminer quels étaient les différents paramètres à prendre en considération, pour la préparation d'une résine échangeuse d'ions. Cette résine sera de type cationique, pour la fixation des cations Hg (II) par échange avec le proton d'une fonction faiblement acide de type thiol. Dans un second temps, nous avons fait quelques rappels sur les propriétés des composés organiques du soufre et en particulier de la fonction thiol -SH que nous cherchons à introduire sur un cycle aromatique d'un polymère à base de styrène. Après un résumé non exhaustif des différentes voies de synthèse décrites dans la littérature, nous définirons quels ont été nos choix pour mener cette recherche tout en ayant comme objectif la limitation du nombre d'étapes de synthèse ainsi qu'une mise en oeuvre facile et peu coûteuse.

1. Généralités sur les résines échangeuses d'ions.

Les premières résines échangeuses d'ions ont été mises au point en 1934 par B.A. Adams et E.L. Holmes et depuis des recherches ont été rapidement développées dans ce domaine.

Ces résines sont des polymères réticulés, insolubles, porteurs de groupements acides ou basiques. Les fonctions sont "fixées" sur la chaîne de polymère mais leur cation (ou anion) peut s'échanger avec le cation (ou l'anion) en solution.

Les groupements fonctionnels sont introduits sur le polymère soit directement par polymérisation d'un monomère fonctionnel, soit par modifications chimiques d'un polymère. La plupart des résines échangeuses sont élaborées à partir de polystyrène réticulé.

Les résines échangeuses d'ions utilisées pour le traitement des eaux se présentent presque toujours sous forme de billes semi-plastiques, microporeuses ou macroporeuses.

Leur diamètre est compris entre 0,2 et 2 mm, et leur masse spécifique (densité réelle) est légèrement supérieure à celle de l'eau et comprises entre $1,03 \text{ g.ml}^{-1}$ et $1,25 \text{ g.ml}^{-1}$.

Les résines dites cationiques sont utilisées pour extraire les métaux que l'on retrouve dans les eaux naturelles ou les effluents industriels et ceci le plus souvent en faible quantité.

Le cation métallique est éliminé de la solution par la réaction suivante :



La résine est ensuite régénérée par action d'une solution concentrée d'acide, cependant dans beaucoup de cas, le métal est très fortement adsorbé sur la résine et il est difficile de le désorber. Pour des valeurs faibles de la constante d'équilibre K de l'ion métallique concerné il est alors difficile d'effectuer une complexation sélectives de cations.

Afin qu'une résine échangeuse possède un maximum d'efficacité, il faut qu'elle réponde à certains critères :

- une bonne accessibilité des fonctions complexantes de manière à avoir une cinétique de fixation rapide.
- une matrice ayant de bonnes propriétés mécaniques.
- une stabilité élevée des complexes formés avec les ions à extraire dans le domaine de pH du milieu.
- une régénération facile de la résine en gardant une capacité maximale en sites fonctionnels.

En théorie, si tous les critères précédents sont respectés, la durée de vie d'une résine devrait être illimitée. Dans la pratique, trois facteurs peuvent réduire la capacité d'échange d'un échangeur d'ion :

- La destruction de la structure de base.

Certains composés chimiques, tels des composés fortement oxydants ou certains solvants, peuvent réagir avec la structure de base et conduire à une destruction partielle ou totale de celle-ci. Ce phénomène peut être empêché en éliminant les solvants ou en

limitant la dose et le temps de contact des composés oxydants, notamment lors d'opérations de désinfection de la résine (voir ci-après).

○ Empoisonnement de la résine.

Les échangeurs d'ions sont susceptibles de fixer de façon plus ou moins réversible des composés inertes (matières organiques ou oxydes métalliques). Ils peuvent être également le siège de proliférations d'organismes vivants (algues, moisissures, bactéries). Ainsi des dépôts peuvent se former sur les résines et conduire à ce que l'on appelle un "empoisonnement" : les billes se trouvent alors enrobées par une gangue inerte qui s'oppose aux échanges d'ions recherchés et réduit la surface active de la résine.

○ Rupture des billes de résine.

Les ions fixés sur la résine en phase de travail n'ont pas la même dimension que les ions fixés au cours de la régénération. Lors de ces régénérations, la résine subit des contraintes mécaniques internes de gonflement ou de dégonflement qui entraînent à la longue une rupture des billes, avec apparition de fines particules facilement entraînées vers les égouts lors de la phase de régénération.

2. Rappels sur les propriétés de la fonction thiol.

Dans les dérivés soufrés la majorité des réactions a lieu sur l'atome de soufre lui-même, celui-ci réagissant très facilement avec des groupements électrophiles, nucléophiles ou même radicalaires.

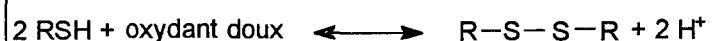
Les composés du soufre jouent en effet un rôle primordial dans beaucoup de procédés industriels (on citera le procédé de vulcanisation), dans l'industrie pharmaceutique (médicaments contre les migraines [5], l'hypertension, l'arthrite [6]).

Les thiols par leur fonction -SH sont des composés très réactifs et leur présence, même en très faible quantité, joue un rôle essentiel dans les processus biologiques [7-8].

Les thiols sont beaucoup plus nucléophiles que les alcools mais moins basiques que ces derniers vis-à-vis des acides protonés.

En fait, la différence la plus marquée entre la chimie des alcools et celle des thiols est la facilité avec laquelle s'oxydent ces derniers. Au contraire de l'oxydation d'un alcool

qui se manifeste sur le carbone adjacent celle du thiol a lieu sur l'atome de soufre. Il se forment des disulfures (-S-S-) avec les oxydants doux tels l'iode, l'oxygène en présence de catalyseur au cuivre ou au fer et l'eau oxygénée.



Les oxydants forts tels que l'acide nitrique sont susceptibles d'oxyder le disulfure en acide sulfonique (-SO₃H) en passant par les différents degrés d'oxydation du soufre (composés sulféniques : -SOH, sulfiniques : -SO₂H).



Les réactions d'échanges thiol/disulfure sont notamment utilisées dans des traitements médicamenteux et entre autre dans le mécanisme de l'action de la pénicillamine pour le traitement d'une maladie nommée la cystinuria [9].

Dans les réactions de polymérisation les thiols ont la propriété d'être des agents de transfert de chaîne très efficaces par la formation du radical RS[•]. Cette propriété est mise à profit pour le contrôle de la masse moléculaire de caoutchouc synthétique lors de la polymérisation en émulsion des diènes [10-11].

Les thiols ont la propriété de réagir avec un certain nombre de métaux lourds comme le mercure, Hg²⁺, d'où l'appellation de mercaptans.

Les fonctions thiol forment aussi des complexes avec le Cu, Ag, Au, Pd, Co et Ni, cette propriété a été utilisée pour la préparation de résines échangeuses pour la dépollution des eaux.

Dans le cas des résines thiols, l'affinité du mercure pour les ions thiolates est très marquée ce qui permet une fixation préférentielle dans un milieu avec plusieurs espèces en compétition.

La principale difficulté de la synthèse de tels polymères consiste à préserver l'intégralité des thiols introduits de toute oxydation ultérieure. De ce fait il est nécessaire d'envisager des voies de synthèses indirectes.

Il existe deux grandes voies d'obtention de polymères fonctionnalisés, la polymérisation d'un monomère fonctionnel ou la modification chimique d'un polymère de base. Nous avons donc envisagé d'introduire cette fonctionnalisation :

- ① par polymérisation d'un monomère portant une fonction thiol protégée. Le groupement protecteur peut être un thioester ($-\text{SCOCH}_3$), un dithiocarbonate d'éthyle ($-\text{SCSOEt}$) ou encore un disulfure dont les déprotections s'effectuent par une hydrolyse ou par une réduction.
- ② par modification chimique d'un polymère porteur d'une fonction réactive tels les polymères chlorés, lithiés ou aminés permettant une réaction de substitution.

La synthèse du monomère suivie de sa polymérisation a l'avantage de donner un polymère dont on connaît exactement la quantité de groupements fonctionnels introduits avec des taux en fonctions réactives relativement élevés. Cependant certains sites fonctionnels demeurent inaccessibles.

La seconde approche, apparemment plus simple, possède deux inconvénients majeurs :

- en général des réactions secondaires sont présentes dues à la grande concentration des sites réactifs à l'intérieur de la matrice,
- on observe assez fréquemment une variation de la morphologie des matrices induisant des modifications dans les possibilités de diffusion.

L'utilisation de résines polystyrène possédant des fonctions réactives telles le groupe chlorométhylé ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) est très courante car il permet d'attacher à la résine des substrats par substitution nucléophile du chlore. En revanche peu de publications traitent de la préparation de résines contenant des fonctions très réactives tels les hydroxyles et les thiols directement attachés sur le noyau aromatique.

Cependant, récemment, Fréchet [12] s'est particulièrement intéressé à ce type de fonctionnalisation dans le cas du polystyrène car les fonctions hydroxyles et thiols peuvent

En définitive, le choix du type de synthèse sera déterminé par :

- sa facilité de mise en oeuvre ; par exemple la formation de produits secondaires est à craindre lors de la préparation du monomère et ces dérivés peuvent être difficiles à séparer impliquant une étape supplémentaire dans la préparation du polymère.
- la recherche du coût minimal de la fabrication.
- la future application du polymère ; le milieu (acide/basique) dans lequel il va être utilisé.

4. Les différentes voies de synthèse.

Peu de réactions sur la synthèse de polymères porteurs de fonctions thiol (que l'on notera PSH dans la suite du mémoire), directement attachés sur le noyau aromatique, sont référées dans la littérature. La plupart sont effectuées à partir de résines chlorométhylées ce qui facilite les réactions de substitution. Cependant ces résines impliquent des comportements différents dans les cinétiques d'échanges d'ions que nous souhaitons développer.

Dans ce qui suit nous résumerons les différentes voies de synthèses que nous avons pu trouver dans la littérature concernant :

- l'obtention d'un monomère précurseur de la fonction thiol
- la modification chimique d'un polystyrène réticulé ou non et d'un poly(chlorométhylstyrène).

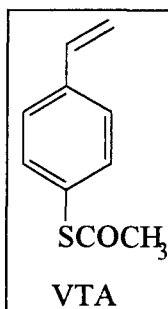
4.1 Synthèse de monomères précurseurs de fonctions thiol.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la préparation directe d'un monomère porteur d'une fonction thiol libre ne constitue pas une voie correcte de synthèse car lors de la polymérisation, il y a addition de la fonction thiol sur la double liaison [13-14].

Afin d'éviter cette réaction parasite, la fonction thiol est protégée par un thioester et déprotégée par une hydrolyse après la polymérisation.

4.1.1 Synthèse du 4-vinylphénylthioacétate (VTA).

En 1939 le monomère 4-vinylphénylthioacétate (VTA) a été synthétisé :



Pour la préparation de ce VTA Schwarzenbach et al. [15] ont suivi la voie décrite ci-après :

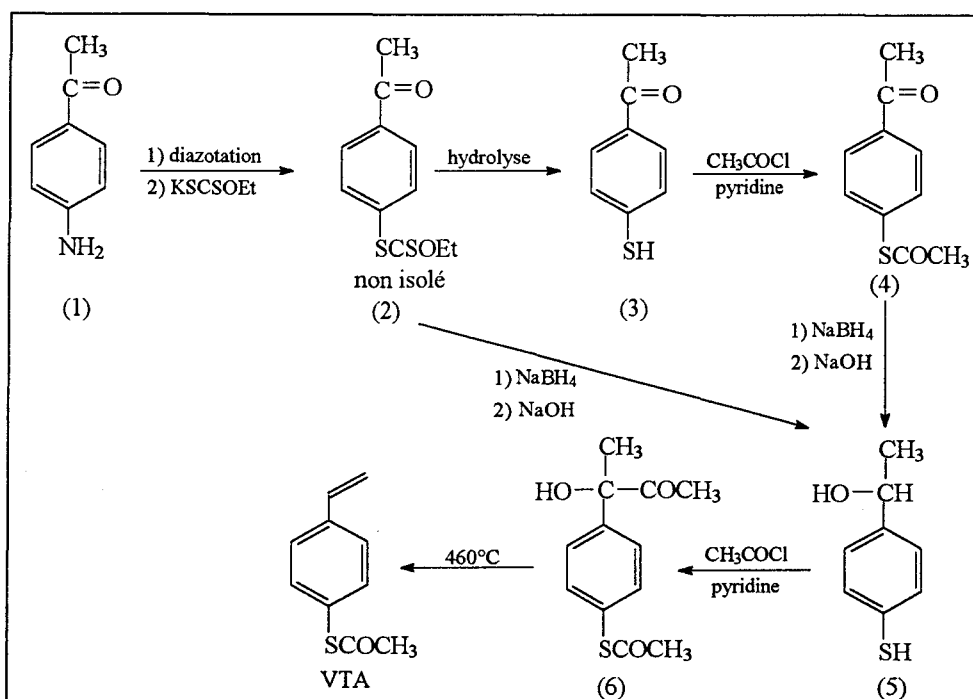


schéma 2 : les deux voies de synthèse du 4-vinylbenzylthioacétate (VTA)

Le rendement de la réduction de (4) à (5) étant très faible, Overberger et Lebovits [16] ont amélioré la synthèse en effectuant directement une réduction sur le composé (2) pour obtenir 66% de p-thiol- α -méthylbenzylalcool (5) (voir autre voie sur le schéma 2). Le rendement de la réaction de déshydratation pour obtenir leVTA est de 51% , les pertes étant dues à la polymérisation du monomère formé.

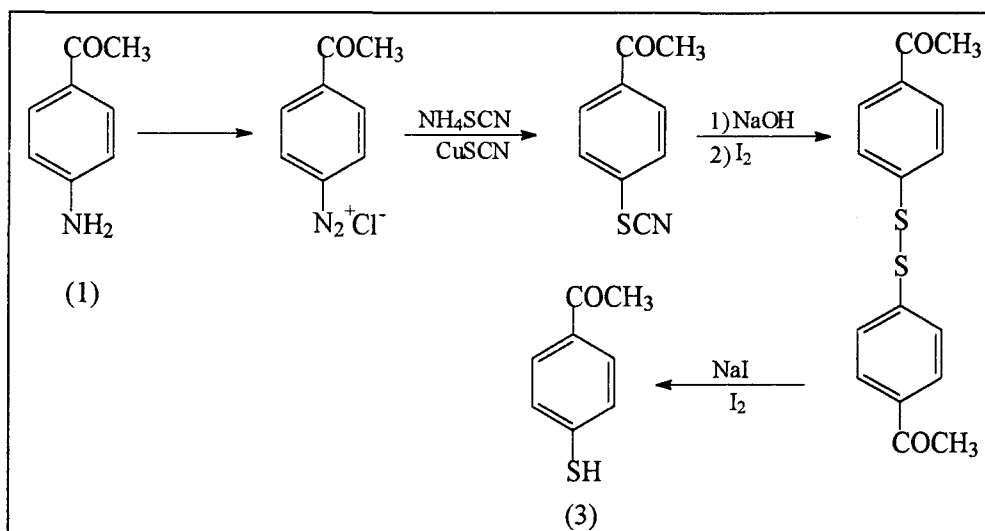


schéma 3 : une autre voie de synthèse du 4-thioacétophénone.

Le 4,4'-diacétyldiphényldisulfide est obtenu avec beaucoup d'impuretés et le rendement est très faible ; cette voie a été abandonnée.

4.1.2 Synthèse du 3-thiostyrène.

Récemment Nuyken et Hofinger ont synthétisé le 4-vinylbenzylthiol et le 3-vinylbenzylthiol [17-20]. Ils ont déterminé par RMN la structure du polymère, obtenu par la polymérisation de ces monomères par voie chimique ou par voie photochimique. Trois structures ont été mises en évidence par les auteurs, la structure (1) qui est majoritaire, quand à la structure (3), celle qui nous intéresse, elle est largement minoritaire (schéma 4).

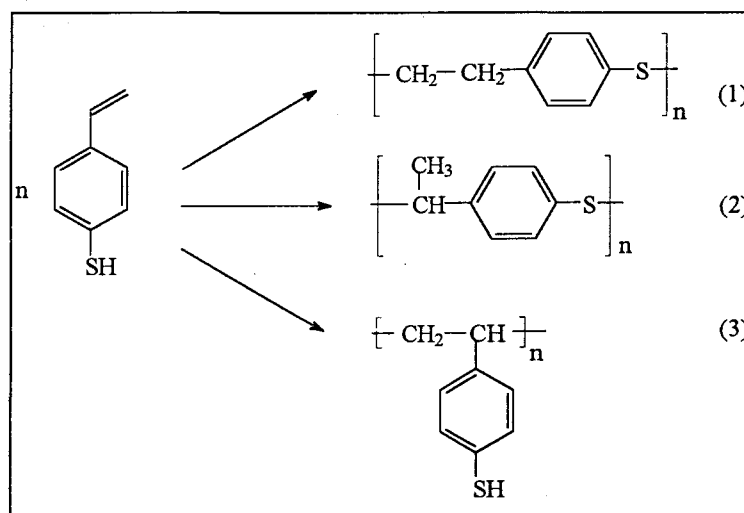
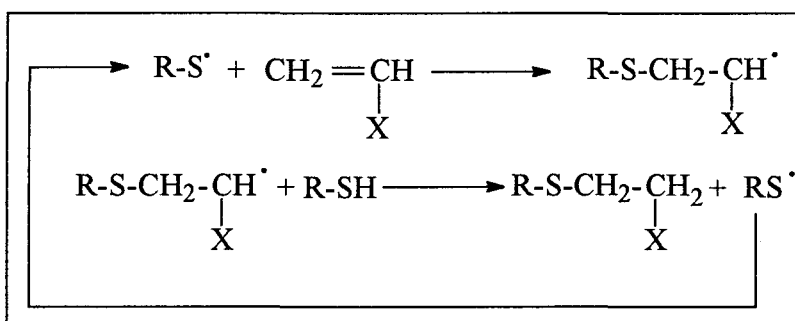


schéma 4 : structures possibles de la polymérisation du 4-vinylbenzylthiol.

En fait l'addition d'une fonction thiol sur une double liaison est une réaction très connue [13-14] pour laquelle un mécanisme radicalaire est reconnu [21-25].



Pour la synthèse du monomère, le 3-vinylbenzylthiol, le schéma réactionnel suivi par ces auteurs est le suivant :

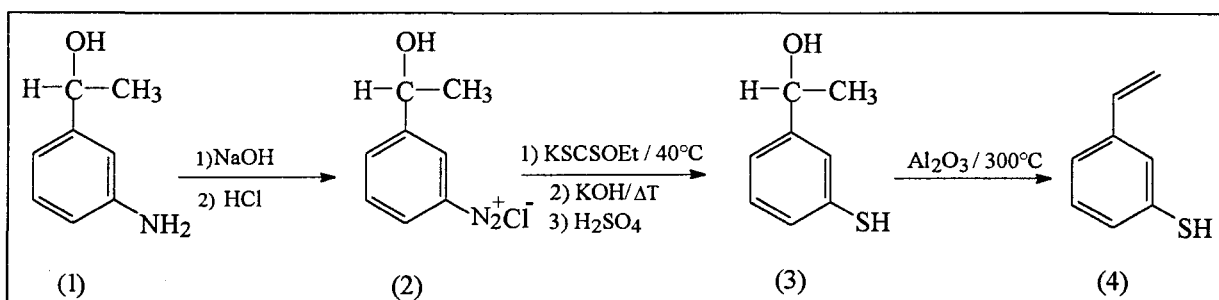


schéma 5 : schéma réactionnel de la synthèse du 3-vinylbenzylthiol.

Le 3-(1-hydroxyéthyl)-benzène-thiol (1) est obtenu par réduction, avec NaBH_4 dans l'éthanol, de la 3-aminoacétophénone.

La réaction de diazotation, produit (2), a été décrite par Kerber et al. [26] suivie de la préparation du xanthate d'éthyle correspondant avait déjà été décrite par Bourgeois en 1899 [27]. Le rendement de la réaction est de 60%. La réaction de déshydratation sur l'oxyde d'aluminium de (3) est une méthode utilisée par Manecke et al. [28]. Cette dernière étape est effectuée à l'abri de la lumière et le rendement de la réaction est de 60%.

Dans cette synthèse, la fonction précurseur de la fonction thiol est le xanthate d'éthyle.

Après les voies de synthèse possibles pour un monomère porteur d'une fonction thiol protégée par une fonction thioacétate ou par un xanthate d'éthyle, nous nous sommes intéressés à la modification chimique de polymères.

4.2 Synthèses d'un polymère porteur de fonctions thiol par modifications chimiques.

Les modifications chimiques d'un polymère styrénique chlorométhylé sont couramment rencontrés pour la préparation d'un polymère porteur d'une fonction thiol. Nous reportons ci-après la principale voie de synthèse.

4.2.1 Les réactions de substitution.

4.2.1.1 D'un polymère chlorométhylé.

La préparation d'un polymère porteur de fonctions -SH à partir du poly(4-chlorométhylstyrène) passe essentiellement par le sel d'isothiourée.

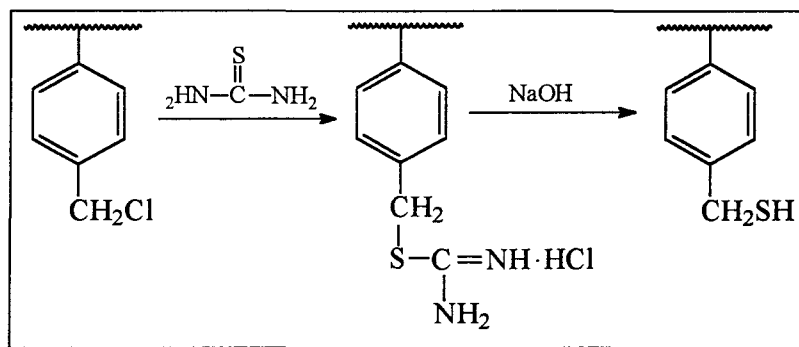


schéma 6 : synthèse d'un polymère porteur de fonction thiol à partir d'une résine chlorométhylée.

Le polystyrène est dans un premier temps chlorométhylé et dans un second temps il réagit avec la thiourée pour former le sel de thiourée correspondant qui est hydrolysé pour donner la fonction thiol [29-31].

Kieboom et al., en 1976, ont adapté cette synthèse sur des polymères réticulés, ils ont obtenu un rendement de 89 %. Cependant 20 à 45 % des fonctions introduites sur le polymère ne se trouvent pas sous la forme thiol [32].

Fréchet et al., en 1979, ont repris cette voie et ont amélioré la seconde étape du schéma réactionnel. Pour cette étape d'hydrolyse, ils ont utilisé une catalyse à transfert de phases dont nous verrons le principe au cours de ce mémoire. La réaction est effectuée sous atmosphère inerte pour éviter la formation de disulfures. Ils obtiennent alors un polymère PSt- CH_2SH avec un rendement de fonctionnalisation en -SH de 95 % [12].

Une autre voie de synthèse consiste à traiter directement le polymère chlorométhylé avec le KSH dans la diméthylformamide [33].

Le passage par un sel de thiourée est une méthode de synthèse très largement répandue pour la préparation d'un thiol. Or pour une application industrielle, celle-ci met en jeu des produits considérés comme très polluants. Cette voie a donc été mise de côté, en revanche on a repris les conditions de l'étape d'hydrolyse.

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, notre étude consiste à introduire la fonction -SH directement sur le noyau aromatique comme pour la résine TMR existante. Dans la littérature seulement quelques voies de synthèse ont été développées sur ce sujet. Nous les reportons dans les paragraphes suivants.

4.2.1.2 D'un polystyrène lithié.

Braun a préparé, en 1960, le PSH à partir d'un polystyrène linéaire lithié suivant la réaction [34] :

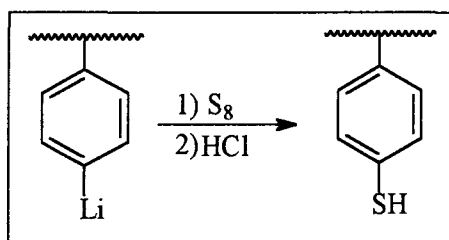
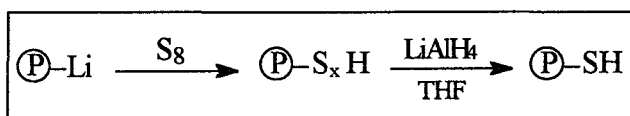


schéma 7 : préparation du poly(4-thiostyrène) à partir du poly(4-lithiostyrène).

Le polystyrène lithié est préparé à partir du poly(4-iodostyrène) [35].

En 1976, Farrall et Fréchet [36] ont préparé le poly(4-thiolstyrène) à partir d'un polystyrène lithié réticulé avec 1% de divinylbenzène suivant la réaction :



Dans une autre publication de 1979 [12], ces auteurs montrent que le mode de préparation du polystyrène lithié influe sur le rendement de la fonctionnalisation.

En effet le P-Li peut être, soit préparé par lithiation directe du polystyrène en présence de n-butyllithium et de N,N,N',N'- tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) [37], soit

par une bromation préalable du polystyrène avant la réaction de lithiation [38-39]. Pour les deux cas Fréchet et al. ont optimisé les conditions opératoires.

La préparation du PSH par lithiation directe du polystyrène donne un taux de fonctions thiol, après réduction, de 2 mmol/g, par contre, la voie passant par une étape préalable de bromation, conduit à un taux de fonctions thiol de 2,4 mmol/g (rendement de 73%). Selon les auteurs la seconde est préférable car elle permet un meilleur contrôle du degré de fonctionnalisation. Le seul inconvénient est que cette voie implique une étape supplémentaire pour la synthèse.

Dans les deux cas les polymères synthétisés ne contiennent aucun pont disulfure.

4.2.2 Déprotection de fonctions thiol masquées.

4.2.2.1 Par hydrolyse de la fonction xanthate d'éthyle.

La fonction xanthate d'éthyle (-SCSOEt) est un précurseur de la fonction thiol. Elle est introduite sur le noyau aromatique par l'intermédiaire d'un chlorure de diazonium selon le schéma 8 :

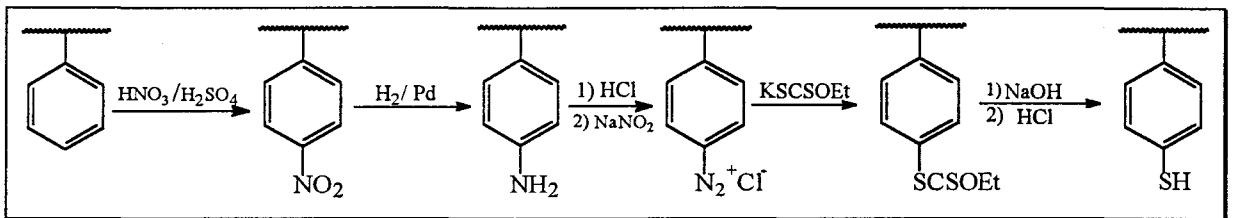


schéma 8 : synthèse du poly(4-thiostyrène) par modifications d'un polymère.

Ce schéma réactionnel a été mis au point en 1955 par Gregor et al. [40]. Ils effectuent la synthèse du PSH à partir de polystyrène en nitrant dans un premier temps du polystyrène qui est réduit par hydrogénation sur palladium pour donner le poly(4-aminostyrène).

Par l'intermédiaire d'un sel de diazonium, ils préparent un polymère porteur de la fonction xanthate d'éthyle, précurseur de la fonction thiol. D'après leurs résultats, ils obtiennent 6,6 mmol de soufre par gramme de polymère correspondant à une fonction thiol par groupe phényle.

Les ponts disulfures, pouvant avoir été produits, sont réduits avec un excès d'une solution d'hydrosulfite de sodium (Na₂S₂O₄) ou de sulfure de sodium (Na₂S).

Aucun renseignement sur la nature du polystyrène initial (linéaire ou réticulé) n'est précisé.

4.2.2.2 Par alcoolyse d'un sulfure.

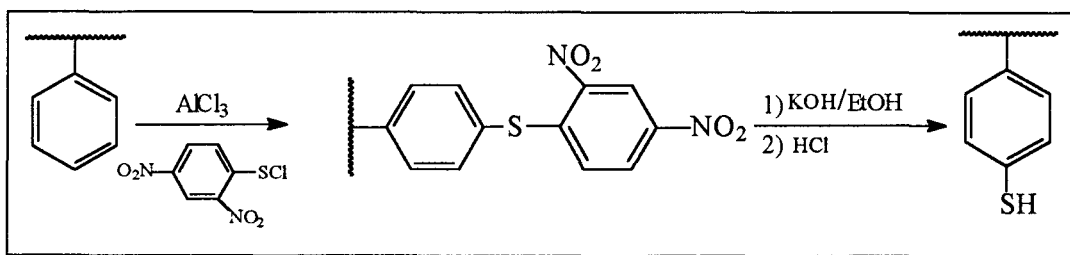


schéma 9 : préparation du poly(4-thiostyrène) par l'intermédiaire d'un sulfure.

Le polystyrène est traité avec le chlorure du 2,4-dinitrophénylsulfényle suivi d'une alcoolyse. Le taux d'incorporation en groupes -SH libre est faible (1,4 mmol/g) [41].

4.2.2.3 Par l'intermédiaire de thioéthers.

Stern et al. ont tenté plusieurs voies de synthèse d'un polymère porteur de fonctions thiol [42].

Pour la première voie (schéma 10), les résultats de la microanalyse leur indique un taux de conversion de chlore en soufre de 58%. Par un dosage chimique aucune fonction -SH n'a été décelée.

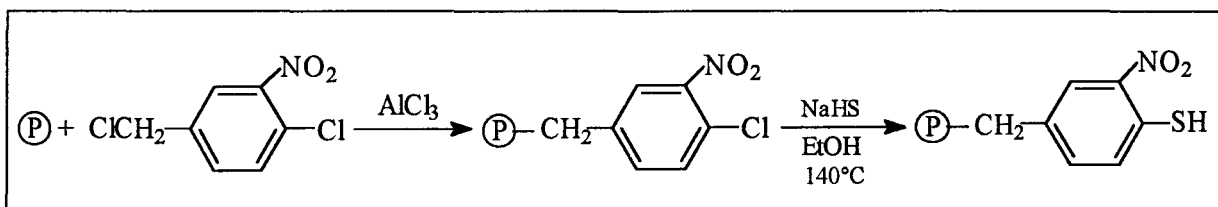


schéma 10 : voie de synthèse n°1

Pour la seconde voie passant par un sel de thiourée (schéma 11), le taux de conversion de l'halogène en soufre est seulement de 21%.

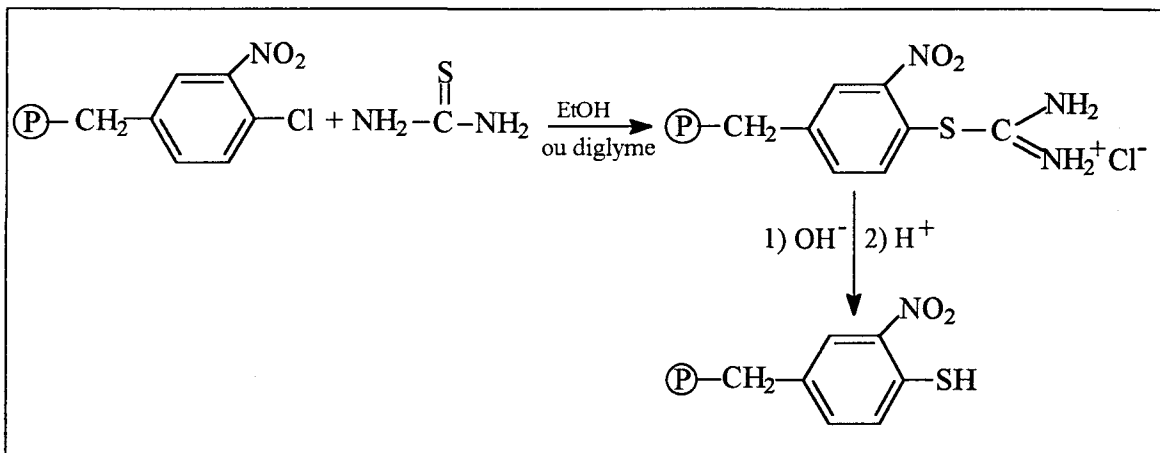


schéma 11 : voie de synthèse n°2.

Une troisième voie (schéma 12) a été conduite qui permet une conversion de 100 % des fonctions halogènes de départ (2,81 mmol/g) et ils dosent 0,05 mmol -SH par g de polymère. Ils en déduisent que lors de la réaction de substitution il y a eu formation de disulfures.

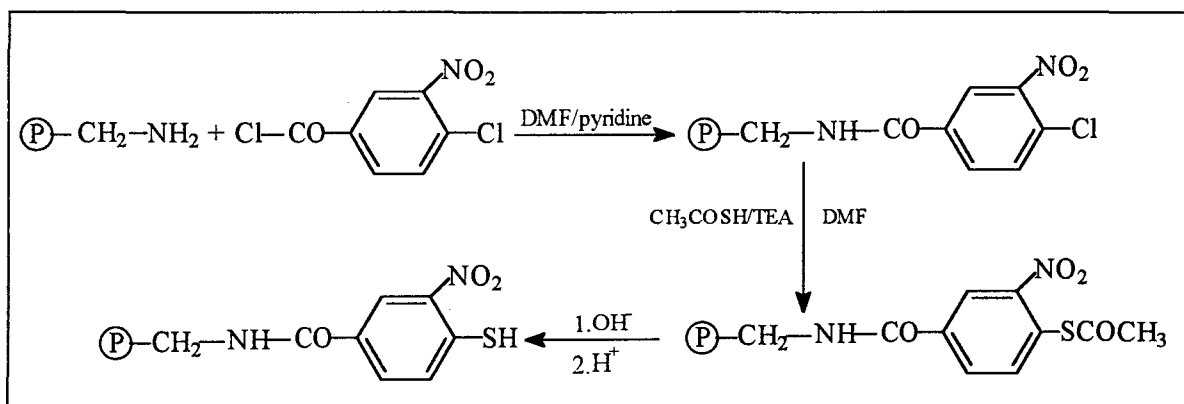


schéma 12 : voie de synthèse n°3.

Une quatrième voie (schéma 13) a été expérimentée. Le taux de conversion est de 98%. Ils obtiennent un polymère avec 2,15 mmol de soufre par g et le taux de fonction thiol est de 0,32 mmol/g.

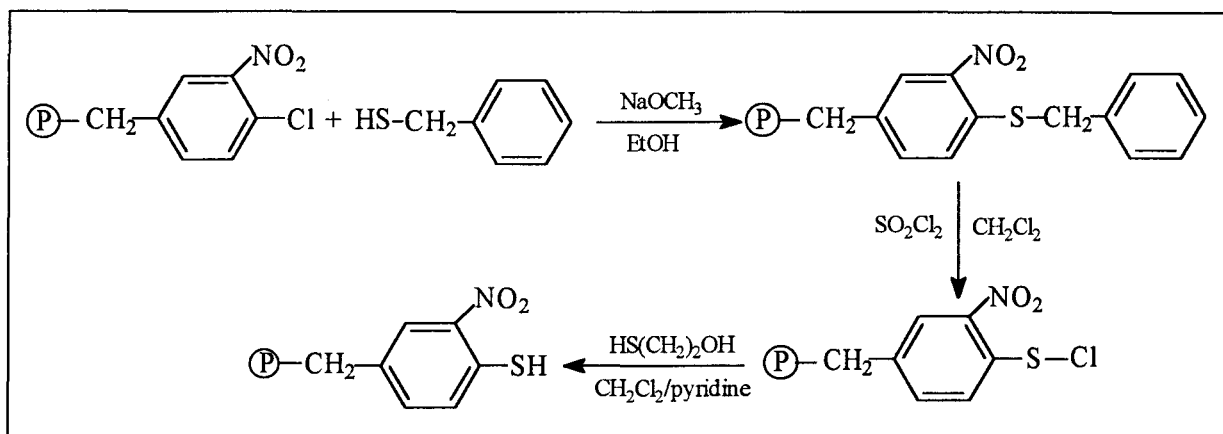


schéma 13 : voie de synthèse n°4.

4.2.3 Réactions de réduction.

4.2.3.1 Par réduction de disulfures.

La transformation de disulfures en thiol peut être réalisée par réduction de la liaison S-S. Un nombre important de réactifs et de méthodes sont référés dans la littérature dont nous verrons quelques exemples lors de ce mémoire. La grande majorité utilise des agents réducteurs forts tels $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaHSO_3 , Na_2S [43].

Il existe également la méthode de Stahl et Siggia utilisant le mélange $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ dans le diéthylèneglycol-diméthyléther (diglyme) [44]. Cette méthode permet une diffusion plus facile dans la matrice polymère ce qui conduit à une cinétique de réduction plus rapide [45].

Tous ces agents réducteurs sont surtout efficaces sur les disulfures benzyliques.

4.2.3.2 Par réduction des fonctions sulfonées (-SO₂-), ou chlorosulfonées (-SO₂Cl)

Une autre voie permettant d'obtenir un groupement -SH sur un noyau aromatique passe par la réduction des fonctions chlorosulfonées -SO₂Cl ou les fonctions sulfonées -SO₂-.

Dans la littérature ce type de réactions a surtout été développé en solution. Comme agents réducteurs, on peut citer le sulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [46-49], l'hydrosulfite de sodium NaHSO_3 [50], le sulfure de sodium [51], le chlorure stanneux [52], le zinc [53], le magnésium [54], un amalgame de sodium [55]. On peut également procéder à une réduction électrolytique [56] ou encore catalytique [57].

Le LiAlH_4 réduit certains composés chlorosulfonés en acide sulfonique dans des conditions particulières mais si un excès est ajouté, les composés thiols sont obtenus [58-59].

D'autres auteurs effectuent la réduction avec un mélange $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ [60]. La réduction a été reprise en utilisant uniquement le NaBH_4 [61].

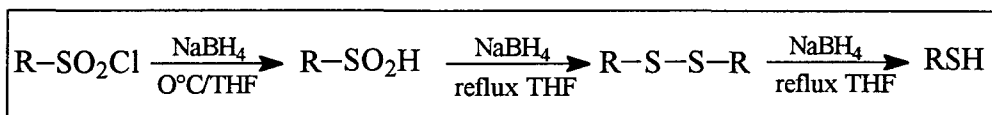


schéma 14 : réduction de composés chlorosulfonés par NaBH_4 .

La réduction n'est pas totale car ils obtiennent un mélange de composés disulfures et de thiols.

Zincke et al., ont préparé le 1,3-dimercaptobenzène à partir du 1,3-dichlorosulfonylbenzène par réduction sur un mélange Zn/HCl [62].

Vögtle et al. ont repris cette synthèse sur le phosphore rouge et avec de l'iode (servant de catalyseur) le tout en présence d'acide acétique glacial [63].

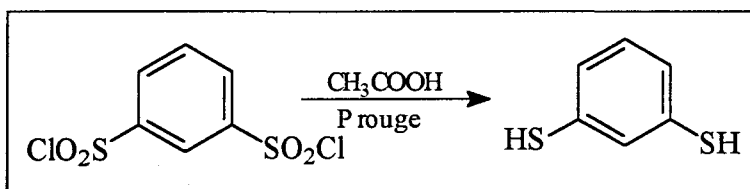


schéma 15 : synthèse du 1,3-dimercaptobenzène.

Le rendement de la réaction est de 75%.

D'autres auteurs ont préparé le 1,4-dimercapto-tétraméthylbenzène par réduction du 1,4-dichlorosulfonyl-tétraméthylbenzène avec $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide acétique saturé avec HCl sec [64].

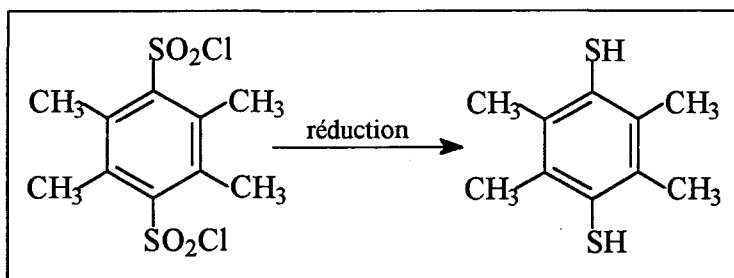


schéma 16 : synthèse 1,4-dimercapto tétraméthylbenzène.

4.2.3.3 Par réduction de fonctions sulfoniques (-SO₃H).

En 1899, Bourgeois note dans une publication que l'acide sulfonique n'est pas réductible et sa présence représente une perte équivalente en fonctions thiol [27].

En fait, l'atome de soufre de l'acide sulfonique se trouve au degré d'oxydation le plus élevé, ce qui le rend exceptionnellement stable et inerte vis à vis de la plupart des agents réducteurs. Par conséquent il ne peut être réduit par un mécanisme passant par une seule étape.

En 1980, une équipe japonaise a découvert un système réducteur très puissant pouvant même réduire des composés portant des fonctions -SO₃H [65-66].

Selon les auteurs, puisque un transfert direct d'électron d'un métal alcalin vers une fonction -SO₃H conduit principalement à réduire la coupure de la liaison C-S (énergie de dissociation : 293 kJ/mol [67]). Par conséquent ils proposent un mécanisme d'une réduction déoxygénante de la fonction -SO₃H.

Lors d'une première étape, ils envisagent un déplacement nucléophile de la fonction -OH par un bon groupement nucléofuge, suivie d'une seconde étape d'une attaque nucléophile d'un deuxième nucléophile sur le groupement partant précédent (schéma 17).

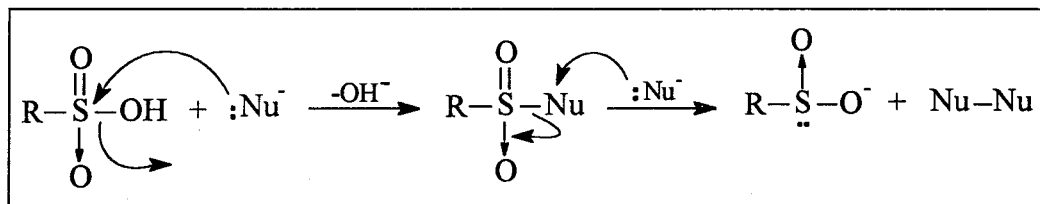


schéma 17 : 1^{er} mécanisme proposé de réduction de -SO₃H.

Il est malheureusement inconcevable d'effectuer une substitution nucléophile de la fonction hydroxyle. Pour expliquer la non-réactivité des fonctions -SO₃H vis à vis des agents réducteurs et d'une impossible attaque nucléophile, les auteurs donnent trois raisons :

- la fonction -SO₃H est un acide tellement fort qu'il donne un proton à l'agent réducteur nucléophile qui ne peut plus jouer le rôle de nucléophile à cause de sa protonation, tandis que l'anion sulfonate portant trois oxygènes chargés négativement empêche toute approche de l'atome de soufre même par des nucléophiles forts.

oxygènes électronégatifs en positions équatoriales lors de l'étape de transition formant une bipyramide à base triangulaire (schéma 18). En revanche les composés sulfiniques, ne possédant qu'un seul atome d'oxygène polarisé sur le soufre et des liaisons S-O relativement faibles, seront plus sensibles aux attaques nucléophiles.

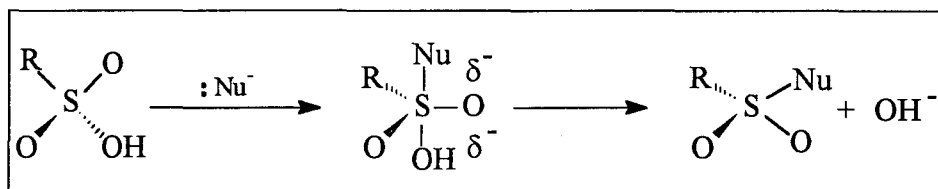


schéma 18 : attaque d'un nucléophile sur une fonction -SO₃H.

- la fonction hydroxyle est un mauvais nucléofuge ce qui explique aussi une faible réactivité des -SO₃H avec les nucléophiles.

Pour favoriser la réaction de l'attaque nucléophile, les auteurs ont remplacé l'hydrogène du -SO₃H par une fonction Y permettant la substitution nucléophile sur l'atome de soufre (schéma 19).

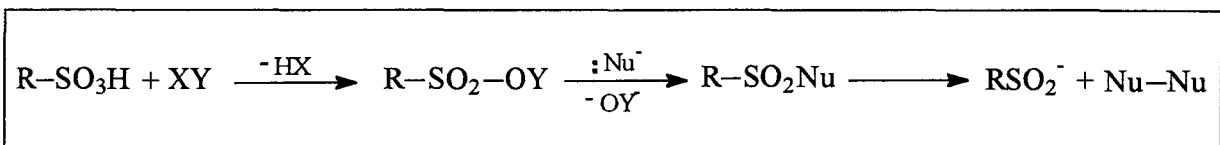


schéma 19 : schéma réactionnel proposé pour la réduction des composés -SO₃H.

Le système utilisé est un mélange triphénylphosphine/iode dans le benzène à reflux dans les proportions 2/1/10 de ArSO₃H/I₂/PPh₃. Le rendement de la réduction est de 90% en ArSH (schéma 20).

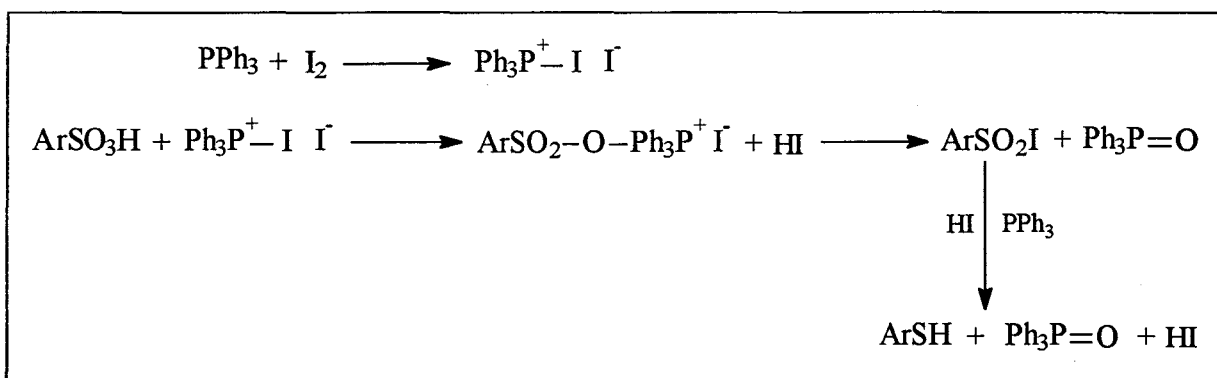


schéma 20 . réaction de réduction de fonctions -SO₃H par le système PPh₃/I₂

La réduction des fonctions $-SO_3H$ de composés en solution s'opérant dans des conditions très particulières, il paraît très difficile de mener une telle réaction sur des polymères.

Dans la littérature, deux voies de réduction de polymères sulfoniques sont présentées [68-70]. Le schéma réactionnel est le suivant :

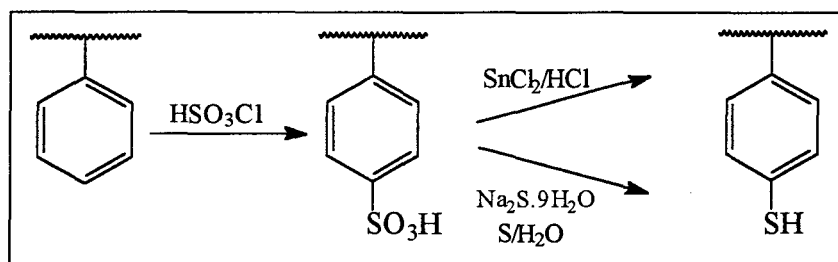


schéma 21 : réactions de réduction du polystyrène sulfoné.

La réduction de groupements sulfoniques donne seulement un rendement de fonctions thiol de 15%.

CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous nous sommes appliqués à définir, d'une part les propriétés d'une résine échangeuse d'ions et d'autre part les stratégies des voies de synthèse d'un polymère porteur de fonctions thiol.

Pour la synthèse d'un monomère, il faut obligatoirement préparer dans un premier temps un monomère porteur d'une fonction thiol protégée, telles la fonction thioacétate (préparation du 4-vinylphénylthioacétate ou un autre monomère porteur de cette fonction) ou encore la fonction xanthate d'éthyle. Le monomère est polymérisé, dans un second temps, pour être enfin hydrolysé afin de libérer la fonction thiol.

Pour la modification chimique d'un polymère, les deux voies décrites dans la littérature et résumées sur le schéma 22 (voies 1 et 2) paraissent intéressantes à mettre en oeuvre. Une troisième voie pourrait être envisagée suivant laquelle on chercherait à introduire une fonction thioacétate sur un polymère.

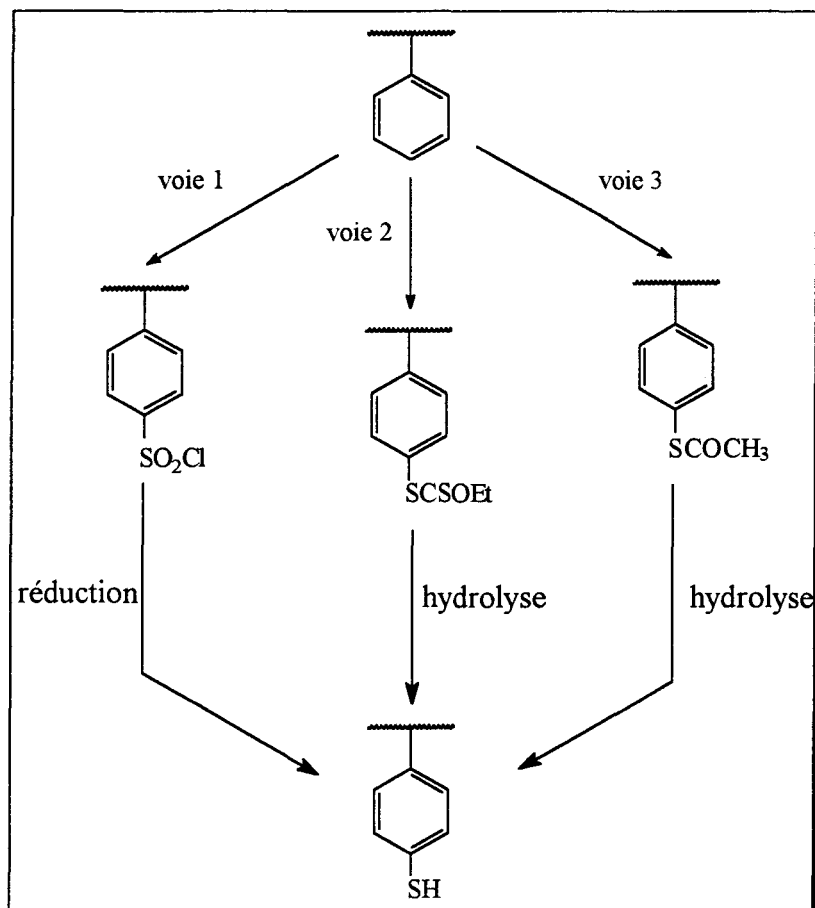


schéma 22 : les voies de synthèses possibles pour la préparation du poly(4-thiostyrène) par modifications chimiques du polystyrène.

Pour la voie 1 concernant la réduction des fonctions chlorosulfonées sur les polymères, il n'a pas été possible de reproduire au laboratoire universitaire ainsi que dans les laboratoires de la société Rohm et Haas les résultats présentés dans la bibliographie. Quant aux voies 2 et 3, elles constituent notre étude. Nous allons les développer respectivement dans les chapitres 2 et 3 de ce mémoire.

CHAPTER 2

CHAPITRE 2 :

INTRODUCTION DE LA FONCTION THIOL PAR LE THIOACETATE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons développé une des voies de synthèse de polymères porteurs de la fonction thiol, à savoir des polymères portant une fonction thioester, le thioacétate (-SCOCH₃).

Deux méthodes de préparation peuvent être envisagées.

Dans un premier temps nous avons cherché à synthétiser le 4-vinylphénylthioacétate (VTA), un monomère porteur d'un précurseur de la fonction thiol par une voie plus rapide que celle décrite dans la littérature.

Dans un second temps nous avons cherché à introduire ce motif par modifications chimiques d'un polymère. Les morphologies des polymères supports seront de deux types : des polymères gel (entre 1 et 3% de DVB) et un polymère poreux (10% DVB).

Un schéma synoptique des différents voies suivies est fourni à la fin de ce chapitre.

PREMIERE PARTIE : Synthèse d'un monomère fonctionnel

Le thioacétate de potassium de formule KSCOCH_3 , très bon nucléophile, est vendu comme étant un précurseur de la fonction thiol. Celle-ci est obtenue par substitution d'halogénures. La fonction thiol est par la suite libérée par hydrolyse.

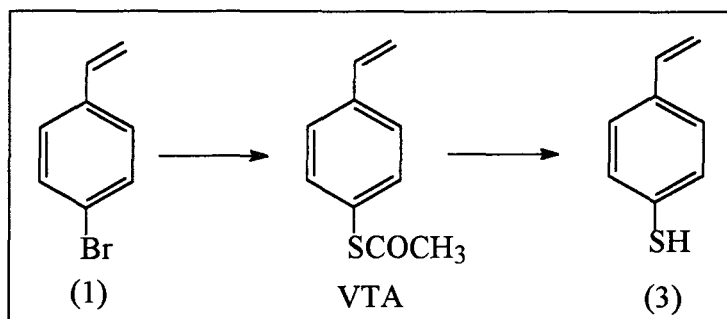


schéma 23 : préparation du 4-thiostyrène (3)

La synthèse du monomère comporte alors deux principales étapes. La première consiste en la substitution du brome dans le 4-bromostyrène commercial (1) par l'ion thioacétate.

Nous avons choisi d'utiliser une catalyse à transfert de phases afin de permettre un meilleur échange entre le brome et l'ion thioacétate, le premier se trouvant en phase organique et le second étant dans la phase aqueuse. Le catalyseur utilisé est le tétrabutylammonium bromide, $(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$.

1. Principes de la catalyse à transfert de phases.

Cette méthode [71-72] est basée sur un milieu réactionnel biphasique : une phase aqueuse contenant l'anion thioacétate et une phase organique contenant le dérivé halogéné.

En ajoutant une quantité catalytique d'un chlorure (ou bromure) de tétraalkylammonium (qui a la particularité d'être soluble dans les deux phases), on observe un échange de cations au sein de la paire d'ions que constitue le thioacétate de potassium. On obtient alors un thioacétate de tétraalkylammonium qui passe dans la

la substitution forme alors une paire d'ions avec l'ion tétraalkylammonium, régénérant la catalyseur initial qui retourne en solution aqueuse où de nouveau le processus se répète. Le mécanisme peut être schématisé de la façon suivante :

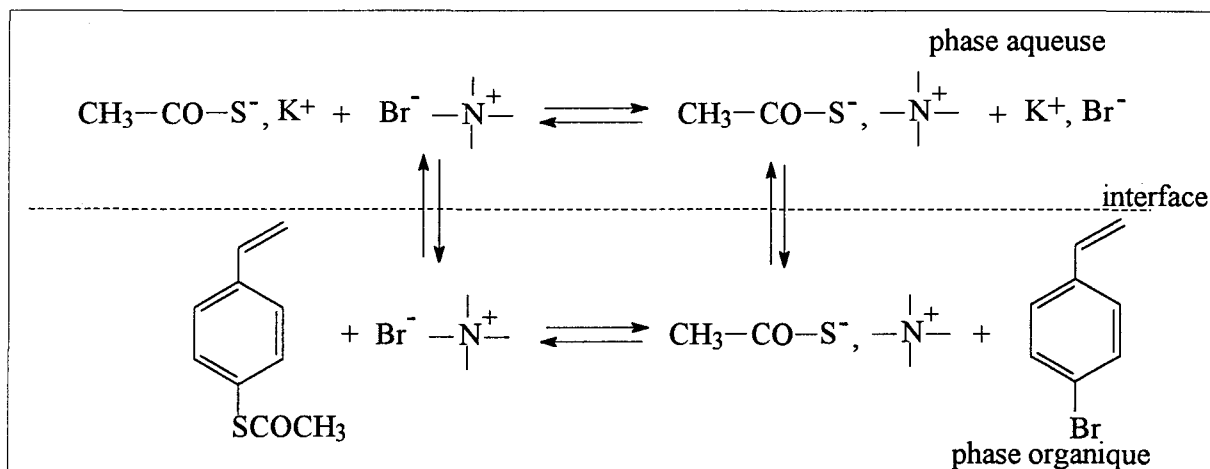


schéma 24 : mécanisme de la catalyse à transfert de phases.

Un paramètre important dans la catalyse à transfert de phases liquide-liquide est le choix du solvant. D'après la nature de l'agent de transfert, une des phases sera obligatoirement l'eau. La phase organique peut être constituée par le produit sur lequel s'effectue la substitution (phase électrophile) mais elle peut être un solvant tel qu'un hydrocarbure, un dérivé chloré aliphatique ou encore un dérivé aromatique chloré.

En définitif le choix du solvant dépend du type de réaction, de l'anion mis en jeu, de la température désirée.

On rappellera que pour les réactions de substitution classiques, les solvants de réactions ont la particularité d'être des solvants polaires et aprotiques. Les solvants les plus couramment utilisés sont l'acétonitrile, la diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

La polarité engendrée par la présence des groupes fonctionnels tels le groupe nitro, amide ou sulfoxyde et la présence de groupes méthyles font que ces solvants sont miscibles avec l'eau et le milieu organique. Cependant on notera que ces composés ont le désavantage d'avoir une température d'ébullition élevée et qu'ils sont très difficiles à extraire du milieu réactionnel après la réaction.

Un solvant très souvent utilisé dans la catalyse à transfert de phases, est le dichloroéthane. En effet, celui-ci permet de travailler à des températures de l'ordre de 60

et 80°C sur des composés monomères sensibles à la chaleur (présence des liaisons vinyliques).

Cependant lors de la mise au point de la synthèse du VTA, nous avons constaté que le dichloroéthane constituait un puissant électrophile comparé au réactif à substituer. Nous avons donc par la suite choisi d'utiliser le chloroforme.

2. La synthèse du 4-vinylphénylthioacétate (VTA)

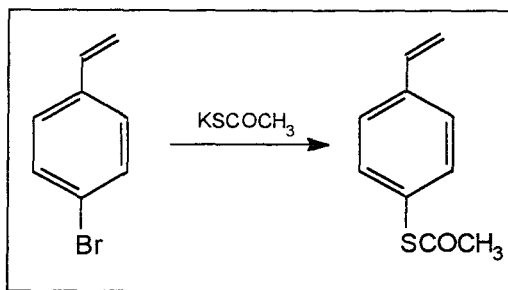


schéma 25 : la réaction de substitution.

Le 4-vinylphénylthioacétate est obtenu par substitution nucléophile selon le mode opératoire suivant :

Un mélange de 4-bromostyrène/KSCOCH₃/ (Bu)₄NBr dans les proportions relatives 1/3/0,3 est mis dans 50 ml de solvant et 50 ml d'eau et est porté à ébullition pendant 24 heures. On obtient alors deux phases distinctes (une phase organique rouge et une phase aqueuse incolore). On notera que le sel de potassium est initialement incolore.

On effectue plusieurs lavages à l'eau et on termine par une petite quantité de chloroforme. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé.

Nous avons effectué différents essais dont nous rassemblons les conditions dans le tableau 1.

	réactifs	solvant	agent transfert de phases
VTA1	4-Clstyrène	(CH ₂) ₂ Cl ₂	Adogen 464*
VTA2	4-Brstyrène	(CH ₂) ₂ Cl ₂	(Bu) ₄ NBr
VTA3	4-Brstyrène	aucun	(Bu) ₄ NBr
VTA4	4-Brstyrène	CHCl ₃	(Bu) ₄ NBr

tableau 1 : mélanges réactionnels étudiés pour la réaction de substitution.

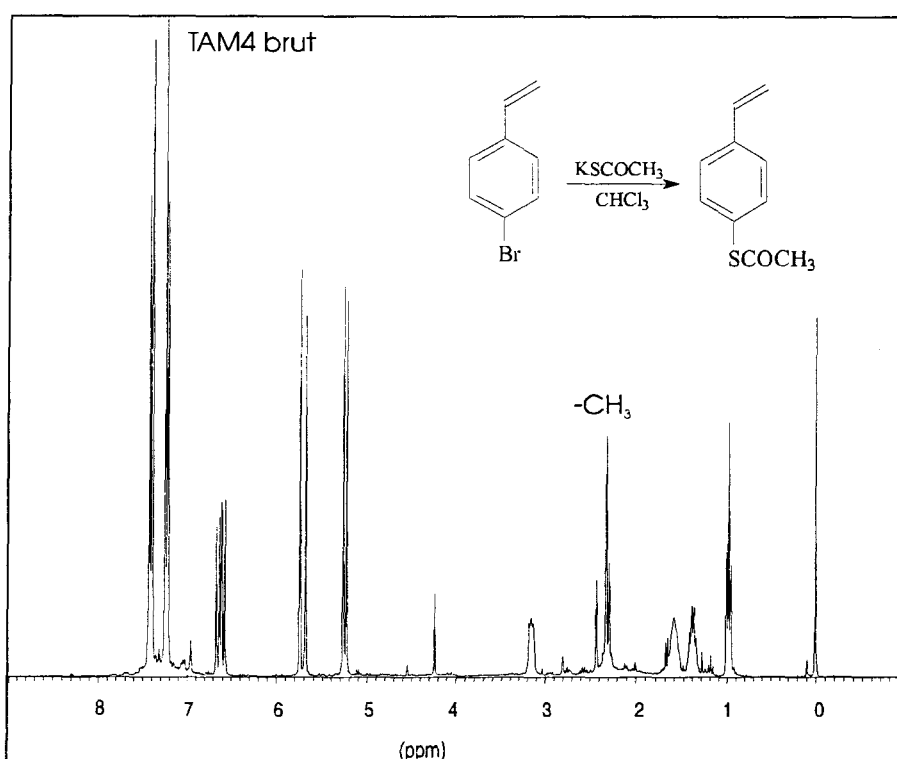
* : chlorure de méthyl trialkylammonium dont les chaînes alkyles se composent en moyenne de 9 carbones.

Nous sommes passés du composé chloré au composé bromé car ce dernier à un pouvoir nucléofuge plus important.

Par analyse RMN du ^1H , dans le CDCl_3 , nous avons conclu pour les deux premier essais qu'il y avait eu essentiellement des réactions de substitution sur le solvant. La réaction s'effectue par l'intermédiaire de l'agent de transfert de phases.

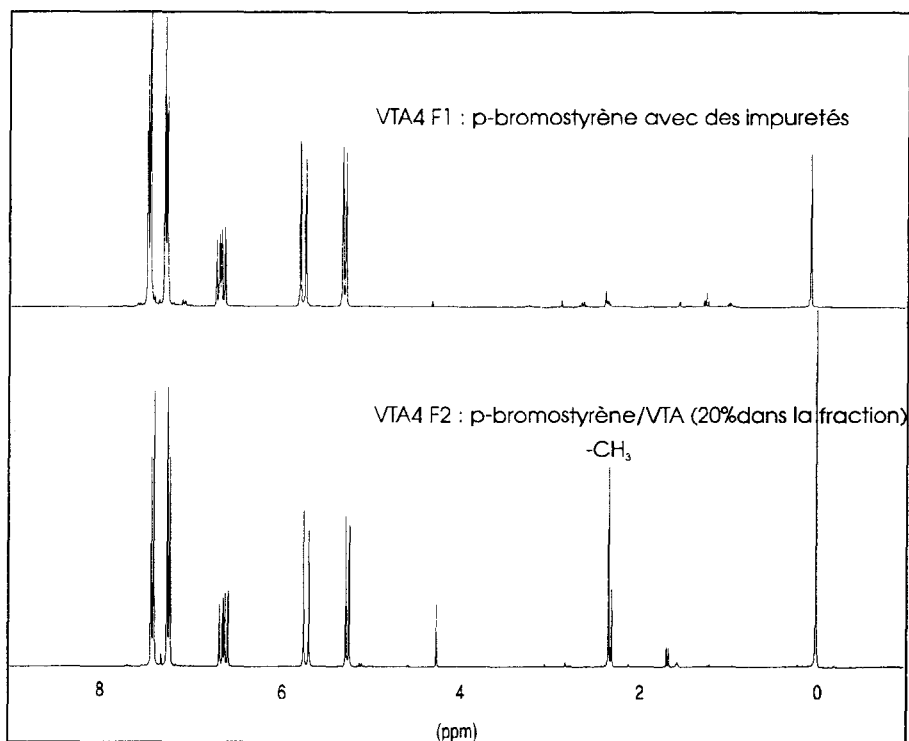
Pour l'essai 3 il n'y a eu aucune réaction.

La caractérisation RMN du ^1H (spectre 1) du produit VTA4 brut dans le CDCl_3 , nous permet de mettre en évidence la présence de plusieurs produits dont le 4-bromostyrène qui n'a pas réagi et le VTA recherché par la présence d'un pic à 2,32 ppm pour le $-\text{CH}_3$ du $-\text{SCOCH}_3$ sur le noyau aromatique.



spectre 1 : RMN du ^1H du produit brut de la réaction de substitution

Afin d'identifier le mélange et d'isoler le VTA, nous avons effectué une microdistillation à l'aide d'un four tubulaire. Pour cela, on introduit le produit brut dans un petit ballon (capacité de 20 ml) avec du tertibutylcatéchol pour éviter la polymérisation. On récupère une première fractions F1 entre 50 et 60°C sous $2 \cdot 10^{-2}$ mm de mercure caractérisée comme étant du 4-bromostyrène et une fraction F2 (70°C) constituée de 20 % de VTA (calculé à partir des intégrales) et de 4-bromostyrène (spectre 2).

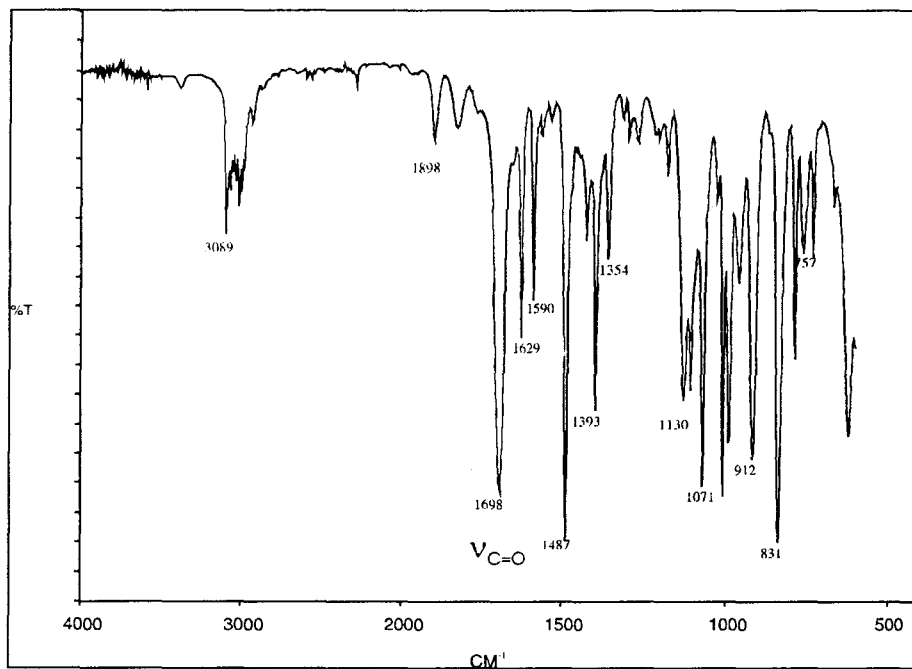


spectre 2 : spectre ^1H après passage au four tubulaire.

L'étude structurale de la fraction 2 nous indique qu'il y a bien eu réaction de substitution.

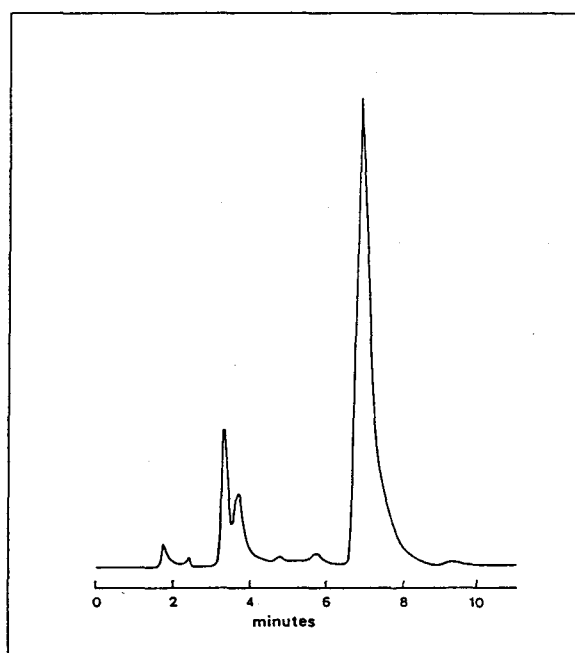
En RMN du ^1H , dans CDCl_3 on note la présence d'un singulet à 2,35 ppm correspondant aux $-\text{CH}_3$ de la fonction thioacétate sur le phényl comme il est décrit dans la littérature [73]. A titre indicatif les protons $-\text{CH}_3$ du KSCOCH_3 se situent à 2,11 ppm.

En spectroscopie infrarouge (IRTF), on note l'apparition d'une bande à 1697 cm^{-1} attribuée au groupement carbonyle de la fonction thioacétate greffée sur le noyau aromatique (celle correspondant au sel libre se situe à 1541 cm^{-1}).



spectre 3 : spectre IRTF de VTA4 F2.

Une analyse *HPLC* nous permet de confirmer que, dans cette fraction 2 il reste plusieurs produits identifiés comme étant le 4-bromostyrène, et le 4-vinylphénylthioacétate.



spectre 4 : chromatogramme HPLC de VTA4 F2

Conditions d'analyse :

- HPLC Waters 510 / UV Waters 481 ; Précolonne et colonne Versapack C18/10 μ m.
- débit de 1 ml/min.
- solvant : 20% H₂O + 80% MeOH
- longueur d'onde : 254 nm

Nous observons sur le chromatogramme, la présence de 4 pics dont les attributions sont reportées dans le tableau 2 :

temps de rétention (min.)	produits
7,0	4-bromostyrène
3,3 ou 4,2	VTA4

tableau 2 : attributions des pics du chromatogramme

Sur ce chromatogramme on ne retrouve pas le pic à 2,2 minutes correspondant au KSCOCH₃.

Dans les conditions opératoires telles qu'elles ont été employées nous obtenons tout de même le produit désiré mais avec un très faible taux de conversion.

Afin que la réaction de substitution s'effectue parfaitement il faudrait augmenter considérablement la température ce qui risquerait de provoquer la polymérisation du dérivé vinylique.

Un autre moyen de favoriser ce type de substitution est d'activer la position para par rapport à l'atome d'halogène. Ceci peut être réalisé par l'introduction d'un groupement électroattracteur puissant jouant le rôle d'un groupe activant. Ce groupement pourrait être une fonction nitro (-NO₂). Le mécanisme mis en jeu pour la synthèse peut être écrit de la façon suivante.

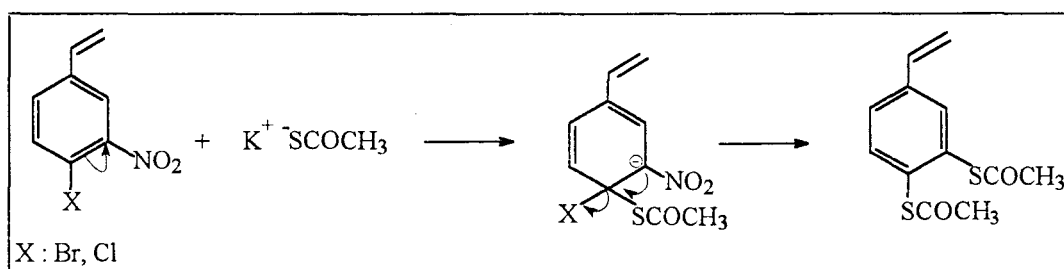


schéma 26 : mécanisme réactionnel de l'action de -NO₂ sur le départ de l'halogène

Notre objectif à présent est de synthétiser dans un premier temps le monomère fonctionnel : le 4-chloro-3-nitrostyrène ou le 4-bromo-3-nitrostyrène dont l'halogène subira dans un second temps, une substitution nucléophile avec l'ion thioacétate.

3. Synthèse du 4-chloro-3-nitrostyrène.

De la même façon, nous avons synthétisé le 4-bromo-3-nitrostyrène.

Nous avons synthétisé le 4-chloro-3-nitrostyrène qui constitue un monomère très intéressant. En effet ce dernier comporte des sites réactifs à partir desquels on peut synthétiser des monomères fonctionnels tels des monomères porteurs de fonctions amines ou encore des fonctions thiol. En fait ceci est rendu possible par la sensibilité du site o-chloronitré vis à vis des nucléophiles d'une part, et la facilité de réduction des groupes nitro d'autre part.

Un certain nombre de méthodes pour la préparation du 4-chloro-3-nitrostyrène a déjà été reporté dans la littérature mais peu d'entre elles permettent d'obtenir un produit pur avec de bons rendements et cela très rapidement [74].

Nous avons suivi la méthode décrite dans la littérature qui permet de synthétiser le 4-chloro-3-nitrostyrène dans les meilleures conditions [75].

3.1 Principe de la synthèse.

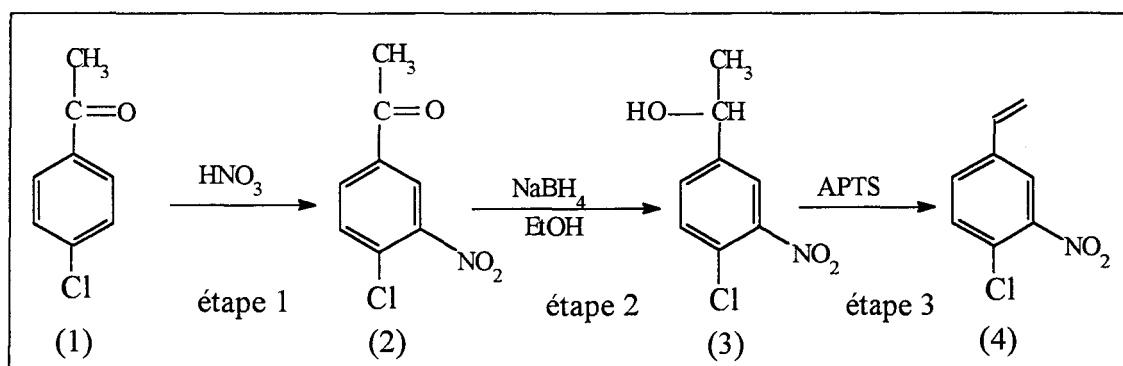


schéma 27 : les différentes étapes de la synthèse du 4-chloro-3-nitrostyrène

Dans un premier temps la 4-chloroacétophénone (ou son analogue bromé), produit commercial, est rapidement nitré dans des conditions «douces» pour éviter toute réaction

subit une réaction de réduction par le borohydrure de sodium pour donner l'alcool secondaire correspondant (étape 2), le (4-chloro-3-nitro)-phényléthanol (3).

L'étape 3 consiste à obtenir la liaison vinylique. A partir d'un alcool secondaire plusieurs voies sont possibles :

- l'utilisation du diméthylsulfoxyde (DMSO) à 160-185°C pendant 9 à 16 heures (1/4-8 mol, alcool/DMSO). La formation de la fonction vinyle est immédiatement suivie de sa polymérisation ce qui donne un rendement faible en monomère. Le mécanisme de cette déshydratation s'explique par un passage par un ion carbénium [76-77].
- l'utilisation de l'hexaméthylphosphorique triamide (HMPT) à 220-240°C en très large excès. Cette méthode conduit à la formation d'un produit secondaire, la diméthylamine. Cependant si l'utilisation de l'HMPT favorise l'élimination, d'un autre côté il constitue un nucléophile qui conduit à la formation d'un produit secondaire, le 4-diméthyl-amino-3-nitrostyrène [78-79].
- l'utilisation de l'acide para-toluène sulfonique, APTS (étape 3). La déshydratation du (4-chloro-3-nitro)-1-phényléthanol (3) en présence d'un catalyseur acide facilement volatil tel que l'APTS est une méthode qui permet d'obtenir un bon rendement. Le produit est éliminé dès sa formation par un entraînement à la vapeur. On obtient par cette méthode le monomère 4-chloro-3-nitrostyrène pur [75].

3.2 Synthèse du 4-chloro-3-nitrostyrène.

3.2.1 Etape 1 : préparation et caractérisations de la 4-chloro-3-nitroacétophénone.

La 4-chloro-3-nitroacétophénone (2) est obtenu par nitration de la 4-chloroacétophénone.

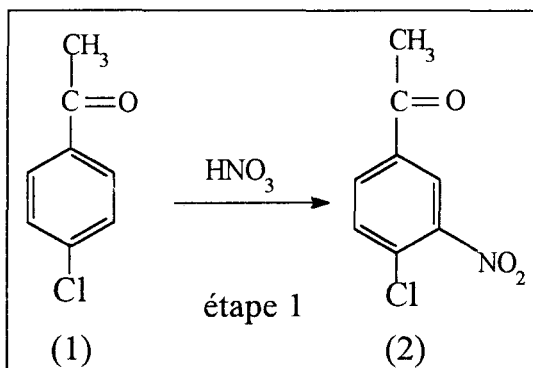


schéma 28 : réaction de nitration de la 4-chloroacétophénone.

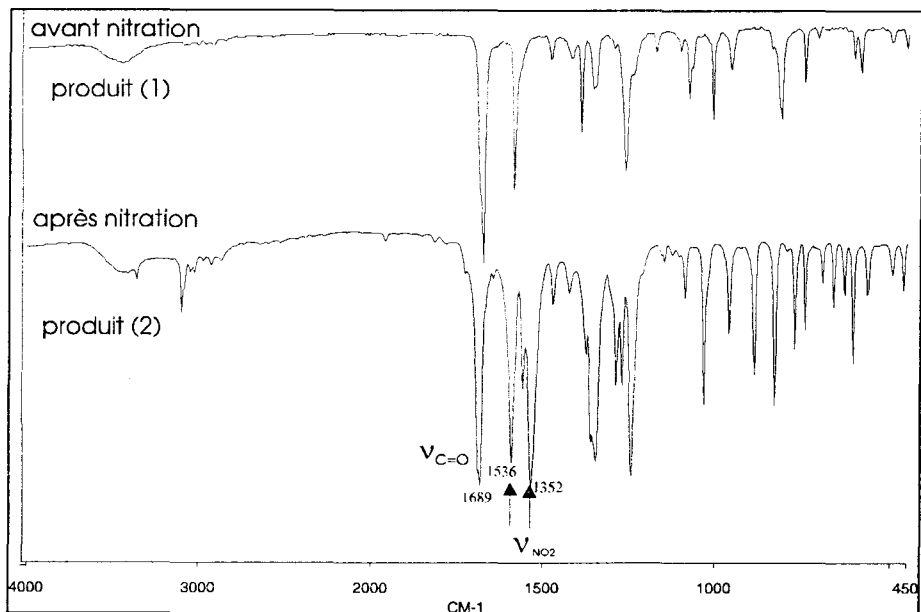
Des essais avec de l'acide nitrique à 63 % ou de l'acide nitrique fumant de quelques années ainsi qu'un mélange acide sulfurique/acide nitrique ne nous ont pas conduit à la formation du produit désiré. Il est important pour cette synthèse d'utiliser de l'acide nitrique fumant à 100% de densité 1,52.

A 100 ml d'acide nitrique préalablement refroidi à 0°C, on ajoute petit à petit 10g (75 mmol) de 4-chloroacétophénone (1) en veillant à ce que la température ne dépasse pas les 3°C.

Après la fin de l'ajout, on laisse réagir pendant 15 minutes (la durée de la réaction ne doit pas dépasser ce temps car il y a des risques de réactions secondaires sur le groupement cétonique). On verse ensuite le mélange réactionnel dans 600 ml d'eau glacée. Le 4-chloro-3-nitroacétophénone (2) forme un précipité blanc que l'on filtre et lave avec de l'eau jusqu'à neutralité de l'eau. Enfin, on recueille le 4-chloro-3-nitroacétophénone et on le sèche à l'étuve à 50°C.

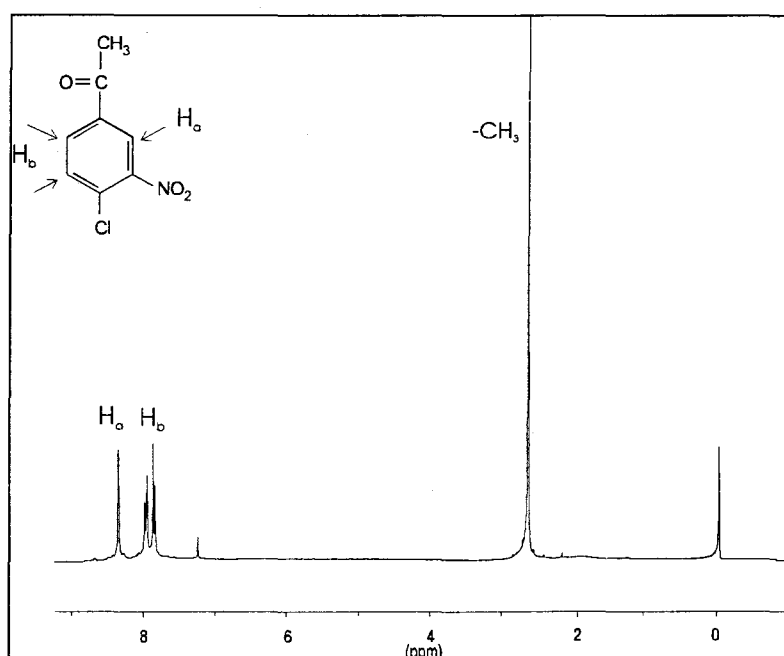
Etude structurale :

En *spectroscopie infrarouge*, la présence de la vibration à 1689 cm^{-1} confirme la présence de la fonction cétone ($\nu_{\text{C=O}}$). L'apparition de bandes à 1536 et 1352 cm^{-1} nous confirme qu'il y a bien eu nitration (spectre 5).



spectre 5 : spectre IRTF de la 4-chloroacétophénone (1) et de la 4-chloro-3-nitroacétophénone (2)

En RMN du ^1H (spectre 6), dans CDCl_3 , la présence d'un singulet à 8,4 ppm et de deux doublets à 8,07 et 7,66 ppm correspondant aux protons du noyau aromatique ainsi qu'un singulet à 2,63 pour les $-\text{CH}_3$ nous confirme que l'on a bien la 4-chloro-3-nitroacétophénone. De plus la valeur de l'intégrale des noyaux aromatiques est de 3 et celle des $-\text{CH}_3$ est de 3. On peut en déduire que nous avons effectué une mononitration sur le noyau aromatique.



spectre 6 : spectre RMN ^1H de la 4-chloro-3-nitroacétophénone

3.2.2 Etape 2 : préparation du (4-chloro-3-nitro)-1-phényléthanol.

Le 4-chloro-3-nitrophényléthanol (3) est obtenu par réduction de la 4-chloro-3-nitroacétophénone (2).

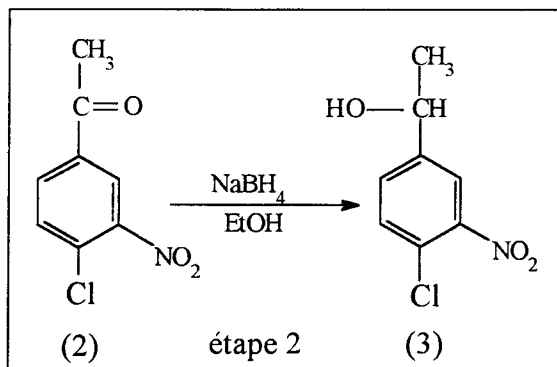


schéma 29 : réaction de réduction du 4-chloro-3-nitroacétophénone.

On ajoute 1,9g (75 mmol) de NaBH₄ petit à petit à une suspension de 10g (75 mmol) de 4-chloro-3-nitroacétophénone (2) dans 150 ml d'éthanol à température ambiante (18°C) sous agitation. La solution est de coloration marron puis s'éclaircit pour devenir orangée. On la maintient ainsi pendant 3 heures, après quoi on ajoute 40 ml de méthanol pour détruire les liaisons hydrures et on laisse réagir pendant 2 heures environ à température ambiante. On obtient 2 phases :

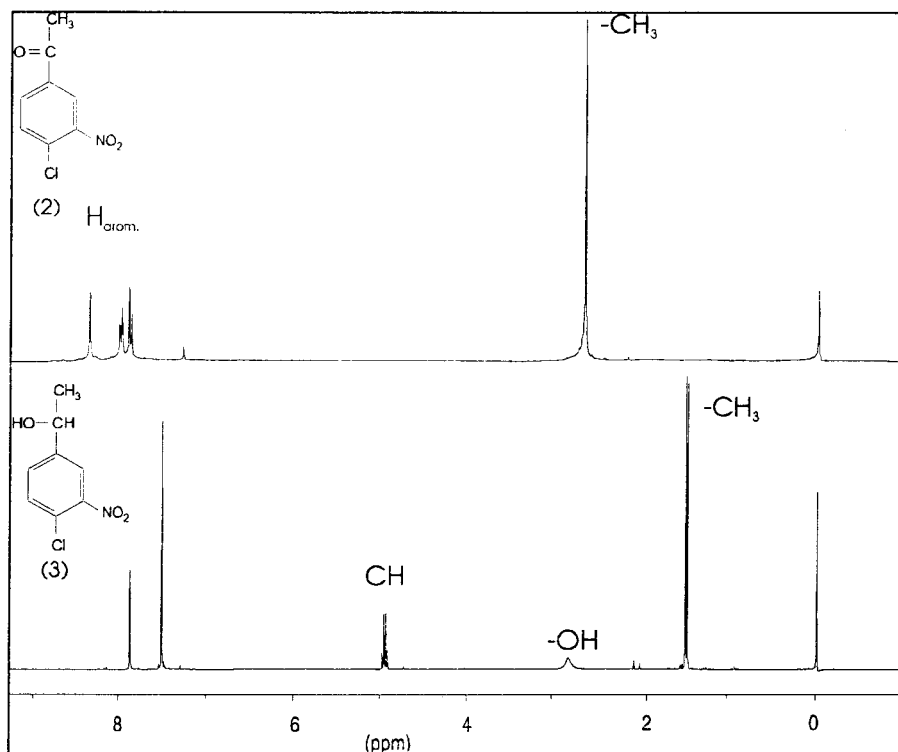
- une première liquide orangée transparente
- une seconde jaune solide. Cette phase est soluble dans l'eau.

On filtre et on évapore le méthanol et l'éthanol du filtrat. On récupère ainsi un produit que l'on recristallise dans l'acétate d'éthyle.

Etude structurale :

En *spectroscopie infrarouge*, on note la disparition de la bande $\nu_{C=O}$ à 1685 cm⁻¹ et apparition d'une bande à 3317 cm⁻¹ pour la vibration ν_{OH} .

En *RMN du ¹H*, on note deux singulets à 7,81 ppm d'intensité 1 et à 7,44 ppm d'intensité 2 pour les protons aromatiques, un quadruplet à 4,88 ppm correspondant au proton du CH, un pic à 2,79 ppm correspondant à la fonction hydroxyle et enfin un doublet (-CH₃) à 1,42 ppm.



spectre 7 : spectre RMN du ^1H de la 4-chloro-3-nitroacétophénone (2) et du (4-chloro-3-nitro)-1-phényléthanol (3).

3.2.3 Etape 3 : préparation et caractérisations du 4-chloro-3-nitrostyrène .

Le 4-chloro-3-nitrostyrène (4) est préparé par la déshydratation du (4-chloro-3-nitro)-1-phényléthanol (3) en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluène sulfonique.

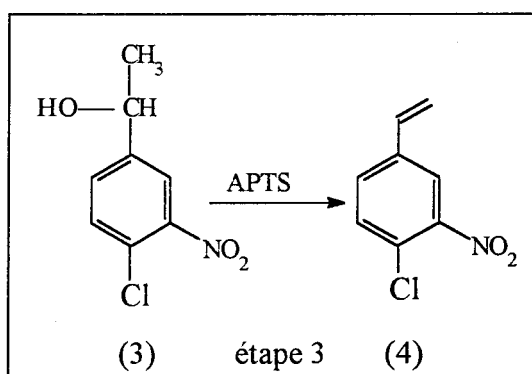


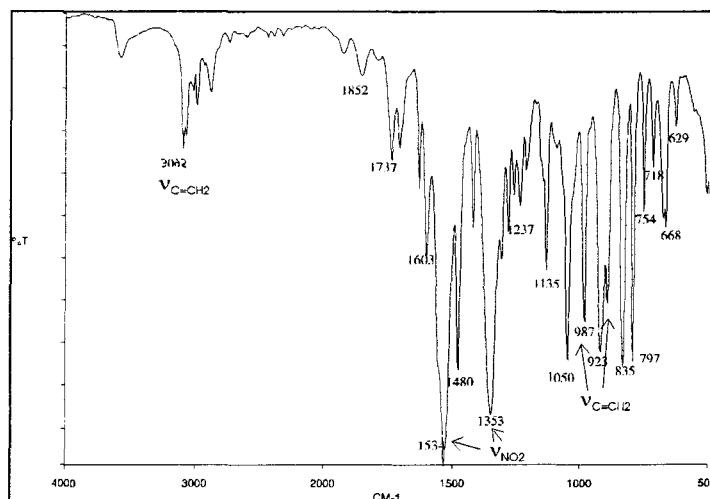
schéma 30 : réaction de déshydratation du (4-chloro-3-nitro)-1-phényléthanol.

Le 4-chloro-3-nitro-phényléthanol est introduit dans un tricol muni d'un thermomètre, et d'une colonne sans réfrigérant suivie d'un récipient refroidi dans de la glace. On introduit 1/35 de mole d'APTS et on laisse à 90°C pendant une heure sous un vide de

température de 147°C dans le réacteur et des vapeurs à 110°C le produit commence à distiller. On continue à augmenter la température jusque 180°C. La réaction est terminée au bout d' une heure. Le 4-chloro-3-nitrostyrène (4) cristallise et il est de couleur jaune vif.

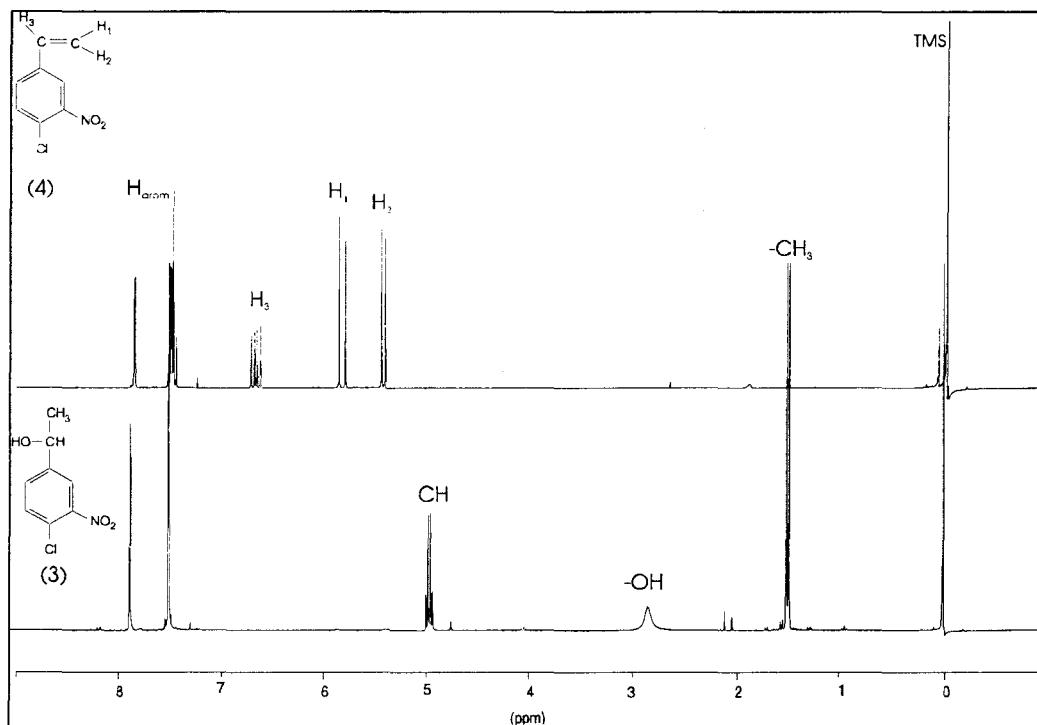
Etude structurale :

En *spectroscopie infrarouge*, on note l'apparition des vibrations caractéristiques des vinylns à 3094, 989-926 cm^{-1} en même temps que la disparition de la bande $\nu_{\text{-OH}}$.



spectre 8 : spectre IRTF du 4-chloro-3-nitrostyrène

En *RMN du ^1H* (spectre 9) le quadruplet centré à 6,66 ppm et les doublets dédoublés à 5,83 et 5,43 ppm nous confirme la formation de la liaison vinylique (disparition complète des -OH).



spectre 9 : spectre RMN du ^1H du (4-chloro-3-nitro)-1-phényléthanol (3) et du 4-chloro-3-nitrostyrène (4).

L'absence des pics caractéristiques des réactifs montre que la réaction est totale. D'autre part, l'intégration du spectre démontre que le produit obtenu est bien celui attendu.

3.3 Les rendements.

Les rendements en produit isolé, pur, obtenus lors de chaque étape de réaction sont rassemblés dans le suivant :

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5
étape de nitration	81 %	87 %	86 %	88 %	82 %
étape de réduction	50 %	73 %	74 %	93 %	89 %
étape de déshydratation	70 %	84 %	63 %	78 %	

tableau 3 : récapitulatif des rendements obtenus pour chaque étape

On en déduit des valeurs moyennes que l'on compare avec celles de la littérature [75].

	bibliographie	expérimentaux
nitration	95%	85% ($\pm 3\%$)
réduction	93%	76% ($\pm 17\%$)
déshydratation	92%	74% ($\pm 9\%$)

tableau 4 : comparaison des rendements moyens obtenus expérimentalement.

Pour la réaction de nitration, les résultats que nous avons obtenu sont comparables avec ceux de la littérature. Pour la réaction de réduction, nous notons une différence car nous avons établi un autre mode opératoire que nous avons optimisé puisque nous sommes passé d'un rendement de 50 % à un rendement de 93 % comme dans la littérature. Quant à la réaction de déshydratation, les écarts obtenus viennent du fait que les conditions opératoires sont très particulières et qu'il est très difficile de les reproduire.

4. Synthèse du monomère : le 4-thio-3-nitrostyrène.

Comme pour la préparation du 4-thioacétate styrène à partir du 4-bromostyrène, la synthèse du 4-thioacétate-3-nitrostyrène passe par une étape de substitution du brome du 4-bromo-3-nitrostyrène et une étape d'hydrolyse pour déprotéger la fonction thiol (schéma 31).

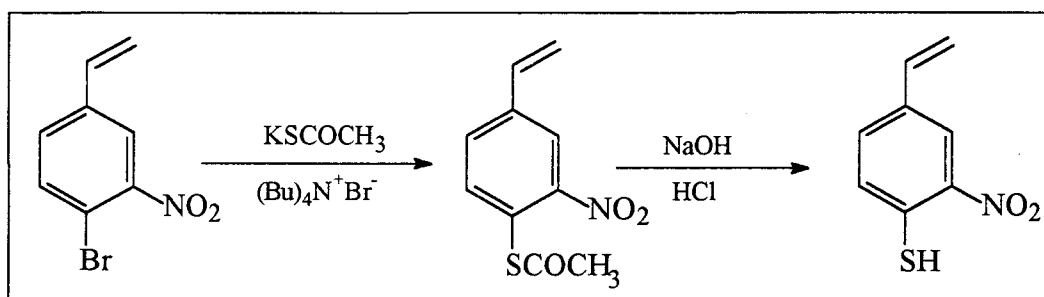


schéma 31 : schéma réactionnel de la préparation du 4-thio-3-nitrostyrène.

On reprend les conditions opératoires établies lors des essais de substitution sur le 4-bromostyrène. On utilise également une catalyse à transfert de phases.

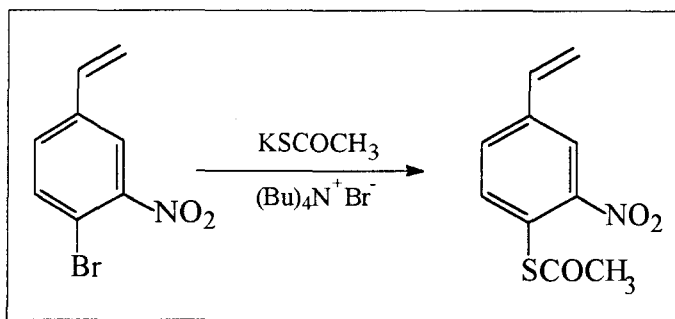


schéma 32 : réaction de substitution sur le 4-bromo-3-nitrostyrène.

Dans un ballon on introduit 5g de 4-bromo-3-nitrostyrène que l'on solubilise dans 100 ml de chloroforme. On ajoute le thioacétate de potassium et le tétrabutylammonium bromure (1,5g) solubilisé dans 20 ml d'eau distillée. On laisse sous forte agitation à 80°C pendant 24h. Le produit brut est lavé à l'eau et au CHCl₃ jusqu'à ce que les eaux de lavages soient claires. On sèche la phase organique sur MgSO₄ et on évapore le solvant.

Afin d'optimiser la réaction, nous avons procédé à plusieurs essais. Les conditions expérimentales employées sont rassemblées dans le tableau 5 ci-après.

Nous désignons le monomère recherché par les abréviations TAMN pour le ThioAcétate Monomère Nitré.

	KSCOCH ₃ / produit initial	solvant	transfert de phases	durée	t°	aspect final après lavages
TAMN n°1	1/1	DMSO		48h	40°C	solide/ liquide
TAMN n°2	3/1	DMF	*	48h	80°C	solide
TAMN n°3	2/1	DMF		24h	80°C	poudre
TAMN n°4	3/1	CHCl ₃	*	24h	80°C	huile visqueuse
TAMN n°5	1/1	CHCl ₃	*	24h	80°C	huile visqueuse
TAMN n°6	1,5/1	CHCl ₃	*	46h	70°C	huile visqueuse
TAMN n°7	2/1	CHCl ₃	*(a)	48h	80°C	produit noir visqueux
TAMN n°8	2/1	CH ₂ Cl ₂	*(a)	24h	80°C	liquide jaune

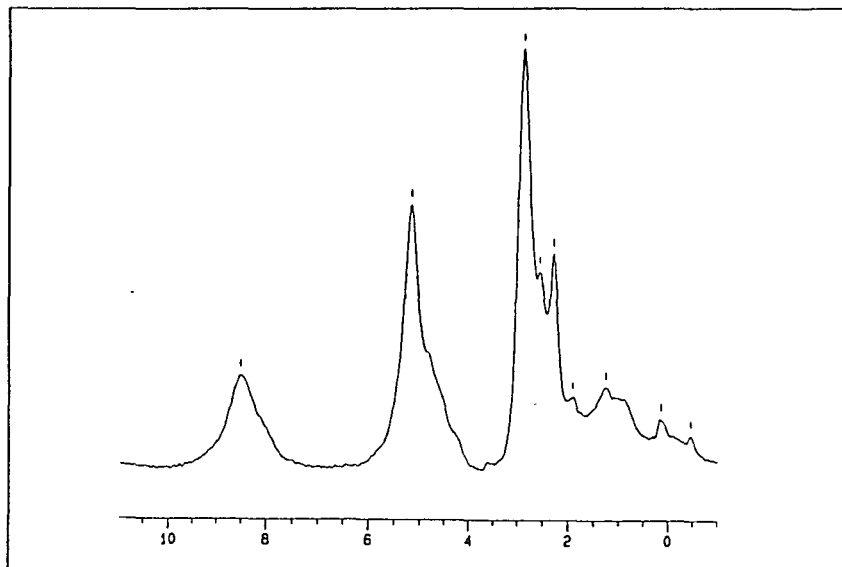
tableau 5 : conditions opératoires pour la synthèse du monomère TAMN

*: tétrabutylammonium bromide ; (a) : inhibiteur : tertibutylcatéchol

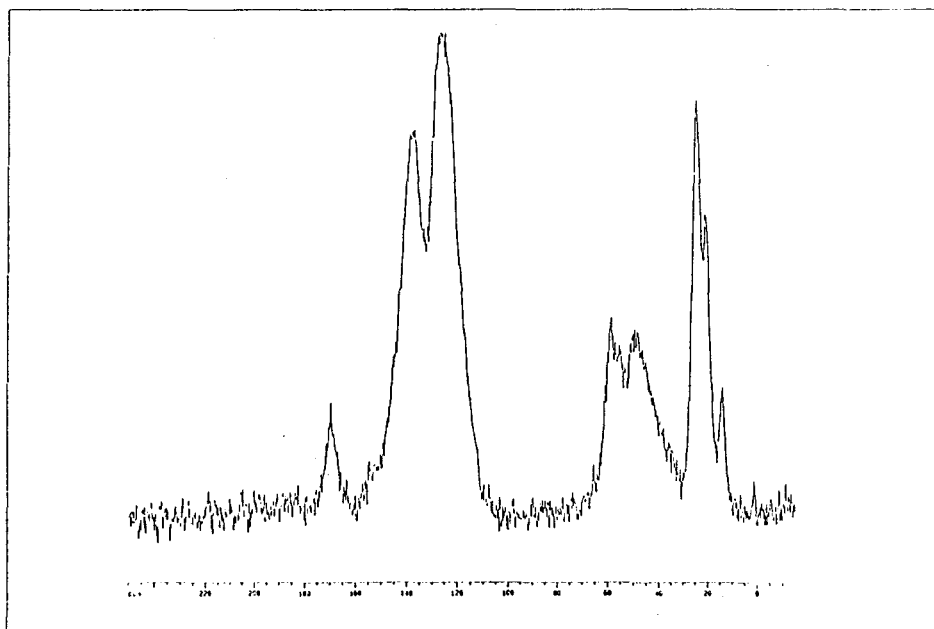
Chaque produit est caractérisé en RMN du ¹H dans le CDCl₃.

L'essai n°1 (TAMN1) a été effectué dans les conditions classiques des réactions de substitution. L'analyse spectroscopique *RMN du ^1H* nous indique qu'aucune substitution n'a eu lieu.

Pour les réactions utilisant la DMF, TAMN n°2, 3, nous constatons une polymérisation de notre monomère. Le spectre RMN du ^1H pour le TAMN2 nous montre la présence des massifs caractéristiques des protons de la chaîne de polymère. Cependant le pic à 2,89 ppm (spectre 10) nous indique qu'il y a bien eu substitution. Une analyse RMN du ^{13}C nous confirme cette substitution par la présence du groupe C=O à 169 ppm (spectre 11).



spectre 10 : spectre RMN solide du ^1H de TAMN2



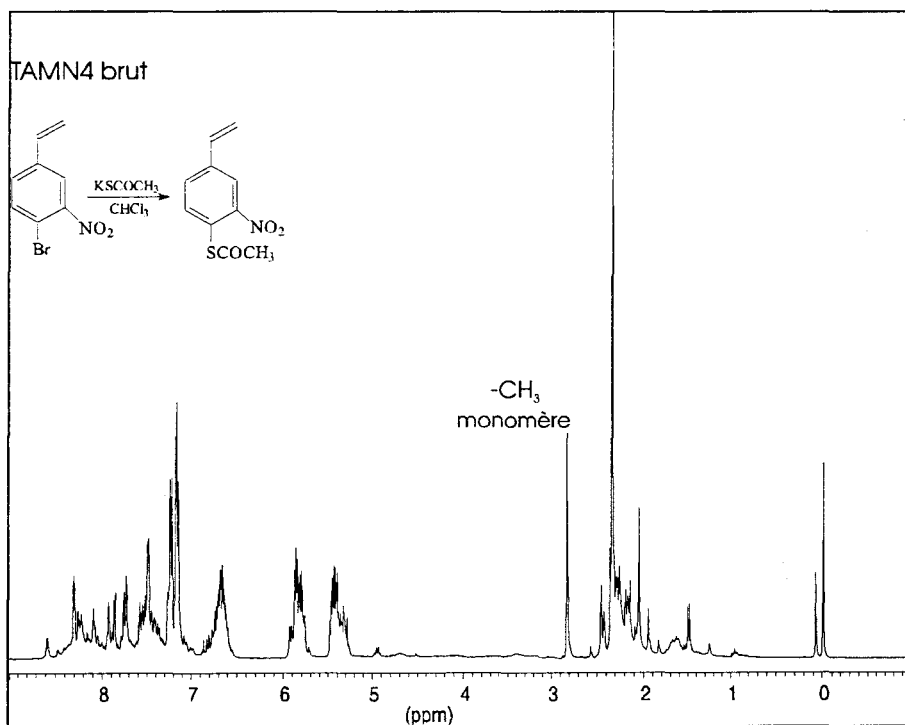
spectre 11 : spectre RMN solide du ^{13}C de TAMN2

La RMN du ^1H du TAMN4 nous indique la présence de produits autres que le produit initial non substitué et le produit résultant de la substitution.

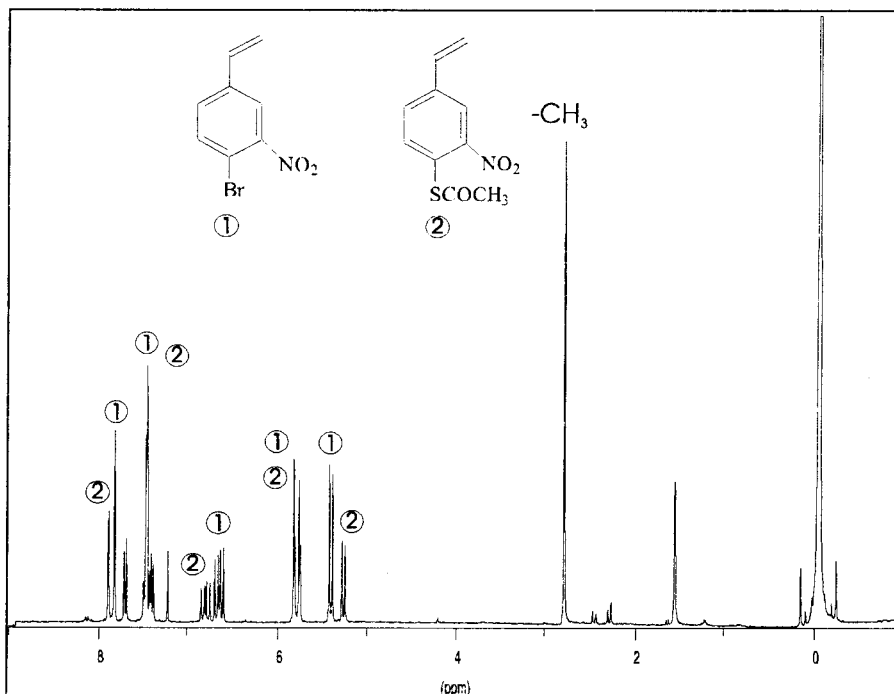
Le produit de substitution est repéré par la présence d'un pic à 2,8 ppm correspondant aux $-\text{CH}_3$ du thioacétate fixé sur le noyau benzénique (spectre 12).

Le produit TAMN4 est alors passé au four tubulaire à 150°C sous un vide de $2 \cdot 10^{-2}$ mm de mercure. On a élimination des produits secondaires et nous obtenons un mélange de produits initial et de substitution. Le pourcentage de monomère récupéré dans la fraction, calculé par la valeur des intégrales, est de 10 % (spectre 13).

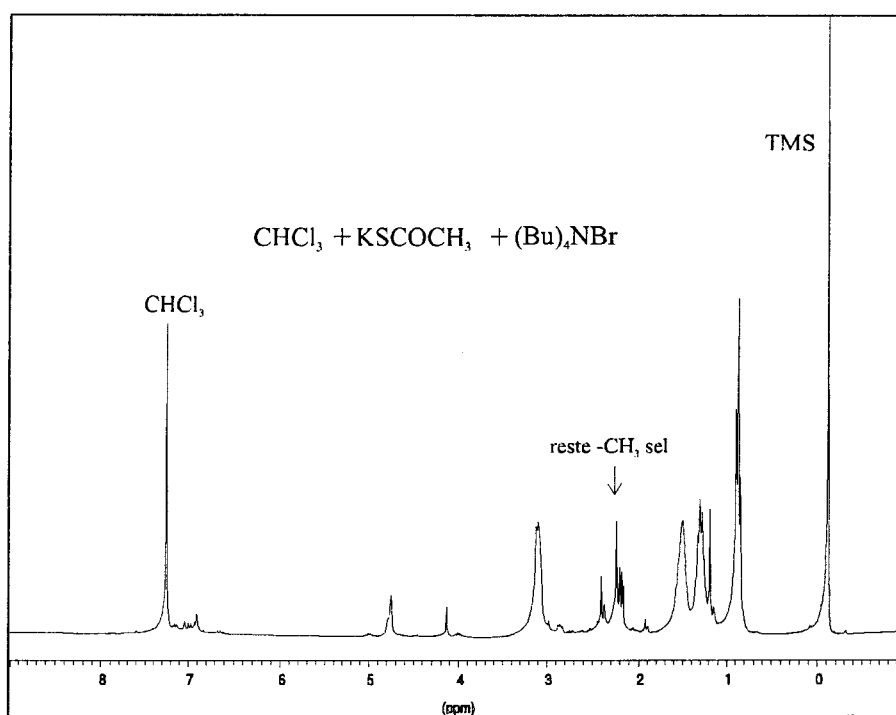
Afin de déterminer la nature des produits secondaires, nous avons fait réagir du thioacétate de potassium dans le chloroforme en présence de tétrabutylammonium bromide à 80°C pendant 24 heures. Le spectre RMN du ^1H , dans le CDCl_3 , du produit récupéré après lavages à l'eau pour ôter le sel de potassium en excès, nous indique que ce sont des produits de réaction du thioacétate sur le chloroforme (spectre 14).



spectre 12 : spectre RMN du ^1H de TAMN4 brut après lavages.

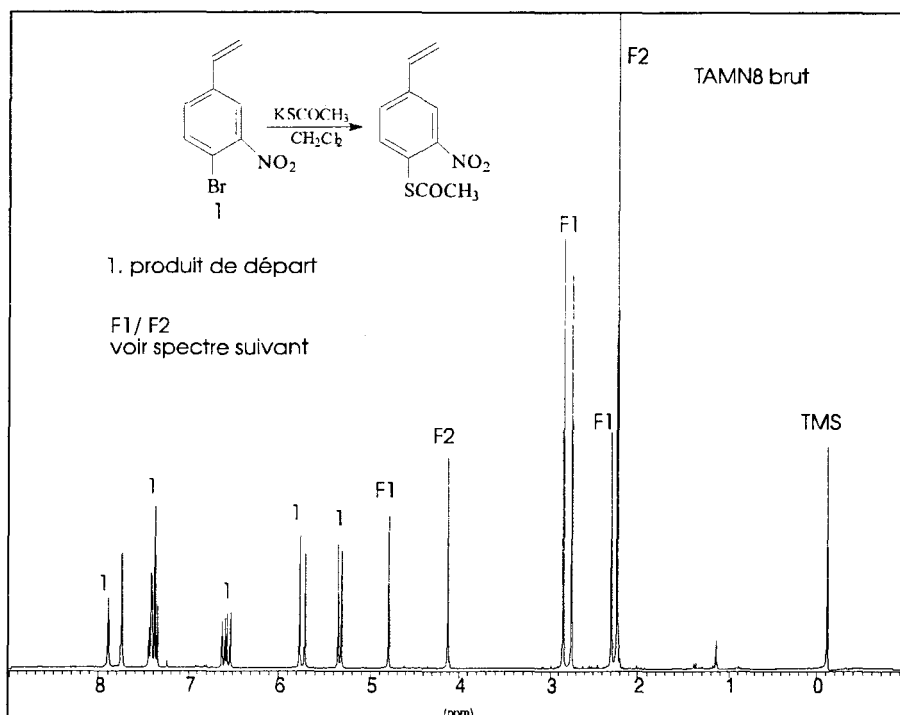


spectre 13 : spectre RMN du ^1H de TAMN4 après passage au four tubulaire.



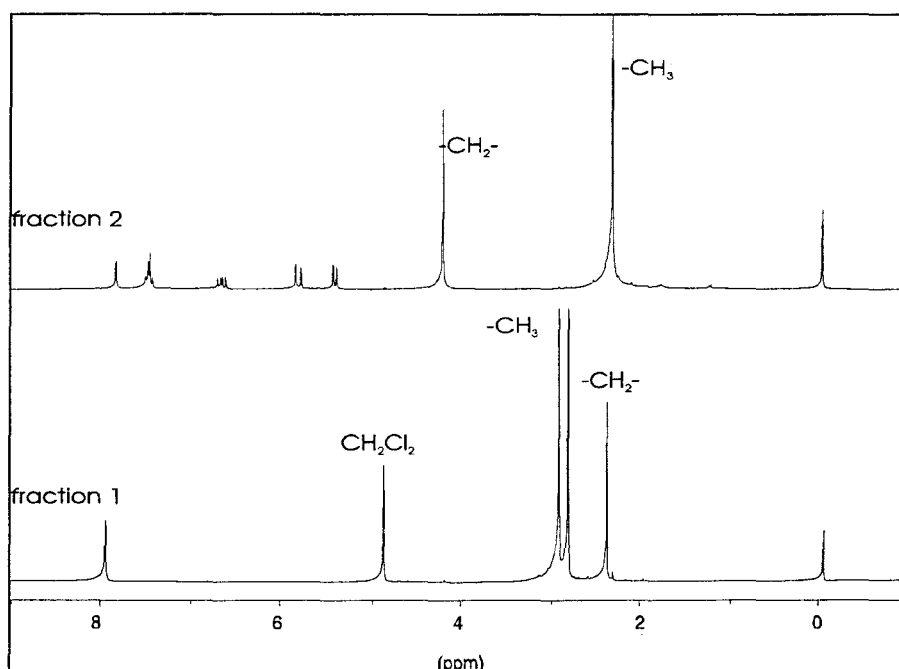
spectre 14 : spectre RMN du ^1H du mélange $\text{KSCOCH}_3 + \text{CHCl}_3$ en présence d'agent transfert de phases.

Pour le TAMN n°8 on observe essentiellement une substitution sur le dichlorométhane (spectre 15).



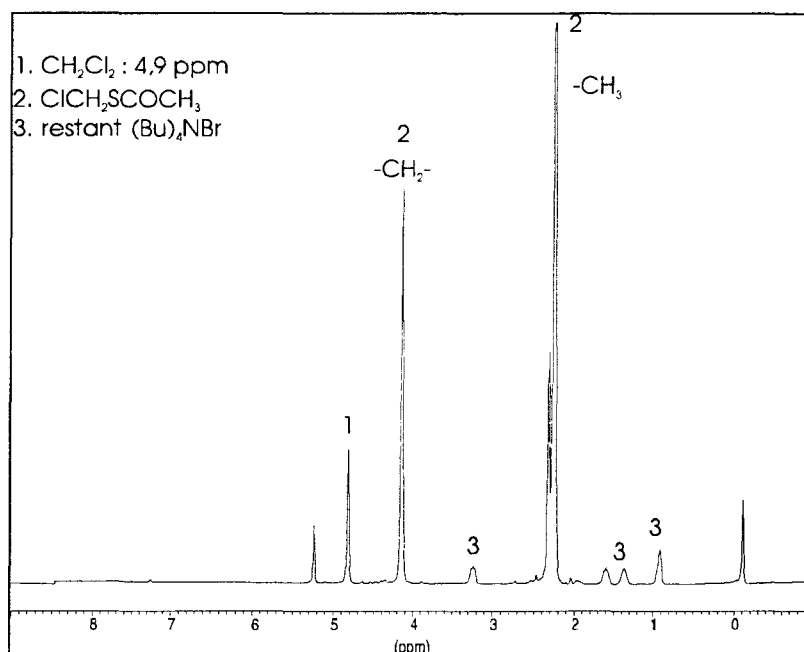
spectre 15 : spectre RMN du ^1H de TAMN8 brut.

Le produit récupéré précédemment est passé au four tubulaire. On obtient deux fractions distinctes (spectre 16), l'une correspondant à la disubstitution des chlores du solvant (F1) et l'autre correspondant à un mélange de produit initial et de $\text{ClCH}_2\text{SCOCH}_3$ (F2). Ceci a été vérifié par l'expérience et en RMN du ^1H ; on obtient le spectre 17.



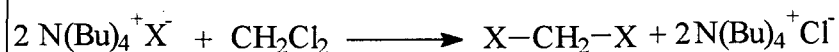
spectre 16 : résultat de la microdistillation de TAMN8.

Le mélange dichlorométhane et thioacétate de potassium en présence de $(\text{Bu})_4\text{NBr}$ à 80°C pendant 24 heures nous donne le spectre 17.



spectre 17 : spectre RMN du ^1H de la réaction de $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{KSCOCH}_3$.

L'utilisation du dichlorométhane dans une catalyse à transfert de phases utilisant des nucléophiles puissants de types $-\text{SR}$ implique une réaction préférentielle sur le solvant. En fait dans un premier temps il y a échange de l'anion de l'agent de transfert de phases avec le nucléophile et ensuite substitution sur le dichlorométhane [80-81].



Cette réaction est très courante pour les nucléophiles X suivants : $-\text{SR}$, O-aryl, O-alkyl, $\text{O}_2\text{C-R}$.

5. Conclusion

La recherche de la synthèse d'un monomère porteur d'une fonction thiol protégée ne nous a malheureusement pas conduit au résultat attendu. La réaction de substitution sur le 4-bromostyrène donne le 4-vinylphénylthioacétate VTA en très faible quantité. Pour favoriser la réaction, nous avons introduit un groupement électroattracteur en position α de l'halogène pour favoriser la substitution avec le $-\text{SCOCH}_3$.

Nous avons bien eu une substitution du brome du 4-bromo-3-nitrostyrène avec l'ion thioacétate $-SCOCH_3$, mais le rendement de la réaction est très faible. En fait nous avons été confrontés à la présence de réactions secondaires avec le solvant et il est donc difficile d'isoler le monomère souhaité. Nous avons donc envisagé l'autre approche de la synthèse à savoir la modification chimique d'un polymère.

DEUXIEME PARTIE : Modifications chimiques d'un polymère

1 Introduction.

1.1 Quelques généralités sur les différents types de polymère.

Le type de matrice le plus couramment utilisé dans la modification chimique est à base de styrène, réticulée en présence ou non d'un agent porogène selon la morphologie souhaitée.

Ces matrices peuvent être partagées en deux grandes classes :

○ les matrices de type "gel" :

Elles sont peu réticulées (de 1 à 5 % de divinylbenzène) et obtenues sans agent porogène. Elles sont translucides. Elles ne présentent pas de propriétés permanentes mais possèdent des propriétés "gonflantes" variables en fonction du solvant organique dans lequel elles se trouvent. On les nomment également "microporeuses" car l'espace occupé par le solvant gonflant, entre les noeuds de réticulation, est constitué de petits pores. Cependant dans la littérature des chercheurs ont montré [82-83] que ces espaces peuvent être considérés comme des segments de polymères "semi-dilués". La mobilité à l'intérieur des micropores est alors réduite par la viscosité importante du milieu.

○ les matrices de type "poreux" :

Celles-ci sont obtenues lorsque la synthèse a lieu en présence d'un taux de divinylbenzène (DVB) compris entre 5 à 60 % et un agent porogène. Au cours de la polymérisation il se produit une séparation de phase. L'extraction du porogène suivi du séchage du polymère induit la porosité créée par des pores permanents de différentes tailles.

Lors de la mise en contact de la résine avec un solvant organique la taille des pores ne change pas. On notera que la diffusion des réactifs ou des produits à l'intérieur des pores pourra être réduite pour des petits pores à cause des forces de capillarité. Ce type

de matrice a un pouvoir gonflant presque inexistant comparé au matrice de type gel mais elles possèdent une meilleure tenue mécanique. C'est ce type de matrice qui est utilisée dans l'application des résines échangeuses d'ions.

Les résines poreuses peuvent être préparées à partir de trois sortes d'agents porogènes :

- un porogène solvant :

Il est à la fois solvant des monomères et des homopolymères non réticulés par exemple le toluène dans le cas des résines styrène/divinylbenzène.

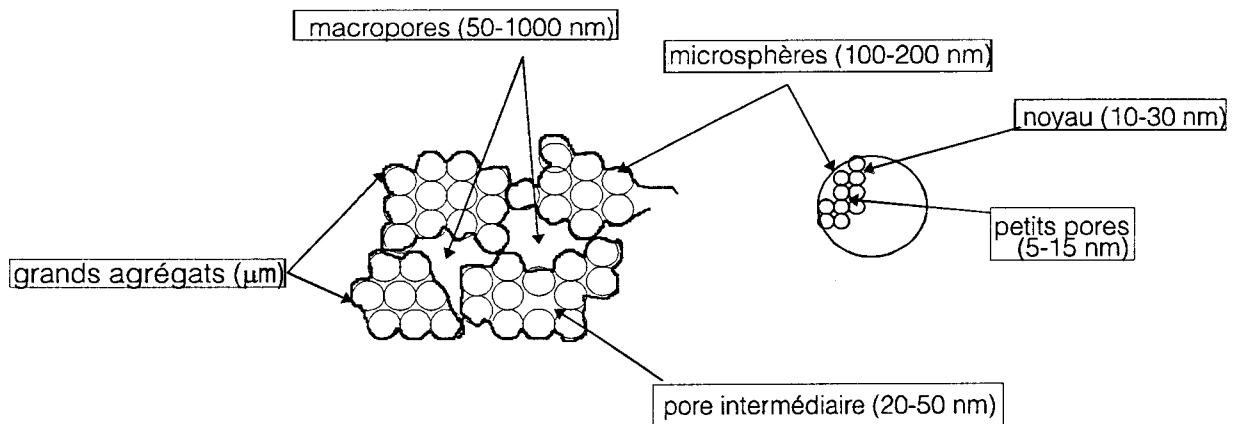
- un porogène précipitant :

Il est solvant des monomères et non solvant du polymère tels les hydrocarbures aliphatiques, les alcools ou les acides organiques dans le cas des résines styrène/divinylbenzène.

- un porogène macromoléculaire :

C'est un polymère linéaire soluble dans les monomères par exemple le polystyrène dans le cas des résines styrène/divinylbenzène.

Dans le cas d'un polymère obtenu avec un agent précipitant, l'organisation du système poreux est schématisé de la façon suivante :



Cette structure avait été, dans un premier temps, proposée par KUN et col. [84] et par la suite elle a été prouvée expérimentalement par JACOBELLI et col. [85].

Une approche a été proposée par GUYOT [86], il définit des valeurs relatives de conversion pour :

- l'apparition des microgels : facteur de conversion G correspondant au moment où la première fraction de gel apparaît.
- la séparation de phase du polymère : facteur de conversion PS . Cette séparation dépend du type de solvant et à un degré moindre de la densité de réticulation.
- le chevauchement des structures du polymère dans le milieu : facteur de conversion C^* . Il correspond à la concentration critique au-dessus de laquelle il y a interpénétration des molécules de polymère dans la solution. En fait C^* augmente quand la densité de réticulation croît ou quand les qualités de solvation du milieu diminuent.

Nous allons tout d'abord étudier le cas des *porogènes solvants*.

Le facteur G a pu être établi par la chromatographie de perméation de gel [87]. Il se produit rapidement surtout quand le taux de divinylbenzène est élevé : au bout de 6 minutes dans le cas de la polymérisation du styrène et du divinylbenzène (50 % en DVB) en présence de toluène. Des petits microgels ou particules noyaux se forment même après la consommation de toutes les molécules de divinylbenzène (les rapports de réactivité sont tels que les molécules de DVB polymérisent plus rapidement que le styrène). Ils s'agglomèrent très rapidement, donnant naissance à de grands agrégats. Quand de nouvelles particules noyaux apparaissent, elles peuvent soit s'intégrer dans les agrégats déjà existant soit en former de nouveaux. A cause de la grande réticulation des particules noyaux, le solvant et les monomères qui n'ont pas encore réagi, sont expulsés à l'intérieur de ces particules et donnent naissance à une zone moins réticulée.

A l'intérieur des agrégats, les parties extérieures des microgels peuvent s'interpénétrer, et même se lier de façon covalente grâce aux doubles liaisons pendantes du divinylbenzène.

Ce phénomène peut se produire entre les agrégats à condition que :

- le taux de divinylbenzène ne soit pas trop élevé ; à des taux plus importants la réticulation est plus dense et réduit la possibilité qu'ont les doubles liaisons pendantes de polymériser entre elles.

A ce stade, s'il reste assez de monomère, l'espace libre (essentiellement dans les macropores) sera occupé par du polymère (facteur C^*) et de ce fait, le produit final correspondra à une structure formée par des noyaux impénétrables dispersés dans une matrice moins réticulée.

La frontière entre le domaine "gel" et le domaine poreux est nettement définie. Quand la porosité est formée de façon définitive, on obtient de grandes surfaces spécifiques (500 à 700 $m^2 \cdot g^{-1}$). Quand on augmente le taux de porogène solvant, la porosité augmente. Par ailleurs si on utilise trop de porogène, on observe une suspension de très petites particules [88].

Le cas des *porogènes macromoléculaires* a été moins étudié. Toutefois les conclusions établies sont les suivantes :

Bien que le porogène soit soluble au départ dans le milieu réactionnel, les molécules réticulées deviennent incompatibles avec les molécules de porogène macromoléculaire et une séparation de phases a lieu très rapidement. Les particules noyaux réticulées sont entourées d'une solution de monomère et de porogène. Dans cette solution, le phénomène d'enchevêtrement de structures polymériques (C^*) a lieu. Ceci explique l'influence à la fois du poids moléculaire du porogène et de la concentration du porogène sur la distribution de la taille des pores [89].

Le dernier cas, le plus complexe, concerne les *porogènes précipitants*.

Les monomères sont consommés au fur et à mesure et à un certain moment (plus long que dans le cas précédent) une séparation de phase se produit. Le milieu n'est plus solvant du polymère, ce qui entraîne sa précipitation. Il y a formation de "coacervats" (état fortement solvato des macromolécules, différent d'une structure type gel) riches en polymère. Des petites gouttelettes, assez stables pour ne pas fusionner, apparaissent, à l'intérieur desquelles on retrouve les caractéristiques d'un porogène solvant. La microsynchronèse (l'expulsion du solvant des particules) se fait beaucoup mieux dans le cas d'un porogène non-solvant. Ainsi les particules noyaux (particules élémentaires formant la microsphère) sont mieux individualisées, provoquant de grandes surfaces spécifiques (supérieures à 100 $m^2 \cdot g^{-1}$ si les microsphères ne sont pas reliées par pontage) pour de petites quantités de DVB, de l'ordre de 20%. La frontière du domaine gel et du domaine poreux s'observe pour des taux de DVB et de porogène faibles.

Quand la quantité de porogène est importante, on trouve plus de monomère dissous à l'extérieur et le phénomène de "recouvrement" des microsphères est plus accentué. A un certain niveau, les petits pores (entre les particules noyaux) et les pores intermédiaires deviennent inaccessibles. Quand toutes les microsphères sont recouvertes, seuls subsistent les grands pores entre les agrégats (frontière supérieure du domaine macroporeux). La surface spécifique décroît jusqu'à atteindre des valeurs de 10 à 20 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Tous ces domaines se retrouvent sur le schéma 33 établi par Jacobelli [90]. Il nous montre les différentes zones de porosité lorsque l'on fait varier le taux de DVB et de porogène (l'heptane) lors de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène.

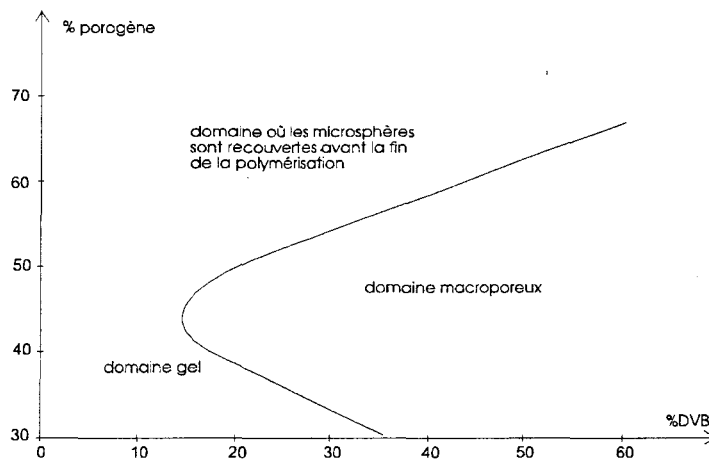


schéma 33 : variation de la morphologie lors de la copolymérisation styrène/DVB en présence d'heptane (allure)

Pour notre étude, nous avons dans un premier temps utilisé des polymères de type gel réticulés à 2 et 3 % en divinylbenzène. Ces gels allient à la fois de bonnes propriétés mécaniques ainsi que de bonnes qualités gonflantes de par leur faible teneur en divinylbenzène.

Dans un deuxième temps nous avons travaillé sur une matrice styrène/DVB qui nous a été fournie par la société Rohm et Haas. Cette matrice possède toutes les caractéristiques mécaniques d'une résine échangeuse de type poreuse obtenue avec un agent porogène de type solvant.

D'une façon générale ce type de résine possède une capacité légèrement inférieure à celle des résines de type gel mais cet inconvénient est largement compensé par leur durée de vie prolongée ou par leur facilité d'emploi dans des applications industrielles.

1.2 Méthodes de caractérisation des polymères.

Les techniques de caractérisation des polymères que nous allons utiliser sont les suivantes :

1.2.1 Méthodes spectroscopiques :

- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur des pastilles de polymères dilués dans du KBr obtenues par un broyage fin dans les proportions polymères/KBr : 1/3. Les spectres sont enregistrés sur un IRTF PERKIN-ELMER System 2000.

- RMN du ^{13}C du solide :

Le centre de RMN de Lille est équipé d'un spectromètre AXP-100.

Le principe général de la RMN en phase solide est le même que celui de la RMN en phase liquide. Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, il peut prendre plusieurs niveaux énergétiques. On provoque des transitions entre ces niveaux par absorption d'une onde radiofréquence et la fréquence absorbée sera caractéristique du noyau étudié.

La différence essentielle entre les spectres obtenus à l'état solide et à l'état liquide provient du fait que dans un solide les interactions spécifiques dues aux spins sont anisotropes. Dans un liquide ou une solution, l'anisotropie de ces interactions est moyennée par les mouvements rapides de translation et de rotation des molécules. Dans un solide ces mouvements n'ont pas lieu et l'anisotropie des interactions entre spins provoque des champs locaux, donc des fréquences absorbées dépendant de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique extérieur.

Dans le cas d'un échantillon en poudre la courbe d'absorption est donc large. Afin d'obtenir des raies semblables à celles obtenues en phase liquide, on doit diminuer ou annuler l'influence des couplages dipolaires. Pour cela, on dispose d'une technique appelée technique à angle magique ou MAS (Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné d'un angle de $54,7^\circ$ par rapport au champ magnétique extérieur à une fréquence ν_r . Ceci a pour conséquence de "rétrécir" la raie en éliminant les couplages dont l'énergie exprimée en fréquence est inférieure à ν_r . En revanche on note sur les spectres des "bandes de rotation" séparées de la raie de résonance principale par des multiples de ν_r .

La préparation de l'échantillon est très importante. En effet la vitesse de rotation du spinner peut être fortement limitée par suite d'une mauvaise homogénéisation de l'échantillon à l'intérieur du rotor. L'utilisation de poudre fine est préférable et donc tout échantillon composé de grains de plus de 1 mm doit être passé au broyeur.

1.2.2 Analyse élémentaire.

Elle est effectuée au service central du CNRS à Vernaison (69). Les taux de Cl, Br, S, N nous permettent de déterminer quantitativement le taux de groupements fonctionnels introduits sur le polymère. On définit alors un degré de fonctionnalisation noté DF qui représente la fraction de noyaux aromatiques portant un groupement fonctionnel.

2. Synthèse des polymères supports.

Dans la suite de ce chapitre nous avons cherché à fonctionnaliser des polymères par le thioester (-SCOCH₃), groupement précurseur de la fonction thiol.

La fonctionnalisation s'effectuera en trois étapes principales :

- une étape de nitration
- une étape de substitution
- une étape de déprotection

On peut regrouper ces étapes sur le schéma 34 :

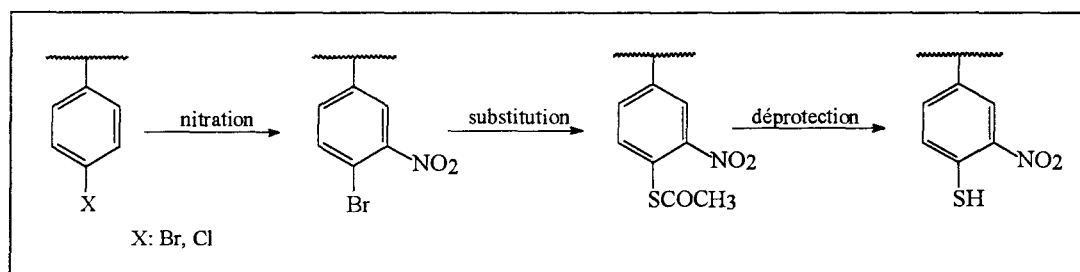


schéma 34 : les étapes de fonctionnalisation des polymères supports.

Le polymère initial aura des structures différentes. En effet nous avons préparé dans un premier temps des polymères de type gel par polymérisation en suspension du 4-chlorostyrène. Dans un second temps nous avons effectué la bromation d'une matrice styrène/DVB de structure poreuse.

Nous noterons que la principale difficulté rencontrée, est la caractérisation des polymères obtenus car il est très difficile de maîtriser les réactions secondaires et par la même occasion de les mettre en évidence.

2.1 Synthèse du polymère gel.

2.1.1 Polymérisation du 4-chlorostyrène : polymérisation en suspension.

Nous avons préparé un copolymère chlorostyrène/divinylbenzène. Ce copolymère est obtenu par une polymérisation en suspension [86] dans l'eau du 4-chlorostyrène avec divers taux de divinylbenzène.

2.1.2 Les réactifs.

Les produits utilisés sont des produits ALDRICH.

a. les monomères.

- ◆ le 4-chlorostyrène.

Le 4-chlorostyrène est pur à 97 %. Il est utilisé sans purification préalable.

- ◆ le divinylbenzène (DVB).

Ce produit commercial stabilisé avec 0,2% de tertiobutylcatéchol n'est pas purifié avant utilisation. Sa composition est la suivante :

- DVB (mélange d'isomères) : 50 %
- éthylvinylbenzène (mélange d'isomères) : 45 %
- méthylvinylbenzène
- naphthalène

La teneur en DVB est exprimée en pourcentage de DVB pur par rapport au poids du mélange de monomères. Elle varie dans notre cas entre 1 et 3 %.

b. l'amorceur.

Nous avons utilisé le peroxyde de benzoyle hydraté à 25 % en poids pour le stabiliser. La concentration utilisée est de 1 % en poids par rapport au mélange des monomères.

La solution est préparée à partir de 9,3 g de copolymère et de 5 ml de solution d'ammoniaque à 32 %, le tout étant ramené à un litre d'eau distillée.

Cette solution est ajoutée à concurrence de 2,5 % en volume par rapport au volume d'eau.

d. l'agent protecteur.

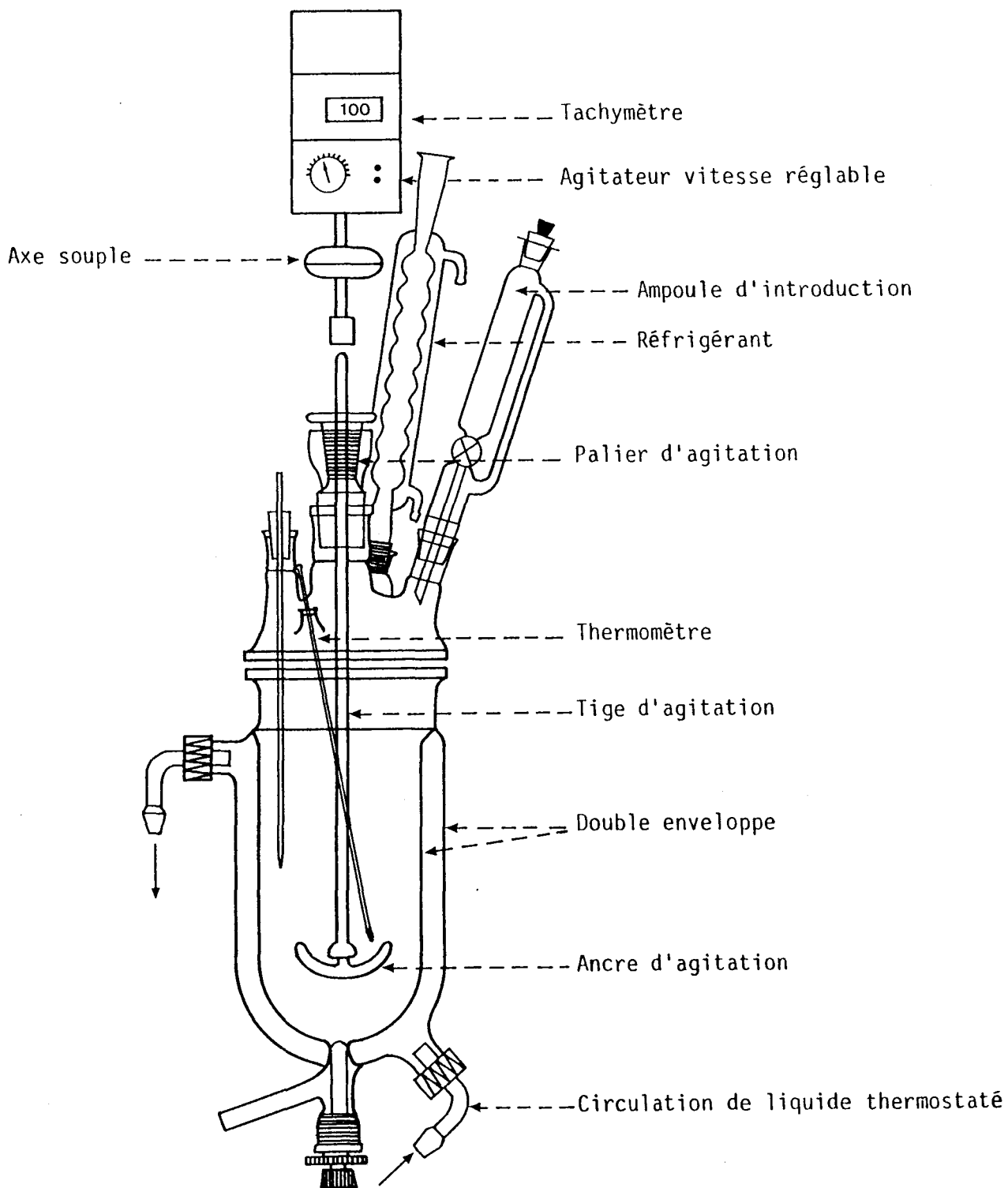
L'agent protecteur est la gomme arabique, utilisée comme agent de suspension à 2 % en poids par rapport au poids d'eau servant de milieu de suspension.

e. le milieu de suspension.

Le volume d'eau utilisé est égal à trois ou quatre fois le volume de la phase organique constituée par les monomères.

2.1.3 Montage expérimental.

La polymérisation se fait dans un réacteur thermostatique représenté sur le schéma page suivante.



Le réacteur est muni d'un couvercle à différentes entrées pour introduire une tige d'agitation, un réfrigérant pour la condensation des vapeurs, un thermomètre pour le contrôle de la température du mélange réactionnel et d'une arrivée d'azote pour mettre le système sous 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).

2.1.4 Le mode opératoire.

La polymérisation s'effectue à température constante régulée à plus ou moins 1°C. L'eau (210 ml) est introduite dans le réacteur avec la gomme arabique (3,0 g) et est portée à 90°C sous une agitation de 200 tours par minute. Dès que la température est stable et le mélange homogène, la vitesse d'agitation est réduite (50 tr/min). Le mélange des monomères (DVB selon le taux souhaité, 4-chlorostyrène 30 ml) et de l'amorceur (0,4 g) est introduit. Ce moment marque le temps zéro de la réaction. La vitesse d'agitation est alors augmentée rapidement jusqu'à 200 tours par minute. Lorsque la suspension est bien établie (après 10 minutes environ), le CSAM (3 ml) est additionné.

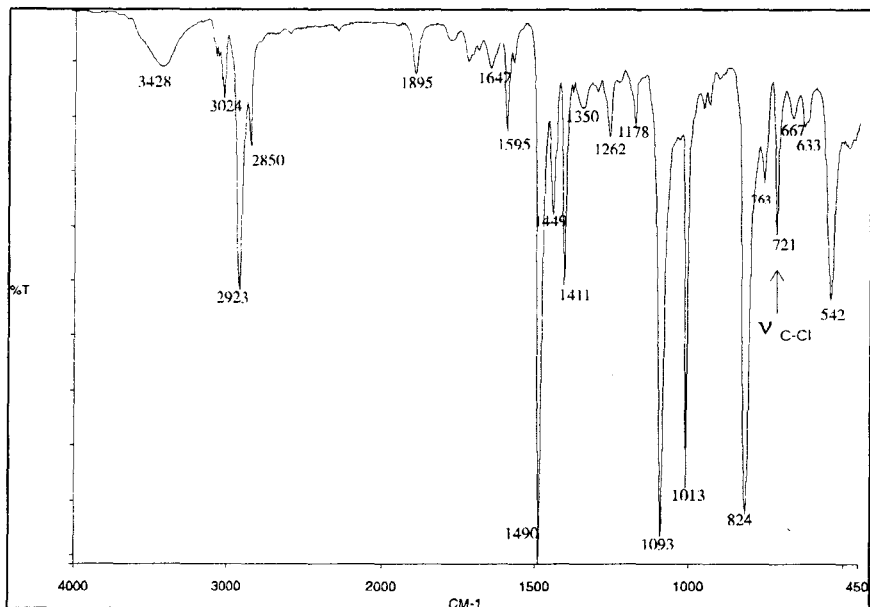
Environ 40 à 50 minutes après le temps zéro apparaît le point de collage, à partir duquel les gouttes liquides de monomères deviennent des billes de polymère. Ces billes donnent des filaments gluants lorsqu'elles sont comprimées puis relâchées. L'agitation est alors augmentée (300 tr/min.). Quelques minutes plus tard (5 à 10 min.) se situe le point de "gel" qui correspond à environ 20 % de conversion. Les billes ne collent plus et la vitesse d'agitation peut être réduite à sa valeur initiale.

Quatre heures après le temps zéro, la conversion atteint 90 %. Il faut encore poursuivre pendant quatre heures afin que les billes se durcissent acquérant ainsi leurs propriétés mécaniques définitives.

L'agitation est un paramètre important de ce type de polymérisation car elle détermine la taille des billes de polymère.

2.2 Caractérisations du poly(4-chlorostyrène).

En *spectroscopie infrarouge*, on note la disparition des vibrations caractéristiques des liaisons vinyloxy à 989 et 898 cm^{-1} et l'apparition d'une bande à 721 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu_{\text{C-Cl}}$. (spectre 18).



spectre 18 : spectre IRTF du poly(4-chlorostyrène).

L'analyse élémentaire en chlore pour chaque polymère nous permet de déterminer le pourcentage d'unités monomère 4-chlorostyrène réellement incorporées dans le polymère.

polymères	% DVB	mmol -Cl/g	% en ClSt. incorporé
PC3	2,25%	6,43	86%
PC4	1%	6,80	93%
PC5	3%	6,58	89%
PC6	2%	6,92	95%

tableau 6: taux de 4-chlorostyrène (ClSt.) incorporé dans les polymères.

3. Synthèse de la résine poreuse de poly(4-bromostyrène) .

Le poly(4-bromostyrène) est obtenu par la bromation d'un copolymère styrène/DVB.

3.1 La matrice styrène/DVB.

Elle est obtenue par une polymérisation en suspension décrite précédemment, en présence d'un agent porogène. Le choix de celui-ci se fait en fonction de la nature des monomères et de la texture désirée. Sa concentration s'exprime en pourcentage en poids par rapport au poids total de la phase organique (monomère + porogène).

Le milieu de suspension reste l'eau dont le volume est égal à une fois le volume de la phase organique (monomère + porogène).

L'extraction de cet agent porogène peut être effectuée de deux manières suivant le type de polymérisation envisagé.

○ en présence d'un porogène précipitant :

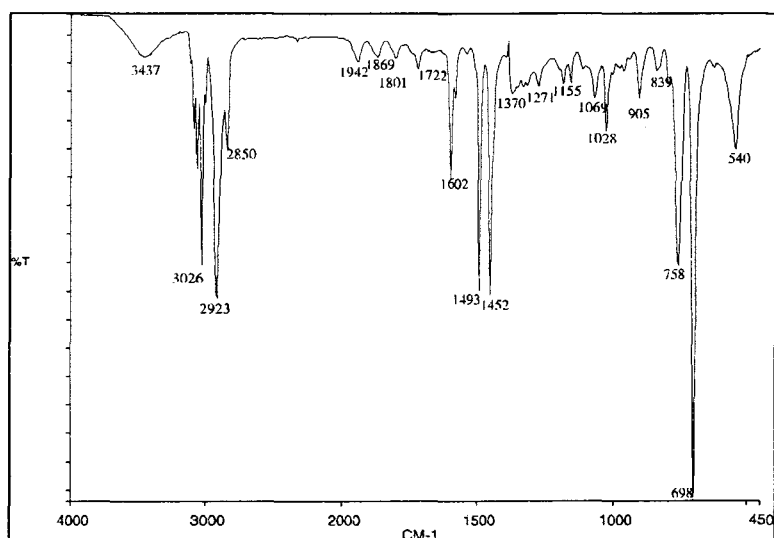
Les billes sont introduites dans une cartouche et sont extraites au soxhlet par le méthanol. Dix à vingt cycles, suivant la quantité de porogène utilisée pendant la polymérisation, sont nécessaires pour extraire la totalité de ce porogène.

○ en présence de porogène macromoléculaire :

Les billes sont d'abord extraites au soxhlet par le toluène afin d'éliminer le "polymère porogène". Cette première extraction est suivie d'une seconde au méthanol pour éliminer le toluène et se replacer dans les mêmes conditions que précédemment.

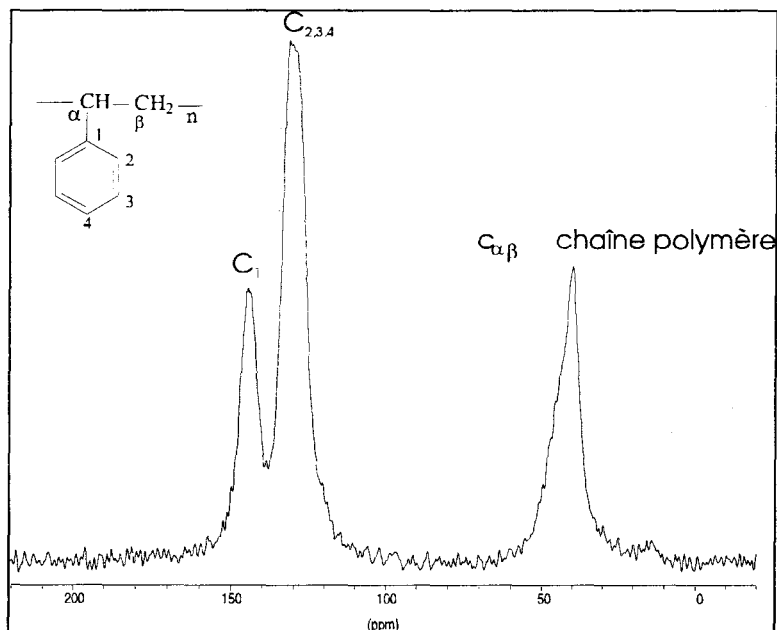
La matrice polystyrène nous a été fournie par la société Rohm et Haas. C'est une résine styrène/divinylbenzène avec un taux de 10 % de DVB (comme pour la TMR) dont l'agent porogène est de type solvant.

La matrice est caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. On note la présence des vibrations caractéristiques d'un noyau benzénique monosubstitué à 757 et 697 cm^{-1} (spectre 19).



spectre 19 : spectre IRTF du copolymère styrène/DVB.

La RMN du solide du ^{13}C nous donne le spectre 20 suivant :



spectre 20 : spectre RMN solide du ^{13}C du copolymère styrène/DVB.

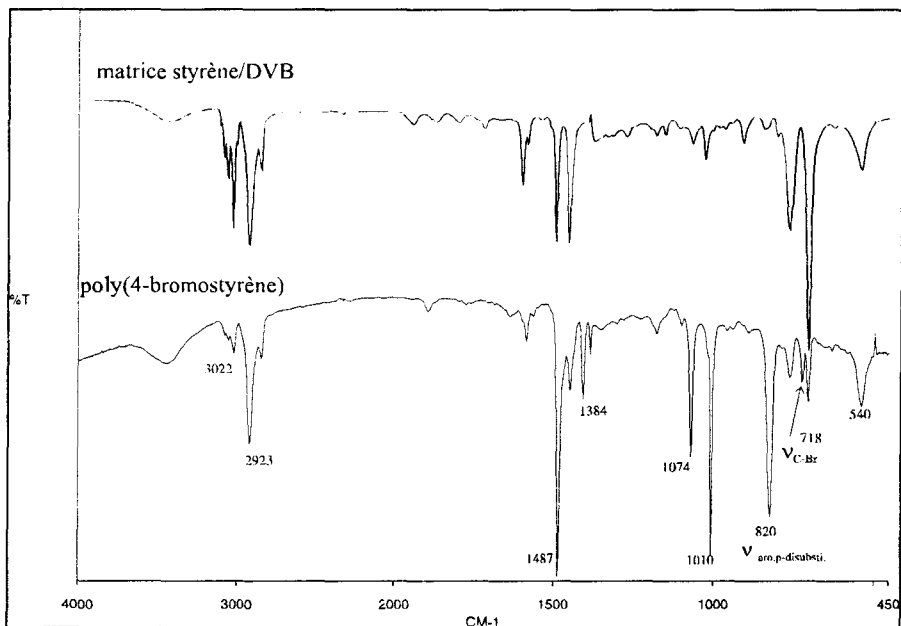
3.2 Bromation du polystyrène.

Cette synthèse a été effectuée dans les laboratoires de CHAUNY. Elle s'effectue sur une grande quantité de polystyrène initial.

On met en suspension 50 g de copolymère styrène/10% DVB dans 120 ml de chlorure de méthylène et 120 ml d'acide sulfurique 95%. On ajoute 1,7 g de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sous agitation, pendant 2 heures, on introduit 13 ml de brome à une température du milieu réactionnel de 35-40°C. On maintient ensuite à 40°C pendant 4 heures (léger reflux). L'arrêt de la réaction est effectué avec 500 ml d'eau. On filtre puis on lave la résine avec du méthanol. Le lavage final est fait avec de l'eau et on sèche la résine à l'étuve à 60°C.

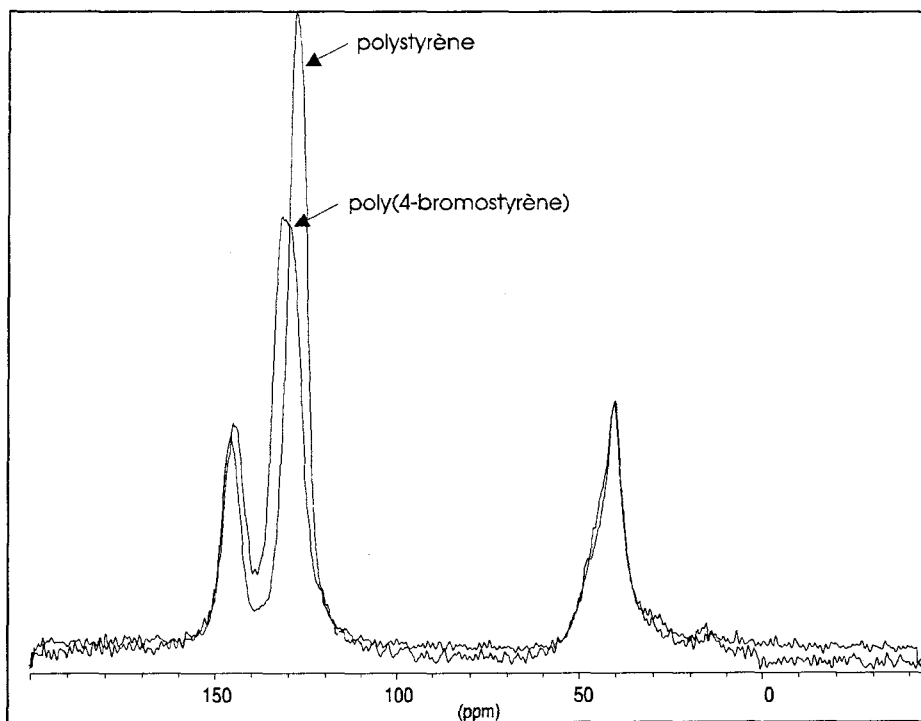
Etude structurale du poly(4-bromostyrène):

En *spectroscopie infrarouge* (spectre 21) on note l'apparition d'une bande à 718 cm^{-1} correspondant à la vibration C-Br ; il y a disparition de la bande à 697 cm^{-1} ($\nu_{\text{SH adj.}}$) et apparition d'une vibration à 820 cm^{-1} caractéristique de deux hydrogènes adjacents ($\nu_{\text{benz.p-disub.}}$).



spectre 21 : spectre IRTF du poly(4-bromostyrène).

En RMN du solide du ^{13}C on note un déplacement chimique pour les carbones aromatiques vers 125 ppm correspondant au carbone porteur du brome (spectre 22).



spectre 22 : spectres RMN du solide du ^{13}C de la matrice et du poly(4-bromostyrène)

Pour le premier lot la résine contient 4,61 mmol de Br par gramme de résine ce qui correspond à un degré de fonctionnalisation DF de 0,75. Quand au second lot, on obtient 5 mmol de Br/g (DF=0,85).

Nous disposons donc de deux types de polymères :

- un poly(4-chlorostyrène) de type gel obtenu par la copolymérisation du 4-chlorostyrène avec le divinylbenzène.
- un poly(4-bromostyrène) poreux obtenu par fonctionnalisation d'une matrice styrène/DVB en présence de brome.

Comme pour le monomère et afin de favoriser le départ du groupement halogéné lors de la réaction de substitution avec le nucléophile thioacétate, $-\text{SCOCH}_3$, on a procédé à une nitration des polymères chlorés et bromés.

4. Réaction de nitration.

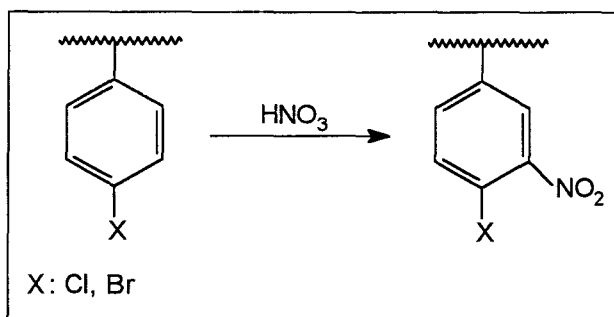


schéma 35 : réaction de nitration sur les polymères halogénés.

Pour la nitration du poly(4-chlorostyrène) et du poly(4-bromostyrène), nous avons repris le mode opératoire que nous avons utilisé lors de la préparation du 4-chloro-3-nitroacétophénone à partir de la 4-chloroacétophénone. La nitration est effectuée avec de l'acide nitrique fumant.

4.1 Quelques rappels.

La présence d'un halogène sur le noyau aromatique implique des orientations préférentielles du groupe nitro lors de la réaction de nitration. Si on prend l'exemple du chlore, celui-ci est très électronégatif (il n'est pas un bon donneur d'électrons) et par effet inductif, il attire évidemment les électrons du cycle. D'autre part, une des paires libres p de

l'halogène est parallèle aux orbitales p du cycle ; ces électrons peuvent être partagés avec le cycle.

L'effet inductif de l'halogène l'emporte sur l'effet de résonance et l'atome désactive très peu le cycle.

Lors de la réaction de nitration du poly(4-chlorostyrène) gel ou du poly(4-bromostyrène) poreux le groupement nitro se mettra préférentiellement en position α par rapport au groupement halogéné.

4.2 Mode opératoire de la nitration d'un polymère halogéné.

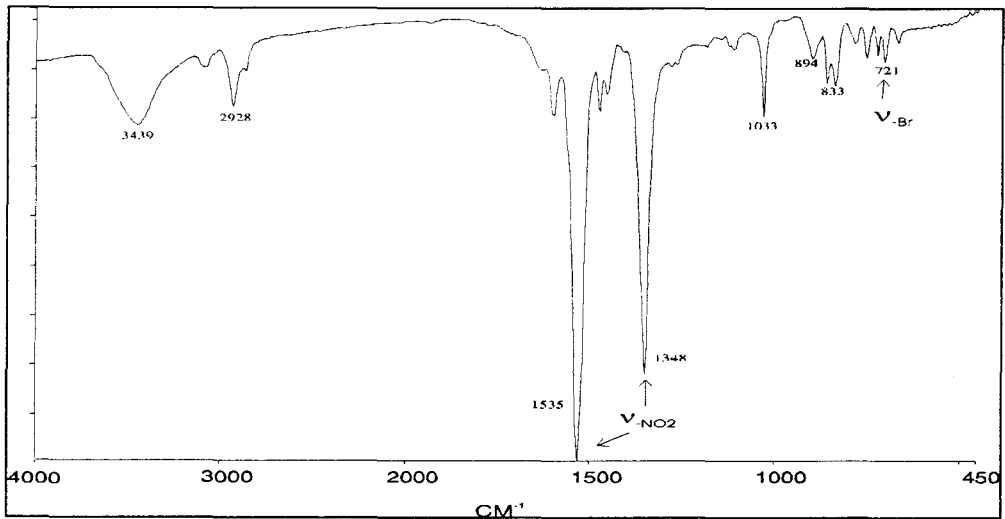
Dans un ballon, on introduit 100 ml d'acide nitrique fumant (100 %, $d=1,52$). Lorsque la température atteint -4°C environ, on ajoute petit à petit 10 g de polymère le tout sous agitation mécanique. Lors de l'ajout on remarquera une légère augmentation de la température du milieu réactionnel ; il ne faut pas que la température dépasse les 10°C . Après le dernier ajout, on laisse réagir pendant 30 minutes et on arrête l'agitation. Le mélange réactionnel est mis au réfrigérateur (4°C) jusqu'au lendemain. On verse alors le mélange dans un bécher d'eau froide et on filtre. On lave le polymère avec de l'eau et on fait un soxhlet à l'eau. On obtient un polymère de couleur jaune pâle que l'on sèche à l'étuve à 50°C sous vide.

La réaction de nitration est toujours effectuée avec un très large excès d'acide nitrique par rapport à la fonctionnalité du polymère.

Remarque : on note un gonflement très important dans l'acide nitrique pour les polymères de type gel.

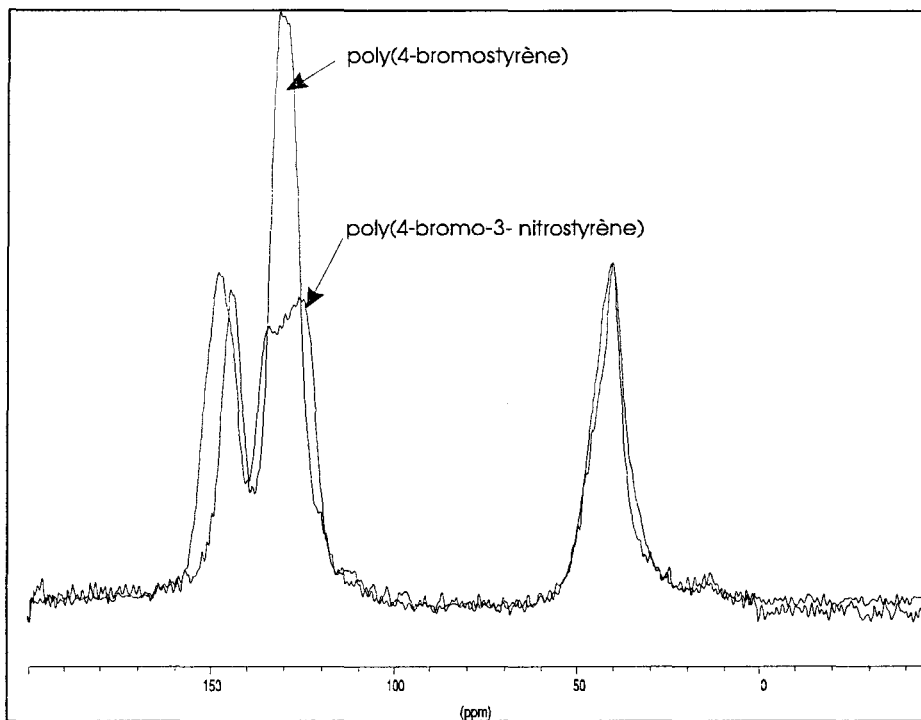
Etude structurale du poly(4-bromo-3-nitrostyrène).

En spectroscopie infrarouge on note l'apparition de deux bandes à 1348 cm^{-1} pour la vibration symétrique $\nu_{-\text{NO}_2}$ et 1535 cm^{-1} pour la vibration asymétrique du groupement $-\text{NO}_2$ (spectre 23).



spectre 23 : spectre IRTF du poly(4-bromo-3-nitrostyrène).

La RMN du ^{13}C du solide nous indique un élargissement du pic des carbones aromatiques entre 125 et 135 ppm (spectre 24).



spectre 24 : spectres comparatifs de la RMN du ^{13}C du poly-4-bromostyrène) et du poly(4-bromo-3-nitrostyrène).

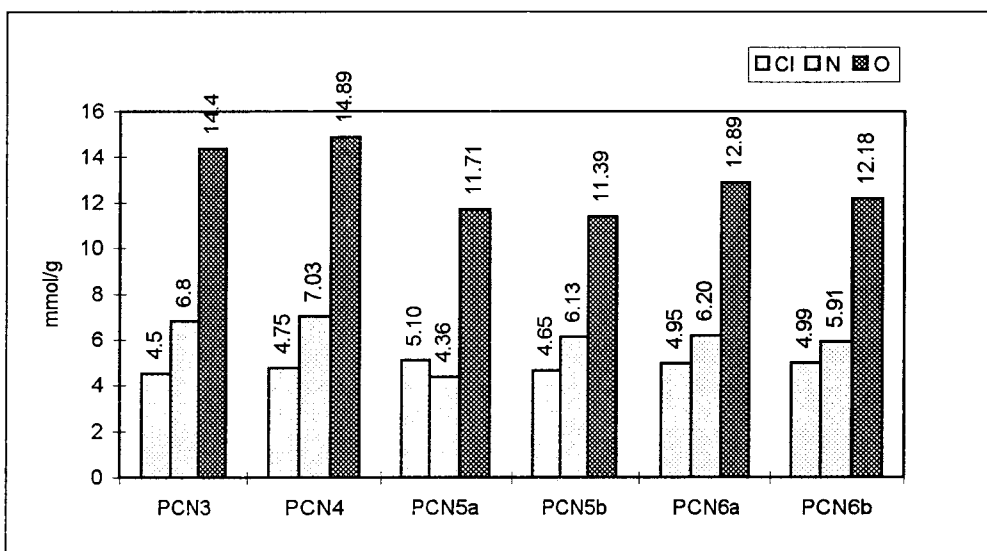
4.3 Détermination du taux de nitration.

D'après les résultats des graphes 1 et 2, nous constatons un taux d'azote supérieur au taux de chlore ou de brome. Nous avons donc envisagé la possibilité d'une dinitration

de nos noyaux aromatiques. Nous avons cherché à déterminer ce taux d'unités mono ou dinitrées afin de maîtriser tous les paramètres lors de la complexation avec le mercure.

Les résultats de la microanalyse pour chaque polymère sont représentés par les graphiques suivants :

- pour les poly(4-chloro-3-nitrostyrène), polymères de type gel :



graphe 1 : résultats de la microanalyse des poly(4-chloro-3-nitrostyrène).

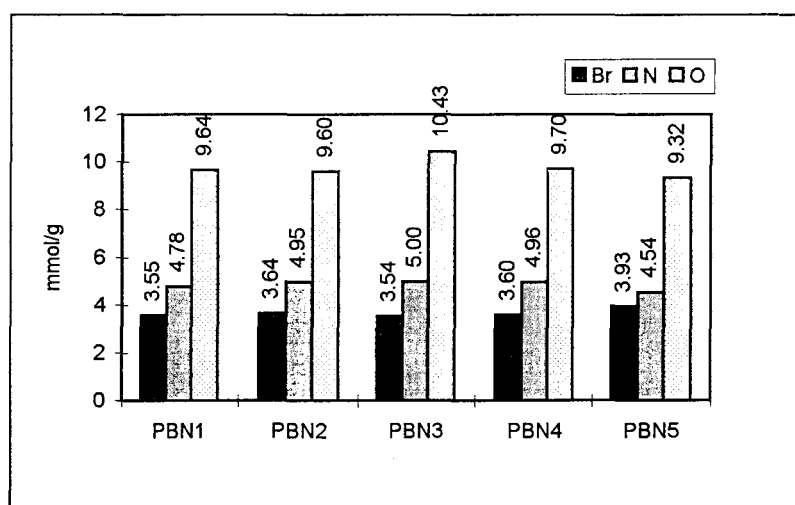
Le taux de chlore diminue ce qui est normal car on ajoute un groupe $-NO_2$ ce qui entraîne une augmentation de la masse moléculaire du polymère et si on considère que le taux de chlore est constant alors il y a diminution de ce taux après la nitration. Pour le taux d'oxygène (exempt de l'oxygène de l'eau), on retrouve à peu près le double du taux d'azote. Pour le taux d'azote, il est supérieur au taux de chlore, on peut donc penser que certains sites ont été dinitrés. Dans le tableau 7, nous avons calculé cet excès d'azote qui correspondra au taux de dinitration.

polymères chlorés initiaux	taux de chlore initial mmol/g	polymères nitrés	mmol de N attendu si 100% mononitration (b)	résultats microanalyse Cl et N en mmol/g (a)	excès d'azote (a)-(b)/(b)
PC3	6,43	PCN3	5,22	6,8	33%
PC4	6,80	PCN4	5,53	7,03	32%
PC5	6,58	PCN5a PCN5b	5,35	4,36 6,13	en défaut 24%
PC6	6,92	PCN6a PCN6b	5,62	5,91	20% 16%

tableau 7 : taux de chlore et d'azote attendu sur les polymères si 100 % de mononitration.

On notera que pour les deux premières nitrations, PCN3 et PCN4 l'excès d'acide nitrique était de 75 fois par rapport au polymère et pour les autres, l'excès était de 25 fois.

○ pour les poly(4-bromo-3-nitrostyrène) notés PBN, polymères poreux :



graphe 2 : résultats de la microanalyse des poly(4-bromo-3-nitrosytène).

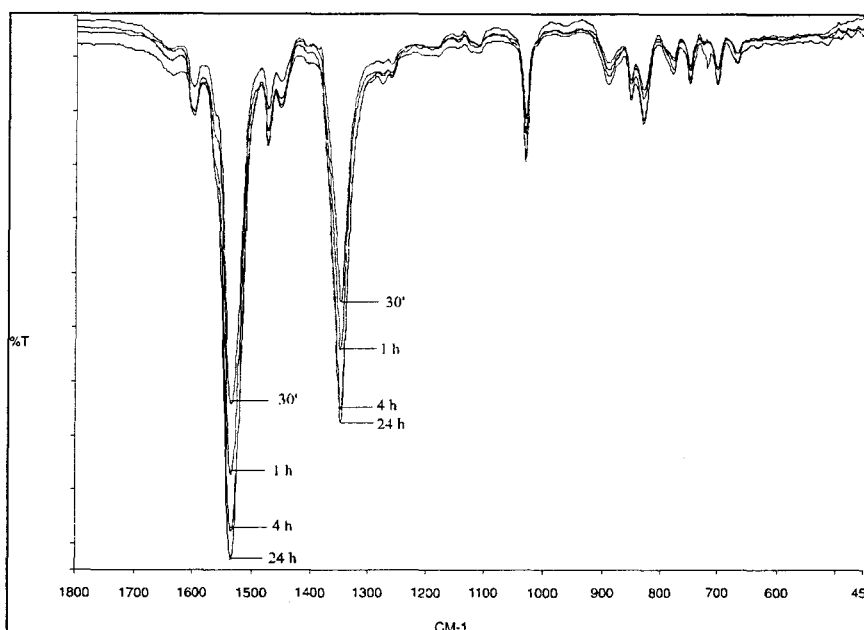
Les polymères PBN1 à PBN4 ont été synthétisés à partir du poly(4-bromostyrène) avec 4,61 mmol de brome/g et PBN5 à partir d'un poly(4-bromostyrène) de 5 mmol/g. On a une diminution du taux de brome (comme précédemment pour le chlore) et cette fois on retrouve bien un taux d'oxygène égal à deux fois le taux d'azote.

Afin d'évaluer le taux de mononitration du poly(4-bromostyrène) (DF=0,85), une étude cinétique a été conduite. Le suivi cinétique a été effectué de deux manières :

- l'une qualitative : par IRTF où nous avons suivi l'évolution des bandes caractéristiques des vibrations -NO_2 à 1535 et 1348 cm^{-1} . Les pastilles de KBr sont préparées à partir d'une même quantité de polymère. Cette étude nous permettra par la suite de déterminer le temps optimum de nitration.
- l'autre quantitative : nous avons fait le dosage élémentaire en brome et azote.

Pour différents temps on prélève de la résine que l'on rince à l'eau et que l'on sèche. Les prélèvements ont été effectués au bout de 30 minutes, 1 heure, 4 heures et 24 heures.

Sur le spectre 25 on suit l'évolution des bandes -NO_2 .



spectre 25 : évolution des fonctions nitro lors de la nitration du poly(4-bromostyrène).

On note que dès 30 minutes on a atteint le taux maximal de nitration puisque qu'après 24 heures ce taux ne varie pratiquement plus. Cette tendance est confirmée par la microanalyse dont les résultats sont reportés dans le tableau 8 .

prélèvements	N mmol/g (a)	Br mmol/g (b)	(a)-(b)/(a)
0,5 heure	4,47	3,95	12 %
1 heure	4,43	3,78	15 %
4 heures	4,50	3,86	14 %
24 heures	4,74	3,82	19 %

tableau 8 : résultats de la microanalyse de la cinétique de nitration du poly(4-bromostyrène).

On retrouve toujours un excès d'azote par rapport au brome. Or les résultats de la dernière colonne nous indiquent que nous avons un excès moyen d'azote de l'ordre de 15 % correspondant aux motifs styrène non bromés puisque le degré de fonctionnalisation du poly(4-bromostyrène) est de 0,85. On peut penser que le taux de 19% correspond à un début de dinitration après 24 heures ou simplement une nitration des unités divinylbenzène.

Si on reprend les résultats de la microanalyse des polymères nitrés, on en déduit les résultats suivants :

	N mmol/g (a)	Br mmol/g (b)	(a)-(b)/(a)
PBN1	4,78	3,55	26 %
PBN2	4,95	3,64	27 %
PBN3	5,00	3,54	29 %
PBN4	4,96	3,60	27 %

tableau 9 : calcul de l'excès d'azote sur le polymère par les résultats de la microanalyse.

Cette fois la nitration des polymères 1 à 4 avait été effectuée sur un poly(4-bromostyrène) à 75 % bromé. Les 27 % d'azote en excès correspondent à la nitration des motifs styrène non fonctionnalisés lors de la réaction de bromation.

Nous pouvons donc conclure à une mononitration de nos cycles aromatiques. La nitration du poly(4-bromostyrène) est totale au bout de 30 minutes.

5. La réaction de substitution avec le thioacétate.

Comme pour le monomère nous avons cherché à substituer le chlore du poly(4-chloro-3-nitrostyrène) et le brome du poly(4-bromo-3-nitrostyrène) par l'ion thioacétate $-SCOCH_3$ précurseur de la fonction thiol.

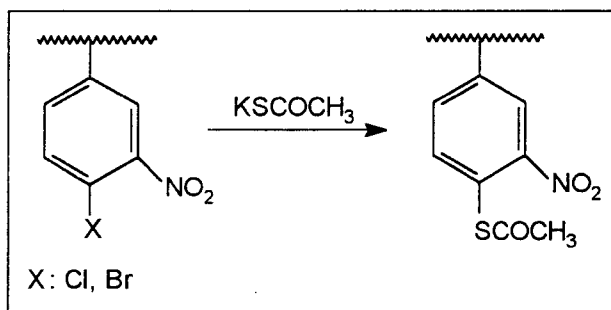


schéma 36 : réaction de substitution sur le polymère.

Nous avons repris la méthode utilisée pour la préparation du monomère. Cependant dans le cas présent nous nous trouvons dans un système triphasique composé du polymère gel ou poreux, en suspension dans le chloroforme et d'une solution aqueuse avec les ions thioacétates en présence d'un catalyseur à transfert de phases.

Lors des premiers essais avec le chloroforme aucune substitution n'a été constatée. Nous l'avons donc remplacé par la diméthylformamide dans laquelle nos polymères gels gonflent permettant une meilleure accessibilité des ions thioacétates vers les sites halogénés.

5.1 Mode opératoire de la réaction de substitution.

Dans un ballon on introduit 10g de polymère à substituer dans 100 ml de DMF. On ajoute une solution aqueuse de 20 ml contenant une quantité variable de KSCOCH_3 (voir tableau 11) et 1,5 g de $(\text{Bu})_4\text{NBr}$. On laisse à température sous agitation vigoureuse pendant 24h (46h pour les polymères poreux). On filtre et rince le polymère à l'eau sur bûchner jusqu'à obtenir des eaux de lavages claires. On termine par un soxhlet à l'éthanol. On sèche à l'étuve sous vide.

5.2 Conditions opératoires des réactions de substitution.

On résume dans les tableaux suivants, les conditions opératoires dans lesquelles les diverses réactions de substitution ont été réalisées.

○ pour les polymères de type gel.

On note PCNS pour les poly (4-choro-3-nitrostyrène) substitués.

	mmol KSCOCH ₃ /produit à substituer	(Bu) ₄ NBr	t°C	durée
PCN3S	2/1	2,50 g	150 °C	31 h
PCN4S	2/1	1,60 g	120 °C	29 h
PCN5aSa	2,3/1	3,30g	100 °C	24 h
PCN5aSb	2,2/1	2,00 g	100 °C	22 h
PCN5bS	2,1/1	2,2 g	100 °C	24 h
PCN6aS	1,5/1	3,50 g	100 °C	25 h

tableau 10 : conditions opératoires de la réaction de substitution du KSCOCH₃ sur le poly(4-chloro-3-nitrostyrène).

○ pour les polymères de type poreux.

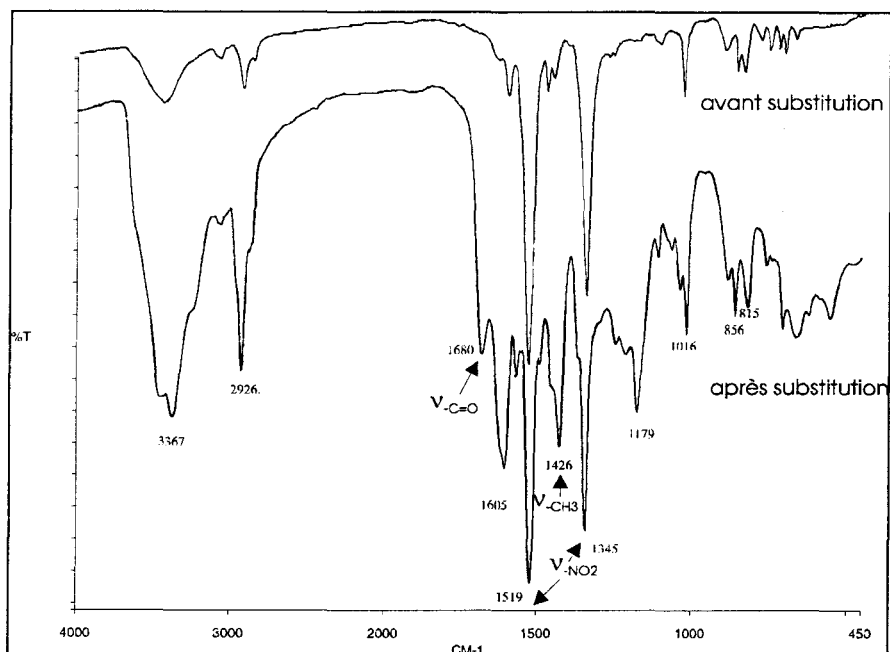
On note PBNs pour les poly (4-bromo-3-nitrostyrène) substitués.

	mmol KSCSOCH ₃ /produit à substituer	(Bu) ₄ NBr	T°C	durée
PBN1Sa	3/1	1,5 g	80°C	65 h
PBN1Sb	1,5/1	1,5 g	90°C	46 h
PBN2S	1,5/1	1,5 g	80°C	46 h
PBN3Sa	1,5/1	1,5 g	80°C	45 h
PBN3Sb	1,5/1	1,5 g	80°C	46 h
PBN4S	2/1	6 g	110°C	46 h
PBN5S	2/1	6 g	110°C	46 h

tableau 11 : conditions opératoires de la réaction de substitution du KSCOCH₃ sur le poly(4-bromo-3-nitrostyrène).

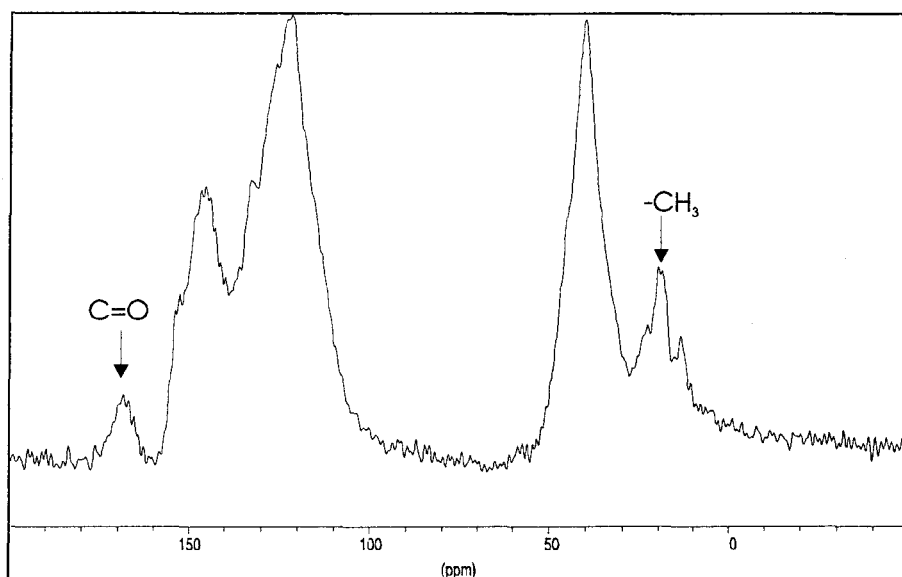
5.3 Caractérisations du polymère poreux substitué.

En *spectroscopie infrarouge* (spectre 26) on note l'apparition d'une bande à 1685 cm⁻¹ caractéristique de la vibration du carbonyle sur le cycle. De même il y a apparition d'une bande à 1424 cm⁻¹ caractéristique d'un ν_{-CH₃} situé en α d'un carbonyle. La bande à 721 cm⁻¹ correspondant à ν_{C-Br} n'est plus décelée ce qui montre la substitution.



spectre 26 : spectres IRTF comparatifs du poly(4-bromo-3-nitrostyrène) et du poly(4-thioacétate-3-nitrostyrène).

En RMN solide du ^{13}C l'apparition d'un massif à 168 ppm est caractéristique des fonctions carbonyles. Un massif à 20 ppm apparaît également pour les $-\text{CH}_3$.

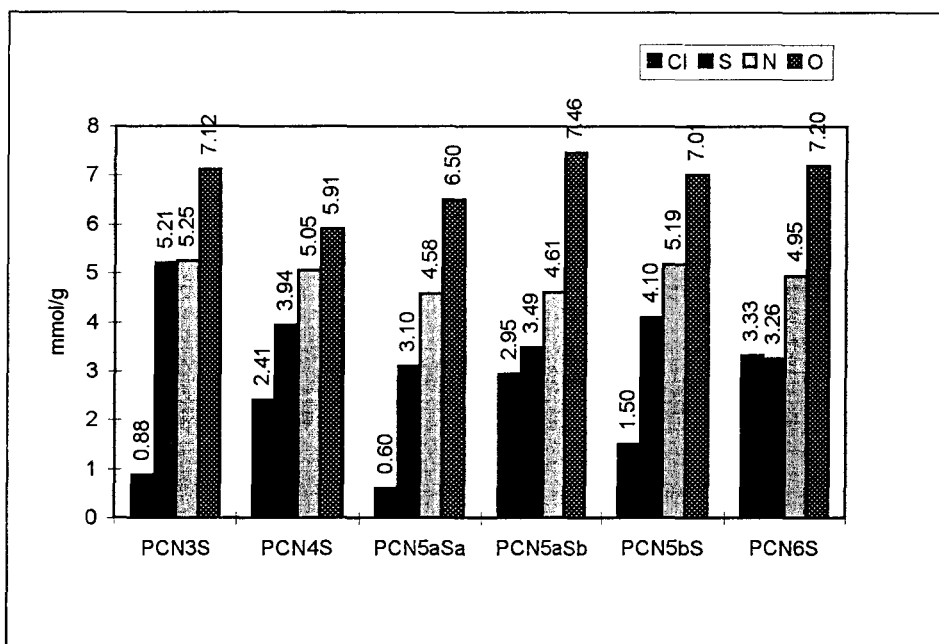


spectre 27 : spectre RMN du solide du ^{13}C du poly(4-thioacétate-3-nitrostyrène).

Les résultats de la microanalyse pour les différents polymères synthésés sont représentés par le graphe 3 et le graphe 4 suivants :

○ pour les polymères de type gel.

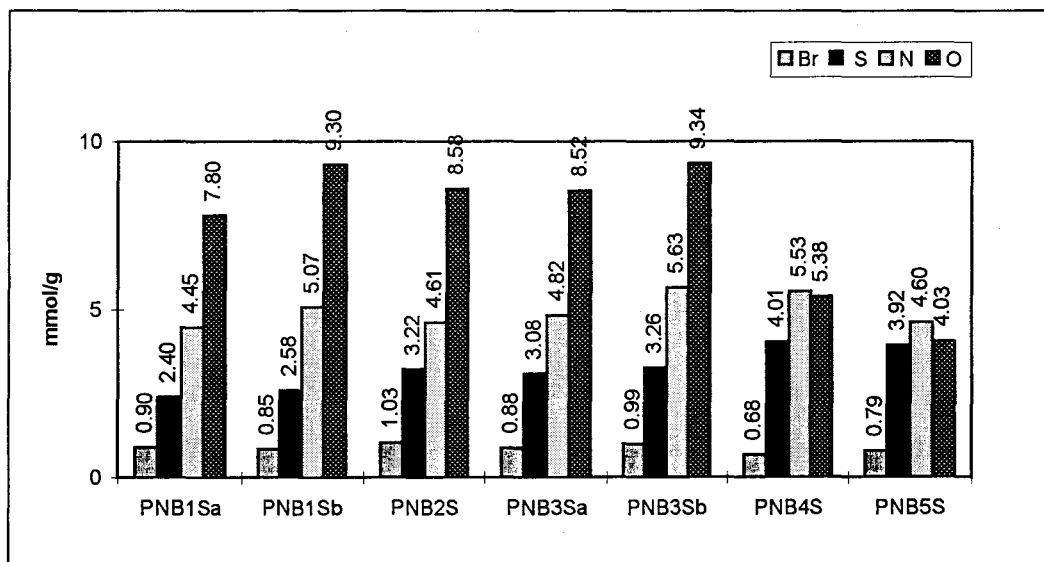
On notera PCNS les poly(4-chloro-3-nitrostyrène) substitués.



graphe 3 : résultats de la microanalyse de la substitution des poly(4-chloro-3-nitrostyrène).

○ pour les polymères poreux.

On note PBNS pour les poly(4-bromo-3-nitrostyrène) substitués.



graphe 4 : résultats de la microanalyse des poly(4-bromo-3-nitrostyrène) substitués.

Dans les deux cas de substitution, sur polymère de type gel et poreux, nous notons une déficience du taux d'oxygène.

Afin de mettre en évidence cette déficience en oxygène, nous avons suivi l'évolution de ce taux lors de la réaction de substitution sur un polymère bromé à 10% de DVB. Nous reportons dans le tableau 12 l'évolution des taux de brome et d'oxygène au cours du temps.

temps de prélèvements	Br mmol/g	S mmol/g	O mmol/g	N mmol/g
initial	3,93	0	9,22	4,52
2 heures	1,45	3,26	9,38	4,73
5 heures	1,10	3,46	9,08	4,65
8 heures	0,99	3,59	8,61	4,36
24 heures	0,93	3,38	8,41	4,89
48 heures	0,94	3,28	7,21	4,90

tableau 12 : évolution des taux de Br, N, S et au cours du temps.

Cette cinétique nous montre bien la substitution du brome avec la fonction thioacétate et la diminution du taux d'oxygène pour un temps de réaction de 48 heures est confirmée.

5.4 Détermination du taux de substitution.

Par les résultats de la microanalyse en soufre et en halogène restant, nous avons déterminé un taux de substitution (S/S+hal.). On remarquera que tout le sel en excès a été éliminé par les lavages au soxhlet puisqu'en infrarouge nous ne retrouvons pas la bande caractéristique des carbonyles à 1533 cm^{-1} .

Cependant on note dans le cas des polymères gel une déficience très importante en oxygène et pour les polymères poreux cette déficience est plus importante pour les polymères PNB4S et PBN5S. Or nous constatons que pour ces polymères nous avons travaillé à une température moyenne de 110°C . Pour les autres polymères poreux, la température de la réaction était de 80°C , et nous obtenons un taux en oxygène plus important (graphe 4).

○ Pour les polymères de type gel on obtient les taux de substitution suivants :

	taux de substitution
PCN3S	86 %
PCN4S	66 %
PCN5aSa	84 %
PCN5aSb	54 %
PCN5bS	73%
PCN6S	50 %

tableau 13 : détermination du taux de substitution.

Le taux de substitution est très variable (entre 50% et 85%) et aucune condition opératoire n'est très différente des unes des autres.

○ pour les polymères de type poreux.

	taux de substitution
PNBS1a	73 %
PNBS1b	76 %
PNBS2	76 %
PNBS3a	78 %
PNBS3b	77 %
PNBS4	86 %
PNBS5	83 %

tableau 14 : détermination du taux de substitution.

Pour les deux derniers polymères, les taux de substitution sont plus importants, avec des taux d'oxygène moindres. Quand aux autres, un taux moyen de 76 % est obtenu, comparable avec le taux moyen obtenu avec les polymères gel

6. La réaction de déprotection.

La fonction thiol est libérée de son groupement acétyle protecteur par une saponification suivie d'une acidification.

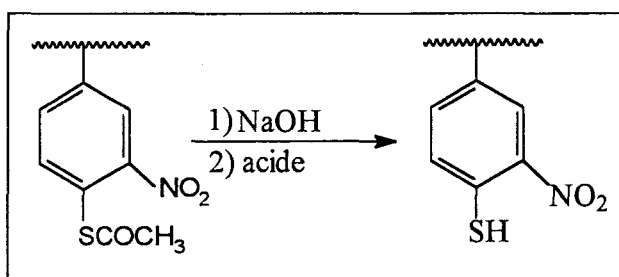
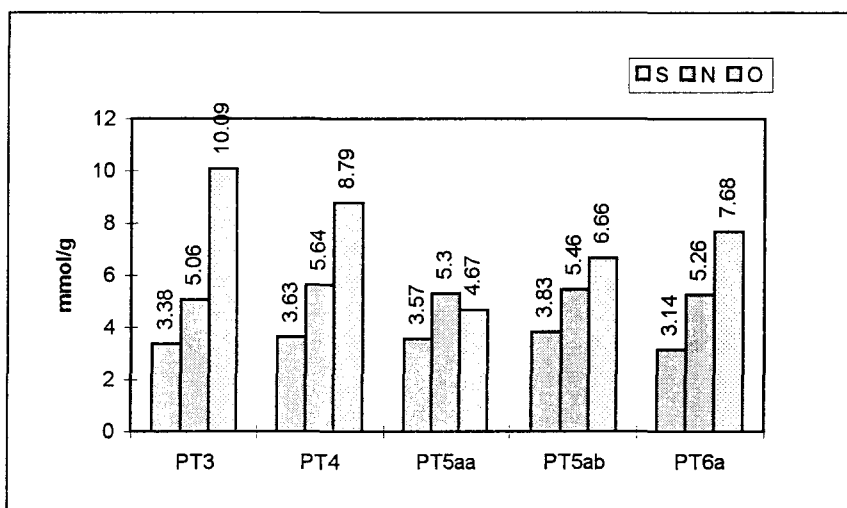


schéma 37 : réaction de déprotection de la fonction thiol.

Les déprotections sur les polymères de types gel ont été effectuées dans le dioxane à 100°C avec du NaOH 2M pendant 24 heures, sous un courant d'azote. Ensuite de l'acide sulfurique était ajouté pour obtenir un pH égal à 7. Les polymères sont alors lavés à l'eau et séchés.

L'analyse infrarouge nous indiquait qu'il restait des fonctions carbonyles donc la déprotection n'était pas totale. De plus, on ne note aucune apparition de la bande caractéristique des fonctions -SH. Les résultats de la microanalyse sont représentés par le graphe 5.

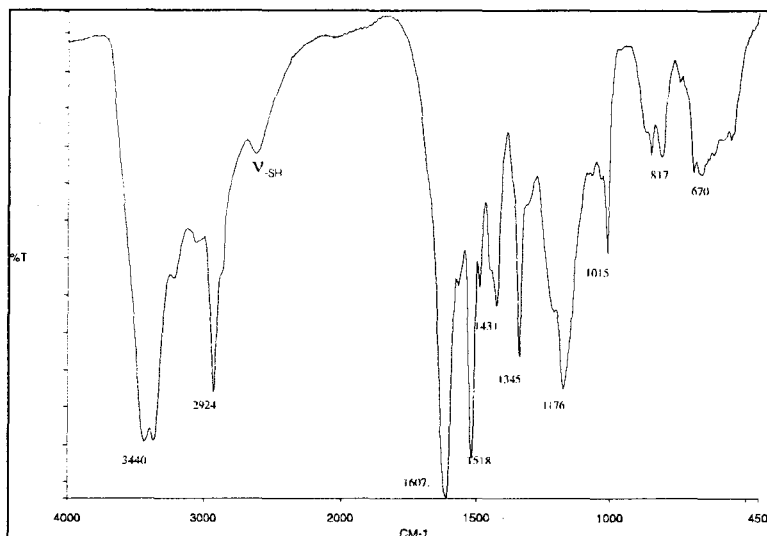


graphe 5 : résultats de la microanalyse des polymères de type gel.

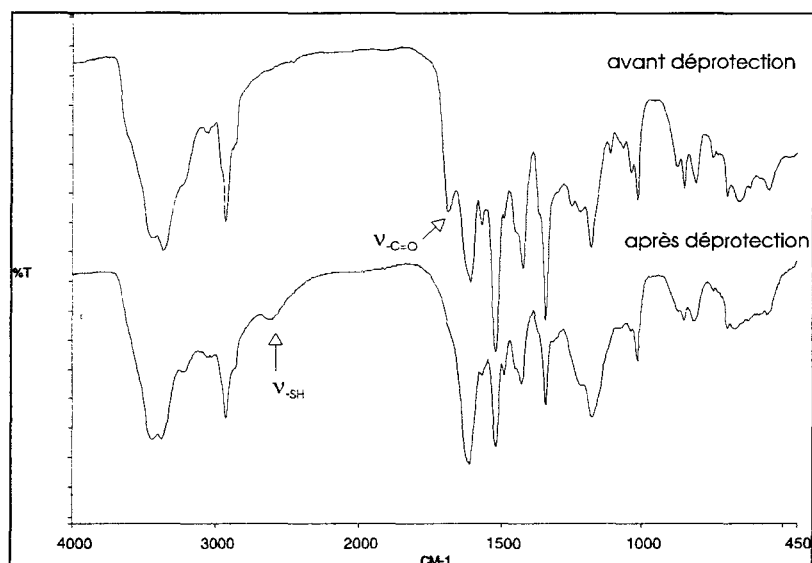
On note bien une diminution du taux de soufre, d'azote et d'oxygène car la masse de polymère diminue mais là encore nous sommes déficitaires en oxygène par rapport à l'azote.

Comme la déprotection sur les polymères de types gel n'était pas satisfaisante, nous avons utilisé une autre méthode de déprotection sur les polymères poreux.

Nous avons utilisé pour cela de la lessive de soude (à 47 %) à 110°C pendant 16 heures pour la première étape de la déprotection. Il est bien évident que le polymère doit avoir de très bonnes propriétés mécaniques pour supporter ce traitement. On acidifie ensuite avec de l'acide chlorhydrique 3M. Le polymère est lavé à l'eau et conservé dans l'eau pour éviter toute oxydation ultérieure des fonctions -SH libres.

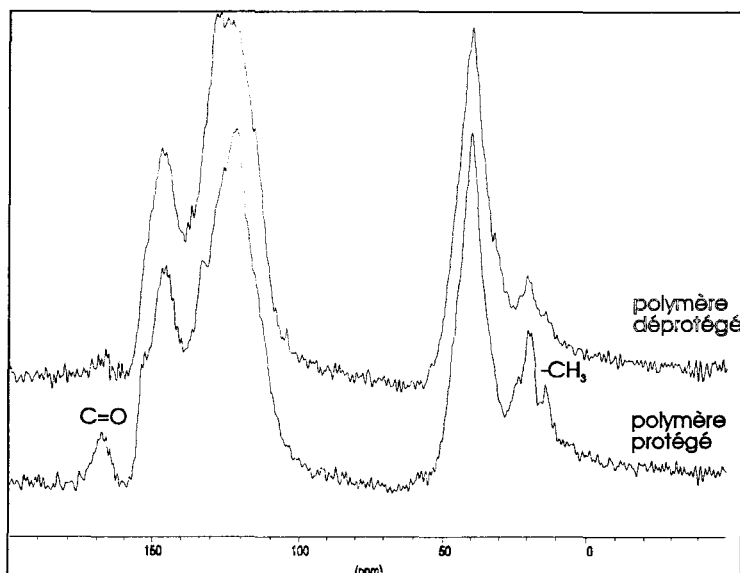


spectre 28 : spectre IRTF du polymère après déprotection.



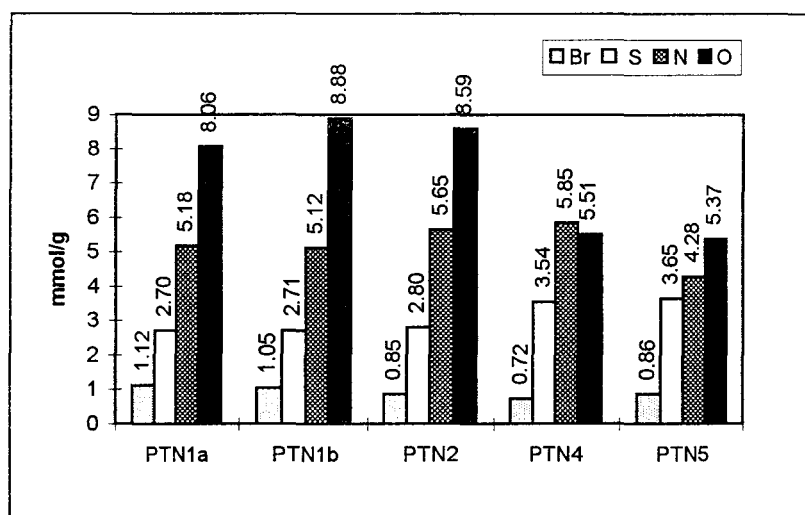
spectre 29 : spectres comparatifs du polymère avant/après déprotection.

La RMN du solide du ^{13}C nous confirme la disparition de la fonction carbonyle à 165 ppm. Cependant il reste des fonctions $-\text{CH}_3$ (visibles également en IRTF).



spectre 30 : spectres comparatifs de la RMN du solide du ^{13}C .

On reporte dans le graphe 6 les résultats de la microanalyse ; on notera PTN pour le polymère thiol nitré.



graphe 6 : résultats de la microanalyse de la déprotection sur les polymères poreux.

Le taux d'oxygène est toujours inférieur à celui attendu puisque nous devrions retrouver les deux oxygènes de la fonction $-\text{NO}_2$.

Pour le dernier essai nous notons des taux presque identiques en S et N et de plus on a un taux maximal en soufre. En revanche nous obtenons un taux en oxygène presque identique au taux d'azote. On peut donc soupçonner une réaction sur ces fonctions lors de la réaction de substitution puisque là aussi nous avons déjà décelé ce défaut d'oxygène.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes appliqués à élaborer une voie de synthèse d'un polymère porteur d'une fonction thiol. Nous avons choisi le thioacétate comme précurseur de cette fonction.

Deux voies principales ont été envisagées :

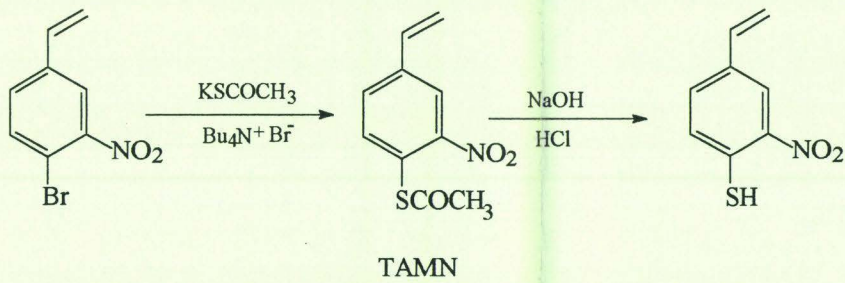
- la synthèse du monomère fonctionnel : elle n'a malheureusement pas abouti car nous nous sommes confrontés à des réactions secondaires lors de l'étape de la substitution.
- la modification chimique de polymères insolubles : les polymères synthétisés étaient de deux types ; des polymères gel et des polymères poreux. Dans ce cas nous avons pu optimiser chaque étape de synthèse afin d'éviter la présence d'autres fonctions qui réduiraient l'activité de la résine lors de la complexation avec le mercure.

Nous retiendrons essentiellement les résultats obtenus pour les polymères poreux puisque qu'une meilleure caractérisation a pu être effectuée (IRTF, microanalyse) et que ce sont sur ces polymères que nous avons effectué les dépollutions en mercure.

Ainsi par une étape de nitration d'un poly(4-bromostyrène) à 10% de DVB pour favoriser la substitution du brome afin d'introduire une fonction soufre sur le noyau aromatique nous obtenons des taux de substitution moyen de 76%. Après l'étape de déprotection dans un milieu très basique, nous avons obtenu des polymères thiols. Nous avons alors pu mettre en évidence la présence de fonctions thiol sur le polymère par IRTF et nous verrons au cours du chapitre 4 comment déterminer par un dosage chimiques le nombre de fonctions -SH libres sur le polymère.

CHAPITRE 3 :
INTRODUCTION DE LA
FONCTION THIOL PAR LE
XANTHATE D'ETHYLE

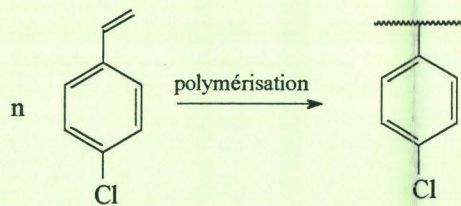
SYNTHÈSE D'UN MONOMÈRE



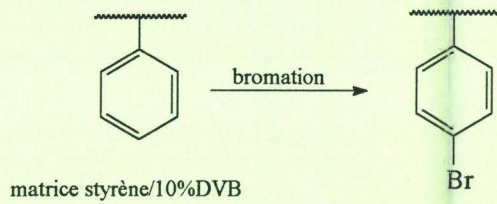
MODIFICATIONS CHIMIQUES D'UN POLYMÈRE

* préparation des polymères supports

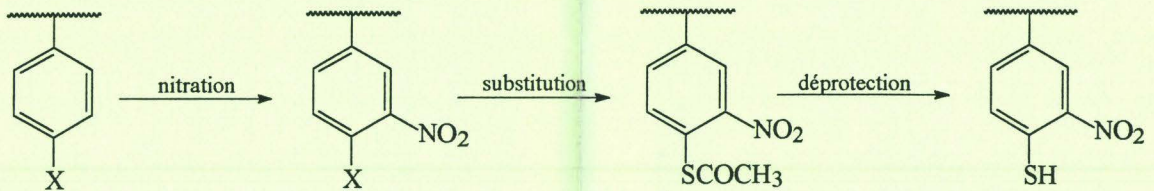
1. Polymères de type gel.



2. Polymères de type poreux



* modifications



X : Cl polymère gel PC

PCN

PCNS

PT

X : Br polymère poreux PBr

PBN

PBNS

PTN

3

CHIAPIRE

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, la synthèse d'un polymère porteur de fonctions thiol a été mise au point mais pour favoriser le type de réaction envisagée, à savoir la substitution d'un groupement halogéné, nous avons été amenés à introduire un groupement nitro sur le noyau aromatique. On peut penser que la présence de ces fonctions sur le polymère va induire de par leur nature plus hydrophile une modification de l'affinité vis à vis du mercure. Pour cette raison, nous avons envisagé de développer une autre voie de synthèse nous permettant d'avoir uniquement des fonctions thiol sur le polymère.

Dans ce chapitre nous allons utiliser le groupement xanthate d'éthyle, -SCSOEt, comme précurseur de la fonction thiol. Dans une première partie nous avons cherché à préparer le monomère précurseur. Nous résumerons ce qui a été déjà fait dans la littérature à ce sujet et nous mettrons en oeuvre une stratégie de synthèse. Dans une seconde partie nous avons développé l'autre voie de synthèse passant par la modification chimique de polymère.

PREMIERE PARTIE : Synthèse d'un monomère

1. Rappels bibliographiques

Nuyken O. et al. [17-19] ont préparé le 3-vinylbenzène-thiol et le 4-vinylbenzène-thiol pour la synthèse de polysulfures. Ces derniers sont obtenus par une addition anti-Markovnikov de la fonction thiol sur la liaison vinyle [13-14] par un mécanisme radicalaire [21-22,91-92].

Le schéma réactionnel envisagé dans le cas du 3-vinylbenzène-thiol est représenté par le schéma 38 :

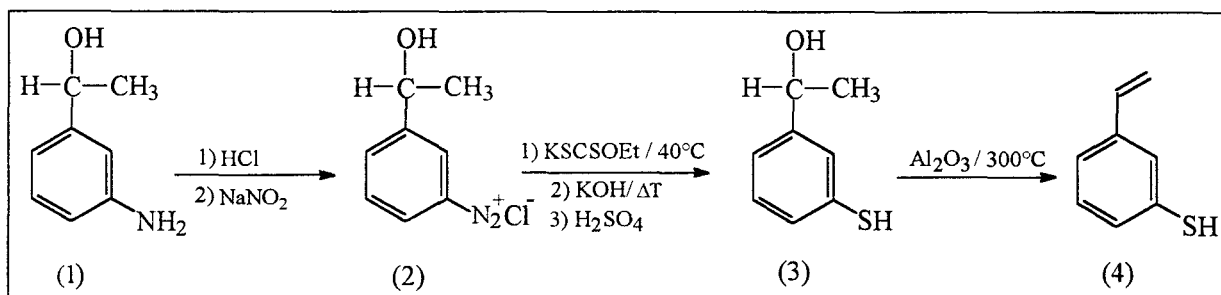


schéma 38 : schéma réactionnel de la synthèse du 3-vinylbenzène-thiol.

L'alcool (1) est obtenu par réduction, avec NaBH₄ dans l'éthanol, de la 3-aminoacétophénone.

La réaction de diazotation, produit (2), a été décrite par Kerber et al. [26], elle est suivie de la préparation du xanthate déjà décrite par Bourgeois en 1899 [27]. La réaction de déshydratation sur alumine de (3) est une méthode utilisée par Manecke et al. [28]. La dernière étape est effectuée à l'abri de la lumière et le rendement de la réaction est de 60%.

Lors du premier chapitre nous avons souligné une propriété importante de la fonction thiol ; c'est un puissant transfert de chaîne dans les réactions de polymérisation.

L'addition d'un thiol sur une double liaison est expliquée par le mécanisme de Kharasch (schéma 39)

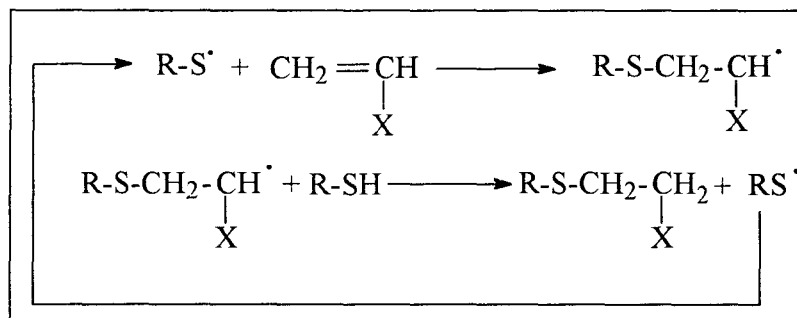


schéma 39 : mécanisme de Kharash

Dans le cas du monomère porteur d'une fonction thiol libre, les auteurs ont démontré que les polymères de hauts poids moléculaires peuvent être le résultat d'un transfert d'hydrogène intramoléculaire. Le mécanisme s'écrit selon le schéma 40 :

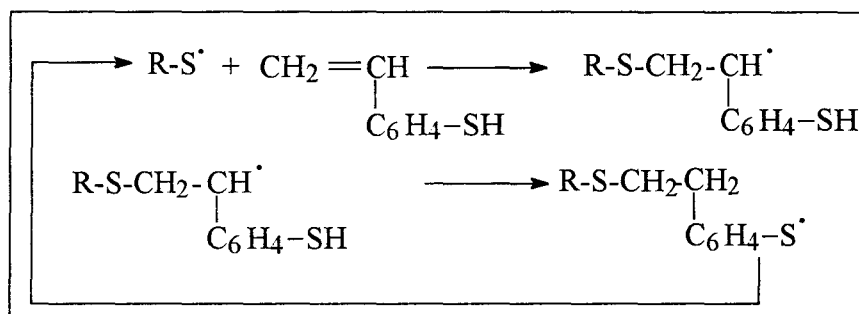


schéma 40 : réaction de transfert intramoléculaire d'hydrogène

Cette étude nous montre bien l'importance de protéger la fonction thiol avant la polymérisation vinylique envisagée.

Cette protection sera apportée par la fonction dithiocarbonate d'éthyle (ou xanthate d'éthyle) de formule -SCSOEt.

Pour mettre au point la réaction d'introduction de la fonction -SCSOEt sur un noyau aromatique ainsi que son hydrolyse donnant la fonction -SH, nous avons testé une réaction modèle permettant de préparer le 4-thiocrésol à partir de la 4-toluidine [93].

2. Préparation du 4-thiocrésol.

Nous nous proposons de suivre le mécanisme suivant :

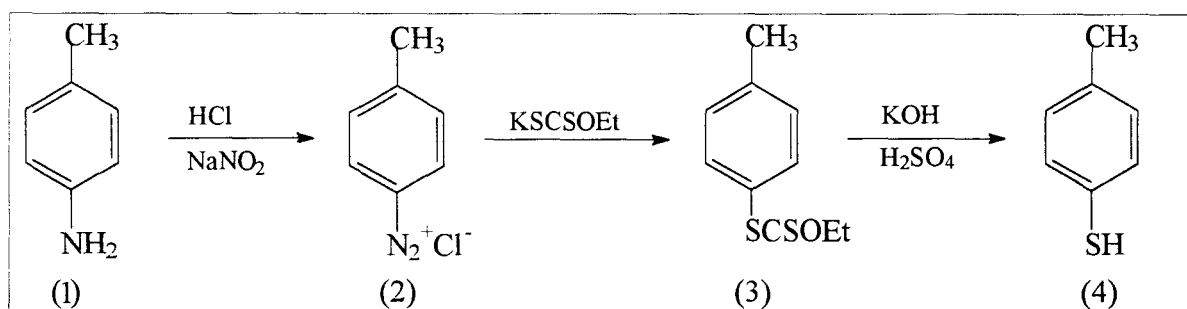


schéma 41 : réaction de préparation du 4-thiocrésol à partir de la 4-toluidine

Le 4-thiocrésol (4) est préparé à partir de la 4-toluidine (1). En fait la fonction thiol est introduite sur le cycle aromatique par un précurseur, le groupement -SCSOEt.

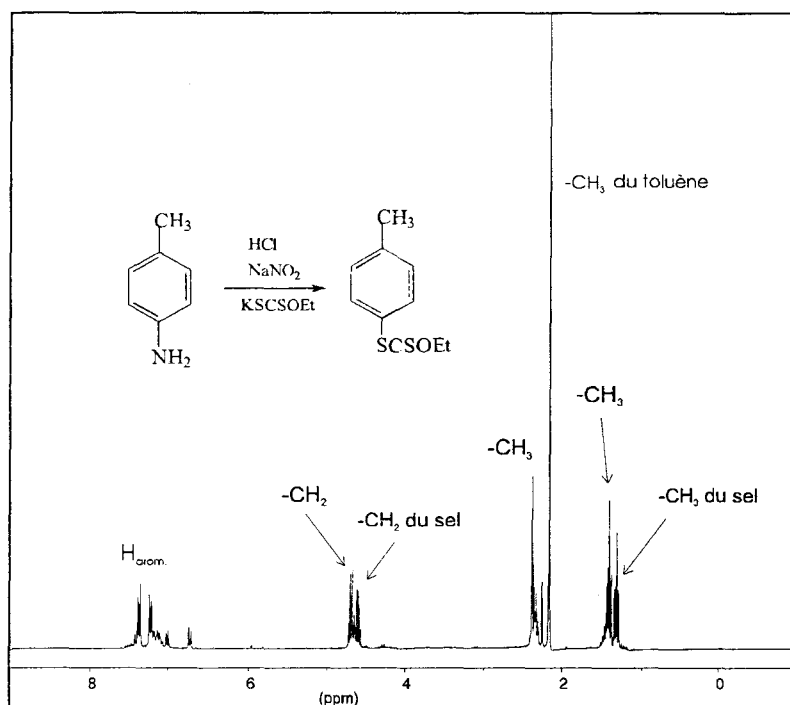
2.1 Préparation de l'intermédiaire xanthate d'éthyle.

Le 4-éthylxanthate toluène (3) est obtenu par substitution du sel de diazonium, précédemment obtenu à partir de l'amine (1) en présence d'acide nitreux, avec le l'éthyldithiocarbonate de potassium, le KSCSOEt.

On introduit doucement 4,9 g (46 mmol) de 4-toluidine dans un mélange de 12 ml d'acide chlorhydrique concentré et de 12 ml d'eau glacée. On met sous agitation mécanique et on refroidit le milieu pour avoir une température de 0°C. On ajoute alors lentement une solution froide de nitrite de sodium (3 g dans 7 ml d'eau) tout en maintenant une température inférieure à 5°C.

Dans un autre réacteur, on prépare une solution de 46 mmol de KSCSOEt dans 10 ml d'eau à 45°C. On ajoute petit à petit le sel de diazonium préparé précédemment. On observe alors la formation de gouttelettes rouges correspondant au 4-tolyléthylxanthate et un dégagement de N₂ dans le bulleur. On laisse réagir pendant 2 heures. On met le tout dans une ampoule à décanter et on effectue des lavages avec 4 fois 60 ml d'eau. Le composé (3) est extrait avec de l'éther. On sèche sur MgSO₄ et on évapore l'éther.

En RMN du ¹H, dans le CDCl₃, on note la présence d'un produit secondaire qui est le toluène et il reste du KSCSOEt. La présence de toluène est vérifiée par le pic des méthyles à 2,10 ppm et de plus le résultat des intégrales nous indique un excès de protons aromatiques qui ne correspond pas aux protons du produit initial puisque les protons de la fonction -NH₂ ne sont pas décelés. Le rendement en composé (3) est de 40%.



spectre 31 : spectre RMN du ¹H du produit de réaction de la 4-toluidine avec le KSCSOEt.

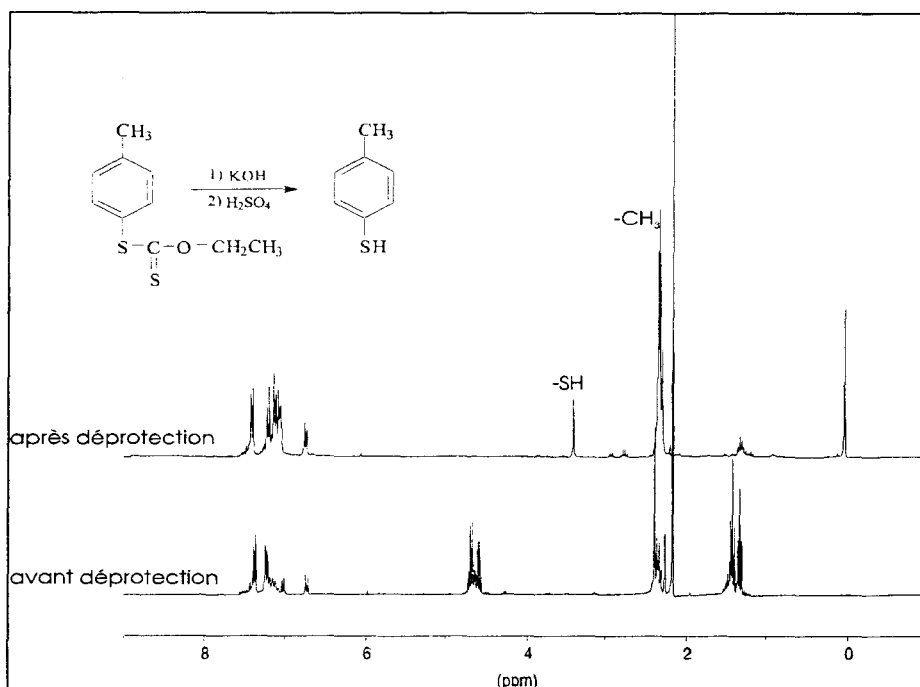
NB : nous n'avons pas optimisé la réaction, car dans la littérature le xanthate d'éthyle intermédiaire n'est pas isolé. Cette analyse est pour nous un moyen de vérifier que la fonction xanthate d'éthyle a bien été introduite sur le cycle aromatique.

2.2 La réaction de déprotection.

Le composé (3) précédemment obtenu (20 mmol) est traité avec une solution de 40 mmol de potasse dissoute dans 13 ml d'eau. On laisse à 90°C pendant 16 heures. On met le tout dans une ampoule à décanter avec de l'eau et de l'éther. La phase organique est acidifiée avec H₂SO₄ 3M jusqu'à obtenir un pH de 5 qui permet le dégagement du CSO (très forte odeur). La phase organique est séchée sur MgSO₄. Le rendement de la réaction est de 56 %. Dans la littérature les rendements varient entre 63 et 75%.

L'analyse *infrarouge* nous indique la présence d'une bande à 2565 cm⁻¹ caractéristique de la vibration ν_{-SH}.

En *RMN du ¹H* (spectre 32), le singulet à 3,36 ppm correspond au proton de la fonction thiol et disparition des protons à 4,7 ppm pour les -CH₂- et les protons à 1,6 ppm pour les CH₃ de la fonction éthyle. On remarquera que le sel restant a été éliminé. Il reste toujours du toluène confirmé par le calcul des intégrales des protons aromatiques.



spectre 32 : spectres comparatifs RMN du ^1H avant et après déprotection de la fonction thiol.

En nous inspirant du mode opératoire précédent, nous avons établi un schéma réactionnel nous permettant de synthétiser un monomère porteur de la fonction xanthate d'éthyle, précurseur de la fonction thiol.

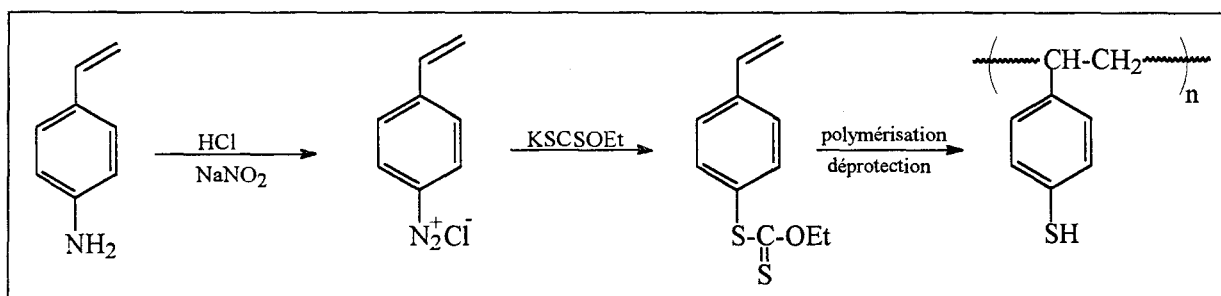


schéma 42 : voie de synthèse d'un poly(4-thiostyrène) par un monomère xanthate d'éthyle précurseur

Le 4-aminostyrène n'étant pas un produit commercial, sa synthèse a été mise en oeuvre.

3. Synthèse du 4-aminostyrène.

3.1 Etude bibliographique.

D'une manière générale le 4-aminostyrène (1) est préparé par déshydratation du 4-aminophényléthanol (2).

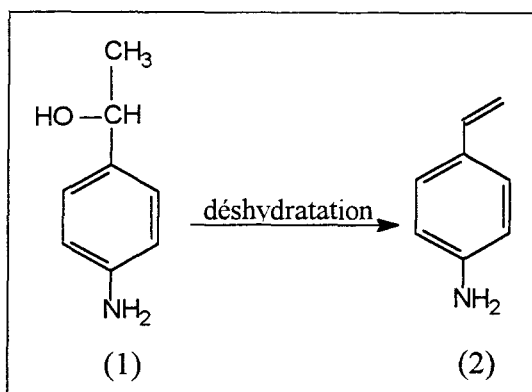


schéma 43 : préparation du 4-aminostyrène

En 1929 Sabetay et Mintsou [94] ont distillé un mélange d'alcool 4-aminophényléthylique primaire et de potasse sous un vide de 15 mm de mercure. Le produit de la réaction était par la suite distillé à 98°C sous vide poussé. Ils ont constaté une polymérisation du 4-aminostyrène formé.

En 1959, Petit J. et Lumbroso R. [95] ont repris le même schéma réactionnel mais en introduisant goutte à goutte le 4-aminophényléthanol en solution dans le dioxanne, dans la potasse fondue. De cette façon un minimum d'alcool était en contact avec la potasse à la température de réaction. La phase gazeuse recueillie contenant de l'alcool initial, du 4-aminostyrène et de l'eau, est condensée. Du benzène est additionné au mélange et au lieu d'une distillation sous vide poussé, les produits sont séparés par chromatographie sur alumine. Le 4-aminostyrène passe alors en tête de l'élution avec le benzène. La distillation sous vide de ce solvant ne demandant pas une température élevée, ils récupèrent ainsi le 4-aminostyrène. Le rendement total est de 50% en produit isolé. Cette méthode a été reprise par d'autres auteurs pour la préparation de la poly(4-vinylamine) [96].

En 1964, Manecke G. et al. [28] ont préparé le 3-aminostyrène selon la méthode décrite par Eigenmann [97] qui effectue une pyrolyse du 3-aminophényléthanol à 300°C,

sous vide, sur Al_2O_3 . Une huile est récupérée et séchée sur un agent desséchant. Le 3-aminostyrène est purifié par distillation. Le rendement est de 80%.

En 1992, Fields E.K a mené une étude sur la synthèse de composés styrénés à partir de cétones par réduction et déshydratation simultanées. L'agent réducteur est l'isopropanol et l'agent déshydratant, la γ -alumine. Ainsi à partir de la 4-aminoacétophénone, il prépare le 4-aminostyrène avec un taux de conversion de 98% [98].

En 1988, les japonais brevètent un procédé de fabrication du 4-aminostyrène par déshydratation du 4-aminophényléthanol [99]. La déshydratation du 4-aminophényléthanol est effectuée sur Al_2O_3 en présence de phénylènediamines ou/et avec du 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyde comme inhibiteur de polymérisation. Pour cela ils chauffent l'alcool (1,00g) avec la potasse (0,05g) et la phénylène diamine (0,20 g) à 240 °C pendant 7 minutes sous azote. Ils récupèrent 0,33 g de 4-aminostyrène avec 0,04 g de polymère. Le rendement de la réaction est de 38%.

3.2 Synthèse du 4-aminostyrène.

La préparation du 4-aminostyrène a été effectuée au laboratoire en deux étapes représentées par le schéma 44. Nous avons pour cela repris la méthode de déshydratation du 4-aminophényléthanol sur l'alumine.

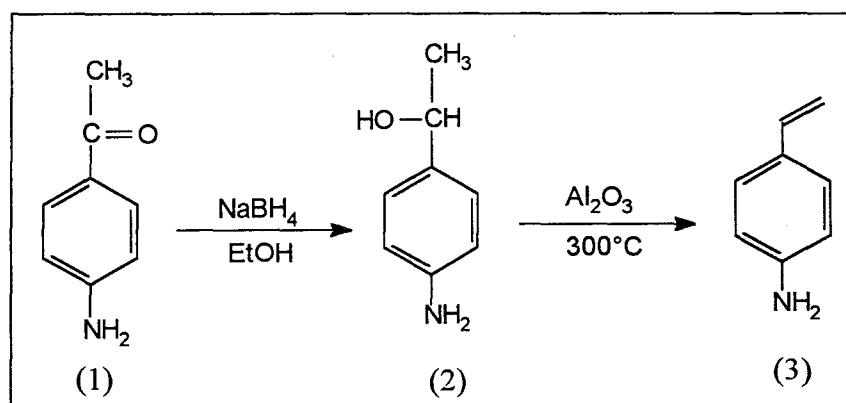


schéma 44 : les étapes de la synthèse du 4-aminostyrène.

3.2.1 La réduction de la 4-aminoacétophénone.

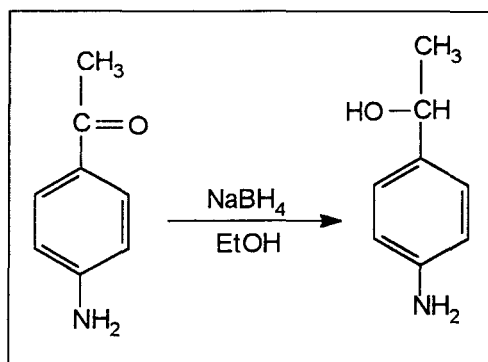
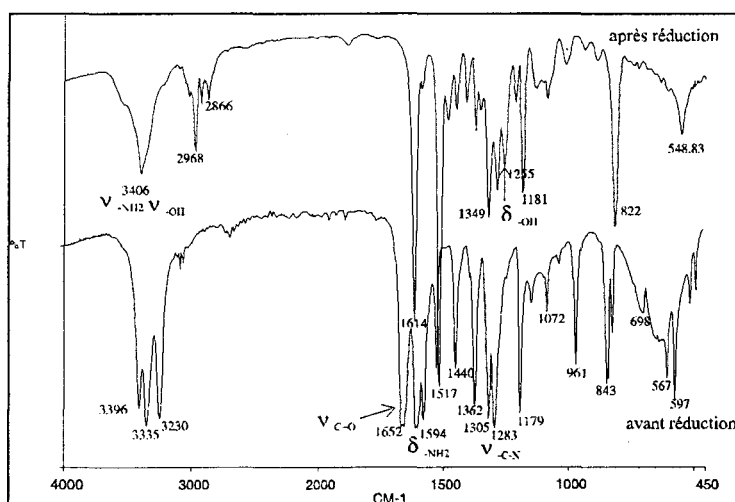


schéma 45 : réaction de réduction de la 4-aminoacétophénone.

La réduction de la 4-aminoacétophénone est effectuée en présence de NaBH_4 et d'éthanol. La réaction a été optimisée par un suivi en chromatographie en phase gazeuse. Nous avons déterminé une réaction totale après 24 heures à une température de 25°C .

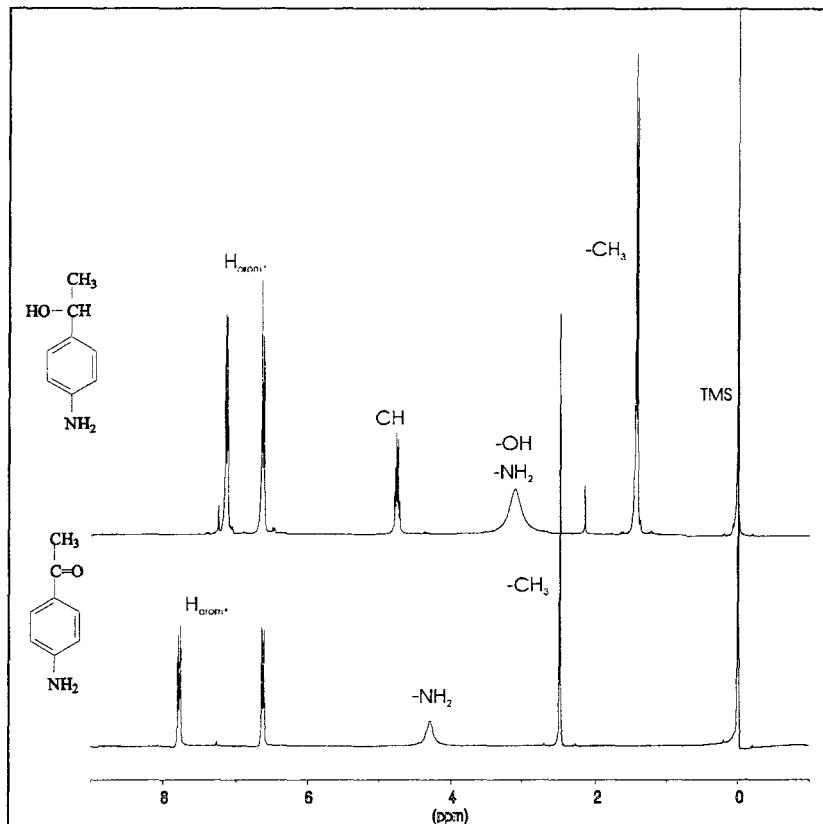
On met en suspension 10g (80 mmol) de 4-aminoacétophénone (1) dans 150 ml d'éthanol. On ajoute petit à petit 3g (80 mmol) de borohydrure de sodium. On laisse réagir pendant 24 h sous un courant d'azote. On ajoute 50 ml d'eau et on évapore l'éthanol. On introduit le tout dans une ampoule à décanter et on ajoute 50 ml d'eau et 50 ml de CHCl_3 . La phase organique est récupérée et séchée sur MgSO_4 . On filtre et on évapore le chloroforme. On obtient la 4-éthanolaniline (2) cristallisée.

En *spectroscopie infrarouge* (spectre 33) on note l'apparition de la vibration caractéristique des $-\text{OH}$ à 3340 cm^{-1} et la disparition de $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1652 cm^{-1} .



spectre 33 : spectres comparatifs IRTF de la réduction de la 4-aminoacétophénone

En RMN du ^1H (spectre 34) , dans CDCl_3 , l'apparition d'un quadruplet ($-\text{CH}-$) à 4,75 ppm nous indique qu'il y a bien eu réduction. De même il y a apparition d'un large pic, centré à 3,1 ppm pour le déplacement du $-\text{OH}$ et du $-\text{NH}_2$. Les $-\text{CH}_3$ sous forme d'un doublet sont centrés à 1,45 ppm.



spectre 34 : spectres RMN du ^1H de la réduction de la 4-aminoacétophénone.

En spectrométrie de masse , les différentes fragmentations obtenues sont représentées sur le schéma 46.

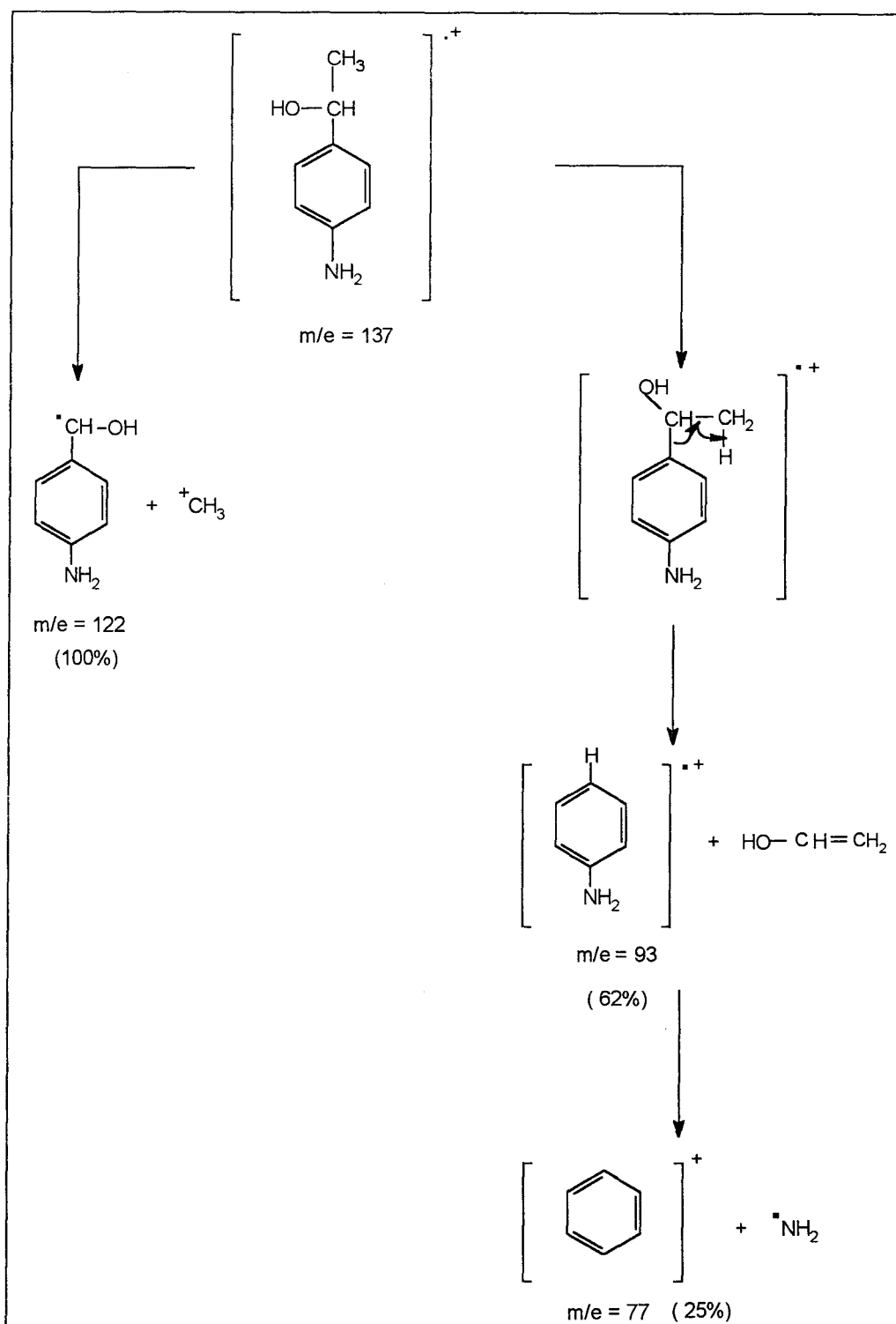


schéma 46 : spectrométrie de masse ; fragmentations de la 4-éthanolaniline.

L'optimisation sur la durée de la réaction a été effectuée par un suivi en chromatographie en phase gaze. Nous sommes passés d'un rendement initial de 50 % à un rendement de 80%.

3.2.2 La réaction de déshydratation du 4-phényléthanolamine.

Le produit de la réduction précédente subit une déshydratation pour former la liaison vinylique.

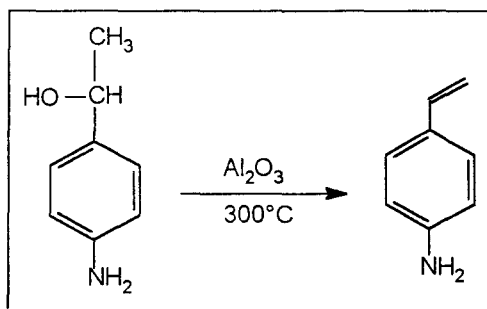


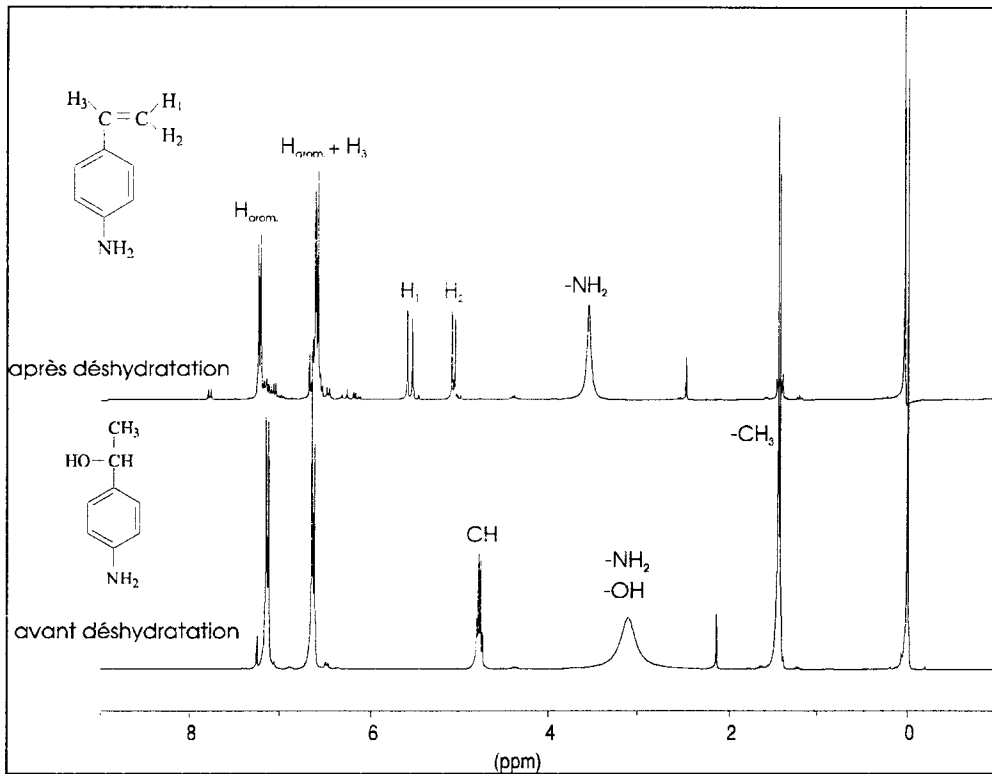
schéma 47 : réaction de déshydratation de la 4-phényléthanolamine.

Pour la synthèse au laboratoire, nous avons repris le principe de la déshydratation sur l'alumine et nous avons élaboré le protocole expérimental.

On introduit 6 g de 4-éthanolaniline dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux suivie d'une colonne remplie d'oxyde d'aluminium, Al_2O_3 sous forme de grains de 3mm. Cette dernière est enroulée par un ruban chauffant. On place ensuite un réfrigérant et un récipient plongé dans l'azote liquide qui recueille le 4-aminostyrène formé. Le système est mis sous vide ($1 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure).

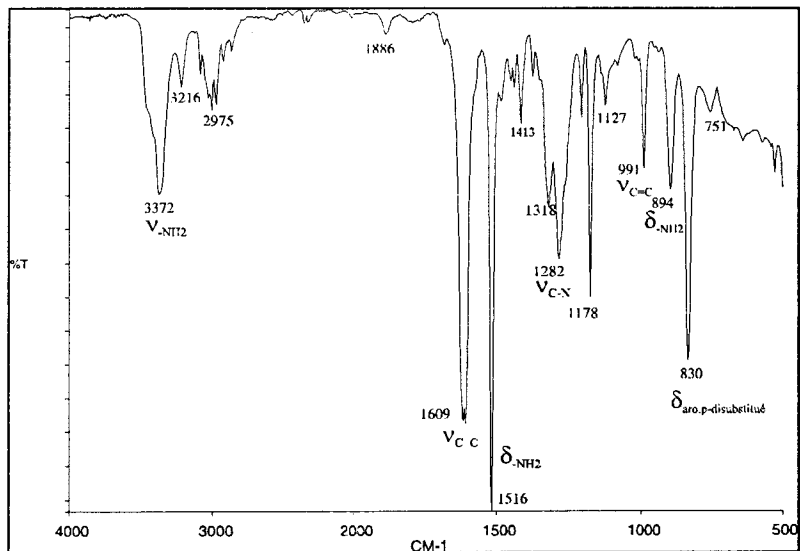
Dans un premier temps le produit à déshydrater devient visqueux, on augmente alors la température du chauffe ballon. Le ruban chauffant est porté à une température comprise entre 300 et 350 °C. Pour une température en tête de colonne de 42°C il y a formation du 4-aminostyrène qui cristallise dès sa formation. On laisse ainsi pendant 3 heures. Le produit de la déshydratation est alors analysé.

En RMN du ^1H , dans CDCl_3 , on note l'apparition des deux doublets à 5,62 ppm et 5,11 ppm ainsi qu'un proton confondu avec les protons aromatiques (d'après la valeur de l'intégrale), les trois protons vinyliques. Les protons du $-\text{NH}_2$ se situent à 3,6 ppm (spectre 35).



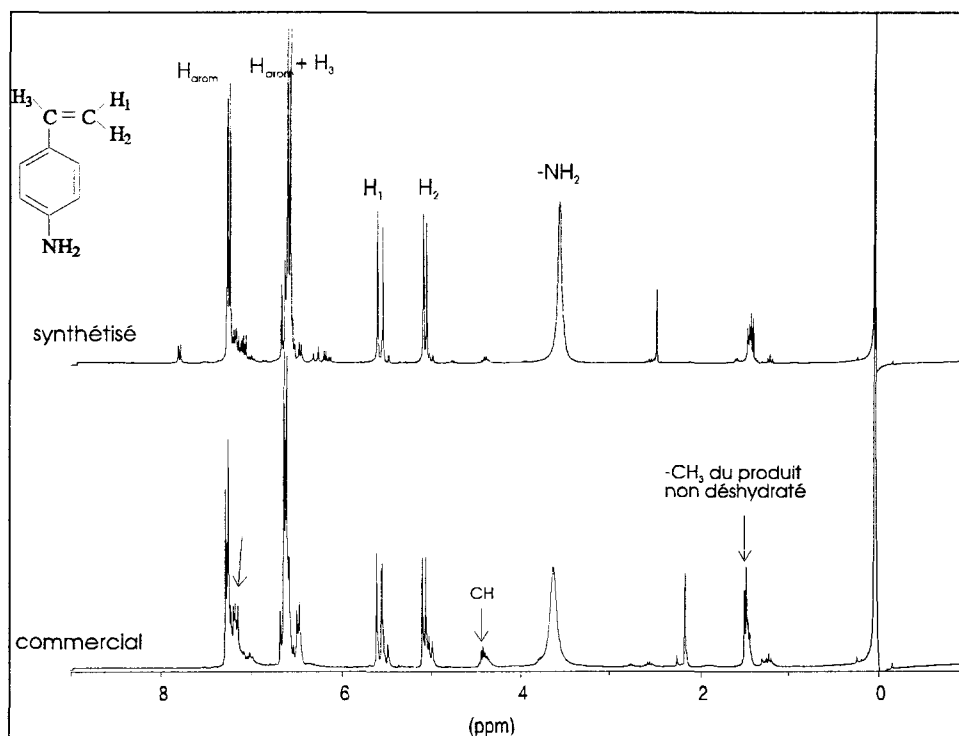
spectre 35 : spectres comparatifs RMN du ^1H de la déshydratation de la 4-phényléthanolamine.

En spectroscopie infrarouge, on note l'apparition des vibrations caractéristiques des liaisons vinyliques $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ à 1609 et 991 cm^{-1} .



spectre 36 : IRTF du 4-aminostyrène.

comparaison des spectres RMN du ^1H (spectre 37) du produit commercial et de celui que nous avons synthétisé ; les produits sont bien identiques.



spectre 37 : spectres comparatifs RMN du ^1H du 4-aminostyrène commercial et synthétisé.

Dans le produit commercial, il reste des impuretés correspondant au produit non déshydraté.

4. Synthèse du monomère 4-xanthate d'éthyle styrène.

A partir du 4-aminostyrène précédemment préparé on effectue les réactions suivantes :

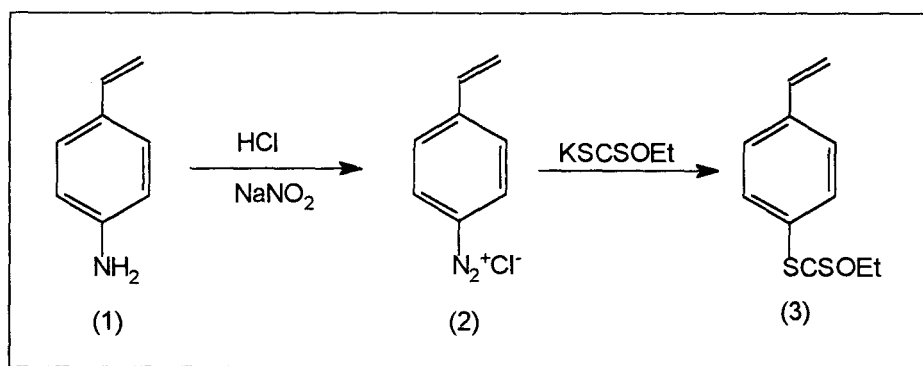


schéma 48: synthèse du monomère porteur de xanthate d'éthyle.

Pour cette étude, nous avons repris le mode opératoire de la préparation du 4-thiocrésol à partir de la 4-toluidine.

Dans un tricol on met 4 g de 4-aminostyrène auxquels on ajoute très lentement un mélange de 8,4 ml d'acide chlorhydrique concentré avec 8,4 ml d'eau. Il faut prendre beaucoup de précautions car la réaction est très exothermique. Lorsque tout l'acide est versé on maintient l'ensemble à une température comprise entre 0° et 5°C pour ensuite introduire une solution froide de 2,3 g de NaNO₂ dans 5 ml d'eau.

Pendant ce temps on prépare dans un autre réacteur un mélange de 5,5 g de KSCSOEt dans 7,4 ml d'eau que l'on chauffe à 45°C auquel on ajoute le sel de diazonium. On observe immédiatement la formation d'un solide avec un dégagement d'azote dans le bulleur.

Le solide est récupéré et solubilisé dans le CDCl₃ pour être analysé en RMN du ¹H. On obtient le spectre 38 :



spectre 38 : spectre RMN du ¹H de la réaction du 4-aminostyrène avec le KSCSOEt.

On observe qu'il y a eu polymérisation car les pics caractéristiques des liaisons vinyliques ne sont pas présents. En revanche on note la présence de larges pics à 1,31 ppm correspondant aux protons des CH et CH₂ de la chaîne polymère. Le triplet centré à 1,42 ppm et le quadruplet à 4,70 ppm correspondent respectivement aux -CH₃ et -CH₂- de la fonction xanthate d'éthyle. La disparition du pic des protons de la fonction -NH₂ à 3,36 ppm nous confirme qu'il y a bien eu substitution.

La manipulation a été reprise avec un inhibiteur pour éviter la polymérisation spontanée des liaisons vinyliques mais aucun résultat positif n'a été observé.

Pour éviter ce problème de la réactivité de la liaison vinyliques, nous avons envisagé de préparer le monomère porteur de la fonction xanthate d'éthyle par réaction, dans un premier temps, de la 4-aminoacétophénone avec le xanthate d'éthyle de potassium. Le produit ainsi obtenu serait réduit et on terminerait par la réaction de déshydratation afin d'obtenir la liaison vinyliques (schéma 49).

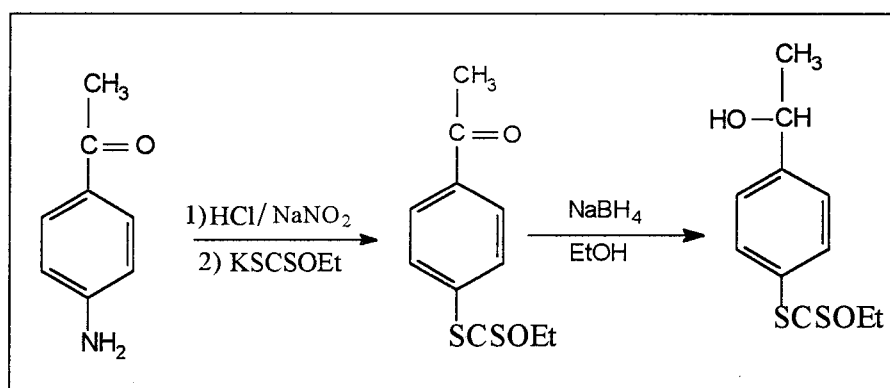


schéma 49 : synthèse envisagée.

Il est important de souligner que cette approche avait fait l'objet d'une recherche menée par Overberger et Lebovits [16]. En effet la réaction de réduction de la fonction cétone suivie d'une saponification conduisait à la déprotection de la fonction thiol qu'ils devaient à nouveau protéger pour obtenir la fonction vinyliques et préparer ainsi le 4-vinylphénylthioacétate.

En fait il faut éviter de faire une déshydratation sur un composé porteur de la fonction xanthate d'éthyle. En effet la pyrolyse du xanthate d'éthyle conduit à une réaction d'élimination connue sous la réaction d'élimination de TCHUGAEV. C'est une cis-élimination qui se fait par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique, dont le mécanisme est le suivant (schéma 50) :

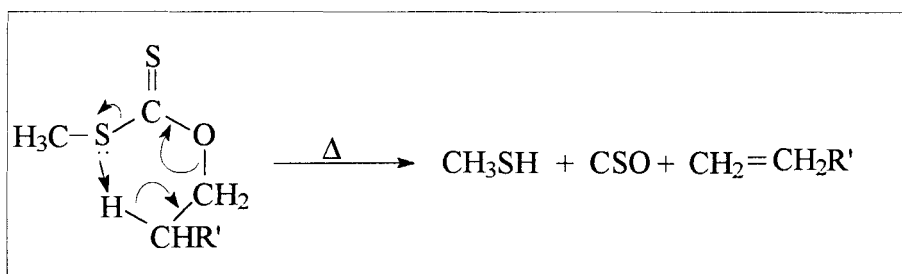


schéma 50 : réaction de d'élimination de TCHUGAEV.

5. Conclusion.

La préparation d'un monomère porteur d'une fonction xanthate d'éthyle, précurseur de la fonction thiol, telle que nous l'avons envisagée ne nous a pas conduit aux résultats attendus.

En fait nous avons bien substitution, par l'intermédiaire du diazonium, de la fonction -NH₂ avec le xanthate d'éthyle (-SCSOEt) mais nous observons en même temps une polymérisation de notre système.

De ces résultats nous avons donc décidé d'appliquer ce type de schéma réactionnel sur des polymères. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons développer la synthèse d'un polymère porteur de la fonction xanthate d'éthyle par modification chimique du poly(4-aminostyrène).

SECONDE PARTIE : Modifications chimiques d'un polymère.

1. Rappels bibliographiques.

Lors de l'étude bibliographique du chapitre 1, nous avons vu que Gregor en 1955 [40] avait préparé un poly(4-thiolstyrène) à partir de xanthate d'éthyle comme précurseur. La publication ne donne aucun mode opératoire mais seulement les réactions mises en jeu.

Dans un premier temps la nitration du polystyrène est effectuée selon Skogseid [100] et la réduction des groupements $-NO_2$ se fait par hydrogénation catalytique sur palladium. On obtient alors le poly(4-aminostyrène).

Dans un second temps, le polymère porteur du précurseur de la fonction thiol, le xanthate d'éthyle, est préparé par l'intermédiaire du sel de diazonium du poly(4-aminostyrène).

Pour notre étude, nous avons repris le chemin réactionnel que l'on a appliqué à nos polymères de type gel et poreux.

On rappelle, par le schéma 51, la suite des réactions mises en oeuvre.

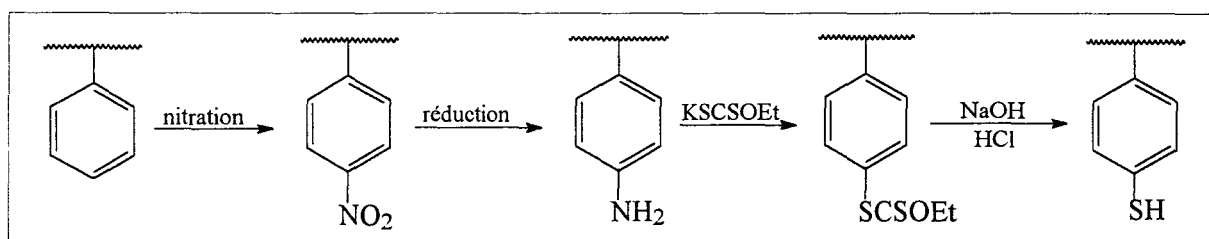


schéma 51: synthèse du poly(4-thiolstyrène) à partir du styrène.

Nous avons dans ce schéma trois principales étapes de synthèse qui sont :

- ① la préparation du poly(4-aminostyrène).
- ② la préparation du polymère porteur de la fonction xanthate d'éthyle.
- ③ la déprotection pour obtenir le poly(4-thiolstyrène).

Dans la suite de ce mémoire nous allons développer chacune des étapes.

2. La préparation du poly(4-aminostyrène) .

Le poly(4-aminostyrène) est un polymère qui peut être utilisé aussi bien comme résine échangeuse d'anion faiblement basique ou comme composé intermédiaire conduisant notamment par substitution du groupe amino à des fonctions halogénées, hydroxylées ou à des fonctions thiol.

2.1 Polymérisation du 4-aminostyrène.

La préparation du poly(4-aminostyrène) par polymérisation du monomère correspondant peut être effectuée sous atmosphère de gaz inerte à une température de 100°C environ en présence d'un amorceur. On obtient alors un polymère linéaire, soluble [101-102].

Manecke G. et al. ont préparé un copolymère aminostyrène-DVB [28].

Un mélange de 0,8 ml de monomère et 0,2 ml de divinylbenzène avec 1 ml d'éther de pétrole est effectué en présence 1 mg d'amorceur. La polymérisation est effectuée en tube scellé pendant une semaine à 60-80°C.

Cette voie étant un peu longue nous nous sommes orientés vers la modification chimique du polystyrène.

2.2 Préparation du poly(4-aminostyrène) par réduction du poly(4-nitrostyrène).

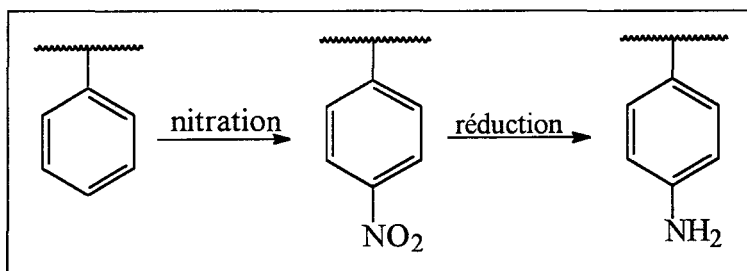
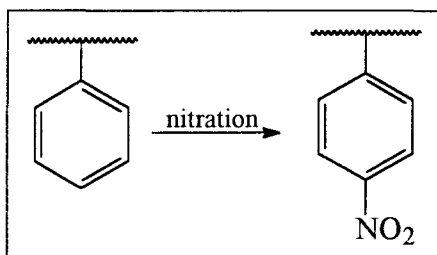


schéma 52 : préparation du poly(4-aminostyrène).

C'est en 1955 que la nitration du polystyrène suivie de sa réduction a été décrite par Chen [103]. Cette méthode a été reprise par Dowling L.M. en 1969 [104], sur un polymère réticulé à 0,25 % de DVB, dont nous avons suivi le mode opératoire pour nos synthèses.

2.2.1 La nitration du polystyrène.



a. Rappels bibliographiques.

Le polystyrène a été nitré pour la première fois en 1945 avec de l'acide nitrique fumant [105].

De façon générale, la réaction de nitration est effectuée avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Cependant des chercheurs ont montré que le poly(4-aminostyrène) préparé à partir de la nitration d'un polystyrène linéaire avec un mélange des deux acides, conduisait lors de l'étape de diazotation à un sel de diazonium faiblement soluble dans leur milieu réactionnel. Cette insolubilité a été attribuée au fait qu'il y avait eu formation de groupements -SO₃H sur le cycle dû à l'action de l'acide sulfurique lors de la réaction de nitration [106].

Pour notre étude nous avons repris les mêmes conditions opératoires utilisées par Dowling, à savoir une réaction de nitration avec de l'acide nitrique fumant à froid suivie de la réaction de réduction en présence de SnCl₂.2H₂O comme agent réducteur [107]. Nous avons travaillé sur un copolymère styrène/divinylbenzène à 2%.

b. La réaction de nitration du polystyrène.

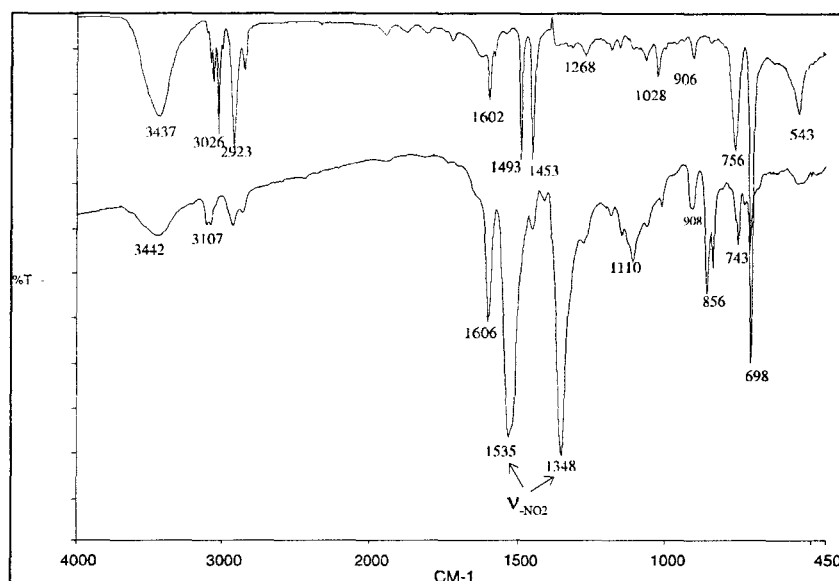
Le mode opératoire employé est le suivant :

On ajoute petit à petit 10 g de polystyrène dans 150 ml d'acide nitrique fumant (100%, d=1,52) prérefroidit, sous une agitation mécanique vigoureuse. La température de la réaction ne doit pas dépasser 10°C. L'agitation est ensuite arrêtée et on laisse réagir toute la nuit à 4°C (au réfrigérateur) pour compléter la nitration. On verse doucement le mélange réactionnel dans de l'eau glacée. On filtre et lave la résine avec de l'eau distillée. On fait un soxhlet à l'eau et le polymère est séché à l'étuve.

NB: pour un polystyrène de type gel, un excès d'acide pourra être nécessaire car le polymère gonfle beaucoup dans ce milieu.

Le poly(4-nitrostyrène) est alors caractérisé.

En spectroscopie infrarouge (spectre 39) on note l'apparition de la vibration caractéristique des $-NO_2$ à 1349 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} ainsi qu'une bande à 834 cm^{-1} pour $\nu_{\text{benz. p-disubst.}}$.



spectre 39 : spectres IRTF comparatifs du polystyrène avant et après nitration.

Aux erreurs d'analyse près, nous avons bien deux oxygènes pour un azote.

	N mmol/g	O mmol/g
essai 1	8,57	17,12
essai 2	8,60	16,12

tableau 15 : résultats de la microanalyse de la nitration du polystyrène.

En parallèle nous avons mis en oeuvre un autre procédé de nitration dont le mode opératoire nous a été fourni par le laboratoire de Chauny.

On fait gonfler 10g de résine dans 60 ml de 1,2-dichloroéthane sous un léger reflux à 40°C .

Pendant ce temps sous agitation tout en refroidissant le réacteur, on mélange doucement (il ne faut pas que la température dépasse les 50°C), 14 g d'acide sulfurique (18-24% sans $-SO_3$ résiduels) à 9 g d'acide nitrique (69-71%). Le mélange est utilisé quand la température du milieu est inférieure à 30°C .

Lorsque la résine en suspension dans le solvant est à 40°C, on introduit en 1h30 la totalité du mélange sulfonitrique tout en maintenant un léger reflux. Après le dernier ajout on laisse 30 minutes à 40°C. On refroidit le mélange et on introduit doucement de l'eau dans le milieu en évitant un fort reflux. Dès les premières gouttes d'eau, il y a un dégagement de fumées rousses. Ensuite on filtre la résine sur büchner et on lave avec de l'eau pour enlever l'acide en excès. Le dichloroéthane restant dans la résine est extrait par distillation en portant à ébullition le mélange résine et eau. La résine est lavée à l'eau jusqu'à neutralité des eaux. On filtre et sèche le polymère à l'étuve.

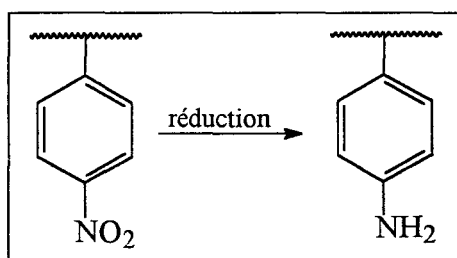
La caractérisation infrarouge nous montre bien qu'il y a eu nitration par apparition des bandes de vibrations ν_{NO_2} à 1518 et 1347 cm^{-1} .

La microanalyse nous donne un taux d'azote de 8,10 mmol/g et un taux d'oxygène égal à 16,20 mmol/g. Les résultats sont proches de ceux obtenus lors de la nitration par l'acide nitrique fumant décrite précédemment.

Pour la suite de nos réactions de nitration du polystyrène, nous avons utilisé l'acide nitrique fumant (protocole expérimental décrit précédemment) car cette méthode ne nécessite pas l'utilisation de solvant, tel le dichloroéthane, pour gonfler la résine et notre milieu réactionnel n'est pas chauffé.

2.2.2 La réduction du poly(4-nitrostyrène).

Pour préparer le poly(4-aminostyrène) à partir du poly(4-nitrostyrène), il faut procéder à une réaction de réduction.



a. Quelques généralités sur les réactions de réduction des $-\text{NO}_2$ en $-\text{NH}_2$.

La réduction des dérivés nitrés aromatiques en amines est l'une des plus étudiées de toutes les réactions en chimie organique, et un grand nombre de réactifs permettent d'effectuer cette transformation.

On peut citer comme exemples l'hydrogène en présence d'un catalyseur (Ni, Pt, Pd) le fer, l'étain ou le zinc, en présence d'un acide minéral ou l'alumino-hydrure de lithium.

Généralement on utilise le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique ; l'hydrazine en présence d'un catalyseur au palladium ; le dithionite de sodium (Na_2SO_4) ; les sulfures de sodium et d'ammonium, ainsi que les polysulfures ; le chlorure chromeux ; l'hydroxyde ferreux.

Dans les laboratoires, la réduction catalytique [108] ou le chlorure stanneux sont le plus souvent utilisés.

La réduction d'un groupe nitro en amine implique le passage de l'atome d'azote du degré d'oxydation le plus élevé au plus bas. Le mécanisme de la réduction pour le nitrobenzène a été décrit par Haber F. en 1898. Ce mécanisme s'écrit selon le schéma 53.

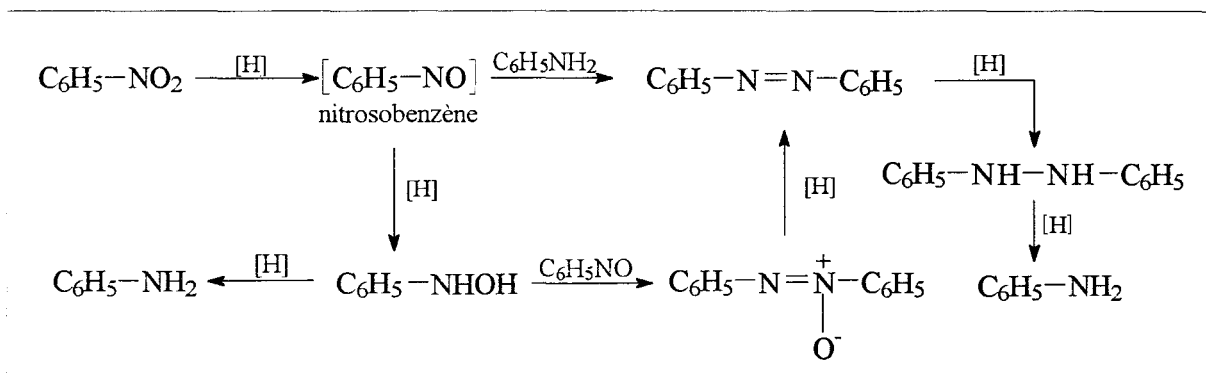


schéma 53 : mécanisme de réduction du nitrobenzène en aniline

Dans la littérature la plupart des réductions de polymères nitrés sont effectuées sur des polymères solubles dans le milieu réactionnel. Plusieurs types d'agents réducteurs ont été utilisés par les auteurs [109].

La réduction de la fonction nitro avec le zinc et l'acide chlorhydrique ou par hydrogénation directe en présence de nickel a été effectuée. Pour cela, la réduction du poly(4-nitrostyrène) a lieu dans l'alcool absolu, à température ambiante, sous hydrogène, pendant 5 heures, en présence de 3g de catalyseur pour 15g de polymère à réduire. Aucune de ces méthodes ne conduit à une réduction substantielle des fonctions -NO_2 .

De ces travaux, il résulte que dans les conditions de réduction, par exemples un milieu fortement basique ou un chauffage prolongé à 100°C , la formation du poly(4-aminostyrène) peut être accompagnée par des réactions secondaires. Ces réactions résultent de la solubilité, dans le milieu, du poly(4-aminostyrène) formé ce qui entraîne la formation de groupes carboxyles due à l'oxydation du polystyrène.

Des essais ont été alors effectués avec le dioxyde de thiourée dans un milieu moins basique (10 % d'une solution de carbonate de sodium) et à une température de 60°C pendant 3 à 4 heures. Il en résulte également une réduction partielle des fonctions -NO₂ [110].

En revanche d'après la littérature, de bons résultats sont obtenus avec l'hydrosulfite de sodium (Na₂S₂O₄) en présence de NaOH 2M à 100°C pendant 3 jours [111-112]. D'autres auteurs ont repris cette réaction sur des polymères latex à 70°C pendant 4h [113].

Filippusson et al. ont repris ce procédé pour la réduction sur des billes de polystyrène avec un mélange de Na₂S₂O₄ 6 % et de KOH 2 M pendant au moins 2 heures à 70°C [106].

C'est cette dernière méthode que nous avons testée sur nos polymères réticulés à 2% de DVB sans résultats positifs. Un autre essai a été effectué, sans succès, en présence de pyrrolidone, agent gonflant du poly(4-nitrostyrène).

D'autres auteurs ont effectué la réduction du poly(4-nitrostyrène) linéaire en présence de SnCl₂ dans de l'acide chlorhydrique concentré à reflux pendant 4 heures. Cette méthode donne de bons résultats [107].

Pour notre étude nous avons repris le procédé utilisé par Dowling [104]. Il effectue la réduction du poly(4-nitrostyrène) à 0,25% de DVB dans la diméthylformamide, agent gonflant du polymère, en présence de SnCl₂, 2H₂O à 100°C pendant 6 heures. Pour terminer la réaction, il ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et il laisse à nouveau 6 heures à la même température.

b. La réduction du poly(4-nitrostyrène).

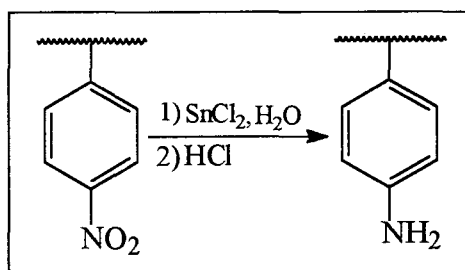


schéma 54 : réaction de réduction du poly(4-nitrostyrène)

Le mode opératoire suivi est le suivant :

5 g de poly(4-nitrostyrène) sont gonflés dans 50 ml de DMF sous agitation à 100 °C. On ajoute lentement 50 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans 100 ml de DMF. On laisse sous agitation pendant 6 heures. On ajoute alors 100 ml d'acide chlorhydrique 12M qu'on laisse à nouveau 6 heures. Le polymère obtenu est rincé sur Büchner avec de l'eau pour enlever la DMF et l'acide. Un dernier rinçage avec du chloroforme est effectué pour ôter toutes traces de DMF.

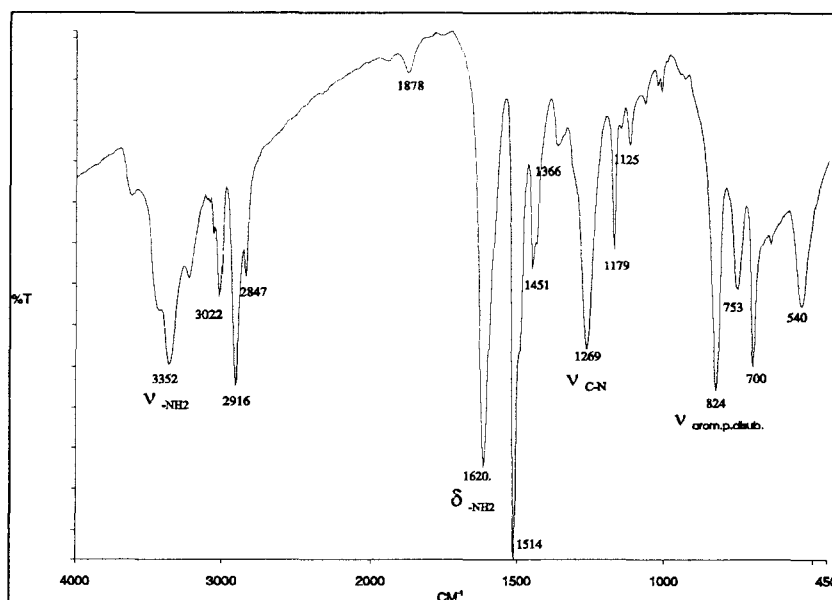
En *spectroscopie infrarouge* on note la disparition des $-\text{NO}_2$ à 1365 cm^{-1} et 1534 cm^{-1} et l'apparition d'une bande à 3420 cm^{-1} caractéristique de la vibration ν_{NH_2} . Un résidu de DMF est visualisé par la présence d'une bande à 1681 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$).

On a un taux d'azote de 8,6 mmol/g par la microanalyse.

Pour la suite de notre étude, c'est le laboratoire de Chauny de la société Rohm et Haas qui nous a fourni de grandes quantités d'une résine aminée (XE666) avec un taux de DVB de 6,5 %. Les fonctions amines ont été obtenues par réduction des groupements nitro en présence de phénylhydrazine.

Le taux d'azote était de 6,15 mmol/g pour le premier lot et de 6,97 mmol/g pour le lot suivant.

Le polymère XE666 a été caractérisé en *IRTF* sur lequel on note la bande de vibration caractéristique des $-\text{NH}_2$ à 3352 cm^{-1} , la bande de déformation à 1620 cm^{-1} et ν_{CN} à 1269 cm^{-1} (spectre 40).



spectre 40 : spectre IRTF du poly(4-aminostyrène) - résine XE666, 6,5% DVB.

Pour notre étude ultérieure sur la préparation de polymères porteurs d'une fonction xanthate d'éthyle, nous disposons de poly(4-aminostyrène) de type gels et poreux. La fonction amine va être diazotée pour être substituée avec le dithiocarbonate de potassium (KSCSOEt). Le polymère synthétisé sera nommé polymère xanthate dans la suite du travail.

3. La préparation du polymère porteur de xanthate d'éthyle.

La fonction xanthate, autre précurseur de la fonction thiol, est introduite sur le noyau aromatique par l'intermédiaire d'un sel de diazonium. Le schéma réactionnel s'écrit :

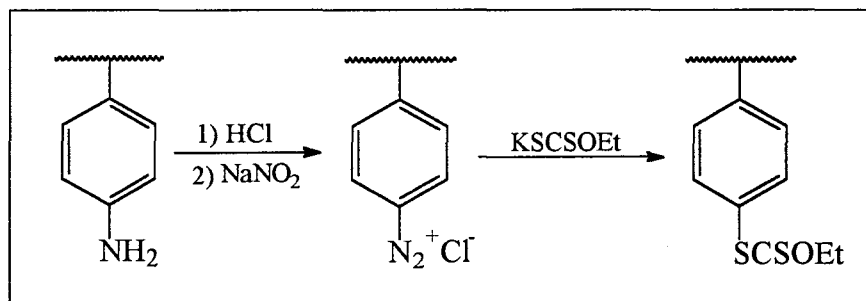


schéma 55: préparation du polymère xanthate d'éthyle à partir du poly(4-aminostyrène)

3.1 Quelques généralités.

Comme pour la réaction de réduction des fonctions $-NO_2$, la plupart de la bibliographie sur la préparation de sel de diazonium porte sur des polymères solubles dans le milieu réactionnel.

D'une manière générale pour faire une diazotation, il faut utiliser 3 équivalents d'acide chlorhydrique et un très faible excès (10 % maximum) de nitrite de sodium. L'introduction d'excès de nitrite est visualisée par un test au papier iodo-amidoné blanc, virant au bleu-violet lorsque le test est positif. La réaction est effectuée à une température comprise entre $-5^{\circ}C$ et $0^{\circ}C$. Dans tous les cas cette température ne devra pas dépasser les $5^{\circ}C$, température au-dessus de laquelle les ions diazonium ne sont plus stables.

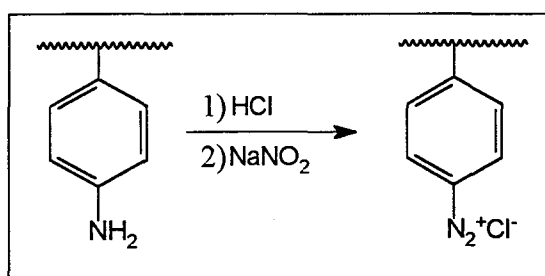
La mise au point de la réaction de diazotation suivie par la substitution avec le xanthate d'éthyle, a été effectuée sur les polymères de type gels. Cependant il est à noter que ces polymères initialement sous forme de billes ont été réduits en poudre. A cause de cette mauvaise tenue mécanique nous avons essentiellement développé nos recherches sur les polymères ayant un taux de réticulation plus important afin de garder la structure du polymère pour les réactions de complexation.

Pour notre étude nous avons adapté le mode opératoire décrit par Filippusson [106].

Nous reporterons ici les résultats obtenus avec les polymères synthétisés à partir de la résine XE666.

3.2 Mode opératoire de la synthèse du polymère porteur de la fonction -SCSOEt.

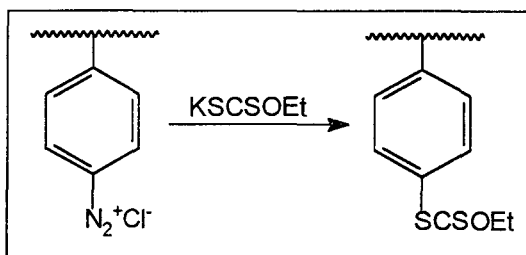
3.2.1 Préparation du sel de diazonium du poly(4-aminostyrène).



On met 20g de poly(4-aminostyrène) (125 mmol $-NH_2$) dans 250 ml d'acide chlorhydrique 1M sous agitation mécanique dans un réacteur double parois refroidi à l'aide d'un cryostat pour atteindre une température de $-5^{\circ}C$. Ensuite on ajoute petit à petit

10 fois 2 ml d'une solution de NaNO₂ à 20 % en 15 minutes. On détermine la fin de l'addition par le test avec le papier iodo-amidoné. La température reste comprise entre -2°C et 0°C. On lave alors rapidement les billes avec de l'acide chlorhydrique concentré sur büchner.

3.2.2 Préparation du poly(4-éthylxanthate styrène).



Le sel de diazonium précédemment formé est introduit petit à petit dans une solution aqueuse de KSCSOEt, 80g (500 mmol) dans 100 ml H₂O, à 60°C sous agitation mécanique. Immédiatement un dégagement important de N₂ est remarqué dans le bulleur, mis en sortie du réfrigérant. On laisse sous agitation pendant 3 heures. On filtre et on lave à l'eau. Le sel en excès est éliminé par un soxhlet à l'éthanol.

On rassemble dans le tableau 16, les conditions expérimentales utilisées pour chacun des polymères.

	masse de XE666	HCl	NaNO ₂ à 20 %	KSCSOEt
PX8	3 g	300 ml (0,6M)	20 ml	20 g
PX9	6 g	400 ml	40 ml	34 g
PX10	10 g	450 ml	60 ml	31 g
PX11	10 g	300 ml	40 ml	40 g
PX12	10 g	500 ml	30 ml	80 g
PX13	10 g	650 ml	22 ml	73 g
PX14	10 g	180 ml (1M)	18 ml	36 g
PX15	10 g	240 ml	13 ml	60 g
PX17	20 g	400 ml	33 ml	110 g

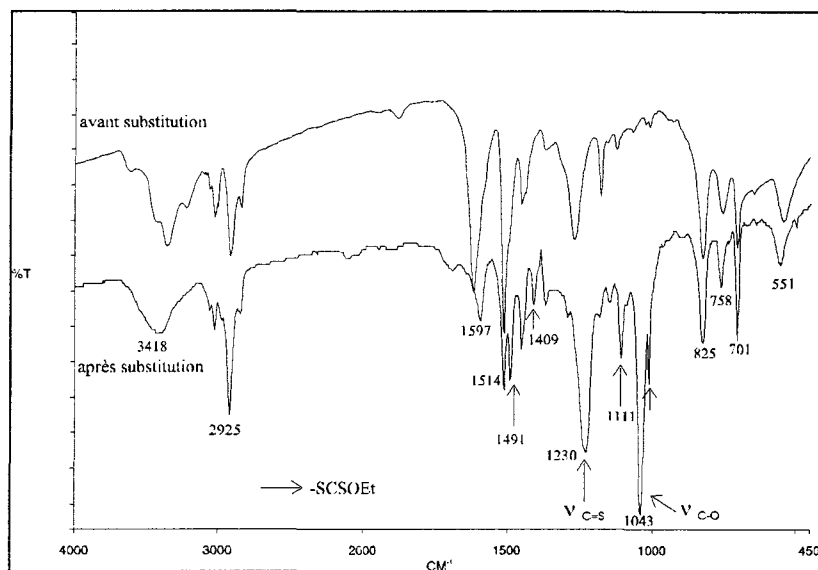
tableau 16 : conditions expérimentales de la préparation d'un polymère porteur de fonctions xanthate d'éthyle.

La difficulté majeure rencontrée lors de cette synthèse est le contrôle de l'excès de nitrites. En fait, il faut laisser un certain temps entre chaque addition (10 à 15 minutes), pour que les nitrites pénètrent dans les pores du polymère afin d'atteindre les sites fonctionnels.

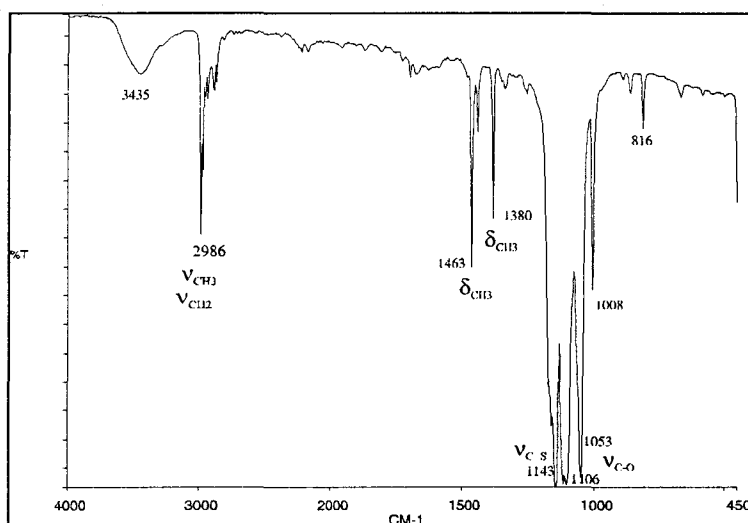
3.2.3 Caractérisations du poly(4-éthylxanthate styrène).

En spectroscopie infrarouge on note l'apparition d'une série de bandes à 1491, 1409, 1230 ($\nu_{C=S}$), 1111 et 1043 (ν_{C-O}) cm^{-1} caractéristiques de la fonction -SCSOEt. On notera qu'il reste des fonctions amines n'ayant pas réagi à 3418 cm^{-1} . Sur le spectre 41, on compare le polymère avant et après substitution.

On donne à titre indicatif, le spectre IRTF du KSCSOEt (spectre 42).



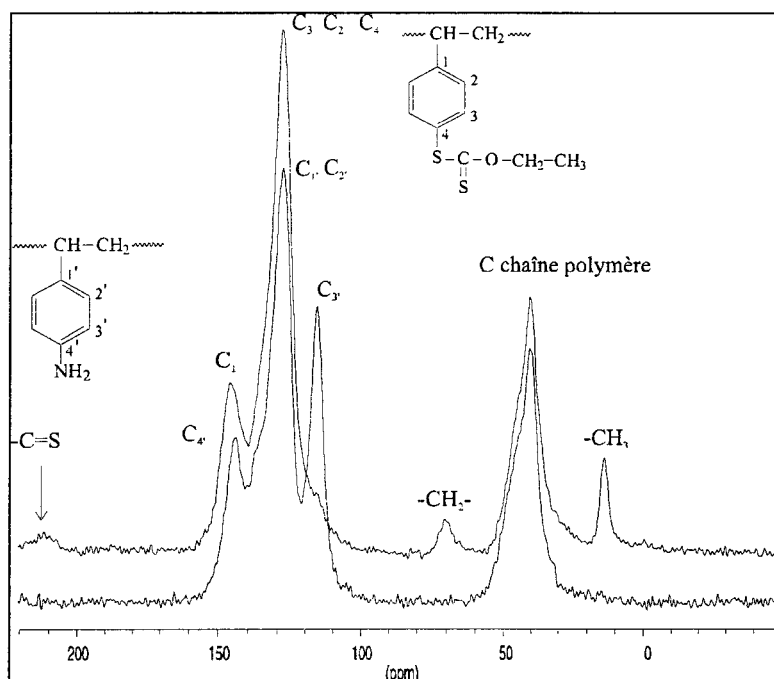
spectre 41 : spectres IRTF comparatifs du poly(4-aminostyrène) et du poly(4-éthylxanthate styrène).



spectre 42 : spectre IRTF du KSCSOEt commercial.

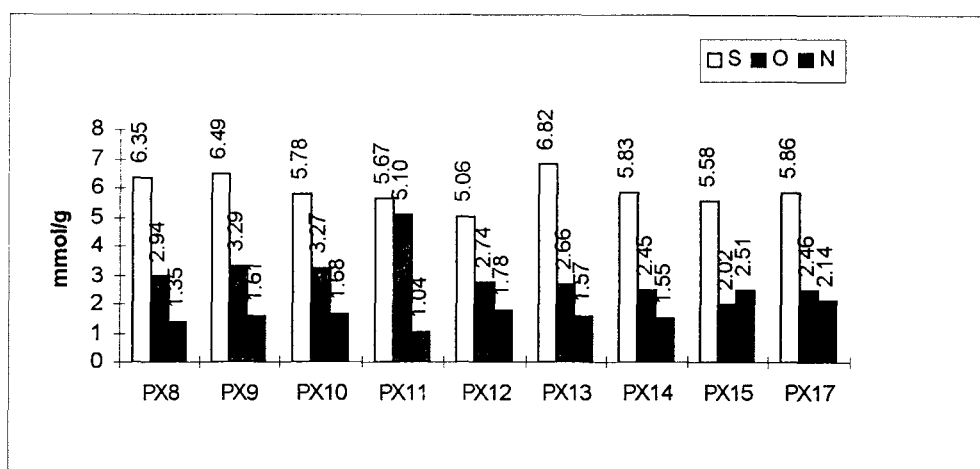
noyau aromatique ce qui est confirmé par la RMN du ^{13}C . Les groupements diazonium, s'ils étaient présents, devraient se situer entre $2100\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$.

En effet, en RMN du solide du ^{13}C si l'on compare le poly(4-aminostyrène) et le poly(4-éthylxanthate styrène), on note l'apparition pour le second, de deux pics à 14 ppm et 71 ppm attribués respectivement au $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$ de la fonction $-\text{SCSOEt}$. On note également un très léger pic vers 210 ppm que l'on attribue à la fonction thiocétone $-\text{C}=\text{S}$ (spectre 43).



spectre 43 : spectre RMN solide du ^{13}C du poly(4-aminostyrène) avant et après substitution avec le KSCSOEt.

Les résultats de la microanalyse des différents polymères synthétisés sont rassemblés sur le graphe 7 ci-après.



graphe 7: résultats de la microanalyse des polymères porteurs de fonctions -SCSOEt.

Il nous reste en moyenne 1,7 mmol/g d'azote sauf pour les deux derniers essais pour lesquels il reste 2,4 mmol/g. On rappellera que les polymères PX8 à PX14 ont été synthétisés à partir d'une résine aminée (XE666) à 6,15 mmol de N/g (DF=0,71). Pour les PX15-17 on avait un taux initial de 6,97 mmol/g (DF=0,81).

Pour les taux en oxygène, les valeurs déterminées sont exemptes de l'oxygène de l'eau résiduelle dans les polymères. Toutefois on note un léger excès de soufre par rapport à l'oxygène (on attend 2 sulfures pour un oxygène) peut être dûe à la précision du dosage de l'oxygène ou à celui de l'eau (tableau 17).

	S mmol/g (a)	O mmol/g (b)	(a)/(b)
PX8	6,35	2,94	2,16
PX9	6,49	3,29	1,98
PX10	5,78	3,27	1,76
PX11	5,66	2,60	2,20
PX12	5,06	2,74	1,86
PX13	6,82	2,66	2,56
PX14	5,83	2,45	2,38
PX15	5,58	2,02	2,76
PX17	5,86	2,46	2,40

tableau 17 : étude du taux de soufre par rapport au taux d'oxygène.

3.3 Détermination du taux de xanthate d'éthyle incorporé sur le polymère.

L'analyse élémentaire du soufre et de l'azote restant nous permet de déterminer le rendement de la réaction.

On rassemble les résultats dans le tableau 18.

	N mmol/g (a)	S mmol/g	S/2 mmol/g (b)	% de substitution (b)/(a)+(b)
PX8	1,35	6,35	3,175	70%
PX9	1,61	6,49	3,245	67%
PX10	1,68	5,78	2,89	63%
PX11	1,61	5,66	2,83	64%
PX12	1,78	5,06	2,53	59%
PX13	1,57	6,82	3,41	68%
PX14	1,55	5,83	2,915	65%
PX15	2,51	5,58	2,79	53%
PX17	2,14	5,86	2,93	58%

tableau 18 : détermination du taux de substitution par les résultats de la microanalyse.

On notera que pour 100% de substitution 6,15 mmol/g et 6,97 mmol/g de $-NH_2$ initiales devraient conduire respectivement à 8,50 mmol/g et 9,34 mmol/g de soufre

D'après le tableau 18, nous obtenons un taux de substitution compris entre 60 et 70% sauf pour les deux derniers essais pour lesquels nous étions partis d'un taux en fonction $-NH_2$ plus important. On peut penser que la réaction de diazotation n'a pas été totale (par un défaut de nitrites ou par une mauvaise accessibilité des sites $-NH_2$).

4. La réaction de déprotection.

Pour libérer la fonction thiol de son groupement protecteur, le polymère substitué est hydrolysé.

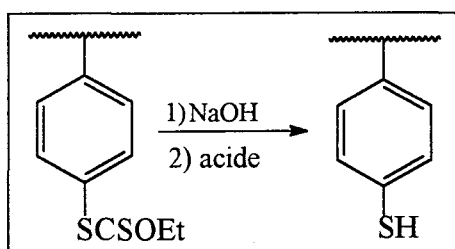


schéma 56 : la réaction de déprotection.

4.1 Mécanisme de la déprotection.

Le mécanisme de la réaction de déprotection est le suivant (schéma 57).

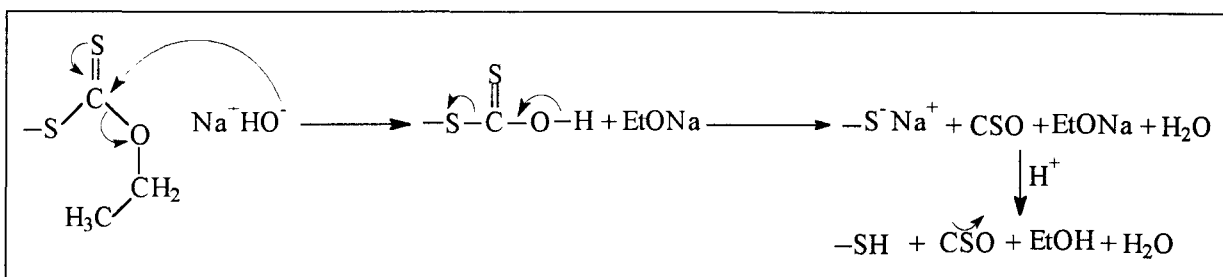


schéma 57 : mécanisme de déprotection de la fonction thiol protégée par le xanthate d'éthyle.

Lors de cette déprotection, l'acidification du milieu permet de libérer du CSO, dont la particularité est d'avoir une odeur très désagréable. Cette étape d'acidification est contrôlée par le papier rouge Congo dont la zone de virage se situe entre pH 3 et pH 5,2.

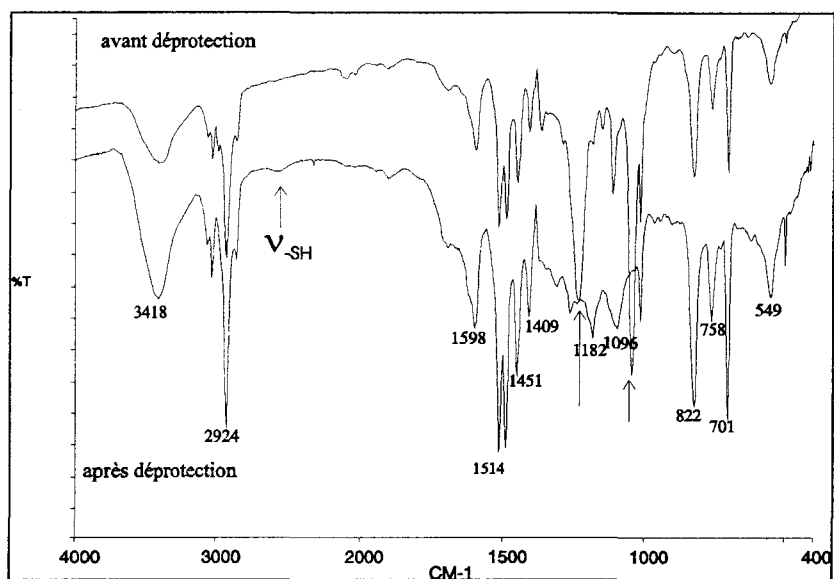
Nous avons mis au point la réaction de déprotection, en nous reportant sur ce qui avait été fait en phase homogène sur la préparation du 4-thiocrésol à partir de la toluidine.

4.2 Mode opératoire de la réaction de déprotection.

On met en suspension 10 g de polymère PX dans 200 ml d'éthanol. On ajoute petit à petit 10 g de KOH. On laisse sous agitation mécanique à 70 °C pendant 16 heures. On introduit alors l'acide sulfurique 3M jusqu'à l'obtention d'un pH de 5 pour lequel on commence à détecter une odeur désagréable (dégagement de CSO). On laisse ainsi pendant 2 heures. Les billes sont alors rincées à l'eau sur un fritté jusqu'à ce que les eaux de lavages soient neutres. Pour finir le lavage, on fait un soxhlet à l'eau. Le polymère est alors mis dans l'eau pour son stockage afin d'éviter toute oxydation des fonctions thiol présentes.

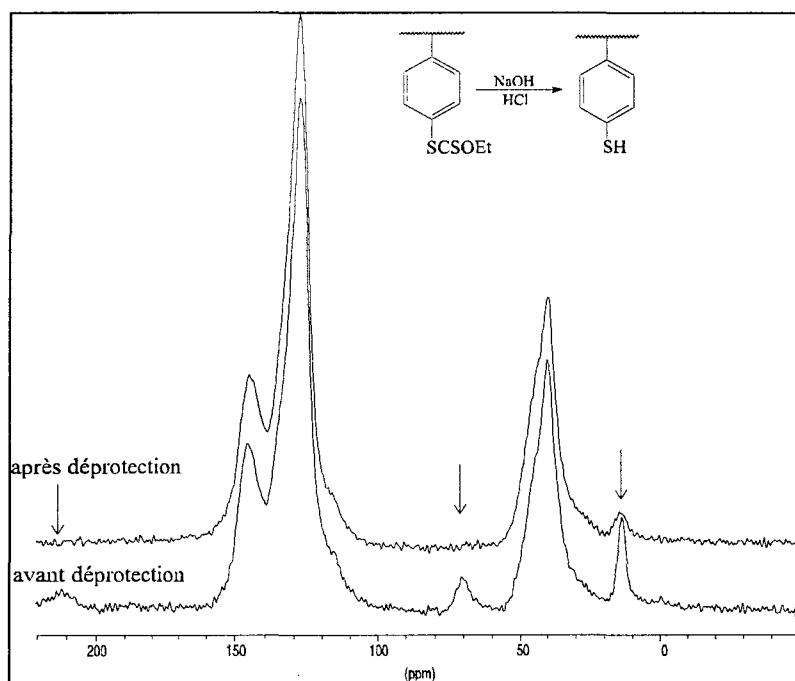
4.3 Caractérisations du polymère après hydrolyse.

En *spectroscopie infrarouge* on note la disparition de la bande de la vibration $\nu_{C=S}$ à 1240 cm⁻¹ et 1043 cm⁻¹. La présence d'une faible bande à 2566 cm⁻¹ caractéristique de la vibration ν_{SH} nous indique qu'il y a bien eu déprotection (spectre 44).



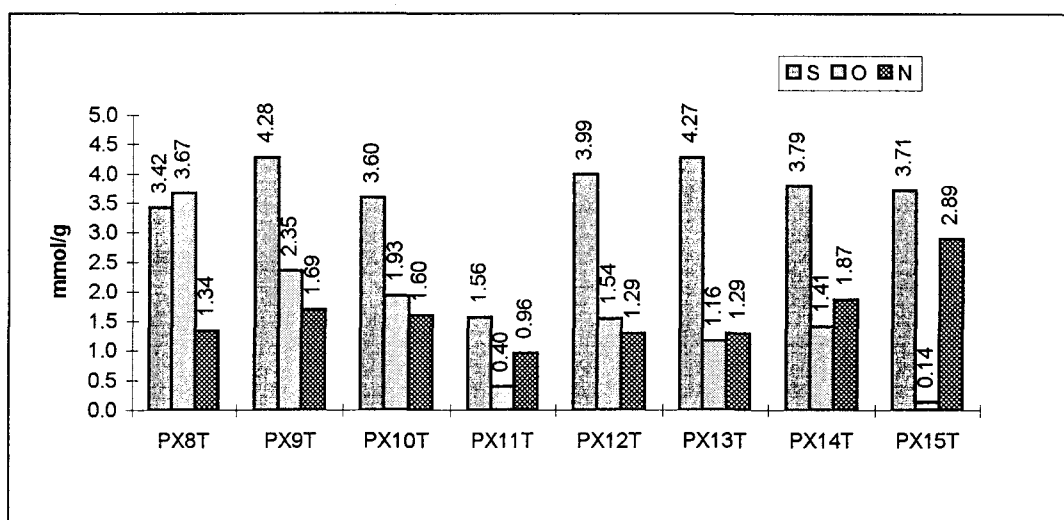
spectre 44 : spectres IRTF comparatifs du polymère avant et après déprotection de la fonction thiol.

En $RMN^{13}C$ du solide, on note la disparition complète des $-CH_2$ à 70 ppm de la fonction éthyle du groupement protecteur, mais il reste un petit pic $-CH_3$ à 15 ppm. La déprotection pour ce polymère n'a pas été totale (spectre 45).



spectre 45 : spectres comparatifs RMN solide du ^{13}C du polymère avant et après la déprotection.

Les résultats de la microanalyse effectuée pour les différents polymères sont rassemblés dans le graphe 8 ; on notera PXT le polymère thiol obtenu par déprotection de la fonction xanthate d'éthyle.



graphe 8 : résultats de la microanalyse des polymères déprotégés.

La microanalyse nous indique qu'il reste encore de l'oxygène sur notre polymère alors que la caractérisation infrarouge nous montrait qu'il n'y avait plus de fonctions xanthate d'éthyle. Or la RMN nous indique qu'il en reste un peu. Cependant on peut noter que pour la déprotection du PX15T, le taux d'oxygène est le plus bas (0,14 mmol/g) or il est important de souligner que pour ce polymère nous avons employé de l'acide chlorhydrique 3M au lieu de l'acide sulfurique comme pour les précédentes déprotections.

D'après les résultats de la microanalyse en soufre et en azote avant et après déprotection, nous avons déterminé un pourcentage de déprotection pour chacun des polymères. On remarquera que le taux d'azote avant et après déprotection ne change pratiquement pas sauf pour les polymères PX15T et PX17T.

Remarque : le taux d'oxygène ne peut permettre de rendre compte de la déprotection.

polymères	taux de déprotection
PX8T	95%
PX9T	75%
PX10T	65%
PX11T*	non calculé
PX12T	70%
PX13T	83%
PX14T	93%
PX15T	86%
PX17T	96%

tableau 19 : taux de déprotection des polymères.

** pour le polymère PX11T les résultats de la microanalyse pour le soufre sont incohérents.*

CONCLUSION.

Dans ce troisième chapitre, nous avons cherché à introduire sur le noyau aromatique la fonction xanthate d'éthyle comme précurseur de la fonction thiol. Dans une première partie, nous avons tenté, sans succès, de préparer le monomère. Pour la préparation de ce monomère nous avons été amenés à synthétiser le 4-aminostyrène, non commercialisé au début de notre étude. La synthèse que nous avons conduite nous a permis d'obtenir ce composé avec une grande pureté. Pour cette synthèse, nous avons effectué deux étapes :

- une étape de réduction de la 4-aminoacétophénone qui a été optimisée pour atteindre un rendement en 4-phényléthanolamine de 80% dont la pureté a été vérifiée par une analyse en spectrométrie de masse et la RMN du ^1H .
- une étape de déshydratation sur alumine de la 4-phényléthanolamine. Le rendement de la réaction était de 40% pour le premier essai.

Par la suite, nous avons cherché à introduire la fonction xanthate d'éthyle sur le 4-aminostyrène par l'intermédiaire d'un sel de diazonium. Nous avons malheureusement constaté une polymérisation de notre monomère lors de la synthèse.

Comme la synthèse du monomère s'est révélée négative, nous avons orienté nos recherches sur la modification chimique du poly(4-aminostyrène) que nous avons cherché à synthétiser dans un premier temps. Par la suite, il nous a été fourni par la société Rohm et Haas (polymère XE666).

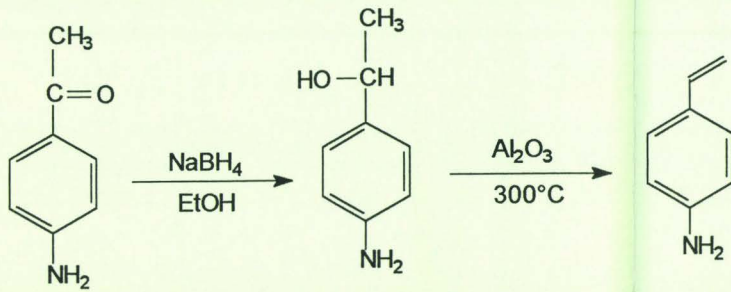
L'introduction de la fonction xanthate d'éthyle sur le poly(4-aminostyrène) s'effectue en trois temps :

- un premier temps pour la préparation du sel de diazonium correspondant.
- un second temps pour la substitution des fonctions diazotées avec le KSCSOEt. Les taux de substitution se situent entre 60 et 70%.
- un troisième temps pour la déprotection pour lesquelles nous obtenons des taux de déprotection de l'ordre de 85%.

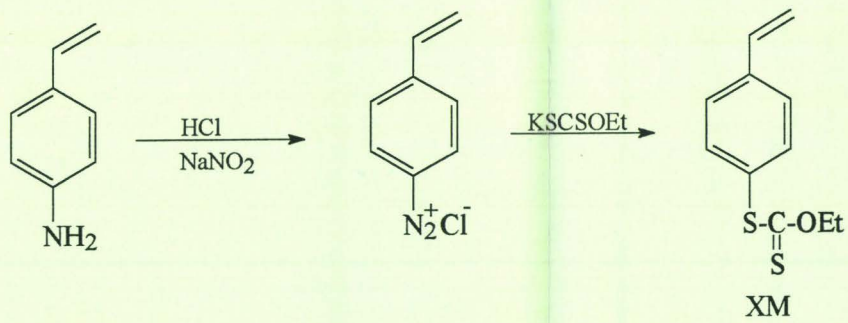
Sur les polymères ainsi synthétisés, nous obtenons des fonctions thiol, dont nous allons déterminer le taux dans le chapitre suivant et des fonctions amines qui pourront intervenir lors des essais de complexation avec le mercure.

SYNTHESE D'UN MONOMERE

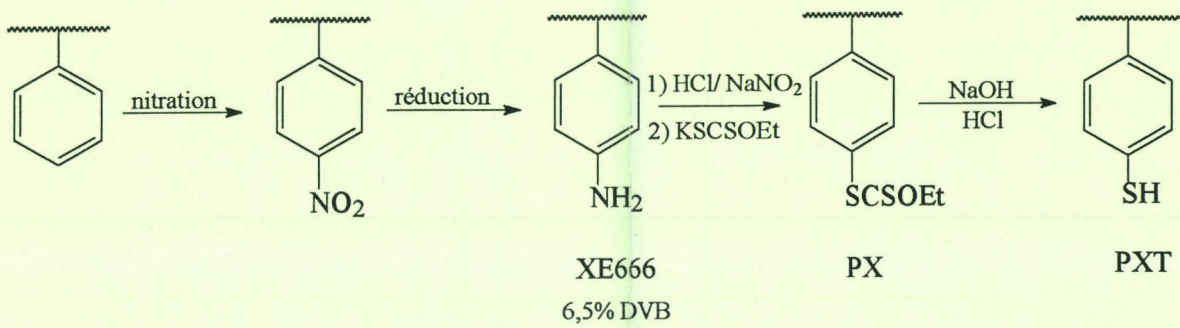
* synthèse du 4-aminostyrène



* synthèse du monomère



MODIFICATIONS CHIMIQUES DE POLYMERE



CHAPTER

4

CHAPITRE 4 : APPLICATIONS DES RESINES A LA DEPOLLUTION MERCURIQUE DES EAUX.

INTRODUCTION

Dans les deux chapitres précédents nous avons cherché à développer la synthèse de polymères portant dans un premier temps des précurseurs de la fonction thiol. Les précurseurs choisis étaient le thioacétate (-SCOCH₃) et le xanthate d'éthyle (-SCSOEt). Dans un deuxième temps nous avons effectué une hydrolyse sur ces deux polymères pour libérer la fonction thiol de son groupement protecteur.

Nous disposons donc de deux résines différentes de part leur mode de synthèse. L'une d'elle porte sur sa chaîne polymère des fonctions thiol et des fonctions amine n'ayant pas réagi. L'autre contient également des fonctions thiol libres mais sa particularité réside dans le fait qu'elle contient un groupement -NO₂ en position α de la fonction -SH.

Dans ce chapitre nous allons déterminer le nombre de fonctions thiol libres sur les polymères. Ensuite nous nous intéresserons à l'application de ces résines : la dépollution en mercures des eaux de rejet. En fait l'activité des résines vis à vis du mercure dépendra à la fois de ce taux de -SH libre, mais on pourra également s'attendre à une activité non négligeable des groupements -NH₂ et -NO₂ particulièrement sur la nature plus ou moins hydrophobe de la structure polymère ou encore sur la nature chélatante de l'azote vis à vis du mercure. Notre résine de comparaison sera la résine déjà existante sur le marché et commercialisée par la société Rohm et Haas : la TMR (Totale Mercury Removal).

PREMIERE PARTIE : le dosage des fonctions thiol sur un polymère

1. Rappels

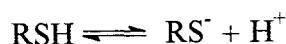
La détermination quantitative des fonctions thiol est réalisée par des méthodes chimiques faisant intervenir les propriétés spécifiques de ces fonctions. Les principales propriétés, déjà citée lors du premier chapitre, sont au nombre de quatre :

- les propriétés d'oxydoréduction :



Afin d'éviter une oxydation ultérieure des disulfures en $-\text{SO}_3\text{H}$, on utilise des oxydants doux tels l'eau oxygénée ou l'iode (le plus courant). En fait on introduit un excès d'iode que l'on dose avec une solution de thiosulfate de sodium.

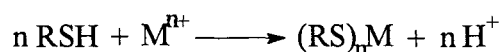
- les propriétés d'acido-basicité :



La fonction thiol est alors considérée comme un acide faible.

Pour avoir un ordre de grandeur de cette acidité, les thiols aliphatiques ont un pKa compris entre 7,5 et 11. C'est par cette méthode que les fonctions thiol de la résine TMR sont dosées au laboratoire d'analyses et de contrôles de la société Rohm et Haas.

- leur capacité à former des complexes avec des cations métalliques



C'est cette propriété qui est à la base des résines échangeuses d'ions.

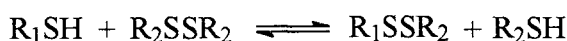
Pour le dosage des thiols par complexation, ce sont les cations du mercure (Hg^{2+}) et de l'argent (Ag^+) qui sont les plus couramment utilisés.

Dans le cas de Ag^+ le dosage s'effectue par une solution de nitrate d'argent dans l'isopropanol. L'excès d'ions Ag^+ est déterminé selon la méthode de Charpentier-Volhard qui utilise le KSCN avec l'alun de fer comme indicateur coloré [114].

Le dosage mettant en jeu le mercure sous forme d' HgCl_2 peut être mené de deux façons. On peut soit doser le mercure restant en solution, par absorption atomique si les quantités mises en jeu sont faibles, soit doser les protons libérés. Cette dernière solution est plus délicate car il faut déjà une quantité plus importante de résine ou une résine très fonctionnalisée pour éviter les imprécisions sur les mesures.

Pour cette méthode on procède de la façon suivante : on met en contact pendant un certain temps la résine avec une solution d' HgCl_2 . De l'iodure de potassium solide est ajouté jusqu'à ce que le précipité rouge brique disparaisse et l'acide libéré est dosé avec de la soude (l'indicateur coloré utilisé est le rouge de phénol) [115].

- l'échange thiol-disulfure



Cette réaction permet d'effectuer des dosages spectrophotométriques des fonctions thiol.

Le réactif d'Ellman, l'acide 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoïque) (DTNB), en présence de la triéthyle amine, est couramment utilisé pour déterminer les fonctions $-\text{SH}$ sur des polymères solubles [116-118]. Lors du dosage il est formé l'anion thionitrobenzoate, fragment chromophore, détecté à $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 14400$).

Yamashita et al. ont déterminé la quantité de fonctions $-\text{SH}$ sur leur polymères par la méthode d'Ellman modifiée [119]. C'est en présence de triéthyle amine que le polymère thiol réagit avec le DTNB, dans la diméthyle formamide (DMF). Il se forme un dianion de 2-nitro-4-thionitrobenzoate détecté par son absorbance à 501 nm ($\epsilon_{501} = 24\,400$). La réaction mise en jeu s'écrit (schéma 58) :

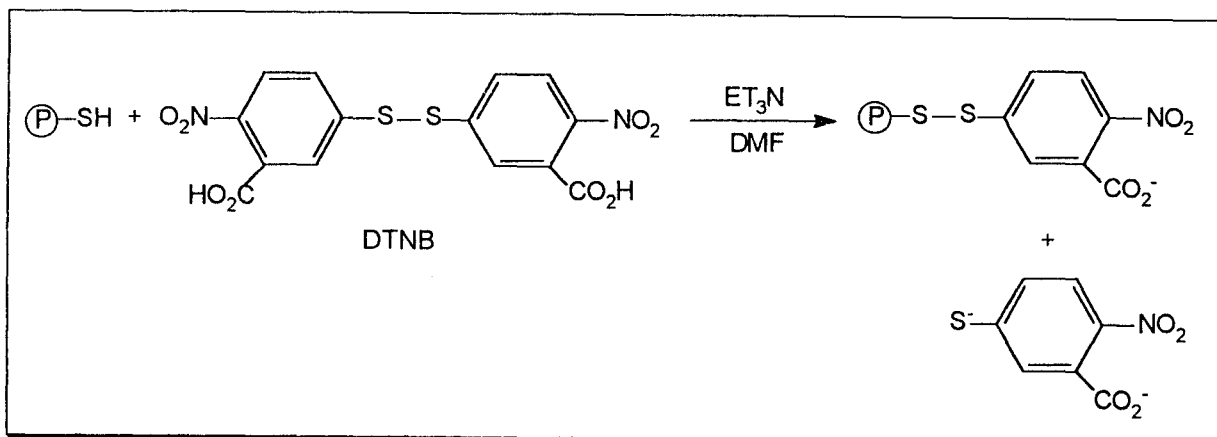


schéma 58 : réaction de dosage de fonctions thiol sur un polymère (méthode d'Ellman)

Cependant Jackson et al. ont montré par une étude comparative entre plusieurs méthodes d'analyses des fonctions thiol, que ce type de réactif ne convenait pas pour des polymères réticulés [120].

Une autre méthode de dosage met en jeu la 2,2'-dithiodipyridine (2-PDS). Grassetti et Murray ont dosé par cette méthode les fonctions thiol de protéines biologiques pour des taux minimaux en -SH de l'ordre de 1,5 µg/g [121--123].

La réaction entre la fonction thiol et la 2-PDS s'écrit selon le schéma 59 :

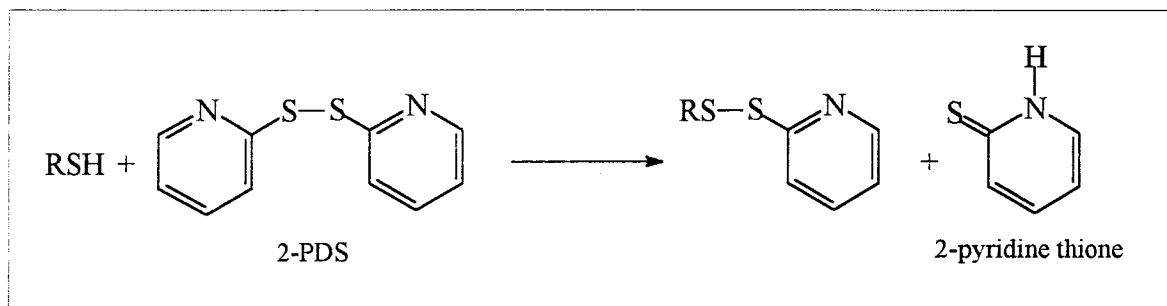


schéma 59 : dosage des fonctions thiol par le disulfure de 2-pyridyle

La libération de la thione se traduit par l'apparition d'une bande d'adsorption caractéristique à 351 nm. Le dosage est très rapide (quelques minutes) pour des petites molécules organiques. Lorsque la réaction a lieu en milieu hétérogène l'adsorption due à la présence de la thione n'atteint une valeur maximale qu'au bout de 48 à 72 heures selon les auteurs [124].

2. Dosage des fonctions thiol sur les polymères.

Afin de déterminer le taux de fonctions -SH sur les polymères que nous avons synthétisés, nous avons utilisé deux méthodes :

- un dosage par UV avec la 2-PDS
- un dosage acide-base tel qu'il est effectué industriellement.

La spectroscopie ultra-violette (UV) est effectuée sur un spectromètre UVIKON 930.

2.1 Dosage UV des groupements -SH par la 2-PDS.

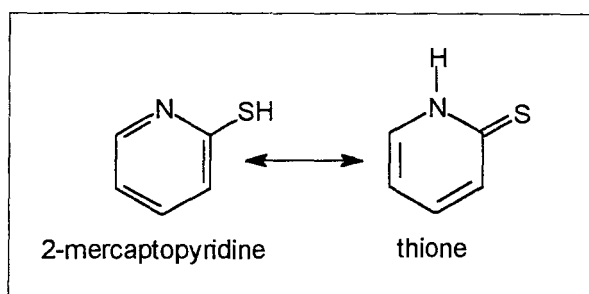
Pour mettre au point la méthode de dosage à nos polymères par un dosage UV, nous avons repris la description de la littérature [124].

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, lors du dosage des -SH avec la 2-PDS on libère de la thione possédant une bande UV caractéristique à $\lambda=351$ nm. En fait à chaque thione libérée correspond une fonction -SH.

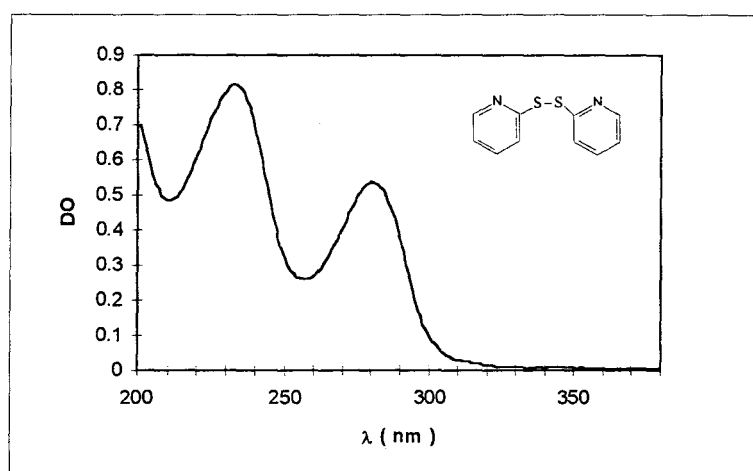
2.1.1 Courbe d'étalonnage.

Nous avons établi une courbe d'étalonnage nous permettant de relier directement la DO (densité optique) en fonction de la concentration en thione (loi de BEER-LAMBERT).

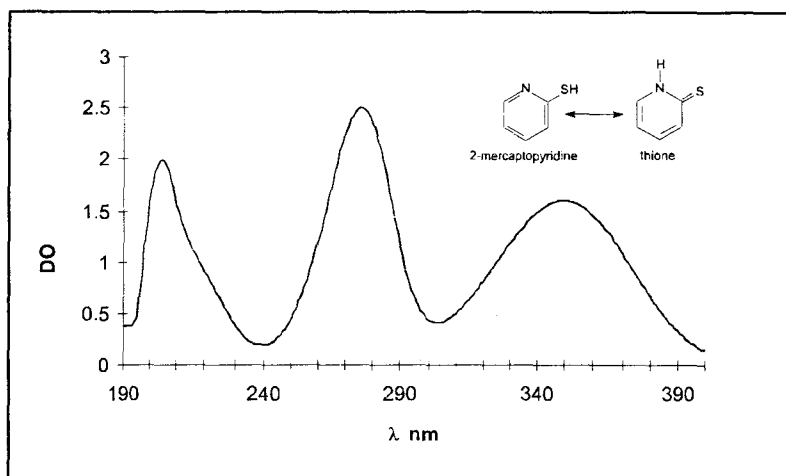
Cette thione est en fait une forme mésomère de la 2-mercaptopyridine commerciale.



Le spectre UV de la 2-mercaptopyridine nous indique la présence de deux chromophores à 351 nm et 277 nm. C'est le chromophore à 351 nm qui apparaît lors du dosage des fonctions thiol avec la 2-PDS.



spectre 46 : spectre UV de la 2-PDS
dans un mélange 50/50, éthanol/tampon phosphaté pH=7



spectre 47 : spectre UV de la 2-mercaptopyridine
dans un mélange 50/50, éthanol/tampon phosphaté pH=7

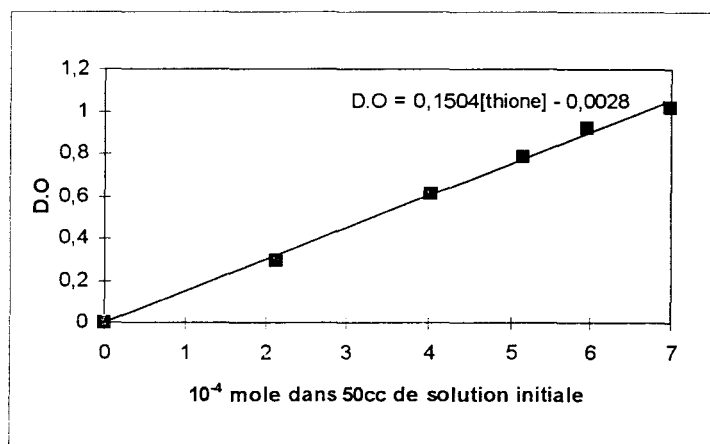
Pour effectuer la courbe d'étalonnage nous avons préparé les solutions suivantes :

On pèse avec précision une quantité de 2-mercaptopyridine. On dissout le produit dans 50 ml d'une solution 50/50 d'éthanol et d'une solution tampon phosphatée à pH 7. On prélève 0,1 ml de cette solution que l'on dilue dans une fiole de 10 ml. On prend alors la D.O de cette solution à $\lambda_{\text{max.}} = 350 \text{ nm}$.

	masse de 2-mercaptopyridine	nombre de moles dans 50 ml	D.O (dilution : 100 fois)
échantillon 1	0,0236 g	$2,12 \cdot 10^{-4}$	0,30
échantillon 2	0,0447 g	$4,02 \cdot 10^{-4}$	0,61
échantillon 3	0,0572 g	$5,15 \cdot 10^{-4}$	0,78
échantillon 4	0,0664 g	$5,97 \cdot 10^{-4}$	0,92
échantillon 5	0,0778 g	$6,99 \cdot 10^{-4}$	1,02

tableau 20 : masses de 2-mercaptopyridine utilisées pour la courbe d'étalonnage.

On obtient la courbe d'étalonnage suivante :



graphe 9 : courbe d'étalonnage de la thione

A partir de cette droite on peut déterminer directement la quantité de thione produite lors de la réaction de nos résines avec la 2-PDS.

2.1.2 Détermination du taux de -SH sur les résines.

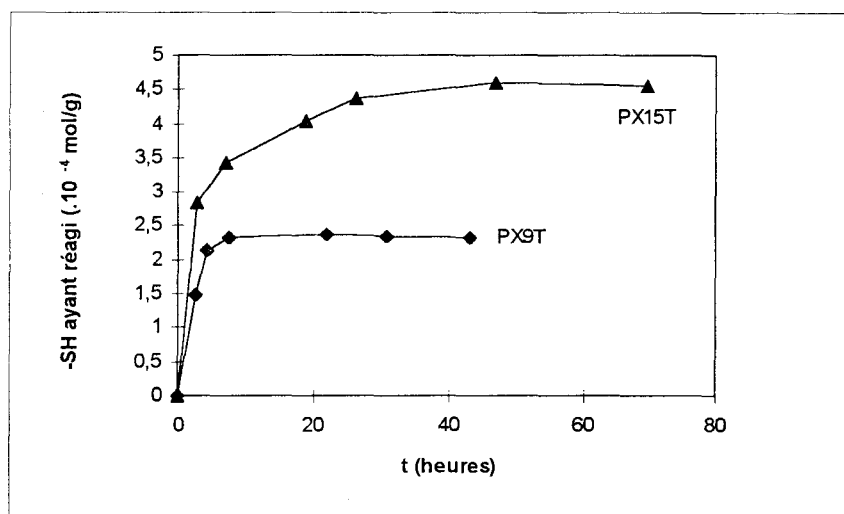
a. Optimisation du dosage.

Le mode opératoire mis au point pour le dosage des fonction thiol par la 2-PDS sur nos résines est le suivant :

Dans un monocol de 100 ml on met en suspension entre 0,2 g et 0,4 g de résine dans 50 ml d'une solution EtOH/tampon phosphaté pH = 7 (50/50). On ajoute la même quantité de 2-PDS ce qui correspond à un large excès et on maintient l'ensemble sous vide (trompe à eau) pendant le temps de l'expérience. L'ensemble est mis à l'abri de la lumière, à température ambiante. Après 24 heures un prélèvement de 0,1 ml est effectué que l'on dilue dans 10 ml de mélange éthanol/tampon phosphate. On prend le spectre UV de cette solution. On note l'apparition d'une bande à 351 nm nous indiquant la présence de la thione.

Nous avons adapté la méthode décrite par Millot et Sébille surtout pour la durée du dosage. En effet les auteurs ont montré que pour leur système l'absorption due à la thione n'atteint une valeur maximale qu'au bout de 48 à 72 heures.

En ce qui concerne les deux résines précédemment synthétisées, une étude cinétique nous a permis de déterminer à quel instant nous atteignons le maximum d'absorption (voir graphe 10).



graphe 10 : cinétique de réaction à température ambiante entre la 2-PDS et la résine thiol (pH = 7; tampon phosphate 0,1 M ; en milieu éthanol (50/50)).

D'après le graphe 10 obtenu pour deux résines nous nous sommes fixés un temps de réaction compris entre 24 et 48 heures pour tous les dosages ultérieurs de fonctions thiol sur les résines.

Afin de nous assurer que le temps de contact déterminé précédemment est suffisant pour atteindre le taux maximal de fonctions thiol, nous avons suivi l'évolution de ce taux au cours du temps pour deux autres résines.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

résines	temps de contact 2-PDS/résine	taux de -SH en mmol/g
PX10T	17 h	0,459
	39 h	0,468
	72 h	0,459
TMR	22 h	3,14
	95 h	3,15

tableau 21 : dosage par la 2-PDS des fonctions thiol

b. Résultats des dosages sur les résines synthétisées.

Pour chacunes des résines obtenues après déprotection la capacité -SH est déterminée.

résines	capacité -SH en mmol/g	taux de S en microanalyse (mmol/g)
PX9T	0,24	4,28
PX10T	0,46	3,60
PX11T	0,42	1,56
PX12T	0,53	3,99
PX13T	0,25	4,27
PX14T	0,38	3,79
PX15T	0,46	3,71
PX17T	1,24	3,90

tableau 22 : capacité -SH des résines PXT

Nous constatons qu'il existe une différence notable entre la teneur en S obtenue par analyse élémentaire et le nombre de fonctions -SH mesuré par un dosage spécifique. Ceci peut-être du à la présence de disulfures provenant de l'oxydation des fonctions thiol. Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué la réduction de certaines résines.

c. Réduction des disulfures.

Afin de réduire les ponts disulfures qui se sont éventuellement formés lors de la déprotection de la fonction thiol, un premier mode opératoire a été suivi [120]: l'agent réducteur est une solution aqueuse de 10 % de bisulfite de sodium (NaHSO_3) sous un courant d'azote à 70 °C. Après des lavages à l'eau et passage d'acide chlorhydrique sur la résine, on dose à nouveau les fonctions -SH.

Pour la résine PX13T on dose 0,32 mmol/g de -SH alors que le taux avant réduction était de 0,25 mmol/g. La valeur trouvée est encore très éloignée de celle obtenue en microanalyse par conséquent nous avons testé une autre méthode de réduction. Notre choix c'est porté vers la méthode utilisée par Rohm et Haas avec la résine TMR, à savoir l'utilisation de la lessive de soude à 160°C.

On dose à nouveau les -SH dont on reporte les résultats dans le tableau 23.

résines	-SH avant réduction (mmol/g)	-SH après réduction (mmol/g)
PX11T	0,42	1,00
PX14T	0,38	0,72
PX15T	0,46	0,64

tableau 23 : comparaison du taux de -SH après et avant réduction

Le taux de fonctions -SH a augmenté néanmoins les valeurs obtenues par le dosage UV, sont toujours inférieures aux valeurs obtenues en microanalyse (voir le tableau 22).

De la même façon, nous avons dosé par cette méthode les fonctions thiol des polymères PTN contenant une fonction $-NO_2$ en α du $-SH$. Aucune absorption n'a été décelée en UV pour les polymères PTN1-4. Pour le PTN5, nous obtenons, après 48 heures de temps de contact, 1,54 mmol de $-SH$ par gramme de résine.

Les capacités en $-SH$ obtenues par le dosage UV sont très éloignées des teneurs en S obtenues par la microanalyse. Comme nous l'avons montré dans les chapitres 2 et 3, les réactions de déprotection des $-SH$ en partant soit du thioacétate soit du xanthate d'éthyle sont effectuées avec un rendement voisin de 90%. En conséquence on peut émettre l'hypothèse que le taux de soufre obtenu en microanalyse correspond au taux de $-SH$. Dans cette hypothèse nous pouvons penser que le dosage UV n'est peut être pas adapté aux types de polymères testés. Nous avons donc appliqué une autre méthode de dosage.

2.2 Dosage acide-base des fonctions thiol.

2.2.1 Principe du dosage.

Comme il a été précédemment souligné, les thiols sont des acides faibles. On peut donc faire un dosage acide-base pour déterminer le taux de $-SH$ sur la résine.

Le principe de la méthode consiste à faire un échange de cations $H^+ \leftrightarrow Na^+$ et de doser l'excès de NaOH introduit par de l'acide chlorhydrique.

Dans un premier temps on fait passer sur une quantité connue de résine un mélange NaOH et NaCl (de titre 1 M chacun). Dans un deuxième temps l'excès de soude est dosé par HCl 1M en présence de bleu de bromothymol.

2.2.2 Dosage des résines PXT.

résines	S microanalyse mmol/g	capacité $-SH$ en mmol/g	
		UV	acide/base
TMR		3,14	3,56
PX11T	1,56	0,42	0,57
PX12T	3,99	0,53	0,62
PX13T*	4,27	/	1,42
PX15T*	3,71	0,64	1,25
PX17T	3,90	1,24	0,35

tableau 24 : comparaison des méthodes de dosages de fonctions thiol sur une résine.

Nous avons comparé dans le tableau 24 les résultats obtenus par UV précédemment avec ceux obtenus par cette méthode. Nous obtenons des capacités légèrement supérieures par le dosage acide/base comparativement au dosage par UV (sauf pour le PX17T). Néanmoins les valeurs obtenues sont toujours inférieures aux résultats de la microanalyse.

2.2.3 Dosage des résines PTN.

On rappelle que ce type de résines porte une fonction nitro en position α de la fonction thiol. Par la méthode avec la 2-PDS aucune absorption n'a été décelée en revanche le dosage par la méthode acide/base nous donne les résultats suivants :

résines	mmol S /g microanalyse	capacité -SH mmol/g
PTN1a	2,70	1,67
PTN1b	2,71	2,50
PTN2	2,80	1,97
PTN4	3,54	2,16
PTN5*	3,65	1,66

tableau 25 : capacité -SH des résines PTN / comparaison avec le taux S de la microanalyse.

* : le dosage UV donne 1,54 mmol/g.

Les taux en fonctions -SH pour ce type de polymères sont très supérieurs à ceux obtenu pour les polymères PXT. Cependant environ 30 à 40 % du soufre effectivement présent sur le noyau aromatique ne se trouve pas sous la forme de -SH (sauf pour le PTN1b où nous avons atteint un taux de 92 % en thiol).

On soulignera que le taux de -SH déterminé pour la résine PTN1a est obtenu après une déprotection dans un mélange dioxanne/NaOH. Pour les autres résines, la déprotection avait été effectuée dans la lessive de soude.

On notera que pour la résine PTN5, stockée dans l'eau, un dosage a été effectué un mois après ; le taux est alors de 1,1 mmol/g au lieu des 1,66 mmol/g. Il y a eu oxydation de la résine.

3. Conclusion.

Nous sommes parvenus à synthétiser des polymères poreux, réticulés avec du divinylbenzène, porteurs de fonctions thiol sur le noyau aromatique. Ces polymères sont différents par leur capacité en fonctions thiol mais aussi par la nature des fonctions initiales n'ayant pas subies la substitution avec le nucléophile, précurseur de la fonction thiol.

Pour la résine PTN, nous avons introduit un groupement -NO_2 en position α . On peut penser que sa présence influencera la cinétique de complexation.

Pour la résine PXT, la présence des fonctions amines n'ayant pas réagi, pourront induire également un autre comportement de la résine vis à vis du mercure.

Au niveau de l'analyse quantitative il existe une différence importante au niveau des taux de -SH obtenus par dosage et par microanalyse. Cette différence peut éventuellement être attribuée à l'existence de ponts disulfure que nous ne pouvons pas mettre en évidence par IRTF. Néanmoins la réduction de ces ponts avec une solution de soude à température élevée s'effectue avec un rendement important.

L'hypothèse que nous émettons et qu'en fait une partie des fonctions -SH ou -S-S- ne sont pas accessibles aux réactifs par l'évolution de la structure poreuse du polymère de base lors de différentes étapes de la modification chimique. Des mesures des surfaces spécifiques sont en cours mais malheureusement les résultats ne sont pas disponibles à ce jour.

Dans la deuxième partie de ce quatrième chapitre, nous allons étudier le comportement des résines précédemment synthétisées lors de la complexation en "batch" de solutions contenant du mercure.

SECONDE PARTIE : Complexation du mercure

INTRODUCTION

Après avoir déterminé, dans la première partie de ce chapitre, la quantité de fonctions thiol présente sur les résines PXT et PTN, nous allons maintenant étudier le comportement de ces résines vis à vis de la fixation de cations métalliques Hg^{2+} . Nous déterminerons dans un premier temps la capacité totale des résines (établissement de courbes de saturation), c'est à dire le taux maximal de cations mercure que peut capter 1g de résine. Dans un deuxième temps, nous étudierons les cinétiques de complexation pour des taux initiaux en mercure de 5 ou 10 ppm afin de voir si les résines nous permettent d'atteindre des taux résiduels inférieurs à 5 ppb comme pour la TMR.

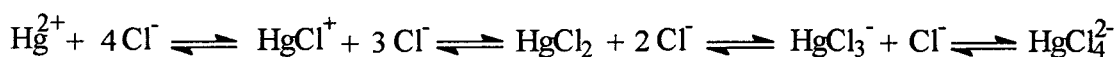
1. Comportements des fonctions thiol et des ions mercures en solution.

L'affinité des résines contenant des fonctions thiol envers le mercure, est comparée à la liaison mercure-soufre dans le sulfure de mercure (HgS), c'est une liaison très forte.

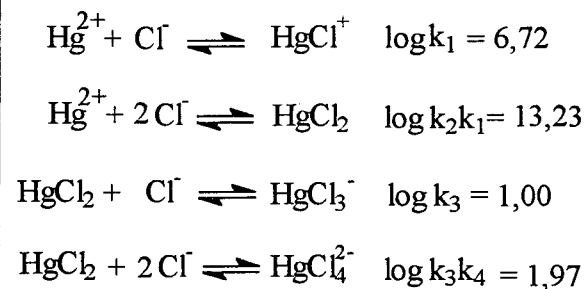
Les liaisons contenant du soufre considéré comme une base faible selon la théorie de Pearson [125], peuvent complexer les acides faibles tels les ions $Hg(II)$. En effet, comparativement aux ions $Cu(II)$ et $Pd(II)$, les ions $Hg(II)$ sont plus gros et ils possèdent la capacité de pouvoir entraîner une grande déformation de leur nuage électronique.

Lors de la mise en place de la résine TMR dans le procédé industriel de traitement des eaux de rejets, il a été démontré que la résine était efficace à 100% même en présence d'ions complexants tels l'anions Cl^- que l'on retrouve dans les milieu saumures des eaux de rejets [126].

En effet, en présence de Cl^- , l'ion mercurique conduit aux équilibres suivants (équilibre 1) :

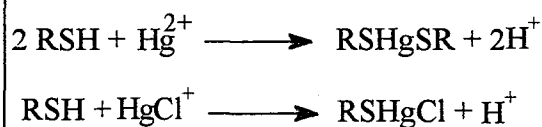


A titre indicatif, on donne les constantes de dissociation suivantes qui ont été déterminées par Ciavatta et Grimaldi [127].



En milieu saumure, la plupart du mercure est présent sous forme de complexe HgCl_4^{2-} .

Une résine porteur de fonctions thiol va réagir préférentiellement avec les ions HgCl^+ ou Hg^{2+} selon les réactions :



Bien que les ions Hg^{2+} et HgCl^+ ne représentent qu'une très faible quantité du mercure total, l'affinité des fonctions thiol présentent sur la résine, vis à vis de ces ions, est si forte que la cinétique de complexation est très rapide et l'équilibre 1 devant être toujours maintenu, les ions HgCl_4^{2-} se dissocient pour donner les ions Hg^{2+} et HgCl^+ qui seront immédiatement captés par les fonctions thiol.

2. Dosage du mercure en solution par absorption et émission atomique.

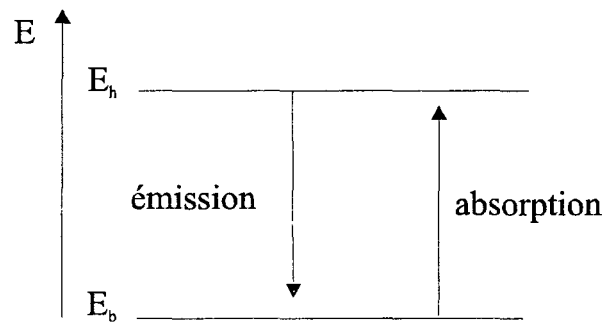
2.1 Principe.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par apport d'une énergie extérieure sous forme de fréquence bien définie.

L'absorption d'un photon de fréquence ν par un atome A n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial E_b et le niveau E_h après absorption, correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de l'atome A.

C'est cette faculté d'absorption, pour les atomes, de l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée qui constitue le principe de base de la méthode de la spectrométrie d'absorption atomique.

Dans l'autre sens, lorsqu'un atome est soumis à des conditions d'énergie données donnant lieu à excitation, l'émission de lumière se fait par transition spontanée de l'atome d'un niveau excité (d'énergie E_h) à un niveau moins excité (d'énergie E_b). L'énergie perdue par l'atome E_h-E_b se retrouve intégralement sous forme d'énergie rayonnante.



Un spectromètre d'absorption atomique comprend :

- un générateur de photons ou source d'émission (lampe à cathode creuse ou lampe à décharge au mercure puisque l'on dose cet élément).
- un générateur d'atomes, source d'atomisation (nébulisation de la solution dans une flamme ou dans une torche plasmas).
- un monochromateur, sélecteur de radiations.
- un détecteur associé à l'ensemble électrique ou électronique de mesure.

Dans le cas du dosage du mercure, le générateur d'atome. Le générateur d'atomes s'effectue par l'intermédiaire d'hydrures.

2.2 Méthode aux hydrures.

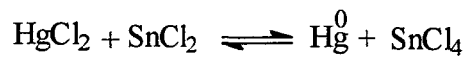
Cette méthode est particulière au dosage du mercure en solution et ce pour de très faibles quantités (de l'ordre du ppb).

Nous avons utilisé deux générateurs d'hydrures selon le type d'appareil que nous avons utilisé (PERKIN ELMER 2380 au laboratoire de l'usine ou VARIAN AA 875 à l'université).

Partant d'une solution d'analyse où le mercure se trouve à l'état ionique, Hg^{2+} , une réduction conduit à des atomes Hg^0 . Les atomes Hg^0 sont entraînés à l'aide d'un courant de gaz inerte dans une cellule absorbante constituée d'un simple cylindre de verre à fenêtres parallèles de quartz.

La réaction de réduction a lieu dans un flacon mélangeur dans lequel on place la solution à doser que l'on fait réagir avec l'agent réducteur.

Pour AA VARIAN l'agent réducteur est le chlorure stanneux :



L'ensemble hydrures est composé d'une pompe péristaltique qui amène sur la solution à doser un mélange SnCl_2/HCl (25%/20%) et de l'acide chlorhydrique 5M pour la formation des hydrures.

Pour le spectromètre PERKIN ELMER on utilise le borohydrure de sodium.



L'ensemble hydrures comporte le flacon mélangeur dans lequel on introduit la solution à doser (10ml) contenant 1% d'acide nitrique sur laquelle on fait arriver environ 1 ml le mélange réducteur $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ (30g/l et 10g/l), l'hydroxyde de sodium servant à éviter l'hydrolyse du NaBH_4 .

2.3 Le spectromètre d'émission atomique torche plasmas.

Les mesures ont été effectuées sur le 3510 ICP spectrometer VARIAN.

Ce type d'appareil permet de doser des concentrations de mercure en solution comprises entre 1 mg/l et 1 g/l.

La torche ICPs (Inductively Coupled Plasmas) est la source de plasmas la plus répandue. Au contraire de la spectrométrie d'absorption atomique par flamme, les atomes libres et les ions se trouvent, dans cette torche ICP, dans une atmosphère chimiquement inerte et c'est une des raisons pour laquelle leur durée de vie dans le plasma est plus longue que dans une flamme.

Le spectromètre d'émission atomique par torche plasma est constitué d'une source de plasma, d'un système d'introduction de l'échantillon (un échantillonneur, un nébulisateur et d'un tube en quartz).

Les réactions qui ont lieu lorsque la solution passe à travers le plasma sont représentées sur la figure 1 :

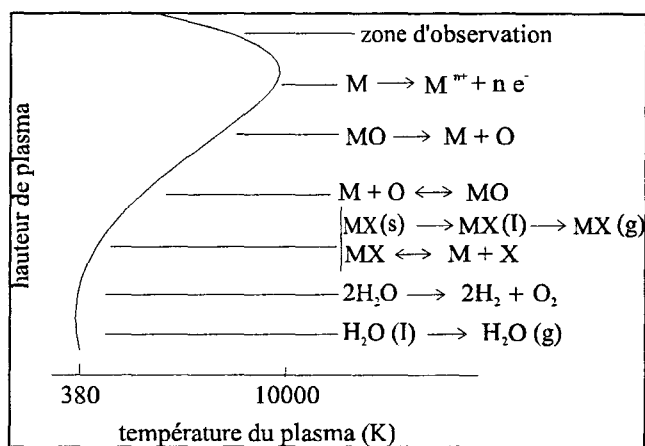


figure 1 : réactions d'un échantillon (MX) dans un ICP

Les sources plasmas permettent le dosage simultané de plusieurs éléments présents dans une solution. De plus cette technique ne demande aucune préparation particulière des solutions à doser.

2.4 Préparation des échantillons.

Le dosage du mercure, surtout pour de très faibles concentrations, nécessite l'utilisation d'eau distillée déminéralisée ou de pureté équivalente, exempte de mercure et des réactifs de qualité analytique reconnue, dont la teneur en mercure est aussi faible que possible.

La verrerie devra être lavée à l'eau distillée, passée à l'acide et rincée à nouveau avec de l'eau distillée.

Pour l'absorption atomique sans flamme (méthodes aux hydrures), les échantillons contiennent 1% d'acide nitrique (pour minimiser la possibilité d'une oxydation du mercure) et ils sont préparés à partir d'une solution aqueuse contenant 40 g/l de NaCl. On prépare une gamme étalon de 5ppb, 10 ppb, 25 ppb et 50 ppb.

Pour la spectrométrie d'émission à la torche plasma, l'instrument est calibré avec des solutions de mercure de 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm et 1000 ppm. La

longueur d'onde utilisée pour les analyses est de 194,227 nm. La présence de chlorure de sodium à 40g/l n'induit aucune perturbation lors des analyses.

3. Détermination de la capacité totale.

3.1 Définitions générales.

La capacité totale d'une résine correspond à la quantité maximale d'ions qu'une quantité donnée de résine peut fixer. Elle se détermine en mettant un grand excès d'ions que l'on cherche à fixer sur la résine, dans notre cas les ions mercure. Lorsqu'une quantité donnée de résine a cédé tous les ions mobiles dont elle était dotée (sur la résine thiol, ce sont les ions H^+), l'échange d'ions ne peut plus avoir lieu. La résine est alors dite "saturée". L'eau récupérée à la sortie du lit de résine est donc de composition identique à celle de l'eau à traiter.

Au laboratoire, la détermination de la capacité ainsi que les cinétiques de complexation ont été conduites par des procédés en "batch".

3.2 Capacité totale des résines : courbes de saturation.

On met une certaine quantité de résine dans une solution contenant du mercure. La solution est préparée à partir de $HgCl_2$ et de $NaCl$ (40 g/l) pour se trouver dans les conditions des milieux saumures des eaux de rejets à traiter.

On effectue plusieurs prélèvements au cours du temps et on dose le mercure par la torche plasmas. La capacité en mercure fixé, en milieu neutre, est représentée en fonction du temps.

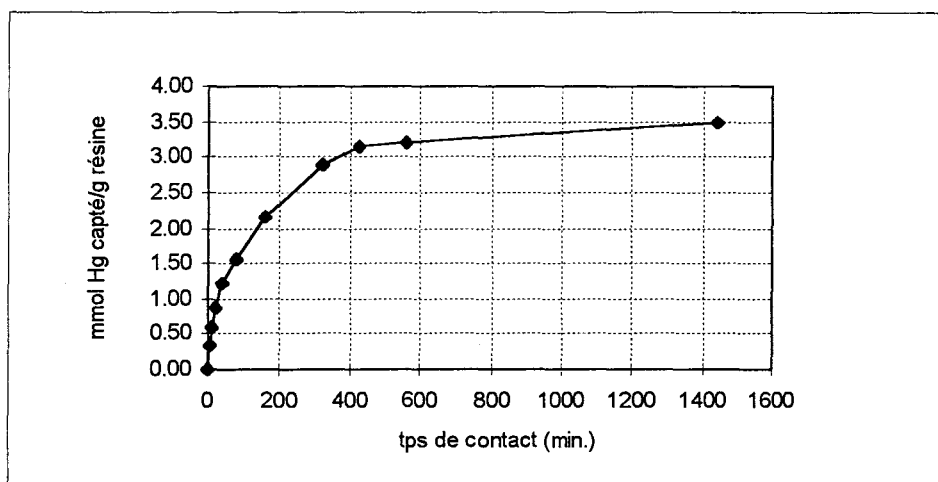
3.2.1 Capacité totale de la résine TMR.

On met en contact 0,33 g (résine sèche) de résine TMR dans une solution contenant du mercure. La solution initiale contenait 996 ppm de mercure. On reporte dans le tableau 26 les résultats obtenus.

tps (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
5	71	0,35
10	118	0,59
20	178	0,89
40	243	1,21
80	315	1,57
160	430	2,14
320	582	2,90
420	630	3,14
560	645	3,21
1440	698	3,48

tableau 26 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure.

Les résultats peuvent être représentés par le graphe 11 :



graphe 11 : courbe de saturation de la résine TMR.

La capacité théorique d'échange de la résine TMR est de deux fonctions thiol pour un cation divalent Hg^{2+} et de une fonction thiol pour le cation monovalent HgCl^+ .

Dans notre étude, nous avons capté 3,48 mmol de mercure par gramme de résine. Or, nous avons déterminé une capacité -SH de 3,14 mmol/g par UV et 3,56 mmol/g par le dosage acide-base.

Puisque la capacité de saturation en mercure (3,48 mmol/g) est proche de la capacité -SH de la résine (3,56 mmol/g), la complexation du mercure peut être expliquée par la formation d'un complexe 1:1.

3.2.2 Capacité totale des résines PTN.

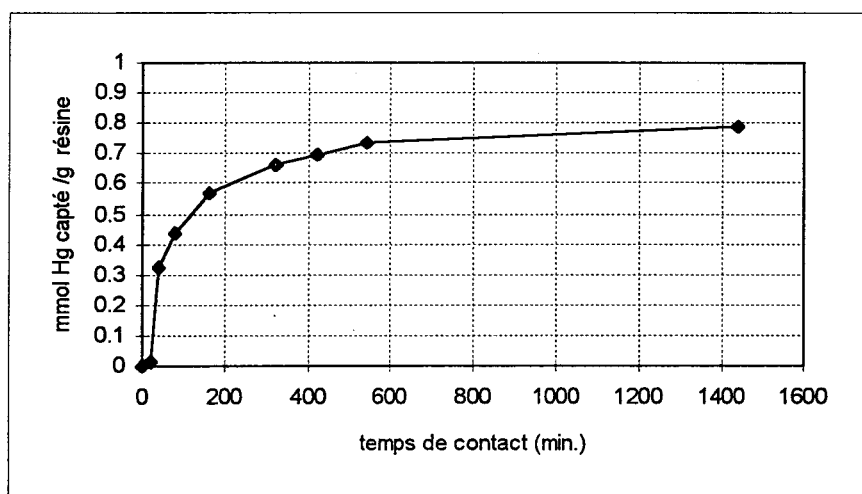
On rappelle que ces résines porte un groupement $-NO_2$ en α de la fonction thiol. Ce sont sur ces résines que nous avons obtenu un nombre de mmol de fonctions thiol le plus important.

a. La résine PTN2.

La capacité $-SH$ de cette résine est de 1,97 mmol/g. Nous avons mis en contact 1,22 g de résine avec une solution contenant 557 ppm de mercure.

temps de contact (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
20	3,27	0,0163
40	65,26	0,325
80	87,26	0,435
160	114,50	0,571
320	132,61	0,661
420	140,05	0,698
540	147,23	0,734
1440	158,15	0,788

tableau 27 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure capté par la PTN2



graphe 12 : courbe de saturation de la résine PTN2.

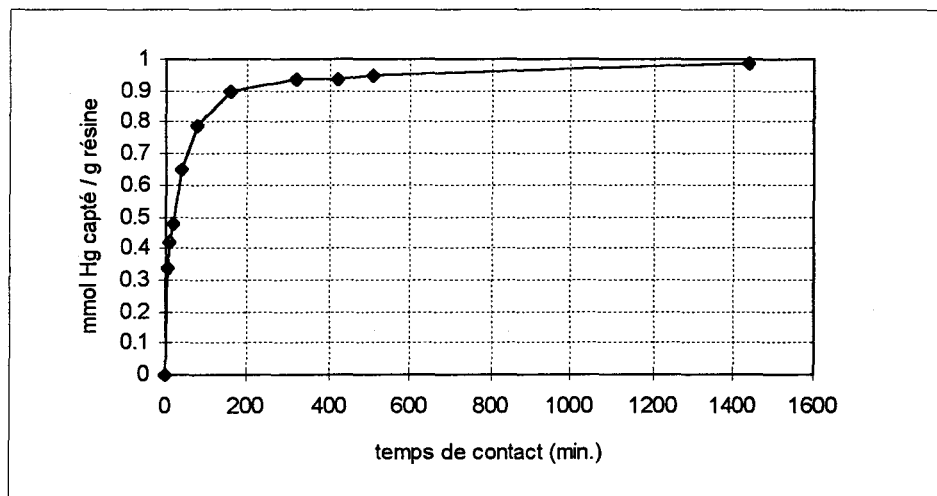
La courbe de saturation se situe pour 0,8 mmol de mercure capté par gramme de résine. Or la capacité $-SH$ de cette résine est de 1,97 mmol/g de résine, ce qui conduit à un rapport de $-SH/Hg$ de 2,5.

b. La résine PTN4.

On met en contact 1,6 g de résine avec 500 ml d'une solution à 1000 ppm de mercure.

tps (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
5	68	0,341
10	85	0,423
20	95	0,475
40	130	0,648
80	158	0,789
160	181	0,901
320	187	0,934
420	188	0,935
510	191	0,952
1440	197	0,984

tableau 28 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure capté par la PTN4.



graphe 13 : courbe de saturation de la résine PTN4.

La capacité mercure de la résine est de 1 mmol de Hg par g de résine. La résine contient 2,17 mmol -SH/g de résine, ce qui conduit à un rapport -SH/Hg de 2,2.

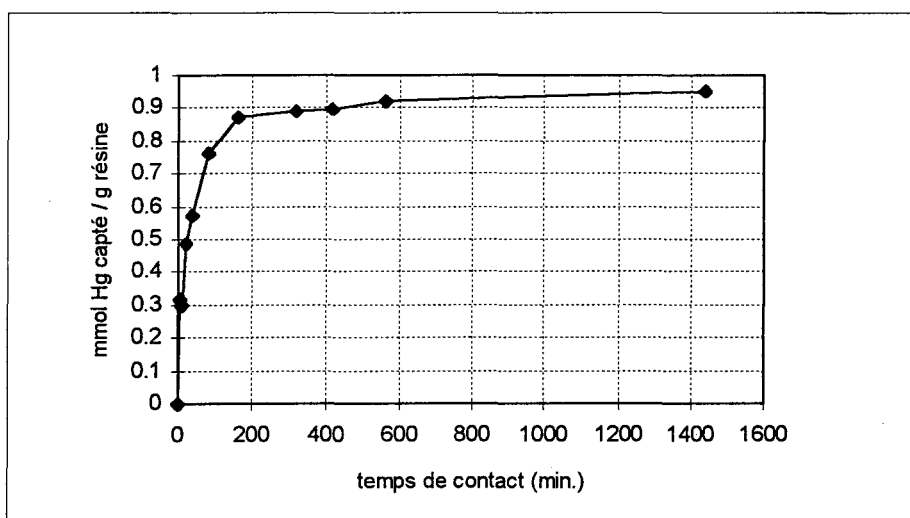
c. La résine PTN5.

On met en contact 1 g de résine avec 500 ml d'une solution à 910 ppm.

tps (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
5	64	0,318
10	60	0,298
20	98	0,491
40	115	0,574
80	152	0,759
160	175	0,873
320	179	0,891
420	180	0,899
560	185	0,922
1440	199	0,994

tableau 29 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure capté par la PTN5.

On trace la courbe de saturation en fonction du temps.



graphe 14 : courbe de saturation de la résine PTN5.

Comme pour la résine précédente, la capacité mercure de la résine est de 1 mmol/g. Cependant cette résine contient 1,66 mmol de -SH/g conduisant à un rapport -SH/Hg de 1,66.

d. Conclusion.

Les résultats des courbes de saturation des résines PTN sont rassemblés dans le tableau 30.

	S microanalyse mmol/g	capacité -SH (mmol/g) acide/base	capacité -SH (mmol/g) UV	capacité totale Hg (mmol/g)	nombre de - SH par Hg
TMR		3,56	3,14	3,48	1/1
PTN2	2,80	1,97	0	0,79	2,5/1
PTN4	3,54	2,16	0	0,98	2,2/1
PTN5	3,65	1,66	1,54	1,00	1,66/1

tableau 30 : tableau récapitulatif des capacités totales pour les résines PTN , comparaison avec la TMR.

La complexation -SH/mercure conduit dans nos conditions expérimentales à la formation d'un complexe 1:1 comme le montre les résultats obtenus avec la résine TMR. En ce qui concerne la comparaison des résines PTN et TMR, la différence structurale concerne la nature chimique des fonctions additionnelles, $-SO_3H$ pour la TMR et $-NO_2$ pour les PTN. Cette différence ne va probablement pas influencer la stoechiométrie de la complexation mais soit sur des facteurs liés à l'hydrophilie soit sur la valeur de la constante de complexation. En conséquence les rapports nombre de -SH par Hg des PTN traduisent probablement l'accessibilité des Hg aux sites complexants. Le dosage des -SH par échange s'effectue avec des ions de rayons ioniques très inférieurs à ceux du $HgCl^+$ ou du Hg^{2+} et le dosage UV avec des molécules de grandes tailles (supérieure à celle de $HgCl^+$). Ces remarques permettent d'expliquer le classement des valeurs des capacités observées $S_{microana.} > S_{Hg} > S_{UV}$ (hormis le PTN5). Les modifications texturales des supports et en particulier l'évolution des rayons des pores lors des modifications chimiques sont dans ce cas probablement importantes.

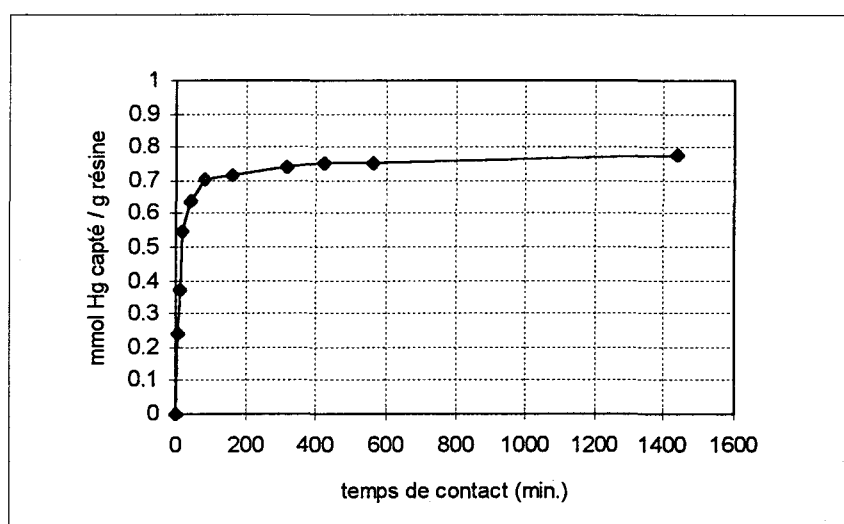
3.2.3 Capacité totale des résines PXT.

Les résines PXT contiennent à la fois des fonctions thiol libres mais aussi des fonctions amine $-NH_2$ qui n'ont pas réagi lors de la synthèse. La présence de ces fonctions $-NH_2$ pourront induire un comportement différent de la résine vis à vis du mercure. En effet, soit les $-NH_2$ complexent le mercure, soit ils rendent la résine plus hydrophile.

Afin de vérifier la première hypothèse de complexation du mercure avec les amines, nous avons déterminé la capacité mercure totale de la résine aminée, XE666 que nous a fourni la société.

tps (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
5	49	0,243
10	74	0,371
20	110	0,546
40	128	0,638
80	142	0,710
160	144	0,716
320	149	0,740
420	151	0,754
560	152	0,755
1440	156	0,779

tableau 31 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure capté par la XE666.



graphe 15 : courbe de saturation de la résine XE666.

Nous avons donc capté 0,78 mmol de Hg par g de résine, pour une capacité $-NH_2$ de la résine de 6,97 mmol/g. La proportion sites $-NH_2$ et mercure est très faible (9/1).

En ce qui concerne les résines PXT les taux d'azote sont reportés dans le tableau 32.

	N restant mmol/g	capacité potentielle en Hg mmol/g
PX15T	2,89	0,32
PX17T	2,80	0,31

tableau 32 : capacité potentielle en Hg apportée par les fonctions $-NH_2$.

Nous allons vérifier par l'expérience ces valeurs.

Nous pouvons penser que les fonctions $-NH_2$ vont apporter une certaine hydrophilie à la résine facilitant la complexation par les $-SH$.

b. Capacité totale de la résine PX15T.

La capacité est déterminée deux fois en mettant en contact 0,96 g de résine avec 500 ml d'une solution à 908 ppm et 0,96 g de résine avec 500 ml d'une solution à 473 ppm. Les résultats sont reportés dans le tableau 33 et le tableau 34.

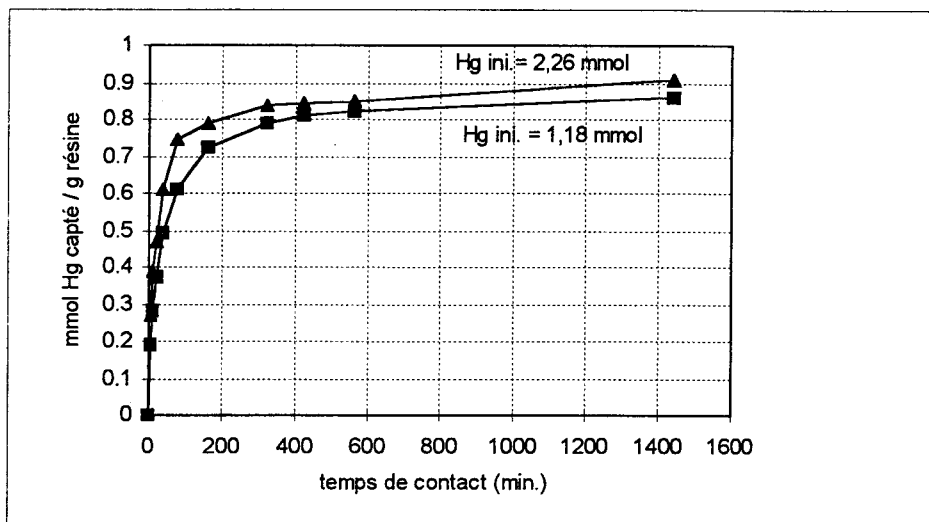
tps (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
5	54	0,269
10	78	0,387
20	94	0,468
40	123	0,611
80	150	0,745
160	158	0,788
320	168	0,836
420	169	0,844
560	170	0,849
1440	182	0,906

tableau 33 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure capté par la PX15T ; masse initiale de mercure 454 mg.

tps (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
5	38	0,190
10	57	0,284
20	75	0,376
40	99	0,491
80	122	0,609
160	145	0,724
320	158	0,788
450	162	0,809
530	165	0,821
1440	172	0,858

tableau 34 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure capté par la PX15T ; masse initiale de mercure 237mg.

Sur le graphe 16 on compare les cinétiques de détermination de la capacité totale de la résine PX15T.



graphe 16 : comparaison des cinétiques de détermination de la capacité totale de PX15T.

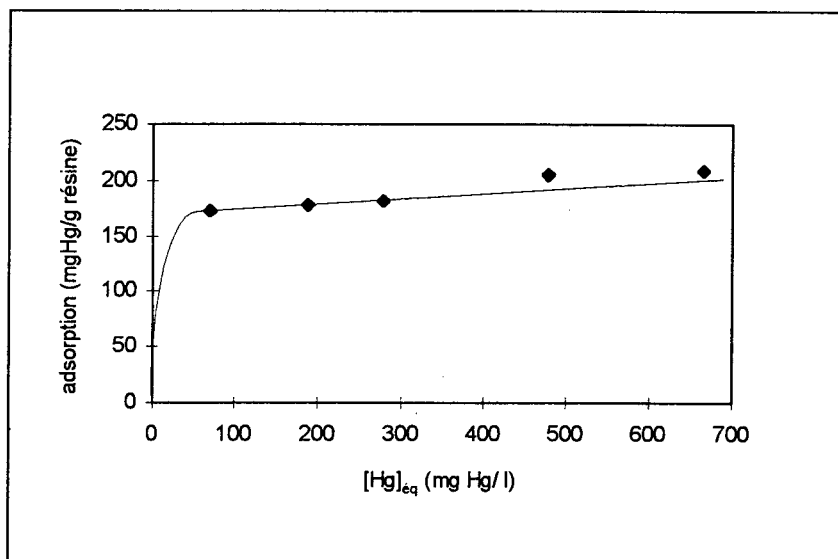
Nous déterminons une capacité totale de 0,90 mmol de Hg/g de résine. La résine PX15T a une capacité -SH de 1,25 mmol/g et contient 2,90 mmol de -NH₂/g de résine.

D'après le graphe 16 la cinétique de fixation du mercure par la résine n'est pas très différente selon la concentration initiale en mercure. Ce phénomène peut se traduire expérimentalement par une étude des isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer le partage des cations mercures entre la résine et la solution. Ce paramètre est important à connaître surtout pour les problèmes de dépollution des eaux afin d'atteindre les taux résiduels souhaités à partir d'une certaine concentration initiale en mercure.

Expérimentalement, on prépare des solutions à diverses concentrations en HgCl₂. Les concentrations sont supérieures à la concentration de saturation de la résine. On introduit une même quantité de résine dans les différentes solutions et on laisse sous agitation pendant 24 heures pour atteindre l'équilibre de saturation de la résine. On dose ainsi la concentration finale en mercure par spectrométrie d'émission atomique ICP et on trace alors la quantité de mercure captée par gramme de résine sèche (X-mg Hg /M-g résine sèche) en fonction de la concentration de mercure restant en solution à la saturation.

Pour la résine PX15T, on obtient la courbe suivante :



graphe 17 : isotherme d'adsorption de la résine PX15T.

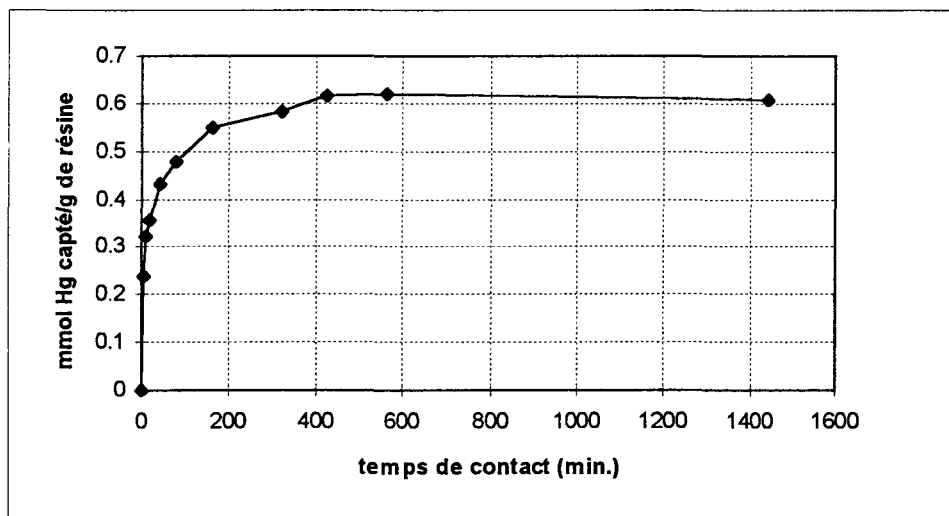
De ce graphe 17 nous en déduisons que la capacité totale en mercure est de 180 mg (0,90 mmol) de Hg par gramme de résine. Le résultat est identique à celui que nous avons déterminé précédemment.

c. Capacité totale de la résine PX17T.

On met en contact 0,9g de résine avec 500 ml d'une solution à 850 ppm.

tps (min.)	mg Hg capté par g de résine	mmol Hg capté par g de résine
0	0	0
5	48	0,2380
10	65	0,3227
20	72	0,3582
40	87	0,4323
80	96	0,4786
160	110	0,5484
320	117	0,5836
420	124	0,6157
560	125	0,6207
1440	122	0,6087

tableau 35 : évolution au cours du temps de la concentration en mercure capté par la PX17T



graphe 18 : courbe de saturation de la résine PX17T.

Nous avons donc capté au maximum, 0,6 mmol de Hg/g de résine.

	capacité -SH UV(mmol/g)	S dosage acide/base mmol/g	capacité totale Hg (mmol/g)	S microana mmol/g	capacité Hg potentielle apportée par -NH ₂
PX15T	0,64	1,25	0,90	3,71	0,32
PX17T	1,25	0,35	0,60	3,90	0,31

tableau 36 : tableau récapitulatif des capacités totales pour les résines PXT.

Les capacités des résines PX conduisent au même ordre de classement que pour les PN : $S_{\text{microana.}} > S_{\text{Hg}} > S_{\text{UV}}$. Il est impossible au vue des résultats sur les capacités totales d'évaluer si les groupements -NH₂ portés par la matrice complexent les ions HgCl⁺. On peut émettre la même hypothèse que pour les résines PTN à savoir que les réactions successives ont entraîné une modification de la structure poreuse des matrices initiales ce qui implique une réduction de l'accessibilité des sites complexants.

3.4.3 3.3 Conclusion.

Pour toutes les résines que nous avons préparé, la capacité totale est faible en comparaison de la résine TMR, dont nous trouvons l'explication dans la structure même du polymère qui subirait des modifications lors des diverses réactions.

Dans la suite de notre étude, afin de comparer la réactivité des résines synthétisées avec la TMR, nous avons établi les cinétiques à partir de faibles concentrations en mercure.

4. Dépollution des eaux.

Après les différentes étapes de traitements, les eaux de rejets industriels contaminées par le mercure passent sur la résine TMR pour être purifiée. Avant cette étape les eaux ont une concentration en mercure comprise entre 5 et 10 ppm. Après le passage sur la résine, cette concentration est ramenée à 5 ppb. C'est sur la possibilité d'atteindre ce niveau de concentration que nous pourrions dire que les résines synthétisées seront ou ne seront pas efficaces.

Le dosage des faibles concentrations est effectué par absorption atomique sans flamme, par la méthode aux hydrures.

4.1 Les résines PX11T, PX12T et TMR.

Les premières dépollutions ont été effectuées au laboratoire de l'usine. Nous avons mis en contact environ 20 cc de résine (correspondant à 5 g environ de résine sèche) avec 1 litre d'une solution contenant 5 mg de mercure. On effectue des prélèvements à divers temps et on dose le mercure. On reporte dans les tableaux suivants les résultats obtenus pour chacune des résines.

temps de contact	Hg restant en solution
5	0,907 ppm
10	0,443 ppm
20	0,202 ppm
40	0,0701 ppm
80	0,0701 ppm
160	1,316 ppb
320	0,614 ppb

tableau 37 : dépollution par la résine PX12T ; concentration initiale en mercure : 5 ppm, en milieu saumure (NaCl 40g/l)

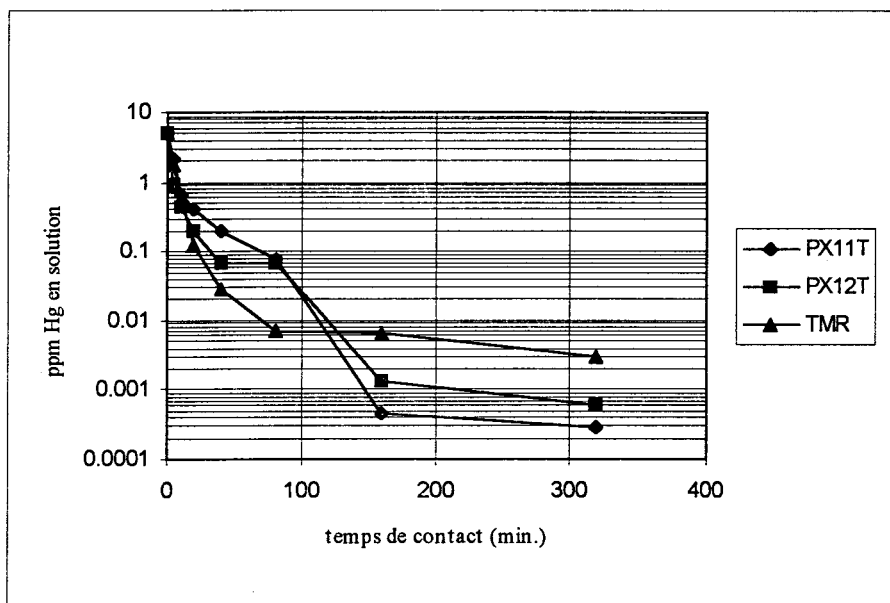
temps de contact (min.)	Hg restant en solution
5	
10	0,647 ppm
20	0,415 ppm
40	0,196 ppm
80	0,076 ppm
160	0,46 ppb
320	0,287 ppb

tableau 38 : dépollution par la résine PX11T ; concentration initiale en mercure : 5 ppm, en milieu saumure (NaCl 40g/l)

temps de contact (min.)	Hg ²⁺ restant en solution
5	1,73 ppm
10	0,569 ppm
20	0,121 ppm
40	0,029 ppm
80	7,20 ppb
160	6,60 ppb
320	3,04 ppb

tableau 39 : dépollution par la résine TMR ; concentration initiale en mercure : 5 ppm, en milieu saumure (NaCl 40g/l)

On représente les résultats sur le même graphe 19:



graphe 19 : courbes comparatives de dépollution d'une eau à 5 ppm de mercure.

Les résines PX11T (0,42 mmol -SH/g) et PX12T (0,53 mmol -SH/g) permettent d'atteindre des taux résiduels en mercure de 0,3 ppb et 0,6 ppb respectivement. Nous aurions dû atteindre ce même taux pour la résine TMR.

Bien que la capacité totale en -SH de nos résines soit inférieure à celle de la TMR, nous avons pu atteindre un taux résiduel en mercure comparable et ceci pour une masse en résine de 5g environ.

Pour vérifier ce critère sur les résines PX11T et PX12T, nous avons procédé à l'élution des résines en les passant à l'acide chlorhydrique concentré. Les résines subissent un passage de 250 ml d'acide et sont lavées avec 750 ml d'eau bipermutée. On dose alors le mercure désorbé de la résine.

Pour la résine PX12T nous obtenons une concentration de 4,18 mg/l de mercure. La première élution nous a permis de régénérer notre résine à 84 %. Après un second passage à l'acide, on récupère 0,608 mg/l de mercure. Nous avons au total une régénération de 96 % de notre résine.

Sur ces résines ainsi régénérées, nous effectuons une nouvelle cinétique de dépollution dans les mêmes conditions que précédemment.

temps de contact (min.)	Hg restant en solution
5	2,587 ppm
10	1,668 ppm
20	0,651 ppm
40	0,079 ppm
80	1,840 ppb
160	0,84 ppb
320	0,63 ppb

tableau 40 : 2nd cycle de dépollution sur la PX11T régénérée.

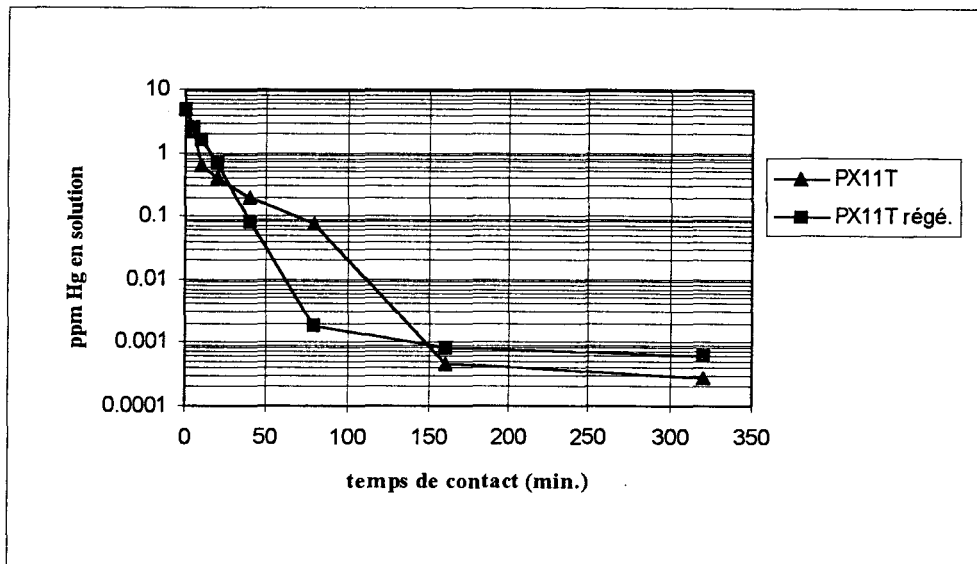
concentration initiale en mercure : 5 ppm, en milieu saumure (NaCl 40g/l)

temps de contact (min.)	Hg restant en solution
5	1,525 ppm
10	0,812 ppm
20	0,159 ppm
40	6,38 ppb
80	0,714 ppb
160	0,420 ppb
320	0,252 ppb

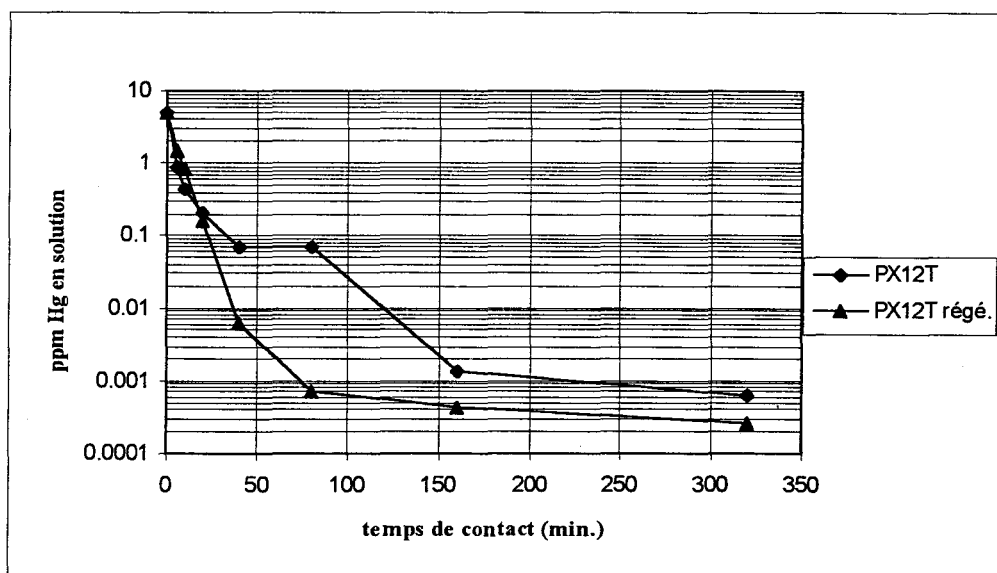
tableau 41 : 2nd cycle de dépollution sur la PX12T régénérée.

concentration initiale en mercure : 5 ppm, en milieu saumure (NaCl 40g/l)

On compare sur le graphe 20 et le graphe 21, l'activité de la résine avant et après régénération.



graphe 20 : courbes comparatives de la dépollution par la résine PX11T et PX11T régénérée.



graphe 21 : courbes comparatives de la dépollution par la résine PX12T et PX12T régénérée.

La régénération de la résine n'entraîne aucune modification sur l'activité de la résine vis à vis du mercure. Dans le cas de la PX12T régénérée, on a atteint des taux inférieurs à ceux obtenus lors de la première dépollution.

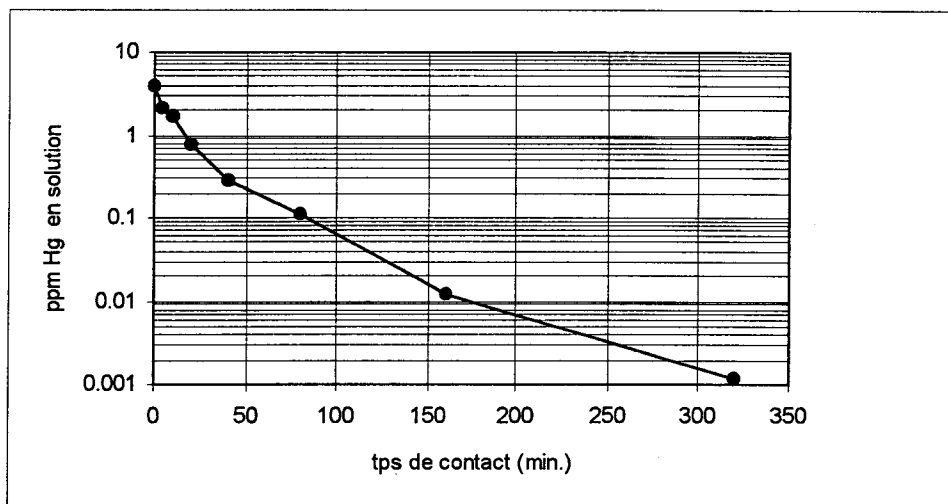
4.2 La résine PTN2.

On met en contact 1,25 g de résine PTN2 (1,97 mmol -SH/g) avec 500 ml d'une solution contenant 1,95 mg de mercure (solution à 3,90 ppm). Plusieurs prélèvements sont effectués. Les résultats sont reportés dans le tableau 42 :

tps (min.)	ppm Hg restant	concentration du soluté (mg Hg/500ml)	mg Hg capté par g de résine	% capté
0	3,90 ppm	1,95030	0	0
5	2,09 ppm	1,04468	0,725	46,4%
10	1,66 ppm	0,83183	0,895	57,3%
20	0,76 ppm	0,38002	1,256	80,5%
40	0,29 ppm	0,14307	1,446	92,7%
80	0,11 ppm	0,05632	1,515	97,1%
160	12 ppb	0,00612	1,555	99,7%
320	1,2 ppb	0,00060	1,560	100,0%

tableau 42 : dépollution d'une eau à 3,90 ppm, en présence de NaCl (40g/l) par la PTN2.

On trace le nombre de ppm de mercure restant en solution en fonction du temps.



graphe 22 : cinétique de dépollution sur la résine PTN2 en milieu saumure.

On note que la cinétique est très rapide puisque au bout de 5 minutes nous avons capté près de 50 % du mercure initialement présent. Au terme des 3h40 nous avons atteint une concentration de 10 ppb, pour descendre à 1,2 ppb au bout de 5h20.

4.3 Etude comparative des résines TMR/PTN4.

Afin de mieux faire la corrélation entre la résine TMR (3,56 mmol-SH/g) et la résine PTN4 (2,16 mmol/g), nous avons pris 3 g de chacune des résines que nous avons mises en contact avec une solution contenant 10 mg de mercure (500 ml d'une solution de 20 ppm).

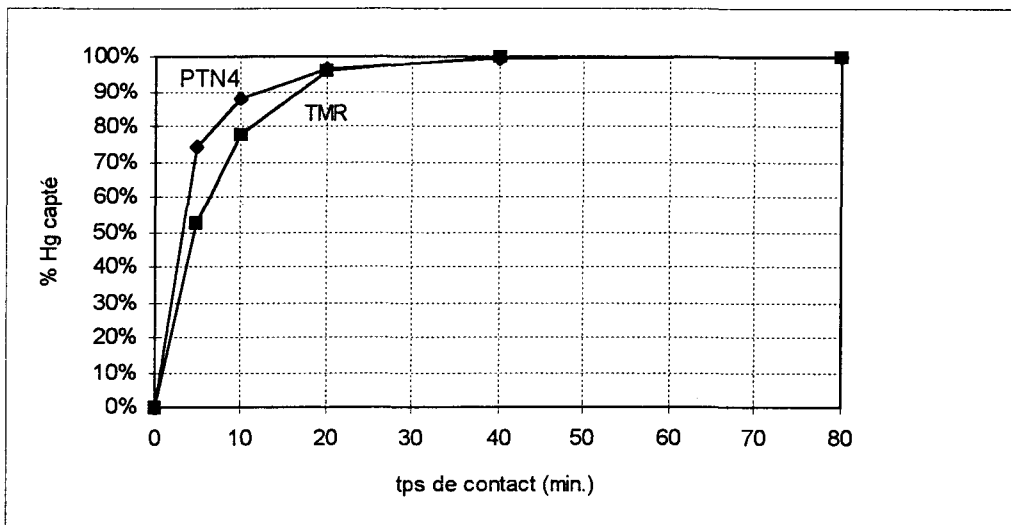
tps de contact (min.)	ppm restant en solution	% capté
0	9,58147	0%
5	2,43861	75%
10	1,13609	88%
20	0,31256	97%
40	0,02895	99,4%

tableau 43 : cinétique de la PTN4 en présence de 10 mg de Hg (solution saumurée).

tps de contact (min.)	ppm restant en solution	% capté
0	10,84	0%
5	5,128	52,7%
10	2,397	77,9%
20	0,464	95,7%
40	0,01004	99,9%

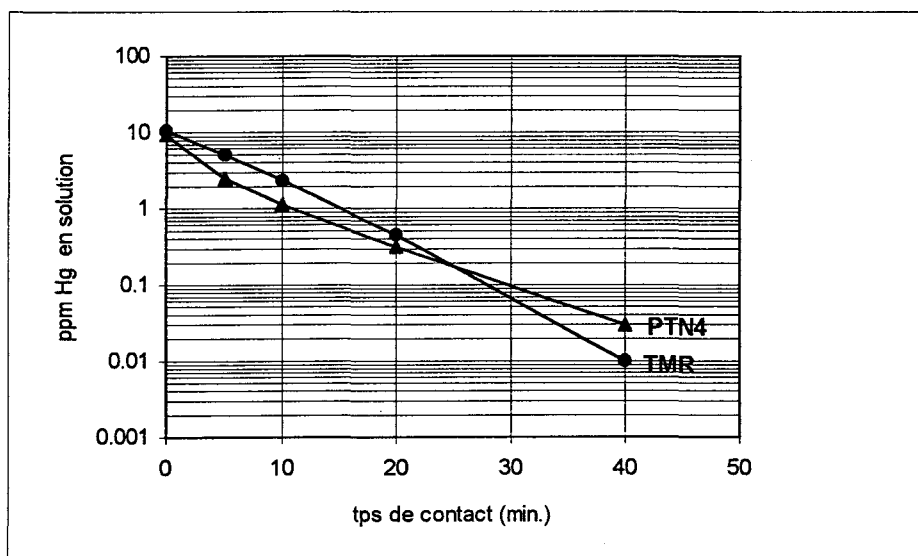
tableau 44 : cinétique de la TMR en présence de 10 mg de Hg (solution saumurée).

Si on trace sur un même graphe le pourcentage de mercure capté en fonction du temps de contact, on obtient :



graphe 23 : comparaison des cinétiques de complexation du Hg avec les résines TMR et PTN4. $[\text{HgCl}_2]_{\text{ini.}} = 10 \text{ mg/l}$; milieu saumure (NaCl 40g/l).

Au bout de 5 minutes, la résine PTN4 a déjà capté 75 % du mercure initialement présent alors que la TMR n'en a captée que 53 %. Cependant au bout des 40 minutes avec la PTN4, nous obtenons 29 ppb de mercure résiduel alors que la TMR a atteint les 10 ppb (graphe 24).



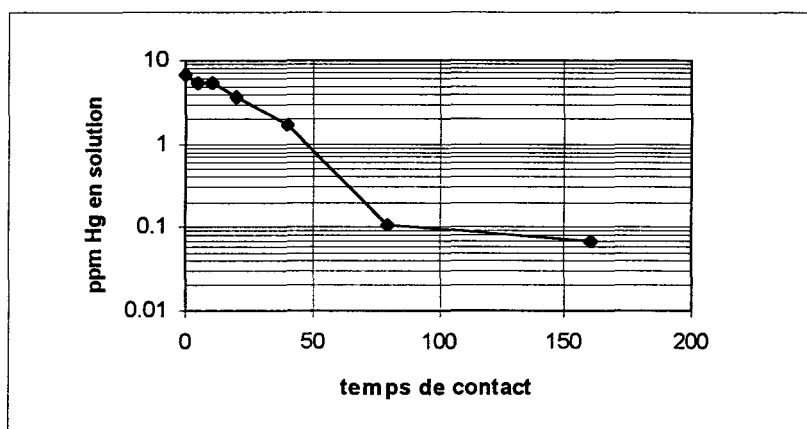
graphe 24 : évolution du taux résiduel de Hg pour les résines PTN4 et TMR.

4.4 La résine PTN5.

On met en contact 1 g de résine PTN5 avec une solution de 6,9 ppm de mercure.

temps de contact (min.)	ppm Hg restant en solution
0	6,93
5	5,54
10	5,39
20	3,76
40	1,70
80	0,107
160	0,068

tableau 45 : dépollution de 6,9 ppm Hg par PTN5.



graphe 25 : cinétique de dépollution de la résine PTN5.

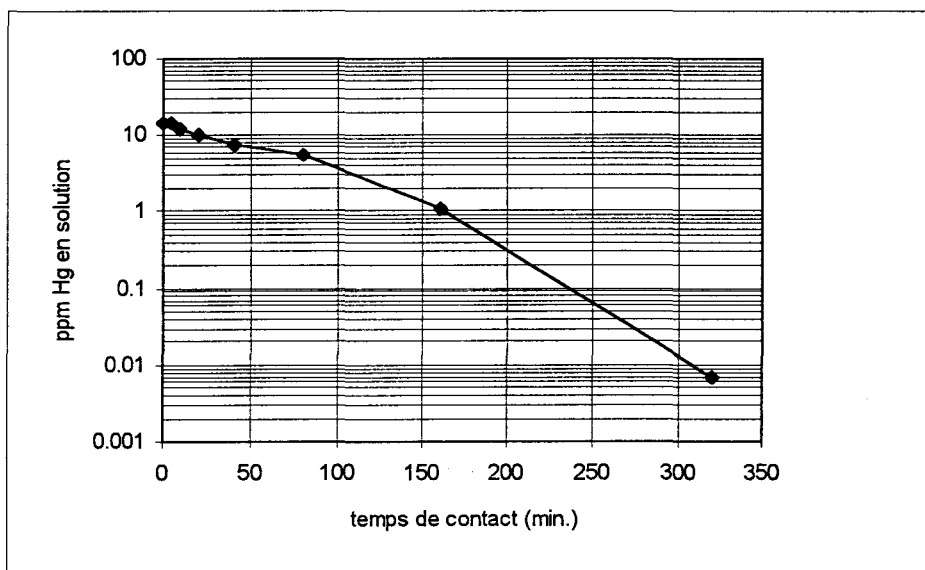
Au bout de 24 heures un dosage a été effectué et il ne reste plus de mercure dans la solution. Tout le mercure initialement introduit a été capté par la résine.

4.5 La résine PX15T.

On met en contact 0,18 g de résine PX15T avec une solution de 15 ppm de mercure.

tps de contact (min.)	ppm Hg restant en solution	% capté
0	14,88 ppm	
5	14,25 ppm	4,3%
10	12,40 ppm	17%
20	10,01 ppm	33%
40	7,40 ppm	50,3%
80	5,39 ppm	64%
160	1,12 ppm	81%
320	7 ppb	99,95%

tableau 46 : cinétique de complexation du mercure pour la résine PX15T.



graphe 26 : évolution du taux résiduel de Hg pour la résine PX15T.

Malgré une faible quantité de résine (0,18g), nous sommes passés d'une solution de 15 ppm à une solution à 7 ppb.

4.6 Comparaison de la résine XE666 et de la résine PX17T.

Pour déterminer l'action des fonctions $-NH_2$ restant sur les résines PXT, nous avons comparé les cinétique de dépollution de la résine XE666 avec la résine PX17T.

On met en contact 1g de résine avec une solution à 8 ppm de mercure pour la PX17T.

temps de contact (min.)	ppm Hg restant en solution
0	7,93
5	7,13
10	6,08
20	5,61
40	1,72
80	0,138
160	0,049

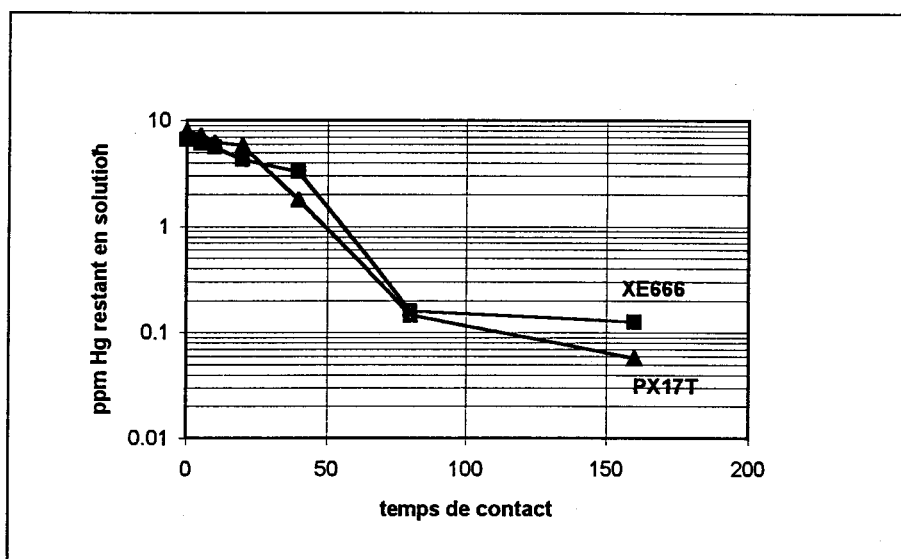
tableau 47 : dépollution par la résine PX17T.

On met en contact 1g de résine XE666 avec une solution de 7 ppm.

temps de contact (min.)	ppm Hg restant en solution
0	6,62
5	6,08
10	5,59
20	4,25
40	3,25
80	0,16
160	0,13

tableau 48 : dépollution par la XE666.

On compare les deux cinétiques sur le graphe suivant :



graphe 27 : comparaison des cinétiques de dépollution des résines PX17T et XE666.

Les cinétiques sont très semblables pour la PX17T et la XE666 sauf qu'un palier est atteint pour la résine XE666 dès 80 minutes. Après 24 heures, il reste 100 ppb de mercure en solution.

Pour la résine PX17T, après 24 heures aucune trace de mercure n'est décelée en solution.

Les cinétiques initiales $\left(\frac{d[Hg^{2+}]}{dt} \right)_{t=0}$ sont sensiblement identiques pour les résines

PTN, PXT et XE666. Il est de comparer le comportement des PX et de la résine XE666. Les niveaux finaux de concentration atteints montrent clairement que dans le cas des PXT les groupements -SH interviennent lors de la complexation néanmoins pour des temps de contact courts on ne peut pas conclure quant à la participation éventuelle des groupements -NH₂ à la complexation pour la série PXT.

Une hypothèse vraisemblable est que dans la limite de leur accessibilité ces groupements apportent leur contribution à la complexation.

4.7 Conclusion.

Afin de comparer l'activité des différentes résines vis à vis des ions mercure, on définit un facteur A par la relation suivante :

$$A = \frac{[M_i^{2+}]}{[M_f^{2+}][SH]}$$

où $[M_i^{2+}]$: concentration initiale en ions

$[M_f^{2+}]$: concentration finale en ions

$[SH]$: mmol de -SH par g de résine

Le tableau 49 est un récapitulatif des réactions de dépollution réalisées :

résines	capacité -SH* mmol/g	masse de résine sèche	masse initiale de mercure	masse finale de Hg après 160 min.	A
TMR	3,48	6 g	5 ppm	6,6 ppb	36
PTN2	0,80	1,25 g	3,9 ppm	12 ppb	325
PTN5	1,00	1 g	6,9 ppm	68 ppb	102
PX15T	0,90	0,18 g	14,9 ppm	1,12 ppm	82
PX17T	0,60	1 g	7,9 ppm	49 ppb	269

tableau 49 : détermination du facteur d'activité des résines lors de la dépollution en batch de solutions mercurées.

* capacité -SH déterminée par la capacité Hg totale (courbe de saturation).

Malgré une faible capacité mercure les résines PTN et PXT possèdent une activité supérieure à celle de la résine TMR. On peut l'expliquer par le fait que les fonctions thiol ont une grande affinité avec les ions mercure et donc pour une concentration initiale de 5 à 10 ppm en mercure, il y a assez de sites de complexation pour capter tout le mercure. De plus l'accessibilité des sites complexables des séries PTN et PXT peut être supérieure à celle de la TMR. On peut noter également l'influence des groupements additionnels -SO₃H pour la TMR, -NO₂ pour les PTN et -NH₂ pour les PXT. En ce qui concerne l'évolution de la capacité des résines au cours du temps lors des cycles de régénérations. Nous avons pu voir que pour deux résines PX11T et PX12T, l'activité de la résine ne s'était pas amoindrie après un premier cycle d'élution.

CONFLICT RESOLUTION

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était la réalisation d'une résine complexante pouvant être utilisée dans le cadre de la décontamination mercurique des eaux de rejets.

Au cours de ce travail, nous avons pu étudier un certain nombre de polymères comportant des fonctions thiol libres que nous avons pu caractériser par IRTF et quantitativement par dosage chimique. Les différentes résines synthétisées comportent soit des fonctions $-NO_2$ en position α de la fonction thiol pour les résines de type PTN réticulées à 10% de divinylbenzène soit des fonctions $-NH_2$ n'ayant pas réagi pour les résines PXT avec 6,5% de DVB.

La fonctionnalisation a été introduite par modification chimique puisque la synthèse d'un monomère fonctionnel n'a pu aboutir avec des rendements intéressants.

Pour la résine PTN, la synthèse a été réalisée en 4 étapes :

- une étape de bromation d'une matrice polystyrène.
- une étape de nitration.
- une étape de substitution d'un halogène avec une fonction thioester.
- une étape de déprotection.

L'étape de substitution permet d'introduire le précurseur de la fonction thiol, le thioacétate $-SCOCH_3$, sur le noyau aromatique. Nous nous sommes rendus compte qu'il n'était pas facile de mettre en évidence les réactions secondaires accompagnant cette étape de fonctionnalisation. Malgré cela les essais de complexation en système "batch" nous ont apporté des résultats très positifs puisque nous avons pu atteindre des taux résiduels en mercure inférieurs à 5 ppb comme pour la résine TMR.

Pour la résine PXT, la synthèse a été effectuée en 5 étapes :

- une étape de nitration d'un copolymère styrène/DVB 6,5%
- une étape de nitration
- une étape de substitution avec le $KSCSOEt$ par l'intermédiaire d'un sel de diazonium
- une étape de déprotection.

Le poly(4-aminostyrène) est obtenu après les deux premières étapes, nous a été fournie par la société Rohm et Haas (résine XE666).

Sur un polymère de type gel nous avons pu effectuer la réduction des fonctions $-\text{NO}_2$ en $-\text{NH}_2$ dans la diméthyle formamide en présence d'agent réducteur le $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'étape de substitution n'est pas totale car il nous reste des fonctions $-\text{NH}_2$ dûe en partie à une mauvaise accessibilité de celles-ci.

Quant à l'étape de déprotection, nous atteignons des taux de déprotection de l'ordre de 90%. Malgré la faible teneur en fonctions thiol libres lors des complexations avec des eaux mercurées, nous avons pu atteindre des concentrations résiduelles en mercure de l'ordre de 1 ppb.

Dans les deux cas de synthèse nous avons pu émettre l'hypothèse d'une modification de la morphologie du polymère lors des diverses transformations. Les résines ainsi synthétisées ont été testées dans le cadre de la complexation des ions mercuriques en milieu saumure. L'accessibilité aux sites complexants a été considérablement réduite par une probable modification structurale. Le choix des morphologies initiales effectué par analogie avec la résine TMR apparaît inadapté pour les voies de synthèses que nous avons envisagées. Cependant nos résines possèdent d'excellentes propriétés complexantes tant du point de vue cinétique que du point de vue des taux résiduels obtenus. On peut envisager d'améliorer l'accessibilité en changeant la morphologie du polymère support initial. Une étude ultérieure devra être envisagée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HARADA M.
Minimata disease : A medical report in : W.F. Smith and A.E. Smith, Minimata, Holt, Reinhart and Winston, N.Y, 1975
- [2] LIVARDJANI F., HEIMBURGER R., LEROY MJF., JAEGER A., LUGNIER AA.
Analysis, 23, 392 (1995)
- [3] GILMOUR C.C.
Environ.Sci.Technol.,26, 2281 (1992)
- [4] RITTER J.A, BIBLER J.P
Wat. Sci.Tech., 25 (3), 165 (1992)
- [5] SICUTERI F.
Adv. Exp. Med.Biol.,156 b, 1141 (1983)
- [6] MARTIN M.F.R, Mc KENNA F.
Lancet, 1, 1325 (1984)
- [7] JOCELYN P.C.
Biochemistry of the -SH group ; Academic Press ; N.Y, 1972, p94
- [8] FRIEDMAN M.
The Chemistry and Biochemistry of the sulfhydryl Group in Amino Acids, Peptides and Proteins ; Pergamon . N.Y 1973, p52-87
- [9] CRAWHALL J.C., SCOWEN E.F., WATTS R.W.E.
Br.Med.J., 1, 588 (1963)
- [10] PRYOR W.A.,
Mechanisms of Sulfur Reactions, McGraw-Hill Book Co., New-York, 75 (1962)
- [11] SNYDER H.R., STEWART J.M., ALLEN R.E., DEARBORN R.J.
J.Am.Chem.Soc., 68, 1422 (1946)
- [12] FRECHET J.M.J, de SMET M.D, FARRALL M.J
Polymer, 20 (june), 675 (1979)
- [13] ASHWORTH F., BURKHARDT
J.Chem.Soc., 1791 (1928)
- [14] POSNER T.
Ber.Dtsch.Chem.Ges., 38, 646 (1905)
- [15] SCHWARZENBACH G., RUDIN E.
Helv.Chim.Acta, 22, 360 (1939)
- [16] OVERBERGER C.G , LEBOVITS A.
J.Am.Chem.Soc.,78, 4792, (1956)
- [17] NUYKEN O., HOFINGER M., KERBER R.
Polymer Bulletin, 2, 21 (1980)
- [18] NUYKEN O., HOFINGER M.
Polymer Bulletin, 4, 75 (1981)
- [19] NUYKEN O., HOFINGER M.
Polymer Bulletin, 4, 335 (1981)
Polymer Bulletin, 4, 343 (1981)
- [20] NUYKEN O., HOFINGER M.
Polymer Bulletin, 11, 165 (1984)

- [21] KARASCH M.S., READ A.T., MAYO F.R.
Chem.Ind., 57, 792 (1938)
- [22] KHARASCH N.
Organic sulfur compound, Pergamon press Oxford, II, 122 (1961)
- [23] PRYOR W.
Mechanism of sulfur reactions, McGraw-Hill N.Y., 75 (1962)
- [24] KELLOGG R.M.
in HUYSER E.S. : Methods in free-radical chemistry, Dekker M., N.Y., II, 17 (1969)
- [25] GIESE B., JAY K.
Chem.Ber., 112, 304 (1979)
- [26] KERBER R., NUYKEN O.
Makromo.Chem., 164, 183 (1973)
- [27] BOURGEOIS M.C.
Rec.trav.chim., Pays-Bas, 18, 447 (1899)
- [28] MANECKE G., KOSSMEHL G.
Makromol.Chem., 70, 112 (1964)
- [29] KUN K.A.
J.Polymer.Sci., (A-1) 4, 847 (1966)
- [30] PARRISH J.R.
Chem.Ind., 137 (1956)
- [31] ARCUS C.L, SALOMON N.S.
J.Chem.Soc., 1174 (1963)
- [33] CROWLEY J.I., RAPOPORT H.
J.Macrom.Sci.Chem., A7, 1117 (1973)
- [32] KIEBOOM A.P.G., NIEWSTAD T.J., BREIJER A.J.
Rec.Trav.Chim., Pays-Bas, 95, 225 (1976)
- [34] BRAUN D.
Chimia (Aarau), 14, 24 (1960)
- [35] BRAUN D.
Makromol.Chem., 30, 85 (1959)
- [36] FARRAL M.J., FRECHET J.M.J.
J.Org.Chem., 41 (24), 3877 (1976)
- [37] CHALK A.J.
J.Polym.Sci., PartB, 6, 649 (1968)
- [38] CROSBY G.A., WEINSHENKER N.M., UH H.S.
J.Am.Chem.Soc., 97, 2232 (1975)
- [39] CAMPS F., CASTELLS J., FERNANDOM J., FONT J.
Tetrahedron Lett., 1713 (1971)
- [40] GREGOR H.P, DOLAR D., HOESHELE G.K.
J.Am.Chem.Soc., 77, 3675 (1955)
- [41] OKAWARA M., IMOTO E.
Chem.Abstr., 57, 4853d (1962)

- [42] STREN M., FRIDKIN M., WARSHAWSKY A.
J.Polym.Sci., Polym. Chem., 20, 1469 (1982)
- [43] CASSIDY H.G.,
J.Amer.Chem.Soc., 71, 402 (1949)
- [44] STAHL C.R., SIGGIA S.
Anal.Chem., 29, 154 (1957)
- [45] GUNTER W., SCHULZE I.
Isr.J.Chem., 17, 291 (1978)
- [46] FULLER A.T., TONKIN I.M., WALKER J.,
J.Chem.Soc., 636 (1945)
- [47] SMILES S., BERE C.M.,
"Organic Syntheses" vol I, ed. Blatt A.H., Wiley J. and Sons, Inc., New York, p7 (1948)
- [48] BADER E., HERMANN H.D.,
Chem.Ber., 88, 46 (1955)
- [49] KULKA M.,
Can.J.Chem., 32, 601 (1954)
- [50] MERCANTON R., GOLDSTEIN H.,
Helv.Chim.Acta., 28, 538 (1945)
- [51] FROMM E., ERFURT F.
Ber., 42, 3821 (1909)
- [52] CLAASZ M.,
Justus Liebigs Ann.Chem., 380, 312 (1911)
- [53] WHITEMORE F.C., HAMILTON F.A., THURMAN N.,
J.Am.Chem.Soc., 45, 1067 (1923)
- [54] GILMAN H., FOTHERGILL R.E.,
J.Am.Chem.Soc., 50, 804 (1928)
- [55] OTTO R., GRUBER O.V.,
Justus Liebigs Ann.Chem., 142, 93 (1867)
- [56] TAKAGI S., SUZUKI T., IMAEDA K.,
Yakugaku Zasshi, 69, 358 (1949)
- [57] FICHTER F., TAMM W.,
Ber., 43, 3032 (1910)
- [58] FIELD L., GRUNDWALD F.A.,
J.Org.Chem., 16, 946 (1951)
- [59] STRATING J., BACKER H.J.,
Recl.Trav.Chem.Pays-Bas, 69, 638 (1950)
- [60] BROWN .C., SUBBA RAO B.C.,
J.Am.Chem.Soc., 78, 2582 (1956)
- [61] NOSE A., KUDO T.,
Chem.Pharm.Bull., 35 (5), 1770 (1987)
- [62] ZINCKE T., KRUGER O.,
Ber.Dtsch.Chem.Ges., 45, 3468 (1912)

- [63] VOGTLE F., LICHTENTHALER R.G., ZUBER M.,
Chem.Ber., 106, 719 (1973)
- [64] MARVEL C.S., CAESAR P.D.,
J.Am.Chem.Soc., 73, 1097 (1951)
- [66] OAE S., TOGO H.
Bull.Chem.Soc.Jap., 56, 3802 (1983)
- [65] FUJIMORI K., TOGO H., OAE S.,
Tetrahedron Letters, 21, 4921 (1980)
- [67] BENSON S.W.,
Chem.Rev., 78, 23 (1978)
- [68] OKAWARA M., ONISHI Y., IMOTO E.
Chem.Abstr., 57, 4853d (1962)
- [69] SEIFERT H.
Ger.Pat. 1067217 (oct., 1959)
- [70] DAVANKOV A.B, ZAMBROVSKAYA E.V, VAKOVA I.N
U.S.S.R Pat. 146941 (1962)
- [71] CHIellini E., SOLARO R.
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 231 (1977)
- [72] GOKEL G.W., WEBER W.P.
J.Chem.Ed., 55, 350 (1978)
- [73] HAYAMA S., TAKEISHI M., TAKAHASHI K., NIINO S.,
Makromol.Chem., 181, 1889 (1980)
- [74] BARBA N.A., KEPTANARUK.F., ROBU S.U.,
Zh.Org.Khim., 8, 1652 (1972)
- [75] STRANTZALIS N., ADAM J.F, ROIZARD D., BREMBILLA A., LOCHON P.
Polymer Bulletin, 15, 431 (1986)
- [76] TRAYNELIS V.J., HERGENROTHER W.L., LIVINGSTONE J.R., VALICENTI J.A.
J.Org.Chem., 27, 2377 (1962)
- [77] TRAYNELIS V.J., HERGENROTHER W.L., HANSON H.T., VALICENTI J.A.
J.Org.Chem., 29, 123 (1964)
- [78] MONSON R.S.,
Tetrahedron Lett., 7, 567 (1971)
- [79] MONSON R.S., PRIEST D.N.,
J.Org.Chem., 36, 3826 (1962)
- [80] CORNELIS A., LASZLO P.,
Synthesis, 162 (1982)
- [81] McKILLOP A., FIAUD J.C., HUG R.P.,
Tetrahedron, 30, 1379 (1974)
- [82] REGENS.L.
Macromolecules, 8, 689 (1975)
- [83] FORD W.T., PERIYASAMY M., SPIVEY H.O.
Macromolecules, 17, 2881 (1984)

- [84] KUN K.A., KUNIN R.
J.Poly.Sci., 6, 2689 (1968)
- [86] JACOBELLI H., BARTHOLIN M., GUYOT A.
J.Poly.Sci., 23, 927 (1979)
- [86] GUYOT A.
"Synthesis and separation using fonctionnal polymers" p14 Ed Sherrington and Hodge (1988)
- [87] GUYOT A., BARTHOLIN M.,
Prog.Polym.Sc., 8, 277 (1982)
- [88] HILLER J.C., FUNKE W.,
Ang.Makromol.Chem., 106, 79 (1979)
- [89] JOUITTEAU C., REVILLON A., GUYOT A.,
- [90] JACOBELLI H.,
thèse d'Etat n°76-30, Lyon (1976)
- [92] CHANDA M., O'DRISCOLL K.F, REMPEL G.L.
Reactive Polymers, 4, 213 (1986)
- [93] ALLEN C.F.H, BYERS J.R
Organic Synthesis, vol3, ed. Horning (1955)
- [94] SABETAY, MINTSOU
Bull.Soc.Chem., 45, 842 (1929)
- [95] PETIT J., LUMBROSO R.
Bull.Chem.Soc., 967 (1958)
- [96] KOTLARCHIK C., MINSK L.M.
J.Polym.Sci., Pol.Chem., 13, 1743 (1975)
- [97] EIGENMANN G.W.
Dissertation, University of Missouri (1957)
- [98] FIELDS E.K.
Prep.Am.Chem.Soc., 37 (4), 1608 (1992)
- [99] TAKAHASHI H., HARADA H.
Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd, JP 63307847 A2 15/12/88 Showa
- [100] SKOGSEID A.
Dissertation, Oslo (1948)
- [101] Brevet d'invention FR 1438113, 6 mai 1966
Institute of Chemistry of Polymers and Monomers, Academy of Sciences, Ukrainian S.S.R
- [102] KAMBARA S., HATANO M., TANAKA S., TAMURA N.
Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd, JP 45022552, 30 july 1970, Showa
- [103] CHEN C.H.
Ph.D. Dissertation, Polytechnic Institute of Brooklyn, N.Y.
- [104] DOWLING L.M., STARK G.
Biochemistry, 8 (12), 4728 (1969)
- [105] BLYTH J., HOFMANA.W.
Ann.Chem., 53, 316 (1845)

- [106] FILIPPUSON H., HORNBY W.E.
Biochem.J., 120, 215 (1970)
- [107] KENT L.H., SLADE J.H.R
Biochem.J., 77, 12 (1970)
- [108] KENYON W.O., MINSK L.M., WAUGH G.P.
U.S.Pat. 2,274,551 (1942)
- [109] GYENES L., SEHON A.H.
Can.J.Biochem.Physiol., 38, 1235 (1960)
- [110] KONIECKI W.B., LINCH A.L.
Anal.Chem., 30, 1134 (1958)
- [111] BACHMAN G.B., HELLMAN H., ROBINSON K.R.
J.Org.Chem., 12, 108 (1947)
- [112] JOSHI G.G., SHAH N.M.
Current Sci., 18, 73 (1949)
- [113] LIU Y., DONG G., ZHAO Y.
J.Immuno.Methods, 124, 159 (1989)
- [114] VOGEL A.I
Elementary practical organic chemistry-Part3-
Quantitative Organic Analysis
- [115] VERMA K.K, GULATI A.K.
Anal.Chem., 54, 2633 (1982)
- [116] ELLMAN G.L.
Arch.Biochem.Biophys., 82, 70 (1959)
- [117] BIZZIGOTTI G.O.
J.Org.Chem., 48, 2598 (1983)
- [118] STERN M., WARSHAWSKY A., FRIDKIN M.
Int.J.Peptide Protein Res., 17, 531 (1981)
- [119] YAMASHITA K., SABA H., TSUDA K.
J.Macromol.Sc.-Chem., A29 (9), 1291 (1989)
- [120] JACKSON M.B., VICKERS L.J.
Reactive Polymers, 8, 211 (1988)
- [121] GRASSETTI D.R., MURRAY J.F.
Arch.Biochem.and Biophys., 119, 41 (1967)
- [122] BROCKLEHURST K., LITTLE G.
Biochem.J., 133, 67 (1973)
- [123] BAINES B.S., BROCKLEHURST K.
Biochem.J., 177, 541 (1979)
- [124] MILLOT M.C., SEBILLE B.
Angew.Makromol.Chem., 100, 159 (1981)
- [125] PEARSON R.G.,
J.Am.Chem.Soc., 85, 3533 (1963)
- [126] DE JONG G.J., REKERS C.J.N,
J. Chromatography, 102, 443 (1974)

[127] CIAVATTA L., GRIMALDI M.
J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 197 (1968)



RESUME

L'objectif de ce travail était de procéder à l'élaboration d'une résine échangeuse d'ions de type styrénique porteuse de fonctions thiol sur le noyau aromatique, afin d'être utilisée dans le cadre de la décontamination mercurique des eaux de rejets industriels.

La fonctionnalisation est obtenue soit par la copolymérisation d'un monomère porteur d'un précurseur de la fonction thiol, soit par la modification chimique d'une matrice styrène/DVB. Les précurseurs étudiés sont le thioacétate et le xanthate d'éthyle.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par modifications chimiques de polymères de types gel ou poreux.

Dans ce cas la fonction thioacétate est introduite par réaction de substitution du chlore du poly(4-chloro-3-nitrostyrène) de type gel ou du brome du poly(4-bromo-3-nitrostyrène) de type poreux et ceci par une catalyse à transfert de phases. Quant à la fonction xanthate d'éthyle, celle-ci est introduite sur le site après avoir effectué la réaction de diazotation du poly(4-aminostyrène) lui-même obtenu par la réduction du poly(4-nitrostyrène).

Après hydrolyse, nous avons pu mettre en évidence la présence de fonctions thiol par analyse qualitative (IRTF) et par analyse chimique, par des dosages acido-basiques, dosage par le disulfure 2-pyridyle/spectroscopie UV et par complexation du mercure/absorption atomique. Cependant, devant les résultats obtenus, nous avons émis l'hypothèse d'une vraisemblable modification de la structure interne du polymère lors des différentes étapes de synthèse.

Nous avons établi des cinétiques de dépollution avec les résines synthétisées. En système batch, la présence des résines dans des solutions mercurées (5 ou 10 ppm), en milieu saumure, nous ont permis d'atteindre des concentrations résiduelles en mercure de l'ordre de quelques ppb et parfois même inférieures à 1ppb.

Mots-clés : - résine échangeuse - dépollution
 - thiol - mercure
 - xanthate d'éthyle - thioacétate