

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saâd Dahlab de Blida

Faculté des sciences

Département de chimie



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de MAGISTER

Option : Chimie physique des polymères

Par

M^{elle} M'zyene Fatima

THEME

(*)

POLYMERES REDOX A PARTIR
DES DIHYDROXY/DIMETHOXYBENZENES

Soutenue devant le jury composé de :

Mr. Rachid Belal	Maître de Conférences (Université de Blida)	Président
Mr. Boudjmaâ Hamada	Professeur (Université de Boumerdès)	Examineur
Mr. NourEddine Gabouze	Maître de Recherche (HCR)	Examineur
Mr. Mohammed Mouzali	Professeur (U.S.T.H.B)	Examinatcur
Mr. Saâd Moulay	Maître de Conférences (Université de Blida)	Rapporteur

*) Une partie de ce travail a fait l'objet d'une communication au 6^{ème} congrès de la Société Algérienne de Chimie, Sétif, Mai 14-16, 2002.

2002

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saâd Dahlab de Blida

Faculté des sciences

Département de chimie



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de MAGISTER

Option : Chimie physique des polymères

Par

M^{elle} M'zyene Fatima

THEME

(*)

**POLYMERES REDOX A PARTIR
DES DIHYDROXY/DIMETHOXYBENZENES**

Soutenue devant le jury composé de :

Mr. Rachid Belal	Maître de Conférences (Université de Blida)	Président
Mr. Boudjmaâ Hamada	Professeur (Université de Boumerdès)	Examineur
Mr. NourEddine Gabouze	Maître de Recherche (HCR)	Examineur
Mr. Mohammed Mouzali	Professeur (U.S.T.H.B)	Examineur
Mr. Saâd Moulay	Maître de Conférences (Université de Blida)	Rapporteur

*¹) Une partie de ce travail a fait l'objet d'une communication au 6^{ème} congrès de la Société Algérienne de Chimie, Sétif, Mai 14-16, 2002.

2002

DEDICACES

Aux lumières qui ont toujours éclairé mon chemin

Aux sources de mon énergie

A ce que j'ai de plus chers au monde :

Mes chers parents.

A mes chers frères et sœurs : Said et sa femme Ftima, Farid et sa fiancée Ouiza, Hayet et son époux Said, Arezki, Kamel, Karim, et Nabil.

A l'adorable petite Nacima.

A toute ma famille.

A mon cher promoteur M^r Saâd Moulay qui était très patient.

A tous mes professeurs.

A mes copines : Souad, Djidji, Razika, Lila, Sihem, Zakia, Fthia, Ibtissem, Rym, Rachida

Assia, et Faïza.

A tous mes amis et collègues.

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 moléculaire et macromoléculaire, au département de chimie, Faculté des sciences, université de Blida, sous la direction scientifique de Mr Saâd Moulay. Je tiens à le remercier pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience et d'efficacité, pour ses conseil précieux qui m'ont très bien orienté, son soutien moral et surtout pour sa confiance. Qu'il trouve ici l'assurance de ma vive gratitude.

Je remercie Dr. Rachid Belal pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ce travail. Je tiens à le remercier aussi pour les efforts qu'il a fait pour nous aider, pour sa gentillesse et sa modestie.

Mes remerciements vont aussi aux Professeurs Mohamed Mouzali et Boudjmaâ Hamada, et au Dr. Nour Eddine Gabouze, qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie le professeur Boudjmaâ Hamada pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour m'avoir aidée et conseillée .

Mes remerciements vont particulièrement au Dr. Nour Eddine Gabouze pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier vivement M^r Brahim Errahmani qui était toujours là à me procurer l'aide qu'il fallait.

Je remercie mes parents, mes frères et sœurs, qui étaient toujours à mes cotés, et m'ont tant aidée et soutenue. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Que mes copines, amis, collègues, croient en ma sincère reconnaissance, pour leur soutien et leur encouragement.

Mes remerciements vont aussi à ceux qui, de près ou de loin, ont eu l'amabilité de m'aider et ont contribué à la réalisation de ce travail, notamment M^r Hadidi Nabil, le technicien du laboratoire d'analyse, qui a assuré le déroulement des analyses avec efficacité. Aussi, je tiens à remercier les techniciens de laboratoire : Sounila, Rachid, Belkacem, qui ont toujours eu la gentillesse de m'aider.

RESUME

Des polymères rédox de condensation sont obtenus lors de la chlorométhylation des dihydroxybenzènes et de leurs précurseurs.

Les polymères rédox obtenus à partir des dihydroxybenzènes sont insolubles et infusibles, et de couleur sombre.

La chlorométhylation des diméthoxybenzènes a donné des polymères rédox précurseurs, sous forme de poudres blanches, insolubles dans la plupart des solvants organiques sauf le chloroforme.

La bromation est la réaction chimique effectuée sur ces derniers pour mettre en évidence leur grande réactivité chimique. Elle n'a eu lieu que sur le poly1,3-diméthoxybenzène, ce qui prouve la grande réactivité de l'entité *meta* diméthoxybenzène par rapport aux deux isomères *ortho* et *para*.

La réaction de ces polymères rédox précurseurs avec le HBr dans l'acide acétique, a donné les polymères rédox correspondants. Ces derniers étaient stables à l'air, car ils demeuraient solubles dans le méthanol.

Les potentiels rédox de demi oxydation du polycatéchol et du polyhydroquinone sont de 1017 mV et 1080 mV respectivement, à 25 °C. Alors que ceux de la catéchol et de l'hydroquinone sont estimés à 832 mV et 750 mV, respectivement, dans les mêmes conditions.

Les différents produits ont été caractérisés par des méthodes analytiques telles que : FT-IR et DSC. A la base de ces analyses, les structures des différents polymères ont été proposées.

ABSTRACT

Condensation redox polymers have been synthesized by chloromethylation of dihydroxybenzenes and their precursors.

Redox polymers from dihydroxybenzenes were dark, insoluble and infusible resins.

Chloromethylation of dimethoxybenzenes gave redox polymer precursors as white powders, insoluble in most organic solvents, but were soluble in chloroform.

Bromination was the only chemical reaction carried out on redox polymer precursors to investigate their chemical reactivity. It took place only in case of poly1,3-dimethoxybenzene.

This revealed the high reactivity of the *meta* dimethoxybenzene moiety.

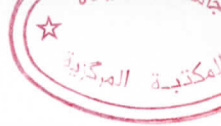
Reaction of these polymer precursors with HBr in acetic acid, gave the corresponding polydihydroxybenzenes. These materials exhibited high stability to air, because they remained methanol-soluble for a long period of time.

Redox mid-potentials of polycatechol and polyhydroquinone were established to be 1017 mV, and 1080 mV respectively at 25 °C, while those of catechol and hydroquinone were found to be 832 mV and 750 mV respectively, at the same conditions.

The different products were characterized by analytical methods : FT-IR and DSC. Based on these analyses, the structures of these polymers were proposed.

Introduction générale	1
Partie théorique	4
<i>Chapitre I : Polymères fonctionnels</i>	5
I - Introduction	5
II - Fonctionnalisation des polymères	6
III- Choix du polymère pour la synthèse	7
IV - Avantages des polymères dans la synthèse	7
V - Différentes familles des polymères fonctionnels	8
V-1- Polymères réactifs	8
<i>V-1-a- Polymères d'oxydoréduction</i>	8
<i>V-1-b- Polymères halogénants</i>	10
<i>V-1-c- Polymères acylants</i>	10
<i>V-1-d- Polymères échangeurs d'ions</i>	11
<i>V-1-e- Autres polymères réactifs</i>	12
V-2- Polymères porteurs	13
<i>V-2-a- Polymères protecteurs</i>	14
V-3- Polymères catalyseurs	15
<i>V-3-a- Catalyse acide-base</i>	16
<i>V-3-b- Catalyse triphase et catalyse par cosolvant</i>	17
<i>V-3-c- Catalyse par les complexes des métaux de transition</i>	17
V-4- Polymères spécifiques	18
<i>V-4-a- Fixation de cations</i>	18
<i>V-4-b- Polymères chiraux</i>	19
<i>Chapitre II : Polymères rédox</i>	21
I - Introduction	21
II - Polymères rédox précurseurs	22
III- Synthèse des polymères rédox	24
III-1- Polymères de condensation	24
<i>III-1-a- Unités rédox dans la matrice</i>	25
<i>III-1-b- Unités rédox pendantes de la matrice</i>	26
III-2- Attachement des unités rédox sur des matrices prêtes	27
III-3- Polymérisation d'addition des monomères vinyliques	29

III-4- Comparaison des trois méthodes.....	30
IV- Propriétés des polymères rédox.....	32
IV-1- Polymères de condensation.....	32
IV-2- Polymères d'addition.....	34
V - Comportement antioxydant.....	34
VI- Applications des polymères rédox.....	35
Partie expérimentale	39
I - Généralités.....	40
II - Synthèse des diméthoxybenzènes.....	41
III- Réaction de chlorométhylation.....	41
III-1- Chlorométhylation des dihydroxybenzènes.....	42
III-2- Chlorométhylation des diméthoxybenzènes.....	42
III-3- Chlorométhylation du guaïacol.....	44
IV - Test de pyridine.....	44
V - Réaction de bromation.....	45
VI - Réaction de déblocage des polymères rédox précurseurs.....	45
VII- Titrage potentiométrique des polymères rédox.....	45
Résultats et discussion	51
I - Introduction.....	52
II - Réaction de méthylation.....	54
III - Réaction de chlorométhylation.....	56
IV - Réaction de bromation.....	72
V - Réaction de déblocage des polymères rédox précurseurs.....	74
VI - Titrage potentiométrique des polymères rédox.....	74
Conclusion	80
Bibliographie	82



- Schéma 1 : *Principe de la synthèse péptidique de Merrifield.* (p5)
- Schéma 2 : *Protection des fonctions organiques par les polymères.* (p14)
- Schéma 3 : *Formation des cavités chirales dans un polymère.* (p20)
- Schéma 4 : *Exemple de polymères rédox.* (p22)
- Schéma 5 : *Copolymérisation par greffage des polyvinylcatéchols.* (p24)
- Schéma 6 : *Réaction du poly(styrène-co-divinylbenzène) chlorométhylée avec les unités rédox selon une réaction de Friedel-Crafts.* (p28)
- Schéma 7 : *Pyraniloxy comme groupement protecteur.* (p29)
- Schéma 8 : *Synthèse du polyvinylhydroquinone par SFRP.* (p31)
- Schéma 9 : *Oxydation des amines primaires par les polybenzoquinones.* (p35)
- Schéma 10 : *Test de pyridine.* (p44)
- Schéma 11 : *Projet initial.* (p53)

- Tableau 1 : *Polymères oxydants et réducteurs.* (p9)
- Tableau 2 : *Polymères halogénants.* (p10)
- Tableau 3 : *Polymères acylants dans la synthèse.* (p11)
- Tableau 4 : *Polymères échangeurs d'ions dans PTC.* (p12)
- Tableau 5 : *Réactifs divers.* (p13)
- Tableau 6 : *Acides de Lewis et superacides sur polymères.* (p16)
- Tableau 7 : *Avantages et inconvénients des catalyseurs homogènes supportés.* (p18)
- Tableau 8 : *Polymères chiraux pour le dédoublement d'un racémique.* (p20)
- Tableau 9 : *Propriétés rédox de quelques polycondensats du phénol-formaldéhyde avec les unités rédox.* (p33)
- Tableau 10 : *Aspect physique de quelques polymères rédox.* (p32)
- Tableau 11 : *Potentiels rédox de la catéchol et l'hydroquinone.* (p48)
- Tableau 12 : *Potentiels rédox de la résorcine et du polyrésorcine.* (p48)
- Tableau 13 : *Potentiels rédox du polycatéchol et du polyhydroquinone obtenus après déblocage.* (p49)
- Tableau 14 : *Potentiels rédox du polycatéchol et du polyhydroquinone synthétisés à partir des dihydroxybenzènes.* (p50)
- Tableau 15 : *Caractéristiques physiques des diméthoxybenzènes.* (p56)
- Tableau 16 : *Principales bandes caractéristiques des produits à base des dihydroxybenzènes.* (p60)
- Tableau 17 : *Bandes caractéristiques des produits à base de vératrole.* (p62)
- Tableau 18 : *Aspects physiques des réactifs et des produits de la chlorométhylation.* (p62)

Figure 1 : Spectres IR de (a) la catéchol, (b) la vératrole commerciale, (c) la vératrole synthétisée. (p55)

Figure 2 : Pics chromatographiques de (a) vératrole commerciale, (b) vératrole synthétisée en utilisant l'iodométhane, (c) vératrole synthétisée en utilisant le diméthylsulfate. (p55)

Figure 3 : Spectres IR de (a) l'hydroquinone, (b) l'hydroquinone diméthylée. (p57)

Figure 4 : Spectres IR de (a) la résorcine, (b) la résorcine diméthylée. (p57)

Figure 5 : Spectres IR de (a) la résorcine, (b) la résorcine chlorométhylée. (p59)

Figure 6 : Spectres IR de (a) la catéchol, (b) la catéchol chlorométhylée. (p59)

Figure 7 : Spectres IR de (a) l'hydroquinone, (b) l'hydroquinone chlorométhylée. (p61)

Figure 8 : Spectres IR de (a) la vératrole synthétisée, (b) le poly(1,2-diméthoxybenzène) résineux, (c) le poly(1,2-diméthoxybenzène) solide. (p61)

Figure 9 : Spectres IR de (a) la résorcine diméthylée, (b) poly(1,3-diméthoxybenzène). (p63)

Figure 10 : Spectres IR de (a) l'hydroquinone diméthylée, (b) poly(1,4-diméthoxybenzène). (p63)

Figure 11 : Spectres IR du (a) guaïacol, (b) polyguaïacol. (p64)

Figure 12 : Spectres IR de (a) polyvératrole poudre, (b) la vératrole chlorométhylée sous forme de cristaux. (p64)

Figure 13 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids du poly(1,2-diméthoxybenzène). (p66)

Figure 14 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids de la résine. (p66)

Figure 15 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids du poly(1,3-diméthoxybenzène). (p68)

Figure 16 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids du poly(1,4-diméthoxybenzène). (p68)

Figure 17 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids du polyguaïacol. (p69)

Figure 18 : Thermogramme de DSC du poly(1,2-diméthoxybenzène). (p69)

Figure 19 : Thermogramme de DSC du poly(1,3-diméthoxybenzène). (p70)

Figure 20 : Thermogramme de DSC du poly(1,4-diméthoxybenzène). (p70)

Figure 21 : Thermogramme de DSC du polyguaïacol. (p71)

Figure 22 : Spectres IR de (a) poly(1,3-diméthoxybenzène), (b) poly(1,3-diméthoxybenzène) bromé. (p71)

Figure 23: Spectres IR de (a) poly(1,4-diméthoxybenzène), (b) poly(1,4-diméthoxybenzène) après bromation. (p73)

Figure 24 : Spectres IR de (a) poly(1,3-diméthoxybenzène), (b) poly(1,3-diméthoxybenzène) après déblocage. (p73)

Figure 25 : Spectres IR de (a) poly(1,2-diméthoxybenzène), (b) poly(1,2-diméthoxybenzène) après déblocage. (p75)

Figure 26 : Spectres IR de (a) poly(1,4-diméthoxybenzène), (b) poly(1,4-diméthoxybenzène) après déblocage. (p75)

Figure 27 : Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) catéchol, (b) polycatéchol. (p76)

Figure 28 : Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) hydroquinone, (b) polyhydroquinone. (p76)

Figure 29 : Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) polycatéchol, (b) polyhydroquinone, synthétisés à partir des dihydroxybenzènes. (p79)

Figure 30 : Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) blanc, (b) résorcine, (c) polyrésorcine. (p79)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La chimie macromoléculaire initialement issue de la chimie organique, est devenue rapidement une branche à part entière de la chimie dans la mesure où elle débordait sur la chimie minérale, la biochimie et la chimie physique, et a donné une nouvelle démarche pour le développement industriel. En effet, 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, l'automobile, 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. Il est rare que les polymères sont utilisés tels qu'ils sont mis au point dans le domaine de la chimie, mais doivent subir avant tout une modification chimique. Ainsi, les polymères modifiés seraient utilisés à bon escient dans les réactions chimiques.

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.

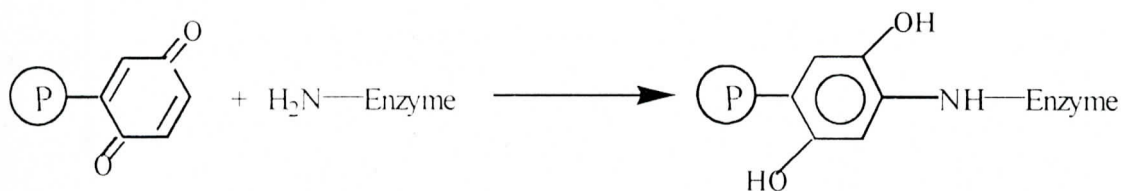
La présence de la fonctionnalité de la matrice polymère et de l'espèce rédox permet aux polymères d'oxydo-réduction d'acquérir certaines propriétés particulières et par conséquent des applications diverses. Les entités rédox telles que: Le ferrocène, l'hydroquinone, la catéchol, la quinone, le mercaptyl et autres, 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 électro-actifs 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 entités photo-actifs, iono- ou electro-actifs composant les macromolécules dendritiques améliorent davantage les propriétés de ces dendrimères. Celles contenant les entités rédox sont utilisées comme: catalyseurs à transfert d'électrons, semi-conducteurs organiques, et

pour simuler les systèmes biologiques rédox[4]. Particulièrement ceux contenant l'antraquinone et ses dérivés, sont largement utilisées dans l'industrie, en médecine, dans la chimiothérapie. L'antraquinone chromophorique sert d'unité acceptant les électrons dans les systèmes biomimétiques, et de photo-inducteur dans les réactions à transfert d'électrons dans les grosses molécules[5].

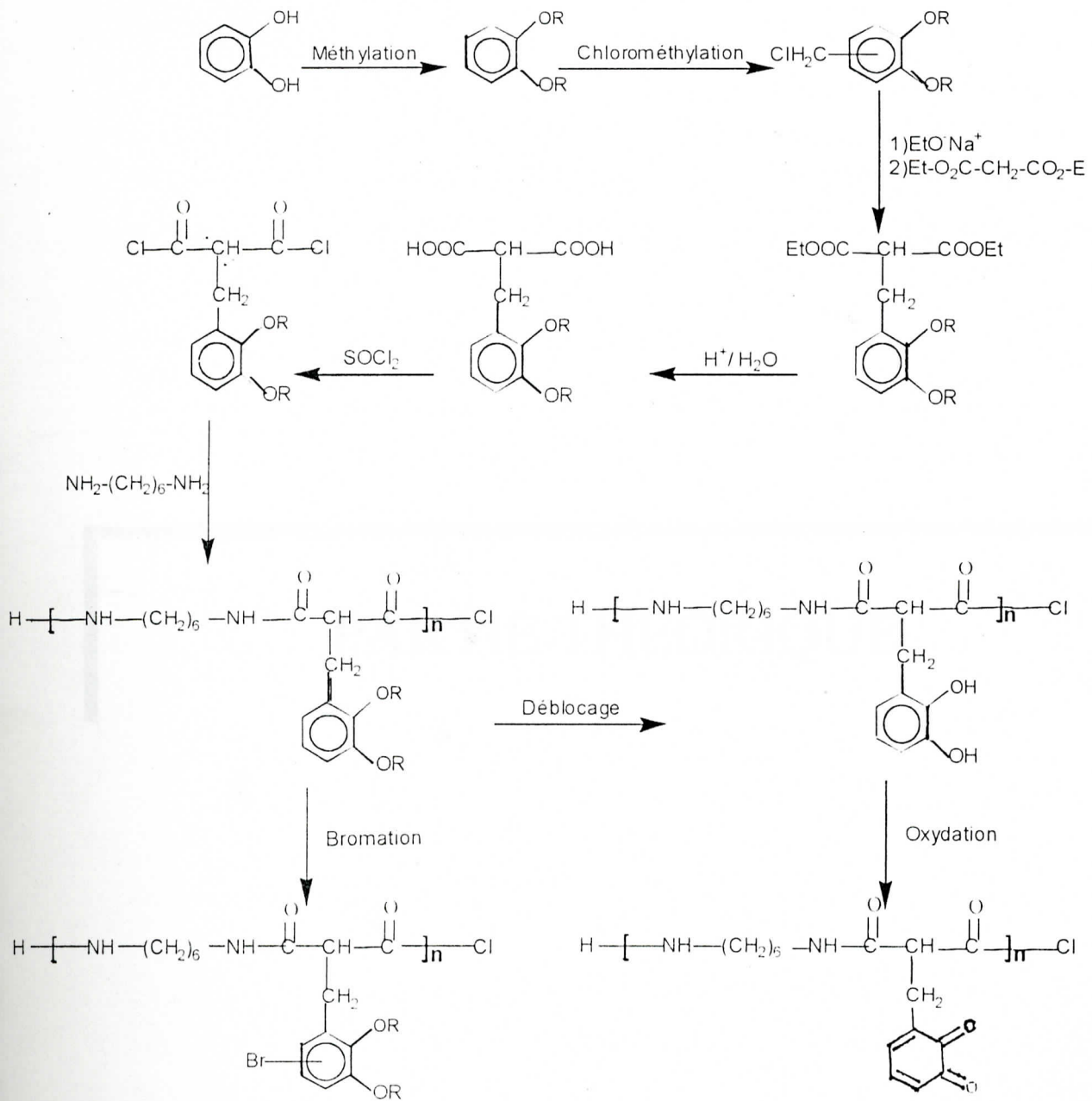
Les supports d'entité quinone sont utilisés pour immobiliser les enzymes. Porath et di Gregorio ont introduit la p-benzoquinone comme groupe actif dans les résines polysaccharides, pour obtenir un support hydrophile capable de fixer les enzymes [6,7]. Le mécanisme du couplage entre le groupement quinone 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 :



Les polymères rédox précurseurs résultant de la protection de la fonction phénolique de certains monomères, ont une réactivité chimique particulièrement intéressante et une stabilité thermique appréciable.

Donc, vu l'importance et l'intérêt de ces polymères rédox, on envisage de synthétiser un polymère rédox contenant l'une des deux entités rédox, la catéchol ou l'hydroquinone. La matrice polymère initialement conçue fut un polyamide, voir schéma 1.

L'étape de la chlorométhylation de nos produits de départ, s'est révélée particulièrement difficile. Les produits de celle-ci étaient des polymères et des résines de bas poids moléculaire. En raison de cette difficulté, on a estimé mieux de valoriser ces produits comme polymères rédox de condensation. Par conséquent, on a examiné les polymères résultant de la chlorométhylation d'une gamme de monomères : 1,4-diméthoxybenzene, 1,2-diméthoxybenzene, 1,3-diméthoxybenzene, hydroquinone, résorcine, catéchol, et le guaiacol.



R : CH₃

Schéma 1 : Projet initial

PARTIE THEORIQUE

Polymères Fonctionnels

I-Introduction :

Dans le but de simplifier, d'accélérer et d'automatiser les processus de synthèse de petites molécules organiques, les chimistes se sont rendus compte de la possibilité d'utiliser les polymères fonctionnels. Pour cela, ils ont emprunté les techniques utilisées dans la synthèse des peptides moyennant les polymères comme supports pour l'immobilisation des substrats ou des réactifs.

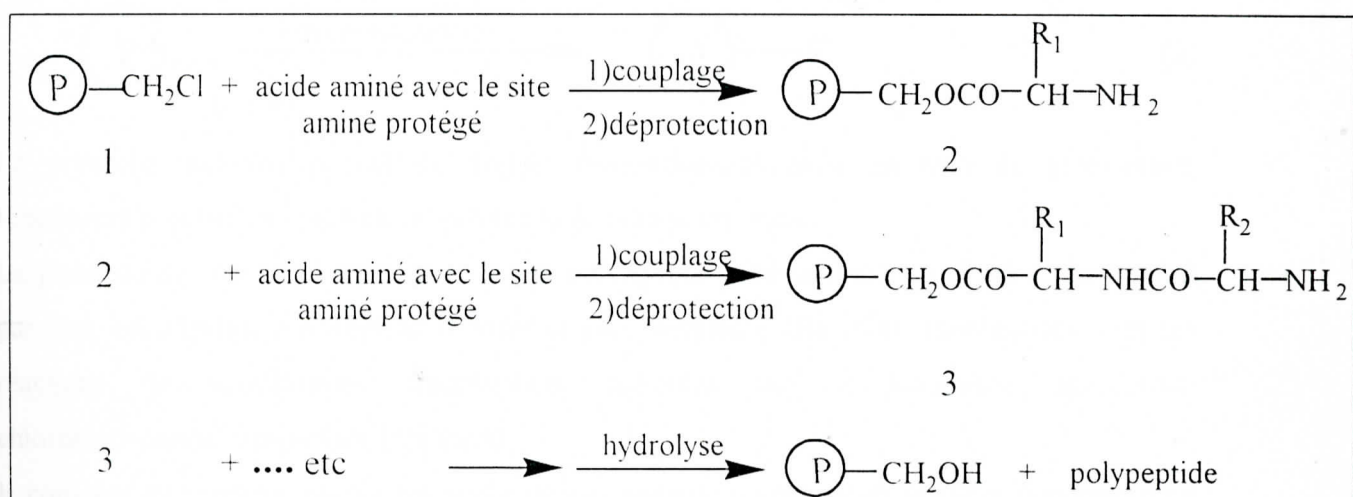


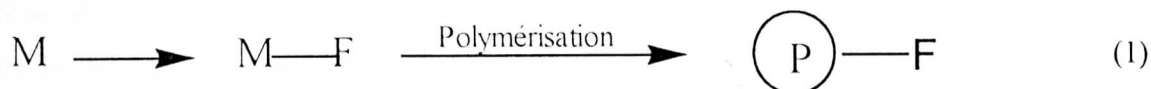
Schéma 2 : Principe de la synthèse peptidique de Merrifield.

Cette technique a été mise au point en 1963 par R.B.Merrifield à l'université de Rockefeller aux USA, et pour laquelle il fut le lauréat du Prix Nobel en 1984 [8]. C'était par le biais de cette technique qu'il a pu synthétiser des polypeptides sur mesure à l'état solide. Le succès de cette voie est la nature du polymère support utilisé par Merrifield, en l'occurrence le copolymère du styrène et du divinylbenzène ou encore appelé «la résine de Merrifield», Schéma 1. Depuis, les polymères se sont imposés comme un arsenal de valeur pour le chimiste organicien, et la chimie des polymères s'est vue connaître un essor bouleversant.

Les polymères fonctionnels sont conçus dans diverses applications surtout dans la synthèse organique comme supports de réactif, de substrat, ou de catalyseur, soit en phase hétérogène en utilisant les résines insolubles, soit en phase homogène moyennant des polymères solubles [9,10].

II-Fonctionnalisation des Polymères :

Le groupe fonctionnel F désiré est obtenu soit par modification chimique d'un monomère, équation (1) :



soit par une modification chimique d'un polymère déjà préparé, équation (2) :



La première méthode permet de donner des polymères avec un taux de groupement fonctionnel F nettement plus élevé qu'avec la deuxième méthode.

La présence des noyaux benzéniques sur le polystyrène rend la fonctionnalisation de celui-ci par une substitution électrophile la voie la plus fréquente. En effet, nombreuses sont les réactions de substitutions électrophiles élaborées sur ce polymère, qui sont: chlorométhylation, bromation, lithiation, ...

Il convient de rappeler que la réactivité de ces noyaux augmente de manière importante en introduisant des groupements donneurs d'électrons. Ainsi, cette réactivité augmente de 100 fois en incorporant un groupement méthoxyl [11]. L'effet de la fonctionnalisation (chlorométhylation, lithiation, bromation, sulfonation....) des poly(dialkoxystyrène) élaborée par Moulay et Daly confirme cette amélioration de réactivité [12,77].

En plus, les poly(dialkoxystyrène)s constituent des précurseurs des polymères à caractère d'oxydo-réduction, c'est-à-dire, à transfert d'électrons. La désalkylation, par exemple la déméthylation, engendre des poly(dihydroxystyrène)s, c'est-à-dire, constitués d'entités catéchol, ou hydroquinone.

Ce type de polymères fait l'objet de notre travail.

III-Choix du Polymère pour la Synthèse:

Le choix d'un polymère support pour la synthèse organique est rigoureux. On cite quelques critères de ce choix :

- être soluble ou insoluble selon le besoin.
- être inactif vis-à-vis du substrat, du réactif, de l'entité qu'il porte, et du produit de la réaction.
- être thermiquement et mécaniquement stable.
- être facile à préparer, soit par modification d'un polymère précurseur, soit par polymérisation d'un monomère fonctionnel.
- permettre une bonne diffusion des réactifs en son sein grâce à une porosité ou à un taux de gonflement élevé dans le solvant de la réaction.
- avoir une teneur acceptable en groupements fonctionnels.
- être facilement régénérable.

Dans de nombreux travaux, le choix du support polymère soluble s'est porté particulièrement sur le polystyrène linéaire et le poly(éthylèneglycol) [10]. Les polymères supports insolubles sont en majorité des résines réticulées à base de copolymères de styrène et du divinylbenzène. Ce dernier choix est dû principalement à la stabilité chimique et mécanique de la résine, sa facile fonctionnalisation, et sa solubilité dans un grand nombre de solvants organiques.

IV-Avantages des Polymères dans la Synthèse:

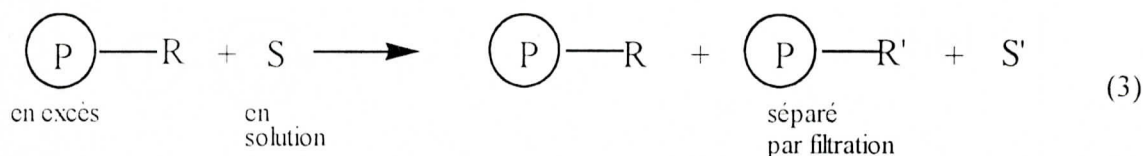
Les avantages de l'emploi des polymères dans la synthèse organique sont multiples. Cependant, on se contente de rappeler que l'avantage principal est la facilité de séparer les produits de la réaction par une simple filtration (après précipitation du polymère s'il y a lieu). Cette dernière nous permet de récupérer et, par la suite, réutiliser des réactifs coûteux comme, par exemple, des auxiliaires chiraux, des complexes de certains métaux de transition ou des systèmes enzymatiques. Les réactifs ou les substrats malodorants ou toxiques, une fois supportés sur les matrices polymères, seraient manipulés de manière plus sûre. En plus, la concentration des sites réactifs sera élevée, ce qui permettra un rendement élevé de la réaction.

V- Différentes Familles de Polymères Fonctionnels :

Selon le type de la réaction envisagée, quatre grandes familles de polymères fonctionnels peuvent être distinguées :

V-1- Polymères réactifs :

Une molécule d'un substrat **S** qui doit subir une modification fonctionnelle, est mise en présence d'un excès de polymère portant un groupement fonctionnel réactif **R** comme illustré dans l'équation (3) :



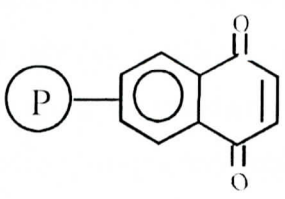
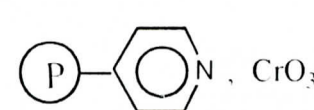
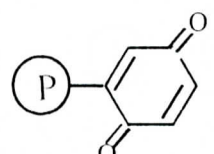

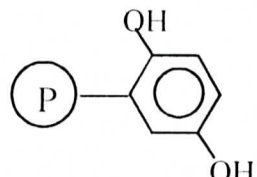
L'excès de réactif ainsi que le réactif consommé restent attachés sur le polymère. Ils sont séparés du milieu réactionnel final qui ne contiendra alors que le (ou les) produit(s) de la réaction.

Il est possible d'utiliser un système par percolation continue de la solution dans une colonne remplie du polymère réactif, et même, de procéder à des réactions successives par passage au travers d'une série de colonnes contenant chacune un réactif différent.

a-Polymères d'oxydo-réduction:

Les principaux polymères oxydants et réducteurs sont compilés dans le Tableau 1. 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.

Tableau 1 : Polymères Oxydants et Réducteurs.



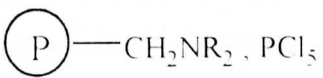
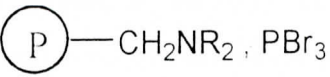
	Structure	Référence
Polymères oxydants	$\text{P-NH}_2 \longrightarrow \text{P-N=C=NiPr}$	[13]
		[14]
		[15,16]
		[17]
Polymères réducteurs		[18,19]
	$\text{P-N}^+ \text{BH}_4^-$	[20]
	$\text{P-CH}_2\text{SCH}_3, \text{BH}_3$	[21]
		[17]

Parmi les polymères réducteurs présentés dans le tableau 1, 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.

b-Polymères halogénants :

Ces polymères réactifs sont obtenus par fixation de l'halogène, le brome en général, sur des fonctions amines tertiaires, pyridine, et phosphines, ou des composés halogénés susceptibles de réagir sur ces derniers (Tableau 2). Les réactions mises en œuvre sont directes et les réactifs sont aisément recyclables.


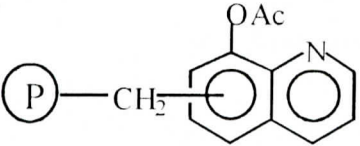
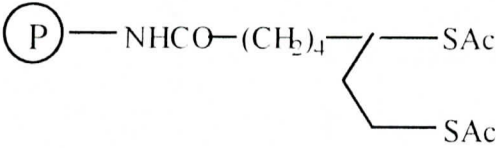
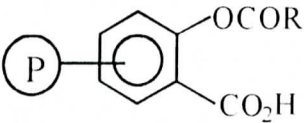
Tableau 2 : Polymères Halogénants.

Structure	Références
	[22,23]
	[24]
	[25]
	[25]

c-Polymères acylants :

Avec les polymères réactifs d'acylation (Tableau 3), on distingue des familles chimiques un peu différentes de celles habituellement utilisées en chimie moléculaire. Certains de ces réactifs sont inspirés de ceux utilisés en synthèse peptidique et permettent, en général, des acylations en milieu aqueux tamponné.

Tableau 3 : Polymères Acylants dans la Synthèse.

Structure	Réaction	Références
	Esters	[26]
	Amides	[27]
	Amides	[28]
	Esters amides	[29]

d-Polymères échangeurs d'ions :

Les résines échangeuses d'anions de type « bases fortes » peuvent être utilisées dans des réactions de substitution une fois chargées en un anion ayant un caractère nucléophile, équation (4). Ces résines permettent de travailler en milieu organique avec des anions très fortement hydrophiles comme F^- ou NO_2^- , ce qui n'est pas possible lorsqu'on effectue des substitutions dans les conditions de la catalyse par transfert de phase (PTC), [30-33].

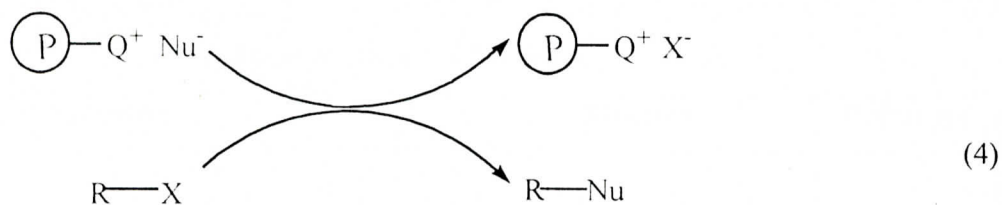


Tableau 4 : Polymères Echangeurs d'Ions dans PTC.

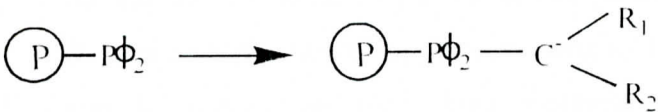
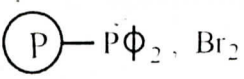
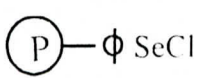
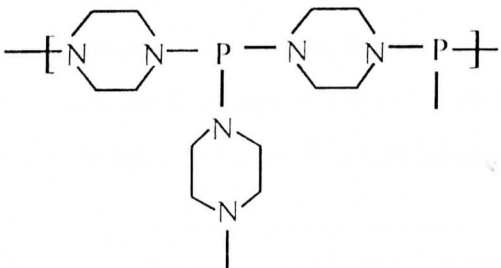
Nu	Références
NO_2^-	[31]
ClO^- , β -dicéttonate	[31]
F^-	[32]
CN^- , SCN^-	[34,35]
RCO_2^- , RCOS^-	[36]
OCN^- , SCN^-	[37]
ϕSO_2^-	[38,39]

e-Autres polymères réactifs :

Les polymères réactifs de Wittig figurant dans le Tableau 5 sont dans un usage particulier, car ils permettent d'obtenir des pourcentages élevés en isomère Z (alcène) par rapport au même réactif utilisé en chimie moléculaire, et ce grâce à l'élimination du sel qui apparaît lors de la séparation de l'ylure.

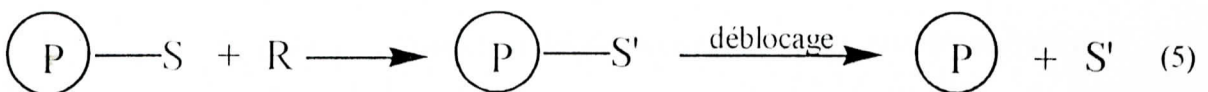
Le polymère réactif à base de sélénium jouit d'une toxicité plus faible que les composés moléculaires analogues.

Tableau 5 : Réactifs Divers.

Structure	Réaction	Référence
	Réaction de Wittig	[40,41]
	Déshydratation d'urées et d'amides	[42]
	Oxydation de cétones	[43]
	Désulfuration de disulfures	[44]

V-2- Polymères porteurs :

La molécule **S** à transformer est préalablement fixée sur le polymère au moyen d'une liaison labile. Le polymère substrat ainsi obtenu est mis en réaction avec le réactif **R** existant en solution comme indiqué dans l'équation (5).



Ce procédé nécessite une étape supplémentaire pour la libération de la molécule finale. La molécule à modifier **S** fixée sur un polymère peut subir plusieurs modifications avant le déblocage final [45]. C'est le principe de la synthèse d'oligomères d'intérêt biologique comme les polypeptides de Merrifield illustrés dans l'équation (6).



En effet, il y a eu un grand progrès dans la synthèse des oligomères de ce genre depuis les travaux de Merrifield, en particulier dans la mise au point de nouveaux réactifs de couplage, de nouveaux polymères supports ou porteurs tels que les acryliques qui sont plus hydrophiles que le polystyrène [46]. Une méthodologie analogue est appliquée à la synthèse d'oligosaccharides et d'oligonucléotides [47].

b-Polymères protecteurs :

La réaction sur une fonction d'une molécule bifonctionnelle peut être réalisée à l'aide des polymères porteurs de groupes protecteurs. Schéma 2. En effet, sans précaution particulière, une molécule de forme X-A-X donnera un mélange de produits mono et difonctionnalisés (réaction I), alors que si la molécule est fixée à un polymère adéquat par l'intermédiaire d'une de ses fonctions, c'est-à-dire on bloque cette fonction (réaction II), la molécule peut réagir par le biais de l'autre fonction (réaction III).

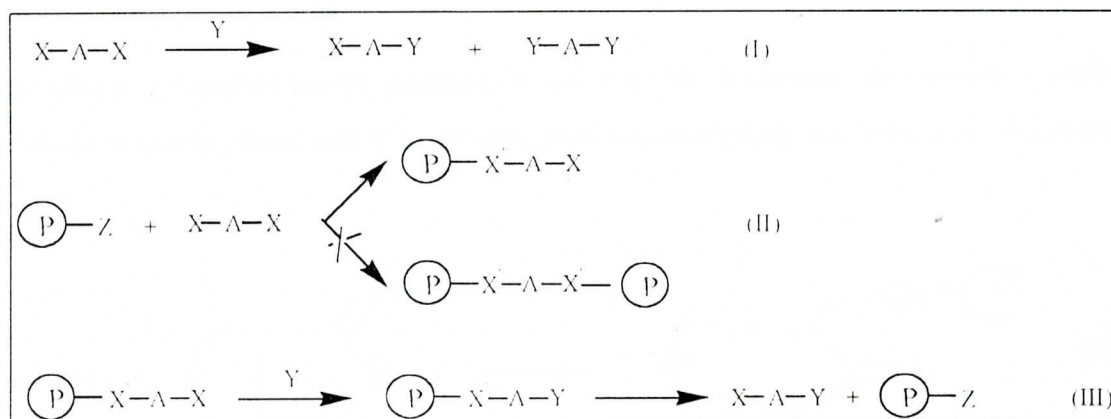
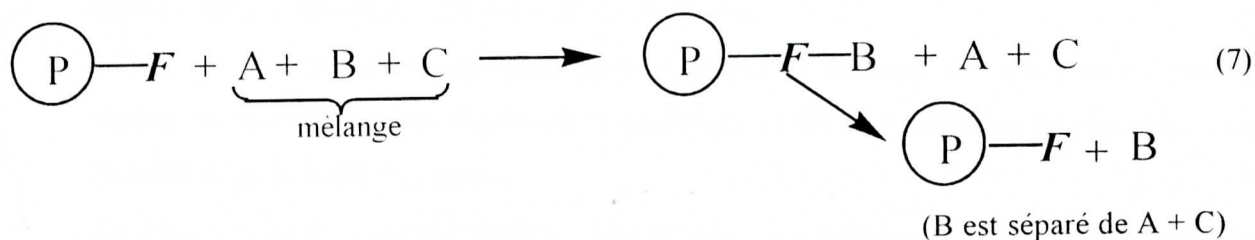


Schéma 3 : Protection des fonctions organiques par des polymères.

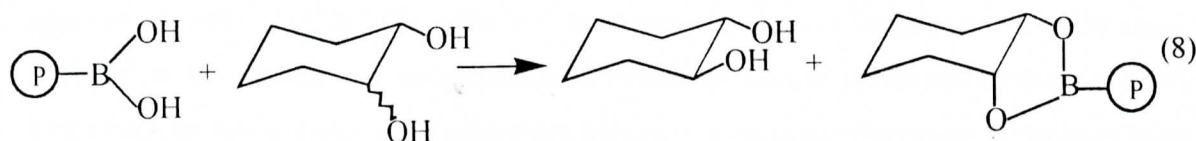
De tels polymères doivent être faiblement chargés en groupes Z mais suffisamment réticulés pour que la mobilité des groupes Z soit réduite, moyennant quoi, on obtient, au sein du polymère, une bonne séparation des sites Z qui permet d'éviter à la molécule A de se fixer par ses deux extrémités. La modification de la fonction X restée libre peut alors avoir lieu et

la molécule modifiée X-A-Y est récupérée par une réaction douce (une hydrolyse en général, réaction III).

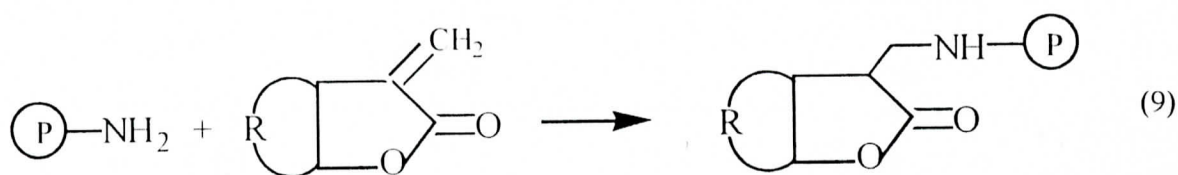
Dans le même ordre d'idées, la purification d'un mélange de produits est réalisable par fixation sélective de l'un des constituants sur un polymère fonctionnel, équation (7).



Une résine à fonction acide boronique fixera sélectivement le *cis*-diol, l'autre isomère (*trans*-diol) restant en solution. Appliqué à la chimie des sucres, ce blocage temporaire de la fonction *cis*-diol permet des modifications sur les autres fonctions de la molécule, équation (8) [48].

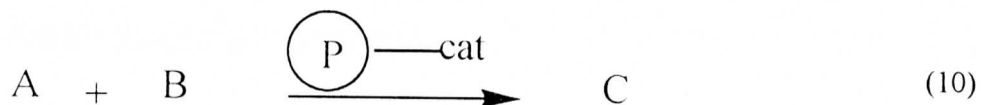


Avec une résine à fonction amine primaire, il est possible d'éliminer de certains extraits naturels les constituants allergogènes ayant une structure-méthylène butyrolactone, équation (9) [49].



V-3-Polymères catalyseurs :

Certaines espèces reconnues par leur activité catalytique, peuvent être fixées sur un polymère en vue d'une réutilisation tel que le procédé en continu :



C'est le cas des catalyseurs acido-basique (tels que les acides et bases de Lewis), des complexes des métaux de transition, et des enzymes.

L'hétérogénéisation d'un catalyseur homogène par sa fixation sur une matrice polymère, répond au souci de séparer facilement le catalyseur en fin de réaction ou de permettre la mise au point d'un procédé en continu.

En principe, toute espèce chimique, « du proton à la protéine », reconnue pour avoir une quelconque activité catalytique en solution peut être fixée sur un polymère par une liaison ionique, covalente ou par coordination [50-53].

a-Catalyse acide-base:

Les résines échangeuses d'ions sous leur forme acide ou basique constituent d'excellents catalyseurs pour toute une série de réactions comme l'hydrolyse, l'estérification, la cétalisation, la condensation, la cyclisation, la déshydratation, et la réaction de Prins [54,55].

Les acides de Lewis et les superacides sur polymère sont particulièrement recherchés dans les applications industrielles lorsqu'ils permettent de résoudre les problèmes de corrosion rencontrés avec des acides libres (Tableau 6).

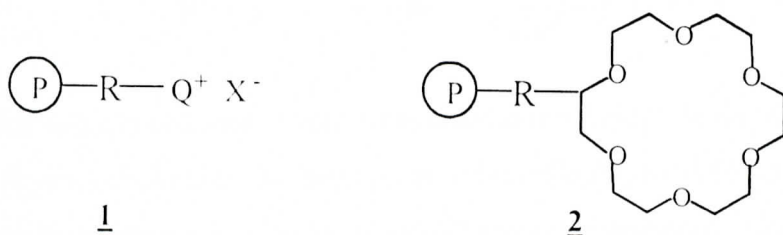
Tableau 6 : Acides de Lewis et Superacides sur Polymères.

Structure	Références
$\text{P} \cdot \text{AlCl}_3$	[56,57]
$\text{P}-\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{AlCl}_3$	[58]
$\text{P}-\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{BF}_3$	[59]
$\text{>CF}-\left[\text{OCH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{OCF}_2 \right]_n-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	[60,61]

b-Catalyse triphase et catalyse par cosolvant:

Dans la catalyse par transfert de phase, l'activation d'un anion résulte de son transfert d'une phase aqueuse à une phase organique et, ce, sous la forme d'une paire d'ions avec un cation ammonium 1, ou phosphonium quaternaire lipophile, un tel transfert est également possible avec un éther de couronne 2 complexant le cation [30].

La fixation sur un polymère, généralement une résine polystyrène, de ces motifs catalytiques a fait, et continue de faire, l'objet de nombreuses études pratiquement toujours orientées vers les réaction S_N2 simples : échange d'halogène, cyanuration, étherification [62-64]. L'activité catalytique de ces polymères n'est pas aussi élevée que celle observée avec les motifs solubles, il faut en effet que le polymère soit à la fois compatible avec la solution aqueuse (qui contient l'anion) et avec la solution organique (qui contient l'électrophile) de façon à assurer, au voisinage du site catalytique, une concentration comparable des deux entités réagissantes. L'efficacité de ces polymères catalyseurs est souvent améliorée en allongeant le « bras » **R** qui relie le motif à la chaîne principale du polymère (voir 1 par exemple).



Les solvants polaires aprotiques, connus pour leur efficacité dans les réactions ioniques, ont l'inconvénient de compliquer la séparation des produits de la réaction. Ils sont rarement récupérables, toujours coûteux et parfois toxiques. Leur utilisation à l'état de cosolvant sous forme d'entité fixée sur un polymère permet de résoudre ces problèmes et ce sans diminuer notablement leur efficacité.

c-Catalyse par les complexes des métaux de transition :

La fixation de ce type de catalyseurs homogènes sur des polymères répond au besoin de recycler un catalyseur à base de métaux précieux. Les avantages et les inconvénients de ce type de catalyse sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Avantages et Inconvénients des Catalyseurs Homogènes Supportés.

	Homogène	Hétérogène	Homogène supporté
Stabilité thermique et mécanique		+	-
Procédé en continu	-	+	+
Espèce active bien définie et stabilisée	+	-	+
Conditions opératoires modérées	+	-	+
Sélectivité et réactivité modulable	+	+ -	+

V-4-Polymères spécifiques :

L'existence d'interaction suffisamment forte entre un motif du polymère et des espèces en solution peut provoquer la formation de complexes, équation (11).



Les principales applications sont: l'activation anionique à l'aide de motifs solvants dipolaires, la fixation (hydrométallurgie) ou séparation (chromatographie) de cations métalliques et dédoublement de racémique à l'aide de supports chromatographiques chiraux.

a-Fixation de cations :

Le procédé décrit dans l'équation (11) est applicable à l'absorption sélective de cations métalliques à partir d'une solution aqueuse. Ce domaine concerne la chimie analytique, l'hydrométallurgie et le traitement d'effluents industriels.

Les polymères utilisés pour ces usages contiennent tous des ligands complexants dont les propriétés sont bien établies en solution.

b-Polymères chiraux :

L'accès aux molécules synthétiques optiquement actives présentant un intérêt biologique ou pharmacologique est réalisable par la synthèse asymétrique, ou par le dédoublement d'un mélange racémique [66,67].

La synthèse asymétrique fait appel à un motif chiral présent dans le réactif ou lié de façon temporaire au substrat prochiral [66,67]. Les inducteurs, qu'ils soient des dérivés de substances naturelles ou ceux résultant d'une opération de dédoublement, sont, en général, coûteux et leur récupération après réaction correspond à un besoin économique. De plus, il se pose parfois le problème de contamination du produit par des traces de l'inducteur chiral qui conduit à des erreurs dans la détermination de l'excès énantiomérique lorsque celui-ci est déterminé par la seule mesure du pouvoir rotatoire [68].

De telles préoccupations ont naturellement conduit à utiliser des polymères chiraux pour la synthèse asymétrique.

Des polymères chiraux (Tableau 8) ont été utilisés avec succès pour le dédoublement de racémique par diverses techniques de chromatographie; le polymère étant la phase stationnaire chirale, équation 12 [69-72].



(R et S dénotent les configurations absolues d'un carbone asymétrique)

Plus originale est l'utilisation de polymères dépourvus de greffons chiraux mais présentant des cavités chirales et qui peuvent être considérés comme des modèles du site actif des enzymes: le procédé consiste à fixer sur un substrat chiral **M** deux monomères fonctionnels labiles (Schéma 3) à le copolymériser avec du styrène et du divinylbenzène, puis à libérer le substrat **M**; le polymère rigide ainsi obtenu conserve l'empreinte chirale de la matrice **M**.

Tableau 8 : Polymères Chiraux pour le Dédoublément d'un Racémique.

Structure	Références
$\textcircled{\text{P}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{*}{\text{C}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CO}_2\text{R} \end{matrix}$	[73]
$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CONHR}^*}{\text{CH}} \right]_n$	[74]
$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CONH}-\overset{*}{\text{C}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CO}_2\text{R} \end{matrix}}{\text{CH}} \right]_n$	[75]

La chiralité est due aux conformations rigides chirales des chaînes du polymère autour de la cavité et qui assurent aux groupes fonctionnels introduit des orientations bien définies.

Ces polymères permettent des dédoublements très efficaces mais cette technique est limitée par la nécessité de préparer chaque fois un polymère différent adapté à chaque substrat à dédoubler.

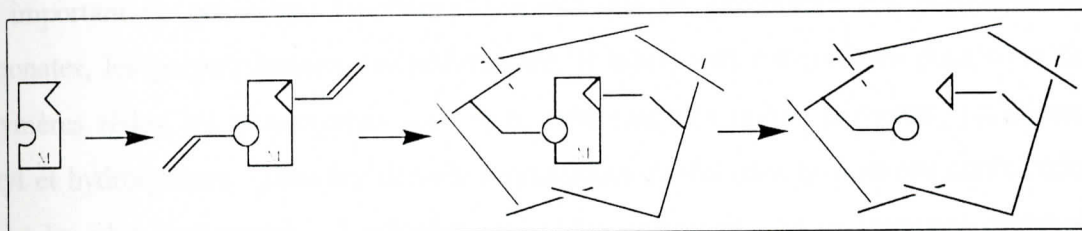


Schéma 4: Formation des cavités chirales dans un polymère.

Les Polymères Rédox

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 rédox 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 polymères rédox les plus étudiés sont ceux contenant des unités ferrocène, pyridinium, mercaptyl et hydroquinone. Tous les dérivés aromatiques renfermant la dernière entité rédox demeurent les plus intéressants. Les polymères rédox contenant les groupement catéchols pendus à la matrice ont des propriétés particulières telles que: a) ils possèdent un potentiel rédox bas, b) ils peuvent former des complexes coplanaires bidentatés, et c) ils ont une grande réactivité envers la substitution électrophile [76].

Les formes oxydés et réduites de quelques polymères rédox sont regroupées dans le Schéma 4 présentant les demi-réactions d'oxydo-réduction.

Chacune des réactions du Schéma 4 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

Les Polymères Rédox

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.

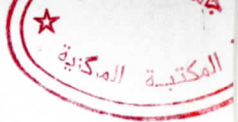
Les polymères renfermant l'hydroquinone, la catéchol, ou leurs benzoquinones correspondants appartiennent à la classe des polymères d'oxydo-réduction. Quand l'entité rédox fait partie de la chaîne polymère, la taille et la forme de cette dernière subissent un changement de l'état oxydé à celui réduit 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 polymères rédox les plus étudiés sont ceux contenant des unités ferrocène, pyridinium, mercaptyl et hydroquinone. Tous les dérivés aromatiques renfermant la dernière entité rédox demeurent les plus intéressants. Les polymères rédox contenant les groupement catéchols pendus à la matrice ont des propriétés particulières telles que: a) ils possèdent un potentiel rédox bas, b) ils peuvent former des complexes coplanaires bidentatés, et c) ils ont une grande réactivité envers la substitution électrophile [76].

Les formes oxydés et réduites de quelques polymères rédox sont regroupées dans le Schéma 4 présentant les demi-réactions d'oxydo-réduction.

Chacune des réactions du Schéma 4 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.

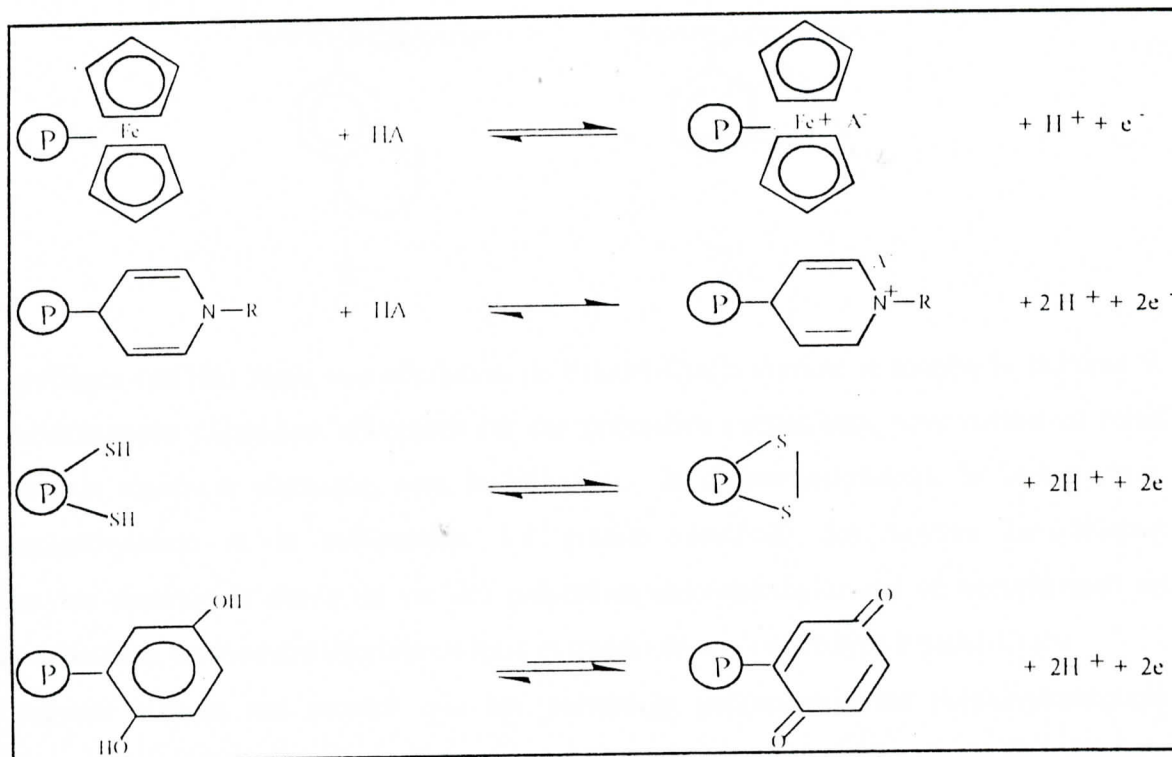
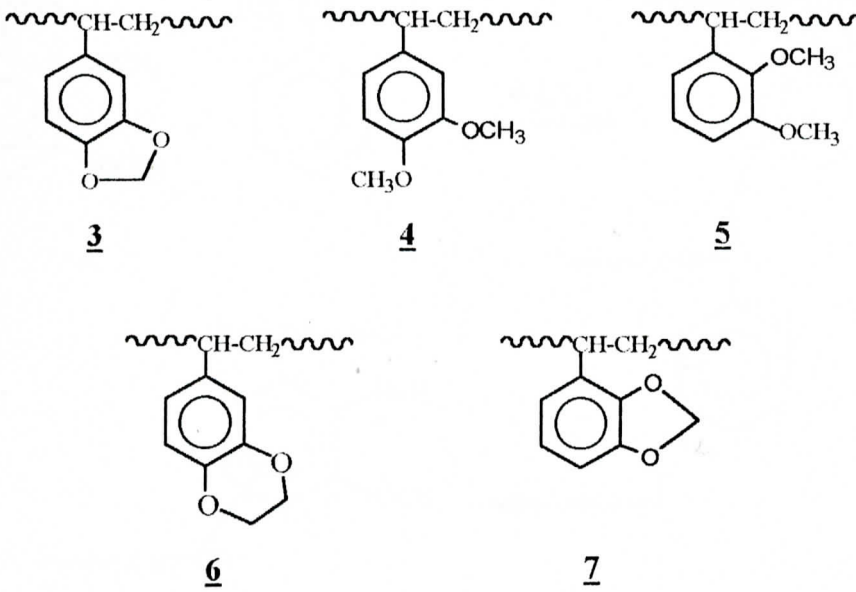


Schéma 5 : Exemples de polymères rédox [126].

II- Polymères Rédox Précurseurs :

Les polymères rédox précurseurs sont doués d'une réactivité chimique intéressante, surtout leur tendance à la substitution électrophile due à la présence du groupement électron-donneur utilisé pour la protection des fonctions phénoxy.

Moulay et Daly ont confirmé la réactivité des noyaux activés de précurseurs de poly(vinylcatéchols), **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, par la copolymérisation par greffage du polystyrène, et par les différentes modifications chimiques [77-79]. L'efficacité de ces greffages a été trouvée supérieure à 70%.



Ces greffages ont lieu selon une alkylation de Friedel-Crafts comme le montre le Schéma 5. Les modifications chimiques effectuées sur ces polymères particuliers, pour mettre en relief leur grande réactivité chimique, sont la lithiation, la chlorométhylation, la bromuration, l'aminométhylation et la sulfonation. La grande réactivité des noyaux benzéniques dialkoxylés diminue la durée de vie des polymères chlorométhylés qui se transforment en résine réticulées, à cause des alkylations intra et intermoléculaires de type Friedel-Crafts.

Ces mêmes auteurs ont montré que les polymères précurseurs des polyvinylcatéchols présentent une stabilité thermique distincte; une dégradation appréciable n'a pu être détectée qu'à des températures supérieures à 400°C [78]. Cette stabilité et ce comportement thermiques dépendent de la distribution des substituants sur le noyau benzénique. Cette stabilité thermique apportera un plus quant à leur propriété de retardement de flamme, particulièrement pour les polymères bromés correspondants.

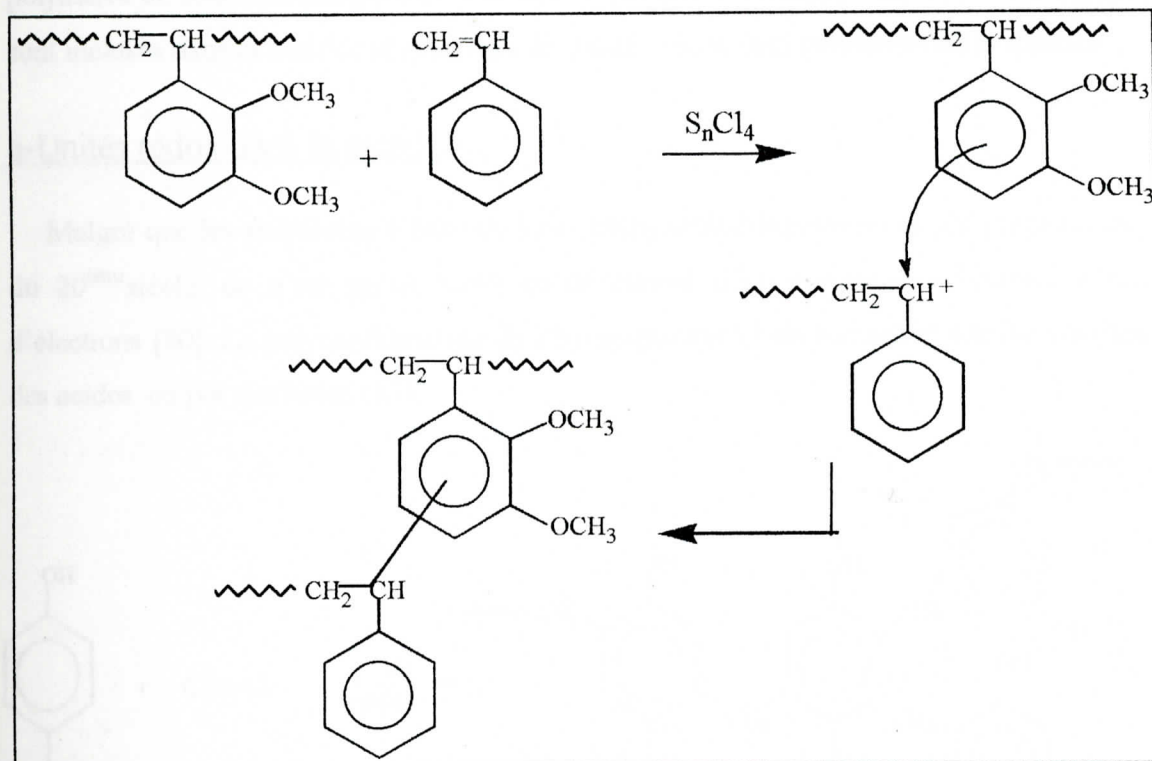


Schéma 6 :Copolymérisation par greffage des polyvinylcatéchols précurseurs.

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.

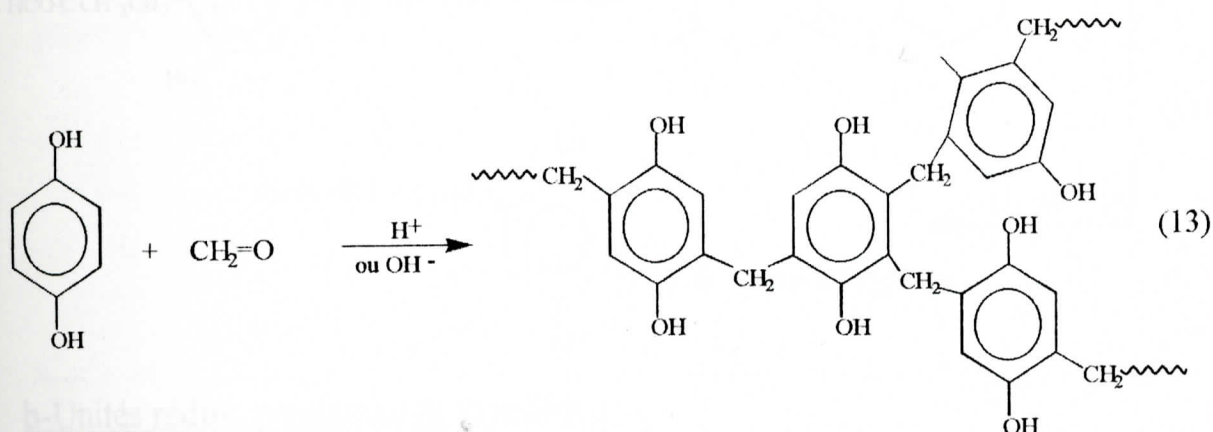
III-1-Polymères de condensation :

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.

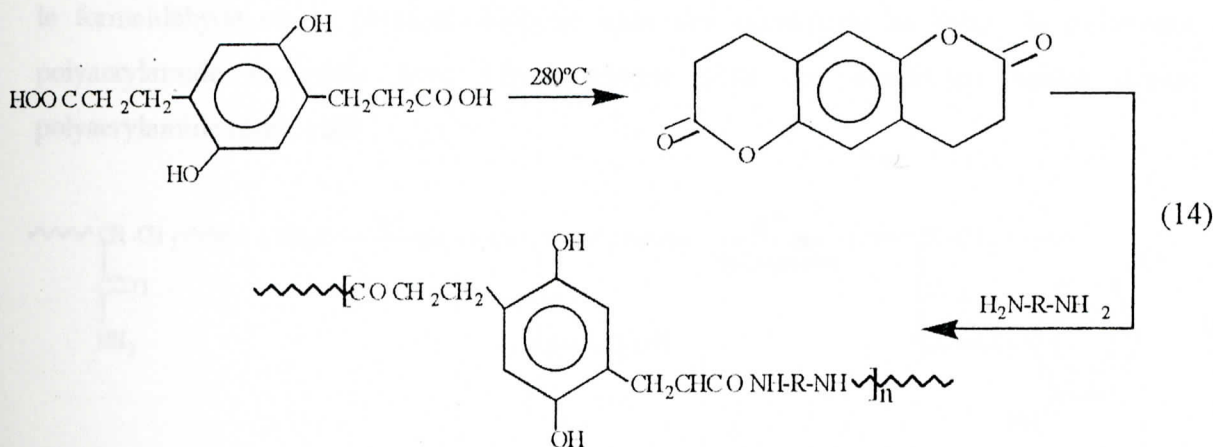
a-Unités rédox dans la matrice :

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 [80]. La polycondensation de l'hydroquinone et du formaldéhyde est catalysée par des acides ou par des bases (13).



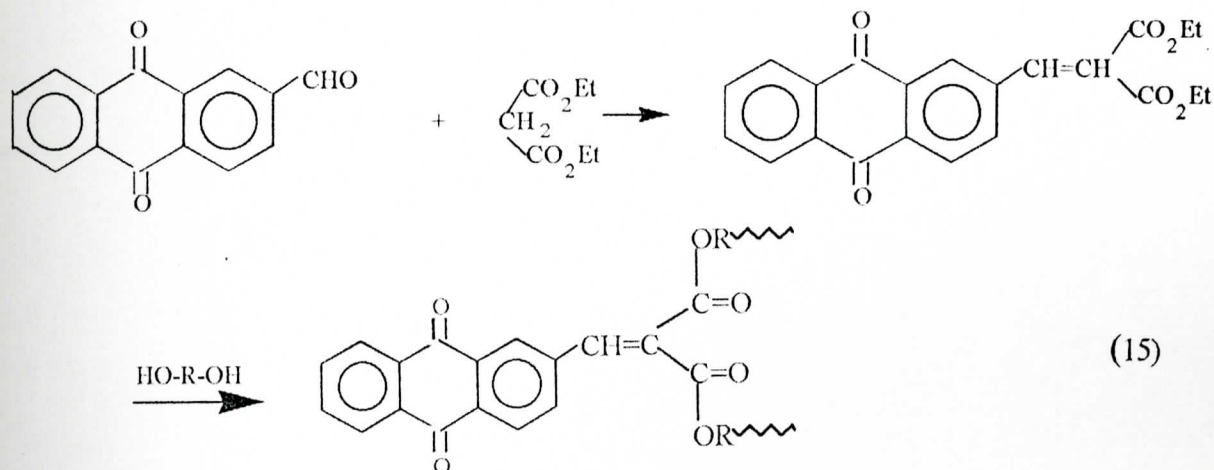
Selon le rapport molaire initial de l'hydroquinone et du formaldéhyde et des conditions réactionnelles, on peut former différents produits à différentes étapes. Dans la première étape, étape (A), le produit est un mélange de polyphénols méthylolés (un, deux, et trois noyaux) soluble dans l'acétone, l'éthylacétate et le dioxanne. 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.

Iwakura a développé des polyamides rédox par condensation des dilactones avec des composés diamminés [81]. Par exemple, dans l'équation (14), les dilactones obtenues par chauffage de l'acide correspondant à 280°C, sont condensées avec le diammine dans le DMAc (diéthylacétamide) en agitant le mélange pendant plusieurs heures. Le poly(hydroquinone) correspondant est obtenu avec un rendement de 75%, et a pu être oxydé en poly(quinone) avec l'ammonium nitrate de cérium (CAN) dans le DMAc.



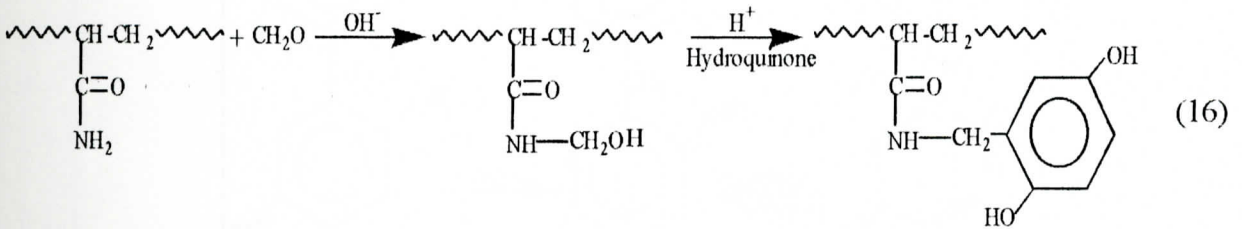
b-Unités rédox pendantes de la matrice :

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 [82]. Il a fait réagir le diéthyle malonate avec le 2-formylanthraquinone pour avoir le dérivé vinylanthraquinone (15). Ce dernier est condensé avec plusieurs dérivés dialcool pour produire une variété de dérivés du poly(anthraquinone).



III-2-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 [83]. 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 (16).



Kun a rapporté que les polymères rédox hydroquinone-quinone peuvent être facilement produits, en utilisant l'hydroquinone protégé ou non protégé, dans des réactions de Friedel-Crafts avec le copolymère styrène divinylbenzène halométhylé [84]. Comme le montre le Schéma 6, la réaction de Friedel-Crafts entre le poly(styrène-*co*-divinylbenzène) et l'hydroquinone, la benzoquinone, ou le 1,4-diméthoxybenzène, en présence d'un acide de Lewis tel que le SnCl_4 , donne des polyvinylbenzylhydroquinones. Le poly(vinylbenzylhydroquinone) peut être oxydé en poly(vinylbenzylbenzoquinone) qui, à son tour, peut être réduit en forme hydroquinone.

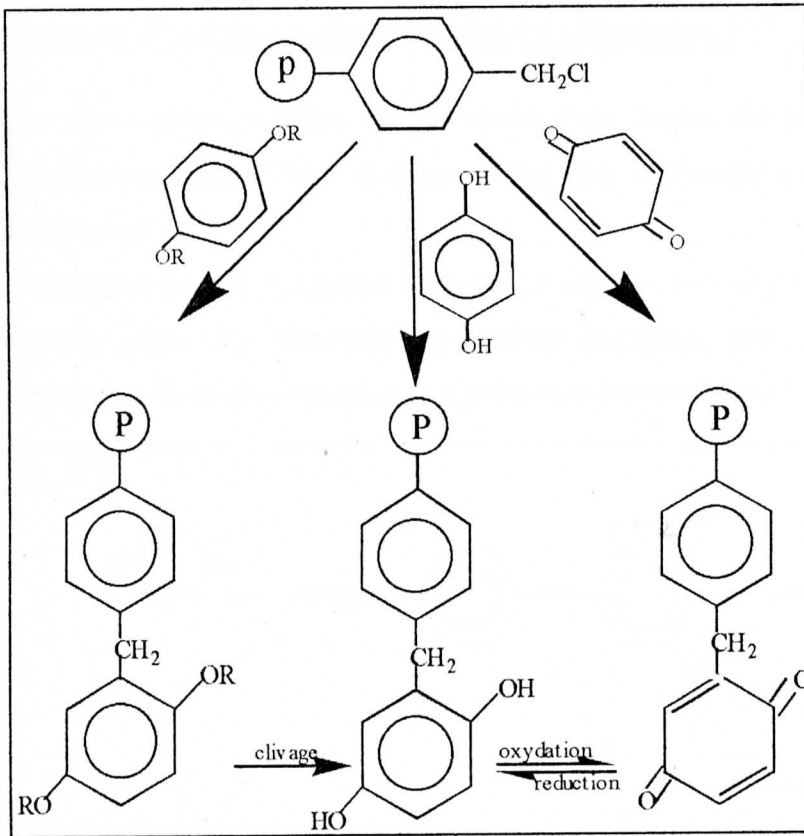
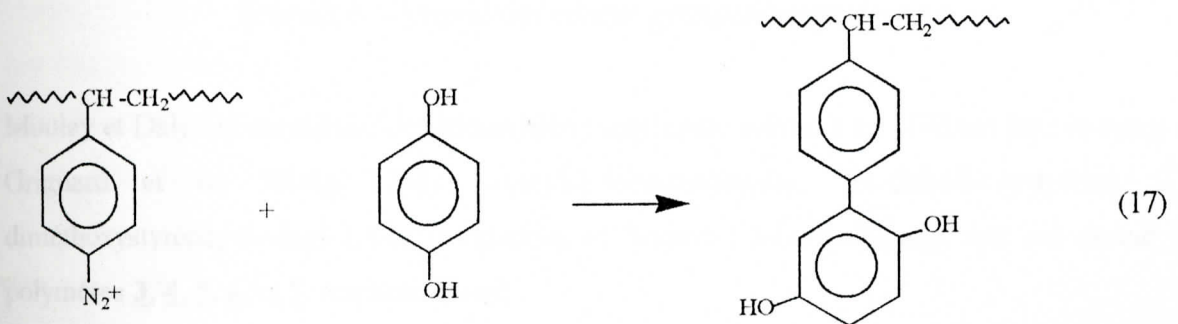


Schéma 7 : Réaction du poly(styrène-co-divinylbenzène) chlorométhylée avec les unités rédox selon une réaction de Friedel-Crafts.

Sansoni a préparé un polymère rédox par réaction de l'hydroquinone avec le sel de poly(styrène-diazonium) (17) [85] .



III-3-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-vinyldiphenylsulfone) à partir du monomère ayant les fonctions hydroxyles protégées par des groupements pyranoxyles et dont la synthèse est conçue comme présentée dans le Schéma 7 [86].

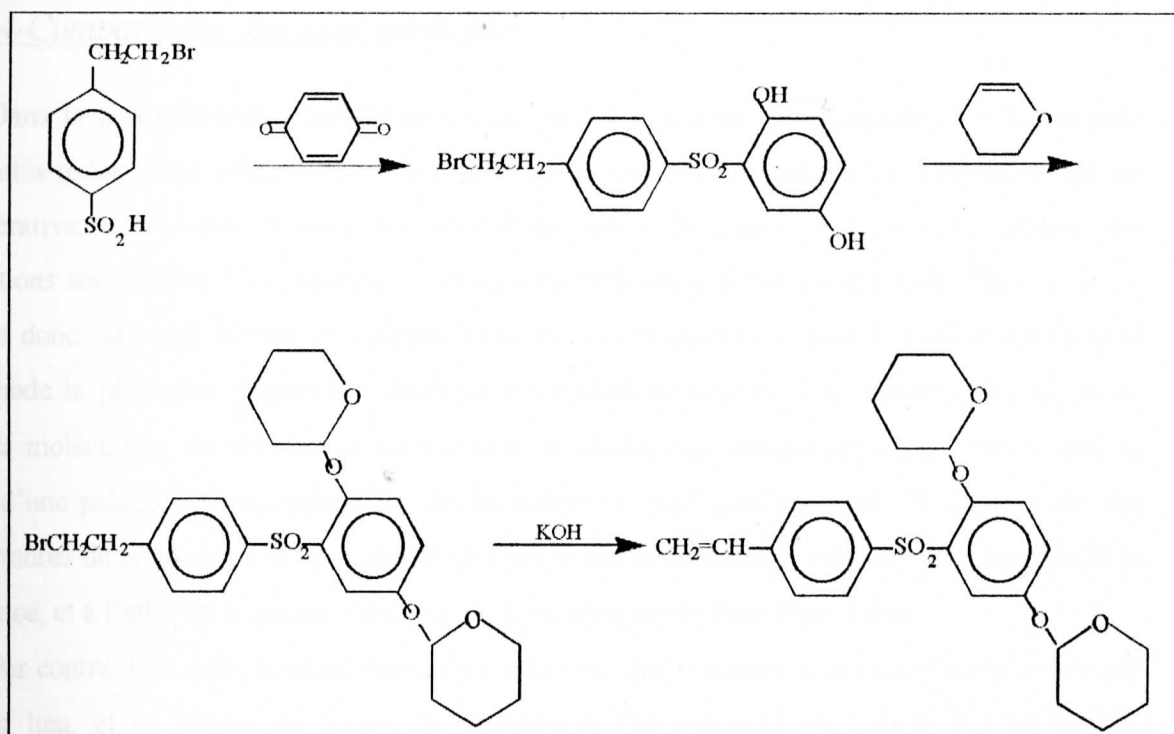
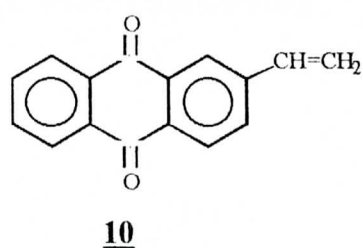
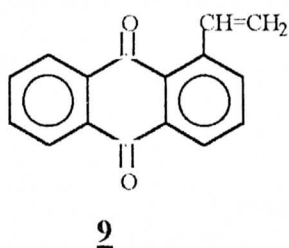
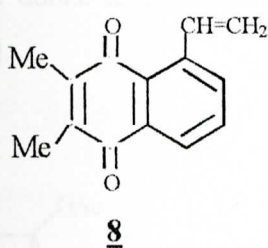


Schéma 8 : Pyranoxyle comme groupement protecteur.

Moulay et Daly ont synthétisé des monomères vinyliques suivants en utilisant les réactions de Grignard et de Wittig [76] : 5-vinyl-1,3-benzodioxole, 3,4-diméthoxystyrène, 2,3-diméthoxystyrène, 6-vinyl-1,4-benzodioxane, et 3-vinyl-1,3-benzodioxole, qui ont donné les polymères **3**, **4**, **5**, **6**, et **7**, respectivement.

Les systèmes rédox "quinone-hydroquinone" deviennent stables par annellation des quinones avec les noyaux aromatiques. Dans ce but, plusieurs dérivés des poly(vinylnaphtaquinone)s et des poly(vinylanthraquinone)s sont préparés, à partir de différents monomères tels que le 2,3-diméthyl-5-vinylnaphtaquinone **8** et les deux isomères du vinylanthraquinone **9**, **10** [87].



III-4-Comparaison des trois méthodes :

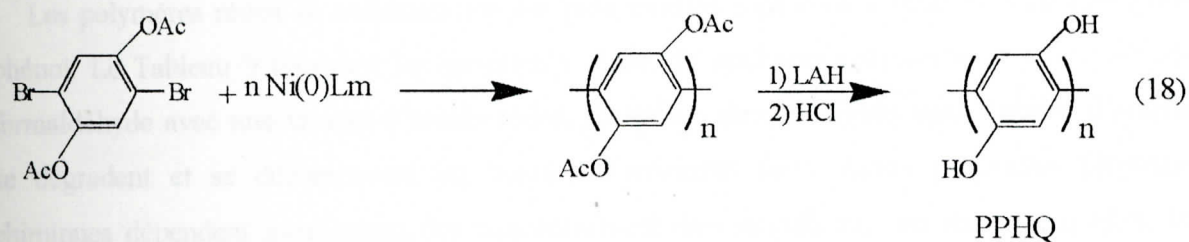
Dans la conception des polymères rédox, on veille à avoir une concentration importante d'unités rédox. Pour cela, l'efficacité de la voie choisie pour introduire ces espèces rédox est impérative, c'est-à-dire trouver les conditions optimales, sans pour autant, induire des réactions secondaires. Ces dernières vont réduire l'efficacité rédox du matériau. En vue de ça, il est donc clair que la voie de polycondensation des monomères ayant l'unité rédox reste la méthode la plus sûre. Cependant, certains inconvénients peuvent être observés: 1) un faible poids moléculaire est obtenu, dû au transfert de chaîne des groupements protecteurs dans le cas d'une polymérisation radicalaire des monomères vinyliques protégés, 2) dans le cas des polymères de condensation, la mobilité de l'unité rédox est réduite à cause de la rigidité de la matrice, et à l'effet de la nature chimique de la matrice sur la réactivité rédox.

Par contre, lors de la fixation des unités rédox sur des matrices, certaines réactions peuvent avoir lieu, et ce suivant la nature de la matrice. Par exemple, lorsque le 1,2 ou le 1,4-diméthoxybenzène est attaché à la matrice polystyrène chlorométhylé, une réticulation peut avoir lieu par la réaction des entités rédox attachées avec les groupements chlorométhylés non réagis. La solubilité serait ainsi réduite et l'accessibilité aux sites rédox serait difficile.

D'autres procédures récentes sont suivies pour la synthèse des polymères rédox. Dordrick et ses collaborateurs ont préparé le polyhydroquinone selon un processus biochimique [88]. Yamamoto et ses collaborateurs ont préparé le poly(dihydroxyphénylène) (ou le polyhydroquinone) par polymérisation électro-oxidative de l'hydroquinone [89].

Récemment, la polycondensation organo-métallique des composés dihaloaromatiques X-Ar-X a été étudiée et développée [90]. L'application de cette polycondensation au 2,5-diaceto-*p*-phénylène en utilisant un complexe du nickel zerovalent Ni⁰Lm donne le poly(2,5-diacétoxybenzène-1,4-diyl) dont le traitement chimique avec l'hydrure d'aluminium et de

lithium donne le poly(*p*-hydroquinone) avec un poids moléculaire de 8500, équation (18), [91,92].



La méthode dite SFRP (Stable Free Radical Polymerization) est une autre voie récente pour la synthèse des polymères rédox [93].

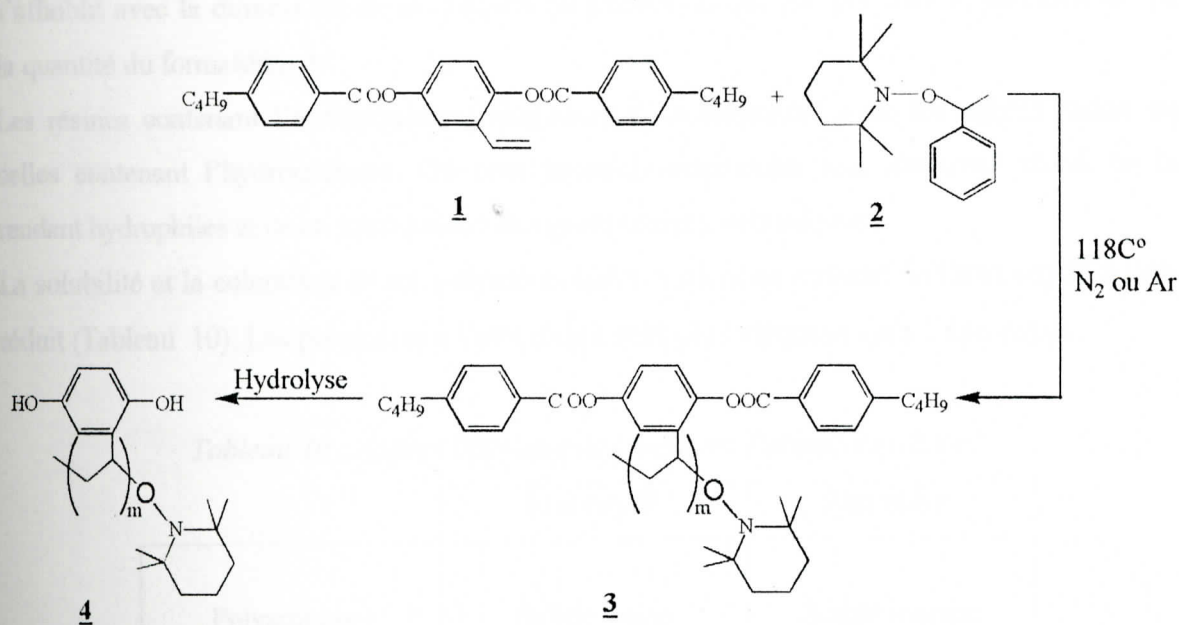


Schéma 9 : Synthèse du polyvinylhydroquinone par SFRP.

Cette dernière méthode est intéressante car elle est utilisée pour contrôler la synthèse radicalaire des copolymères en bloc, et des homopolymères. Elle est basée principalement sur l'utilisation des initiateurs tels que le TEMPO et le BPO. Ainsi le polyvinylhydroquinone est synthétisé par la méthode SFRP suivant le Schéma 8. Ce polymère qui contient le groupement rédox actif quinone-hydroquinone, présente un comportement électrochimique intéressant.

IV-Propriétés des Polymères Rédox :**IV-1-Polymères de condensation :**

Les polymères rédox de condensation les plus étudiés sont ceux à base de formaldéhyde-phénol. Le Tableau 9 regroupe les propriétés rédox de quelques polycondensats du phénol-formaldéhyde avec une variété d'unités rédox. Certaines de ces résines sont stables, d'autres se dégradent et se décomposent en contact d'oxydants forts. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent intimement des concentrations des réactifs mis en œuvre. En effet, la capacité rédox de ces résines (équivalents en unités rédox par gramme de résine) augmente en augmentant la proportion du formaldéhyde.

Les polymères phénol-formaldéhyde-hydroquinone présentent une stabilité chimique qui s'affaiblit avec la diminution de la quantité du phénol, et qui est, par contre, peu affectée par la quantité du formaldéhyde.

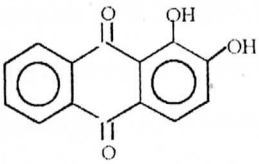
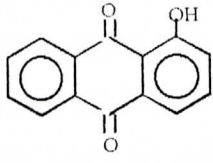
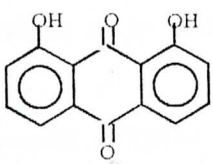
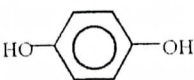
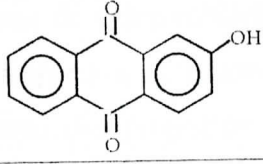
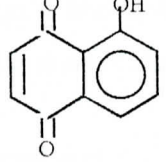
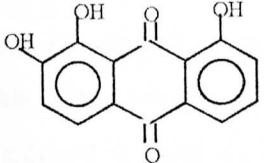
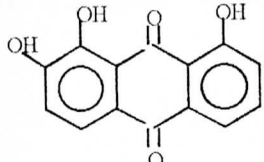
Les résines contenant l'anthraquinone réagissent plus lentement avec les agents rédox que celles contenant l'hydroquinone. On peut toutefois augmenter leur réactivité rédox en les rendant hydrophiles et ce en introduisant des groupements sulfoniques.

La solubilité et la coloration de ces polymères rédox varient en passant de l'état oxydé à l'état réduit (Tableau 10). Les polymères à l'état réduit sont plus visqueux qu'à l'état oxydé.

Tableau 10 : Aspect Physique de Quelques Polymères Rédox.

	Etat oxydé	Etat réduit
Polyamides-Hydroquinone	Solide jaune	Solide marron
Polycarbonates-hydroquinone	Solide marron jaunâtre	Huile colorée
Polyuréthanes-hydroquinone	Poudre blanche	Solide jaune brun

Tableau 9: Propriétés Rédox de Quelques Polycondensats
du Phénol-Formaldehyde avec les Unités Rédox [86,94,95].

Unité rédox	Formule	Capacité rédox (meq /g)	E _m (V) (pH=7)
Alizarine		0,5	-
Antraruflin		1,1-2,1	-
Chryzarine		1,5-2,5	-
Hydroquinone		7	0,22
2-Hydroxy-anthraquinone		1,1	0,19
Juglone		4,5	0,12
Quinalizarine		1,4-2,5	-
purpurin		0,7	-

IV-2-Polymères d'addition.

La solubilité de ces polymères varie selon que les fonctions OH sont libres ou protégées. Comme indiqué ci-dessous, cette protection a pour objectif d'annihiler l'effet inhibiteur des fonctions phénoliques de ce polymère d'addition.

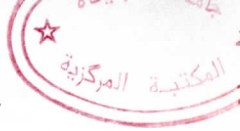
Ainsi les polymères dont les fonctions OH sont protégées, sont solubles dans les solvants aromatiques et halogénés, d'où, on peut les précipiter dans les solvants alcooliques tels que le méthanol et l'éthanol. Par contre, ceux dont les fonctions OH sont libres ne sont solubles que dans les solvants polaires et protiques (méthanol, dioxanne, THF, et DMF), et ne sont solubles dans l'acide acétique qu'après l'ajout d'une faible quantité d'eau.

La gamme de solvants des polymères à l'état oxydé est plus limitée que pour les polymères à l'état réduit. Toutefois, ils sont solubles dans le THF, DMF, et le dioxanne. On peut rendre ces polymères solubles dans l'eau en introduisant des groupements sulfoniques ou par copolymérisation des monomères rédox avec des comonomères hydrophiles tels que l'acide acrylique, un ester ou un amide.

Les polymères rédox fraîchement préparés sont d'un aspect blanc qui vire vers le rose au contact de l'air et en présence de l'humidité. A l'état complètement oxydé (forme quinone), ces polymères sont jaunes. Une propriété marquante de ces polymères est la réactivité chimique de leurs précurseurs grâce au caractère donneur des groupements bloquants. Comme indiqué ci-dessus, les réactions de chlorométhylation, lithiation, bromuration, sulfonation et aminométhylation ont été effectuées avec succès sur des précurseurs des polyvinylcatéchols (3, 4, 5, 6, 7) et ont présenté des propriétés chimiques très intéressantes [78,96]. Cette réactivité est tellement grande qu'il faut prendre des précautions pour le contrôle de certaines réactions, afin d'éviter des réactions secondaires telles que la réticulation.

V- Comportement Antioxydant :

Les polymères rédox ont, en général, un comportement antioxydant plus élevé que celui de leurs monomères respectifs. Par exemple le polyphénol et le polyrésorcinol ont un pouvoir antioxydant nettement supérieur à celui de leurs monomères, c'est-à-dire, le phénol et le résorcinol, d'où ils jouissent d'un grand pouvoir d'inhiber l'oxydation [97].



VI- 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 comme illustré dans le Schéma 9 [98]. Cette oxydation utilisant ce polymère rédox est plus avantageuse que la réaction similaire à bas poids moléculaire rapporté par Corey [99].

Manecke et ses collaborateurs ont montré que la forme oxydée des polymères rédox peut deshydrogéner les substances organiques [100]. De nombreux produits organiques ont été oxydés en les faisant passer dans une colonne remplie de résine hydroquinone-phenol-formaldéhyde. Par cette voie Haas et Schuler ont deshydrogéné le tétralín pour avoir le naphthalène [101]. De la même manière, Cassidy a oxydé l'hydrazobenzène en azobenzène [102]. D'autre part, Manecke rapporta l'oxydation du cystéine en cystine et l'acide ascorbique en acide deshydroascorbique. L'iode a été oxydé en iode en utilisant des polymères rédox sous leur forme réduite [103].

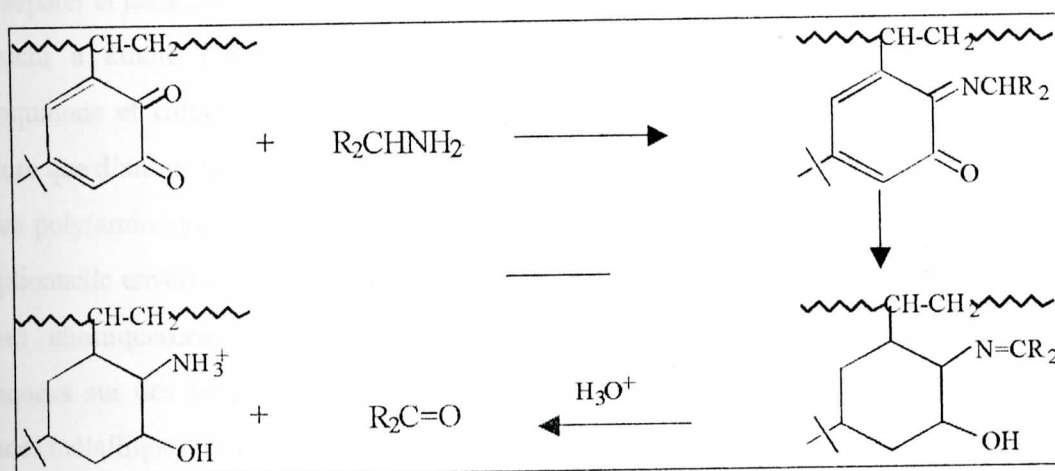


Schéma 10 : Oxydation des amines primaires par les polybenzoquinones.

La propriété de complexation coplanaire bidentatée des unités catéchols est valorisée dans la mise au point des réactifs polymères borés et phosphorés. Les polymères catéchol-boranes ainsi obtenus réduisent sélectivement les alcool primaires d'un mélange de composés organiques réductibles [104].

L'aptitude des entités rédox à chélater les ions des métaux lourds est une autre facette des propriétés intéressantes des polymères catéchols. Dans les cellules végétales, le transport du fer est assuré par la chélation avec les trois unités catéchols présentes dans l'entérobactine, un sidérophore de formule brute $C_{30}H_{27}O_{15}N_3$ [105]. Imitant la nature, deux biochimistes américains ont établi des molécules de taille des entérobactines en utilisant des unités catéchols ou catéchols substitués comme partie active pour séquestrer les ions métalliques [106].

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 [107]. 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 [108].

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 [108].

Iwabuchi a étudié l'adsorption des ions métalliques par les résines ayant les entités hydroquinone et catéchol; les résines avec les unités catéchols adsorbent 100 fois plus de mercure que d'autres ions métalliques tels que Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{3+} et Pb^{2+} [109].

Les poly(aminoquinones) se partagent une caractéristique particulière qui est leur affinité exceptionnelle envers tous les métaux et alliages [110,111]. En vertu des entités quinones, ces résines chimiquement durcies manifestent une activité anticorrosive quand elles sont appliquées sur des surfaces métalliques. Elle chassent l'eau et les huiles des machines des surfaces métalliques rouillées, souillées, ou mouillées.

Une étude entreprise par Kun a montré la possibilité de désoxygéner l'eau et un liquide organique par des résines rédox macroréticulées [108]. Cette propriété de désoxygénation serait de grand intérêt dans l'anticorrosion des structures ferreuses qui sont au contact de l'eau. L'efficacité de la désoxygénation par ces résines s'est révélée supérieure à la méthode utilisant l'azote gazeux. Les résines (quinone-hydroquinone) selon Maneck ont un grand pouvoir de convertir l'oxygène dissous en peroxyde d'hydrogène [112].

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.

Comme cité ci-dessus, Chakraborti et Nandi ont démontré la supériorité du pouvoir antioxydant du polyrésorcinol et du polyphénol par rapport à leurs monomères correspondants [111].

On peut équilibrer ou maintenir un système biologique à un potentiel rédox spécifique moyennant des polymères rédox à base de quinone-hydroquinone [113]. En effet le cytochrome *c* réduit est préparé en utilisant ces polymères rédox [114]. Cependant, l'activité de ces enzymes demeure inchangée après leur traitement avec ces polymères. L'avantage de cette méthode vis-à-vis des méthodes conventionnelles de la réduction des cytochromes *c* (avec le dithionite et l'hydrogénation utilisant les catalyseurs de platine et de palladium) est que l'enzyme ne serait pas contaminée par les ions et le besoin d'un catalyseur métallique n'est pas senti. Une autre utilisation biologique est la déshydrogénation du NADH en NAD⁺ par les polymères rédox à base du quinone [100,115].

Dans le domaine du pétrole, certains polymères tels que la CMC (carboxyméthylcellulose) sont souvent utilisés pour améliorer la viscosité et ainsi faciliter la diffusion du pétrole. En effet, Patel a mis en valeur les résines polycatéchol sulfoalkylé (méthylé et éthylé) dans le contrôle de la viscosité et la force du gel du pétrole [116].

Les polymères contenant l'hydroquinone dans la matrice sont revendiqués comme liants dans le revêtement organique à effet retardateur de flammes [117,118]. Ils sont utilisés comme matériaux carbonifères pour induire la formation d'une couche carbonée qui agira comme une barrière empêchant le transfert de chaleur des flammes.

Il est rapporté que l'incorporation des polymères rédox hydroquinoïdes dans l'émulsion photographique réduit ou élimine les tâches ou la brume grâce à la propriété de non-diffusion des hauts polymères [119].

Les polymères rédox sont aussi utilisés pour la dépoliarisation des batteries primaires et secondaires [120]. L'utilisation des matériaux polymères dans les batteries est revendiquée pour empêcher la détérioration qui est due à la corrosion des accumulateurs en plomb ou en fer, causée par les électrolytes liquides.

Les polymères rédox sont utilisés comme stabilisateurs des composants diélectriques (utilisés dans les condensateurs, transformateurs, circuits brisés et autres) parce qu'ils présentent une bonne stabilité chimique et thermique sans effets secondaires [108].

Des recherches sont en cours sur la mise au point des polymères rédox conducteurs et semi-conducteurs [108].

L'usage des polymères rédox pour le traitement des déchets est aussi conçu, et ce, par le biais de leur pouvoir de convertir les ions d'une forme à une autre. Par exemple, on peut convertir les ions chlorures présents dans les eaux en chlore [108].

Des électrodes revêtues de polymères rédox sont utilisées dans l'électrosynthèse organique [121].

Partie expérimentale

I- Généralités :

Les réactifs et les solvants sont d'origine Aldrich et Fluka. Les solvants ont été distillés avant leur emploi.

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 sous forme de films entre deux fenêtres de NaCl, et les résines sous forme de suspension dans le nujol. La résolution était de 1cm^{-1} , le balayage était de 25 dans le domaine $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés à l'aide d'un appareil du type SETARAM.DSC (labsys.DSC 16); le calibrage a été effectué avec l'indium, l'étain, le plomb, le zinc, et l'aluminium. Les échantillons de masse entre 12-20 mg ont été chauffés entre 20°C et 450°C avec une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ou $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous atmosphère d'azote, en utilisant un creuset d'aluminium $100\mu\text{L}$ ou d'alumine.

Les mesures de viscosité ont été faites à l'aide d'un viscosimètre capillaire à niveau suspendu de type Ubbelohde, de marque SCHOTT GERÄTE (CT 1650). Les conditions de mesure sont : température de 25°C , le solvant utilisé était le chloroforme, la concentration initiale était de $1\text{g}/\text{dL}$. Le poids moléculaire des polymères a été calculé en utilisant la relation (I) de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K M_v^a \quad (I)$$

en prenant $K=7,16 \cdot 10^{-5}\text{dL}/\text{g}$ et $a=0,76$ [122].

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil de type MELTING POINT APPARTUS. SMP3.

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

La chromatographie a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque SCHIMADZU, de type GAS CHROMATOGRAPH (GC-14B). La phase stationnaire utilisée est la SE 30.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les mesures du potentiel ont été faites à l'aide d'un millivoltmètre de type Digital-Multimetre, PeakTech 6150 DM, lié à deux électrodes, une électrode de travail de platine, et une électrode de calomel comme électrode de référence.

II- Synthèse des Diméthoxybenzènes :

On fait dissoudre (11g, 0,1mole) de dihydroxybenzène dans 100 ml d'hydroxyde de sodium 2N dans un ballon de 250 mL. On y ajoute 1/3 de diméthylsulfate ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (la quantité totale de ce dernier à utiliser est de 26g), et le mélange est mis sous une grande agitation, à température ambiante. La méthylation s'effectue avec un dégagement de chaleur. Après 5 minutes de réaction, on ajoute le second 1/3 de diméthylsulfate sous agitation. Le reste de la quantité de diméthylsulfate est introduit cinq minutes plus tard, et l'agitation est continuée jusqu'à l'arrêt de dégagement de chaleur et par conséquent un refroidissement du mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est chauffé pendant 30 minutes dans un bain d'eau à 40°C, pour compléter la réaction et pour éliminer toute trace de diméthylsulfate. La résorcine diméthylée de couleur orange brun qui flottait sur la phase aqueuse est récupérée par décantation. Après l'avoir séché à l'aide de sulfate de magnésium anhydre, la résorcine diméthylée est purifiée en la faisant passer dans une colonne chromatographique. Le rendement est de 93%.

La vératrole et l'hydroquinone diméthylée sont extraites avec l'éther qu'on évapore par la suite. Le rendement de la vératrole est de 89%; cette dernière qui se cristallise au dessous de 22 °C est purifiée par recristallisation dans l'éther, et séchée avec le sulfate de magnésium. L'hydroquinone diméthylée dont le rendement était de 82%, est un solide cristallin obtenu sous forme de feuillets qu'on a purifié par recristallisation dans l'éther et séché sous vide.

Les trois produits ont été caractérisés par IR. Ces derniers sont présentés dans les figures (1), (3), et (4).

III- Réaction de Chlorométhylation :

On fait dissoudre 1,5 g de paraformaldéhyde dans 20ml d'acide chlorhydrique concentré. A cette solution, 180ml 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, 5g du produit à chlorométyler sont introduites, et on laisse la réaction pendant une heure à une température de 64°C dans le cas des diméthoxybenzènes. Dans le cas des dihydroxybenzènes, la réaction est arrêtée au stade de la précipitation (car la

précipitation de ces derniers est rapide et se passe après presque 15 minutes dans le cas de l'hydroquinone et la catéchol, et est encore plus rapide dans le cas de la résorcine, 2 minutes). Au cours de la réaction on constate la précipitation d'un produit qu'on isole par filtration. Ceux qui sont solubles, sont purifiés par dissolution-précipitation, par contre ceux qui sont insolubles sont juste lavés abondamment avec de l'eau distillée. 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.

III-1- chlorométhylation des dihydroxybenzènes :

La masse du précipité récupéré après la chlorométhylation de la résorcine est 6,3g, sa couleur est rose. Son spectre IR est présenté dans la figure 5.

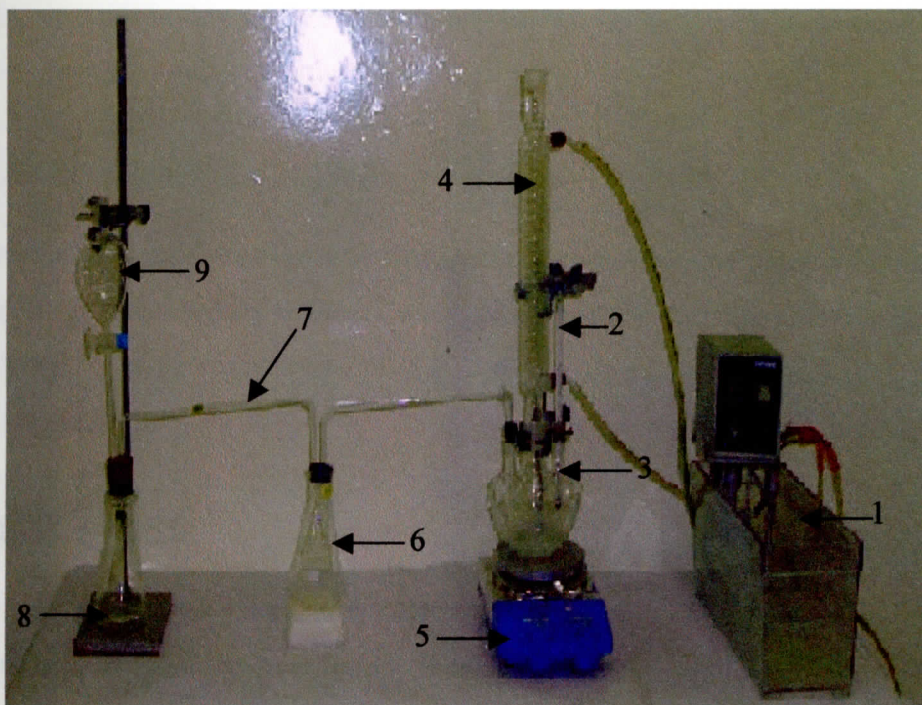
Les produits résultant de la chlorométhylation de la catéchol et de l'hydroquinone sont de couleur sombre (marron foncé et noire). Les masses obtenues sont 6,995 et 6,536g respectivement. Leurs spectres IR sont présentés dans les figures 6 et 7.

Ces produits sont insolubles et infusibles.

III-2- Chlorométhylation des diméthoxybenzènes :

La chlorométhylation de la vératrole a donné deux produits: (1) L'un est un produit résineux de couleur marron de masse 5,88g, soluble dans la plupart des solvants organiques, son spectre IR est présenté dans la figure 8b, sa viscosité intrinsèque est de 0.0134 dL/g, son poids moléculaire est de 976 (fig 14), (2) l'autre est un solide blanc de masse 1,12g, soluble dans le chloroforme seulement, son spectre IR et son thermogramme DSC sont présentés dans les figures 8c et 18 respectivement. Les caractéristiques de ce dernier sont $T_g=232\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=340\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f=412\text{ }^\circ\text{C}$, $M=3225$, $\eta=0.0340\text{ dL/g}$ (fig 13).

La chlorométhylation du 1,3-diméthoxybenzène, a donné une poudre blanche de masse 4,321g, elle n'est soluble que dans le chloroforme. Le spectre IR de cette poudre et son thermogramme DSC sont illustrés sur les figures (9) et (19) respectivement. Ses caractéristiques sont $T_g=95\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f >350\text{ }^\circ\text{C}$, $M=1132$, $\eta=0.0150\text{ dL/g}$ (fig 15). La chlorométhylation du 1,4-diméthoxybenzène a donné une poudre blanche dont la masse est



Montage 1 : 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.

égale à 4.975g. elle est soluble dans le chloroforme. Son spectre IR est illustré sur la figure(10), et thermogramme DSC est donné par la figure 20. Ses caractéristiques sont : $T_f=157\text{ }^\circ\text{C}$, $M=1573$, $\eta=0.0192$ (fig 16).

III-3- Chlorométhylation du guaïacol :

Le produit résultant de la chlorométhylation du guaïacol est une poudre d'un marron foncé de masse 3,849g, soluble dans le THF. Son spectre IR et son thermogramme DSC sont donnés par les figures 11 et 21 respectivement. Ses caractéristiques sont : $T_g=296\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f > 350\text{ }^\circ\text{C}$, $M=938$, $\eta=0.0130\text{ dL/g}$ (fig 17).

IV- Test de la pyridine :

Ce test est effectué pour mettre en évidence l'existence ou non du produit chlorométhylé. Les étapes de ce test sont illustrées dans le Schéma (10):

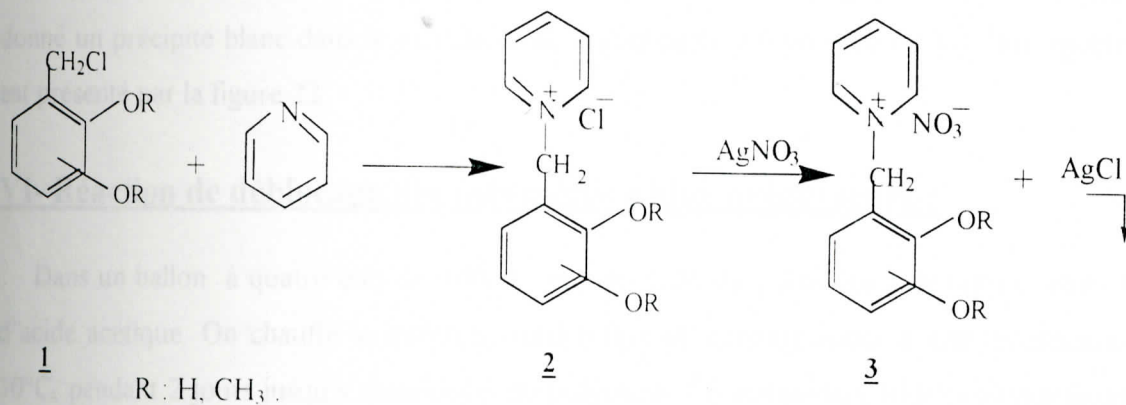


Schéma 10 : Test de la pyridine

Le dépôt du précipité blanc de AgCl indiquera l'existence d'un produit chlorométhylé.

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 mL on mélange 10 ml d'une solution du produit à tester à une concentration arbitraire, avec 10 ml de la pyridine. On chauffe le mélange sous reflux à $40\text{ }^\circ\text{C}$, et sous agitation, jusqu'à la précipitation d'un sel, la réaction dure presque 2h. On fait dissoudre le sel dans l'eau. Après on sépare la phase aqueuse de la phase organique par décantation. On prend la phase aqueuse et on ajoute goutte à goutte une solution de AgNO_3 ,

jusqu'à apparition d'un précipité blanc de AgCl dans le cas de l'existence du produit chlorométhylé.

V- Réaction de bromation :

Dans un ballon de 250 mL enveloppé par le papier aluminium (pour éviter l'exposition de la réaction à la lumière) et muni d'un agitateur magnétique, on verse une solution de 1g du polymère dans 60 mL de chloroforme. A cette dernière on ajoute une solution de 1.08 g de brome dans 30 mL de chloroforme, goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome. On remarque, en principe, le dégagement immédiat de HBr gazeux. On laisse la réaction pendant 24 h sous agitation à température ambiante. Le mélange réactionnel est précipité dans du méthanol absolu. Le précipité est redissous dans du chloroforme et reprécipité dans du méthanol. Ce dernier est filtré et séché sous vide à 40°C pendant 2 jours. Les produits récupérés sont analysés par IR.

La bromation du poly1,2-diméthoxybenzène et du 1,4-diméthoxybenzène était négative, aucun précipité n'a été obtenu, par contre, la bromation du poly1,3-diméthoxybenzène a donné un précipité blanc dans le méthanol, de masse égale à 0.96 g (60,8 %). Son spectre IR est présenté par la figure 22.

VI- Réaction de déblocage des polymères rédox précurseurs :

Dans un ballon à quatre cols de 500mL, on met 0,5g du polymère à déblocquer dans 30ml d'acide acétique. On chauffe le mélange, sous reflux et sous agitation, à une température de 30°C, pendant 2 jours jusqu'à dissolution du polymère. En maintenant toujours l'agitation, on chauffe le mélange à température 70-80°C sous azote, ensuite on ajoute 20 ml d'acide bromhydrique goutte à goutte. Le milieu est emporté à 120°C pendant 2h sous agitation et sous atmosphère inerte. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à 25°C, puis on verse le tout dans 500 mL d'eau glacée. Le précipité est filtré sous azote. On effectue un test de solubilité dans le méthanol à l'état mouillé. Après avoir séché le précipité sous vide à 40°C pendant 2 jours, on refait le test de solubilité dans le méthanol.

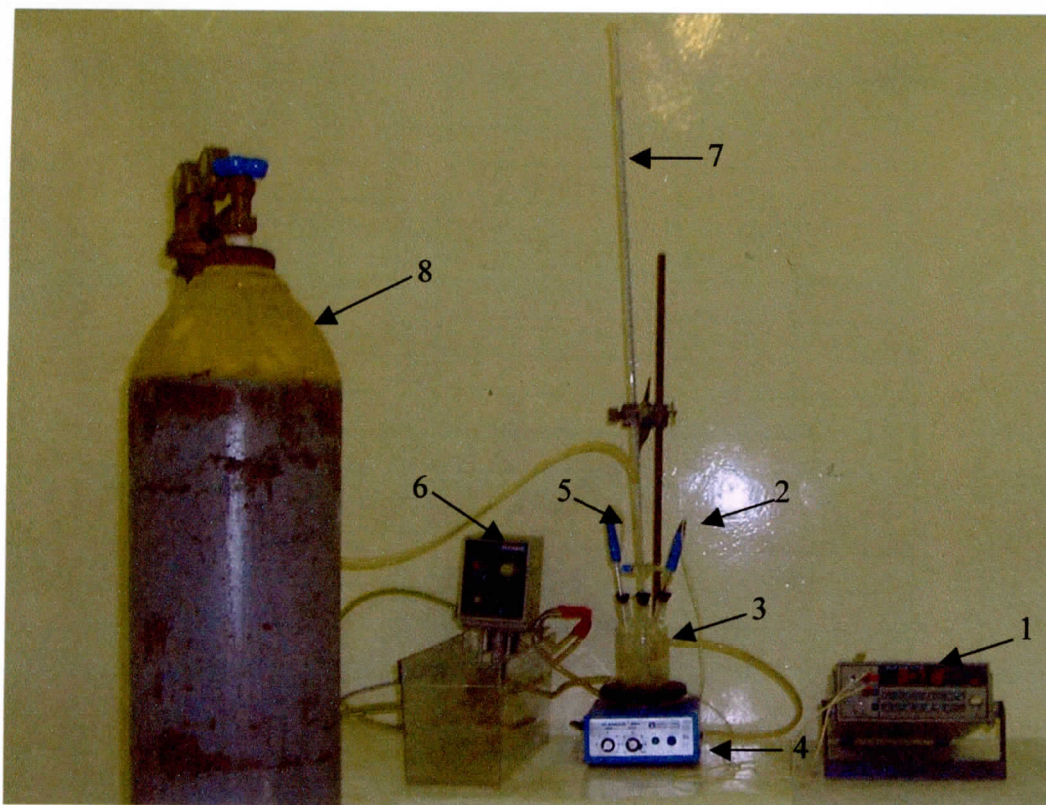
Le déblocage du poly1,3-diméthoxybenzène a donné une poudre d'un rose claire de masse 0,325g (81,25 %), son spectre IR est présenté dans la figure(24). Le déblocage du poly1,2-diméthoxybenzène a donné un produit d'un vert très foncé de masse 0.28 g (70 %), son spectre IR est donné par la figure(25). Le déblocage du poly1,4-diméthoxybenzène a

donné un produit vert militaire de masse 0,35 g (87,5 %) g , son spectre IR est donné par la figure 26. Ces trois produits débloqués sont solubles dans le méthanol et insolubles dans le chloroforme, à l'état mouillé et même après séchage.

VII- Titrage potentiométrique :

Dans une cellule contenant une solution de 0.02 g du polymère dans 150 mL de l'acide acétique glacial 90%, muni d'un agitateur magnétique , on plonge deux électrodes, une au calomel de référence et une de platine, ces dernières sont liées a un millivoltmètre. Pendant le titrage avec la solution d'ammonium nitrate de cérium (0.05 N) dans l'acide acétique 90% on note le potentiel rédox correspondant a chaque volume ajouté du titrant. Le titrage s'effectue a température constante (25 °C), et sous atmosphère inerte, Montage 2.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 11, 12, 13, et 14.



Montage 2 : Titrage potentiométrique

- (1) Millivoltmètre.
- (2) Electrode de référence.
- (3) Cellule.
- (4) Agitateur magnétique.
- (5) Electrode de platine.
- (6) Bain-marie.
- (7) Burette.
- (8) Boutelle d'azote.

Tableau 11 : Potentiels rédox de la catéchol et de l'hydroquinone estimés par titrage potentiométrique au $Ce(IV)$.

Volume (mL)	Potentiels E (mV)	
	Catéchol	Hydroquinone
0	765	642
0,1	803	713
0,2	812	728
0,3	820	738
0,4	826	752
0,5	833	755
0,6	840	763
0,7	849	774
0,8	857	790
0,9	886	1232
1	1058	1322
1,1	1226	1345
1,2	1330	1345
1,3	1347	1345
1,4	1367	1345
1,5	1369	1345
1,6	1381	1345
1,7	1397	1345
1,8	1401	1345
1,9	1407	1345
2	1409	1345
2,1	1413	1345

Tableau 12: Potentiels rédox de la résorcine, et du polyrésorcine estimés par titrage potentiométrique au $Ce(IV)$.

Volume (mL)	Potentiels rédox E (mV)	
	Résorcine	Polyrésorcine
0	990	654
1	996	870
2	1001	1150
3	1004	1339
4	1007	1371
5	1009	1389
6	1011	1397
7	1014	1400
8	1017	1401
9	1019	1402
10	1021	1403
11	1024	1404
12	1027	1404
13	1030	1404
14	1034	1404
15	1039	1404

Tableau 13: Potentiels rédox du polyhydroquinone et du polycatéchol obtenus après déblocage estimés par titrage potentiométrique au Ce(IV)..

Volume (mL)	Potentiels E (mV)	
	Polycatéchol	Polyhydroquinone
0	901	849
0,1	916	918
0,2	950	977
0,3	984	1009
0,4	989	1023
0,5	997	1032
0,6	1001	1040
0,7	1007	1051
0,8	1014	1062
0,9	1020	1070
1	1028	1077
1,1	1036	1088
1,2	1040	1099
1,3	1044	1108
1,4	1054	1118
1,5	1093	1123
1,6	1140	1132
1,7	1195	1137
1,8	1240	1151
1,9	1254	1181
2	1259	1241
2,1	1262	1324
2,2	1263	1343
2,3	1264	1353
2,4	1264	1359
2,5	1264	1364
2,6	1264	1371
2,7	1265	1374
2,8	1265	1378
2,9	1265	1382
3	1265	1387
3,1	1265	1389
3,2	1265	1391
3,3	1265	1393
3,4	1265	1395
3,5	1265	1396
3,6	1265	1398
3,7	1265	1400
3,8	1265	1404

Tableau 14: Potentiels redox du polyhydroquinone et du polycatéchol synthétisés à partir des dihydroxybenzènes estimés par titrage potentiométrique au Ce(IV).

Volume (mL)	Potentiels E (mV)	
	Polycatéchol	Pol hydroquinone
0	130	782
0.1	179	860
0.2	224	983
0.3	236	1086
0.4	248	1134
0.5	265	1162
0.6	284	1196
0.7	298	1211
0.8	309	1238
0.9	317	1257
1	322	1268
1.1	328	1279
1.2	332	1287
1.3	337	1301
1.4	341	1308
1.5	345	1318
1.6	350	1320
1.7	355	1326
1.8	358	1331
1.9	362	1338
2	364	1342
2.1	368	1345
2.2	370	1350
2.3	373	1355
2.4	376	1357
2.5	379	1361
2.6	382	1363
2.7	383	1366
2.8	384	1368
2.9	385	1371
3	386	1373
3.1	388	1376
3.2	389	1378
3.3	390	1380
3.4	391	1382
3.5	392	1383
3.6	393	1384
3.8	394	1384
4	397	1384
4.2	399	1384
4.4	404	1384

RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats et Discussion

I- Introduction :

Il n'est pas toujours possible d'aboutir à l'objectif escompté tel qu'il a été envisagé dans un projet bien affiné. La pratique confirme ou infirme la faisabilité conçue de certaines réactions chimiques dans un projet de recherche. Rares sont les projets qui aboutissent selon le schéma initialement décrit. Cependant, une autre voie (ou autres voies) à suivre s'ouvre à partir d'un résultat inattendu au cours du travail expérimental. Plusieurs cas sont cités dans la littérature où la tâche a pris un autre chemin et a atteint des résultats beaucoup plus intéressants .

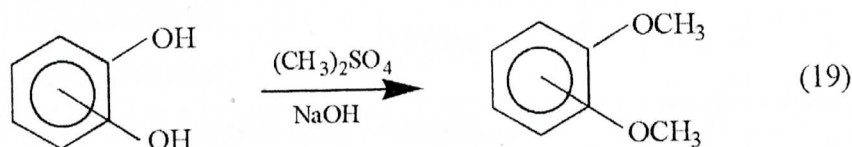
Ce présent travail est la déviation partielle du projet figurant dans le Schéma 1, où l'objet final est d'arriver à des polymères rédox par polycondensation .

En tant que chimiste on peut admettre la faisabilité de telles réactions comme soigneusement tracées dans le Schéma 1. Nous étions bien avertis de la difficulté de la réaction qui est la chlorométhylation des composés diméthoxybenzènes, car les travaux de la chlorométhylation sur des polymères renfermant des entités similaires ont révélé un très faible succès de cette réaction , les entités chlorométhylées sont douées d'une très grande réactivité envers la substitution électrophile, par conséquent, des produits réticulés ont été obtenus.

L'insuccès de la chlorométhylation, indiqué par les différentes tentatives comme décrites ci-dessous, nous a stimulés à valoriser, par contre, les produits inattendus, polymères et résines rédox.

II- Réaction de méthylation :

Vu la non disponibilité des diméthoxybenzènes, leur synthèse a été entreprise par une réaction de méthylation classique. La réaction globale est schématisée par l'équation 19. Les différents matériaux présents de départ sont, en l'occurrence : catéchol, guaïacol, hydroquinone et résorcinol. Les agents de méthylation employés dans notre travail sont l'iodométhane et le diméthylsulfate.



Les dihydroxybenzènes sont méthylés avec l'iodométhane sans aucune difficulté, c'est-à-dire des rendements quantitatifs des produits diméthylés sont obtenus (>70%). 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.

Le 1,2- diméthoxybenzène ; la vératrole ; a pu être obtenu par méthylation de la catéchol ou du guaïacol.

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

Le but de méthyler les dihydroxybenzènes est le blocage des fonctions phénoxy car elles sont sensibles aux réactions ultérieures (acide-base). Le groupement méthoxy a été choisie comme protecteur de la fonction phénoxy, car on a estimé que d'autres protecteurs tels que l'acétoxy, sont souvent susceptibles à une déprotection.

D'autre part, il est intéressant de rappeler qu'un grand nombre de produits naturels tels que les alcaloïdes possèdent l'entité diméthoxybenzène [123].

Les caractéristiques (aspect physique, point de fusion, indice de réfraction) des diméthoxybenzènes sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15:Caractéristiques physiques des diméthoxybenzènes.

	Aspect physique	Point de fusion(°C)	Indice de réfraction
1,2- diméthoxybenzène	Liquide à T>23°C (cristaux)*	23 (22,5)	1,5339(1,5337) à 17,9 °C
1,3- diméthoxybenzène	Liquide (liquide)	/ (-52)	/
1,4- diméthoxybenzène	Cristaux-feuillet (cristaux-feuillet)	56 (56)	/

()* : donnée tirée de la littérature.

Les tests de solubilité effectués sur les diméthoxybenzènes synthétisés, montrent qu'ils sont solubles dans l'éthanol et le diéthyléther, et non solubles dans l'eau. Ces résultats sont conformes à la littérature.

La figure 1 nous permet de comparer entre les spectres IR de la vératrole synthétisée (fig 1c) et la vératrole commerciale (fig 1b). Ces deux derniers sont totalement identiques. La bande entre 3000-3500 cm^{-1} très intense dans le spectre de la catéchol (fig 1a) - à partir de laquelle la vératrole a été synthétisée- n'apparaît plus dans le spectre IR de la vératrole synthétisée (fig 1c).

Le chromatogramme présenté dans la figure 2, montre que les temps de rétention de ces deux derniers sont pratiquement identiques, le temps de rétention de la vératrole commerciale est de 1,88 s, et celui de la vératrole synthétisée est de 1,879 s.

La figure 3 qui présente les spectres IR de l'hydroquinone (figure 3a) et de l'hydroquinone diméthylée (figure 3b) nous permet de voir une nette différence entre ces deux derniers, surtout, par la disparition de la bande large entre 3000 et 3500 cm^{-1} , qui caractérise les fonctions OH. De même pour le 1,3- diméthoxybenzène, cette bande très intense entre 3000 et 3500 cm^{-1} (figure 4a), ne figure pas dans le spectre IR de ce dernier (figure 4b).

III- Réaction de chlorométhylation :

La chlorométhylation consiste à greffer des groupement « CH_2Cl » 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

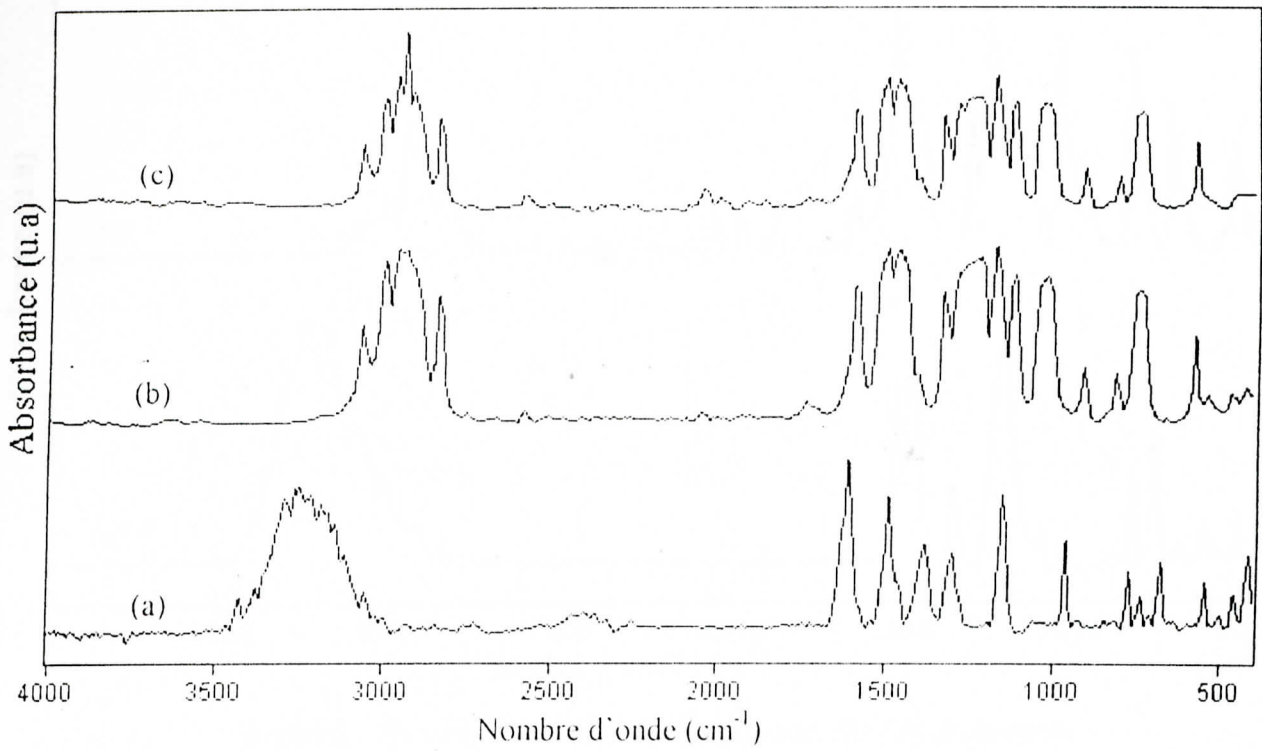


Figure 1 : Spectres IR de (a) la catéchol, (b) la vétratole commerciale, (c) la vétratole synthétisée.

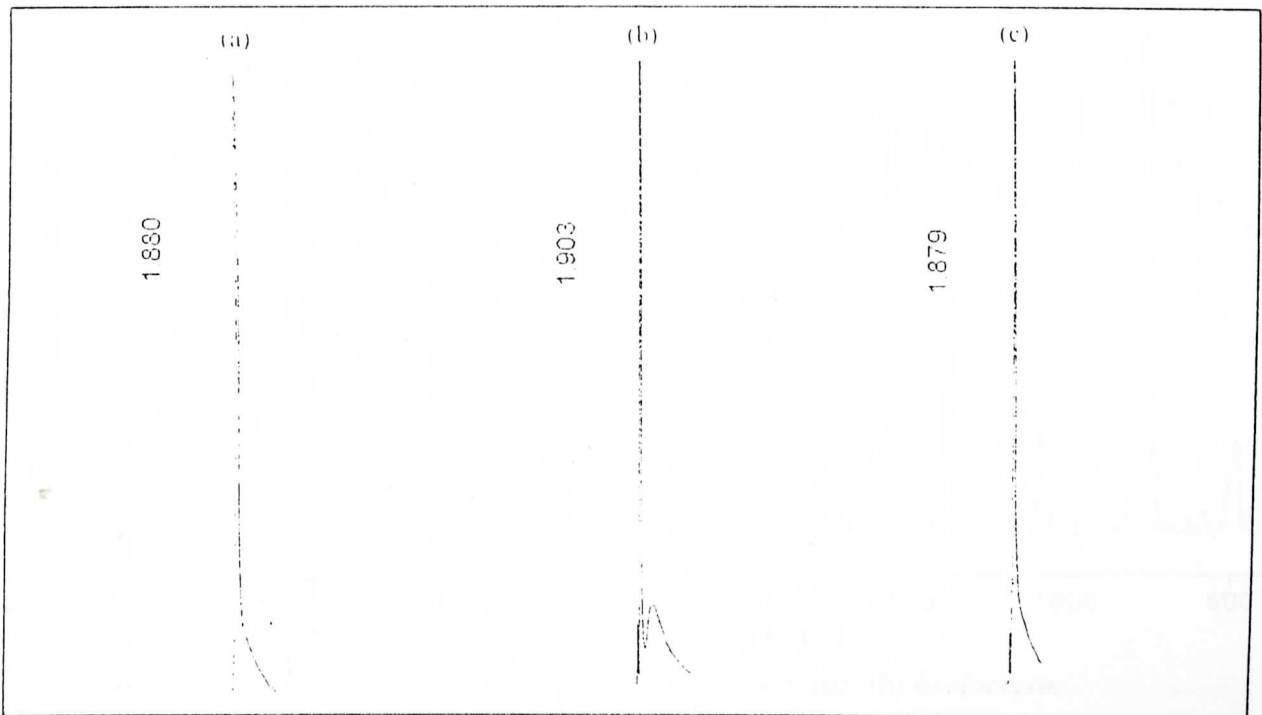


Figure 2 : Pics chromatographiques de (a) vétratole commerciale, (b) vétratole synthétisée en utilisant l'iodométhane, (c) vétratole synthétisée en utilisant le diméthylsulfate.

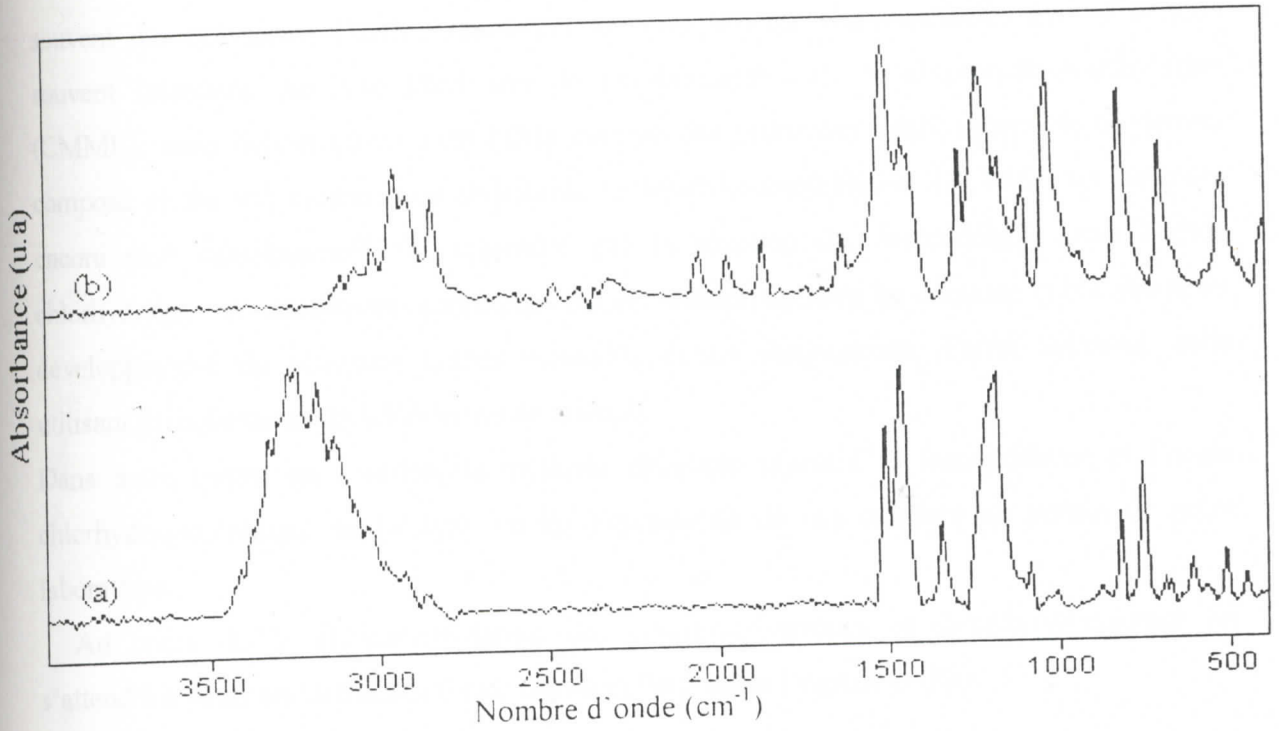


Figure 3 : Spectres IR de (a) l'hydroquinone, (b) l'hydroquinone diméthylée.

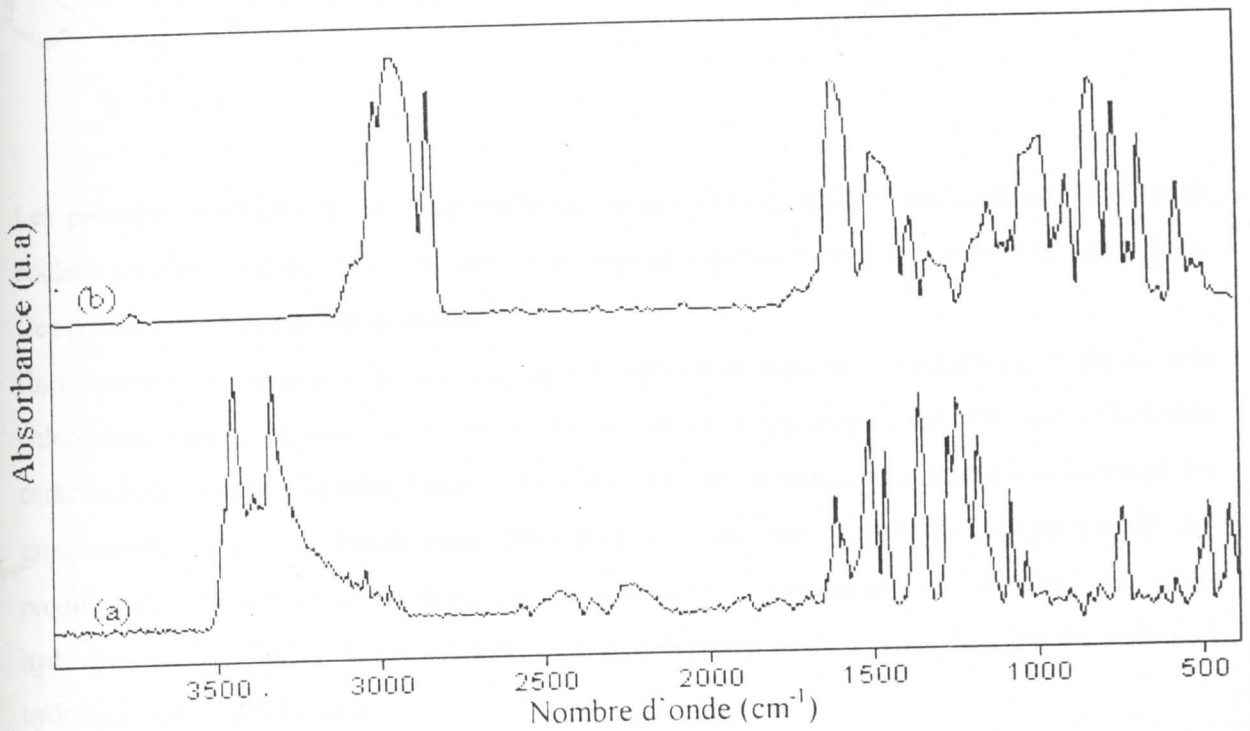
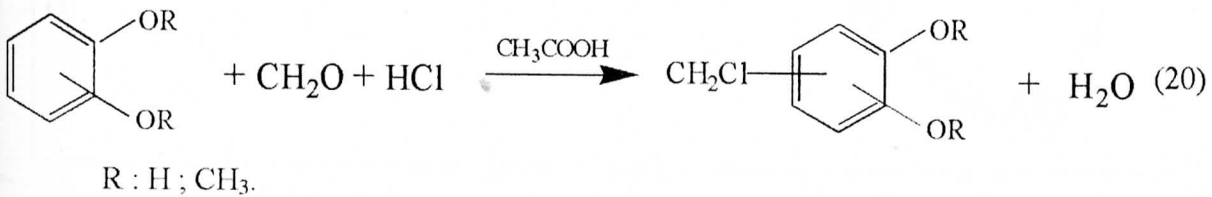


Figure 4 : Spectres IR de (a) la résorcine, (b) la résorcine diméthylée.

souvent des polymères [124]. Auparavant les groupements chlorométhylés étaient le plus souvent introduits par une alkylation de Friedel-Craft avec le chlorométhylméthyléther (CMME); mais depuis qu'on s'est rendu compte des propriétés cancérogènes de ce dernier composé et de son contaminant inévitable le bis-chlorométhyléther (BCME), un composé encore plus cancérogène[125]; engendré par la réaction du formaldéhyde avec l'acide chlorhydrique ; de nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine et ont abouti au développement de plusieurs autres méthodes moins dangereuses. Parmi celles-ci, celle utilisant le mélange méthylal/chlorure de thionyle.

Dans notre 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 de notre laboratoire.

Au cours de la chlorométhylation des dihydroxybenzènes et diméthoxybenzènes on s'attend à obtenir ces derniers à l'état chlorométhylé selon l'équation (20) :



Les produits résultants de la chlorométhylation des dihydroxybenzènes sont des masses de couleur sombre (marron foncé ou noire), et leur précipitation était très rapide et immédiate. Ces produits sont insolubles et infusibles.

En examinant les spectres IR des dihydroxybenzènes et ceux des produits résultant de leur chlorométhylation, figures 5, 6, et 7, on remarque l'apparition des bandes principales caractérisant l'entité dihydroxybenzène (Tableau 16), et l'absence des bandes caractérisant les groupements CH₂Cl ; la bande entre 3000-3600 cm⁻¹ est plus large dans les spectres IR des produits de la chlorométhylation, ce qui indique l'augmentation du nombre des ponts hydrogènes. Cela nous laisse penser à des polymères rédox avec les entités catéchol, hydroquinone, et résorcinole.

Les dihydroxybenzènes condensent avec le formaldéhyde en milieu acide, selon la réaction suivante :

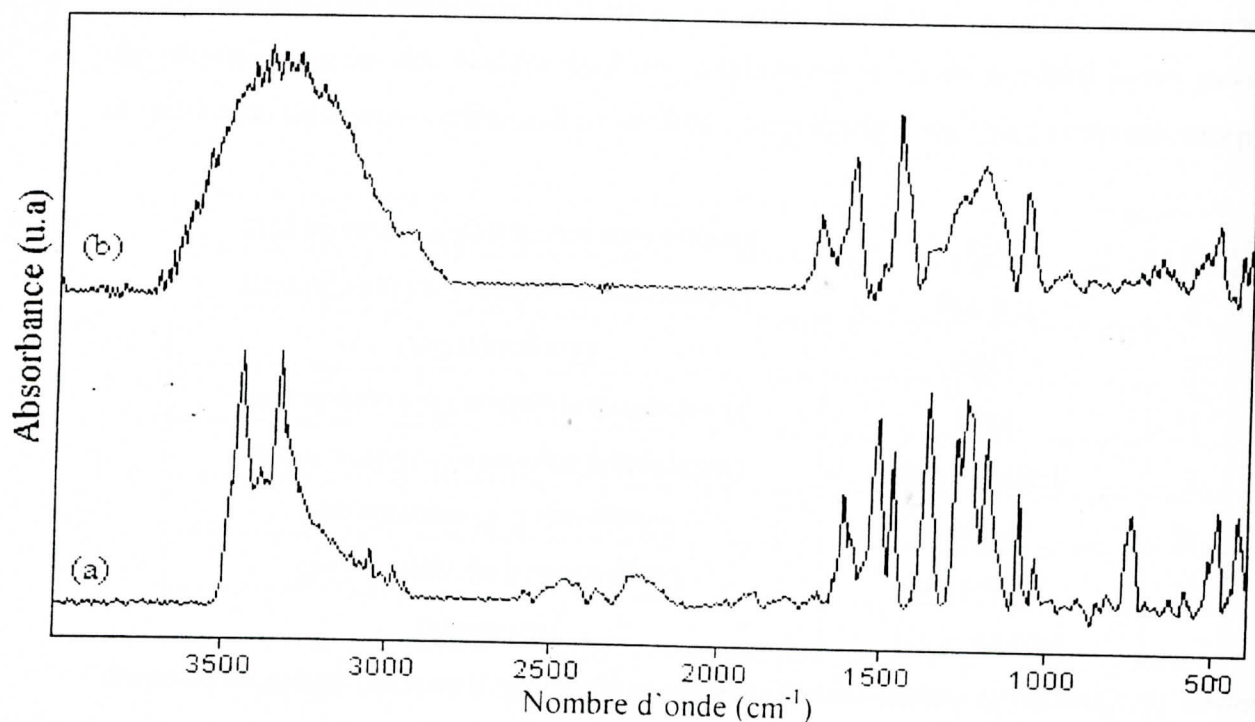


Figure 5 : Spectres IR de (a) la résorcine, (b) la résorcine après chlorométhylation.

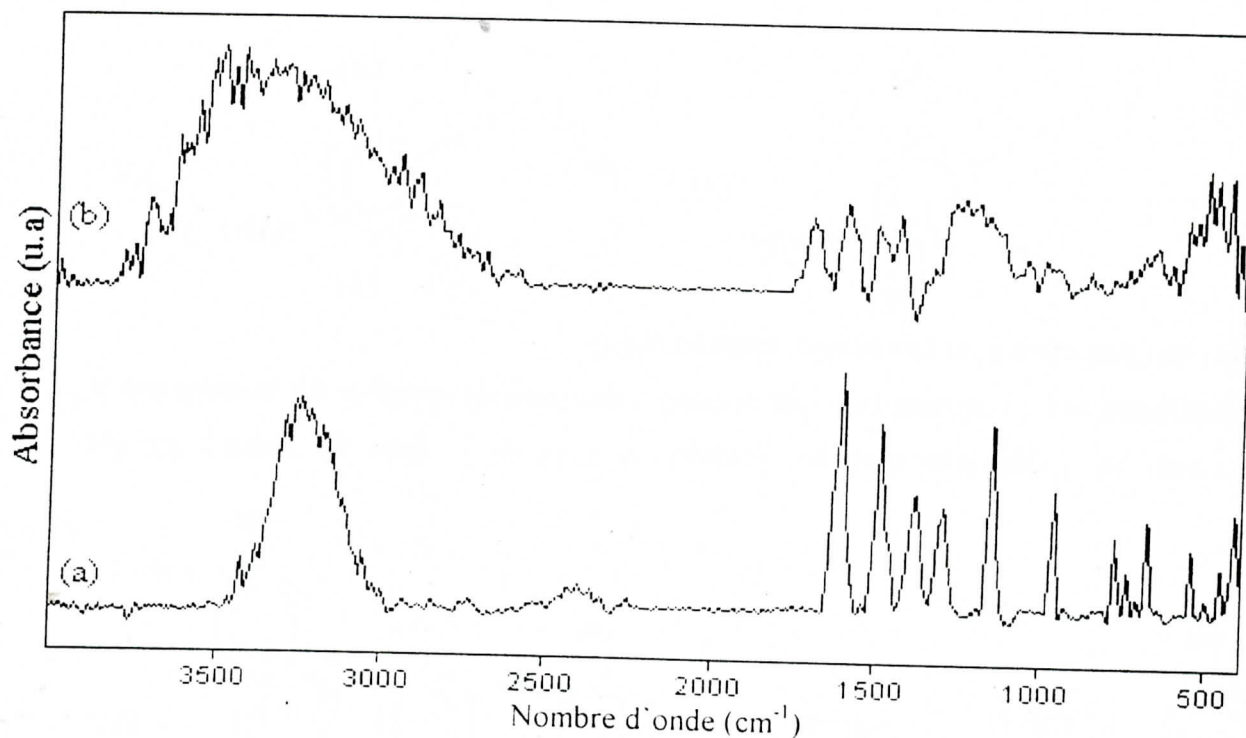
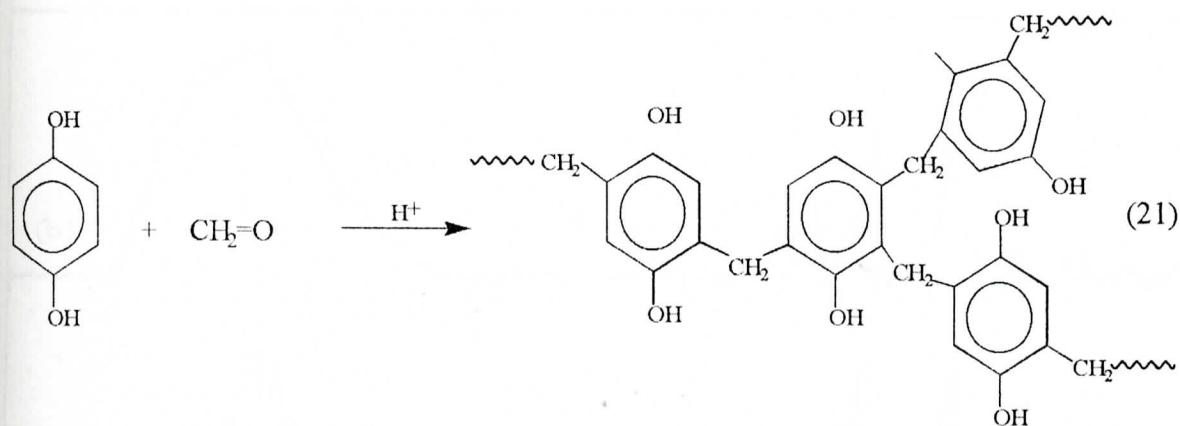
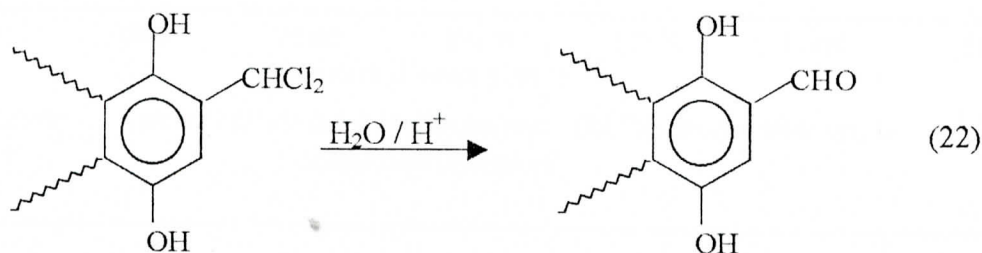


Figure 6 : Spectres IR de (a) la catéchol, (b) la catéchol après chlorométhylation.



Intéressant est l'apparition d'un pic inattendu à 1712 cm^{-1} dans les spectres IR des dihydroxybenzènes. Ce dernier peut être attribué à une fonction aldéhyde qui pourrait être le résultat de l'hydrolyse d'un groupement dichlorométhyle :



Ces résines réticulées sont connues pour leur infusibilité et insolubilité [126].

Tableau 16: Principales bandes caractéristiques des produits à base des dihydroxybenzènes

	Bandes(cm^{-1})	Attribution
A	3000-3500	Large bande d'élongation O-H
B	3050	Elongation C-H aromatiques
C	1607 et 1488	Déformation angulaire O-H dans le plan
D	1381	Déformation angulaire O-H dans le plan
E	1299	Elongation C-O
F	774-738	Déformation angulaire C-H hors du plan
G	678	Déformation angulaire C=C hors du plan

Les thermogrammes DSC des polydihydroxybenzènes ne présentent aucun effet thermique, ce qui nous laisse supposer qu'ils sont amorphes. On peut supposer que ces produits sont des résines hautement réticulés amorphes, autrement dit des matériaux thermodurcissables.

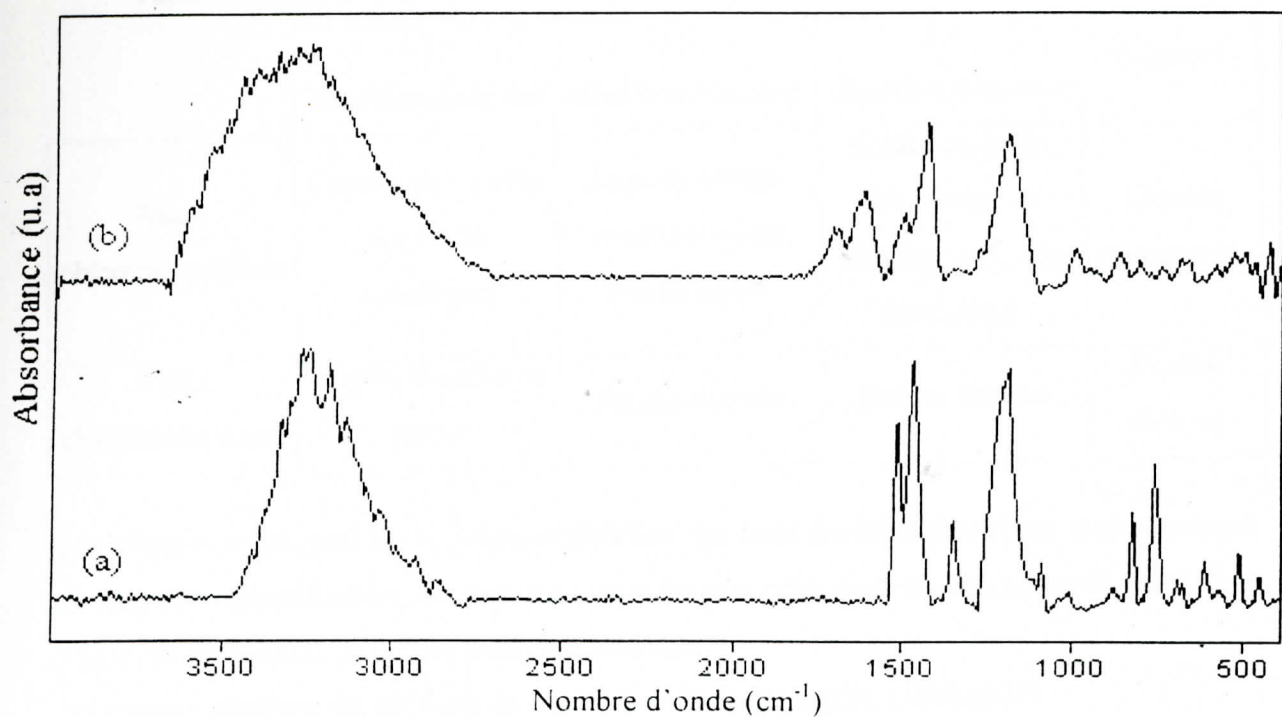


Figure 7 : Spectres IR de (a) l'hydroquinone, (b) l'hydroquinone après chlorométhylation.

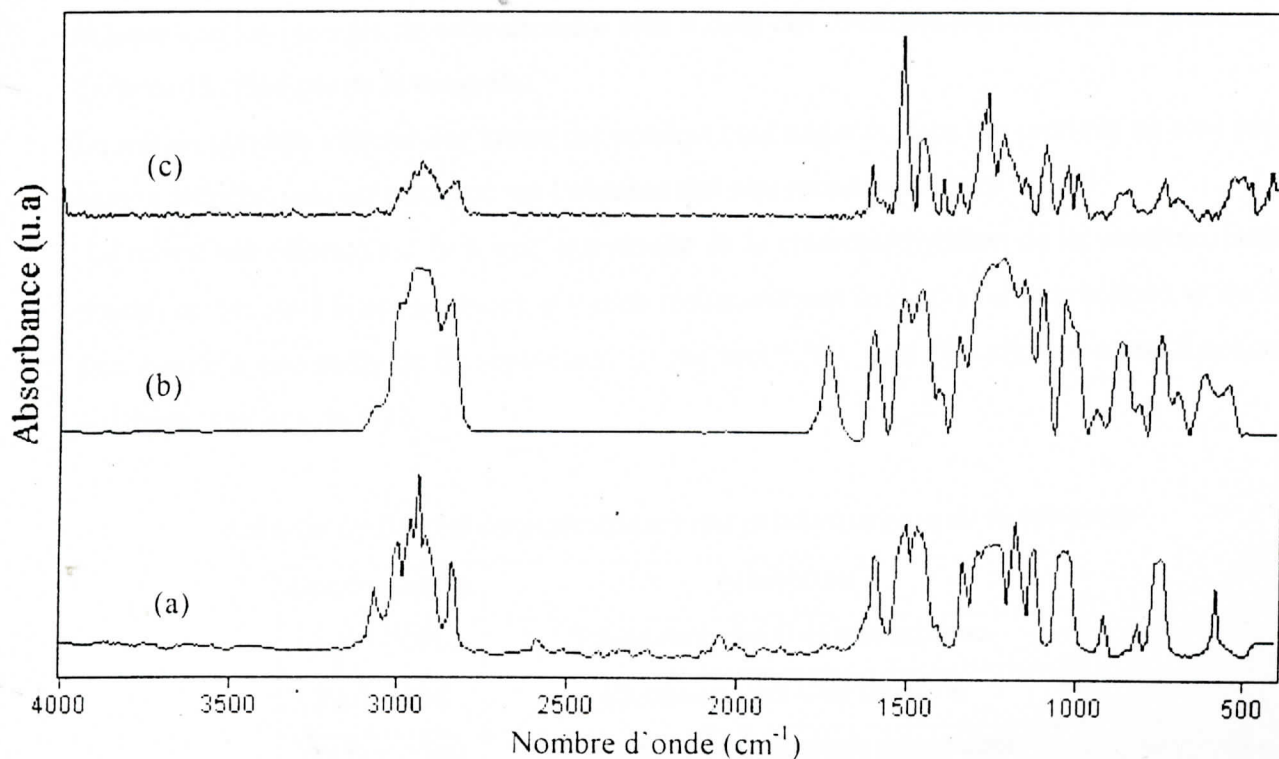


Figure 8 : Spectres IR de (a) la vératrole synthétisée, (b) le poly(1,2-diméthoxybenzène) résineux, (c) le poly(1,2-diméthoxybenzène) solide.

Tableau 17: Aspect physique des réactifs et des produits de la chlorométhylation.

	1,2- diméthoxybenzène	1,3- diméthoxybenzène	1,4- diméthoxybenzène	Guaïacol
Avant chlorométhylation	Liquide claire avec une odeur spécifique.	Liquide orange avec une odeur très piquante.	Solide cristallin sous forme de feuilletts avec une forte odeur.	Liquide transparent.
Après chlorométhylation	Poudre blanche ou résine	Poudre blanche	Poudre blanche	Poudre marron

Les poudres résultantes de la chlorométhylation des trois diméthoxybenzènes et du guaïacol, 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 17).

La ressemblance entre les spectres IR des réactifs et des produits de la chlorométhylation (poudres et résines) des diméthoxybenzènes et du guaïacol, voir figures 8, 9, 10, et 11, indique que les produits de cette dernière sont à base des diméthoxybenzènes et du guaïacol, Tableau 18 (exemple de la veratrole).

Le test de pyridine effectué sur toutes ces poudres était négatif ; donc ces produits ne sont pas chlorométhylés, cela est confirmé par l'absence des pics caractérisants les CH_2Cl .

Le même test effectué sur la résine, qui résulte de la chlorométhylation de la veratrole, était positif, ce qui nous laisse supposer que cette résine contient le produit chlorométhylé, et qu'il faut penser à une méthode de séparation. Le pic vers 1700, peut être attribué à une fonction aldéhyde, voir équation 22.

Tableau 18: Bandes caractéristiques des produits à base de la veratrole

Bandes (cm^{-1})	Attribution
3063-3000	Elongation des C-H aromatiques
2966-2838	Elongation des C-H de $-\text{CH}_3$
1600 et 1500	Elongation C=C du cycle aromatique
1285-1221	Elongation symétrique de C-O-C
1041-1023	Elongation asymétrique de C-O-C
744-757	Déformation angulaire des C-H hors du plan

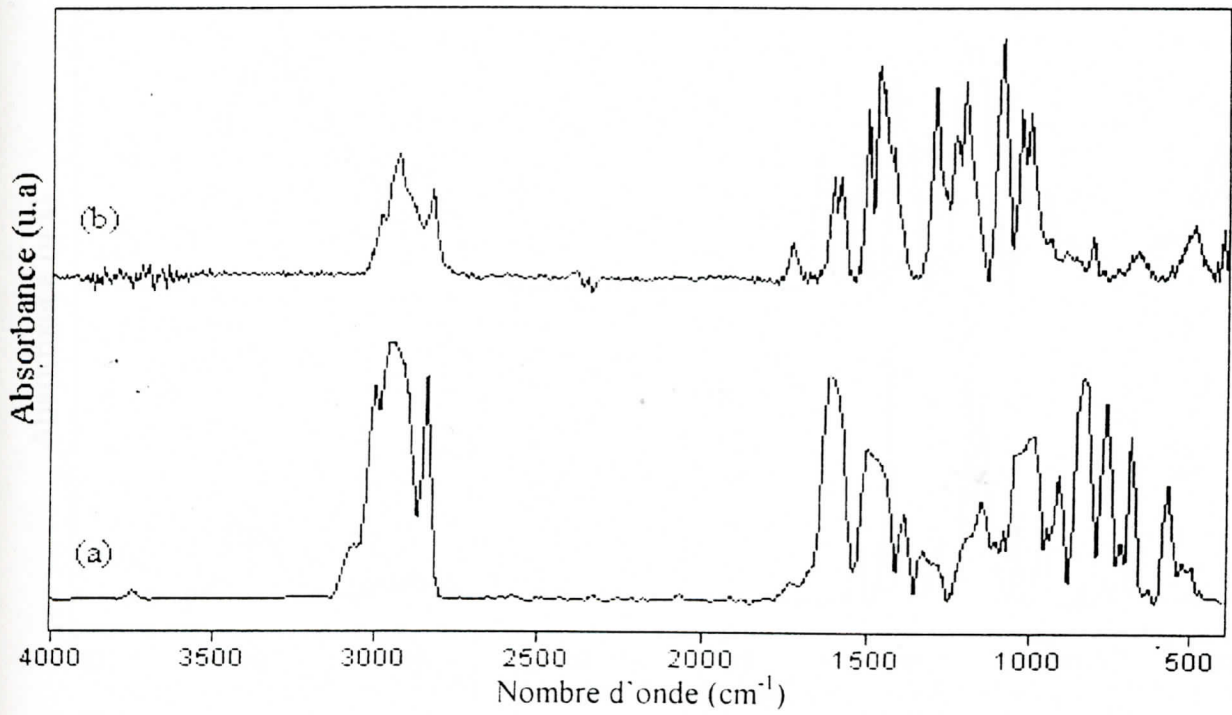


Figure 9 : Spectres IR de (a) la résorcine diméthylée, (b) poly(1,3-diméthoxybenzène).

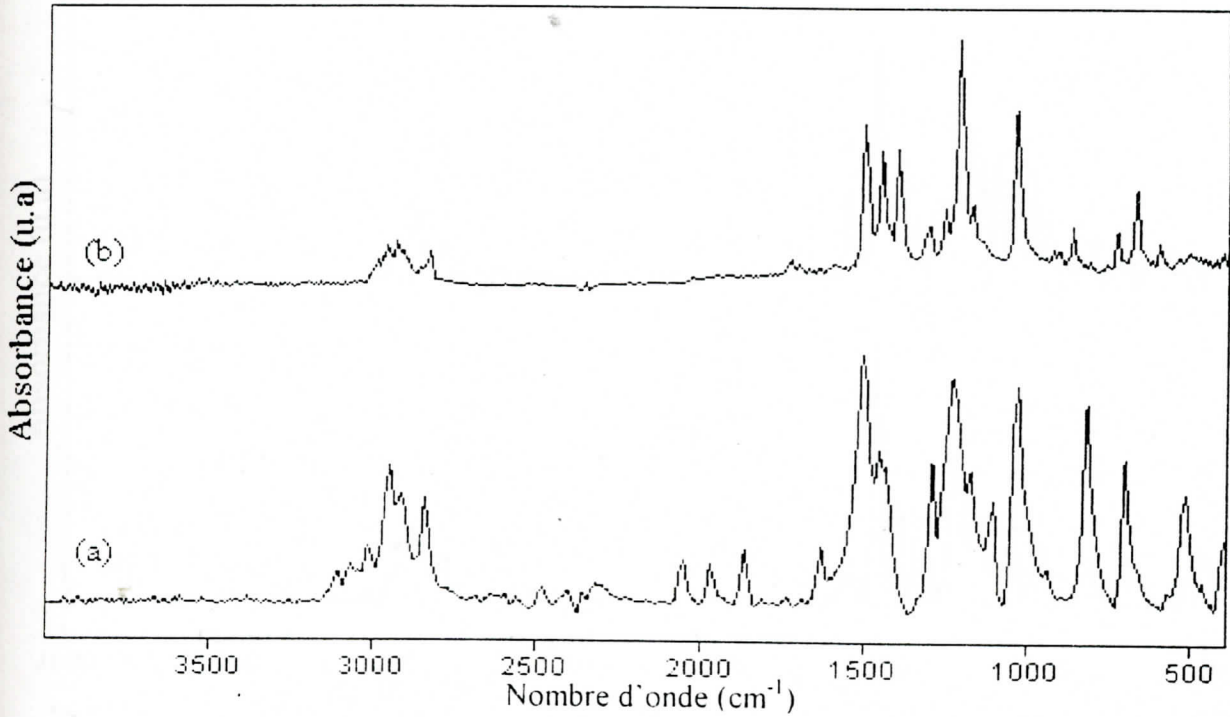


Figure 10 : Spectres IR de (a) l'hydroquinone diméthylée, (b) poly(1,4-diméthoxybenzène).

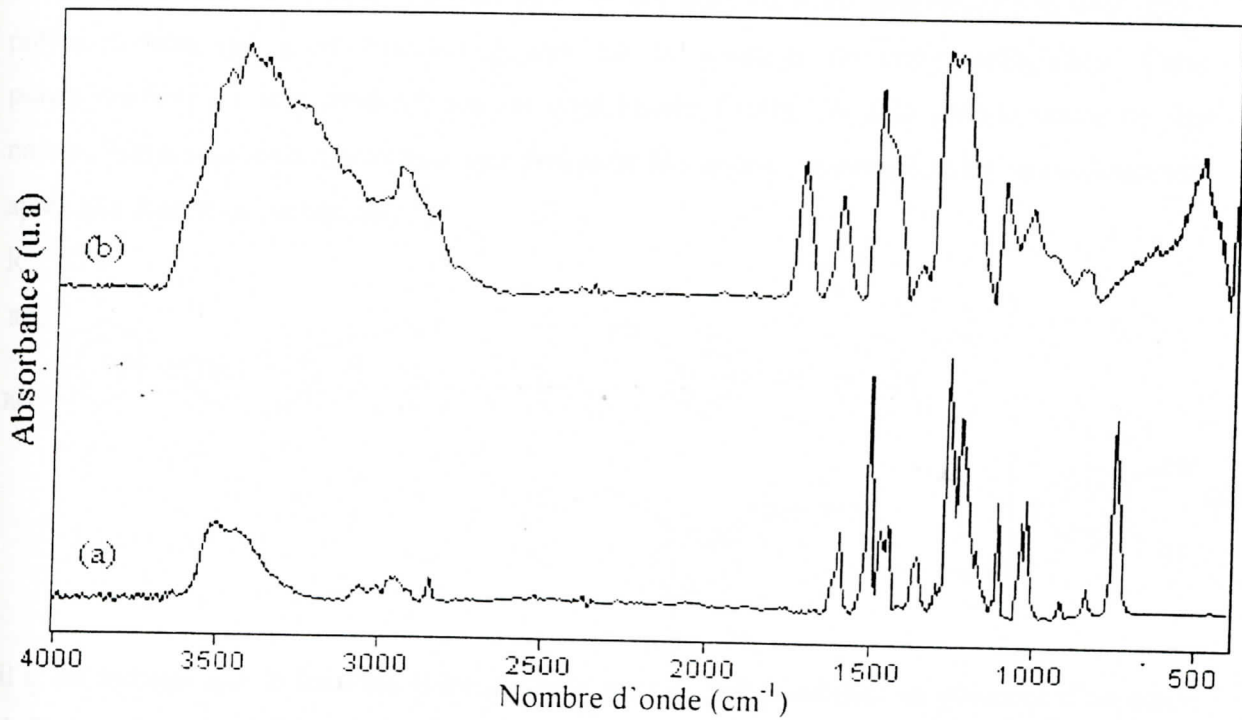


Figure 11 : Spectres IR du (a) guaiacol, (b) polyguaiacol.

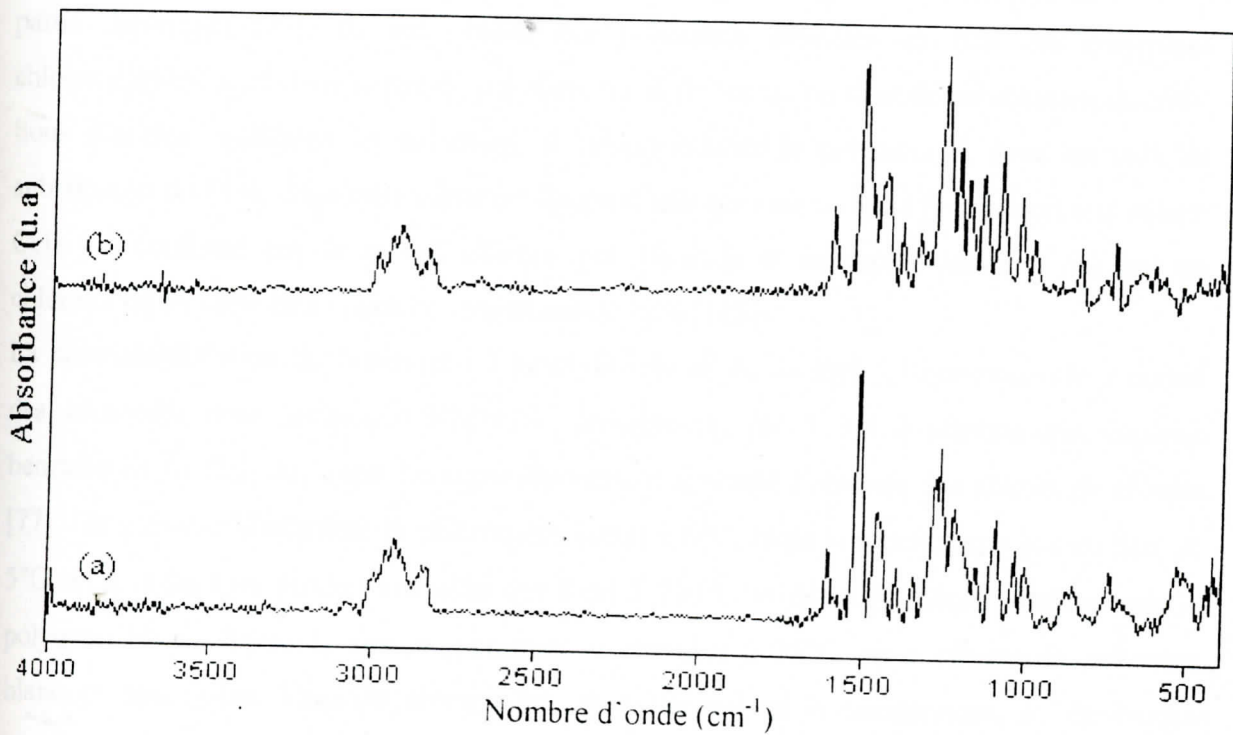
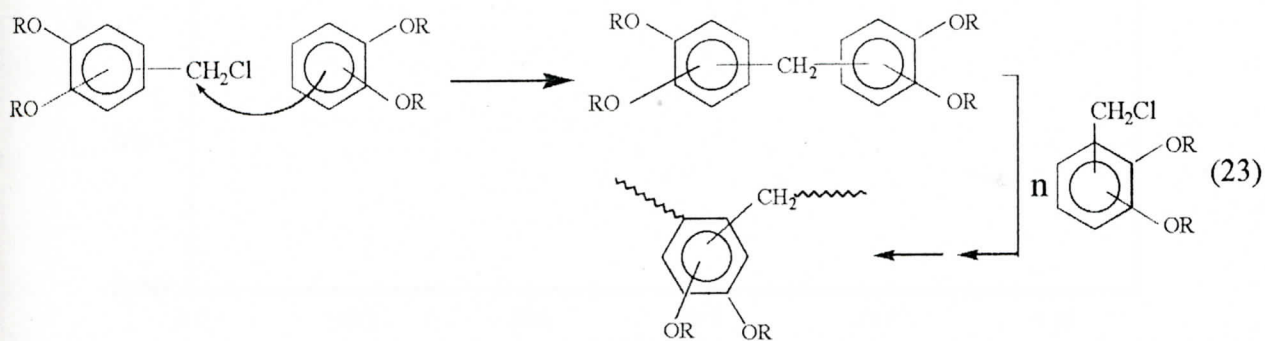


Figure 12 : Spectres IR de (a) polyvératrole poudre, (b) la vératrole après chlorométhylation sous forme de cristaux.

De ces observations on peut supposer que ces produits sont des polymères résultant d'une polymérisation qui s'est déclenchée 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, équation(23) :

R : CH₃



Il a été indiqué que le benzène chlorométhylé peut se polycondenser en présence d'un acide de Bronstéd pour donner un polymère en étoile [127].

Moulay et Daly ont essayé de chlorométhylé une gamme de polymères (3, 4, 5, 6, 7), (voir partie théorique) [77]. Ils ont obtenu des polymères réticulés au lieu des polymères chlorométhylés, sauf dans le cas du polymère 5, où ils ont eu un taux de substitution de 59%. Sous d'autres conditions ils ont réussi à chlorométhylé le polymère 6, avec un taux de substitution de 73%, donc cette entité est douée d'une certaine stabilité par rapport aux autres. Cela est confirmé par le travail effectué par Hamada et ses collaborateurs, qui ont pu chlorométhylé cette entité avec un rendement de 93% [128].

La chlorométhylation du 5-méthyl-1,3-benzodioxole et du 5-éthyl-1,3-benzodioxole a donné des composés dont le spectre RMN H¹ présente un pic à 3,8 δ attribué aux liaisons benzyliques Ar-CH₂-Ar, aussi l'analyse élémentaire a révélé l'absence des atomes de chlores [77]. On a essayé d'effectuer la chlorométhylation à 0°C, mais la réaction n'a pas eu lieu. A 5°C on a obtenu un produit cristallin qui fond à 230°C et qui a la même structure que le polymère blanc, figure12; aux températures supérieures à 25°C, on a obtenu un polymère blanc et une résine. Donc la chlorométhylation dépend de la température, à de basses températures (<0°C), la réaction de chlorométhylation ne se passe pas, alors qu'aux hautes températures (>0°C), la chlorométhylation a lieu mais suivie immédiatement d'une alkylation intermoléculaire.

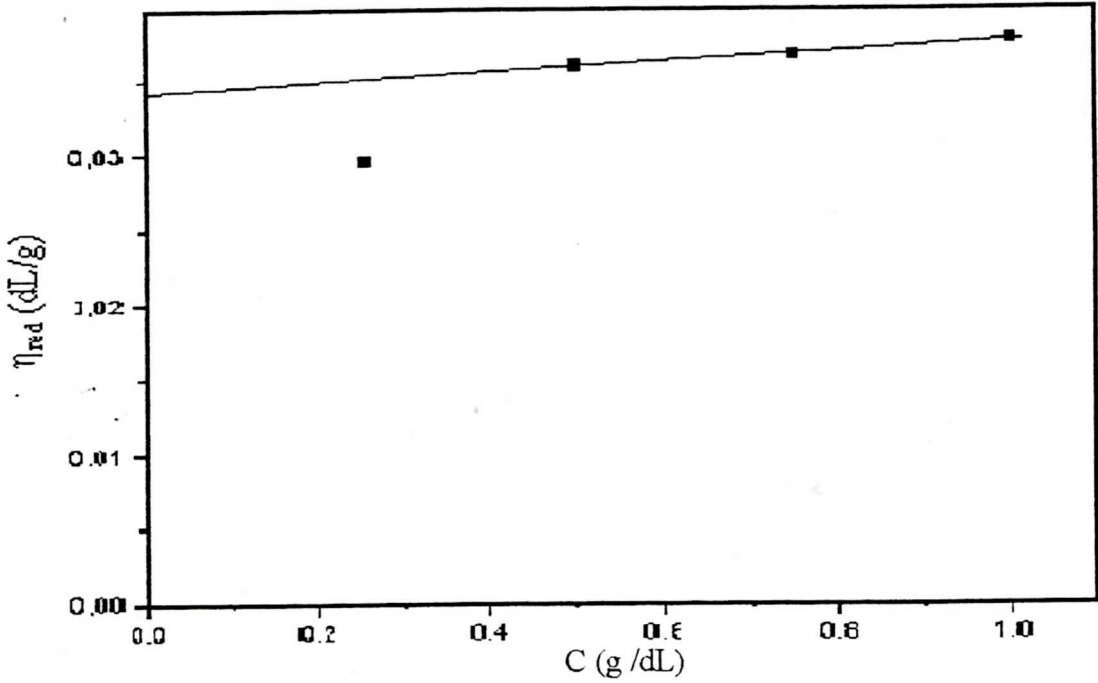


Figure 13 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en poids du poly(1,2-diméthoxybenzène).

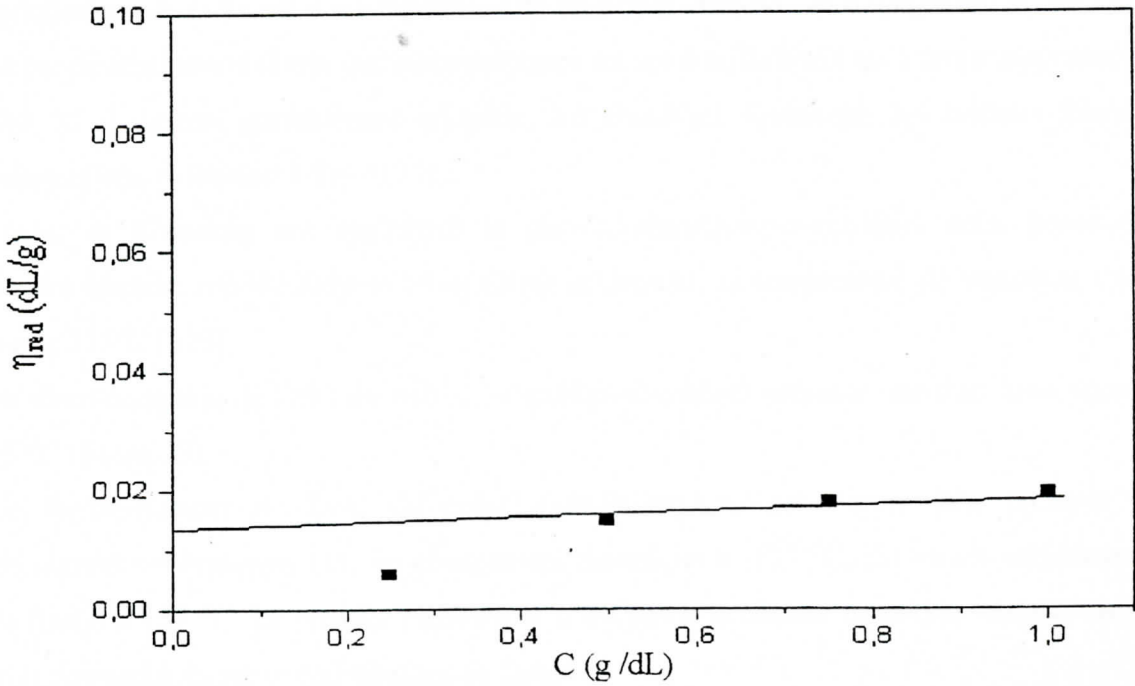


Figure 14 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en poids de la résine.

Selon l'équation 22, on ne peut pas avoir les groupements CH_2Cl aux extrémités des chaînes polymères, ce qui explique l'absence des pics des groupements CH_2Cl dans les spectres IR des polydiméthoxybenzènes, cela est confirmé par le test de pyridine qui était négatif avec ces derniers.

En laissant la résine pendant plusieurs jours, un précipité blanc se dépose, ce dernier est de même nature que le polymère blanc accompagnant la formation de cette résine, ce qui veut dire que la résine initialement récupérée est un mélange de polyvératrole à bas poids moléculaire et de vératrole chlorométhylée, ces deux réagissent selon l'équation 4, pour finalement donner le polymère blanc (cela est confirmé par le teste de pyridine).

Les poids moléculaires de ces polymères sont relativement bas : 3225 pour le poly(1,2-diméthoxybenzène), 1132 pour le poly(1,3-diméthoxybenzène), 1573 pour le poly(1,4-diméthoxybenzène), 938 pour le polyguaïacol, et 976 pour la résine (voir figures 13, 14, 15, 16, et 17).

Le thermogramme de DSC du poly1,2-diméthoxybenzène (figure 11), montre plusieurs événements : (1)transition vitreuse, (2)pic exothermique de recristallisation, (3)pic endothermique de fusion. La température de transition vitreuse de ce polymère est de 232 °C. Le pic de cristallinité révèle que notre polymère est semi-cristallin et qu'à une température de 340 °C il devient parfaitement cristallin. En chauffant davantage, les cristaux formés se démantèlent, et fondent à $T_f = 412$ °C.

Taylor et Kolesinki ont synthétisé le poly(2,5-diméthoxy-*p*-xylylène) sous forme d'une poudre blanche soluble dans le bromoforme seulement, sa température de transition vitreuse est de 235°C [129].

Le thermogramme de DSC du poly(1,3-diméthoxybenzène) présente une transition vitreuse à 95 °C (figure 19).

Le thermogramme de DSC du poly(1,4-diméthoxybenzène) (figure 20), présente deux phénomènes thermiques (1) un changement thermique à 133 °C, (2) un pic endothermique de fusion à 157 °C. Le premier phénomène n'est pas pris comme transition vitreuse car il est trop rapproché du pic endothermique de fusion.

Le thermogramme de DSC du polyguaïacol (figure 21) présente une transition vitreuse à 296 °C.

On a appliqué une autre méthode mise en œuvre par Hamada, qui est la chlorométhylation par transfert de phase. Cette méthode ne nécessite pas de montage réactionnel spécial, mais uniquement un micro-onde. En appliquant cette méthode sur la vératrole (1minute, 300w) on

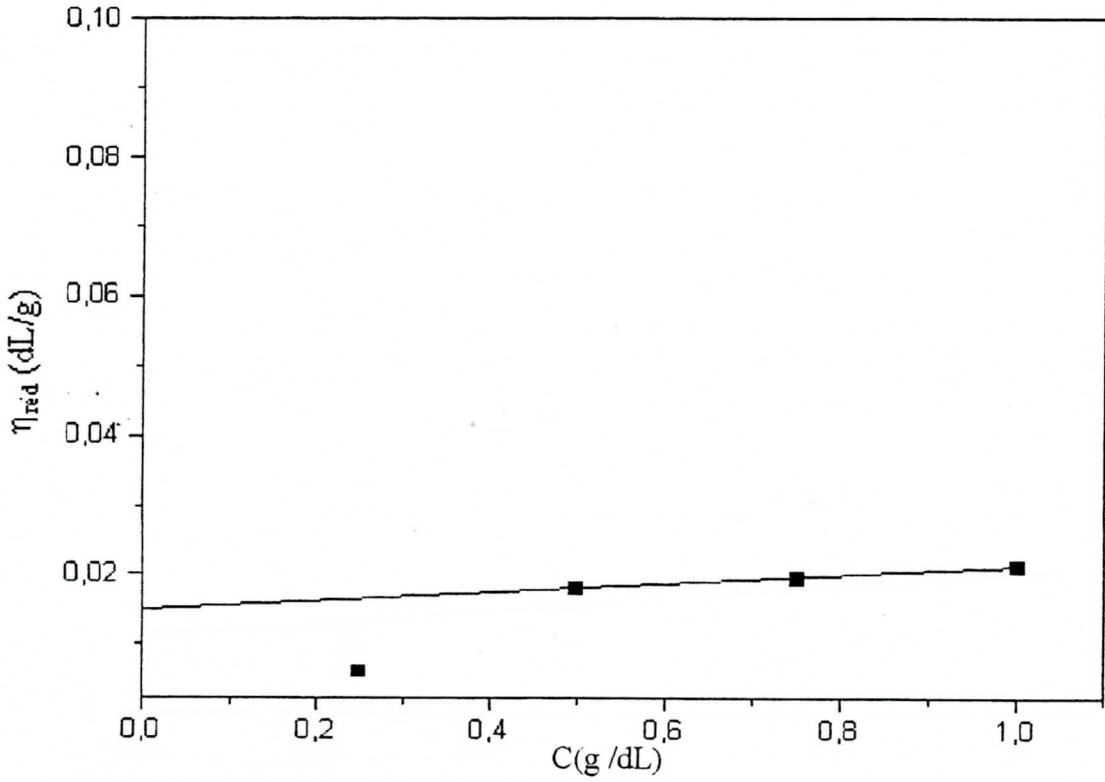


Figure 15 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en poids du poly(1,3-diméthoxybenzène).

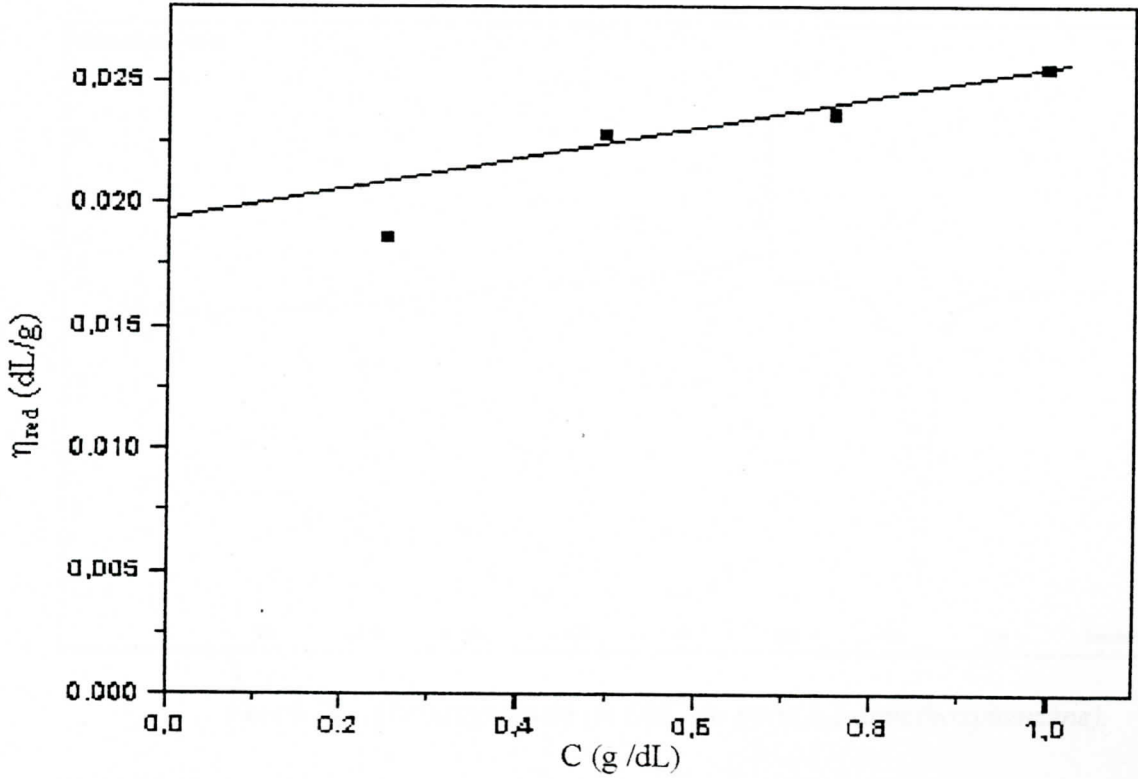


Figure 16 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en poids du poly(1,4-diméthoxybenzène).

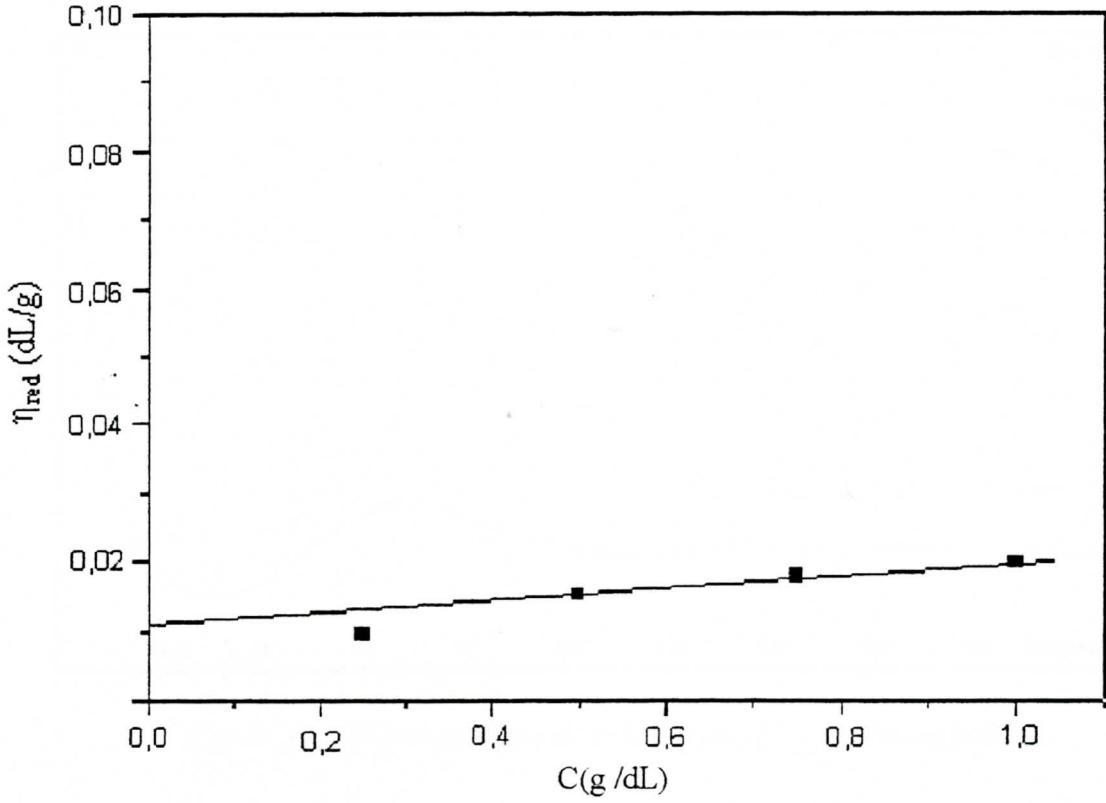


Figure 17 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en poids du polyguaiacol.

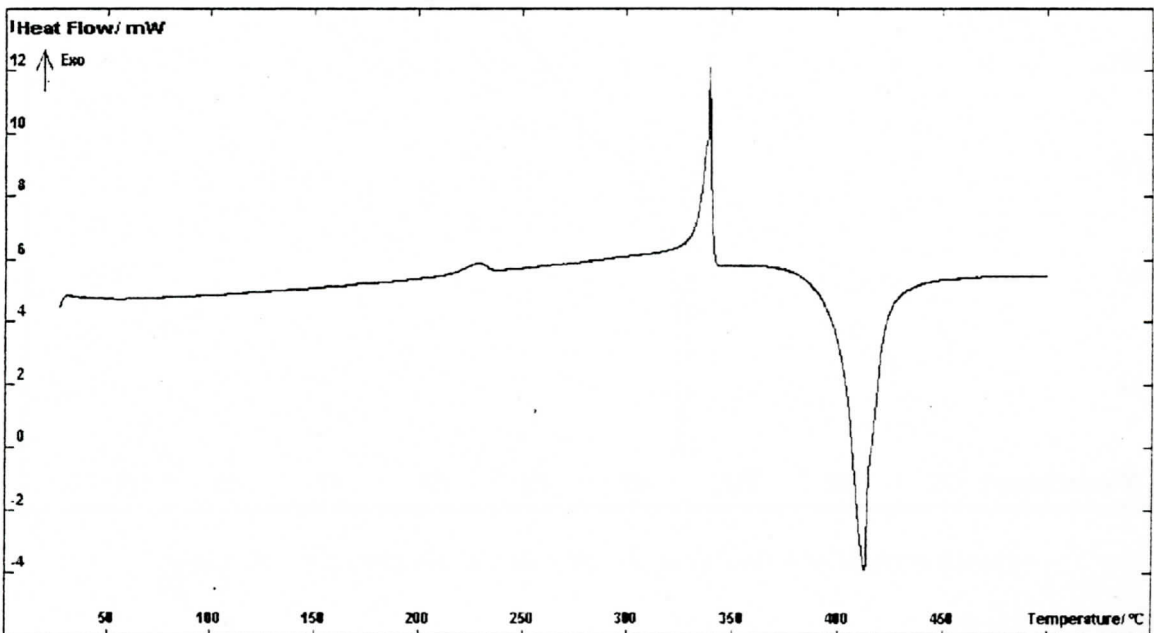


Figure 18 : Thermogramme de DSC du poly(1,2-diméthoxybenzène).

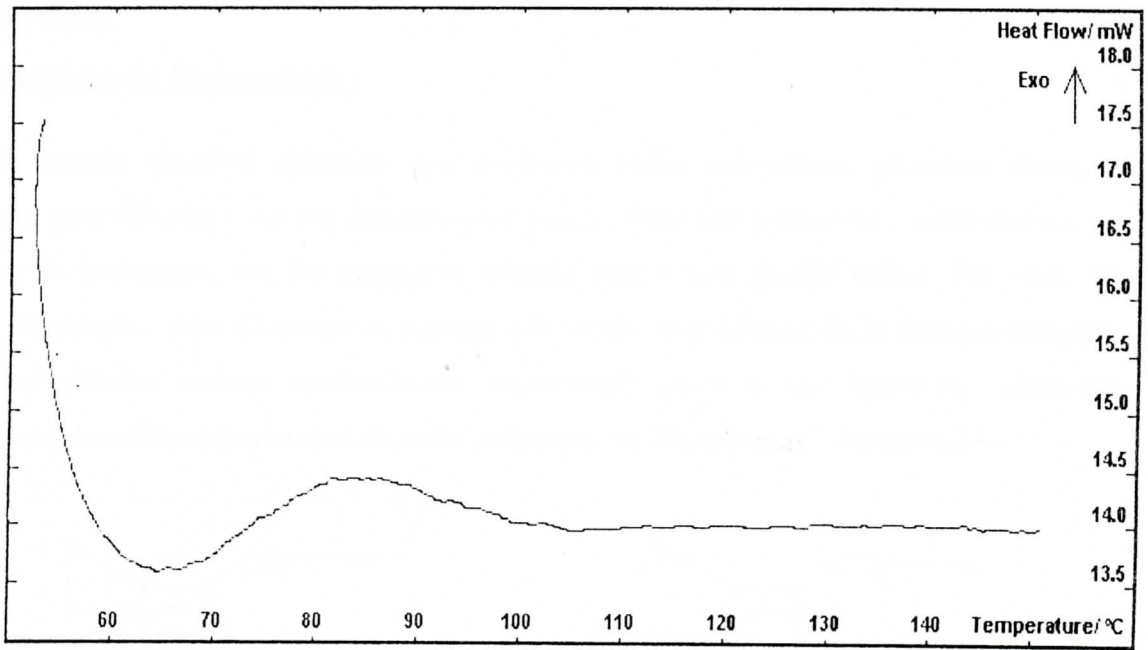


Figure 19 : Thermogramme de DSC du poly(1,3-diméthoxybenzène).

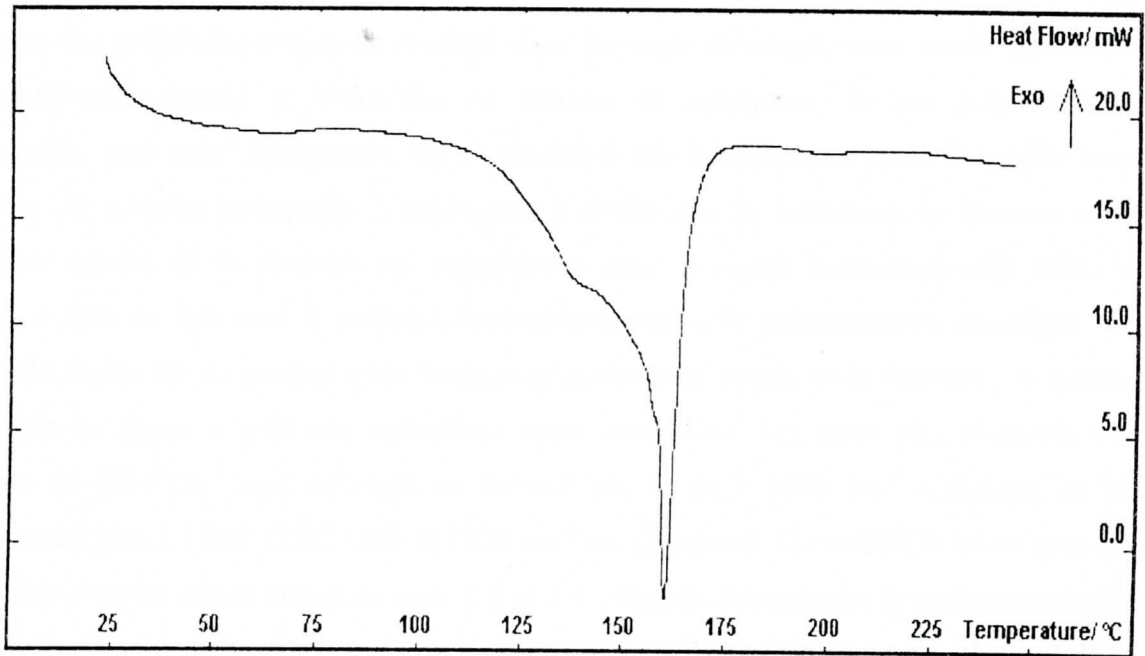
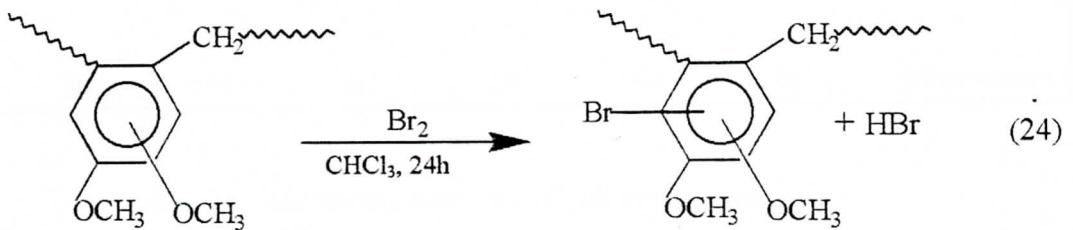


Figure 20 : Thermogramme de DSC du poly(1,4-diméthoxybenzène).

a obtenu seulement le polymère blanc. En diminuant le temps de réaction à 20 secondes, on a obtenu la résine.

IV- Réaction de bromation :

Vu la grande réactivité chimique des polymères rédox précurseurs, plusieurs réactions chimiques sont effectuées sur ces derniers avec succès. Pour nos polymères, notre choix s'est porté sur la bromation, car les composés bromés sont d'une grande valeur. En effet, les résines halogénées sont très connues comme substances retardatrices de la flamme. De plus, elles sont utilisées comme intermédiaires réactionnels grâce à leur réactivité chimique intéressante. Le schéma réactionnel de cette bromation est illustré dans l'équation 24 :



A l'instar des polydialkoxystyrènes discutés dans la partie théorique, nous avons procédé à une modification directe, la bromation en absence du catalyseur, de nos polymères de condensation analogues. Réellement, on s'attendait à une modification aisée et qu'elle aura lieu sans la moindre ambiguïté. L'expérience a révélé que la bromation en absence d'un catalyseur dépend de la position des substituants dans le noyau benzénique. En effet, la réaction a bien eu lieu avec le poly(1,3-diméthoxybenzène), le polyrésorcinol diméthylé. Le spectre IR, figure 22, du produit après bromation confirme le succès de la réaction ; le spectre du produit de départ a subi une altération après bromation. Les deux pics observés aux alentours de 1024 cm^{-1} sont convertis en un seul pic, le pic à 1500 cm^{-1} a disparu, et les intensités des pics à 1200 , 1230 , 1300 et 1600 cm^{-1} ont augmenté. Par contre, la bromation n'a pas eu lieu avec les autres isomères, poly 1,2 et 1,4 -diméthoxybenzènes; le prolongement du temps de la réaction et l'excès du brome n'avaient pas d'effet positif sur le déroulement de la réaction. A titre illustratif, le spectre IR, figure 23, du poly(1,4-diméthoxybenzène) après bromation est totalement identique à celui du polymère avant la réaction. Autre évidence est la précipitation du polymère après réaction; Pendant que le produit de la bromation de poly(1,3-diméthoxybenzène) a pu être récupéré par précipitation dans le méthanol à partir de sa solution dans le chloroforme, les produits des deux autres après réaction ne se précipitaient

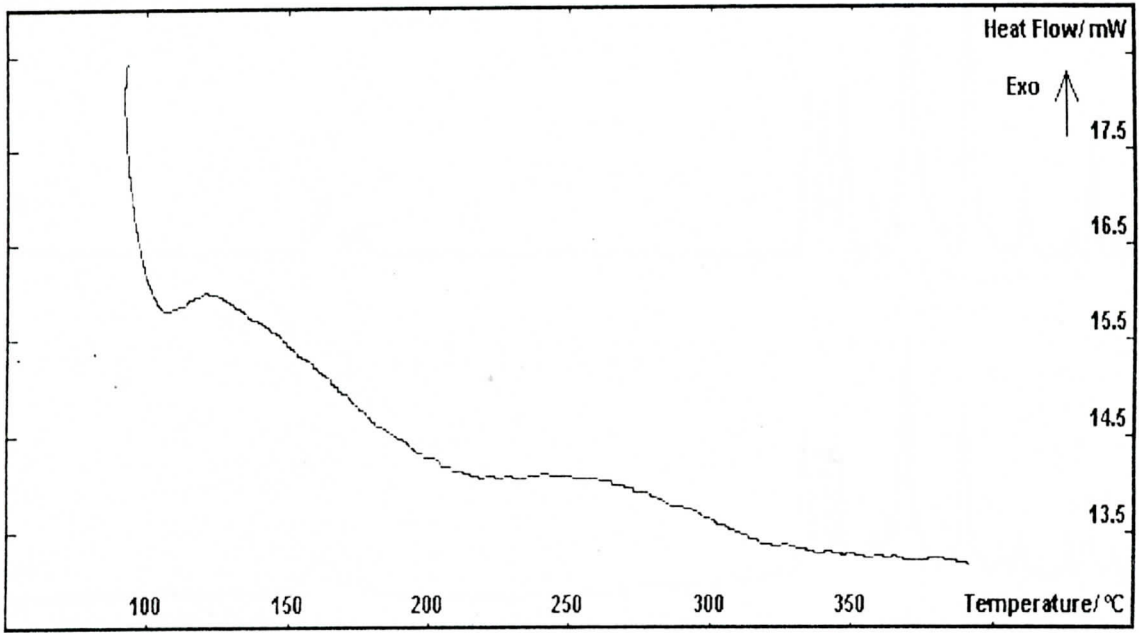


Figure 21 : Thermogramme de DSC du polyguaiacol.

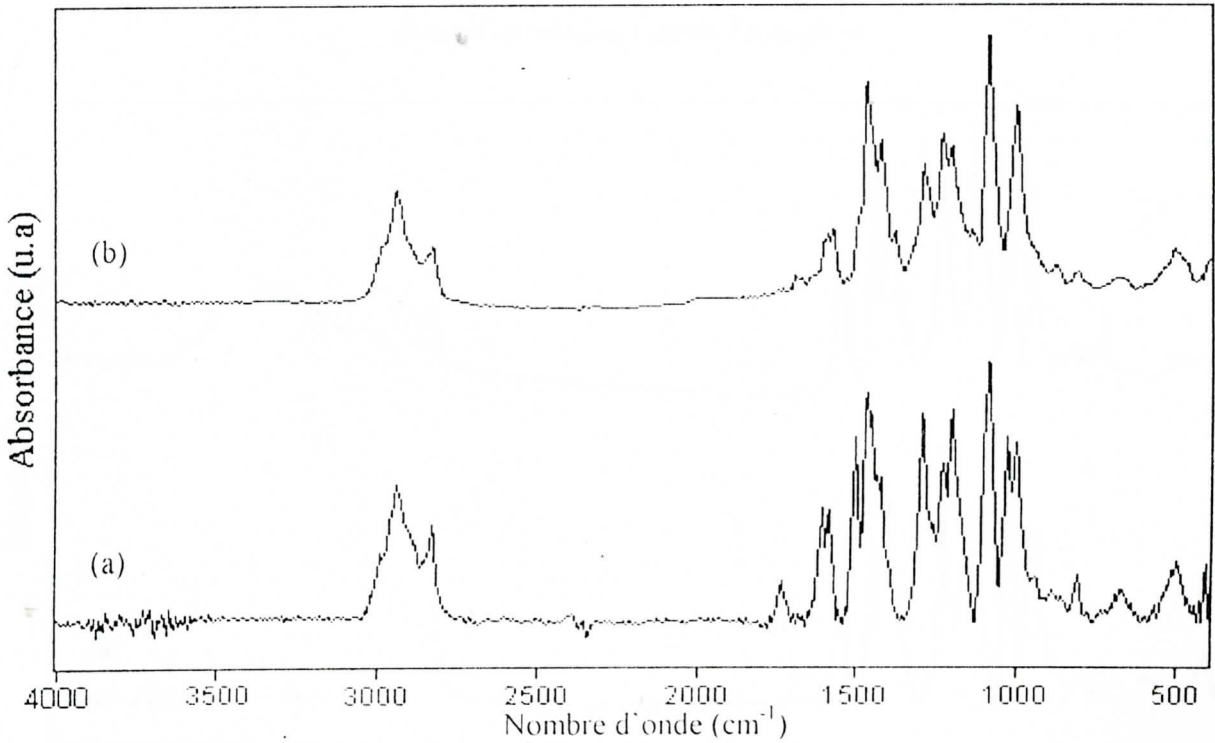


Figure 22 : Spectres IR de (a) Poly(1,3-diméthoxybenzène), (b) Poly(1,3-diméthoxybenzène) bromé.

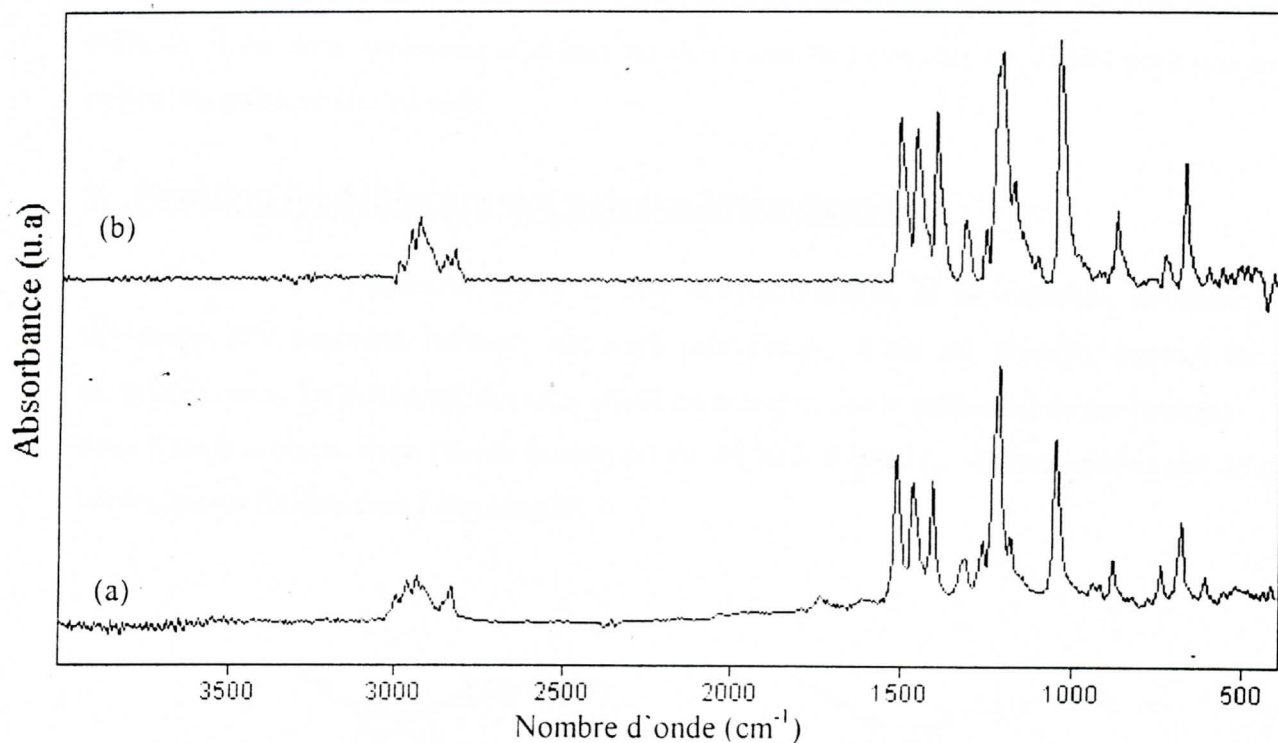


Figure 23 : Spectres IR de (a) poly(1,4-diméthoxybenzène), (b) poly(1,4-diméthoxybenzène) après bromation.

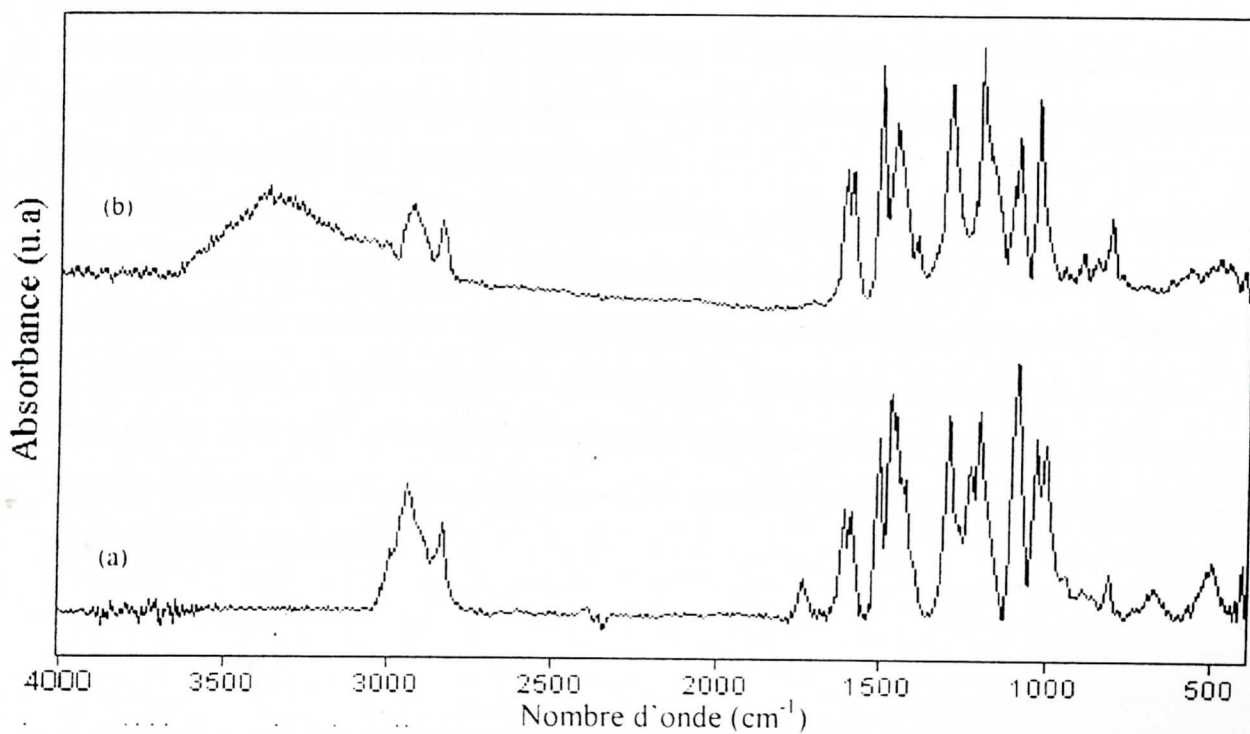
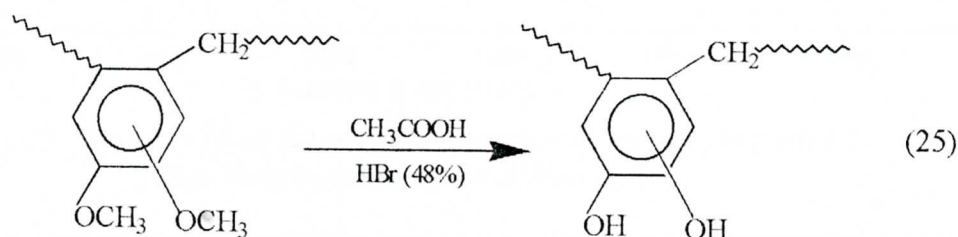


Figure 24 : Spectres IR de (a) poly(1,3-diméthoxybenzène), (b) poly(1,3-diméthoxybenzène) après déblocage.

ni dans le méthanol ni dans d'autres solvants, autrement dit, ils demeureraient solubles dans ces solvants. Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur de Lewis tel que FeBr_3 pour que ces polymères puissent être bromés.

V- Réaction du déblocage des polydiméthoxybenzènes :

L'obtention des polymères rédox à base d'hydroquinone, et de catéchol, nécessite le déblocage des fonctions méthoxy de leurs précurseurs. Ainsi on pourrait évaluer leurs propriétés rédox. Le déblocage des trois DMB est entrepris par le traitement de ces derniers dans l'acide acétique avec l'acide bromhydrique 48 % à 100°C . Le schéma réactionnel de ce déblocage est illustré dans l'équation 25 :



Ces polymères déblocqués sont très solubles dans le méthanol à l'état mouillé, et insoluble dans le chloroforme. A l'état sec ces polymères restent solubles dans le méthanol, même après un mois, ce qui indique leur grande stabilité à l'air .

Les spectres IR de : poly(1,3-diméthoxybenzène), poly(1,2-diméthoxybenzène), poly(1,4-diméthoxybenzène), avant et après déblocage, sont présentés dans les figures 24, 25, et 26 respectivement. De ces derniers on remarque l'apparition de la bande intense entre 3100 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} , due à l'absorption des groupements OH (ponts hydrogènes). Les pics à 2835 cm^{-1} et 2937 cm^{-1} , révèlent que quelques fonctions méthoxy restent non déblocuées, mais de faible quantité, car ces polymères rédox sont très solubles dans le méthanol, et non solubles dans le chloroforme.

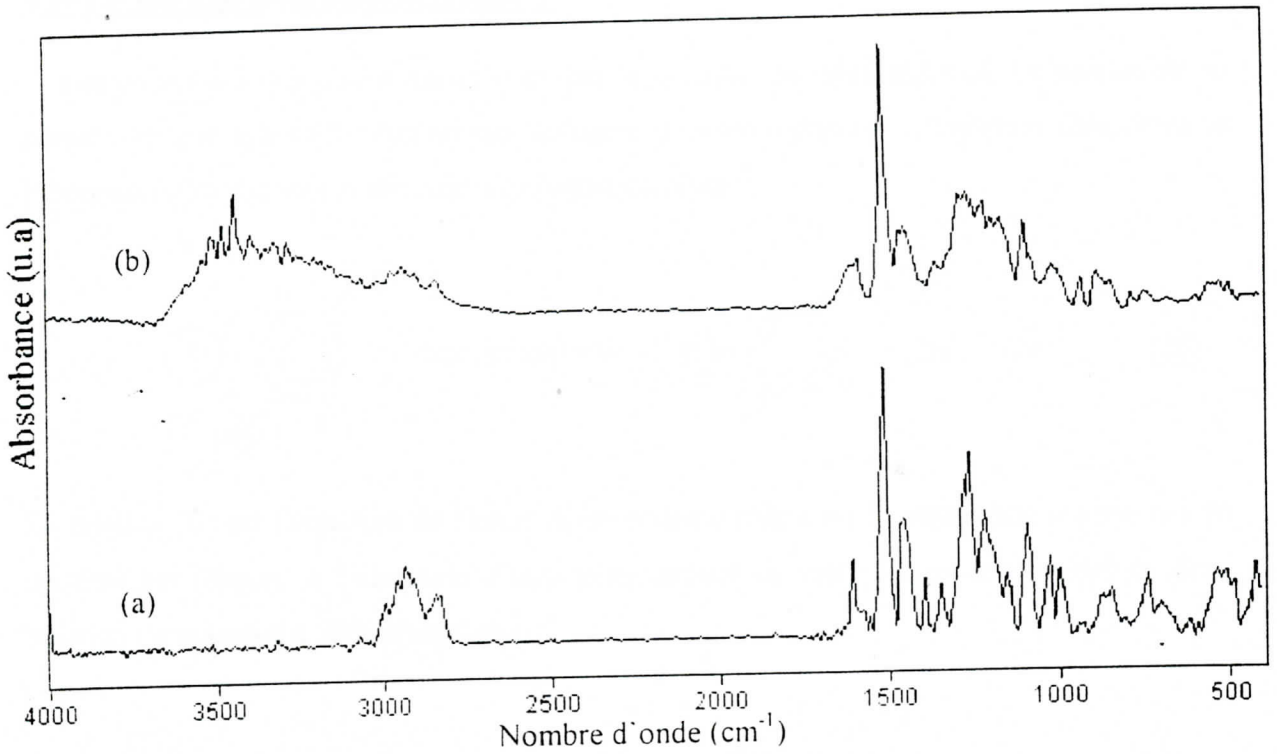


Figure 25 : Spectres IR de (a) poly(1,2-diméthoxybenzène), (b) poly(1,2-diméthoxybenzène) après déblocage.

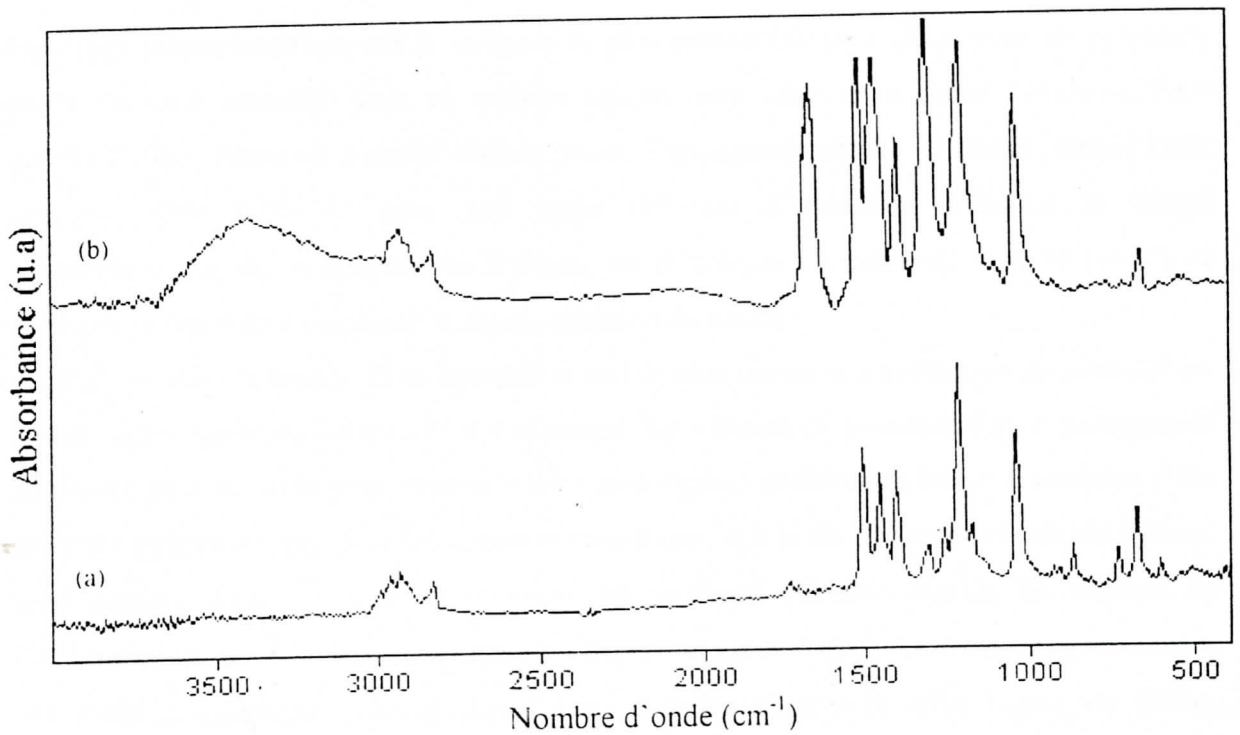
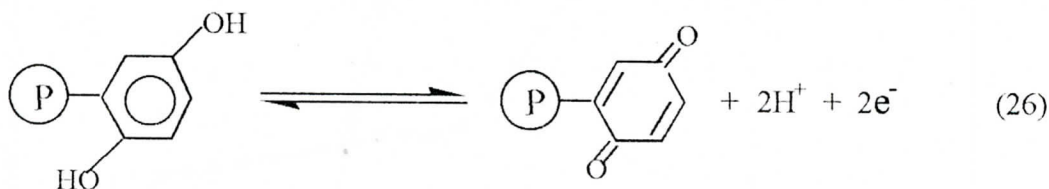


Figure 26 : Spectres IR de (a) poly(1,4-diméthoxybenzène), (b) poly(1,4-diméthoxybenzène) après déblocage.

VI- Le titrage potentiométrique :

Les polymères rédox sont caractérisés par le potentiel de demi réaction. La mesure de ce dernier désigne leur utilisation en tant qu'agent d'oxydo-réduction. L'équation (26) décrit le processus rédox hydroquinone-quinone comme exemple :



La relation (II) est l'équation de Nernst de ce système rédox, où E_h représente le potentiel du système par rapport à l'électrode d'hydrogène mesuré en volts. E_m est le potentiel de demi réaction (le potentiel à 50% d'oxydation).

$$E_h = E_m + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Q)}{(H_2Q)} \quad (II)$$

Le titrage potentiométrique est la méthode la plus convenable pour déterminer les potentiels rédox. On doit travailler dans un milieu aqueux, cependant on a choisi l'acide acétique glacial à 90%. Aussi on a choisi comme titrant, l'ammonium nitrate de cerium, dans l'acide acétique 90%, 0.05 N, pour son large domaine d'oxydation. Pendant le titrage potentiométrique des substances en solution, on doit laisser le potentiel observé jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur constante, à chaque addition du titrant.

A 25°C, pendant le titrage de la catéchol et de l'hydroquinone la stabilisation du potentiel est atteinte après quelques minutes (3 à 4 minutes). La solution de la catéchol était transparente au départ, puis devenait jaune-marron claire juste après l'addition du titrant, au voisinage du point d'équilibre elle prend la coloration marron foncé, et à la fin du titrage elle devient jaune, cette dernière couleur indique la présence des systèmes quinones oxydés. La solution de l'hydroquinone était aussi transparente au départ, et après l'ajout du titrant immédiatement elle prend la coloration marron claire ; cette dernière s'intensifie avec l'ajout du titrant, jusqu'à ce qu'elle devient marron-orange foncé, une coloration de la solution du benzoquinone.

La stabilisation du potentiel dans le cas des polymères rédox titrés (le poly1,2-dihydroxybenzène et le poly1,4-dihydroxybenzène), est, par contre, très lent par rapport a

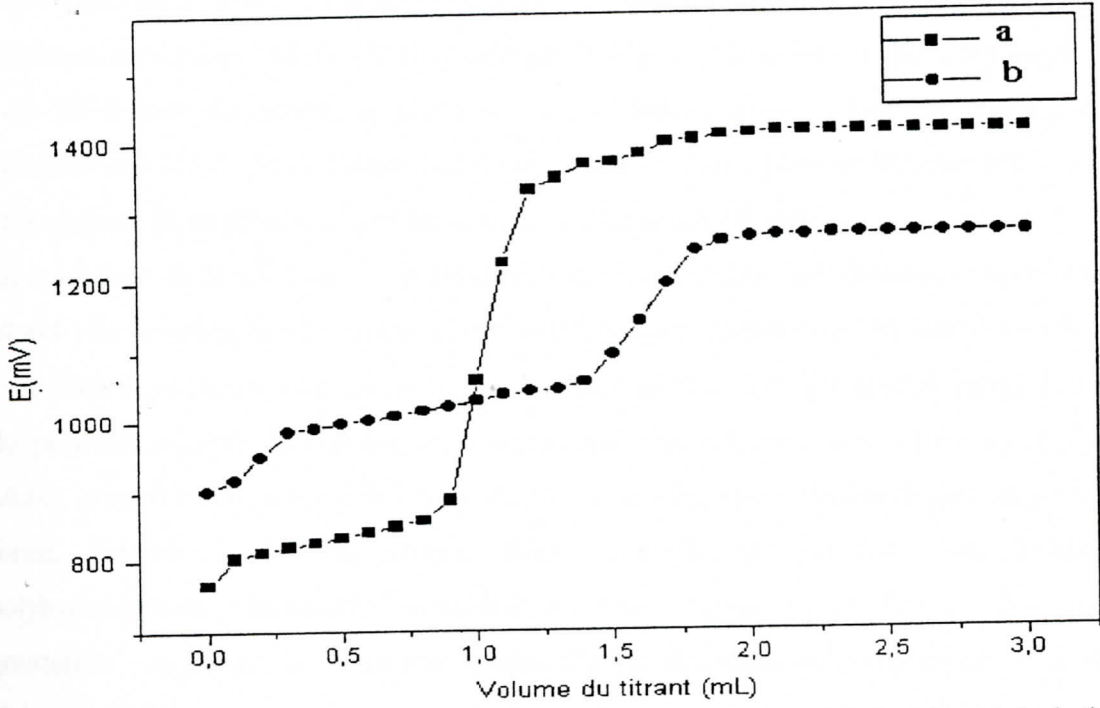


Figure 27: Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) catéchol, (b) polycatéchol.

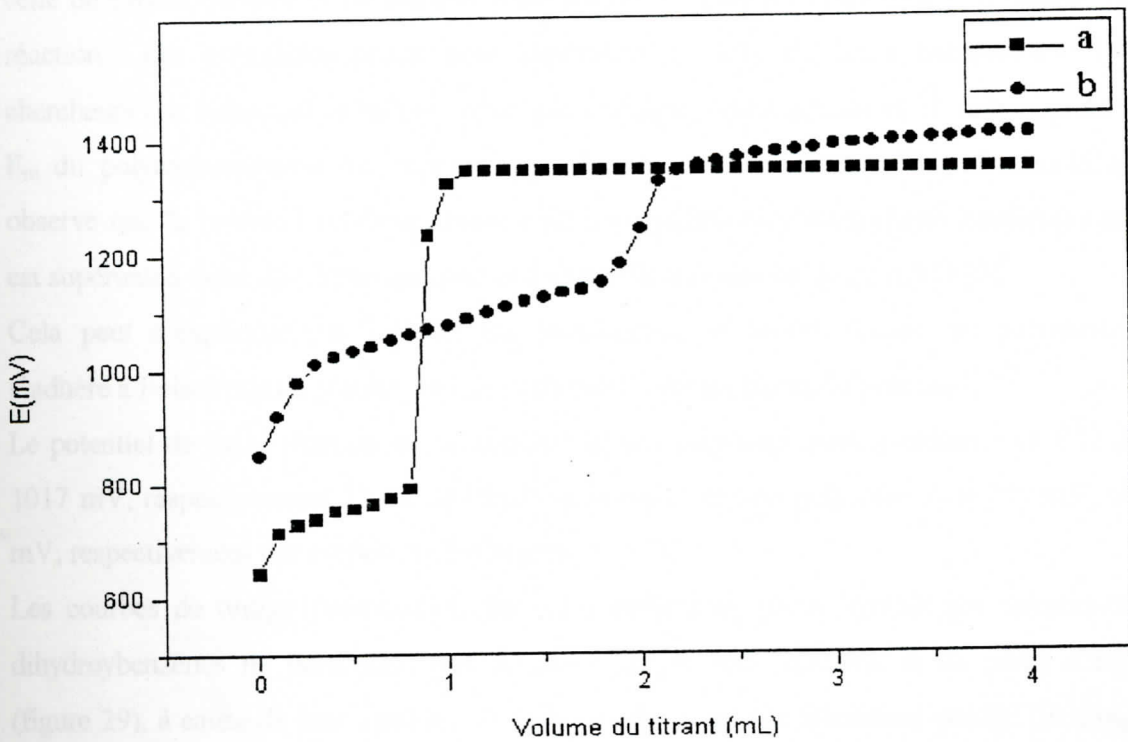


Figure 28 : Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) hydroquinone, (b) polyhydroquinone.

leurs monomères, elle n'est atteinte qu'après 40 à 60 minutes. Cette lenteur est observée par plusieurs chercheurs. Selon Cassidy cela est due à la redistribution des sites oxydés [130]. Lors de l'ajout du titrant, la réaction de ce dernier avec la fonction rédox est rapide normalement [131]. Mais l'équilibre n'est atteint qu'après plus de 40 minutes, car c'est la propagation de ce processus tout au long de la chaîne qui est lent.

La coloration de la solution du polycatéchol était vert claire initialement, et après l'ajout du titrant elle devenait marron-jaune claire, cette couleur s'intensifie en virant vers le marron avec l'ajout du titrant, à la fin du titrage elle reprend la coloration marron jaune. Dans le cas du polyhydroquinone la solution était vert claire, puis devint marron claire après l'ajout du titrant, et au fur et à mesure de l'ajout du titrant, la coloration marron devient de plus en plus foncé, jusqu'à la fin du titrage. Selon Cassidy, la coloration des solutions de polyhydroquinone deviennent normalement rose orange après l'ajout des premières gouttelette du titrant, la teinte rose s'intensifie au voisinage du potentiel de demi réaction. Celui ci attribue cette couleur a la formation des radicaux semiquinones [132]. Et à la fin du titrage la solution devient marron orange du polybenzoquinone.

Des courbes du titrage potentiométrique de la catéchol et de son polymère (figure 27), et celle de l'hydroquinone et de son polymère (figure 28), on remarque que le potentiel de demi réaction des polymères rédox sont supérieurs à ceux de leurs monomères. D'autres chercheurs ont remarqué la même chose, par exemple, Nakabayashi et al. ont rapporté que le E_m du polyhydroquinone est supérieur a celui de son monomère [133]. Iwabuchi a aussi observé que le potentiel de demi réaction du copolymère vinylhydroquinonemaleïque anhydre est supérieur à celui de l'hydroquinone et du vinylhydroquinone de 30 mV[134].

Cela peut s'expliquer par « l'effet du polymère », la forme oxydée du polymère rédox s'adhère à l'électrode de platine, ce qui implique l'augmentation du potentiel.

Le potentiel de demi réaction de la catéchol et son polymère correspondant sont 832 mV, et 1017 mV, respectivement. Ceux de l'hydroquinone et de son polymère sont 750 mV, et 1080 mV, respectivement par rapport à l'hydrogène à 25 °C.

Les courbes de titrage potentiométrique des polymères rédox synthétisés directement des dihydroxybenzènes ne présentent pas de potentiel de demi réaction ni de point d'équilibre (figure 29), à cause de leur insolubilité. Cela vérifie ce que la littérature prédit: Le titrage des résines rédox insolubles nécessite la présence d'un intermédiaire soluble. Ce dernier s'ajoute

en petite quantité, et doit avoir un potentiel standard similaire à celui du polymère en considération. L'hydrazobenzène est utilisé par Manecke et Iwabuchi pour cette raison [130,109].

La résorcine et le polyrésorcinol ne sont pas oxydables, cela est observé dans les courbes de titrage potentiométrique de ces derniers qui ont la même allure que la courbe de titrage potentiométrique à blanc (figure 30).

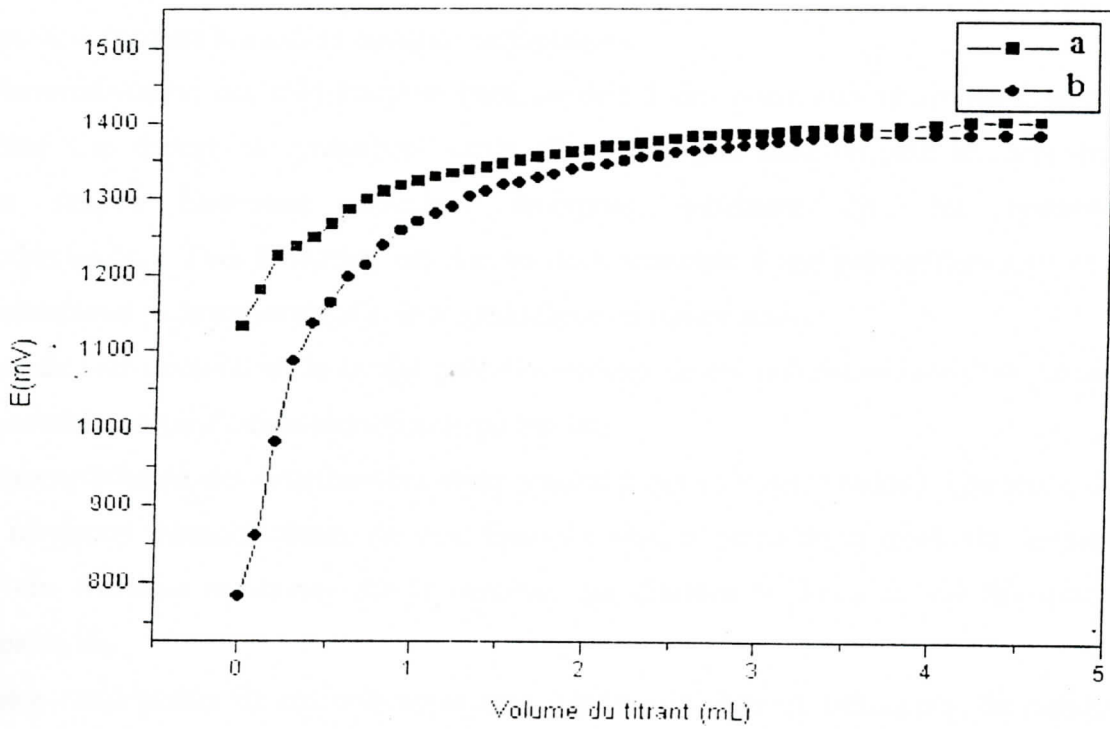


Figure 29 : Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) polycatéchol, (b) polyhydroquinone, synthétisés à partir des dihydroxybenzènes.

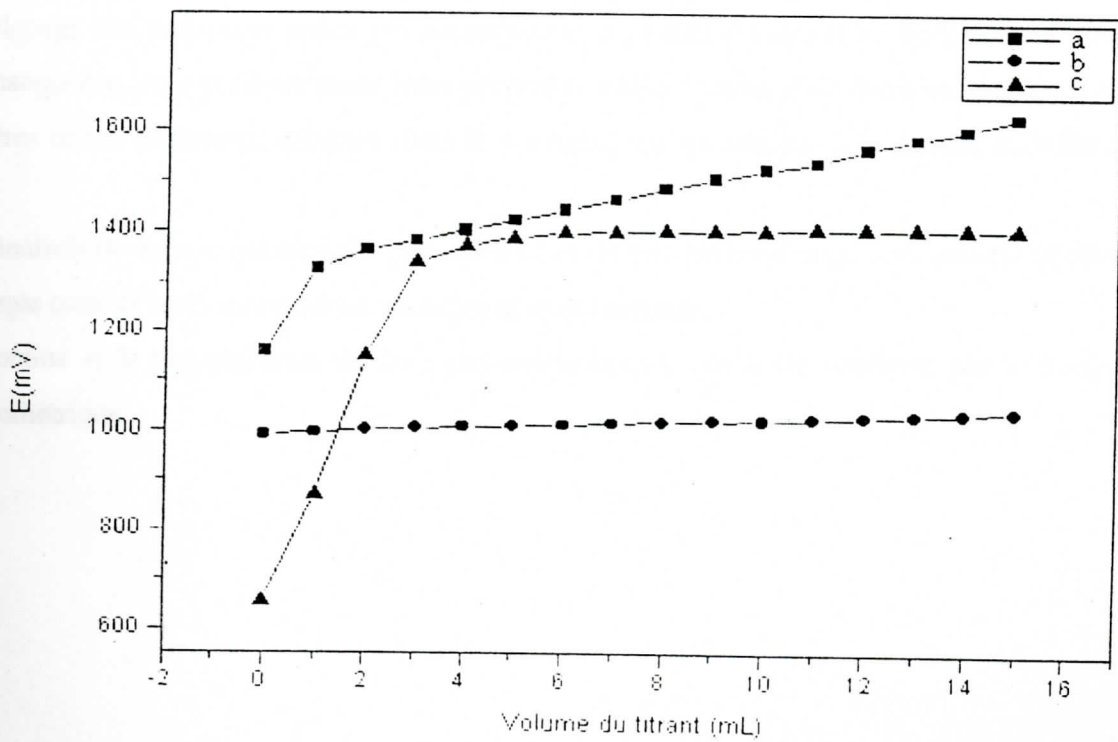


Figure 30 : Courbes du titrage potentiométrique à 25 °C de (a) blanc, (b) résorème, (c) polyrésorème.

Les dihydroxybenzènes ont été méthylés en utilisant l'iodométhane ou le diméthylesulfate, bien que ce dernier est le meilleur agent de méthylation.

La chlorométhylation des dihydroxybenzènes conduit à des polymères rédox insolubles et infusibles. Ces derniers ne présentent aucun effet thermique, donc on peut les considérer comme résines hautement réticulées amorphes autrement dit, des matériaux thermodurcissables. Leur formation est due au déclenchement d'une polycondensation entre les monomères dihydroxybenzènes et le formaldéhyde en milieu acide.

A cause de leur insolubilité, le titrage potentiométrique de ces polymères rédox ne présente pas de courbe typique d'oxydo-réduction (type Nernst).

La chlorométhylation des diméthoxybenzènes conduit à des polymères rédox précurseurs, due à une alkylation intermoléculaire du type Friedel-Crafts, à cause de la réactivité chimique élevée des fonctions diméthoxy sur le benzène, qui diminue la durée de vie des noyaux chlorométhylés.

Les poids moléculaires de ces polymères sont relativement bas. A l'exception du poly1,4-diméthoxybenzène, les autres polymères présentent des transitions vitreuses bien définies.

La bromation du poly1,4- et du poly1,2-diméthoxybenzènes n'a pas eu lieu, elle nécessite l'utilisation d'un catalyseur. Par contre, il est plus aisé de bromer le poly1,3-diméthoxybenzène, dont le motif est connu par sa grande réactivité.

Le déblocage des polymères rédox précurseurs nous a permis d'accéder au polymères rédox, par conséquence, on a pu déterminer leurs propriétés rédox (potentiel de demi oxydation). Les polymères rédox demeurent solubles dans le méthanol, ce qui indique leur grande stabilité à l'air.

Les potentiels de demi oxydation du polycatéchol et du polyhydroquinone sont nettement plus élevés que ceux de leurs monomères, catéchol et hydroquinone.

La résorcine et le polyrésorcine ne sont pas oxydables, ce qui a été confirmé par le titrage potentiométrique.

CONCLUSION

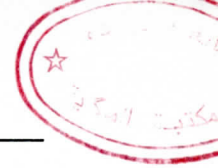
BIBLIOGRAPHIE

- [17] S. J. ...
- [18] M. ...
- [19] F. ...
- [20] K. ...
- [21] G. ...
- [22] J. ...
- [23] Y. ...
- [24] S. ...
- [25] O. ...
- [26] M. ...
- [27] X. ...
- [28] Y. ...
- [29] M. ...

- [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] J. Porath, J. Brandt, I. O. Anderson, *Biochim. Biophys. Acta.*, **386**, 196, **1975**.
- [7] F. di Gregorio, F. Morisi, *German Patent* 2615349, **1976**.
- [8] R. B. Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2149, **1963**.
- [9] G. Gelbard, *L'Actualité Chimique*, **7**, février **1984**.
- [10] P. H. Toy, K. D. Janda, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 546, **2000**.
- [11] P. M. Kamath, H. C. Haas, *J. Polym. Sci.*, **24**, 143, **1957**.
- [12] S. Moulay, W. H. Daly, *J. Soc. Alger. Chim.*, **7**, 279, **1997**.
- [13] N. M. Weinshenker, C. M. Shen, *Tetrahedron Lett.*, 3281, **1972**.
- [14] G. Manecke, *Pure Appl. Chem.*, **38**, 81, **1974**.
- [15] T. Brunelet, G. Gelbard, A. Guyot, *Polymer Bull.*, **5**, 145, **1981**.
- [16] T. Brunelet, G. Gelbard, *Nouv. J. Chim.*, **7**, 483, **1983**.
- [17] S. Moulay, *Iran. Polym. J.*, **10**, 77, **2001**.
- [18] M. L. Hallensleben, *J. Polym. Sci. Symp.*, **47**, 1, **1974**.
- [19] F. M. Menger, H. Shinozaki, H. C. Lee, *Org. Chem.*, **145**, 2724, **1980**.
- [20] R. D. Hutchins, N. R. Natale, I. M. Taffer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1088, **1978**.
- [21] G. A. Crosby, *USA Patent* 3928293, **1975**; *Chem. Abstr.*, **84**, 106499u, **1976**.
- [22] J. M. Fréchet, M. J. Farrall, L. J. Nuyens, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11**, 507, **1977**.
- [23] Y. J. Johar, M. Zupan, B. Sket, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2059, **1982**.
- [24] S. Cacchi, L. Caglioti, E. Cernia, *Synthesis*, **64**, **1979**.
- [25] G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *Synthesis*, 306, **1983**.
- [26] M. V. Shambu, G. A. Digenis, *Tetrahedron Lett.*, 1627, **1973**; *ibid.*, *J. Org. Chem.*, **43**, 4571, **1978**.
- [27] X. Huang, C. C. Chan, Q. S. Zhov, *Synth. Comm.*, **12**, 709, **1982**.
- [28] Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **18**, 2793, **1980**.
- [29] M. K. Sahni, I. K. Sharma, C. K. Narang, N. K. Mathur, *Synth. Comm.*, **7**, 57, **1977**.

- [30] P. Caubère, « *Le Transfert de Phase et son Utilisation en Chimie Organique* », Masson, Paris, **1982**.
- [31] G. Gelbard, S. Colonna, *Synthesis*, **113**, **1977**.
- [32] G. Cainelli, F. Manescalchi, *Synthesis*, **472**, **1976**.
- [33] S. Colonna, G. Gelbard, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **2248**, **1979**.
- [34] Y. Urata, *Nippon Kagaku Z.*, **83**, **1105**, **1962**.
- [35] C. R. Harrison, P. Hodge, *Synthesis*, **299**, **1980**.
- [36] G. Cainelli, F. Manescalchi, *Synthesis*, **723**, **1975** ; *ibid.*, **302**, **1981**.
- [37] G. Cainelli, F. Manescalchi, *Synthesis*, **141**, **1979**.
- [38] F. Manescalchi, M. Orena, D. Savoia, *Synthesis*, **445**, **1979**.
- [39] G. Cardillo, M. Orena, G. Porzi, S. Sandri, *Synthesis*, **793**, **1981**.
- [40] S. D. Clarke, C. H. Harrison, P. Hodge, *Tetrahedron Lett.*, **1375**, **1980**.
- [41] M. Bernard, W. T. Ford, *J. Org. Chem.*, **48**, **326**, **1983**.
- [42] A. Akelah, M. El-Borai, *Polymer*, **21**, **255**, **1980**.
- [43] R. Michels, M. Kato, W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **177**, **2311**, **1976**.
- [44] D. N. Harpp, J. Adams, J. G. Gleason, D. Mullins, *Tetrahedron Lett.*, **3989**, **1978**.
- [45] R. C. Sheppard, *Chemistry in Britain.*, **402**, **1983**.
- [46] V. N. Pillai, M. Mutter, *Top. Curr. Chem.*, **106**, **119**, **1982**.
- [47] P. Hoge, D. C. Sherrington, « *Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis* », John-Wiley, New York, **1980**.
- [48] E. Seymour, J. M. Fréchet, *Tetrahedron Lett.*, **3672**, **1976**; *ibid.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, **432**, **1979**.
- [49] A. Cheminat, C. Benezra, M. J. Farrall, J. M. Fréchet, *Tetrahedron Lett.*, **617**, **1980**.
- [50] M. L. Bender, « *Mechanism of Homogeneous Catalysis from Proton to Protein* », Wiley Interscience ; New York, **1971**.
- [51] M. L. Bender, L. J. Brubacher, « *Catalysis and Enzyme Action* », McGraw-Hill, New York, **1973**.
- [52] G. Manecke, W. Storck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, **657**, **1978**.
- [53] D. C. Sherrington, *Brit. Polym. J.*, **6**, **70**, **1980**.
- [54] M. Delmas, A. Gaset, *Tetrahedron. Lett.*, **723**, **1981** ; *ibid.*, *J. Mol. Cat.*, **14**, **269**, **1982**.
- [55] J. Yoshida, J. Ihashimoto, N. Kawabata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, **309**, **1981**.
- [56] D. C. Neckers, D. A. Kooistra, G. W. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, **9248**, **1972**.
- [57] J. Klein. H. Widdecke, *Chem. Ing. Techn.*, **54**, **595**, **1982**.

- [58] V. L. Magnotta, B. C. Gates, *J. Cat.*, 42, 4187, **1977** ; *ibid.*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 15, 1341, **1977**.
- [59] *Chem. Abstr.*, 83, 9155a, **1975**.
- [60] G. A. Olah, J. Kaspi, J. Babula, *J. Org. Chem.*, 42, 4187, **1977** ; *ibid.*, 43, 3147, **1978**.
- [61] G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, *Synthesis*, 280, 282, 671, 672, **1978**.
- [62] M. B. Shambhu, G. A. Digenis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 619, **1974**.
- [63] R. L. Letsinger, I. Kalus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3884, **1964**.
- [64] A. M. Felix, R. B. Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1385, **1970**.
- [65] G. Manecke, A. Kramer, H. J. Winter, P. Reuter, *Nouv. J. Chim.*, 6, 629, **1982**.
- [66] D. Valentine, J. W. Scott, *Synthesis*, 319, **1978**.
- [67] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Topics in Stereochemistry*, 10, 175, **1978**.
- [68] E. V. Dehmlow, P. Singh, J. Heider, *J. Chem. Res. (S)*, 292, **1981**.
- [69] C. H. Lochmuller, R. W. Souter, *J. Chromat.*, 113, 283, **1975**.
- [70] R. Audebert, *J. Liq. Chromat.*, 2, 1063, **1979**.
- [71] G. Blaschke, *Angew. Chem. Int.*, 19, 13, **1980**.
- [72] W. Lidner, *Chimia*, 35, 294, **1981**.
- [73] G. Losse, K. Kuntze, *J. Pract. Chem. (Leipzig)*, 312, 272, **1970**.
- [74] G. Blaschke, F. Donow, *Chem. Ber.*, 108, 2792, **1975**.
- [75] G. Blaschke, A. D. Schwanghart, *Chem. Ber.*, 109, 1967, **1976**.
- [76] W. H. Daly, S. Moulay, *J. Polym. Sci. Polym Symp*, 74, 227, **1986**.
- [77] S. Moulay, W. H. Daly, *Eur. Polym. J.*, 33, 929, **1997**.
- [78] S. Moulay, W. H. Daly, *J. Soc. Alger. Chim.*, 8, 173, **1998**.
- [79] S. Moulay, *Ph.D. Dissertation*. Louisiana State University, Baton Rouge, **1986**.
- [80] H. G. Cassidy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 402, **1949**.
- [81] Y. Iwakura, K. Kayashi, M. Shimizu, T. Watanabe, *Makromol. Chem.*, 95, 228, **1966**.
- [82] G. Izoret, *Compt. Rend.*, 253, 274, **1961**.
- [83] H. Kamogawa, *J. Polym. Sci., B-3*, 283, **1965**; *ibid.*, *J. Polym. Sci. A-1*, 5, 2705, **1967**.
- [84] K. A. Kun, *J. Polym. Sci., Part A*, 1833, **1965**.
- [85] B. Sansoni, *German Patent*, 005, 734, **1957**.
- [86] G. Manecke, *Z Elektrochem.*, 58, 369, **1954**.
- [87] G. Manecke, W. Stork, *Chem. Ber.*, 94, 300, **1969**.
- [88] P. Wang, B. D. Martin, S. Parida, D. G. Rethwisch, J. S. Dordrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 117, 12885, **1995**.
- [89] K. Yamamoto, T. Asada, H. Nishide, E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1211, **1990**.



- [90] T. Yamamoto, T. Kimura, *Macromolecules*, 31, 2683, **1998**.
- [91] H. S. Nalwa, Ed, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, John-Wiley, New York, 1-4, **1997**.
- [92] T. Yamamoto, H. Etori, *Macromolecules*, 28, 3371, **1995**.
- [93] S. Pragliola, C. K. Ober, P. T. Mather, H. G. Jeon, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 2338, **1999**.
- [94] G. Manecke, *Z. Elektrochem.*, 58, 363, **1954**.
- [95] H. P. Gregor, M. Beltzer, *J. Polym. Sci.*, 53, 125, **1961**.
- [96] S. Moulay, W. H. Daly, *Eur. Polym. J.*, 33, 525, **1997**.
- [97] D. Chakraborty, U. S. Nandy, *XXIII Intl. Cong. Pure Appl. Chem., Macromolecular Prep.*, Boston, 1, 446, **1971**.
- [98] W. H. Daly, D. C. Kaufman, *Polym. Prep.*, 91, 1181, **1973**.
- [99] E. J. Corey, K. Achiwa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1429, **1969**.
- [100] G. Manecke, C. Bahr, C. Reich, *Angew. Chem.*, 71, 646, **1959**.
- [101] H. S. Haas, N. W. Schuler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, s-2, **1961**.
- [102] V. Verplank, II. G. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, 19, 307, **1956**.
- [103] M. Ezrin, I. H. Updegraff, H. G. Cassidy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1610, **1953**.
- [104] S. Chotiwana, *Ph.D Dissertation*, Louisiana State University, Baton Rouge, USA, **1983**.
- [105] C. Enard, D. Expert, *La Recherche*, 22, 1216, **1991**.
- [106] I. W. Derre, B. E. Holbein, *USA Patent*, July 23, **1985**.
- [107] G. Manecke, G. Kosmehl, R. Gawlik, G. Hartwich, *Angew. Makromol. Chem.*, 6, 89, **1969**.
- [108] H. G. Cassidy, *XXIII Intl. Cong. Pure Appl. Chem., Macromolecular Prep.*, Boston, 1, 427, **1971**.
- [109] S. Iwabuchi, T. Nakahira, Y. Fakushima, O. Saito, K. Kojima, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 19, 785, **1981**.
- [110] T. A. Reddy, S. Erhan, *Intl. J. Polym. Mater.*, 19, 109, **1993**.
- [111] T. A. Reddy, S. Erhan, *Intl. J. Polym. Mater.*, 23, 167, **1993**.
- [112] G. Manecke, *Angew. Chem.*, 67, 613, **1955**.
- [113] H. G. Cassidy, *Proc. Natl. Acad. Sci. US.*, 38, 934, **1952**.
- [114] A. J. Parker, *Quat. Rev. (Lond.)*, 16, 163, **1962**.
- [115] W. E. Jones, L. R. Carey, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, 50, 2739, **1972**.
- [116] A. D. Patel, *P. M. C. E. Prep.*, 51, 102, **1983**.

- [117] R. R. Hindersinn, G. Witschard, « *Flame-Retardancy of Polymeric Materials* », W. C. Kuryla and A. J. Pap Eds., Marcel Dekker, New York, 1, **1978**.
- [118] A. P. Taylor, F. R. Sale, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 74, 85, **1993**.
- [119] L. M. Minsk, W. O. Kenyon, *US patent*, 2, 710, 801, **1955**.
- [120] M. S. Harding, *US Patent*, 2, 831, 045, **1958**.
- [121] K. Takada, P. Gopalan, C. K. Ober, H. D. Abruna, *Chemistry of Materials*, 13, 2928, **2001**.
- [122] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2nd Edition, John-Wiley and Sons, New York, **1975**.
- [123] S. W. Pelletier, *Chemistry of Alkaloides*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1970**.
- [124] S. Roe, D. C. Sherrington, *Europ. Polym. J.*, 23, 195, **1987**.
- [125] J. March, « *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mecanisms, Structure* », Ed. J. March, Wiley-Interscience, 495, **1987**.
- [126] S. Moulay, *L'Actualité Chimique*, 12, Juillet-Août **2000**.
- [127] R. W. Lenz, *Organic Chemistry of High Polymers*, Interscience Publishers, New York, 15, **1967**.
- [128] B. Hammada, O. Kaddour, M. Safar, A. Boukherissa, *J. Soc. Alger. Chim.*, 4, 147, **1994**.
- [129] L. D. Taylor, H. S. Kolesinski, *J. Polym. Sci.*, 1, 117, **1963**.
- [130] G. Manecke, *Angew. Chem.*, 68, 582, **1956**.
- [131] L. Luttinger, H. G. Cassidy, *J. Polym. Sci.*, 22, 271, **1956**.
- [132] H. G. Cassidy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 402, **1949**.
- [133] N. Nakabayashi, G. Wegner, H. G. Cassidy, *J. Polym. Sci., A-1*, 7, 1269, **1969**.
- [134] S. Iwabuchi, Y. Watanabe, T. Nakahira, K. Kojima, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 172, **1979**.



Lo 18

رقم الجرد

رقم الفاتورة

التاريخ: 22-12-02

الأصل: VdPT chimie