

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

Présentée pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : *Chimie*

Option : *Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Par : BETBAL Soumya

**THEME**

***SYNTHESE D'UN POLYMERE REDOX CONTENANT  
L'ENTITE IMIDAZOLE***

*Soutenu le 12/10/2010, devant le jury composé de :*

*Mr R. AIAD*

*Maître assistant A*

*Président*

*Mr K. BAL*

*Professeur*

*Examineur*

*Mr S.MOULAY*

*Professeur*

*Directeur*

*Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire*

**2010**

## *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 du professeur Sâad Moulay.

Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans son équipe et avoir accepté de m'encadrer.

Je remercie également madame Zakia Zeffouni pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience et d'efficacité, pour ses conseils précieux qui m'ont très bien orienté, son soutien moral et surtout pour sa confiance. Qu'elle trouve ici l'assurance de ma vive gratitude.

Je remercie Mr. Rachid Aiad pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ce travail.

Mes remerciements vont aussi au Professeur Khire Eddine Bal qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur Rachid Belal, professeur et directeur du laboratoire pour les efforts qu'il a fait pour nous aider.

Mes remerciements vont également à monsieur Ali Boulahouache, le chef du département de la faculté des Sciences de l'Université Sâad dahleb Blida pour ces précieux conseils et encouragements.

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 Mr Samir, l'ingénieur du laboratoire d'analyse, qui a assuré le déroulement des analyses avec efficacité. Aussi, je tiens à remercier Mme Chibi Souad l'ingénieur du laboratoire de pédagogie qui a toujours eu la gentillesse de m'aider.

Je tiens à remercier mes parents, mes sœurs, mes frères et mes amis qui m'ont tous soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail.

# DEDICACES

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

Mes chers parents

A mon époux Djaafer qui 'ma toujours encouragé.

A mes sœurs : zahia, souhila, Nabila, akila, yassina, Nadira, Amina,

Habiba, Faiza, Nabila.

A mes chers frères : Ahemad, Brahim, Ismail.

A toute ma famille.

A mon promoteur M S. Moulay.

A ma Co-promotrice M<sup>m</sup> Z. ZEFFOUNI

A tous mes professeurs.

A mes copines : Faiza, Fella, Farida, Saadia, Souâd, Hanifa, Hadjira, Rabiaâ, Zahera, Amina,  
Khadija.

A toute mes amis.

# Résumé

---

## Résumé

Notre travail se divise en deux parties :

La première est la synthèse du monomère à partir de la p-benzoquinone et l'imidazole. Le monomère obtenu a été caractérisé par différentes méthodes analytiques telles que : UV, FT-IR et température de fusion et la RMN  $H^1$ .

La deuxième étape est la polycondensation du monomère synthétisé selon la réaction de chlorométhylation des diméthoxybenzènes.

Le polymère obtenu a été caractérisé par la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie infrarouge.

# Abstract

---

## Abstract

Our work consists of two parts:

The first one talks about monomer synthesis from p-benzoquinon and imidazol . This monomer has been characterized by analytics methods: UV, FT-IR, temperature fusion and RMN H<sup>1</sup>.

The second part is polycondensation of synthetase monomer according to chlorométhylation of diméthoxybenzène reaction.

The obtained polymer has been characterized by IR and UV-Visible spectroscopy.

## المخلص

---

### المخلص

ينقسم هذا العمل الى قسمين:

القسم الأول يعتمد على تشكيل أحادي بلمرة انطلاقا من بارا بنزوا كينون و إמידازول.

يتم تمييز أحادي بلمرة الناتج بواسطة طرق تحليلية مختلفة :

الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، تحت الحمراء، درجة حرارة الإنصهار و الترددات المغناطيسية النووية.

يتكون القسم الثاني من التكايف المتعدد لأحادي بلمر الناتج عن طريق تفاعل الكلورو مثيل مع ثنائي أكسيد ميثيل بنزان

يتم تمييز البلمر الناتج عن طريق الأشعة فوق البنفسجية المرئية و تحت الحمراء.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

- Schéma 1 : Structure de quinones et d'hydroquinones de base.
- Schéma 2 : Structures de quinones plus complexes.
- Schéma 3 : Structures de la coenzyme Q et de la ménaquinone.
- Schéma 4: structures de la benz[a]anthracène-7,12-dione et de la diphénoquinone.
- Schéma 5: distribution des charges effectives sur la p-benzoquinone.
- Schéma 6 : principaux agents d'oxydation et de déshydrogénation
- Schéma 7 : Réaction du poly (styrène-Co-divinylbenzène) chlorométhylée avec les unités rédox selon une réaction de Friedel- crafts.
- Schéma 8 : formation du cycle chélaté avec le 2,3-di (imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène
- Schéma 9 : Formation des cycles chélatés à partir du 2,5-di(imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène
- Schéma 10 : Mécanisme de formation du polymère redox à partir du 2-(1-imidazol-1-yl)-4-méthoxyphenol moyennant la réaction de chlorométhylation.
- Figure-1 : spectre UV (a) hydroquinone, (b) 2-(1'imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène
- Figure 2 : spectre FT-IR de (a) : p-benzoquinone (b) :2-(1'-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène en pastille.
- Figure 3 : spectre UV du précipité 1 dans le DMF
- Figure 4 : Spectre FTIR du précipité 1 sous forme de pastille
- Figure 5 : Spectre UV du précipité 2 dans le DMF
- Figure 6 : Spectre FTIR du 2,5-di(imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène
- Figure 7: spectre UV dans l'éthanol du (a) 2-(1'imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène et (b) précipité non soluble dans l'éther

Figure 8 : spectre FT-IR du précipité non soluble dans l'éther sous forme de pastille dans le KBr

Figure 9 : spectre FT-IR des cristaux en pastille dans le KBr

Figure 10 : Spectre RMN  $H^1$  des cristaux dans le  $CDCl_3$  à 300MHz

Figure 11 : Spectre RMN  $H^1$  du 1,4-diméthoxybenzène commercial dans le  $CDCl_3$  à 300MHz

Figure 12: Spectre FT-IR de 2-(1-imidazolyl)-4-méthoxyphenol en pastille dans le KBr

Figure 13 : Spectre FT-IR du : (a) polymère après chlorométhylation

(b) 2-(1-imidazol-1-yl)-4-méthoxyphenol



# SOMMAIRE

## *Partie théorique*

### *Chapitre I : Les quinones*

I-1- Généralités .....	1
I-2- Propriétés des quinones.....	2
I-3- Synthèse des quinones.....	4
I-3-a- méthodes d'oxydation.....	4
I-3-b- Méthodes par cyclisation .....	5
I-4- Réactivité des quinones.....	7
I-4-1- Agents d'oxydation.....	7
I-4-2- Réactions d'addition.....	9
I-4-3- Réactions de substitution.....	10

### *Chapitre II : Polymères redox*

II-1- Introduction.....	11
II-2- Synthèse des polymères rédox.....	12
II-2-1- Polymères d'addition des monomères vinyliques.....	12
II-2-2- Polymères de condensation.....	13
II-2-3- Attachement des unités redox sur des matrices prêtes.....	15
II-3- Propriétés des polymères redox.....	19
II-3-1- Polymère d'addition.....	19
II-3-2- Polymère de condensation.....	19
II-4- Comportement antioxydant.....	20
II-5- Application des polymères rédox.....	21

### *Chapitre III : Partie expérimentale*

I- Généralités.....	22
II- Synthèse de 2-(1'-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène.....	23
III- Synthèse de diméthoxybenzène.....	23
IV- Réaction de chlorométhylation .....	23

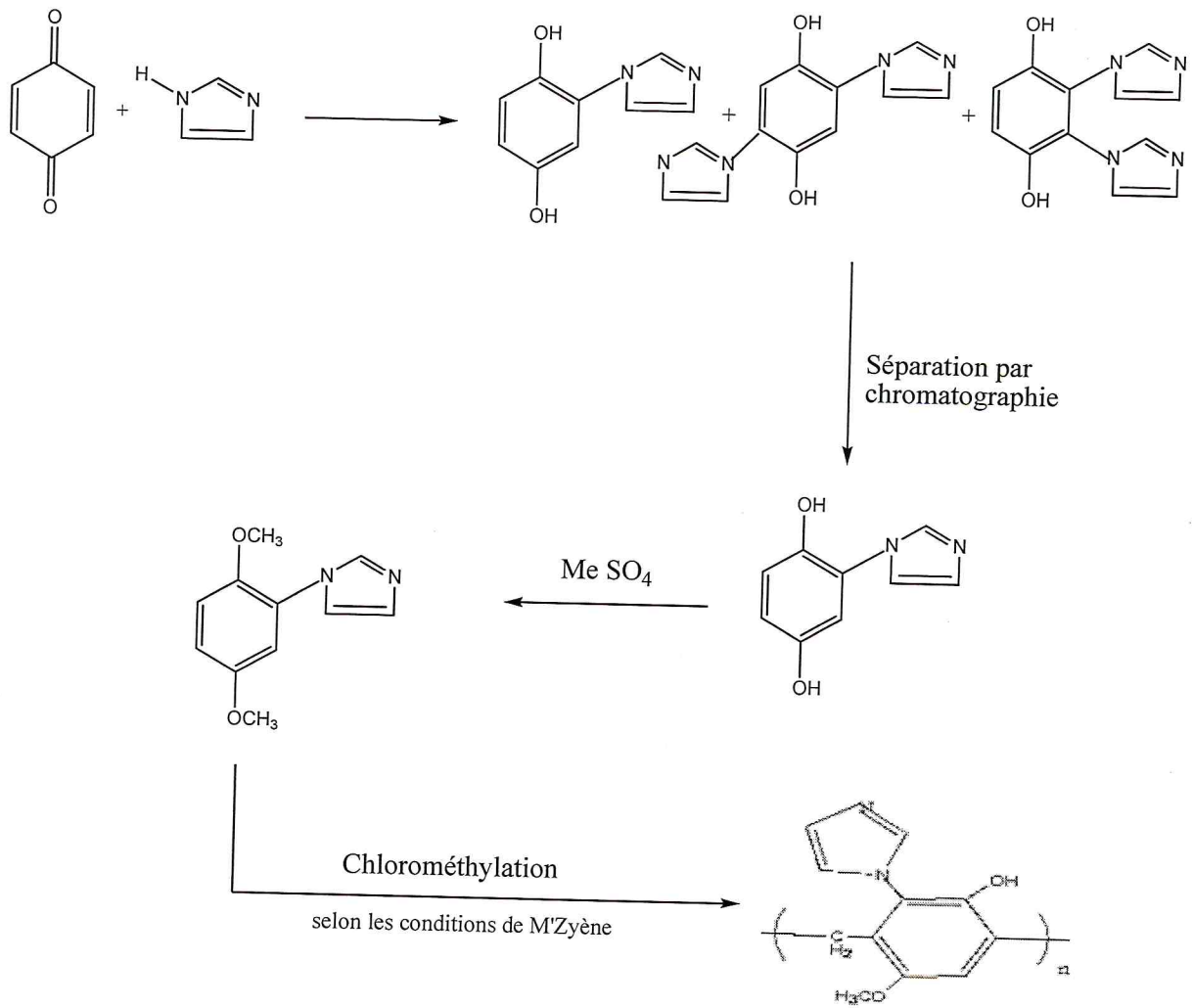
***Chapitre IV : Résultats et discussion***

1-synthèse de 2-(1<sup>l</sup>-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène.....25  
2- la réaction de méthylation.....32  
3- la réaction de chlorométhylation.....38

***Chapitre V : Conclusion.....41***

***Bibliographie.....42***

Le but de notre travail de la synthèse de polymère redox, se résume sur le projet initial suivant :



*Projet initial*

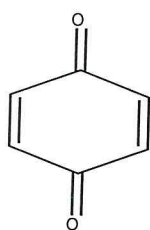
**Chapitre I**  
**Les quinones**

## Les quinones

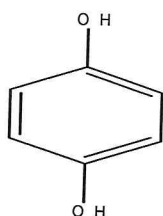
## I-1-Généralités

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

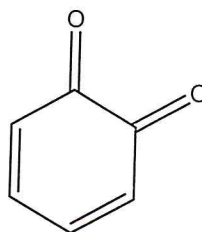
Les quinones se caractérisent structurellement par la présence de deux groupements carbonyles faisant partie d'un système conjugué cyclique on peut distinguer deux structures de base : les para-benzoquinones et les ortho-benzoquinones (schéma 1) qui peuvent également se trouver au sein de systèmes polycyclique (naphtoquinone, anthraquinones, phénanthrénequinones, etc.....).



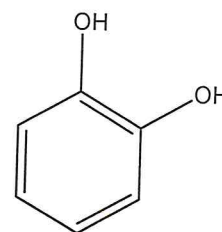
P- benzoquinone



hydroquinone



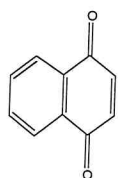
o-benzoquinone



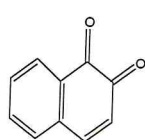
catéchol

Schéma 1 : Structure de quinones et d'hydroquinones de base

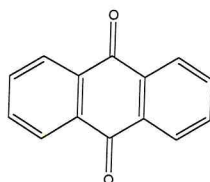
Il existe aussi des quinones qui possèdent une structure cyclique non benzénique comme la fulvamixène-1,4-quinone, dérivé de type cyclopentènequinone (Schéma 2) [1].



Naphthoquinones



Anthraquinone



phénanthrénequinone

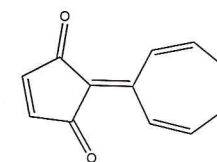
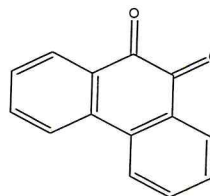
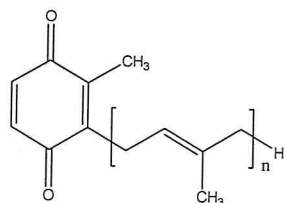
fulvamixène  
1,4-quinone

Schéma 2 : Structures de quinones plus complexes

De façon générale, ces quinones (ou leurs formes réduites appelées hydroquinones) sont largement distribuées dans la nature et sont isolées d'organismes très variés (plantes, bactéries, champignons, etc...).

L'ubiquinone (coenzyme Q) et les vitamines K, dont la ménaquinone (vitamine K<sub>2</sub>), sont deux exemples de quinones représentatives qui jouent un rôle majeur : acteur dans le transport d'électrons au sein des mitochondries [2,3], pour la première et agent de coagulation [4], pour la seconde (Schéma 3)



Ubiquinone

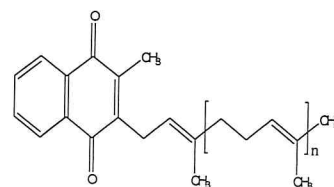
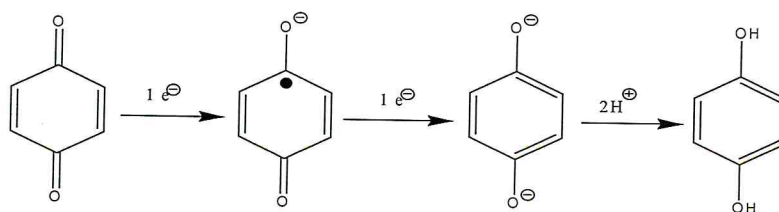
ménaquinone ou vitamine K<sub>2</sub>

Schéma 3 : Structures de la coenzyme Q et de la ménaquinone

## I-2-Propriétés des quinones

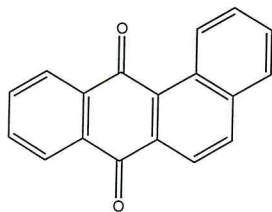
Les quinones sont caractérisées par un potentiel rédox qui traduit leur aptitude à être réduites en hydroquinones correspondantes (Equation 1)



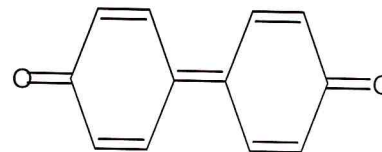
p-benzoquinone

Equation 1 : réduction des p-quinones [5]

Les quinones présentent des potentiels rédox de valeurs variées [6]. Par exemple, la benz[a]anthracène-7,12-dione a un potentiels rédox de 228 mV alors que celui de la diphénoquinone est de 954 mV (valeur données par rapport à l'électrode à hydrogène ou ESH) [7]. (Schéma 4)



Benz[a]anthracène-7,12-dione



diphénoquinone

Schéma 4: structures de la benz[a]anthracène-7,12-dione et de la diphénoquinone

Ces potentiels redox leur confèrent une <sup>comment?</sup>activité en tant qu'agent d'oxydation, comme c'est le cas pour la 1,4-benzoquinone dont le potentiel redox est de 715 mV (ESH). De plus, la réaction redox quinone –hydroquinone constitue un des éléments de la chaîne transport des électrons dans la photosynthèse des cellules eucaryotes et procaryotes ainsi que dans la respiration de ces dernières [3].

La structure des quinones, et notamment la présence d'un système  $\pi$  conjugué, induit une distribution des charges sur le système quinone, comme indiqué dans le schéma 5 [8].

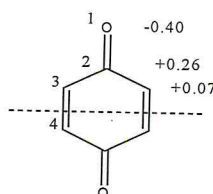


Schéma 5: distribution des charges effectives sur la p-benzoquinone

Les quinones peuvent subir une attaque nucléophile en 1,2 ou 1,4 une espèce nucléophile dure s'additionnant préférentiellement en position 2 et un nucléophile mou s'additionnant plutôt en position 4.

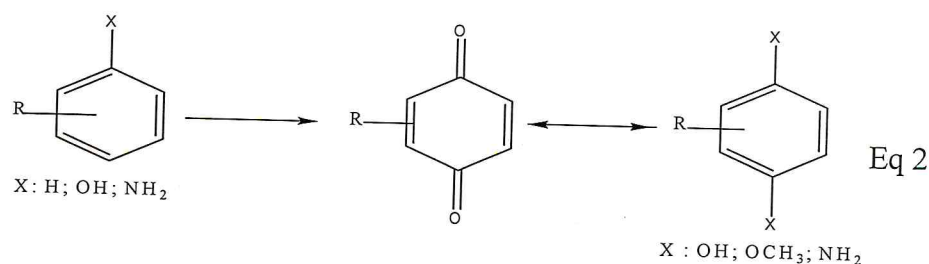
### I-3 -Synthèse des quinones

Il existe de manière générale diverses méthodes telle que :

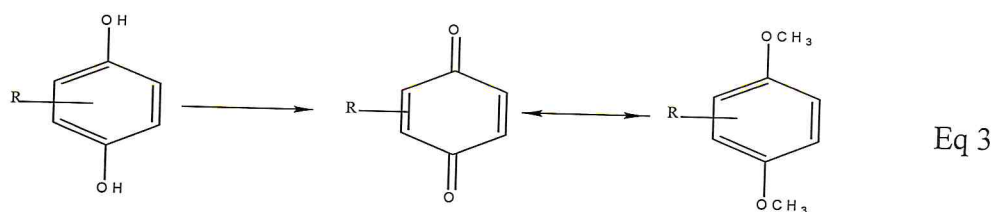
#### I-3-a-méthodes d'oxydation :

Les quinone peuvent être préparées a partir de composés hydrocarbonés, de phénols, d'amines aromatiques ou de systèmes aromatiques di substitués (diphénols, diamines, aminophénols et dialkoxybenzènes).

Le choix de la méthode utilisée repose en tout premier lieu sur la nature des précurseurs disponibles (Equation 2) [9].

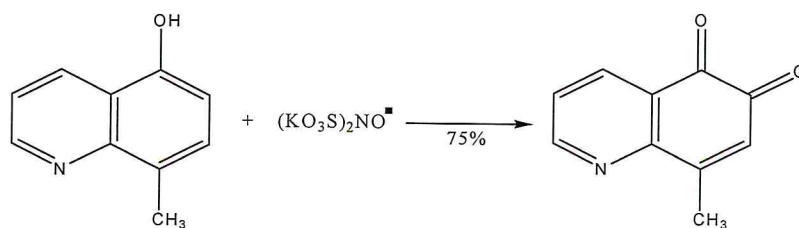


La méthode la plus usuelle consiste en l'oxydation de composés aromatiques 1,4-dioxygènes comme les 1,4-hydroquinones ou les 1,4-dimethoxybenzènes (équation 3).

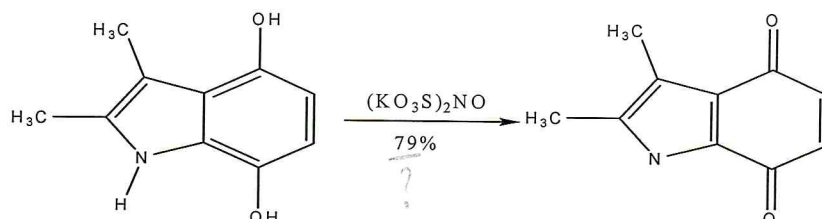


Les phénols ou hydroquinones peuvent être oxydés par le tétra acétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ), l'acide chromique, l'iodosobenzène bis(trifluoroacétate) ou plus couramment par le nitrosodisulfonate de potassium (sel de Frémy) [10]. (Equation 4 et 5)





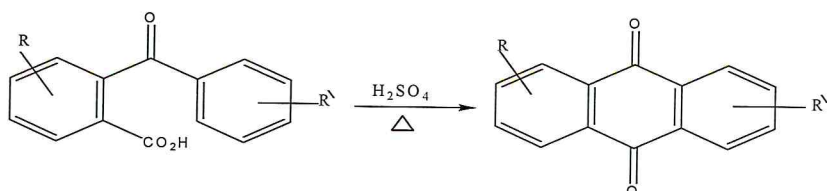
Eq 4



Eq 5

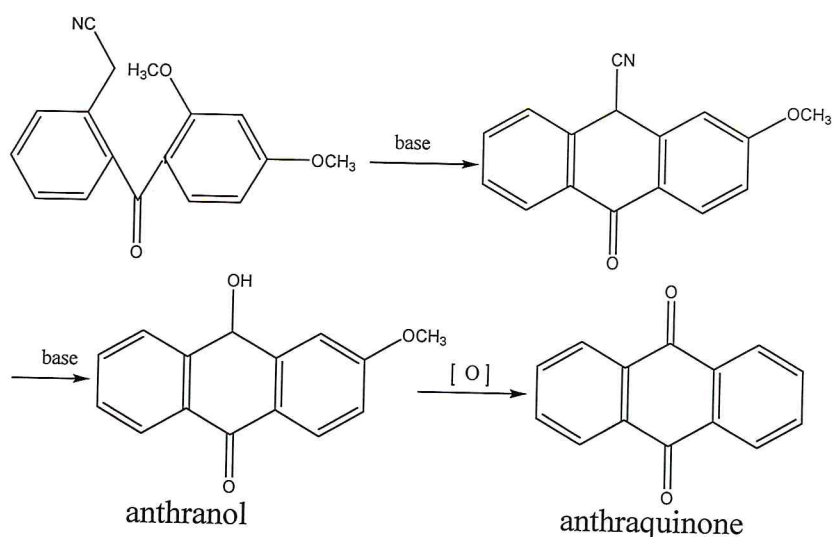
### I-3-b-méthodes par cyclisation :

Une autre approche pour la synthèse de quinones consiste en la cyclisation inter ou intramoléculaire de précurseurs appropriés. Par exemple, les anthraquinones peuvent être préparées par réaction de type Friedel-Crafts intramoléculaire d'un acide ortho-benzoylbenzoïque (équation 6) [11].

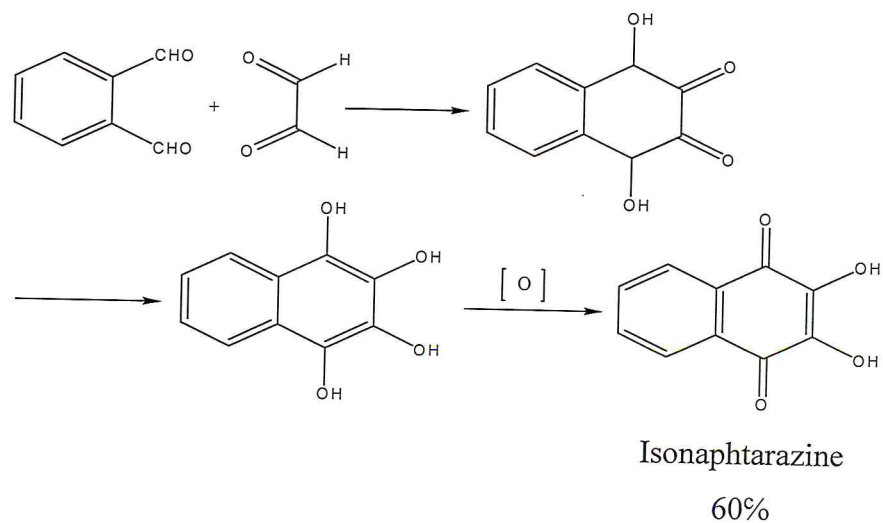


Eq 6

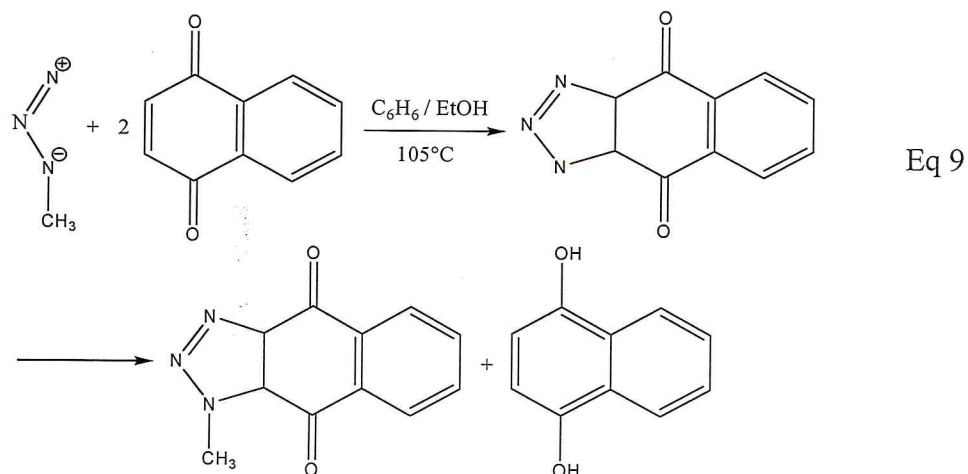
Une autre méthodologie repose sur l'utilisation d'o-benzoylphénylacétonitriles portant un groupement méthoxyle adjacent au carbonyle, approche qui présente l'avantage d'éviter de travailler en milieu acide fort. La réaction est en effet menée en milieu basique et conduit à un dérivé anthranol qui est ensuite oxydé en anthraquinone (Equation 7).



Une alternative à la préparation de ce type de quinone consiste en une condensation benzoïne entre deux dialdéhydes. Par exemple, l'isonaphtarazine peut être préparée avec un rendement global de 60% par réaction du phthalaldéhyde avec le glyoxal (Equation 8).



Il est également possible d'effectuer des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire ce qui conduit alors à des série triazole par exemple (Equation 9) [12].

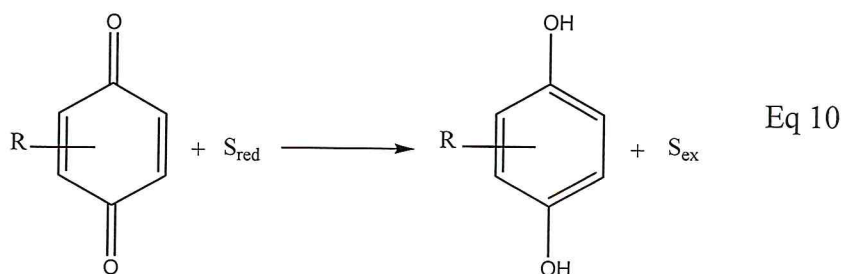


#### I-4-Réactivité des quinones

En conséquence directe de leur structure et des propriétés qui en découlent, les quinones peuvent être impliquées dans des très différentes. En effet, outre les réactions d'oxydo-réduction, les quinones se prêtent également à des additions et à des substitutions nucléophiles.

##### I-4-1-Agents d'oxydation

L'action oxydante des quinones peut être représentée de manière générale par l'équation rédox suivante (Equation 10) [13].



La 1,4-benzoquinone, le chloranile et la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) sont les dérivés quinones les plus utilisés en synthèse organique en tant qu'agents d'oxydation ou de déshydrogénation (Schéma 6).

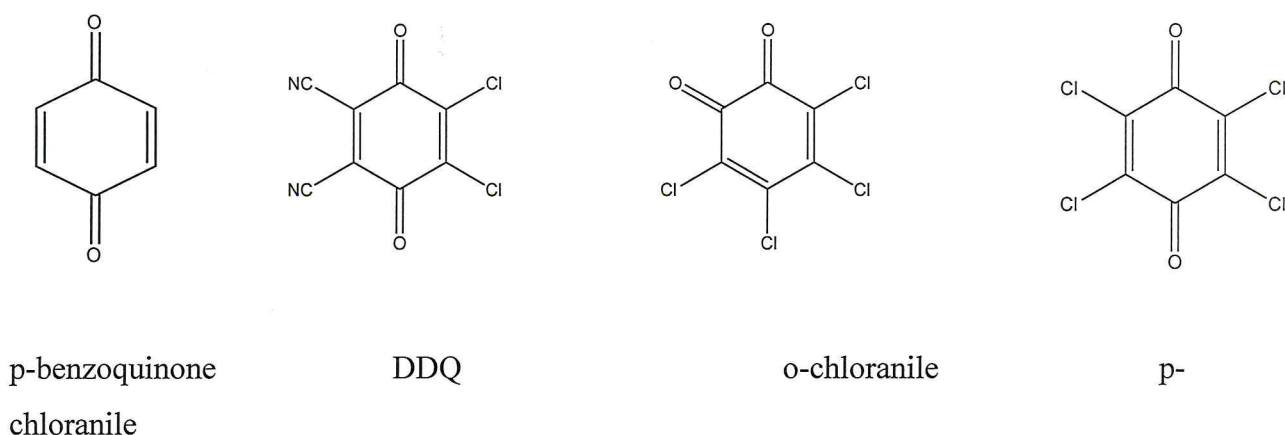
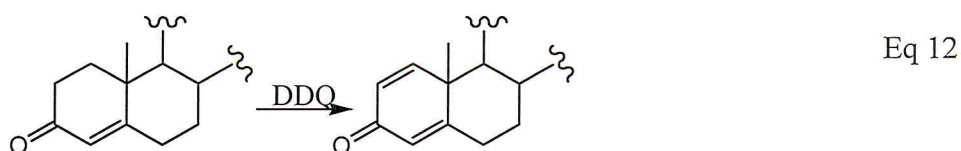
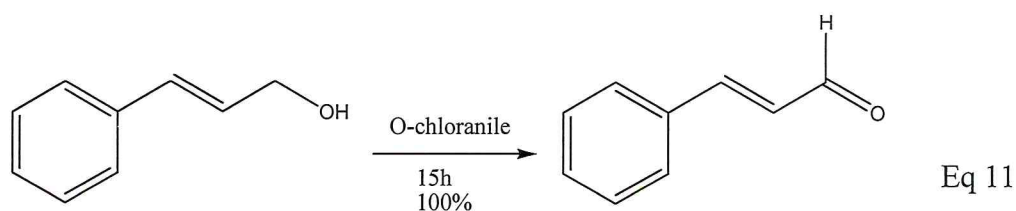
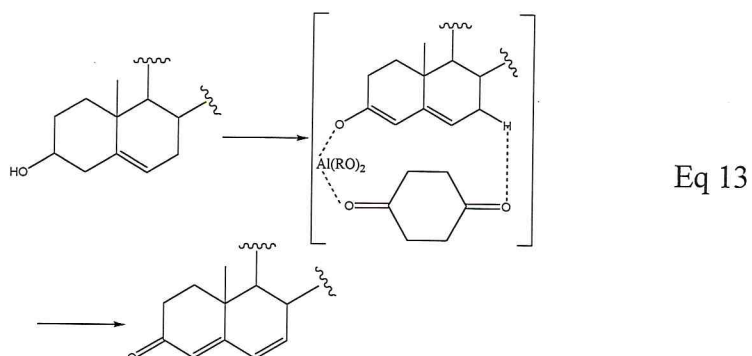


Schéma 6 : principaux agents d'oxydation et de déshydrogénation

En effet, ils ont permis l'oxydation d'alcools allyliques ou propargyliques (Equation 11) et la déshydrogénation de composés carbonyles : énones (Equation 12).

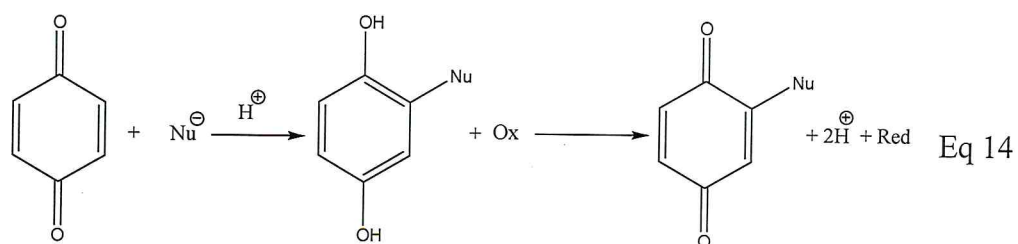


De manière semblable, les 1,4-benzoquinones et les 1,4-naphtoquinones peuvent être utilisées en tant qu'accepteurs d'hydrure dans des oxydations de type Wettstein – oppenauer [14]. La quinone et l'alcool à oxyder forment un complexe d'aluminium intermédiaire qui favorise le transfert d'hydrure (Equation 13).

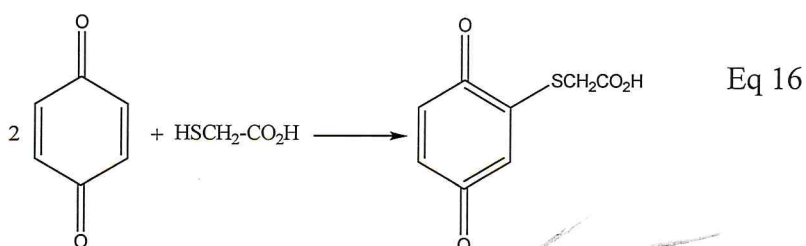
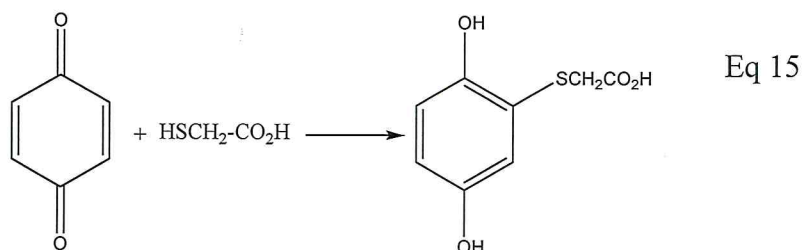


#### I-4-2-Réactions d'addition

Un autre aspect de la réactivité des quinones repose sur leur capacité à subir des additions de nucléophiles soufrés comme des acides sulfoniques ( $\text{RSO}_2\text{H}$ ) ou des thiols ( $\text{RSH}$ ), aminés ou oxygénés. L'addition-1,4 d'un nucléophile conduit le plus souvent à une hydroquinone. Cette dernière peut ensuite être oxydée par l'air, ou par un oxydant qui peut d'ailleurs être la quinone initiale, ce qui mène alors à une quinone substituée (Equation 14) [15].

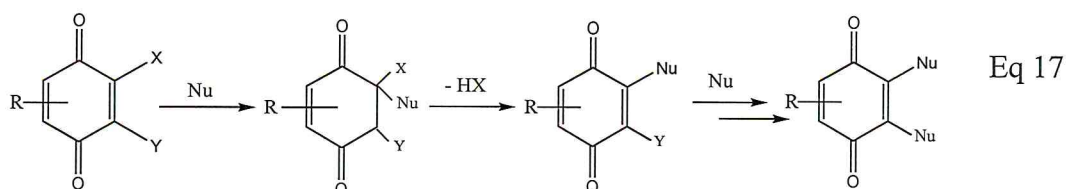


Il est important de remarquer que la stœchiométrie de la quinone de départ et de l'agent nucléophile peut orienter la réaction vers l'obtention de la quinone ou de l'hydroquinone intermédiaire. Par exemple, lorsque la benzoquinone est mise à réagir avec l'acide thiolacétique dans un rapport 1:1 (quinone/nucléophile), seule l'hydroquinone monothioalkylée est obtenue (Equation 15). Par contre, lorsque deux équivalents de quinone sont engagés, le produit obtenu est la quinone monoalkylée, le second équivalent ayant agi comme oxydant (Equation 16).



### I-4-3-Réaction de substitution

Des quinones substituées peuvent être préparées par action d'un nucléophile (azote, oxygéné, ou soufré) sur des quinones portant des groupements partants (X, Y). Deux réactions consécutives ont alors lieu : addition du nucléophile suivie de l'élimination du groupement partant (Equation 17) [16].



**Chapitre II**  
**Les polymères rédox**

## Les polymères rédox

### II-1- Introduction

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**

**-Polymère catalyseur**

Les polymères à caractère d'« oxydo-réduction » ou à « transfert d'électrons » Sont généralement classés dans la première catégorie.

La présence de l'espèce rédox permet aux polymères d'oxydo-réduction d'acquérir certaines propriétés particulières et par conséquent des applications diverses.

Les polymères renfermant l'hydroquinone la catéchol ou leurs benzoquinones correspondants appartiennent à la classe des polymères d'oxydo\_reduction.ces polymère pouvant transferer des électrons au contact d'une molécule ou d'un ion réactif .ils sont susceptibles d'être oxydes ou réduits sous l'action d'un agent oxydant ou d'un agent réducteur . Trios voies sont possibles pour leur mise au point : La polyaddition des monomères vinyliques ayant des entités rédox, la polycondensation des monomères appropriés, et la fixation, par une réaction chimique, des groupements redox sur une matrice polymère prête.

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 en solution (marron jaunâtre).

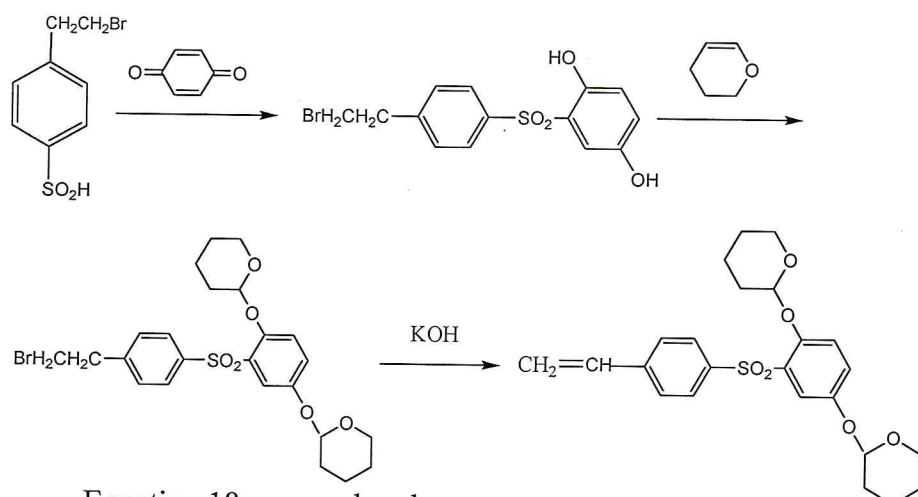


## II-2-Synthèse des polymères redox :

### II-2-1-polymère d'addition des monomères vinyliques :

Les monomères redox polymérisables donnent des polymères dont la composition et la structure bien définie et qui sont facilement caractérisés par les techniques d'analyse usuelles.

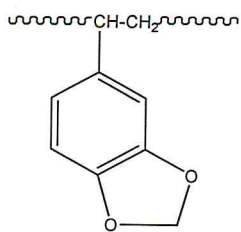
Spinner et ses collaborateurs ont synthétisé le poly (2,5-di(2-pyranyloxy)vinyl-4-vinyl-1,4-diphénylsulfone) à partir du monomère ayant les fonctions hydroxyles protégées par des groupements pyraniloxy et dont la synthèse est conçue comme présentée dans l'équation 18 [17].



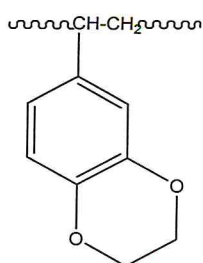
Equation 18 : pyraniloxy comme groupement protecteur.

Moulay et Dally ont synthétisé des monomères vinyliques en 5-utilisations de grignard et de wittig [18]:

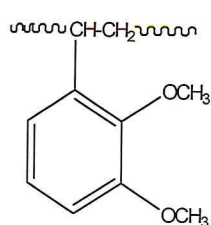
5-vinyl-1,3-benzodioxole 1, 3,4-diméthoxystyrène 2, 2,3-diéthoxystyrène 3, 6-vinyl-1,4-benzodioxane 4, et 3-vinyl-1,3-diéthoxystyrène 3, 6-vinyl-1,4-benzodioxane 4, et 3-vinyl-1,3-benzodioxole 5, qui ont donné les polymères suivants respectivement :



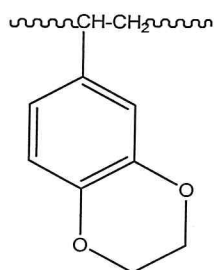
-1-



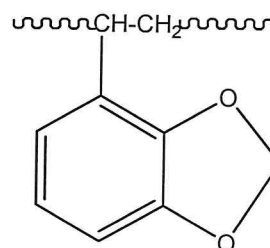
-2-



-3-



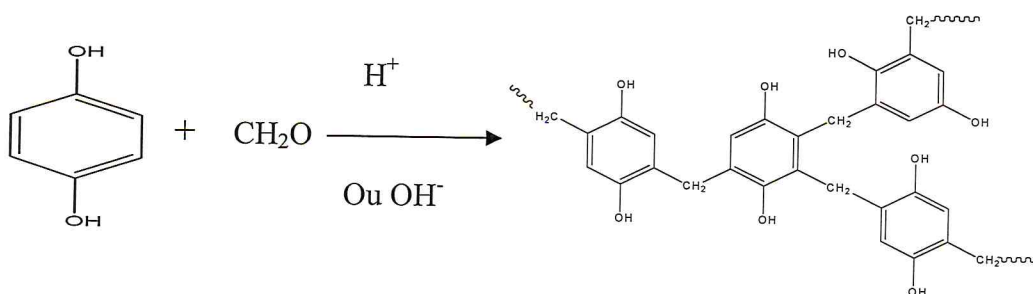
-4-



-5-

### II- 2-2- polymère de condensation :

Les premiers polymères redox synthétisés sont ceux préparés à partir du formaldéhyde et de l'hydroquinone. La polycondensation de ces deux derniers est catalysée par des acides ou par des bases, équation 19.



Eq 19

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

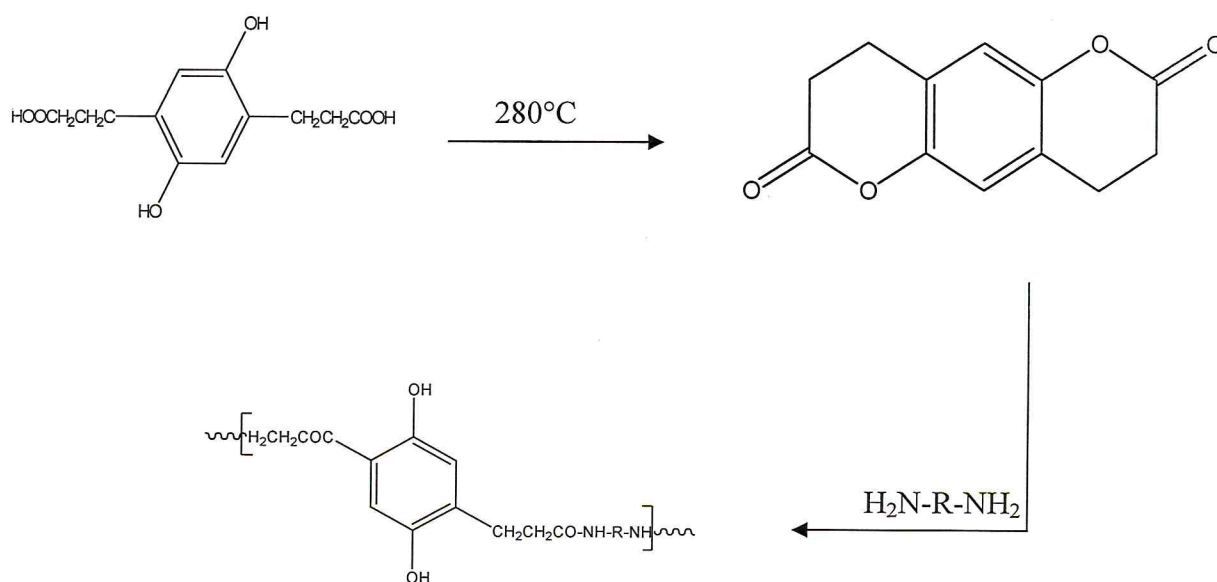
Dans la seconde étape, comme la polycondensation continue, les produits s'agrandissent en oligomères dont la solubilité est de plus en plus réduite. Ce mélange d'oligomères, appelé « résine résole », ont des structures hautement ramifiées avec des ponts méthylènes liant les noyaux benzéniques. Dans la « 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. *? comment (exp?)*

IWAKURA a développé des polyamides redox par condensation des dilactones avec des composés diamines [19].

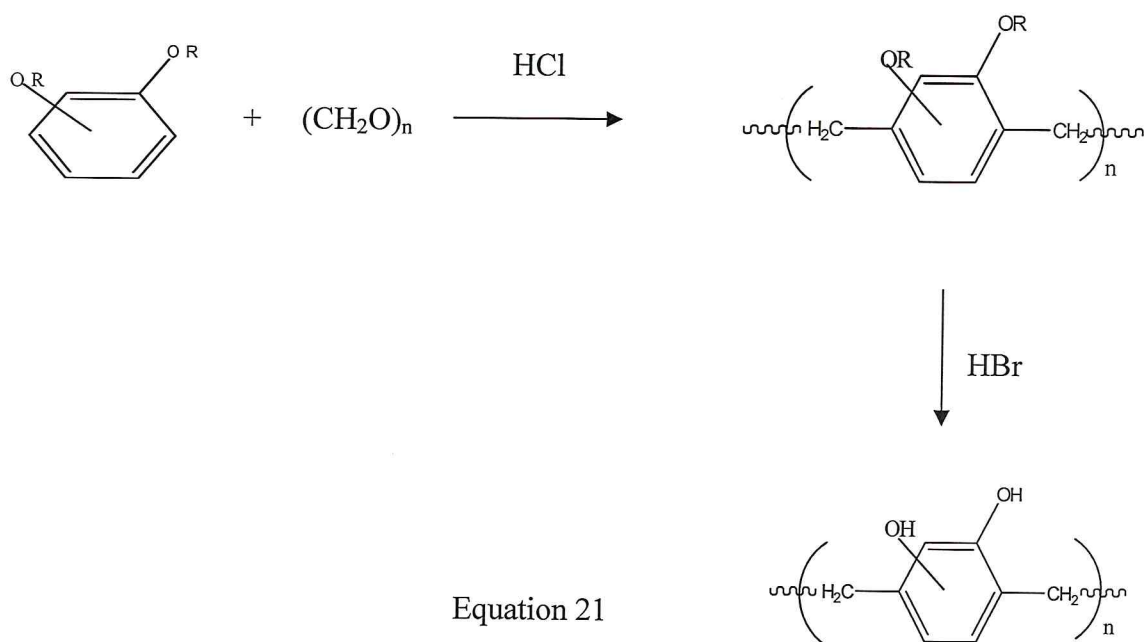
Par exemple, dans l'équation 20, les dilactones obtenues par chauffage de l'acide correspondant à 280°C, sont condensées avec le diamine dans le DMAC (diméthylacétamide) en agitant le mélange pendant plusieurs heures.

Le poly (hydroquinone) correspondant est obtenu avec un rendement de 75%, et a peut être oxydé en poly (quinone) avec l'ammonium nitrate de cérium (CAN) dans le DMAC.



Equation 20

A partir des composés diméthoxybenzéniques, et moyennant la chlorométhylation, Mzyene a pu obtenir des polymères redox précurseurs [20] selon l'équation 21.

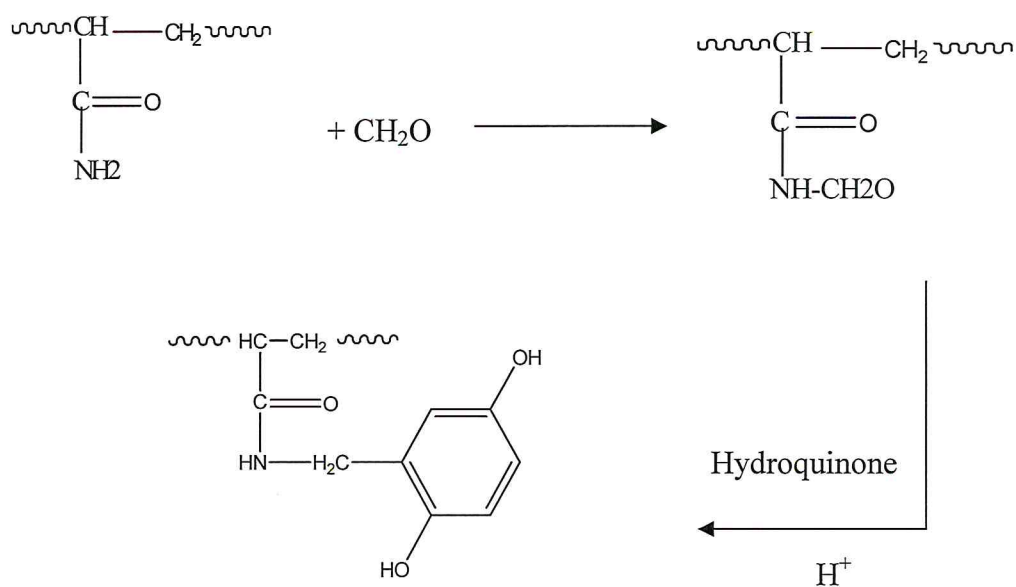


### II-2-3 -Attachement des unités redox sur des matrices prêtes :

Les polymères à transfert d'électrons peuvent être préparés par attachement des unités redox sur des polymères déjà synthétisés.

Cet attachement est effectué par des réactions organiques connues entre les unités redox et les groupements fonctionnels existants sur la matrice polymère, Kamogawa a attaché l'entité hydroquinone sur une matrice polyacrylamide [21].

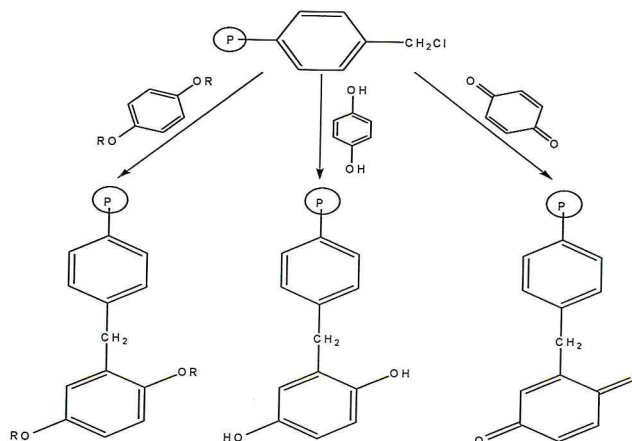
L'homopolymère ou le copolymère de l'acrylamide est méthylolé avec le formaldéhyde ou le para formaldéhyde sous des conditions basiques, le traitement de la polyacrylamide méthylolé avec l'hydroquinone sous des conditions acides donne la polyacrylamide redox selon l'équation 22.



Equation 22

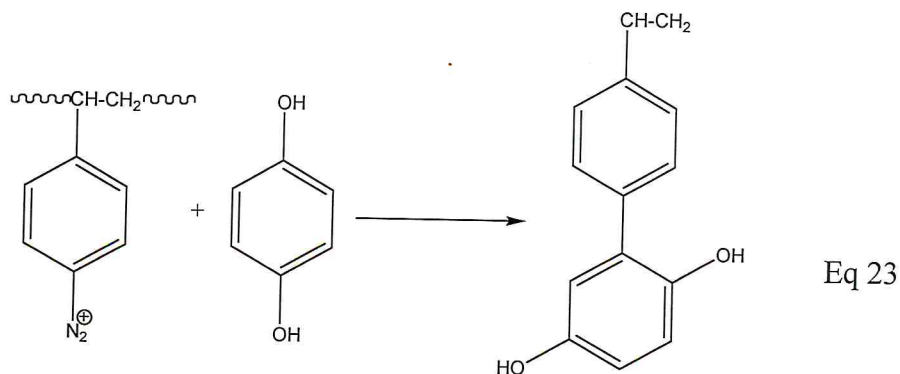
Kun a rapporté que les polymères redox hydroquinone-quinone peuvent être facilement produits, en utilisant l'hydroquinone protégé ou non protégé, dans des réactions de Friedel Crafts avec le copolymère styrène divinylbenzène halométhylé [22].

Comme le montre le schéma (7), la réaction de Friedal-Crafts entre le poly (styrène-Co-divinylbenzène) et l'hydroquinone, la benzoquinone, ~~la benzoquinone~~, ou le 1,4-dimethoxybenzènes en présence d'un acide de Lewis tel que le  $\text{SnCl}_4$ .

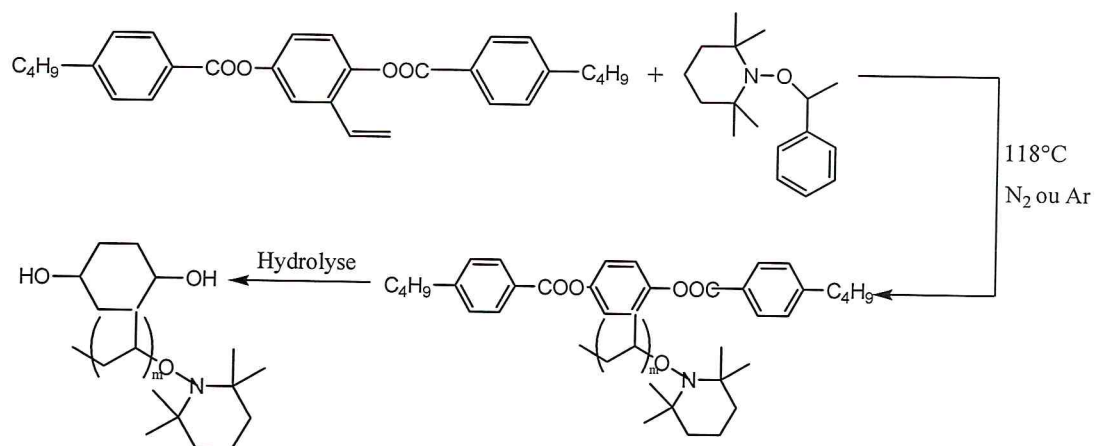


**Schéma 7 :** Réaction du poly (styrène-Co-divinylbenzène) chlorométhylée avec les unités rédox selon une réaction de Friedel- crafts.

Sanson a préparé un polymère redox par réaction de l'hydroquinone avec le sel de poly (styrène-diazonium) (Equation 23) [23]



La méthode dite SFRP (Stable Radical Polymérisation) est une autre voie récente pour la synthèse des polymères redox [24]. (Equation 24)



Equation 24 : 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 l'équation 24.

Ce polymère qui contient le groupement redox actif quinone-hydroquinone, présente un comportement électrochimique intéressant.

### II-3- Propriétés des polymères redox :

#### II-3-1-polymère 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 portiques (méthanol, dioxanne, THF, DMF), et ne sont solubles dans l'acide acétique qu'après l'ajout d'une faible quantité d'eau.

La gamme de solvant 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 redox avec des cosmonomies hydrophiles tels que l'acide acrylique, un ester ou un amide.

Les polymères redox 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 oxydée (forme quinone), ces polymères sont jaunes.

#### II-3- 2-polymère de condensation :

Les polymères redox de condensation les plus étudiés sont ceux à base de formaldéhyde-phénol, le tableau 1 regroupe les propriétés rédox de quelques polycondensations du phénol-formaldéhyde avec une variété d'unités rédox. Certaines de ces résines sont stables, et 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 redox 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.



La solubilité et la coloration de ces polymères rédox varient en passant de l'état oxydé à l'état réduit (tableau 1). Les polymères à l'état réduit sont plus visqueux qu'à l'état oxydé.

Tableau 1 : 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

#### II-4-comportement Antioxydant :

Les polymères redox ont, généralement 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 [25].

**II-5-Applications des polymères rédox :**

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

Daly et Kaufmann ont montré la grande efficacité du poly (styrène-Co-3-vinyle-5-t-butyle-1,2-benzoquinone) dans l'oxydation des amines primaires en cétone [26].

Manneke et ses collaborateurs ont montré que la forme oxydée des polymères rédox peut déshydrogéner les substances organiques [27]. l'iodure a été oxydé en iode en utilisant des polymères rédox sous leur forme réduite [28].

Les polymères sous leur forme réduite sont utilisés dans la réaction des ions métalliques, pour les déposer ou les précipiter de leurs solutions. Mannecke, à l'aide d'une résine polyvinylhydroquinone, a pu précipiter plusieurs métaux de leurs solutions sous leur forme ionique [29]. 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 métaux déposés peuvent être dissous sans affecter la résine rédox.

Les polymères contenant l'hydroquinone dans la matrice sont revendiqués comme liants dans le revêtement organique à effet retardateur de flammes [30,31]. 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 taches ou la brume grâce à la propriété de non-diffusion des hauts polymères [32].

**Chapitre III**  
**Partie expérimentale**

**Partie expérimentale****Généralités**

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

Les maxima d'absorption des différents produits sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU, en solution dans l'eau distillée dans des cellules en quartz de 1cm d'épaisseur. Les spectres d'UV sont traités à l'aide d'un logiciel PC1201.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée à l'aide d'un appareil FT-IR du type GENESIS II. Les échantillons solides et liquides ont été introduits sous forme de pastille de KBr. La résolution était de  $1\text{cm}^{-1}$ , le balayage était de 25 dans le domaine  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

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

Le rapport frontal  $R_f$  des différents produits ont été mesurés en déposant une goutte de chaque produit sur des feuilles d'aluminium pour chromatographie sur couche mince CCM faite en silica gel 60 (Epaisseur de couche 0,2 mm) dans l'éluant indique dans chaque cas.

La chromatographie sur colonne à été réalisée avec le gel de silice Merck 22 (60-200 mesh) en utilisant l'éluant approprié.

La résonance magnétique nucléaire du proton RMN  $\text{H}^1$  a été effectuée à l'aide d'un appareil Bruker DRX 300 MHz.

**I-Synthèse de 2-(1-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène**

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, on introduit (5.44 g, 80 mmol) de l'imidazole, solubilisé dans 10 ml de dioxane, a cette solution on ajoute (8.64 g, 80 mmol) de la p-benzoquinone solubilisé dans 10 ml de dioxane goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome, le mélange réactionnel est porté à une température de 40°C sous une forte agitation. On suit la réaction par chromatographie sur couche mince, en déposant une goutte des deux réactifs, ainsi qu'une goutte de la solution après chaque 30 minute.

Après l'ajout du p-benzoquinone, on remarque qu'il y a formation d'un précipité de couleur marron au fond du ballon. Sa quantité augmente avec le temps. Le filtrat prend une couleur plus claire qu'avant, preuve que la p-benzoquinone est entrain de réagir.

On filtre pour séparer le précipité du filtrat et on le lave plusieurs fois avec le dioxane. Le solvant du filtrat est évaporé sous vide. On caractérise le filtrat et le précipité.

**II-Synthèse de 2-(1-imidazolyl)-1,4-diméthoxybenzène**

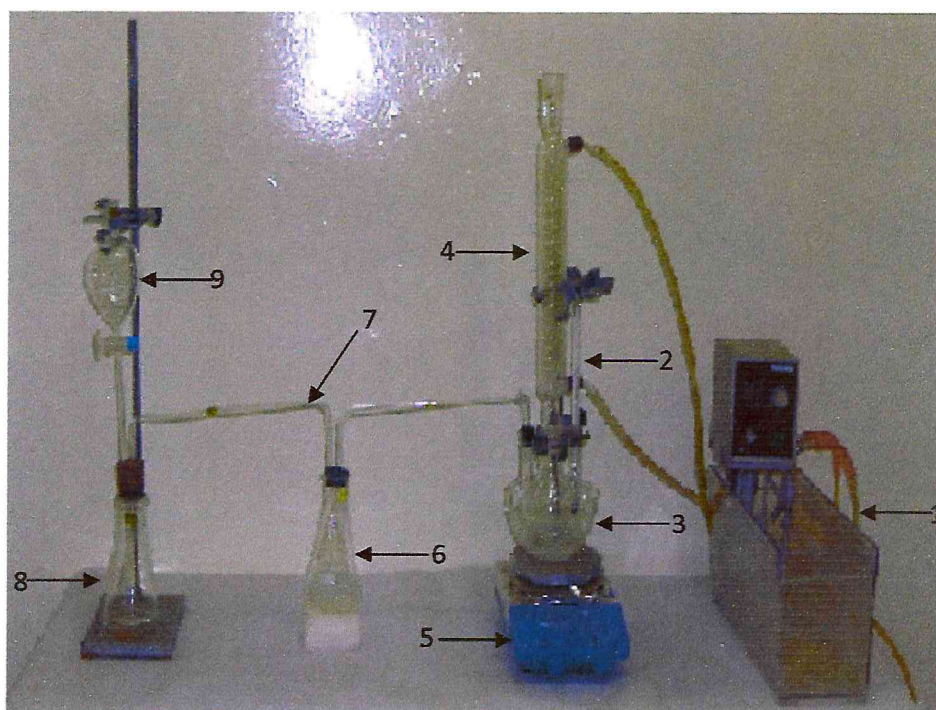
On fait dissoudre (3.40 g, 19,3 mmol) de 2-(1-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène dans 40 ml d'hydroxyde de sodium 2N dans un ballon de 250 mL. On y ajoute le diméthylsulfate (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4.86 g, 38,6 mmol). Ensuite, le mélange réactionnel est chauffé pendant 1 heure dans un bain d'eau à 40°C.

Un précipité de couleur marron foncé a été récupéré par filtration. La phase organique dans le filtrat a été extraite avec le diéthyle éther puis le solvant a été évaporé sous vide.

**III-Réaction de Chlorométhylation**

On fait dissoudre 0.122 g de paraformaldéhyde dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, A cette solution, 30 ml d'acide acétique concentré sont ajoutés. On fait barboter le chlorure d'hydrogène dans la solution pendant qu'elle est en agitation intense, Montage 1. Après avoir obtenu un mélange homogène, 0.40 g du produit méthyle précédant sont introduits. Et on laisse la réaction pendant une heure à une température de 64°C. Après 10 min on constate la précipitation d'un produit qu'on isole par filtration. On lave le précipité avec l'eau distillée.

La phase liquide est versée dans une ampoule à décanter contenant une solution 5% de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour la neutralisation, puis on ajoute le diéthyl 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.



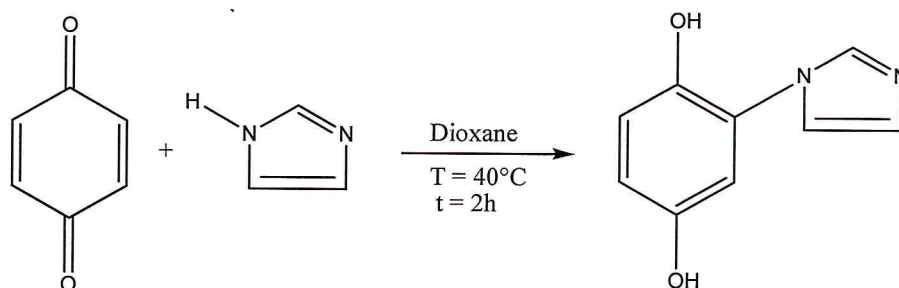
Montage1 : Réaction de chlorométhylation

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

**Chapitre IV**  
**Résultat et discussion**

## Résultat et discussion

## I- Synthèse du 2-(1-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène



Eq 25

## A- Caractérisation du Filtrat

Afin de déterminer le nombre de produits existant dans le filtrat, nous avons utilisé la technique de la chromatographie sur couche mince CCM. L'éluant le plus approprié et qui nous a donné une meilleure séparation de produits est: **l'éthanol/ chloroforme 50 : 50**.

La CCM révéler la présence de 3 produits dont les  $R_f$  sont : 0.57; 0.80 ; 0.90. La première tache correspond à l'imidazole et la deuxième au 2-(1-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène, et la troisième est celle du p-benzoquinone.

Après avoir isolé le 2-(1-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène par chromatographie sur colonne (CC), le produit a été caractérisé par UV et FT-IR.

Les tests de solubilité effectués, sur le dihydroxybenzène synthétisé montrent qu'il est soluble dans l'éthanol, le dioxane, le diméthylformamide et dans l'eau distillée et non soluble dans le chloroforme.

Le spectre UV du produit dans l'eau distillée révèle la présence d'une bande à 290 nm et un épaulement vers 240 nm, qui correspondent à la présence de la fonction hydroquinone (figure 1).



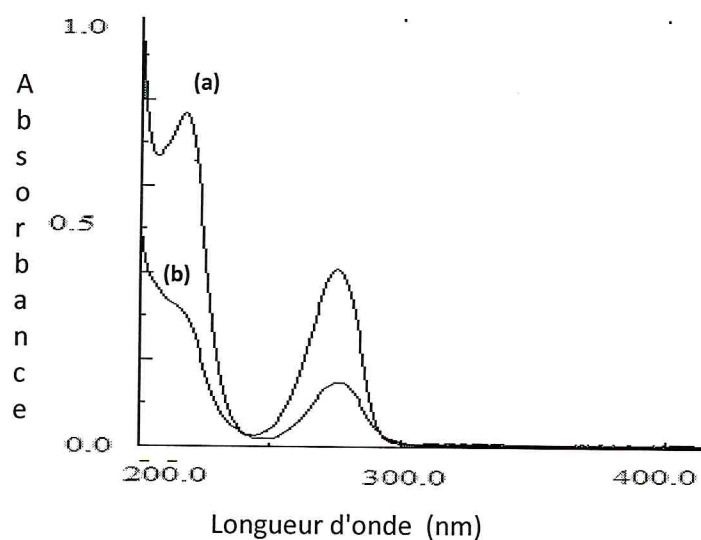


Figure-1 : Spectre UV (a) hydroquinone, (b) 2-(1'imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène

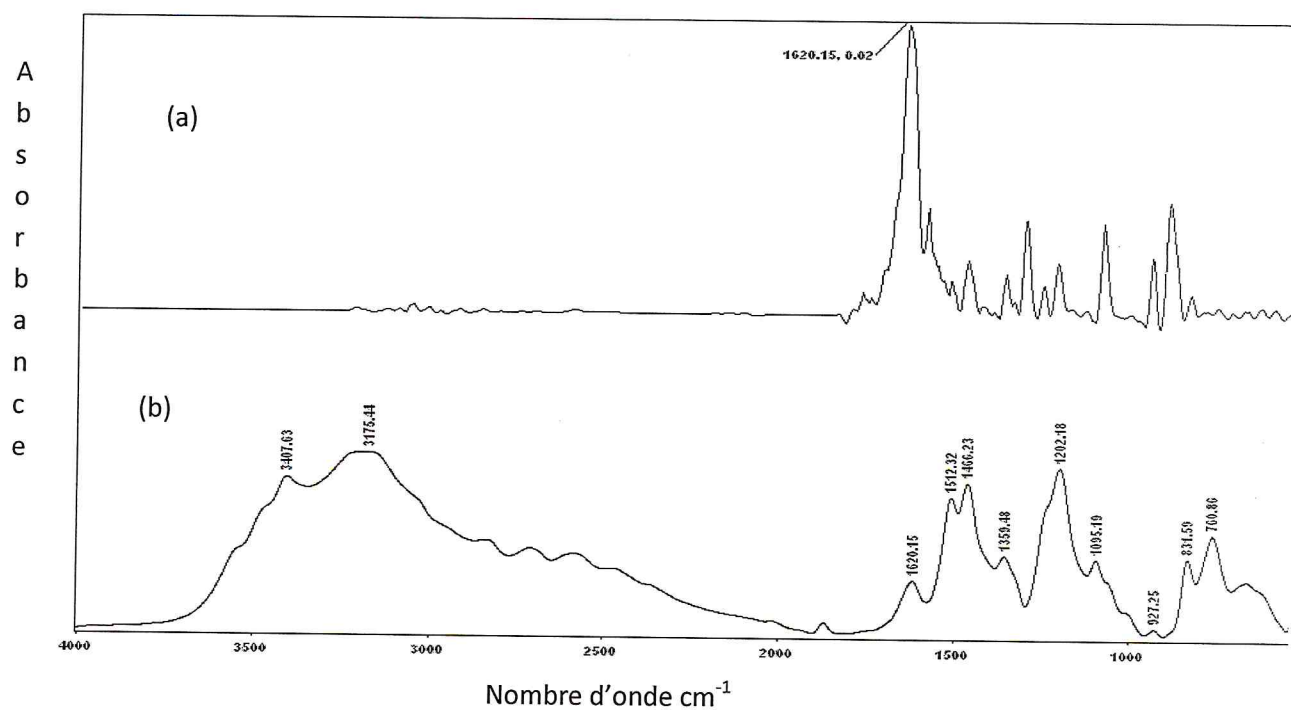
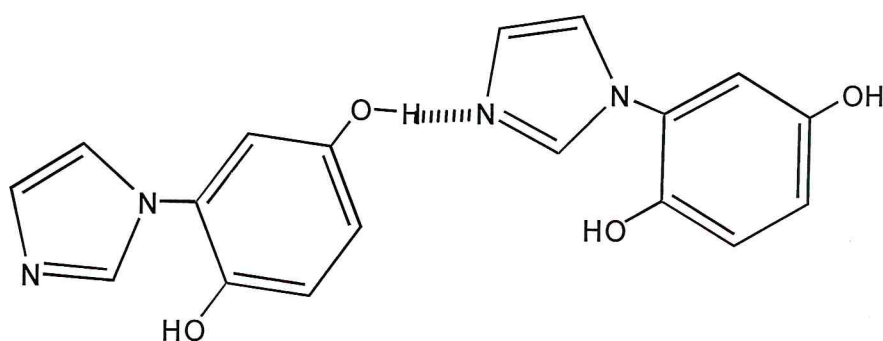


Figure 2 : Spectre FT-IR de (a) : p-benzoquinone (b) : 2-(1-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène en pastille KBr

L'analyse par FTIR du produit (figure 2): donne un pic à  $3060\text{ cm}^{-1}$  des liaisons C=C aromatique, un pic fort à  $760\text{ cm}^{-1}$  et deux autres faibles à  $926\text{ cm}^{-1}$  et  $895\text{ cm}^{-1}$  dus aux vibrations de déformation hors du plan des C-H du noyau aromatique qui a 2 atomes d'hydrogène adjacents, preuve d'une trisubstitution du noyau aromatique asymétrique (substitution 1,2 et 4). La liaison -OH est confirmée par la présence d'une bande entre  $3200$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ , et une autre à  $1190\text{ cm}^{-1}$  et  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Le pic à  $1512\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison C-N de la fonction imidazole. En plus, il y a un pic à  $3150\text{ cm}^{-1}$  attribué à la liaison N-H intermoléculaire.



Le point de fusion de ce produit est :  $150-154^{\circ}\text{C}$ .

Le rendement de la réaction est  $24.14\%$ .

### **B- Caractérisation du précipité**

Visuellement, le précipité contient deux produits solubles seulement dans le DMF.

La purification du produit par colonne chromatographique est difficile. Donc on a essayé de faire une séparation des produits manuellement afin de les caractériser.

### **Caractérisation du premier précipité**

Le produit récupéré est une poudre de couleur marron.

L'analyse par UV du premier précipité dans le DMF a donné deux absorbances à  $244\text{ nm}$  et  $295\text{ nm}$ . (Figure 3)

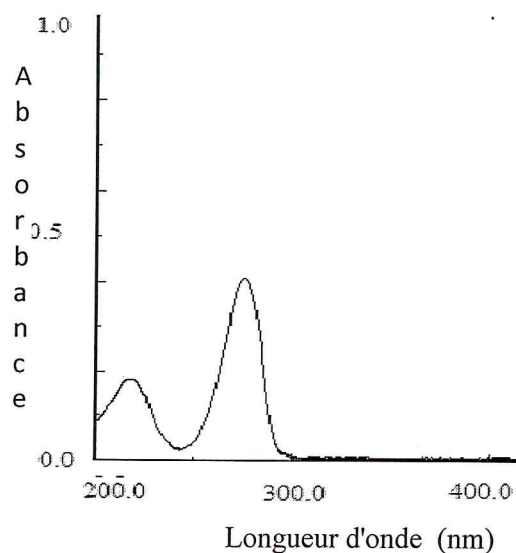


Figure 3 : Spectre UV du précipité 1 dans le DMF

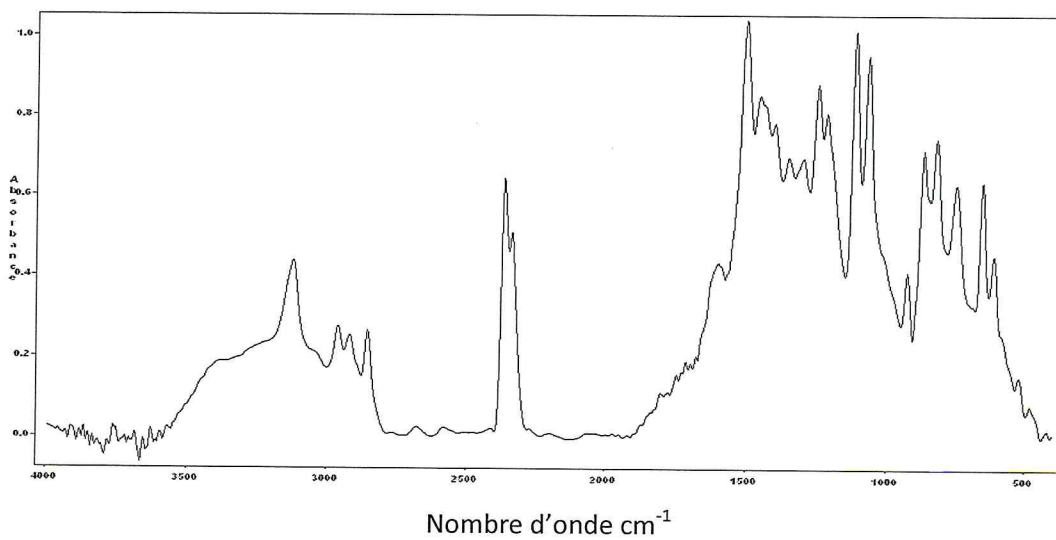


Figure 4 : Spectre FTIR du précipité 1 sous forme de pastille KBr

Son spectre FTIR (figure 4) donne deux pics forts entre  $780$  et  $860\text{ cm}^{-1}$  preuve de la présence de deux atomes d'hydrogène adjacents, ce qui nous laisse penser qu'il s'agit de l'isomère 2,3-di (imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène. La présence du pic à  $3120\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence des liaisons N-H intermoléculaires. En plus, nous remarquons un pic intense à  $2336\text{ cm}^{-1}$  et  $2363\text{ cm}^{-1}$ , preuve de la formation d'un cycle chélaté (Schéma 8). Les pics caractéristiques de la fonction alcool sont présents à  $3370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

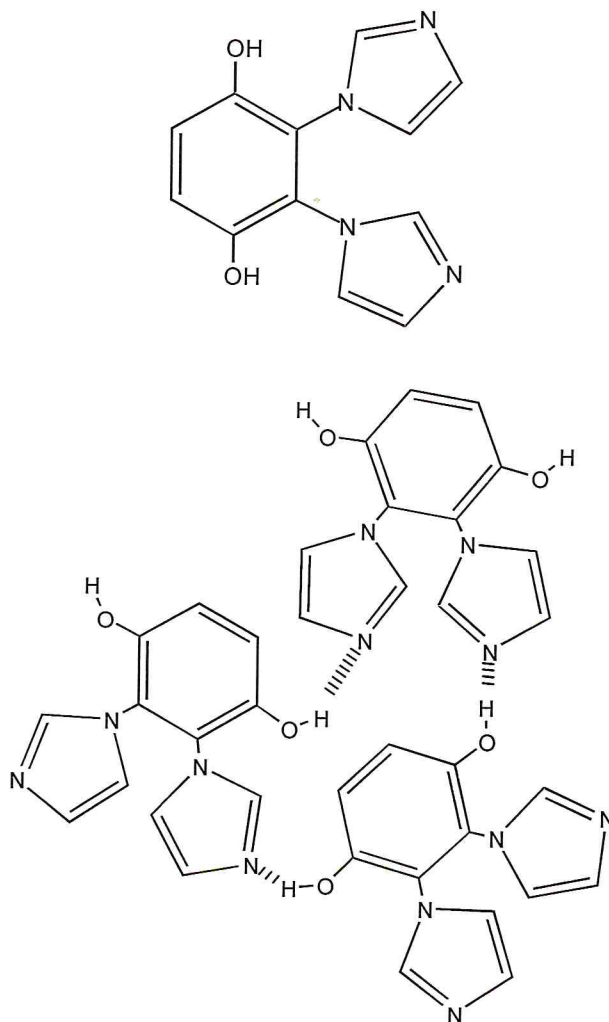


Schéma 8 : Formation du cycle chélaté avec le 2,3-di (imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène

La température de fusion du 2,3-di (imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène est comprise entre  $220-224^{\circ}\text{C}$ .

#### Caractérisation du deuxième précipité:

Le produit récupéré est de couleur noir goudron.

L'analyse par UV (figure 5) du produit dans le DMF a donné deux absorbances à 246 nm et 291 nm.

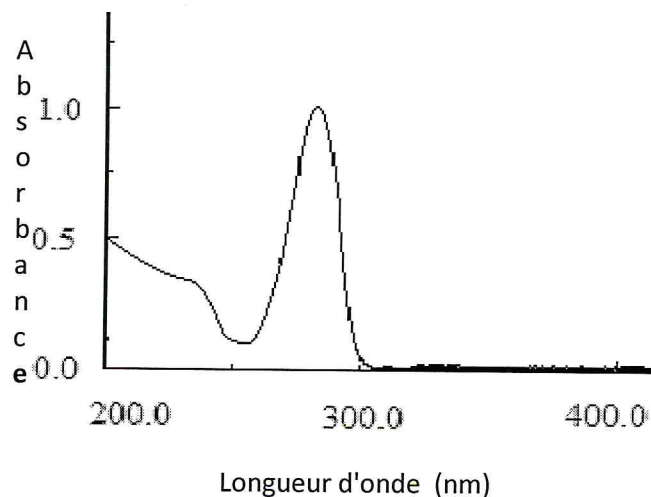


Figure 5 : Spectre UV du précipité 2 dans le DMF

L'analyse par FTIR (figure 6) donne un pic moyen entre  $870-860\text{ cm}^{-1}$  et un autre faible entre  $820-790\text{ cm}^{-1}$  à cause de la présence d'un atome d'hydrogène adjacent.

Le deuxième précipité n'est que l'isomère 2,5-di (imidazol-1-yl)-1.4-dihydroxybenzène. L'absence des pics caractéristiques de la fonction O-H justifie pleinement la formation des cycles chélatés. (Schéma 9)

Sa température de fusion est supérieure à  $300^{\circ}\text{C}$ .

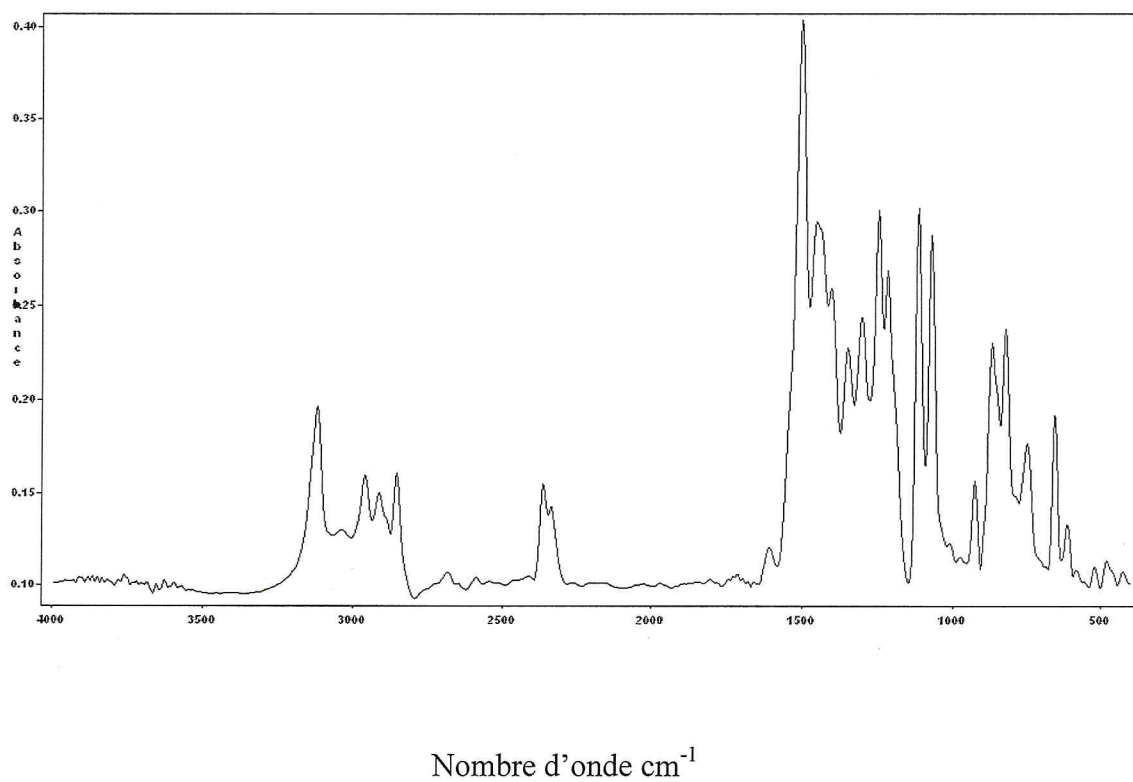


Figure 6 : Spectre FTIR du 2,5-di(imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène.

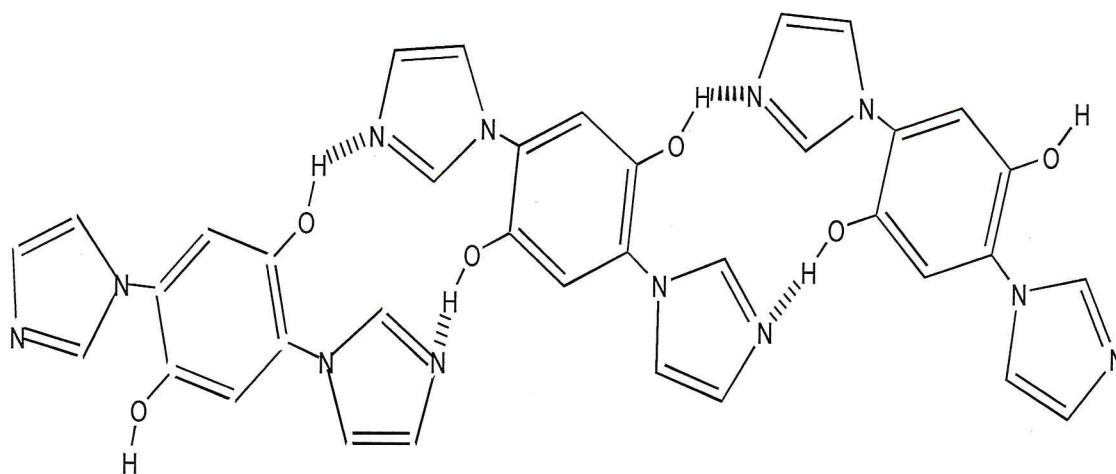
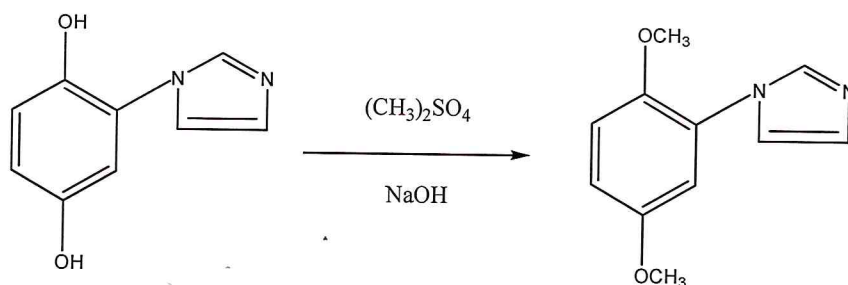


Schéma 9 : Formation des cycles chélatés à partir du 2,5-di(imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène

## II-Synthèse de 2-(1'-imidazolyl)-1,4-diméthoxybenzène

Vu la non disponibilité des méthoxybenzènes, leurs synthèses a été entreprise par une réaction de méthylation classique, la réaction est schématisée par l'équation suivante :



Le but de méthylé les dihydroxybenzène est le blocage des fonctions phénoxy car elles sont sensibles aux réactions ultérieures (acide-base). Le groupement méthoxy à été choisie comme protecteur de la fonction phénoxy.

Les tests de solubilité du précipité marron foncé formé lors de la réaction montre qu'il est soluble dans le DMF et l'éthanol et partiellement soluble dans l'éther.

En solubilisant le précipité dans l'éther, on découvre qu'il existe deux produits :

- Le premier soluble dans l'éther a été récupéré par l'évaporation du solvant sous vide, on obtient ainsi des cristaux de couleur orange.
- Le deuxième non soluble dans l'éther, a été récupéré par une simple filtration.

Le spectre UV du produit « non soluble » donne deux bandes à 291 et 240 nm, ce qui nous laisse penser qu'il s'agit du 2-(1'-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène non réagi (figure 7).

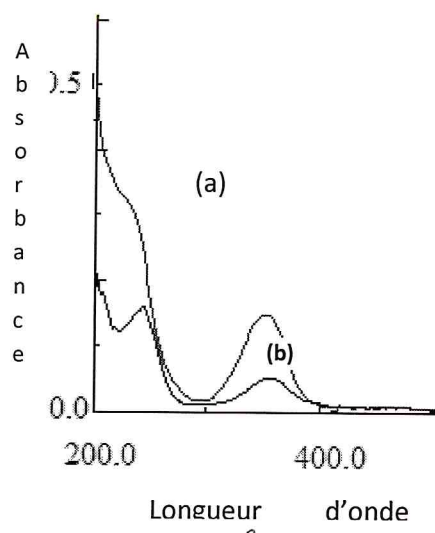


Figure 7: spectre UV dans l'éthanol du (a) 2-(1'-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène et (b) précipité non soluble dans l'éther

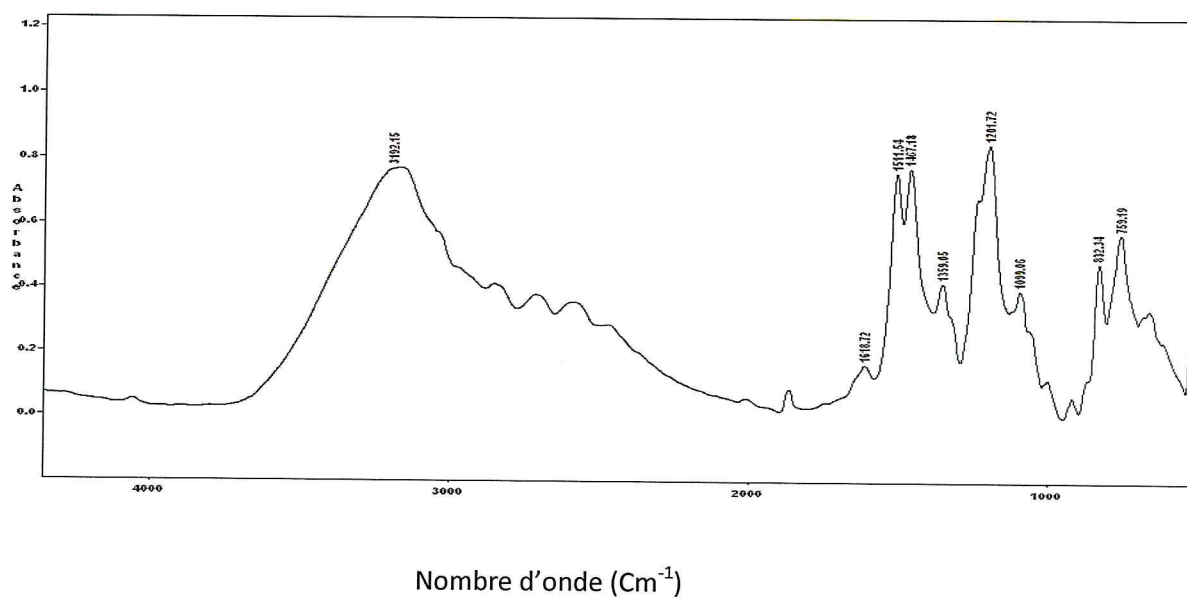


Figure 8 : spectre FT-IR du précipité non soluble dans l'éther sous forme de pastille dans le KBr

Le spectre FT-IR (figure 8) confirme que la partie non soluble du précipité formé correspond au 2-(1'-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène non réagi.



Le produit soluble dans le diéther après évaporation donne des cristaux de couleur orange.

Les tests de solubilité effectués sur les diméthoxybenzène (cristaux) synthétisé, montre qu'ils soluble dans diéther, et non soluble dans l'eau distille. Ce qui nous laisse penser qu'il s'agit d'un diméthoxybenzène.

On remarque dans le spectre FTIR (figure 9) du cristal, la disparition des pics à  $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $3360\text{cm}^{-1}$  et  $1119\text{cm}^{-1}$  relatifs aux liaisons O-H; ainsi qu'apparition des pics à  $1240\text{cm}^{-1}$  et  $1039\text{cm}^{-1}$  relatifs à la présence de la liaison C-O-C de l'aryléther. Le noyau aromatique est toujours présent par le pic à  $3068\text{cm}^{-1}$ . Par contre, on remarque l'apparition de deux pics à  $826\text{cm}^{-1}$  et à  $942\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à la présence de deux atomes d'hydrogènes adjacents. Ce qui nous laisse penser qu'il s'agit d'un noyau aromatique disubstitué (position 1.4). Sa température de fusion est comprise entre  $55-56^\circ\text{C}$ , et c'est la température de fusion du 1,4-diméthoxybenzène.

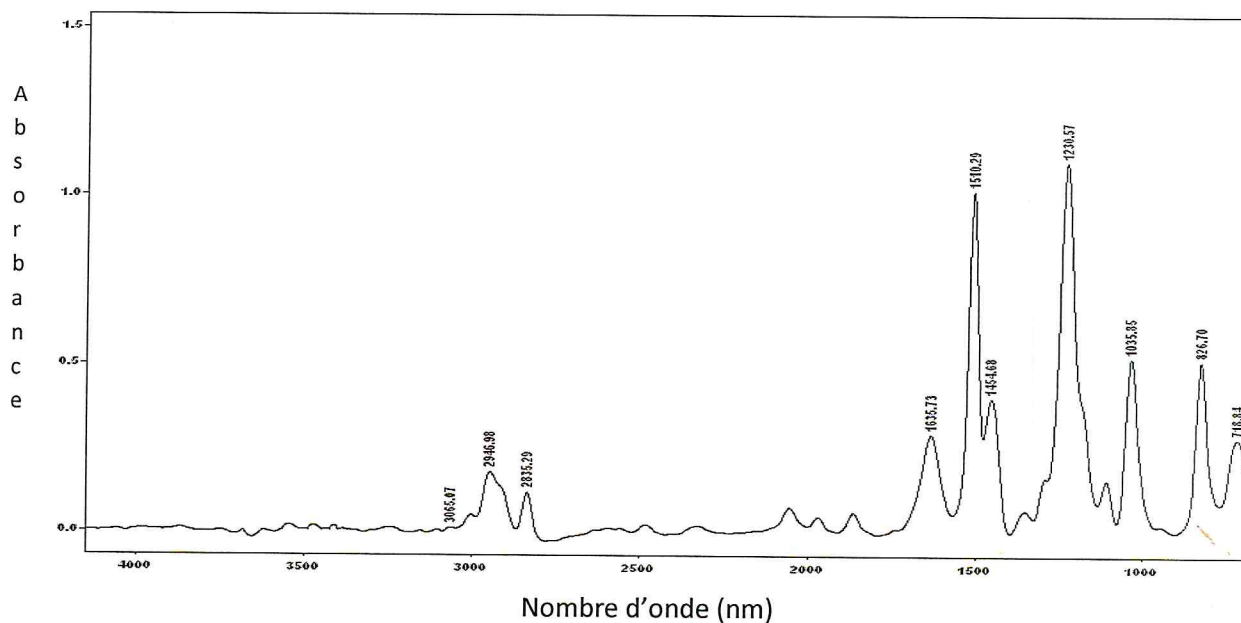


Figure 9 : spectre FT-IR des cristaux en pastille dans le KBr

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du cristal dans le  $\text{CDCl}_3$  (figure 10) confirme ce qui a été supposé ; il est conforme à celui du spectre RMN  $^1\text{H}$  du 1,4-diméthoxybenzène commercial (figure 11). Le pic à 3.79 ppm est attribué au 6 protons du groupement O- $\text{CH}_3$  ; le pic à 6.86 ppm

correspond au 4 protons du cycle benzénique et enfin le pic à 7.27 ppm est celui du proton du solvant le chloroforme deutéré.

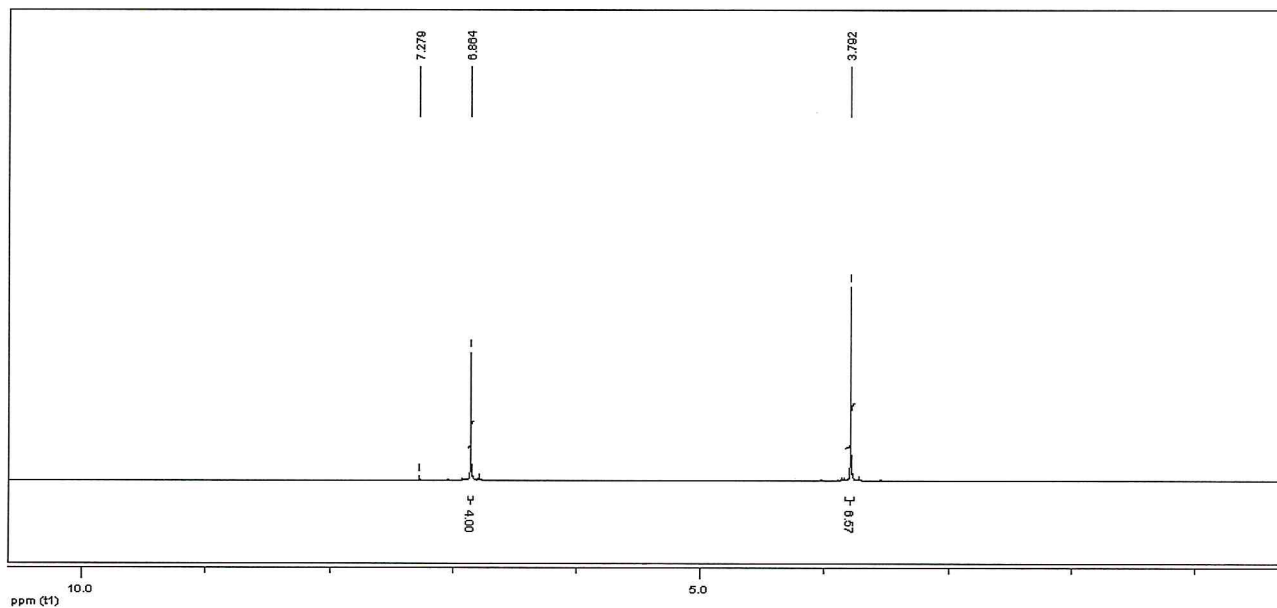


Figure 10 : Spectre RMN H<sup>1</sup> des cristaux dans le CDCl<sub>3</sub> à 300MHz

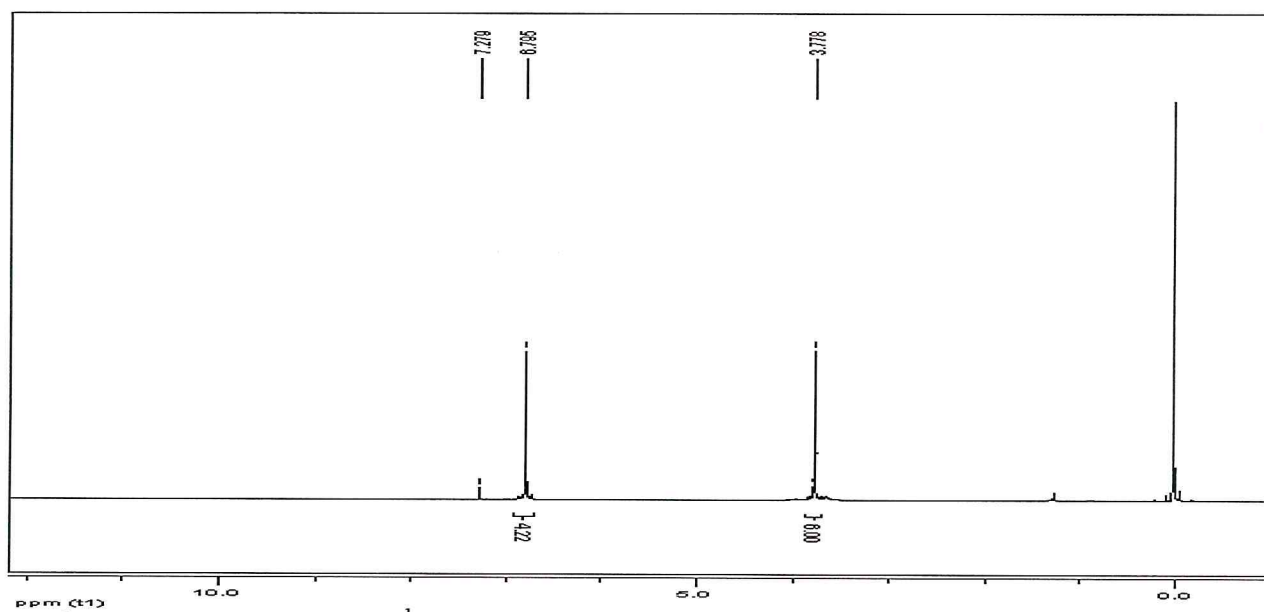
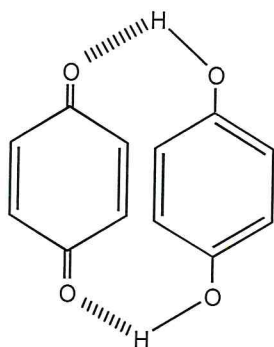


Figure 11 : Spectre RMN H<sup>1</sup> du 1,4-diméthoxybenzène commercial dans le CDCl<sub>3</sub> à 300MHz

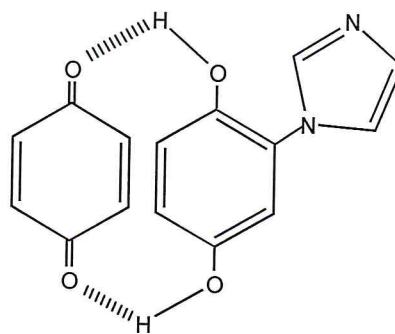
Le cristal est donc le 1,4-diméthoxybenzène qui a été synthétisé à partir de la méthylation du p-benzoquinone purifié en même temps avec le 2-(1<sup>l</sup>-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène.

Il y a deux explications possibles pour ça :

- Soit parce qu'ils ont des  $R_f$  proches (0.80 et 0.90 pour le 2-(1<sup>l</sup>-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène et le p-benzoquinone respectivement), donc il y a une quantité de p-benzoquinone qui a descendu en même temps avec le 2-(1<sup>l</sup>-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène.
- Le p-benzoquinone forme un complexe de transfert de charge avec le dihydroxybenzène appelé « le quinhydrone », il peut aussi former un complexe avec le 2-(1<sup>l</sup>-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène, ce complexe se dissocie sous l'effet de la chaleur (la chaleur réactionnel de la méthylation) ; le p-benzoquinone se transforme ainsi en 1,4-diméthoxybenzène.



Quinhydrone



complexe formé à partir du p-benzoquinone et de 2-(1<sup>l</sup>-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène

La phase organique du filtrat récupéré après la réaction de méthylation a été extraite avec le diéthyle éther qu'on l'évapore sous vide. Le produit est un liquide de couleur jaune orange.

Son spectre FTIR (figure 12) donne un pic à  $3400\text{ cm}^{-1}$  attribué à la liaison O-H, ainsi qu'un autre à  $1360\text{ cm}^{-1}$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$  relatifs aux déformations angulaire de la liaison O-H du phénol dans le plan. En plus, on trouve des pics à  $1227\text{ cm}^{-1}$  et  $1028\text{ cm}^{-1}$  relatifs aux liaisons C-O-C de l'éther. Deux pics à  $2957\text{ cm}^{-1}$  et  $2840\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux élongations de la liaison C-H du méthyle. Le noyau aromatique est présent et prouvé par le pic à  $3058\text{ cm}^{-1}$ . La trisubstitution du noyau aromatique est confirmée par les pics à  $745\text{ cm}^{-1}$  et  $828\text{ cm}^{-1}$ .

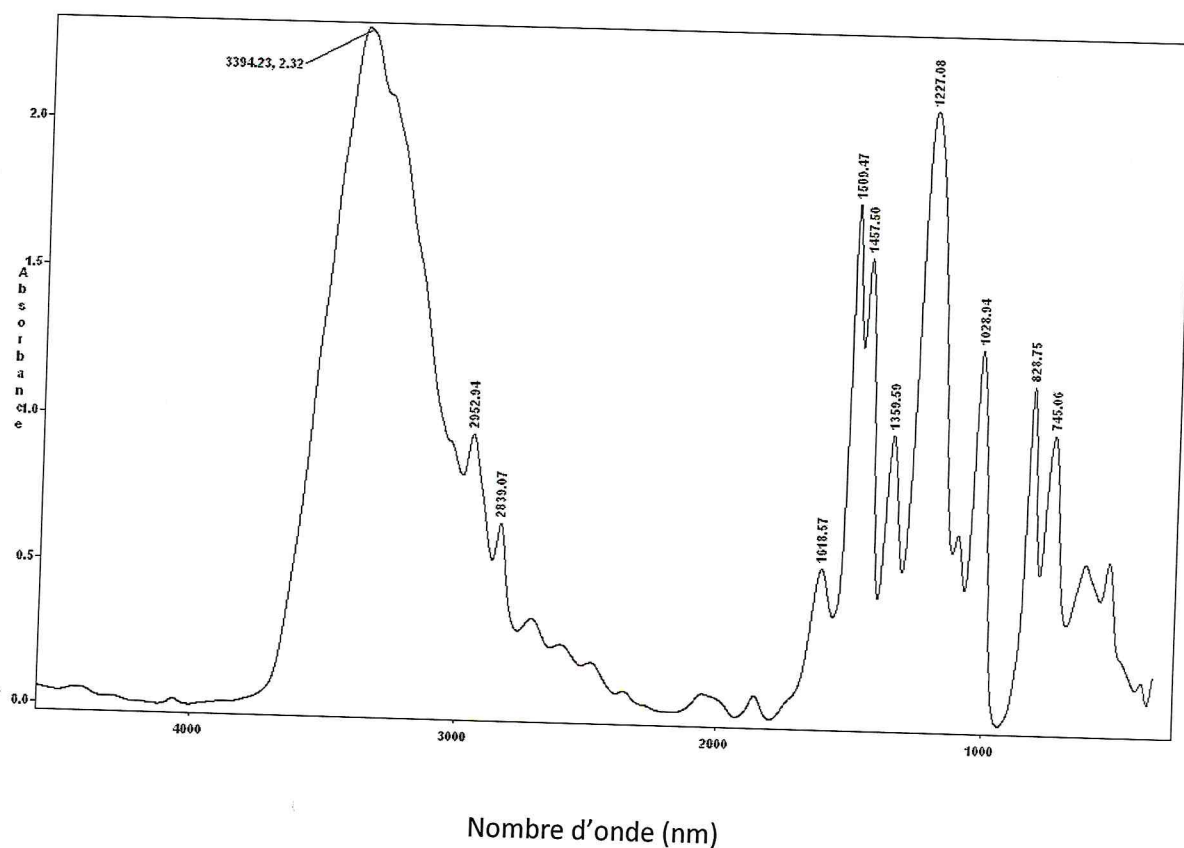
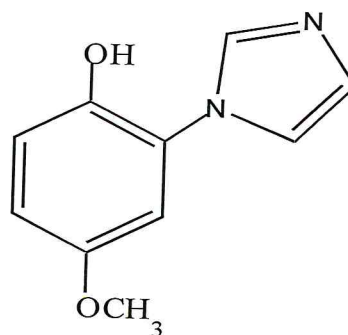


Figure 12: Spectre FT-IR de 2-(1-imidazolyl)-4-méthoxyphénol en pastille dans le KBr

D'après le spectre FTIR le produit est probablement le monosubstitué dont le nom est 2-(1-imidazolyl)-4-méthoxyphénol

Sa structure est la suivante:

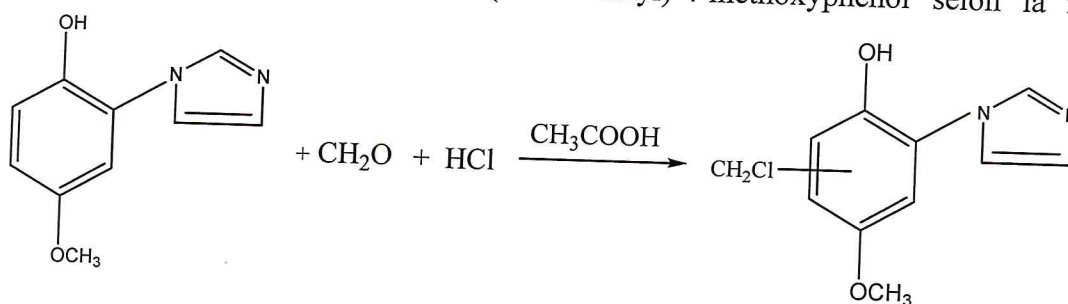


Le rendement de la réaction est 10.89 %.

### III-Réaction de chlorométhylation

La chlorométhylation consiste à greffer des groupements « CH<sub>2</sub>Cl » 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 aromatique, mais délicate dans le cas des composés phénoliques ou aminés, car elle donne souvent des polymères [33].

Dans ce travail on a utilise la méthode classique utilisant le formaldéhyde et l'acide chlorhydrique, malgré sa toxicité, vu la disponibilité de ces derniers au niveau du laboratoire. Le but initial est de réalisé une chlorométhylation du 2-(1-imidazolyl)-1,4-diméthoxybenzène afin d'obtenir le polymère redox selon les conditions de M'ZYENE [20]. Mais puisque on n'a pas obtenu le produit diméthylé, on a réalisé la réaction sur le produit monométhylé c.à.d. le 2-(1-imidazolyl)-4-méthoxyphénol selon la réaction :



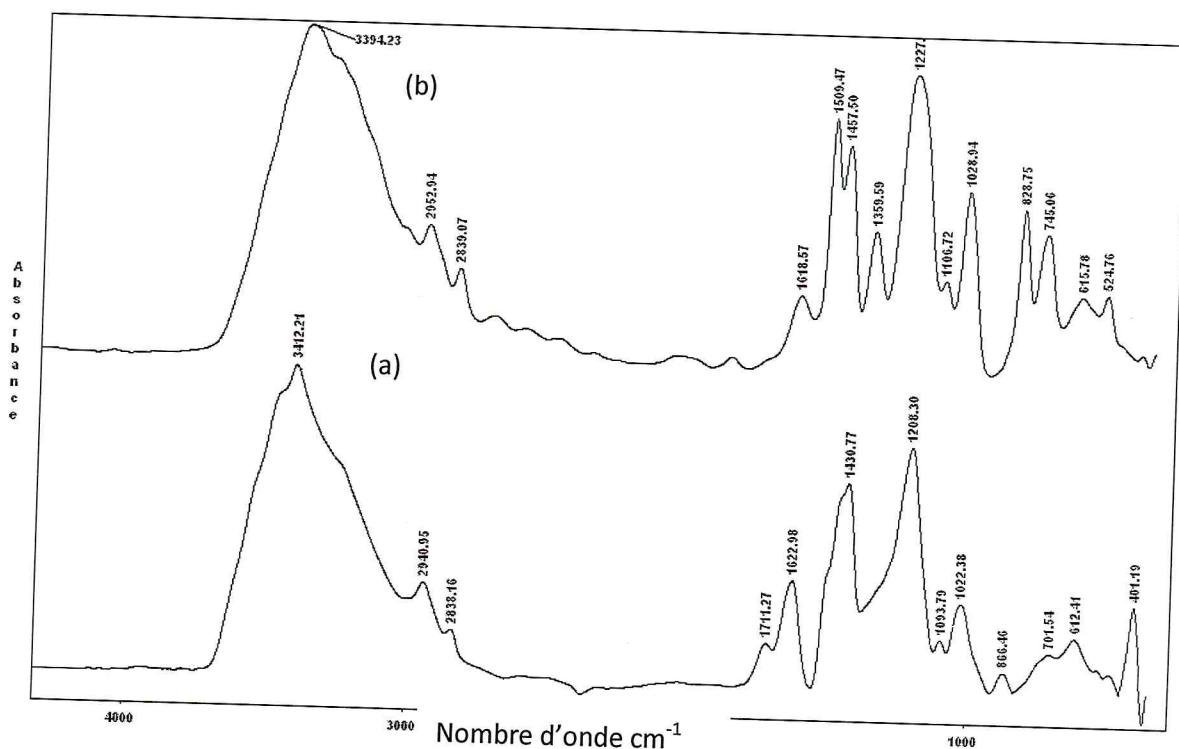


Figure 13 : Spectre FT-IR du : (a) polymère après chlorométhylation

(b) 2-(1-imidazol-1-yl)-4-méthoxyphenol

En examinant le spectre IR du 2-(1-imidazol-1-yl)-4-méthoxyphenol et ceux du produit résultant de la chlorométhylation (figures 13), on remarque l'apparition des bandes principales caractérisant le 2-(1-imidazol-1-yl)-4-méthoxyphenol, et l'absence des bandes caractérisant les groupements  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . La ressemblance entre les spectres IR du réactif et du produit de la chlorométhylation, indique que le produit de ce dernier est à base du 2-(1-imidazol-1-yl)-4-méthoxyphenol. Le pic inattendu à  $1712\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR du produit chlorométhylé peut être attribué à une fonction aldéhyde qui pourrait être le résultat de l'hydrolyse d'un groupement chlorométhyle.

De ces observations on peut supposer que ce produit est un polymère 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 méthoxylés, qui attaquent les noyaux chlorométhylés immédiatement après leur formation, (schéma 10)

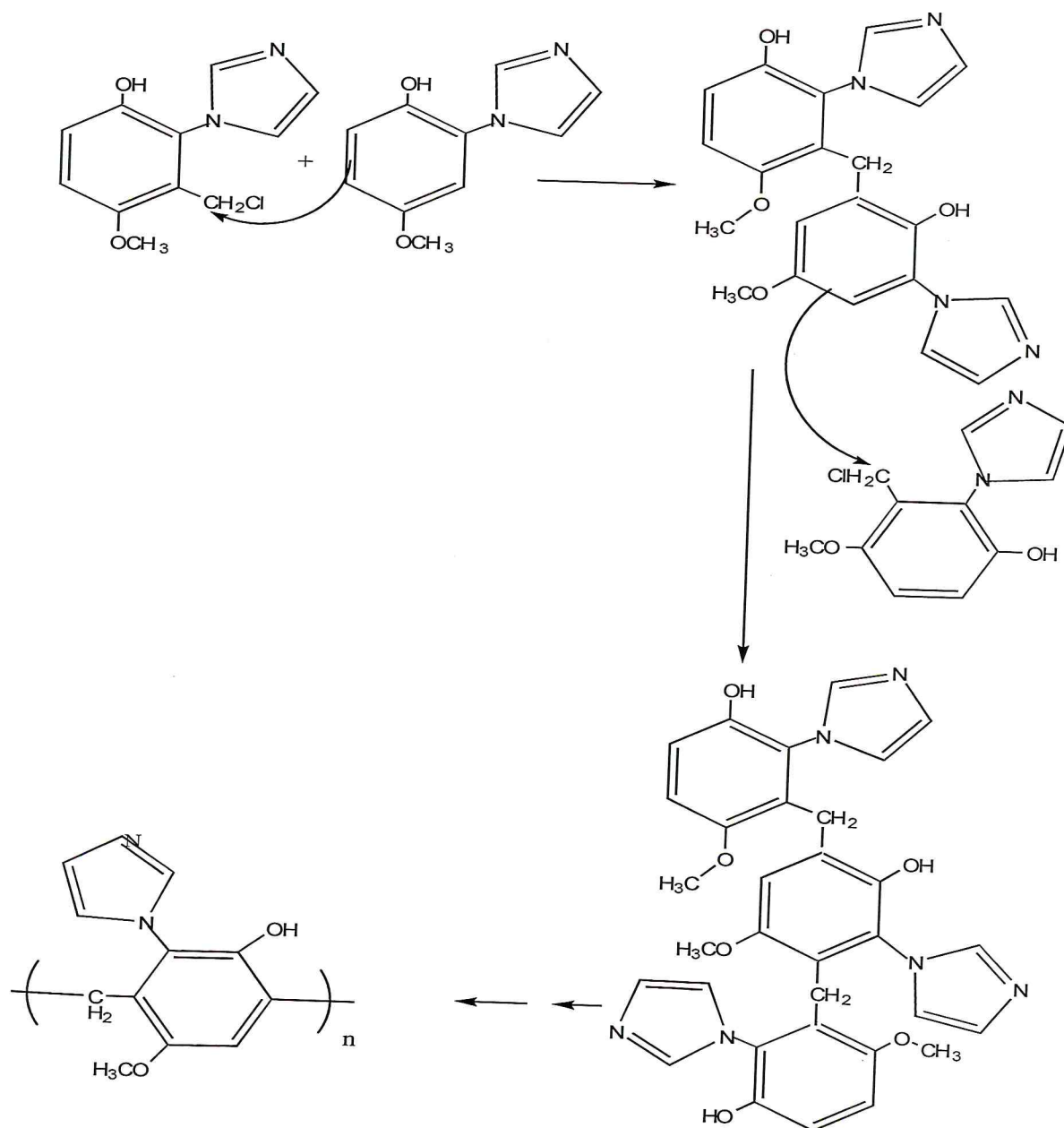


Schéma 10 : Mécanisme de formation du polymère redox à partir du 2-(1-imidazol-1-yl)-4-méthoxyphénol moyennant la réaction de chlorométhylation.

**Chapitre V**

**Conclision**



Les études réalisées lors de ce travail de mémoire de master a pour objectif la synthèse d'un polymère rédox contenant l'entité imidazole.

La réaction de la parabenzoquinone avec l'imidazole a conduit à la formation de 2-(1-imidazolyl)-1,4-dihydroxybenzène avec un rendement de 24.14%. Sa température de fusion est comprise entre 150- 154°C. Deux isomères se forment lors de cette réaction: 2,3-di (1-imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène et le 2,5-di (1-imidazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzène.

Le dihydroxybenzène synthétisé a été méthyle avec le diméthyle sulfate, bien que ce dernier est le meilleur agent de méthylation il a donne un mono méthyle le 2-(1-imidazolyl)-4-méthoxyphenol avec un rendement de 10.89%.

La réaction de chlorométhylation de mono méthyle conduit a la formation d'un polymère rédox par la condensation du 2-(1-imidazolyl)-4-méthoxyphenol avec le paraformaldéhyde dans l'acide chlorhydrique.

## Bibliographie

---

- [1] Turney, T.A. Non-benzeoid quinines. In *the chemistry of the quinonoïd compounds*, part 2; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 758-859, 868.
- [2] Trumpower, B.L. *J. Bioenerg. Biomembr.* 1981, 13, 1-24.
- [3] Bentley, R.; Campbell, I. M. Biological reactions of quinones. In *the Chemistry of the quinonoïd compounds*, Part 2; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 716-730.
- [4] Merli, G.J.; Fink, J. *Vitamins and Hormones* 2008, 78, 265-279.
- [5] Morton, R.A. Introductory Account of Quinones. In *Biochemistry of quinones*; Morton, R. A.; Academic Press: London, 1965; 1-21.
- [6] Gleicher, G. J. Theoretical and general aspects. In *the chemistry of the quinonoïd compounds*, Part 1; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 17-21.
- [7] Fieser, L. F. *J. Am. chem. Soc.* 1930, 52, 4915-4940.
- [8] Wagner, H.-U.; Gompper, R. Quinone methides. In *the chemistry of the quinonoïd compounds*, Part 2; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 1148-1149.
- [9] Thomson, R. H. Synthesis. In *the chemistry of the quinonoïd compounds*, Part 1; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 112-135.
- [10] Pour une revue sur le sel de Frémy: Zimmer, H.; Lankin, D.C.; Horgan, S.W. *Chem. Rev.* 1971, 71, 229-246.
- [11] Thomson, R. H. Synthesis. In *The chemistry of the quinonoïd compounds*, part 1; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 136-161.
- [12] Fieser, L.F.; Hartwell, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 1479-1482.
- [13] Becker, H.-D. Quinones as oxidants and dehydrogenating agents. In *the Chemistry of the quinonoïd compounds*, Part 1; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 335-423.
- [14] Mandell, L. *J. Am. Chem. soc.* 1956, 78, 3199-3201.
- [15] Kutyrev, A. A. *Tetrahedron* 1991, 38, 8043-8065.
- [16] Finley, K. T. The addition and substitution chemistry of quinones. In *The Chemistry of the quinonoïd compounds*, part 2; Palai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 1072-1144.

## Bibliographie

---

- [17] G. Manecke, *Z Elektrochem.*, 58, 369, 1954.
- [18] W. H. Daly, S. Moulay, *J. Polym. Sci. Polym Symp*, 74, 227, 1986.
- [19] G. Manecke, W. Stork, *chem. Ber*, 94, 300, 1969.
- [20] F. Mzyene, Polymères redox à partir des Dihydroxy, Diméthoxybenzens, thèse de Magister, université Saâd Dahlab, Blida, 2002.
- [21] H. Kamogawa, *J. Polym. Sci., B-3*, 283, 1965; *ibid.*, *J. Polym. Sci. A-1*, 5, 2705, 1967.
- [22] K. A. Kun, *J. Polym. Sci., Part A*, 1833, 1965.
- [23] B. Sansoni, *German Patent*, 005, 734, 1957.
- [24] S. Pragliola, C. K. Ober, P. T. Mather, H. G. Jeon, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 2338, 1999.
- [25] D. Chakarborty, U.S. Nandy, *XXIII Intl. Cong. Pure Appl. Chem., Macromolecular Prep.*, Boston, 1, 446, 1971.
- [26] W. H. Daly, D. C. Kaufman, *Polym. Prep.*, 91, 1181, 1973.
- [27] G. Manecke, C. Bahr, C. Reich, *Angew. Chem.*, 71, 646, 1959.
- [28] M. Ezrin, I. H. Updegraff, H. G. Cassidy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1610, 1953.
- [29] G. Manecke, G. Kosmehl, R. Gawlik, G. Hartwich, *Angew. Makromol. Chem.*, 6, 89, 1969.
- [30] R. R. Hindersinn, G. Witschard, « *Flame-Retardancy of Polymeric Materials* », W. C. Kuryla and A. J. Pap Eds., Marcel Dekker, New York, 4, 1978.
- [31] A. P. Taylor, F. R. Sale, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 74, 85, 1993.
- [32] L. M. Minsk, W. O. Kenyon, *US patent*, 2, 710, 801, 1955.
- [33] S. W. Pelletier, *Chemistry of Alkaloids*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970.