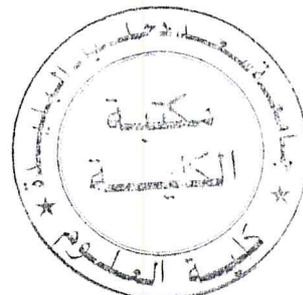


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saàd Dahleb de Blida

Faculté des sciences

Département de chimie



MEMOIRE DE MASTER

OPTION : Chimie Moléculaire – Chimie Organique

Présentée et soutenue par

M^{lle} Saci Imene

THEME

**SYNTHESE D'UN POLYMERE REDOX A PARTIR
DU 1,2-DIMETHOXYBENZENE**

Soutenue devant le jury composé de :

Mr. M. ZOUIKRI	Maître de Conférences (Université de Blida)	Président
Mr. A. BOULAHOUACHE	Maître assistant A (Université de Blida)	Examineur
Mme Z. ZEFFOUNI	Maître assistante A (Université Blida)	Co-promotrice
Mr. S. MOULAY	Professeur (Université de Blida)	Promoteur

2013

MA-540-61-1

REMERCIEMENTS



Je remercie tout d'abord, notre vénéré Allah, Le Tout Puissant, à qui nous devons le tout.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique Moléculaires et Macromoléculaires (LCPMM) de la Faculté des Sciences, Université Sâad Dahlab BLIDA.

Je tiens en premier lieu, à remercier Mme ZEFFOUNI Zakia qui a accepté de me confier cette thèse particulièrement intéressante et qui m'a permis à la fois de me diversifier et de me perfectionner. Ces conseils, sa gentillesse et son humour m'ont permis d'apprécier tous les moments passés au laboratoire.

Merci également à Monsieur Sâad MOULAY, Professeur à l'Université Sâad Blida pour avoir accepté de m'accueillir dans son équipe.

Je tiens à remercier messieurs ZOUIKRI Mohamed et BOULAHOUACHE Ali, pour avoir accepté de juger ce travail.

Les autres thésards du laboratoire ont également beaucoup contribué à ma bonne humeur et à rendre ces quatre mois très agréable.

Enfin, je souhaiterais remercier ma famille et mes amis pour le réconfort qu'ils m'ont apporté et pour m'avoir supportée.

Merci à tous.

المخلص

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة أجزاء:

الجزء الأول يعتمد على تشكيل ال 4- برومو ثنائي مثيل اوكسيد البنزان عن طريق مزج ثنائي مثيل اوكسيد البنزان مع البروم بعملية البرومة.

الجزء الثاني يعتمد على تشكيل أحادي بلمرة انطلاقاً من ال 4- برومو ثنائي مثيل اوكسيد البنزان و اميدازول. يتم معرفة أحادي البلمرة الناتج بواسطة طرق تحليلية مختلفة:

الأشعة فوق بنفسجية المرئية ، الأشعة تحت الحمراء، درجة حرارة الانصهار.

يتكون القسم الثالث من التكايف المتعدد لأحادي بلمر الناتج عن تفاعل الكلورو مثيل مع ال 4- برومو ثنائي مثيل اوكسيد البنزان ويتم تميز البلمرة عن طريق الأشعة فوق بنفسجية المرئية ، الأشعة تحت الحمراء، درجة حرارة الانصهار.

الكلمات المفتاحية : 4 - برومو ثنائي مثيل اوكسيد البنزان، البرومة، ثنائي مثيل اوكسيد البنزان، التكايف

المتعدد لأحادي بلمر.

Résumé

Notre travail se divise en trois parties :

La première est la synthèse du 4-bromovératrole à partir de la vératrole et le brome. Le produit obtenu a été caractérisé par la spectroscopie FTIR et la température de fusion.

La deuxième partie est la synthèse du monomère à partir de la 4-bromovératrole et le sel imidazolium. Le monomère obtenu a été caractérisé par différentes méthodes analytiques telle que : UV, spectroscopie infrarouge, température de fusion et indice de réfraction.

La troisième partie est la polymérisation (polycondensation) du monomère selon la réaction de chlorométhylation des diméthoxybenzène. Le polymère obtenu a été caractérisé par spectrophotométrie UV –Visible et la spectroscopie Infrarouge et point de fusion.

Les mots clés : le 4-bromovératrole, bromation de vératrole, les diméthoxybenzènes, polymère rédox.

Abstract

Our work is divided of three parts:

The first is the synthesis of the 4-bromovératrol starting from the vératrole and brominates.

The second part is the synthesis of the monomer starting from the 4-bromovératrole and imidazol.

This monomer has been characterized by differing analytics methods: UV, IR spectroscopy, melting point and index of refraction.

The third part is polymerization (polycondensation)of synthetase monomer according to chloromethylation of diméthoxybenzène reaction .

The obtained polymer has been characterized by spectrophotometry UV ,IR spectroscopy and melting point .

Key mounds: the 4-bromovératrol, bromination of vératrol, dimethoxybenzenes, polymer rédox.

Abréviations utilisées

FTIR : La spectroscopie infrarouge

UV : Le spectrophotomètre UV-Visible

DMF : diméthylformamide

THF : tétrahydrofuranne

DCM : dichlorométhane

nm : nanomètre

cm⁻¹ : centimètre moins un

Sommaire

Introduction générale	02
Projet Initial	03
Chapitre I : Les diméthoxybenzènes	
I-Synthèse de diméthoxybenzène « réaction de méthylation ».....	04
II- Propriétés des diméthoxybenzènes.....	04
III-Chlorométhylation des diméthoxybenzènes.....	05
IV-Bromation des diméthoxybenzènes.....	06
Chapitre II : Concept d'un Polymère	
I-Définition.....	07
II- Structure des polymères.....	08
II.1 polymères linéaires.....	08
II.2 polymères ramifiés.....	08
II.3 polymères réticulés.....	09
III- Synthèse des polymères.....	09
Chapitre III : Polymères Redox	
I-Introduction.....	11
II-Polymères d'oxydo-réduction.....	12
III-Synthèse des Polymères Rédox.....	14
III-1-Polymères de condensation.....	14
III-1.1-Unités rédox dans la matrice.....	14
III-1.2Unités rédox pendantes de la matrice.....	15
III-2-Polymérisation d'addition des monomères vinyliques.....	16
III-3-Attachement des unités rédox sur des matrices prêtes.....	17
IV- Applications des Polymères Rédox.....	18

Partie Expérimental

Généralités.....	19
II-bromation de vétratole	19
1 ^{er} mode opératoire	19
2 ^{eme} mode opératoire.....	20
III-Synthèse de sel imidazolium de sodium	20
IV- Synthèse des monomères.....	20
1-Synthèse de monomère « 4,5-di(imidazolyl)vétratole »	20
2- Synthèse de monomère « 4-imidazolyl-1,2-diméthoxybenzène ».....	20
V-Réaction de Chlorométhylation.....	21

Résultats et discussions

I-Caractérisation de vétratole	23
II-Réaction de la bromation du vétratole.....	25
II-1:1 ^{er} mode opératoire.....	25
II-2 : 2 ^{ème} mode opératoire.....	27
III-Synthèse du sel imidazolium de sodium.....	30
IV- Synthèse des monomères.....	32
1-Synthèse de 4,5-di(imidazolyl)vétratole.....	32
1-Synthèse de 4-(1-imidazolyl) vétratole.....	34
V- Réaction de la chlorométhylation.....	36
Conclusion.....	40
Bibliographie	42

INTRODUCTION GENERAL

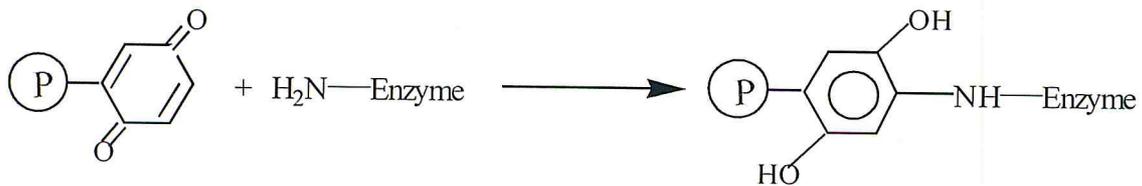
Introduction générale

La chimie macromoléculaire a connu un grand essor dans le domaine industriel, en donnant une nouvelle démarche pour son développement. Elle a pu réanimer plusieurs domaines de production en leur offrant de nouveaux matériaux avec des qualités acceptables tels que: l'électronique, l'électrochimie, l'anticorrosion, la médecine, le bâtiment, l'agriculture et autres. Vue cette gamme d'applications, de nombreux travaux de recherche ont été entrepris pour divers objectifs. Les chimistes ont bien voulu valoriser les polymères dans leur propre domaine, c'est-à-dire, dans les divers aspects de leur recherche: synthèse, séparation, et analyse.

Selon le type et la nature de la modification chimique, le polymère ainsi transformé est classé dans l'une des catégories suivantes: polymère réactif, polymère protecteur, ou polymère catalyseur. Les polymères à caractère d'« oxydo-réduction » ou à « transfert d'électrons » sont généralement classés dans la première catégorie.

Les polymères renfermant l'hydroquinone, la catéchol, le ferrocène, la quinone appartiennent à la classe des polymères d'oxydo-réduction. Ces entités rédox confèrent aux polymères des propriétés particulières. Par exemple, le ferrocène et ses dérivés ont des propriétés optique et électronique très intéressantes formant des complexes à transfert de charge. Ils génèrent divers états de valence par oxydation et présentent des propriétés optiques non linéaires; ce qui rend les polymères contenant l'unité ferrocène des matériaux électroactifs de grande valeur [1]. Allock a synthétisé des polyphosphazènes sur lesquels le ferrocène et le ruthénocène ont été greffés, donnant ainsi des matériaux de poids moléculaire de l'ordre de $2 \cdot 10^6$ [2]. Au laboratoire de Daly, le ferrocène est introduit dans le copolymère styrène-méthylmethacrylate, le matériau obtenu présente une électroactivité élevée selon une étude cyclovoltamétrique [3].

Les supports d'entité quinone sont utilisés pour immobiliser les enzymes. Porath et di Gregorio ont introduit la p-benzoquinone comme groupe actif dans les résines polysaccharides, pour obtenir un support hydrophile capable de fixer les enzymes [4,5]. Le mécanisme du couplage entre le groupement quinone et la molécule d'enzyme, se fait par réaction du groupement nucléophile de l'enzyme avec la quinone attachée au polymère, comme le montre la réaction suivante :



Donc, vu l'importance et l'intérêt de ces polymères rédox, on envisage de synthétiser un polymère rédox contenant l'entité rédox la catechol à partir du 1,2-diméthoxybenzène.

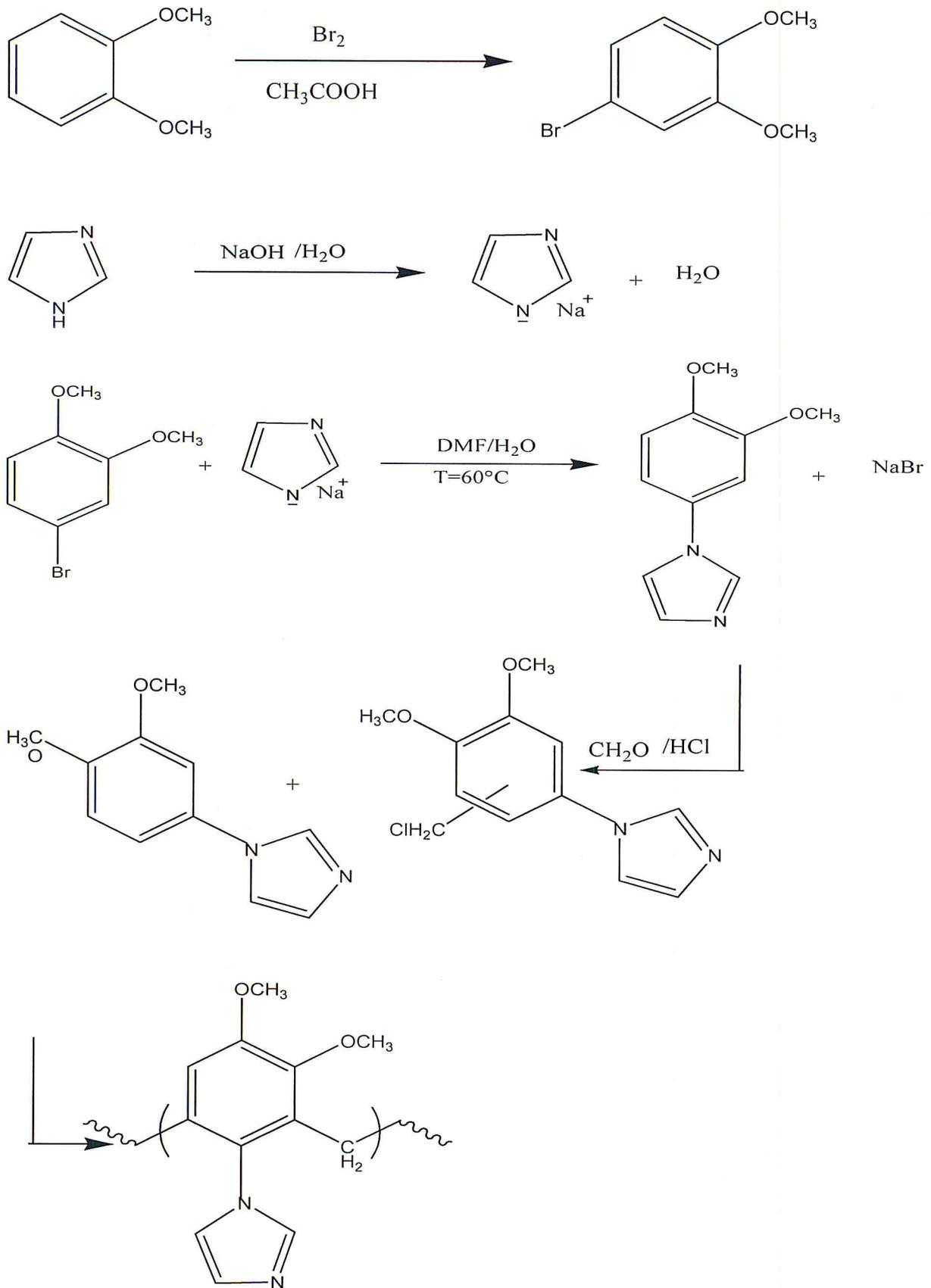


Schéma1 : projet initial

CHAPITRE I :

LES

DIMÉTHOXYBENZÈNE

Les diméthoxybenzènes constituent une classe chimique à part entière en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et pharmacologiques.

I-Synthèse de diméthoxybenzène « réaction de méthylation » :

Les diméthoxybenzènes sont synthétisés par méthylation des dihydroxybenzènes avec l'iodométhane ou le diméthylsulfate. La littérature, par contre, indique que seul le monométhylé est obtenu quand CH_3I est utilisé, alors que le diméthylé ne l'est qu'avec le diméthylsulfate.

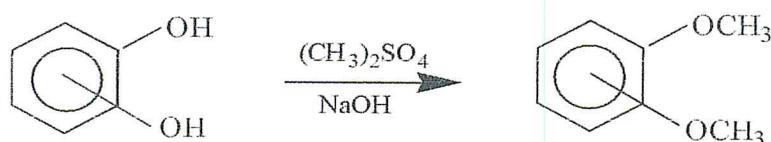


Schéma 2 : réaction de méthylation du dihydroxybenzène

Néanmoins, le diméthylsulfate reste un meilleur agent de méthylation, et de plus, il est moins toxique que le CH_3I , un produit cancérigène. En plus, le diméthylsulfate a une réactivité 60 fois supérieure à celle de l'iodométhane.

II- propriétés des diméthoxybenzènes :

Les caractéristiques (aspect physique, point de fusion, indice de réfraction) des diméthoxybenzènes sont présentées dans le Tableau 1.

	Aspect physique	Point de fusion(°C)	Indice de réfraction
1,2-diméthoxybenzène	Liquide à $T > 23^\circ\text{C}$ (cristaux)	23 (22,5)	1,5339(1,5337) à $17,9^\circ\text{C}$
1,3-diméthoxybenzène	Liquide	(-52)	/
1,4-diméthoxybenzène	Cristaux-feuillet	56	/

Tableau 1: Caractéristiques physiques des diméthoxybenzènes.

Les tests de solubilité effectués sur les diméthoxybenzènes synthétisés montrent qu'ils sont solubles dans l'éthanol et le diéther et non solubles dans l'eau.

III-chlorométhylation de diméthoxybenzène :

La chlorométhylation des diméthoxybenzènes on s'attend à obtenir ces derniers à l'état chlorométhylé selon schéma 3 :

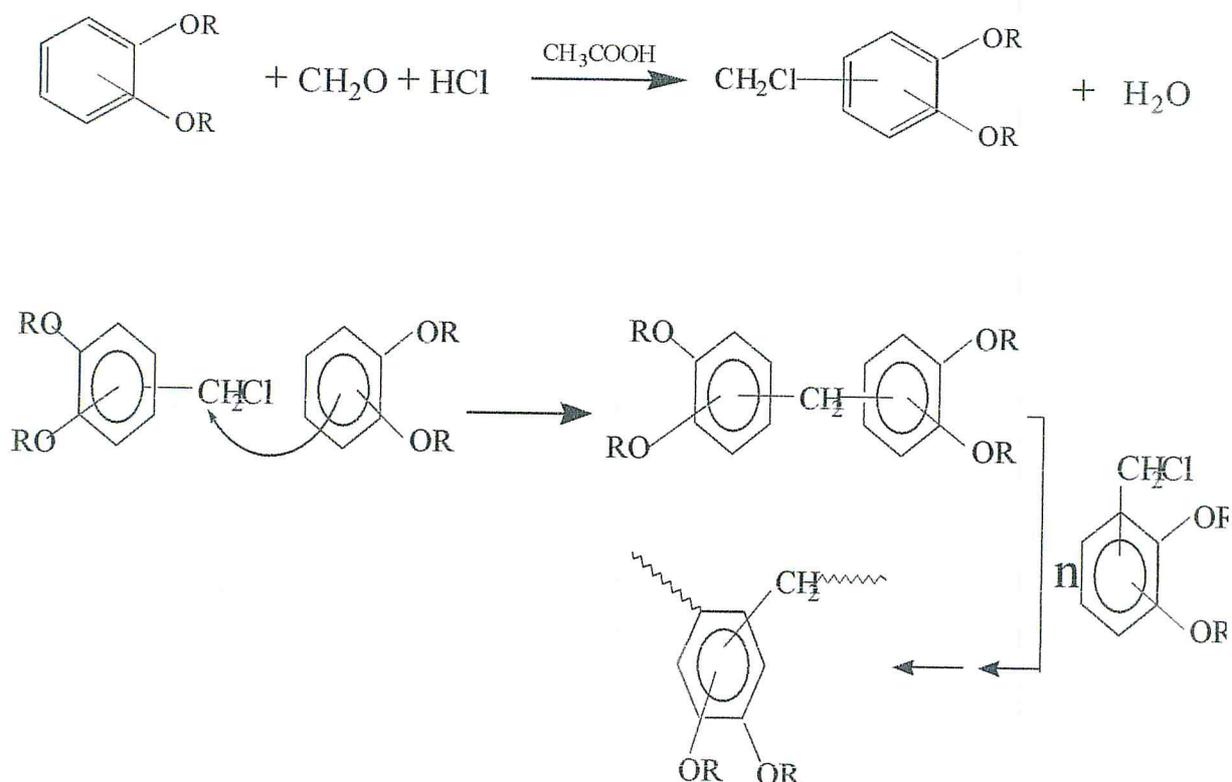


Schéma3 : polymérisation des diméthoxybenzènes

Les poudres résultantes de la chlorométhylation des trois diméthoxybenzènes et du guaiacol, ne sont pas recristalisables, on peut par contre les précipiter dans les non solvants. Donc il ne s'agit pas de produits de faibles poids moléculaires.

Leur aspect physique est différent de celui des produits de départ, (Tableau 2). [6]

CHAPITRE II :

CONCEPT D'UN POLYMERE

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes.

I-Définition :

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties ». Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères « parties uniques ».[12,13]

Exemple :

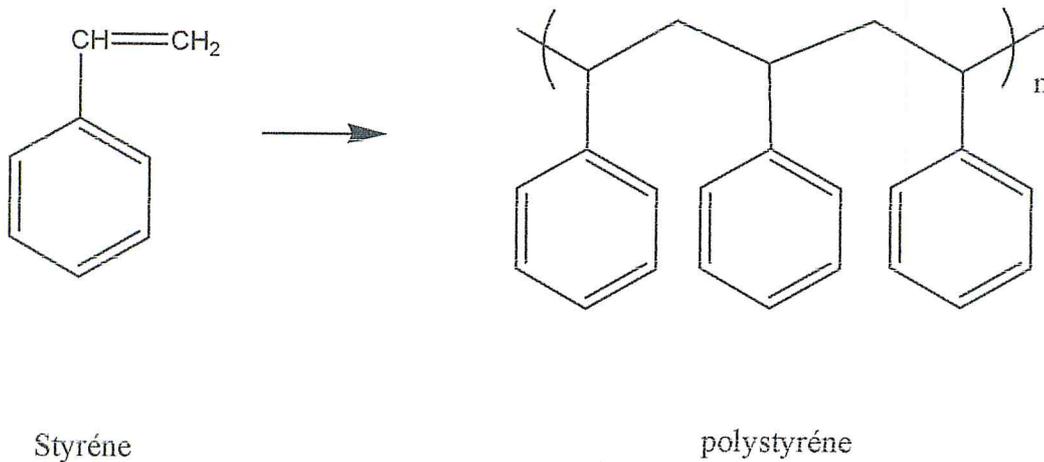


Schéma 4 : polymérisation de styrène

L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant :

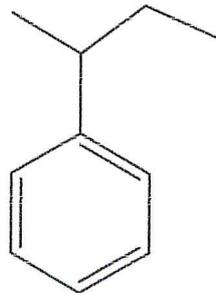


Schéma 5 : L'unité constitutive

Les polymères peuvent être d'origine biologique (par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN), ou d'origine synthétique (par exemple : polyéthylène, polystyrène, nylon et polyester).

II- Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être moins partiellement, cristallisés. [14]

II.1 polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

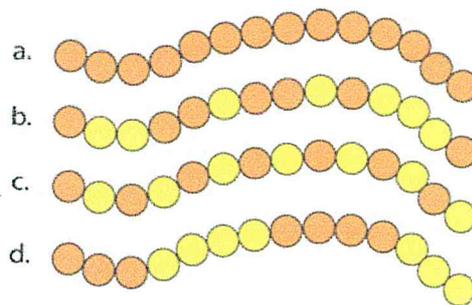


Figure 1: polymère linéaire

II.2 polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

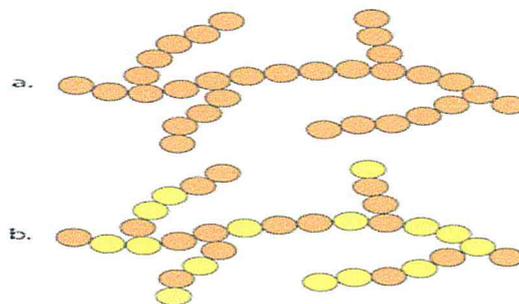


Figure 2: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

II.3 polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.[15]

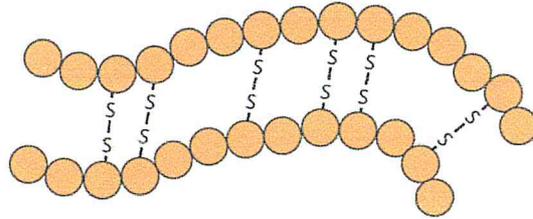


Figure 3 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

III- Synthèse des polymères :

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate) [16,17].

Polymérisation en chaîne	Polymérisation par étapes
1. Les monomères s'ajoutent un à la fois à un nombre limité de centres actifs	1. La réaction a lieu entre deux n-mères prises au hasard
2. La concentration en monomère diminue exponentiellement avec le temps de réaction	2. Le monomère disparaît très vite dès le départ.
3. De très grandes molécules sont formées dès le début de la réaction, le poids moléculaire ne change que très peu en cours de réaction	3. Le degré de polymérisation augmente continuellement avec le temps de réaction
4. Des temps de réaction longs augmentent le rendement sans changer le degré de polymérisation.	4. Un temps de réaction long est nécessaire pour obtenir de hauts polymères.
5. Une polymérisation radicalaire nécessite en général un agent amorceur qui engendre un petit nombre d'espèces très réactives: les radicaux libres, qui se propagent ensuite rapidement par une réaction en chaîne.	5. Une polycondensation, au contraire, met en jeu des groupes fonctionnels présents dans chaque monomère. A tout moment, chacun des groupes fonctionnels présents dans les molécules de départ peut participer à la réaction.

Tableau 3 : les types des polymérisations

CHAPITRE III :

POLYMERES REDOX

I-Introduction :

Généralement on classe les réactions chimiques en réactions acido-basique et réactions d'oxydo-réduction. Les polymères réactifs assimilés à la première classe sont les échangeurs d'ions ou autres, alors qu'à la deuxième classe, on assimile les polymères à transfert d'électrons ou polymères rédox.

Les polymères renfermant l'hydroquinone, la catéchol, ou leurs benzoquinones correspondants appartiennent à la classe des polymères d'oxydo-réduction. Quand l'entité redox fait partie de la chaîne polymère, la taille et la forme de cette dernière subissent un changement de l'état oxydé à celui réduit et par conséquent les propriétés de la chaîne sont affectées par contre si elle est pendante les propriétés intrinsèques de la chaîne resteront pratiquement inaltérées.

Ces polymères rédox sont des substances à hauts poids moléculaires pouvant transférer des électrons au contact d'une molécule ou d'un ion réactif. Ils sont susceptibles d'être oxydés ou réduits sous l'action d'un agent oxydant ou d'un agent réducteur.

Trois voies sont possibles pour leur mise au point : la polycondensation des monomères appropriés, la polyaddition des monomères vinyliques ayant des entités rédox et la fixation par une réaction chimique des groupements rédox sur une matrice polymère prête. Un nombre important de polymères fonctionnalisés tels que les polyéthers, les polyesters, les polycarbonates, les polyuréthanes, les polyamides, et autres ont été utilisés pour cette fin.

Les formes oxydés et réduites de quelques polymères rédox sont regroupées dans le Schéma 6 présentant les demi-réactions d'oxydo-réduction.

Chacune des réactions du (Schéma 6) est caractérisée par un potentiel rédox standard qui est sensible au pH. Dans la plus part des cas, le système change de couleur en passant de l'état réduit à l'état oxydé ou vice-versa. Par exemple, l'oxydation de l'hydroquinone s'accompagne d'un changement de couleur, celle de la quinone en solution (marron jaunâtre).

Notons qu'il existe plusieurs polymères rédox biologiques, par exemple, les systèmes enzymatiques rédox contenant l'oxydase, déshydrogénase et ceux renfermant les protéines et les pigments respiratoires.

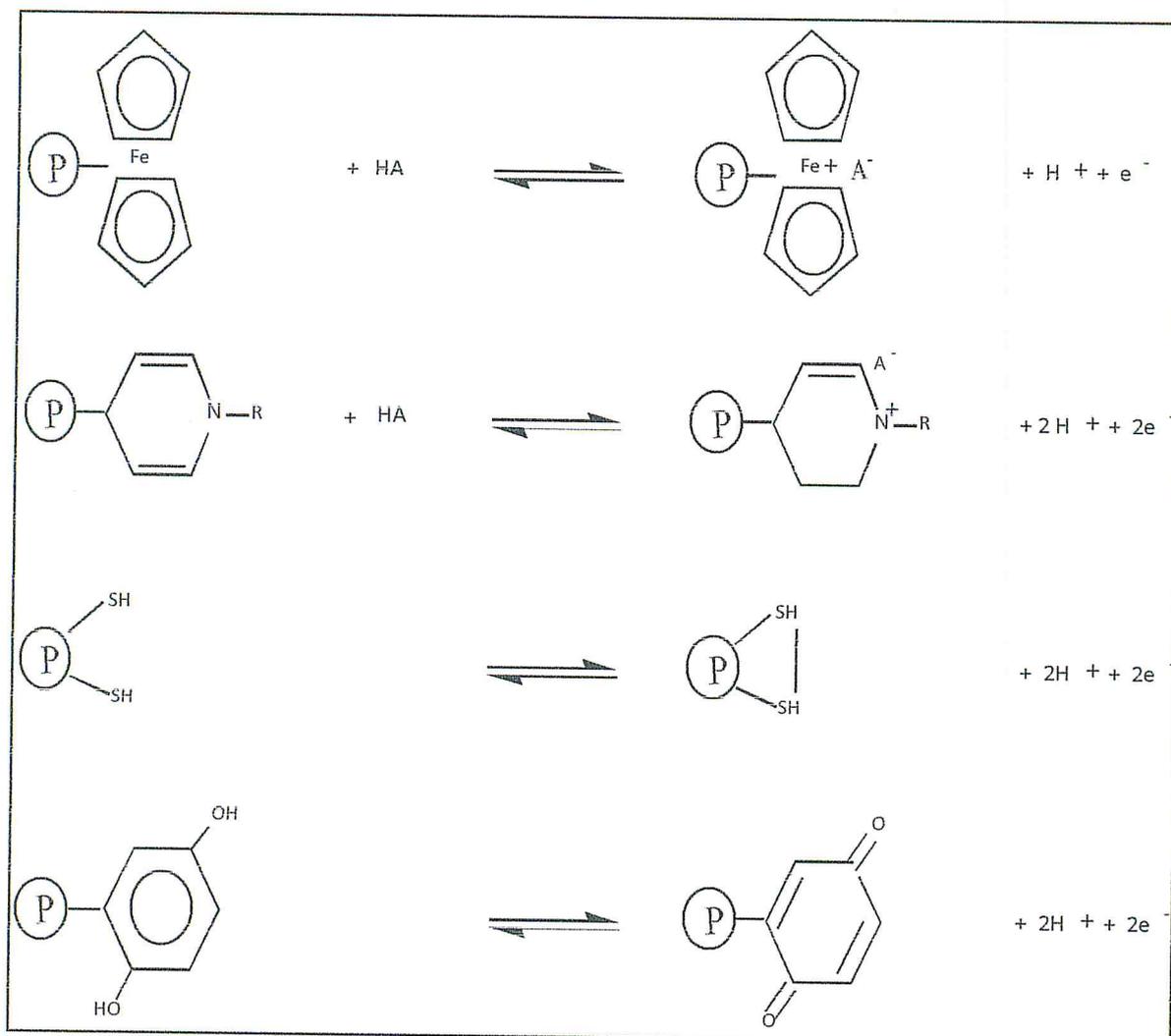


Schéma 6 : Exemples des polymères rédox[18]

II-Polymères d'oxydo-réduction:

Les principaux polymères oxydants et réducteurs sont compilés dans le Tableau 4. Les polymères oxydants y figurés peuvent induire l'oxydation des alcools en aldéhydes ou en cétones, des composés phénoliques en quinones, des sulfures en sulfoxyde ou disulfures.

	Structure	Référence
Polymères oxydants	$\text{P-NH}_2 \longrightarrow \text{P-N=C=NiPr}$	[19]
		[20]
	$\text{P-N}, \text{CrO}_3$	[21,22]
		[23]
Polymères réducteurs	$\text{P-N}, \text{BH}_3$	[24,25]
	$\text{P-N}^+ \text{BH}_4^-$	[26]
	$\text{P-CH}_2\text{SCH}_3, \text{BH}_3$	[27]
		[23]

Tableau 4: Polymères Oxydants et Réducteurs.

Parmi les polymères réducteurs présentés dans le tableau 4, on trouve les dérivés de borane dont l'efficacité et la sélectivité ont été prouvées en solution. Les réducteurs chimiques sont régénérables à l'aide d'un autre réducteur auxiliaire.

III-Synthèse des Polymères Rédox :

Trois voies de synthèse sont possibles pour la préparation de ces polymères rédox :

- 1) Polymérisation par condensation des monomères convenables.
- 2) Polymérisation par addition des monomères vinyliques contenant des entités rédox.
- 3) Attachement chimique d'unités rédox sur des matrices polymères appropriés.

III-1-Polymères de condensation :

Les premiers polymères rédox synthétisés sont ceux préparés à partir du formaldéhyde et de l'hydroquinone. Leur polycondensation donne des phénoplastes. Le résorcinol et ses dérivés ne sont pas oxydables. Les entités catéchol et hydroquinone sont très intéressantes, car elles sont capables de former des systèmes quinoïdes. Les dérivés du naphthaquinone et de l'anthraquinone sont aussi des exemples des polyphenols oxydés. L'unité quinoïde du catéchol est instable et la plupart des quinones sont sensibles à la lumière et aux oxydants. Les polymères de condensation peuvent être classés en deux catégories: ceux dont les unités rédox sont incluses dans la matrice et ceux dont les unités rédox sont pendantes de la matrice.

III-1.1-Unités rédox dans la matrice :

Malgré que les polymères à base de formaldéhyde-hydroquinone ont été préparés au début du 20^{ième} siècle, ce n'est qu'en 1949 qu'ils étaient décrits comme polymères à transfert d'électrons [28]. La polycondensation de l'hydroquinone et du formaldéhyde est catalysée par des acides ou par des bases.

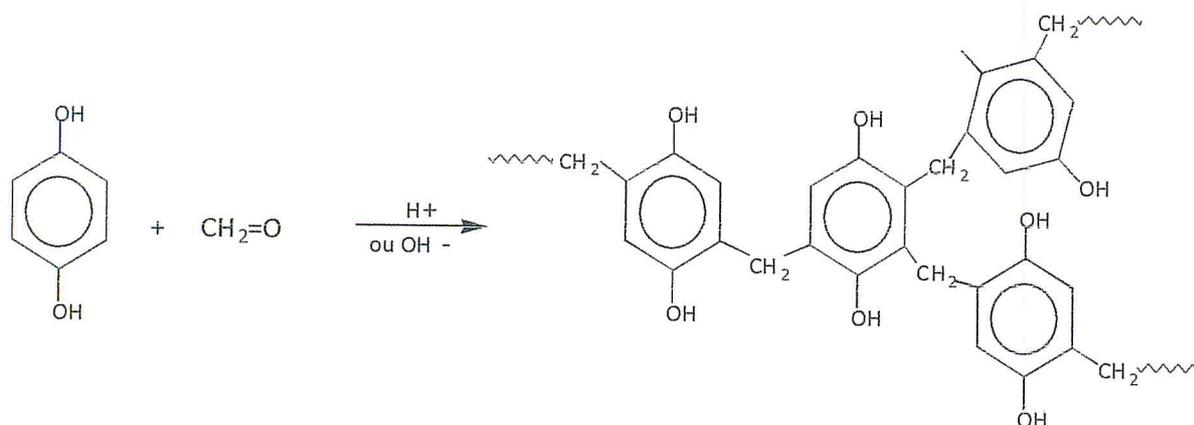


Schéma 7 : la polymérisation de l'hydroquinone

Selon le rapport molaire initial de l'hydroquinone et du formaldéhyde et des conditions réactionnelles, on peut former différents produits à différentes étapes. Dans la première étape, étape (A), le produit est un mélange de polyphénols méthylolés (un, deux, et trois noyaux) soluble dans l'acétone, l'éthylacétate et le dioxane. Dans la seconde étape, étape (B), comme la polycondensation continue, les produits s'agrandissent en oligomères dont la solubilité est de plus en plus réduite. Ce mélange d'oligomères, appelé « résine résole », ont des structures hautement ramifiées avec des ponts méthylènes liant les noyaux benzéniques. Dans la troisième étape, étape (C), la condensation est reprise en chauffant la résine « résole » pour produire une résine réticulée à haut poids moléculaire, insoluble et infusible. Le changement du rapport formaldéhyde-hydroquinone conduit à un changement dans les propriétés physico-chimiques. Par exemple, la capacité rédox augmente avec l'augmentation de la concentration du formaldéhyde. Le formaldéhyde peut être remplacé par d'autres aldéhydes tels que l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, le furfural, le glyoxal ou le paraformaldéhyde.

III-1.2 Unités rédox pendantes de la matrice :

Les unités rédox telles que l'hydroquinone et la catéchol peuvent être pendantes de la matrice d'un polymère. La facette de ce type de polymère est que sa matrice ne sera pas affectée par les réactions d'oxydo-réduction. Izoret a pu synthétiser un polymère rédox avec

l'anthraquinone comme unité rédox pendante d'une matrice polyester [29]. Il a fait réagir le diéthyle malonate avec le 2-formylantraquinone pour avoir le dérivé vinylantraquinone. Ce dernier est condensé avec plusieurs dérivés dialcool pour produire une variété de dérivés du poly(antraquinone).

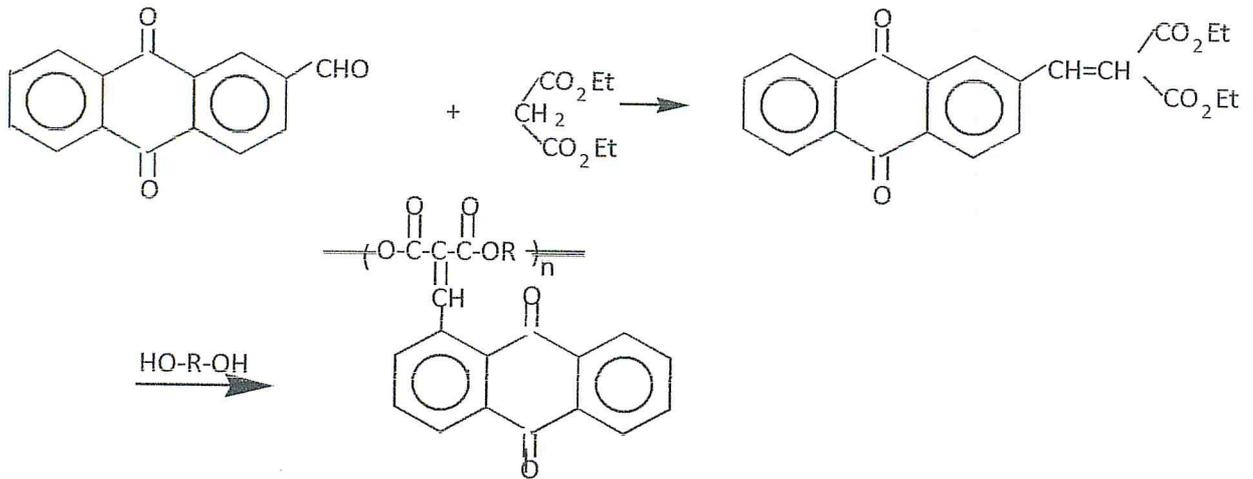


Schéma8 : La réaction de l'hydroquinone pendante de la matrice d'un polymère

III-2. Polymérisation d' addition des monomères vinyliques :

Les monomères rédox polymérisables ont le privilège de donner des polymères dont la composition et la structure seraient bien définies, et qui sont facilement caractérisés par les techniques d'analyse usuelles.

Spinner et ses collaborateurs ont synthétisé le poly(2,5-dihydroxy-4-vinyldiphénylesulfone) à partir du monomère ayant les fonctions hydroxyles protégées par des groupements pyraniloxylys et dont la synthèse est conçue comme présentée dans le Schéma 9 [30].

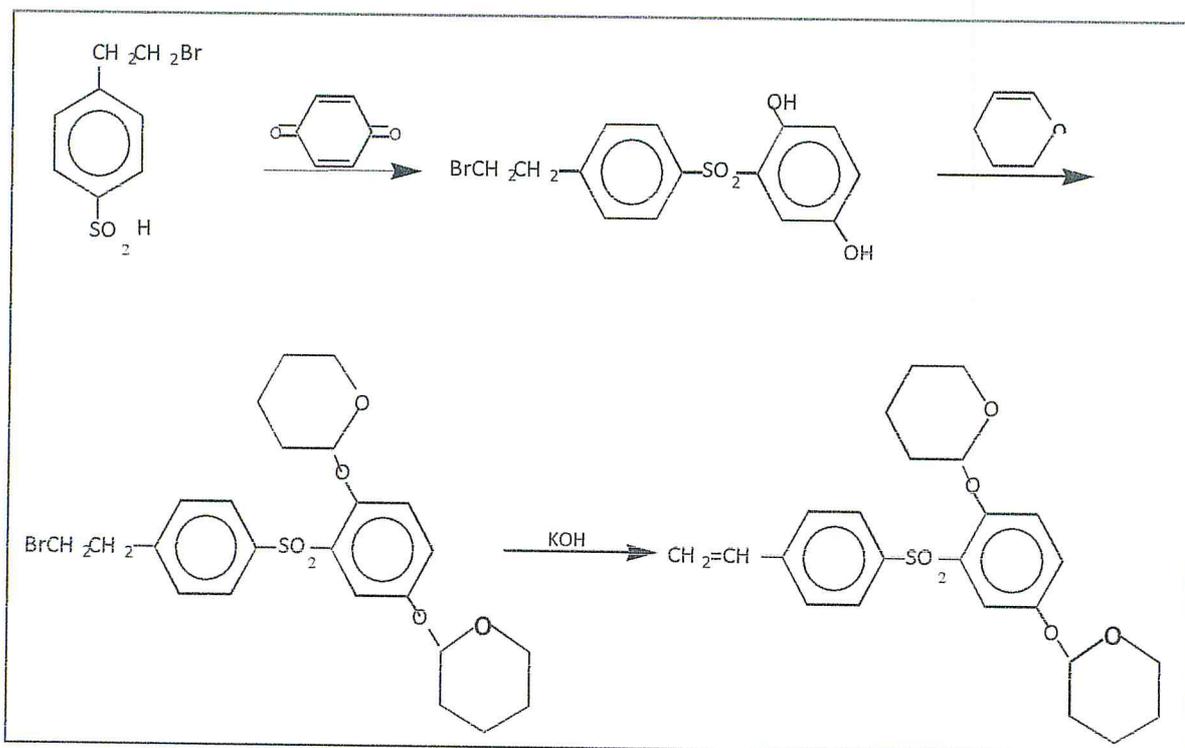


Schéma 9 : Pyraniloxy comme groupement protecteur.

Moulay et Daly ont synthétisé des monomères vinyliques suivants en utilisant les réactions de Grignard et de Wittig [31] : 5-vinyl-1,3-benzodioxole, 3,4-diméthoxystyrène, 2,3-diméthoxystyrène, 6-vinyl-1,4-benzodioxane, et 3-vinyl-1,3-benzodioxole.

Les systèmes rédox "quinone-hydroquinone" deviennent stables par annellation des quinones avec les noyaux aromatiques. Dans ce but, plusieurs dérivés des poly(vinylnaphtalène)s et des poly(vinylanthraquinone)s sont préparés, à partir de différents monomères tels que le 2,3-diméthyl-5-vinylnaphtalène et les deux isomères du vinylanthraquinone [32].

II-3-Attachement des unités rédox sur des matrices prêtes:

Les polymères à transfert d'électrons (rédox) peuvent être préparés par attachement d'unités rédox sur des polymères déjà synthétisés. Cet attachement est effectué par des réactions organiques connues, entre les unités rédox et les groupements fonctionnels existants sur la matrice polymère. Kamogawa a attaché l'entité hydroquinone sur une matrice polyacrylamide [34]. L'homopolymère ou le copolymère de l'acrylamide est méthylolé avec le formaldéhyde ou le paraformaldéhyde sous des conditions basiques; le traitement du

polyacrylamide méthylolé avec l'hydroquinone sous des conditions acides donne le polyacrylamide rédox .

III- Applications des Polymères Rédox :

Les nombreuses et diverses applications des polymères redox justifient leur importance et leur envergure. Nous citons ci-dessous quelques exemples illustratifs.

Daly et Kaufmann ont montré la grande efficacité du poly(styrène-co-3-vinyl-5-*t*-butyl-1,2-benzoquinone) dans l'oxydation des amines primaires en cétone.

Les polymères sous leur forme réduite sont utilisés dans la réduction des ions métalliques, pour les déposer ou les précipiter de leurs solutions. Maneck , à l'aide d'une résine polyvinylhydroquinone, a pu précipiter plusieurs métaux de leurs solutions sous leur forme ionique [35]. De cette manière, l'argent est déposé d'une solution de nitrate d'argent, et le sélénium d'une solution d'acide sulfurique et de sélénate. Dans tous les cas, les métaux déposés peuvent être dissous sans affecter la résine rédox.

De son côté, Cassidy a procédé à l'oxydo-réduction des ions métalliques moyennant une résine réticulée de polyvinylhydroquinone sulfonée compactée dans une colonne [36].

Roberts et ses collaborateurs ont couplé une colonne rédox à une colonne échangeuse d'ions pour séparer et identifier le fer, le nickel, le chrome et le vanadium en solution [36].

Les polymères rédox sous leur forme réduite ont des propriétés antioxydantes vue leur grande réactivité avec l'oxygène. Cette propriété est utilisée pour contrôler la détérioration due à l'oxydation de plusieurs matériaux tels que les caoutchoucs, les huiles, les peintures et autres. En plus, ces résines rédox permettent d'accélérer le processus du séchage de quelques peintures et de stabiliser les monomères vinyliques de l'autopolymérisation.

PARTIE EXPERIMENTAL

I-Généralités :

La spectroscopie infrarouge (IR) a été effectuée à l'aide d'un appareil FT-IR du type GENESIS II. Les échantillons solides ont été introduits sous forme de pastille de KBr. Les liquides ont été examinés à l'état pur étalés sur une pastille de KBr.

Les indices de réfraction ont été estimés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil de type MELTING POINT APPARTUS.

Les rayons ultraviolets appelés couramment UV sont un rayonnement électromagnétique de même nature que la lumière visible mais dont les longueurs d'onde sont inférieures et donc non perceptible par l'oeil.

Le rayon ultraviolets ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU et sont traités à l'aide d'un logiciel PC1201.

II-Bromation du 1,2-Diméthoxybenzène (Vématrole):

Afin de synthétiser le 4-Bromovématrole, nous avons testé deux modes opératoires :

II-1 :1^{er} mode opératoire:

On a refroidit 27,6g de vématrole dans 100 ml de tétrachlorure de carbone (CCl_4) à 0°C .

Puis on ajoute lentement « goutte à goutte » 64g d'une solution de brome dans le CCl_4 en maintenant la température comprise entre 0°C et 5°C . L'addition terminée, on agite pendant 2 heures, on obtient un précipité de couleur jaune orange.

On filtre sur Büchner. On lave le précipité avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Après séchage, on recristallise le solide dans l'éthanol, on obtient des cristaux blancs.

II-2 : 2^{ème} mode opératoire:

On dissout 6,901g (0,05 mol) de vératrole dans 20 ml d'acide acétique et on refroidit à 0°C, puis on ajoute lentement une solution de 8g de brome (0,05 mol) dans 30 ml d'acide acétique. On agité pendant une heure.

Après évaporation du solvant, on ajoute 25ml d'éther de pétrole et on lave avec 5% de la soude dans l'eau . On verse le mélange dans une ampoule à décanter, on récupéré la phase organique, on sèche avec le sulfate de sodium anhydre puis on évapore l'éther de pétrole.

Le produit obtenu est une huile jaune.

III-Synthèse du sel imidazolium de sodium :

On introduit dans ballon 10 mmol de la solution de la soude a 33% on ajoute 10 mmol d'imidazole et on chauffe à 100°C pendant 10 min.

On laisse la solution refroidir. Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaune hydroschopice.

IV- Réaction de substitution du bromure par l'imidazolium (Synthèse du monomère):

Cette réaction a été réalisée sur les deux produits issus de la bromation du vératrole.

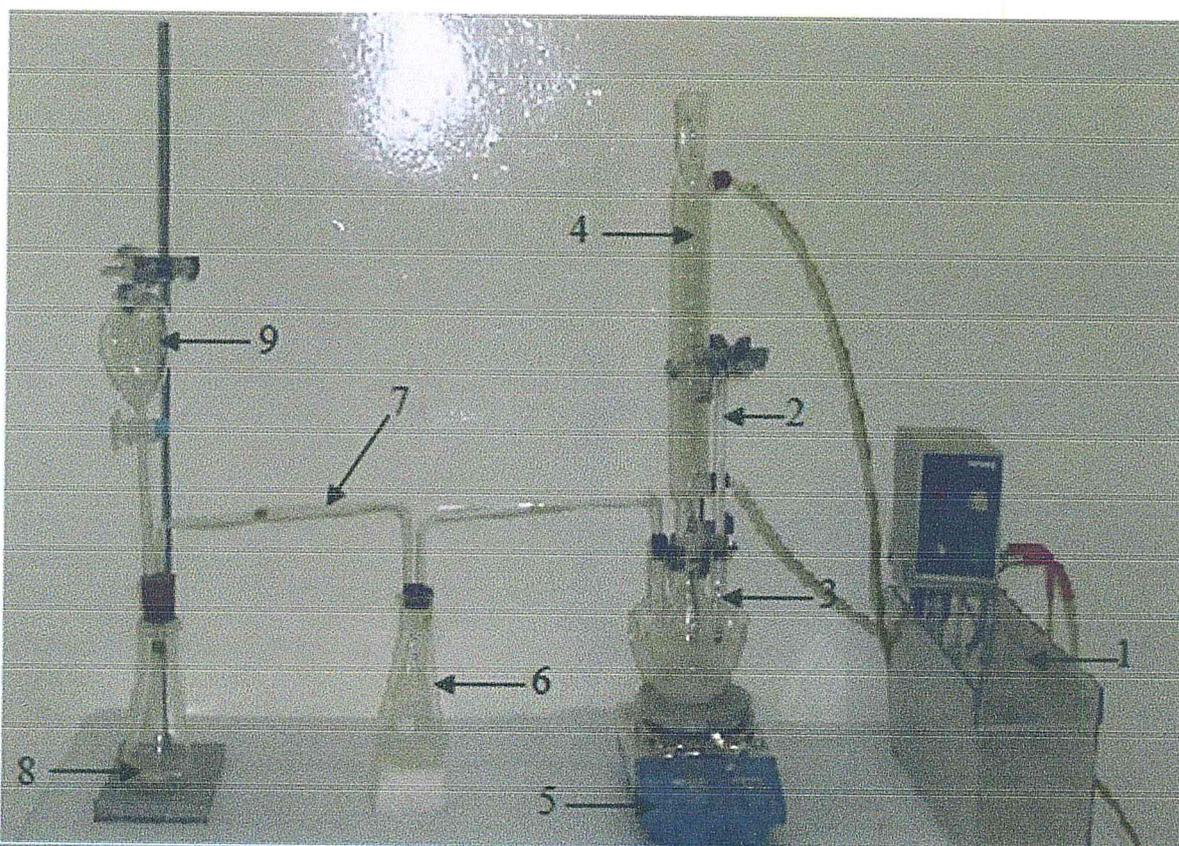
On dissout 30 mmol du vératrole bromé dans 50 ml de diméthylformamide DMF, et on chauffe jusqu'à 60°C à l'aide de montage à reflux .

Puis on ajoute 30 mmol du sel imidazolium, et on agite pendant 1 heure. Le précipité est filtré, lavé et laissé sécher.

V- Réaction de Chlorométhylation:

On fait dissoudre 0,3 g de paraformaldéhyde dans 4 ml d'acide chlorhydrique concentré. A cette solution, 36 ml d'acide acétique concentré sont ajoutés. On fait barboter le chlorure d'hydrogène dans la solution pendant qu'elle est en agitation intense, Montage 1. Après avoir obtenu un mélange homogène, 1g du produit à chlorométhyliser sont introduites, et on laisse la réaction pendant une heure à une température de 64°C.

La phase liquide est versée dans une ampoule à décanter contenant une solution 5% de carbonate de sodium (Na_2CO_3) pour la neutralisation, puis on ajoute l'éther. Après agitation on sépare les deux phases, la phase éther est séchée avec le sulfate de magnésium anhydre, puis on évapore le solvant et on récupère le produit s'il existe.[30]



Montage1 : Réaction de chlorométhylation

- (1) Bain thermostaté.
- (2) Thermomètre.
- (3) Ballon tricol.
- (4) Réfrigérant.
- (5) Plaque chauffante-agitateur magnétique .
- (6) Piège protecteur.
- (7) Coude.
- (8) Récipient contenant le chlorure de sodium.
- (9) Ampoule à brome contenant l'acide sulfurique.

RESULTATS ET
DISCUSSIONS

I-Characterisation du vératrole :

Le 1,2-Diméthoxybenzène, généralement connu sous le nom du vératrole, est un composé organique avec la formule $C_6H_4(OCH_3)_2$. C'est un liquide sans couleur, avec une odeur plaisante. Sa température de fusion est $23^\circ C$, et son indice de réfraction est de 1,5339(1,5337) à $17,9^\circ C$. [37]

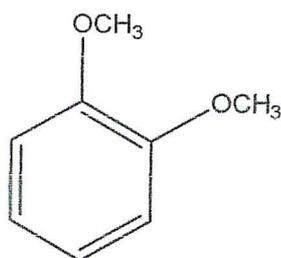


Schéma10 : la formule du vératrole

Les tests de solubilité effectués sur le 1,2-diméthoxybenzène, montrent qu'il est soluble dans l'éthanol et le diéthyléther, et non soluble dans l'eau.

Le spectre UV (figure 4) montre une bande à 283nm attribuée au 1,2-diméthoxybenzène.

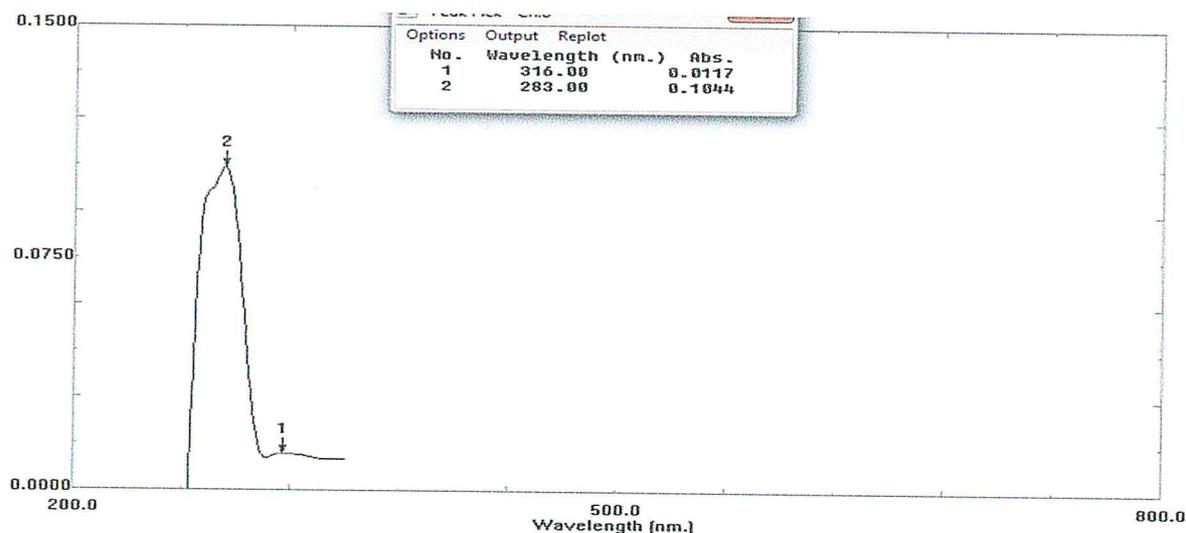


Figure 4: Spectre UV du vératrole dans le DMF

Le spectre FTIR du vératrole (figure5) montre un pic à 1028 cm^{-1} dû aux elongations symétriques de la liaison C-O-C, un autre entre $1230\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ dus aux elongations asymétriques de la liaison C-O-C, le pic à 747 cm^{-1} est dû au déformation hors du plan des C=C aromatiques.

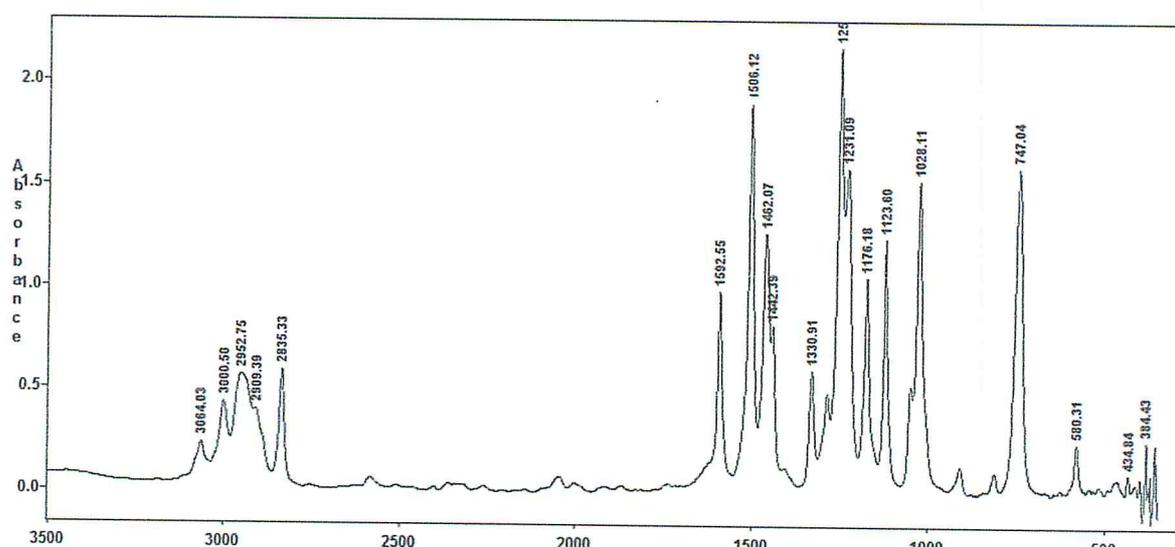


Figure 5 : Spectre FTIR du vétratole

Bandes (cm ⁻¹)	Attribution
3063-3000	Elongation des C-H aromatiques
2966-2838	Elongation des C-H de -CH ₃
1600 et 1500	Elongation C=C du cycle aromatique
1285-1221	Elongation asymétrique de C-O-C
1041-1023	Elongation symétrique de C-O-C
744-757	Déformation angulaire hors du plan des C=C aromatique

Tableau 5 : Bandes caractéristiques des produits à base de la vétratole

II-Réaction de la bromation du vétratole :

II-1:1^{er} mode opératoire :

Le brome réagit avec la vétratole en donnant un précipité jaune, après filtration et recristallisation, on a obtenue des cristaux blancs avec un rendement de 71%.

Caractérisation des cristaux:

Le produit obtenu est soluble dans le chloroforme, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle, le THF, le DCM, et le DMF. Par contre, il est insoluble dans l'eau et l'éthanol.

Sa température de fusion $T_f = 86\text{ }^\circ\text{C}$. D'après la littérature, le 4,5-dibromovétratole est un cristal blanc, sa température de fusion est 86°C , ce qui nous laisse penser qu'il s'agit du 4,5-dibromovétratole.

Le spectre UV (figure 6) des cristaux blancs donne une bande à 293 nm. En comparant ce spectre à celui du vétratole, on constate qu'il y a un déplacement de la bande vers les longueurs d'onde plus grandes à cause de la substitution de deux groupements auxochromes (deux atomes de bromes).

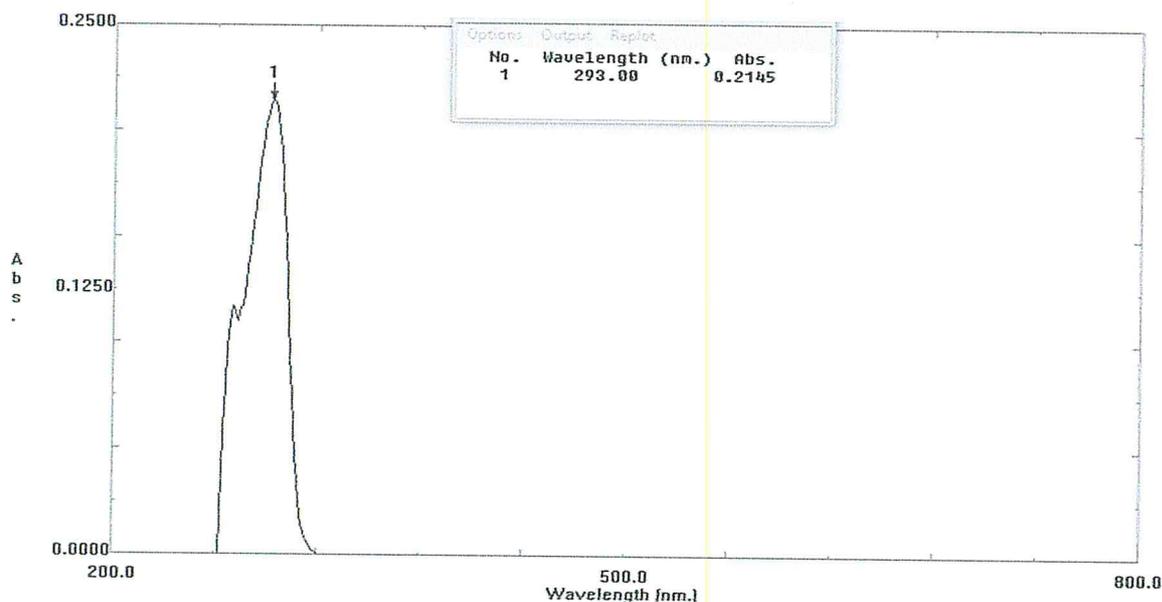


Figure 6 : Spectre UV du 4,5-dibromovétratole dans le DMF

Le spectre FTIR des cristaux blancs (figure 7) montre un pic à 643 cm^{-1} de la liaison C-Br, et un pic à 844 cm^{-1} des vibrations de déformation hors plan de H isolé du noyau benzénique. Ceci confirme qu'il s'agit du 4,5-dibromovératrole.

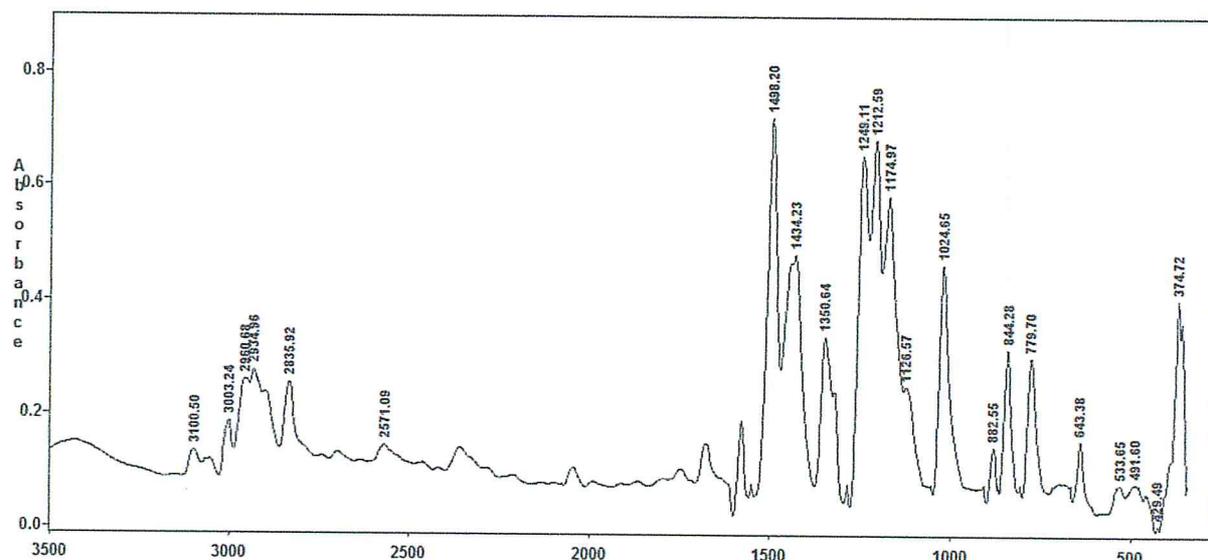


Figure 7 : Spectre FTIR du 4,5-dibromovératrole

Bandes (cm^{-1})	Attribution
3100-3003	Elongation des C-H aromatiques
2960-2835	Elongation des C-H de $-\text{CH}_3$
1024	Elongation du C-O ether
643	Elongation du C-Br

Tableau 6 : Principales bandes caractéristiques du 4,5-dibromovératrole

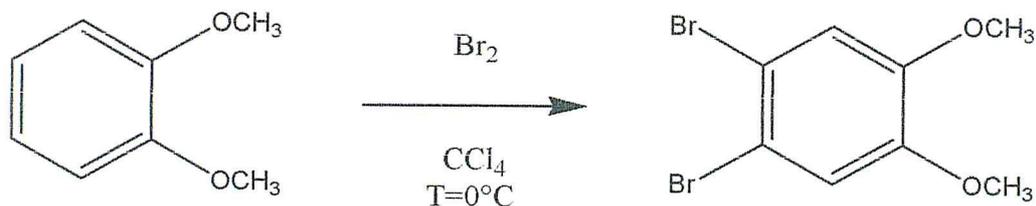
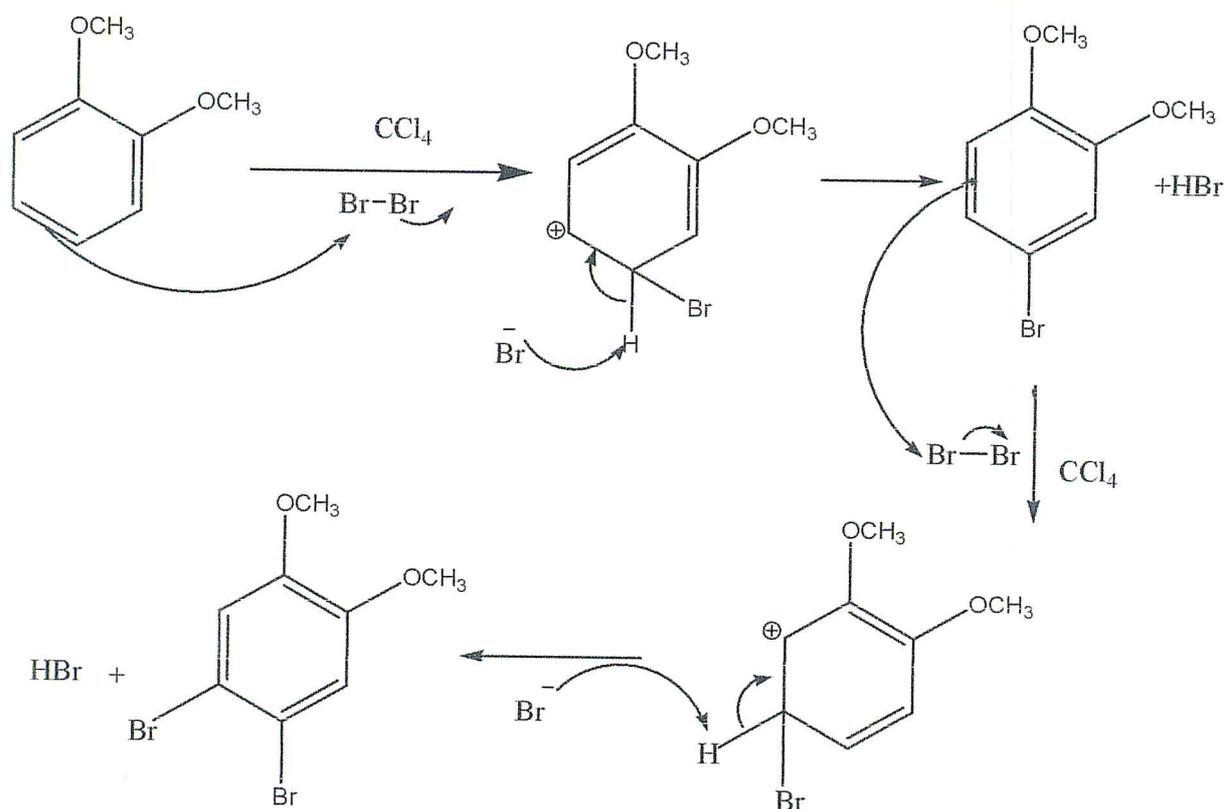


Schéma 11 : Réaction de la dibromation du vératrole.

Nous avons proposé un mécanisme pour la dibromation du vétratole



II-2 : 2^{ème} mode opératoire:

Le brome réagit avec la vétratole dans l'acide acétique glacial en donnant un produit huileux avec un rendement de 75%.

Caractérisation du produit obtenu :

Le produit huileux est soluble dans le DCM, le DMF, le chloroforme, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle. Par contre il est insoluble dans l'eau.

L'indice de réfraction du produit huileux est $n = 1,5655$. D'après la littérature, l'indice de réfraction du 4-bromovératrole est $n = 1,57$, ce qui nous laisse penser qu'il s'agit du 4-bromovératrole.

Le spectre UV (figure 8) du produit huileux donne une bande à 286 nm, ce petit déplacement vers les longueurs d'onde plus grandes est dû à la substitution d'un groupement auxochrome (un atome de brome).

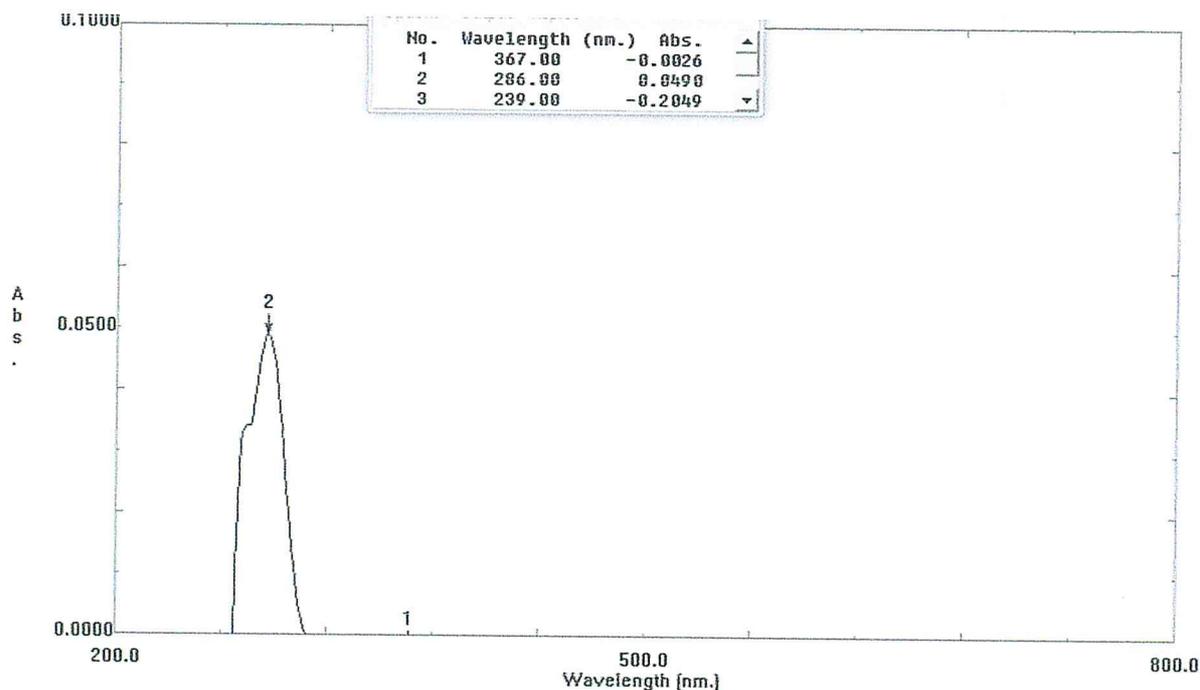


Figure 8 : Spectre UV du 4-bromovératrole dans le DMF

Le spectre FTIR du 4-bromovératrole (figure 9) confirme nos suppositions par l'apparition d'une bande à 846cm^{-1} due aux vibrations de déformation hors du plan d'un noyau benzénique trisubstitué en position 1,2 et 4. La liaison C-Br est confirmée par les bandes à 584 et 621cm^{-1} .

Ceci confirme qu'il s'agit du 4-bromovératrole.

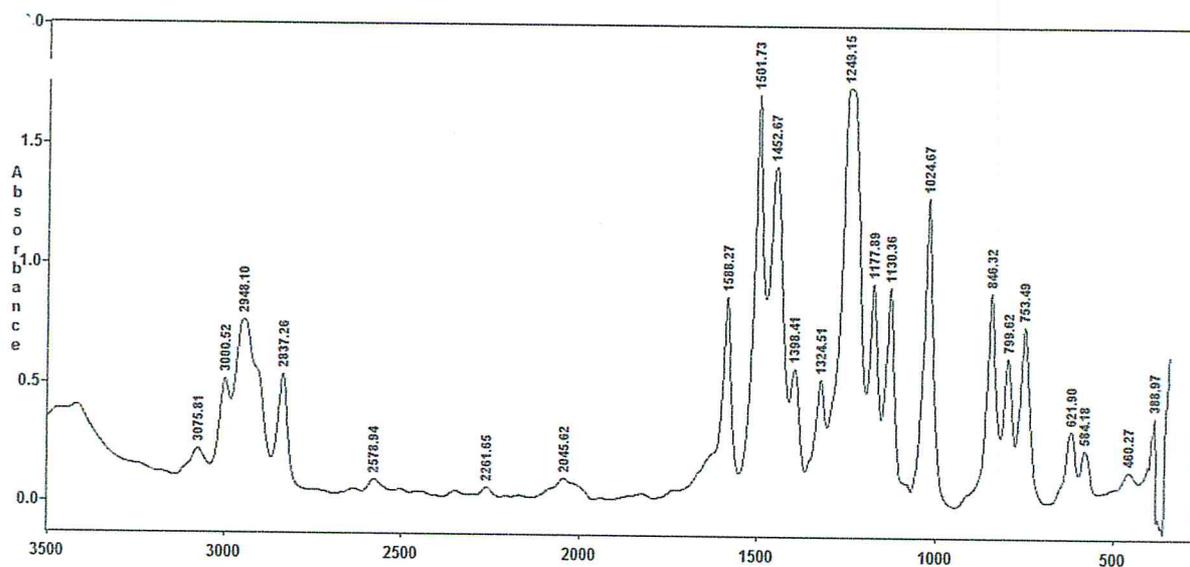


Figure 9 : Spectre FTIR du 4-bromovératrole

Bandes (cm ⁻¹)	Attribution
3000-3007	Elongation des C-H aromatiques
1501	Elongation des C=C aromatiques
846	Elongation du aromatique 1,2,4 trisubstitué
584 et 621	Elongation du C-Br

Tableau 7: Principales bandes caractéristiques du 4-bromovératrole

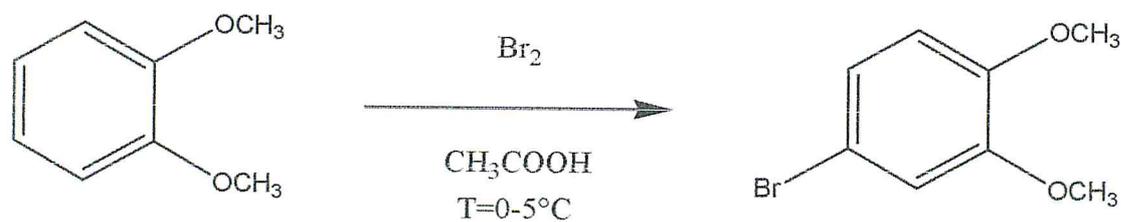
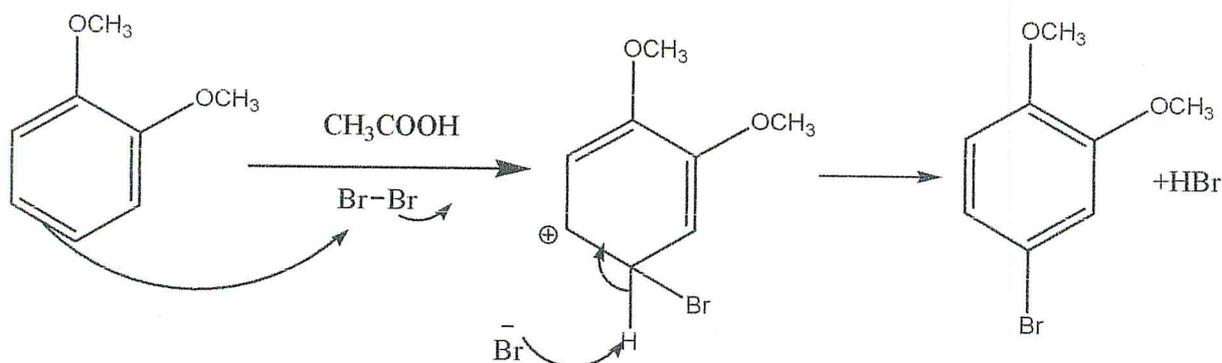


Schéma12 : Réaction de la monobromation de vératro

Mécanisme :



Le produit huileux est le 4-bromovératrole.

III-Synthèse du sel imidazolium de sodium :

L'ion imidazolium de sodium a été synthétisé en faisant réagir l'imidazole avec la soude. On obtient un solide jaune hygroscopique avec un rendement de 55,61%.

Caractérisations de produit obtenu :

Tests de solubilité : Le produit obtenu est soluble dans l'eau et insoluble dans la majorité des solvants organiques.

La température de fusion est de 89°C.

Le spectre FTIR (figure 10) du sel montre une bande à 2360cm⁻¹ due à la présence d'un anion, la bande à 1640cm⁻¹ est due à la présence des liaisons C=C aromatique. Nous observons une large bande vers 3400cm⁻¹ due à la présence de l'humidité, parce qu'il s'agit d'un sel hygroscopique.

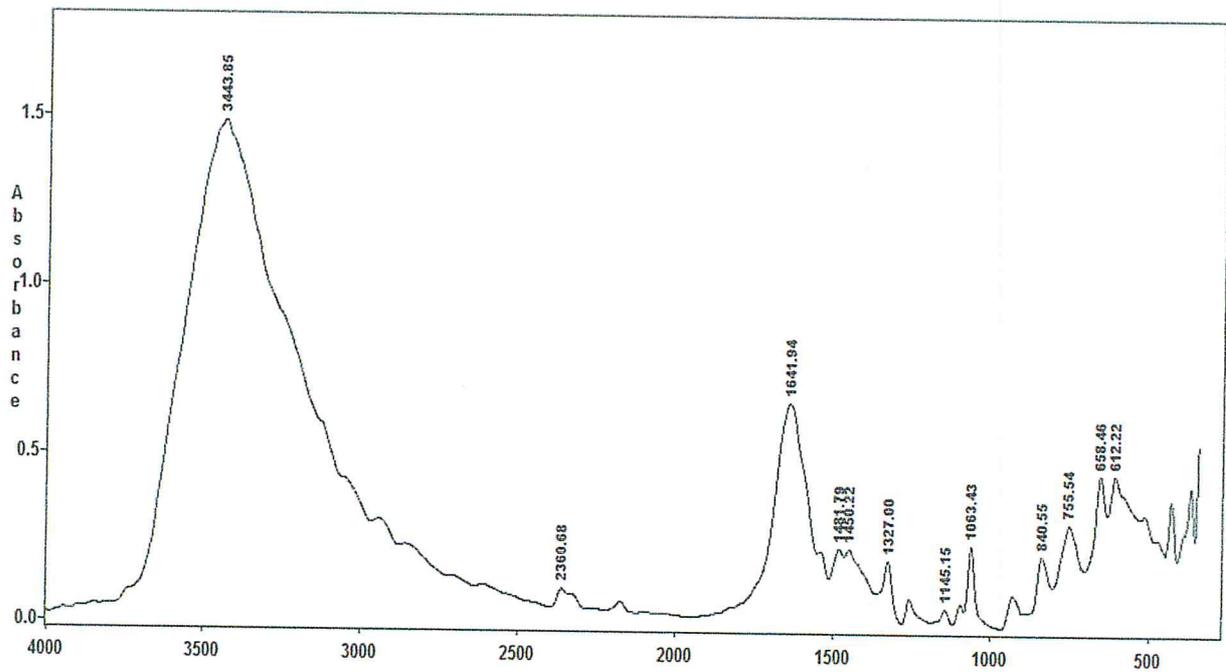


Figure10 : Spectre FTIR du sel imidazolium

Bandes (cm ⁻¹)	Attribution
3443	Humidité
1641	Elongation du C=C aromatique
1327	Elongation du C-N

Tableau 8: Bandes caractéristiques de l'ion imidazolium

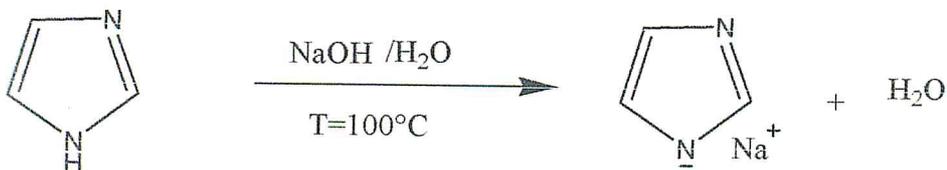


Schéma 13: Réaction de formation de l'ion imidazolium

IV-Synthèse des monomères :

Les cycles aromatiques subissent généralement des substitutions électrophiles. Or, il est possible d'effectuer également des substitutions aromatiques nucléophiles, bien que celles-ci soient plus difficiles. Trois conditions sont nécessaires : un bon nucléophile, un bon groupe partant (en général un halogène) et un solvant polaire. [38]

Afin de réaliser la substitution nucléophile des bromures par le sel imidazolium, et étant donné que le sel imidazolium est soluble seulement dans l'eau, nous avons réalisé des tests de miscibilité de quelques solvants organiques avec l'eau, nous avons trouvé que le DCM, le DMF, et le THF sont miscibles avec l'eau.

IV- 1Synthèse du 4,5-di(imidazolyl)vératrole :

La réaction de substitution des bromures par l'ion imidazolium a été réalisée dans un solvant très polaire le DMF.

Le précipité a été filtré, et le filtrat a été évaporé sous vide.

Caractérisation du précipité :

Le précipité est une poudre de couleur blanche, très soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol. Par contre, il est insoluble dans la plupart des solvants organiques.

Sa température de fusion est supérieure à 350°C.

Ceci confirme qu'il s'agit du bromure de sodium NaBr.

Puisque le NaBr s'est formé, ceci veut dire que la substitution a eu lieu et que notre produit est dans le filtrat.

Caractérisations de produit obtenu :

Après évaporation du solvant, nous avons récupéré un produit de couleur jaune ayant un aspect cristallin avec un rendement de 42%.

1-Tests de solubilité : le produit obtenu est soluble dans le THF, le DMF et insoluble dans le chloroforme et l'eau.

2-Température de fusion : la température de fusion est 98°C.

Le spectre UV (figure 11) donne deux bandes à 293 nm et 256nm, la première est attribuée à la fonction diméthoxybenzène et le deuxième bande est attribuée à la fonction imidazole.

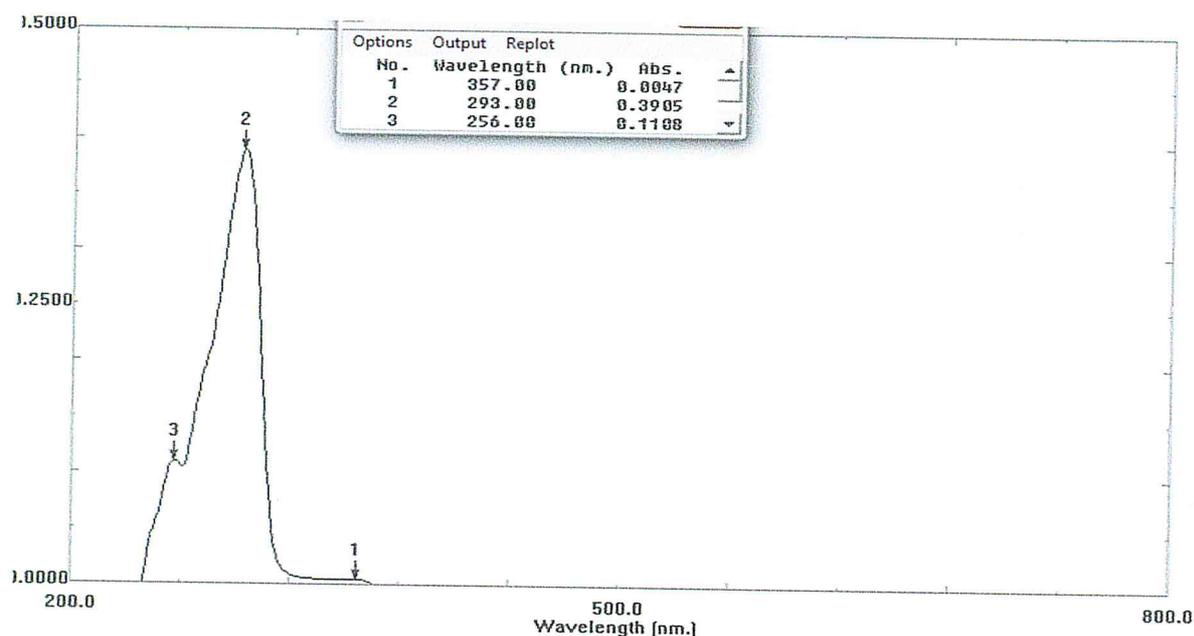


Figure 11: Spectre UV du 4,5-di(imidazolyl)vératrole dans le DMF

Son spectre FTIR (figure 12) montre une bande à 1594 cm^{-1} des vibrations de déformation de la liaison C=N de l'imidazole. En plus, on observe la disparition des pics caractéristiques de la liaison C-Br.

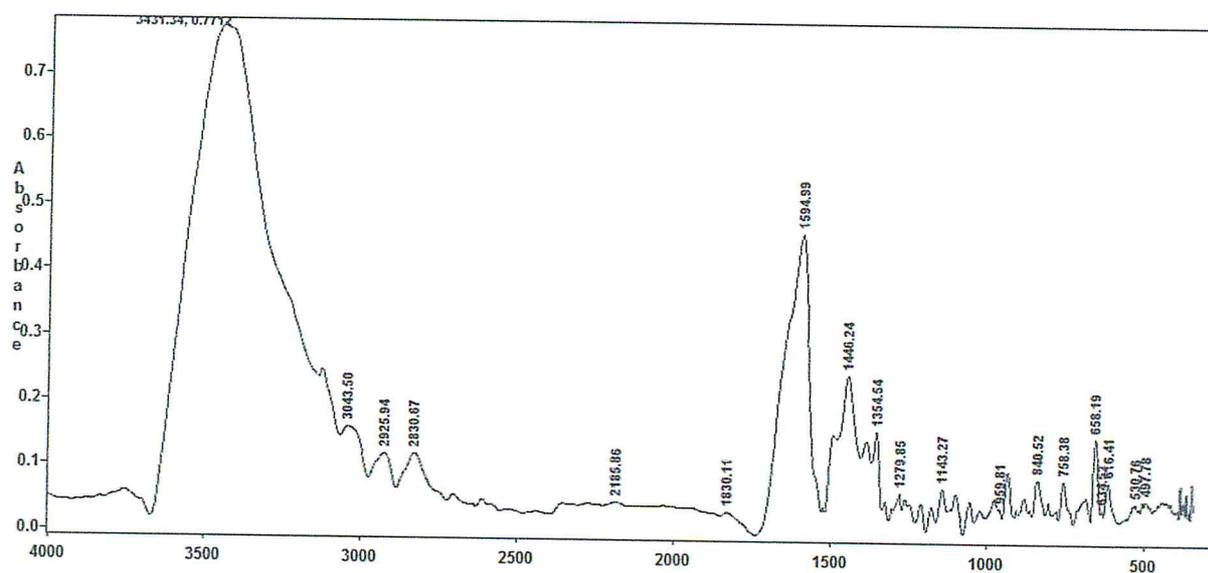


Figure 12 : Spectre FTIR du 4,5-di(imidazolyl)vératrole

Bandes (cm ⁻¹)	Attribution
3431	Elongation du N-H
2925	Elongation des C-H de -CH ₃
1594	Déformation du C=N
1279	Elongation du C-N
1143	Elongation du C-O ether

Tableau 9: Bandes caractéristiques du 4,5-di(imidazolyl)vératrole

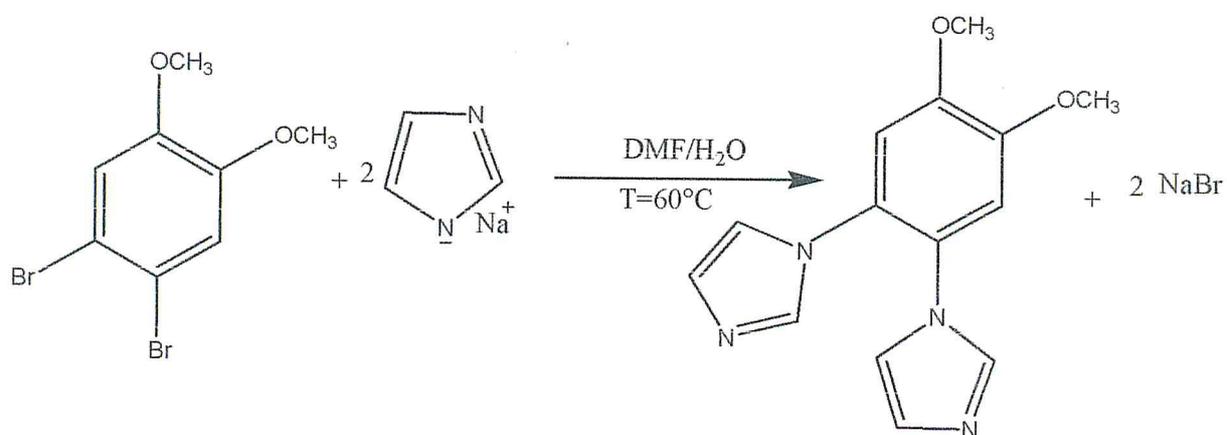


Schéma 14 : Réaction de formation du 4,5-di(imidazolyl)vératrole

IV- 1 Synthèse du 4-(1-imidazolyl)vératrole :

Le produit récupéré du filtrat est une poudre de couleur marron avec un rendement de 36%.

Nous avons aussi observé la précipitation du NaBr.

Caractérisations de produit obtenu :

1-Tests de solubilité : le produit obtenu est soluble dans le THF , le DMF et le THF, insoluble dans le chloroforme et l'eau.

2-Température de fusion : la température de fusion est 101°C.

Le spectre UV (figure 13) montre une bande à 285 nm attribuée à la fonction diméthoxybenzène et une autre à 241 nm attribuée à la fonction imidazole.

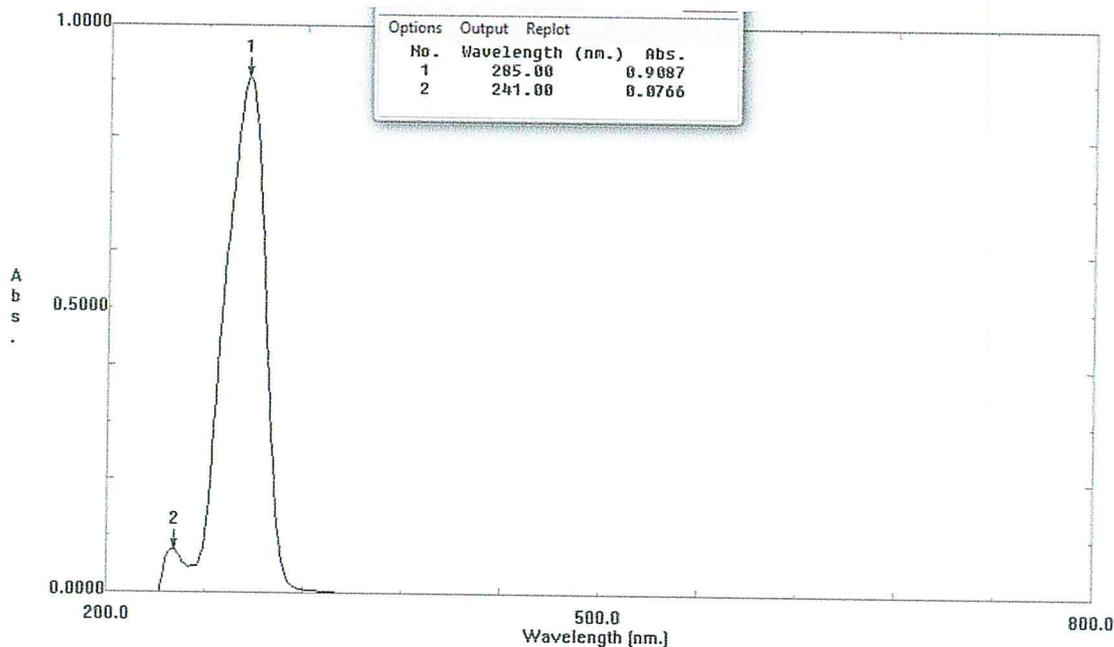


Figure13 : Spectre UV du 4-imidazolyl vétratole dans le DMF

Le spectre FTIR du 4-imidazolyl vétratole montre un pic à 1590cm^{-1} attribué aux élongations C=N de la fonction imidazole.

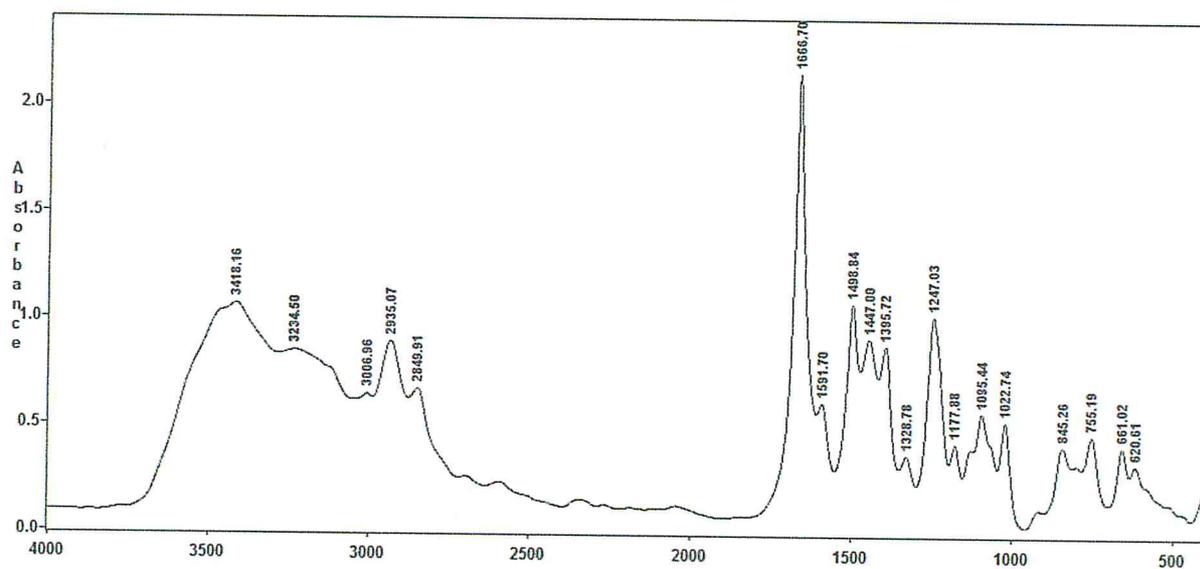


Figure14 : Spectre FTIR du 4-imidazolyl vétratole

Bandes (cm ⁻¹)	Attribution
3418	Elongation du N-H
2935	Elongation des C-H de -CH ₃
1590	Elongation du C=N
1095	Elongation du C-O ether
845	Aromatique 1,2,4-trisubstitué

Tableau 10 : Bandes caractéristiques du 4-imidazolyl vétratole

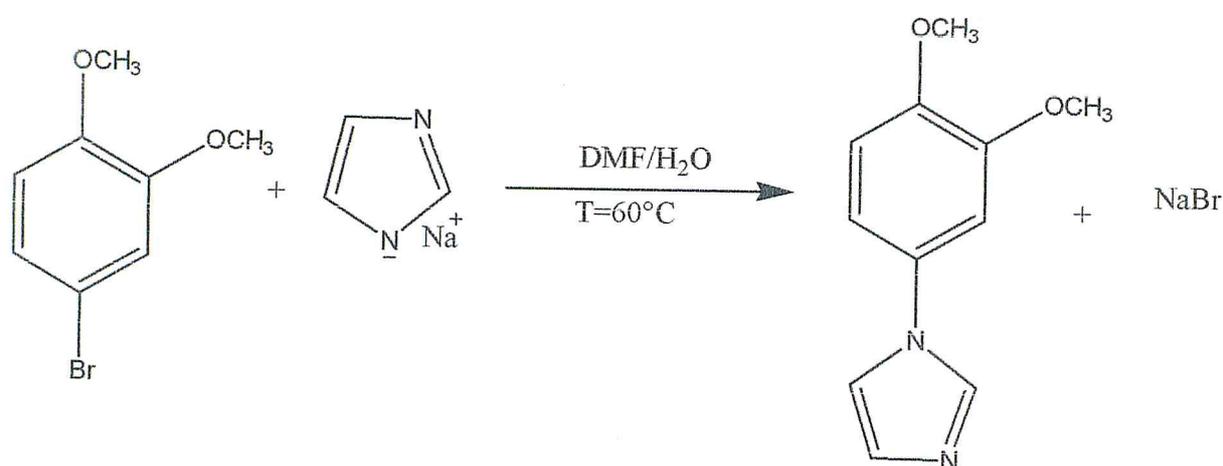


Schéma 15 : Réaction de formation du 4-imidazolyl vétratole

V- Réaction de la chlorométhylation :

La chlorométhylation consiste à greffer des groupements « CH₂Cl » sur les noyaux aromatiques, mais elle présente l'inconvénient d'être souvent accompagnée par des réactions secondaires. La littérature indique que cette réaction est efficace sur la plupart des composés aromatiques, mais délicate dans le cas des composés phénoliques ou aminés, car elle donne souvent des polymères. [39]

Dans ce travail on a utilisé la méthode classique utilisant le formaldéhyde et l'acide chlorhydrique, malgré sa toxicité, vu la disponibilité de ces derniers au niveau du laboratoire.

Le but initial est de réaliser une chlorométhylation des 4-(1-imidazolyl) vératrole afin d'obtenir les polymères redox selon les conditions de M'ZYENE.

V-I : Chlorométhylation du 4-imidazolyl vératrole :

Le 4-(1-imidazolyl) vératrole est une poudre jaune soluble dans l'eau, le dichloroéthane et non soluble dans le THF, le chloroforme et le DMF, sa température de fusion est 250°C.

En examinant les spectres FTIR du 4-(1-imidazolyl) vératrole et celui du produit résultant de la chlorométhylation, figures 15, on remarque l'apparition des bandes principales caractérisant l'entité 4-(1-imidazolyl) vératrole (Tableau 9), et l'absence des bandes caractérisant les groupements CH_2Cl ; la bande entre 3000-3600 cm^{-1} est plus large dans les spectres IR des produits de la chlorométhylation.

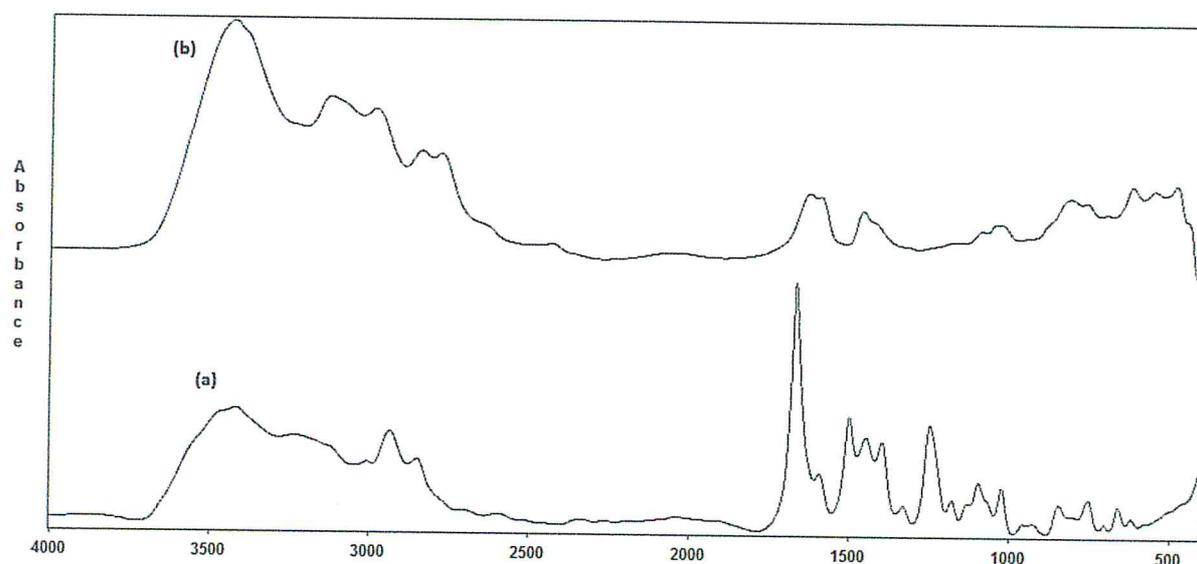


Figure 15 : Spectre IR du (a) 4-imidazolylvératrole
(b) polymère après chlorométhylation

Interprétation :

La première étape est la chlorométhylation du noyau benzénique selon le schéma

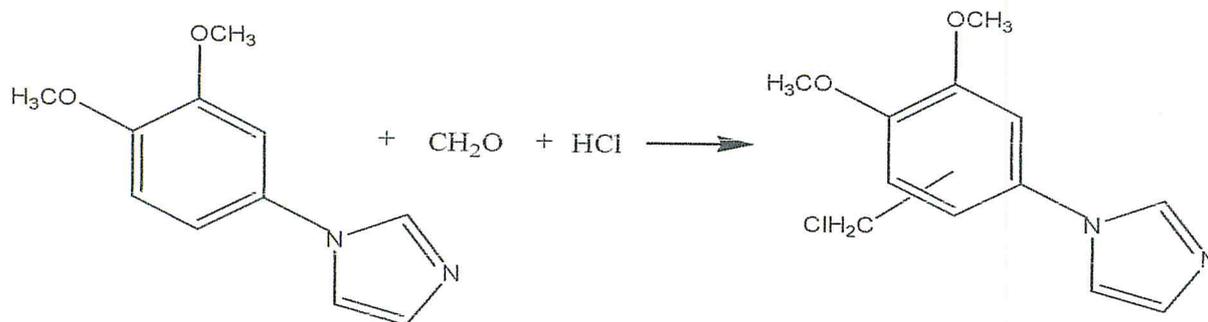


Schéma16 : Chlorométhylation du 4-(1-imidazolyl) vétratole

Une polymérisation se déclenche lors de la réaction de chlorométhylation. Cette polymérisation est une condensation du type Friedel-Crafts, dû à la grande réactivité des noyaux benzéniques diméthoxylés, qui attaquent les noyaux chlorométhylés immédiatement après leur formation, selon le schéma suivant :

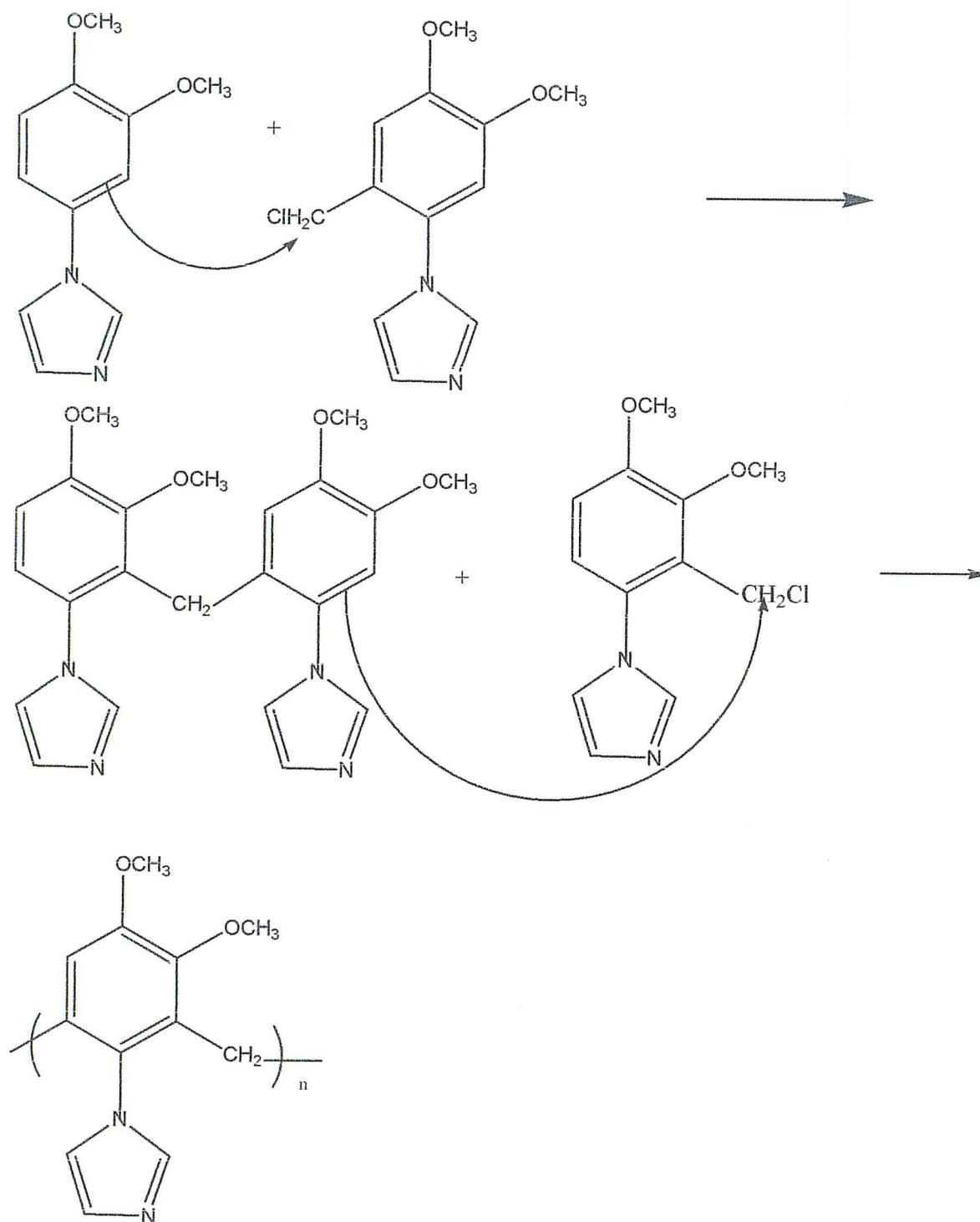


Schéma17: Polymérisation du 4-imidazolylvétratrole

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail de mémoire de master a pour objectif la synthèse d'un polymère rédox à partir du 1,2-diméthoxybenzène.

La réaction de bromation du vétratole dans le tétrachlorure de carbone a donné du vétratole dibromé « le 4,5-dibromovétratole ».

Le 4,5-dibromovétratole est un cristal blanc qui a été synthétisé avec un rendement de 71%, sa température de fusion est 86°C, et qui est en parfaite accord avec la littérature.

La réaction de bromation de vétratole dans l'acide acétique glacial a conduit à la formation du 4-bromovétratole avec un rendement de 70% et un indice de réfraction égale à 1,5655.

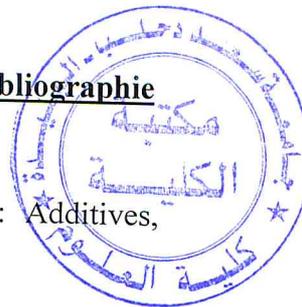
La réaction de substitution nucléophile des bromures par les ions imidazoliums a été réalisée avec succès. Le 4-imidazolyl-1,2-diméthoxybenzène est un cristal marron de température de fusion de 101°C, par contre le 4,5-diimidazolyl-1,2-diméthoxybenzène à une température de 98°C.

La réaction de chlorométhylation du 4-imidazolyl-1,2-diméthoxybenzène a donné un polymère, sa température de fusion est de l'ordre de 250°C.

BIBIOGRAPHIE

- [1] T. Yamamoto, T. Morikita, T. Maruyama, K. Kubota, M. Katada, *Macromolecules*, **30**, 5390, **1997**.
- [2] H. R. Allock, K. D. Lavin, G. H. Riding, *Macromolecules*, **18**, 1340, **1985**.
- [3] A. Sittaturkul, *Ph.D Dissertation*, Louisiana State University, Baton Rouge, USA, **1985**.
- [4] M. R. Bryce, W. Devonport, *Advances in Dendritic Macromolecules* ; Newkome, G. R., Ed. ; JAI Press, Inc. : Greenwich, CT; **3**, 61, **1996**.
- [5] G. R. Newkome, V. V. Narayanan, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Macromolecules*, **30**, 5187, **1997**.
- [6] F.Mzyene. Polymers Rédox A partir des dihydroxy/diméthoxybenzène. Thèse de Majister. USDB-Blida 2002.
- [7] K.Smith and D.Bahzad, *Chem.Commun*, 1996,467.
- [8] Paul Bezodis, James R,Hanson and Philippe Petit The Bromination of phenolic Méthyl Ether with hydrogen bromide using sodium Tungstate and hydrogen peroxide as oxidant, *J.Chem. Research(S)*1996,334-335.
- [9] Jacqueline Bensinaiz Thomas.Mechanistic investigations into the origin of Séléctivity in organic Reactions.Thèse de doctorat ,TEXAS AD&M University, August 2008.
- [10]R.Rajagopal, D.V.Jarikote, R, J, Lahot, Tomas Daniel and K.V. Srinivasan, *Tetrahedron Letters*, 44(2003) 1815-1817.
- [11]Kiyash Tanemura, Tsuneo Suzuki, Yoko Nishida, Koko Satsumabayashi, and Takaaki Huraguchi, *Chemistry Letters VOL.32,N°10*(2003).
- [12]. A. Ram; *Fundamentals of polymer engineering*; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
- [13]. P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; *Encyclopedia of physical science and Technology*, Third Ed. Polymers; 857-901.
- [14] Auzias F.,Bonnell A., Pot D. : Evolution des ciments dentaires: du ciment aux orthophosphates au ciment au ionomère de verre. *Encycl. Med. Chir.(Paris-France),Odontologie*, 23065 K10 , 9-1989
- [15] Deterre R., Froyer G. : *Introduction aux matériaux et polymères. Technique et*

- documentations, 1997, Paris
- [16] "Polyaddition." *Wikipédia, l'encyclopédie libre*. (2006),
<<http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyaddition&oldid=6434897>>
- [17] "polymères." *Microsoft® Encarta® 2006* [CD]. Microsoft Corporation (2005).
- [18] S. Moulay, *L'Actualité Chimique*, 12, Juillet-Août **2000**.
- [19] N. M. Weinshenker, C. M. Shen, *Tetrahedron Lett.*, 3281, 1972.
- [20] G. Manecke, *Pure Appl. Chem.*, 38, 81, **1974**.
- [21] T. Brunelet, G. Gelbard, A. Guyot, *Polymer Bull.*, 5, 145, **1981**.
- [22] T. Brunelet, G. Gelbard, *Nouv. J. Chim.*, 7, 483, **1983**
- [23] S. Moulay, *Iran. Polym. J.*, 10, 77, **2001**
- [24] M. L. Hallensleben, *J. Polym. Sci. Symp.*, 47, 1, **1974**.
- [25] F. M. Menger, H. Shinozaki, H. C. Lee, *Org. Chem.*, 145, 2724, **1980**.
- [26] R. D. Hutchins, N. R. Natale, I. M. Taffer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1088, **1978**.
- [27] G. A. Crosby, *USA Patent* 3928293, **1975** ; *Chem. Abstr.*, 84, 106499u, **1976**.
- [28] H. G. Cassidy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 402, **1949**.
- [29] G. Izoret, *Compt. Rend.*, 253, 274, **1961**.
- [30] G. Manecke, *Z Elektrochem.*, 58, 369, **1954**.
- [31] W. H. Daly, S. Moulay, *J. Polym. Sci. Polym Symp*, 74, 227, **1986**.
- [32] G. Manecke, W. Stork, *Chem. Ber.*, 94, 300, **1969**.
- [34] H. Kamogawa, *J. Polym. Sci.*, B-3, 283, **1965**; *ibid.*, *J. Polym. Sci. A-1*, 5, 2705, **1967**.
- [35] G. Manecke, G. Kosmehl, R. Gawlik, G. Hartwich, *Angew. Makromol. Chem.*, 6, 89, **1969**.
- [36] H. G. Cassidy, *XXIII Intl. Cong. Pure Appl. Chem., Macromolecular Prep.*, Boston, 1, 427, **1971**.



[37] Yannai, Shmuel. (2004) Dictionary of food compounds with CD-ROM: Additives, flavors, and ingredients. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC.

[38] Chimie organique 1 – Chapitre 8 – Complément © 2008 Les Éditions de la Chenelière inc.

[39] S. Roe, D. C. Sherrington, *Europ. Polym. J.*, 23, 195, 1987.