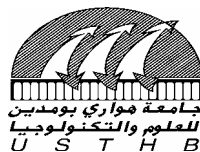


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE**



FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

par

M^{me} Samia HAMZI née BELKESSAM

Sujet

**Etude des différents paramètres influençant la
synthèse de l'indane-1,3-diol.
Synthèse de polyester à base du cis indane-1,3-diol
et du chlorure de l'acide isophtalique.**

Soutenu publiquement le : 10 / 01 / 2007, devant le jury composé de :

M^r	S.DJADOUN	Professeur, U.S.T.H.B	Président
Mr	A.BENABOURA	Professeur, U.S.T.H.B	Directeur de thèse
M^{me}	B.BOUTEMEUR	Maître de conférences, USTHB	Examineur
M^{elle}	F.TAZEROUTI	Maître de conférences, U.S.T.H.B	Examineur
M^r	A. ZINE	Chargé de cours, U.S.T.H.B	Invité

Dédicaces

*A la mémoire de ma mère
Que Dieu lui accorde sa miséricorde.*

A mon cher père.

*A mon cher mari Lies.
A mon petit trésor Abdelhak.*

*A mes chers frères et sœurs : Redouane, Riadh,
Yasmina, Amina, Leila, Meriem et ma petite adorée
Linda.*

*A mes beaux parents.
A Cherif et mes belles sœurs Kahina, sound et Nawel.*

Mes adorées : Sirine, Imane et Zakariah.

A tous ceux qui me sont chers.

Je dédie ce travail.

Samia

Remerciements

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thio-Organique Macromoléculaire à l'USTHB, sous la direction scientifique de Monsieur le professeur **Ahmed BENABOURA**.*

Je tiens à le remercier pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour m'avoir encadré, assisté et dirigé tout au long de ce travail, et surtout pour sa disponibilité, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

*Je tiens également à témoigner ma gratitude à Monsieur le Professeur **S. DJADOUN**, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également à Madame **B. BOUTEMEUR**, Maître de conférences à l'USTHB, Mademoiselle **F. TAZEROUTI** Maître de conférences à l'USTHB ainsi qu'à Monsieur **A. ZINE** Chargé de cours à l'USTHB pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Que tous les membres du laboratoire trouvent ici le témoignage de mon amitié et mes remerciements pour leur soutien moral et matériel. Merci **NADJI, HADJOUT, Khadidja, Djamila CHIKHAOUI, Djahida, Nassima, Saïda, Djamila KADA, Maamar, Khaled et Rabah** et particulièrement **Sihem et Hind**.*

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Etude bibliographique

I- Introduction	3
II- Réactions de réduction.....	3
II-1- réductions par les méthodes non hydridiques.....	3
II-1-1- Réduction par les métaux dissous.....	3
II-1-2- Réduction électrochimique	4
II-1-3- Réduction catalytique.....	4
II-2- Réduction par les hydrures métalliques	4
II-2-1- Réduction par le borohydrure de sodium.....	5
II-2-1-1- Etude de l'influence de l'association de sels à NaBH ₄	7
a)- Influence de NiCl ₂	8
b)- Influence de CeCl ₃	8
II-2-2- Réduction par le cyanoborohydrure de sodium	12
III- La polycondensation.....	16
III-1- Techniques de polycondensation	17
III-1-1- Polycondensation en solution	17
a)- Influence de l'addition d'amine	17
III-1-2- Polycondensation interfaciale	23
III-1-3- Polycondensation en masse	27

Chapitre II
Etude des différents paramètres
influençant la synthèse de l'indane-1,3-diol

Introduction	29
Partie A : Synthèse et caractérisation	
I- Synthèse	30
I-1-Réduction par NaBH ₄	30
I-1-1- Influence de la température	31
a)- Dans le diméthoxyéthane	31
b)- Dans l'éther diéthylique anhydre	33
c)- Dans le tétrahydrofurane	33
d)- Solvants hydroxylés	35
d)-1- Dans l'éthanol	36
d)-2- Dans le méthanol	38
I-1-2- Influence du solvant	40
I-1-3- Influence des catalyseurs CeCl ₃ et NiCl ₂	43
a)- Cas du NaBH ₄ / NiCl ₂	43
b)- Cas du NaBH ₄ /CeCl ₃	44
I-2- Réduction par NaBH ₃ CN	48
I-3- Séparation des diastérisomères	49
II- Caractérisation	50
II-1- Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	50
II-2- Résonance Magnétique Nucléaire : (RMN).....	55
II-2-1- RMN ¹ H	55
II-2-2- RMN ¹³ C	60

II-3- Analyse élémentaire	63
II-4- Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC)	63

Partie B : Partie expérimentale

I- Réactifs et solvants utilisés.....	65
II- Mode opératoire	66
II-1- Réduction par NaBH ₄	66
a) - Mode opératoire	66
b) - Préparation de NiCl ₂ anhydre	66
II-2- Réduction par NaBH ₃ CN	69
a) -Mode opératoire	69

Chapitre III

Synthèse des polyesters

I- Introduction	70
II- Mode opératoire	71
II-1- Produits	71
II-2- Solvants	71
II-3- Mode opératoire	71
III- Synthèse des polyesters	73
IV- Caractérisation des produits.....	75
IV-1- Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourrier (FTIR).....	75
IV-2- Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H).....	78
IV-3- Caractérisation par viscosimétrie	82

IV-4- Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle à balayage (DSC)	85
<i>Conclusion générale</i>	89
<i>Références bibliographiques</i>	91

INTRODUCTION GENERALE

Le chimiste organicien est toujours confronté à la nécessité de préparer des produits de plus en plus complexes en raison des progrès que la vie moderne exige. Il trouve une solution à son problème grâce au développement de nombreux réactifs qui permettent de nouveaux progrès en synthèse. Parmi les réactifs les plus utilisés en chimie organique il y a les agents réducteurs qui peuvent être parfois très sélectifs au cours des réactions. En effet, les réactions de réduction sont souvent difficiles et les molécules complexes possèdent souvent plusieurs fonctions susceptibles de réagir, toutes à la fois, en présence des agents réducteurs classiques [1-5].

Dans le cadre de notre travail, qui concerne l'étude de facteurs influençant la réaction de réduction de l'indane-1,3-dione, nous nous sommes intéressés à deux agents réducteurs appartenant à la famille des hydrures de bore. Il s'agit essentiellement du borohydrure de sodium et du cyanoborohydrure de sodium que nous avons utilisé dans la réduction des groupements carbonyles de cette dicétone indanique qu'est l'indane-1,3-dione.

Cette réduction a conduit à l'indane-1,3-diol sous deux formes isomères, le cis indane-1,3-diol et le trans indane-1,3-diol dont l'isomère cis est majoritaire. De part la présence des deux fonctions hydroxyles, ces diols constituent des monomères bifonctionnels susceptibles de réagir dans les réactions de polycondensation et seront donc utilisés dans la synthèse des polymères, tels que les polyesters.

Ce manuscrit, qui rapporte ce travail, commence par une étude bibliographique concernant la réduction des groupements carbonyles et en particulier celles des cétones en présence des hydrures de bore NaBH_4 et

NaBH₃CN, ensuite, sont exposées sommairement les différentes techniques de polycondensation utilisées dans la synthèse des polyesters.

Le deuxième chapitre comporte notre étude des paramètres influençant la synthèse de l'indane-1,3-diol par réduction de l'indane-1,3-dione en présence des hydrures de bore NaBH₄ ou NaBH₃CN, tels que : la température, la nature du solvant et les catalyseurs ; notamment du point de vue rendement global de la réaction et stéréochimie des diols obtenus.

Le troisième chapitre présente une application de ce monomère diol dans le domaine de la synthèse de polyesters. Seule la polymérisation de l'isomère cis indane-1,3-diol avec le chlorure de l'acide isophtalique a été faite par polycondensation en solution. Nous avons obtenu un nouveau polyester aromatique dont nous avons comparé les propriétés avec des polyesters synthétisés précédemment au laboratoire.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Introduction :

La réduction des aldéhydes, des cétones et des esters est une réaction parmi les plus courantes en synthèse organique. La découverte du borohydrure de sodium [6] et celle de l'hydrure d'aluminium lithium [7] a mis à la disposition des chimistes organiciens de puissants agents réducteurs qui ont permis un progrès rapide et une large application en synthèse organique.

L'indane-1,3-dione est une β -dicétone cyclique synthétisée pour la première fois à l'état pur par Kaufmann [8]. La structure de la molécule rend difficile la réduction dans les conditions habituelles à cause de la présence du groupement méthylène situé entre les deux groupements carbonyles favorisant une énolisation qui empêche souvent la réaction de se faire facilement [9].

Une revue bibliographique succincte de la réduction des groupements carbonyles particuliers ou présentant une structure pouvant rappeler l'indane-1,3-dione est donnée ci-après.

II- Réactions de réduction :

La réaction de réduction des groupements carbonyles en leurs alcools correspondants peut être réalisée selon plusieurs méthodes :

II-1- Réductions par les méthodes non hydridiques :

II-1-1- Réduction par les métaux dissous [2,4]

La réduction des cétones par les métaux dissous peut être réalisée par de la poudre de zinc dans l'acide acétique ou par le sodium dans l'éthanol en présence d'un donneur de protons. Cependant, dans le cas des dicétones, on ne peut réduire souvent qu'un seul groupement carbonyle.

II-1-2- Réduction électrochimique [2]

La réduction électrochimique est une méthode très peu utilisée, elle se fait directement sur la surface de la cathode, qui peut être du W, Pt, Mg, Pd, Ni, ...etc et l'oxydation s'effectue à l'anode fabriquée généralement de graphite. Les cétones aromatiques donnent un meilleur rendement avec une cathode de plomb dans une solution basique.

II-1-3- Réduction catalytique [3,10]

L'hydrogénation catalytique est la fixation de l'hydrogène sur les composés insaturés en présence de métaux finement divisés ou d'oxydes métalliques. La réaction a lieu à la surface du solide où les réactifs sont adsorbés et probablement associés par des liaisons métal-hydrogène et métal-carbone.

II-2- Réductions par les hydrures métalliques :

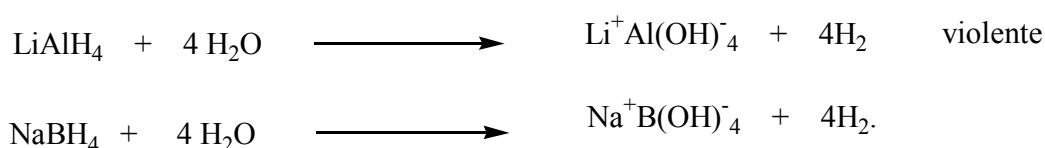
Les réductions par les méthodes non hydridiques citées précédemment nécessitent généralement des températures élevées et des temps de réaction très longs et donnent, en général, des rendements très faibles. Une autre méthode de réduction leur est souvent préférée. Il s'agit de la réduction par les hydrures métalliques. Cette méthode qui donne comparativement de bien meilleurs résultats est employée lors de la réduction des groupements carbonyles. C'est de cette méthode que l'on décrira quelques travaux utilisant le borohydrure de sodium ou le cyanoborohydrure de sodium comme agent réducteur.

En effet, l'application des hydrures métalliques a permis non seulement la réduction des groupements carbonyles d'une large variété de composés organiques tels que : les acides carboxyliques, les cétones, les aldéhydes, les esters mais aussi les imides et les nitriles.

Parmi tous les hydrures métalliques, le borohydrure de sodium (NaBH_4) et l'hydrure d'aluminium lithium (LiAlH_4) sont les plus largement utilisés en synthèse organique.

Comme il est décrit par Brown et al [4], l'hydrure d'aluminium lithium est un agent réducteur puissant capable de réduire pratiquement tous les groupements fonctionnels organiques. Il est soluble dans une variété de solvants éthers : diéthyl éther, tétrahydrofurane, monoglyme, diglyme et triglyme. Par contre, le borohydrure de sodium [4,11] est un agent réducteur très doux qui permet de réduire les cétones, les aldéhydes, les chlorures d'acides ainsi que les imines et les ions iminiums.

LiAlH_4 réagit violemment avec l'eau et les alcools, il est donc plus difficile à manipuler que NaBH_4 .



II-2-1 Réduction par le borohydrure de sodium :

Le borohydrure de sodium est plus avantageux que l'hydrure d'aluminium lithium car il peut être employé dans une large variété de solvants, comme par exemple les solvants hydroxylés alors que LiAlH_4 exige un milieu rigoureusement anhydre. De plus, sa puissance réductrice peut être modifiée en changeant le solvant, ce qui n'est pas le cas de l'hydrure d'aluminium lithium [4].

Dans la suite de cette étude, nous parlerons plus particulièrement des réactions qui ont été faites avec le borohydrure de sodium comme agent réducteur car c'est ce réducteur que nous avons utilisé dans notre travail expérimental.

Le mécanisme de la réduction en présence de NaBH_4 met en jeu le transfert nucléophile de l'hydrure au groupement carbonyle comme l'illustre le schéma suivant (Schéma I-1).

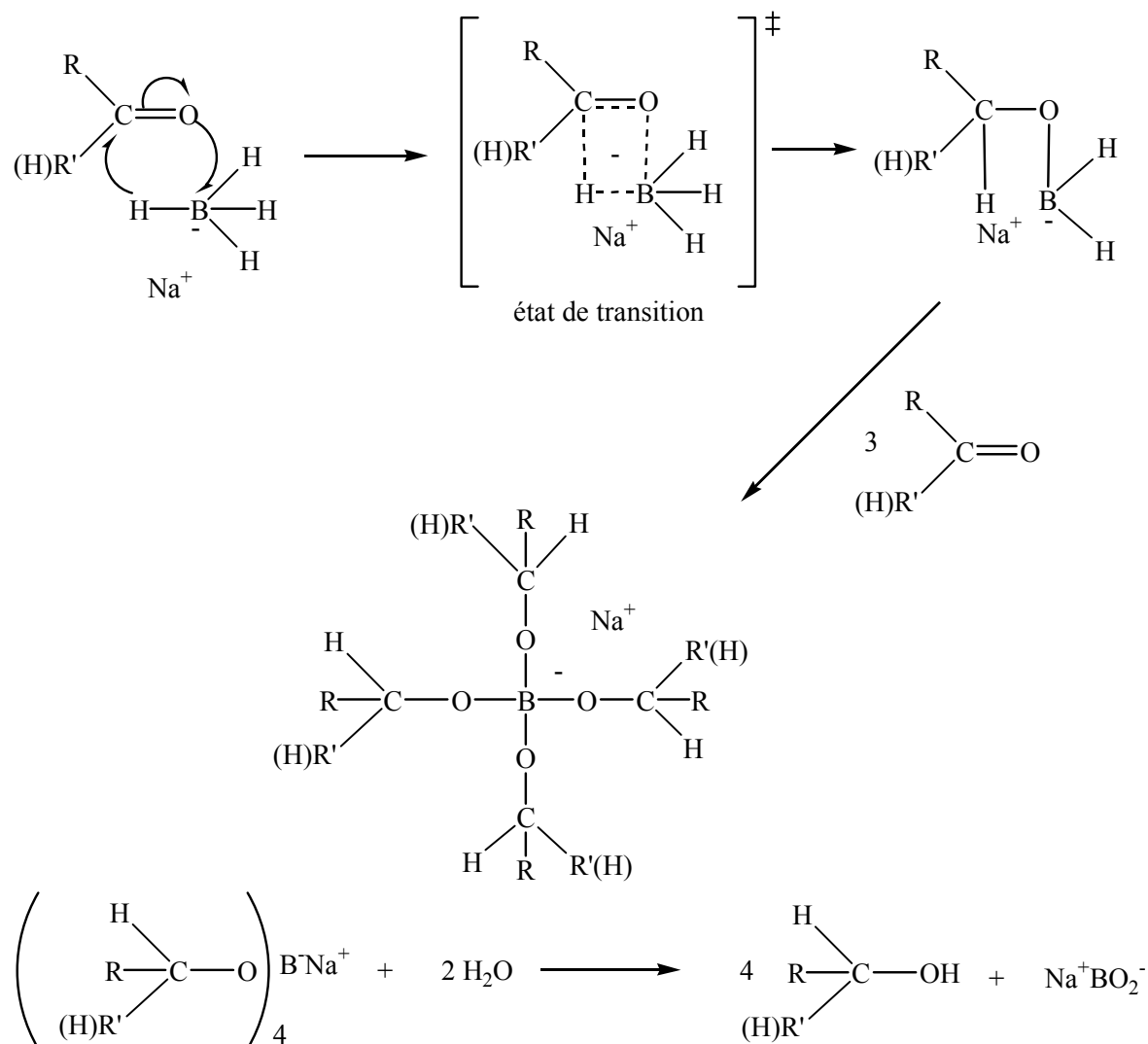


Schéma I-1 : Mécanisme de réduction d'une cétone par NaBH₄.

Lors de l'utilisation des solvants hydroxylés, le mécanisme de la réduction n'est pas rigoureusement le même. En ce sens que les solvants hydroxylés tels que le méthanol ou l'éthanol réagissent eux aussi, souvent plus rapidement que le composé carbonylé, avec l'agent réducteur pour former des complexes de types alkoxyborohydrures volumineux qui interviennent dans le processus réactionnel.

Certains alkoxyborohydrures tels que le tétraméthoxyborohydrure peuvent se former très rapidement et empêchent toute réaction de réduction comme il a été constaté lors de travaux antérieurs de réduction de l'indane-1,3-dione au laboratoire [12]. Ces espèces se forment par processus de dismutation en compétition avec la réaction de réduction selon les réactions suivantes : (Schéma I-2)

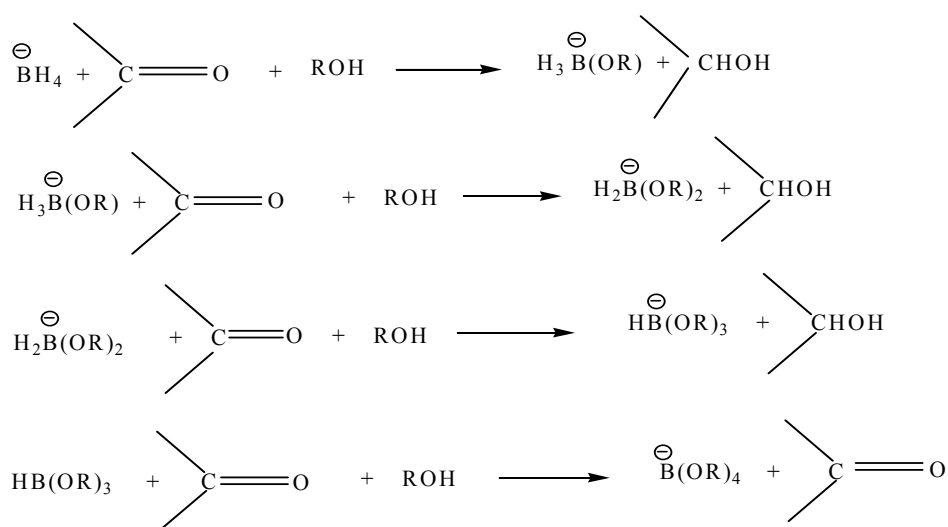


Schéma I-2 : Mécanisme de réduction des groupements carbonyles dans les solvants hydroxylés [4].

II-2-1-1- Etude de l'influence de l'association de sels à NaBH₄ : [13-16]

Plusieurs travaux de recherches concernant la combinaison du borohydrure de sodium avec divers halogénures de métaux, tels que : Cu⁺², Ni⁺², Ti⁺, Zn⁺², Ce⁺³,...etc; donnant lieu à des réactifs complexes remarquablement sélectifs sont rapportés dans la littérature. Les recherches montrent que la sélectivité et la capacité réductrice habituelle du NaBH₄ sont sensiblement modifiées par l'addition de ces sels, ce qui permet la réduction de divers groupements fonctionnels qui ne réagissaient pas habituellement à l'action du borohydrure de sodium seul.

Nous traiterons ci-après deux cas :

a)- Influence de NiCl_2 :

La combinaison du borohydrure de sodium et du chlorure de nickel anhydre donne, sous conditions de préparation bien appropriées, formation d'un composé sous forme de précipité noir assez fin accompagné d'un dégagement d'hydrogène ce qui permet à ce dit composé d'agir comme un catalyseur d'hydrogénation catalytique.

Ce dernier est utilisé dans différents domaines tels que : la déshalogénéation des composés bromés [17,18], l'hydrogénation des alcènes [19] et la réduction des groupements carbonyles. Son activité varie aussi bien avec les conditions de sa préparation qu'avec le type du sel de nickel utilisé [20,21].

Parmi ces travaux, nous citerons ceux de Khurana et al [21] au cours desquels ces auteurs ont choisi d'associer le chlorure de nickel anhydre à l'agent réducteur pour traiter une série de cétones et d'aldéhydes, tels que : benzophénone, cyclohexanone, cyclopentanone, ρ -toluènealdehyde, 4,4-dichlorobenzaldehyde, Δ -cholesten-3-one, ...etc. Les réactions ont été réalisées dans le tétrahydrofurane à température ambiante, la réduction est complète au bout de quelques minutes dans la plupart des composés réduits. Les rendements obtenus varient entre 80 % et 92 %. Les proportions des réactifs utilisés sont dans le rapport 1/3/9 équivalent pour les réactifs cétone/ NiCl_2 / NaBH_4 , respectivement.

b)- Influence de CeCl_3 :

Un autre composé chloré a été également associé au borohydrure de sodium, il s'agit du chlorure de cérium. Le cérium est un élément qui appartient à la famille des lanthanides, c'est un oxydant très efficace, utilisé généralement dans la pétrochimie, les réarrangements époxyde et les résolutions optiques [22].

L'association de l'ion Ce^{3+} au borohydrure de sodium dans un solvant hydroxylé catalyse la décomposition de l'ion BH_4^- pour donner des réactifs complexes du type alkoxyborohydrures, responsables de la régiosélectivité observée. Le couple $\text{NaBH}_4/\text{Ce}^{3+}$

est capable de réduire même les oléfines et déhalogéner les aryles halogénés [23,24].

Luche [22] a réduit une série de cétones cycliques insaturées et encombrées en leurs alcools allyliques correspondants par NaBH_4 seul, et par la combinaison de NaBH_4 avec le CeCl_3 . Le schéma ci- dessous donne les structures de quelques cétones insaturées réduites :

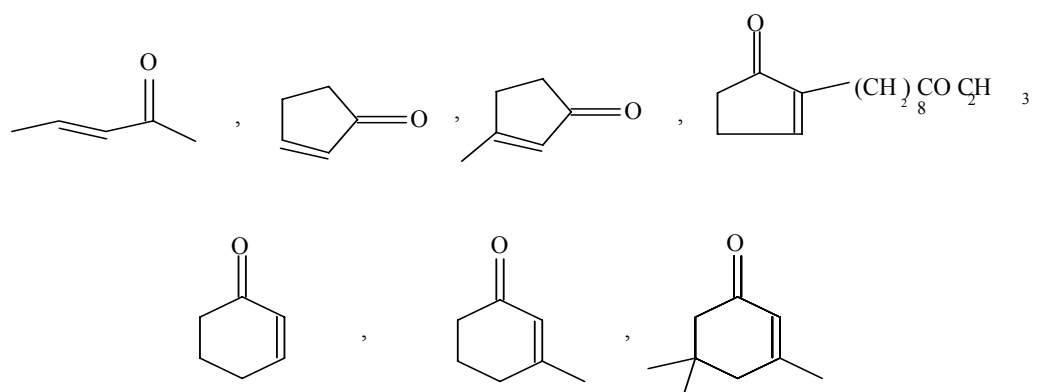


Schéma I-3 : Structure des composés organiques réduits par Luche [22].

Une grande sélectivité et un meilleur rendement sont observés en présence de CeCl_3 (93%-100%).

Par ailleurs, Krief et al [25] ont réussi la monoréduction du diméthyl bicyclo [3,1,0] hexa -2,4-dione en présence de NaBH_4 et CeCl_3 dans un mélange méthanol-éther (schéma I-4).

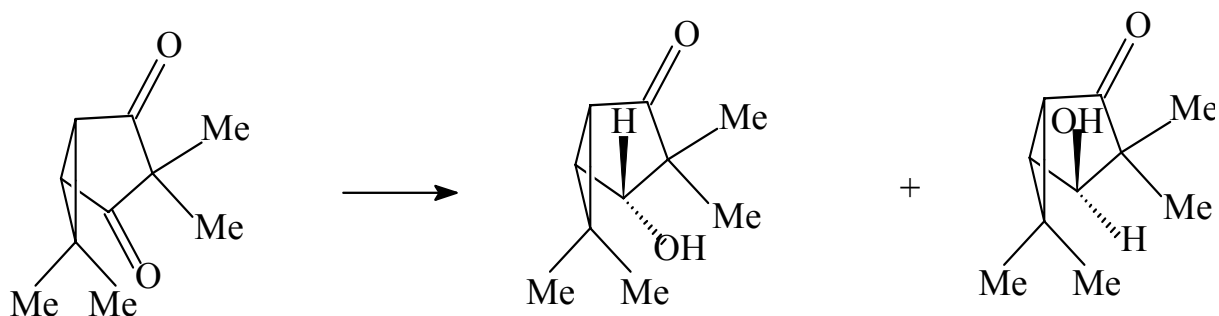


Schéma I-4 : La monoréduction du tétraméthyl bicyclo [3,1,0] hexa -2,4-dione .

Cette réduction était par ailleurs réalisée en présence de LiAlH_4 dans le THF anhydre d'une part et en présence de LiBH_4 dans le DMF d'autre part. Elle a conduit au stéréoisomère Endo en raison de l'attaque de la dicétone qui a lieu par la face convexe, laquelle face est la moins encombrée. L'approche de l'agent réducteur par la face concave étant difficile à cause de la présence du groupement isopropyle entre les deux carbonyles. L'acide de Lewis agit comme activateur du groupement carbonyle par la modification de la densité électronique du système, favorisant la formation de l'isomère de configuration Exo. Plus tard [26,27], ces auteurs ont pu trouver les conditions opératoires favorables à la formation de l'isomère Exo en faisant varier les facteurs : temps, température, solvant et proportion de CeCl_3 . Ces conditions ont été vérifiées sur d'autres cétones de même type. (Schéma I-5)

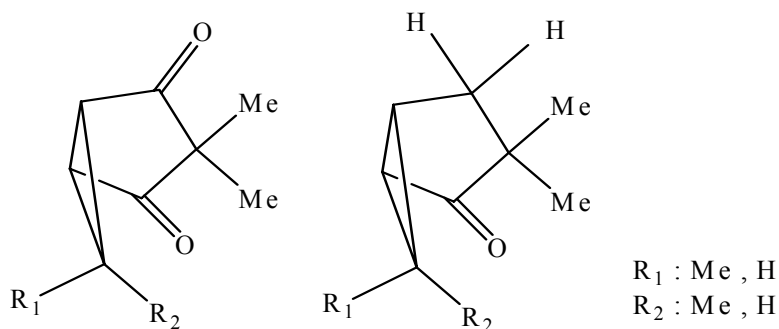


Schéma I-5 : Structure des bicyclo [3,1,0] réduits [26,27].

Ces composés ont été réduits en moins d'une demi heure en présence d'un équivalent de NaBH_4 et d'un équivalent de CeCl_3 dans le méthanol à $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$. Les rendements globaux variant entre 85 % et 95 %.

Notons que l'isomère de configuration Exo est majoritaire à plus de 90 % sauf pour le composé correspondant au bicyclo [3,1,0] hexa -2,4-dione dont le rapport des isomères Exo/Endo était de 45/55.

La double réduction des deux groupements carbonyles de cette dernière [28] est réalisée avec succès (Rdt = 88 %) en utilisant deux équivalents de NaBH_4 et deux équivalents de CeCl_3 pour un équivalent du réactif.

Gemal et al [29,30] ont étudié le mécanisme de réduction des groupements carbonyles par le borohydrure de sodium en présence du chlorure de cérium dans les solvants hydroxylés.

Leurs travaux montrent que le Ce^{3+} joue un rôle prépondérant sur la stéréochimie de la réaction. En effet, l'ion Ce^{3+} modifie la géométrie et la densité électronique du système et par conséquent influence la régiosélectivité de la réaction.

Il est connu que les ions lanthanides préfèrent s'attacher aux alcools plutôt qu'aux groupements carbonyles [31]. (Schéma I-6)

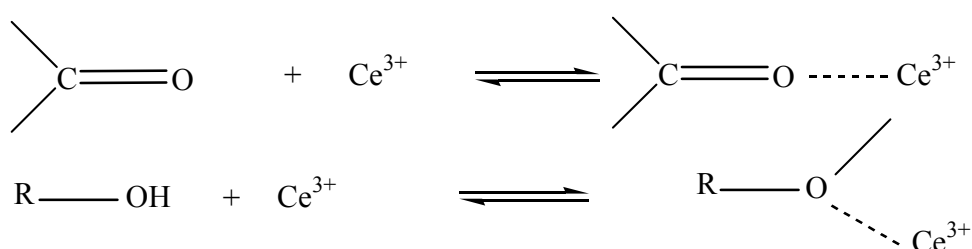


Schéma I-6 : Affinité du cérium aux alcools [31].

Ils ont adopté le mécanisme proposé par Wigfield et al [32] qui tient compte de l'assistance électronique du solvant, accéléré par l'acidité. La contribution d'un acide de Lewis fort tel que le cérium reflète à la fois une meilleure sélectivité et un rendement plus élevé. (Schéma I-7)

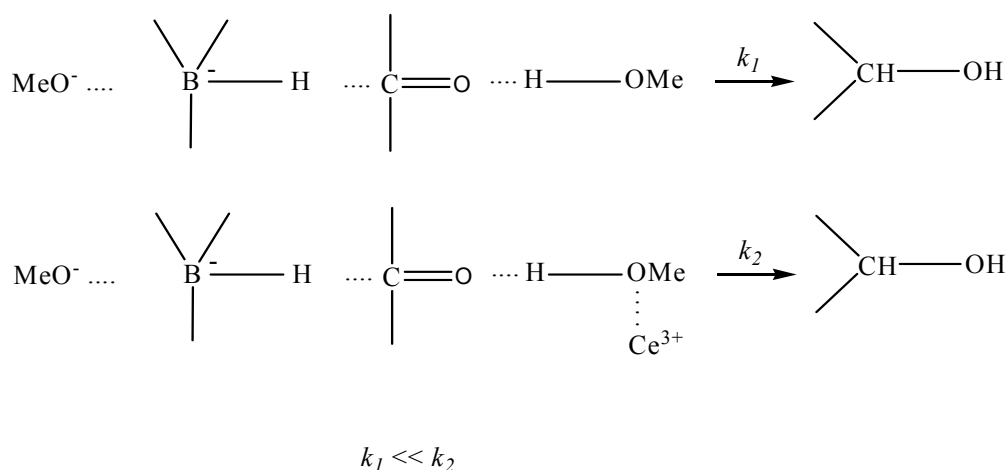


Schéma I-7 : Effet de l'ion Ce^{3+} sur la densité électronique [32].

Cependant, ces auteurs suggèrent la participation des espèces alkoxyborohydrures issues de la complexation de l'ion BH_4^- avec les alcools, dans la réduction des groupements carbonyles en présence de CeCl_3 : (Schéma I-8)

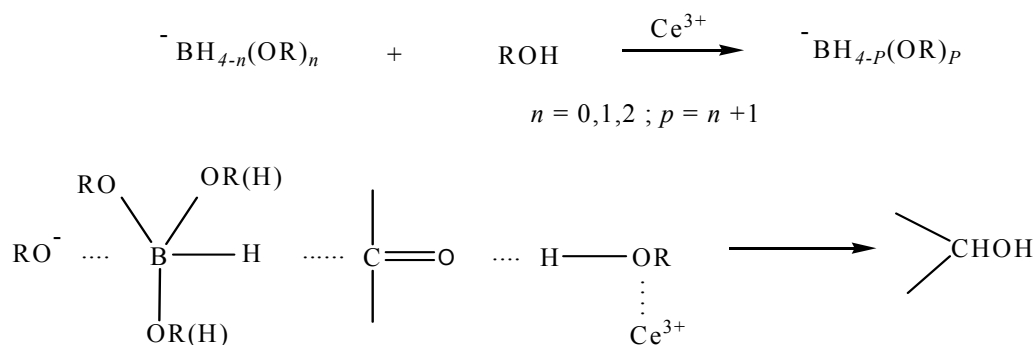


Schéma I-8 : Mécanisme de réduction proposé par Gemal et al [30]

II-2-2- Réduction par le cyanoborohydrure de sodium :

Le cyanoborohydrure a été synthétisé pour la première fois par Wittig en 1951 [33] d'abord sous forme de sel de Lithium, puis amélioré sous forme de sel de sodium.

Les premiers travaux de recherche concernant le pouvoir réducteur de l'ion cyanoborohydrure ont donné des résultats négatifs sur tous les groupements fonctionnels étudiés, à l'exception des aldéhydes. Plus tard, d'autres investigations [5] ont révélé des propriétés remarquables pour ce réducteur:

- Il est très stable dans les solutions acides (pH=3),
- Son hydrolyse est très faible par rapport à celle de NaBH_4 (10^{-8}).
- Il présente également une bonne solubilité dans les solvants hydroxylés comme le méthanol.

Grâce à ces propriétés, ce réactif a permis la conversion d'une large variété de groupements fonctionnels avec succès: les aldéhydes aux alcools, les tosylhydrazones et les alcènes polaires aux hydrocarbures et les dérivés carbone-azote (imines, oximes, enamines) aux amines [5].

De plus, il présente différentes sélectivités en fonction du pH du milieu. Cette propriété particulière a fait l'objet d'études de plusieurs chercheurs. A titre indicatif on peut citer les travaux de Kreevoy et al [34] qui ont étudié l'influence du pH sur la réactivité de l'ion cyanoborohydrure vis-à-vis des aldéhydes, des cétones et des imines. Ils ont constaté qu'un contrôle rigoureux du pH procure un excellent moyen pour contrôler la sélectivité de la réaction notamment celle des réactions compétitives :

- ✓ A pH=3-4 : le NaBH_3CN réduit efficacement les aldéhydes, les cétones et les oximes.
- ✓ A pH=6-8 : il réduit les groupements carbonyles en présence d'amine primaire ou secondaire pour former des amines secondaires et tertiaires respectivement. C'est une excellente méthode de synthèse des amines par animation réductrice, appelée : réduction de Borch.

En effet, Borch et al [35] ont étudié l'action de ce réactif sur les oximes et les énamines, ainsi que l'amination réductrice des groupements carbonyles et des acides pyruviques substitués qui représentent une excellente méthode de synthèse des amines et des acides aminés respectivement. Ils ont également réduit une série d'aldéhydes et de cétones en présence de NaBH_3CN dans le méthanol à température ambiante et à une valeur de pH comprise entre 3 et 4. Parmi les composés traités, on peut citer : l'acetophenone, la cyclohexanone, la 2-heptanone, la pinacolone, le benzaldéhyde, la methyl-phenyl-cétone ainsi que la diphenyl-cétone. Les rendements des réactions variant de 70 % à 93 %.

La quantité de travail réalisé a permis à Borch et ses collaborateurs de proposer un mécanisme qui régit cette réduction. Pour ce faire, ils ont utilisé du cyanoborohydrure de sodium deutérié dans un mélange THF- D_2O à température ambiante. Le mécanisme général suivant a été proposé:

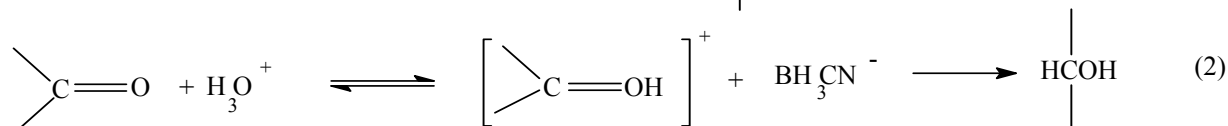
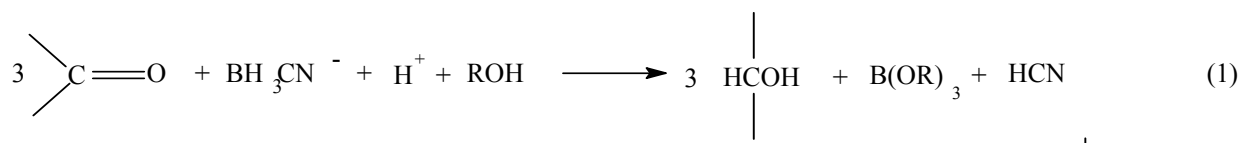


Schéma I-9 : Mécanisme régissant la réduction des groupements carbonyles en présence de NaBH_3CN .

L'ion cyanoborohydrure associé au Lithium a été utilisé par ailleurs par Hutchins et al [36] dans la réduction de quelques aldéhydes et de cétones encombrés : (Schéma I-10)

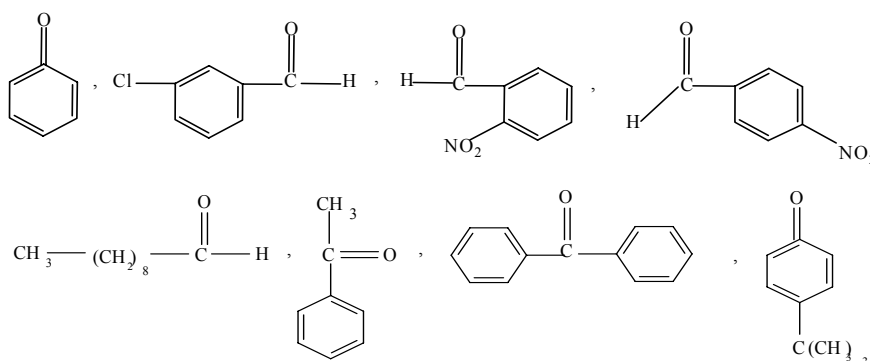


Schéma I-10 : Structure des composés réduits par Hutchins et al [36].

La réaction se déroule dans le tétrahydrofurane acidulé à $\text{pH}=3$, à température ambiante. Les rendements varient entre 74 % et 84 %. Concernant le 4-tert-butylcyclohexanone le rendement est de 83 % et le rapport des isomères trans / cis est de 92/8.

Kim et al [37] ont combiné ZnCl_2 à NaBH_3CN pour réduire à plus de 90 % quelques composés organiques, tels que : le benzaldéhyde, le 4-méthoxy benzaldéhyde, le nonanealdéhyde, la 3-pentanone, l'acetophénone et la cycloheptanone.

Ils ont également étudié l'influence des solvants : éther diéthylique, THF, méthanol, DME, DMF et diglyme sur la réduction de la 4-tert-butylcyclohexanone. On note que les

trois derniers solvants n'ont donné que des faibles rendements.

Stalley et al [38] ont soumis une série de composés : benzaldéhyde, farnesal, cyclohexanone, méthyl phényl cétone, 2-heptanone et le diphényl cétone à l'action du cyanoborohydrure de Lithium dans le méthanol. Les rendements étaient supérieurs à 95 % sauf pour la méthyl phényl cétone (38 %) et la diphényl cétone (<5 %).

Abdel Magid et al [39,40] ,dans une comparaison entre le cyanoborohydrure de sodium et le triacétoxyborohydrure de sodium, qui est aussi un bon agent réducteur, affirment que la réduction utilisant NaBH_3CN est très lente avec les cétones aromatiques et peut contaminer le produit par les résidus cyanures. De plus, il est connu que ce réactif est très toxique et peut produire durant les manipulations l'acide cyanhydrique ou le cyanure de sodium qui sont très dangereux pour la santé. Mais ce réactif possède des propriétés remarquables concernant la stabilité de l'ion cyanoborohydrure dans les solutions acides, la bonne solubilité dans les solvants hydroxylés et le changement de réactivité en fonction du pH et reste destiné beaucoup plus à l'amination réductrice des aldéhydes et des cétones pour la synthèse des amines [35].

Sur la base de ces différents travaux, nous avons choisi d'étudier la réaction de réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH_4 et d'examiner les différents paramètres influençant cette réduction, tels que : la température, la nature du solvant et les catalyseurs comme le chlorure de nickel et le chlorure de cérium.

Nous avons également essayé la réduction de notre dicétone en présence de NaBH_3CN .

III- La polycondensation :

La polycondensation est une réaction de polymérisation au cours de laquelle la chaîne polymérique se développe par enchaînement de réactions de condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomères et par les bouts de chaînes des polymères en croissance. Ceci donne naissance à des molécules de taille variable, appelées oligomères dans un premier temps puis la macromolécule s'édifie progressivement par une série de réactions de condensation successives [41].

Les polyesters sont des polymères qui sont en général produits par ce mode de polymérisation. La formation des polyesters se caractérise par l'élimination continue, au cours du processus, de petites molécules issues de la condensation, telles que l'acide chlorhydrique ou l'eau.

Dans ce cas de polymérisation [42], on peut aboutir à des polymères de haut poids moléculaire lorsque la polymérisation est poussée à des taux de conversion élevés. De ce fait, la stœchiométrie exacte des monomères devient un paramètre très déterminant dans le cas de la condensation de monomères bifonctionnels de type A-A et B-B comme la condensation de diacides et de diols.

Le choix du solvant a une grande influence sur la synthèse des polyesters [43]. Les polyesters aromatiques, en particulier, sont généralement synthétisés dans des solvants d'hydrocarbures aliphatiques chlorés, tels que : le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane et le 1,1, 2- trichloroéthane. Ces solvants sont facilement purifiés en cas de nécessité et n'interfèrent pas dans la polymérisation. Ils sont immiscibles avec l'eau, ce qui est un atout important dans le cas de la polycondensation interfaciale et permet également par ce même facteur d'isoler les molécules d'eau produites lors des processus de polycondensation en solution d'où une influence sur les masses moléculaires des polymères ainsi synthétisés. En effet, les résultats publiés dans la littérature rapportent que la viscosité inhérente du polytéréphtalate du 2,2-bis (4-hydroxy-phenyl) propane est de 1,5 dl/g lorsqu'il est synthétisé dans un mélange de solvants 1,1,2- trichloroéthane-eau alors qu'elle est seulement de 0.5 dl/g lorsqu'il est synthétisé dans le mélange toluène-eau

[44] .

III-1- Techniques de polycondensation : [43,45,46]

Les principales techniques de polycondensation sont : la polycondensation en solution, la polycondensation interfaciale et la polycondensation en masse.

III-1-1- Polycondensation en solution :

C'est un processus simple destiné à la formation de hauts polymères. La méthode réunit les deux intermédiaires dans un solvant où l'élimination des petites molécules formées est assurée par des additifs basiques qui sont généralement des amines tertiaires, telles que : la pyridine ou la triéthylamine.

Cette méthode est désignée sous le vocable de « polycondensation en solution », bien que le processus englobe à la fois des systèmes dont le polymère et les réactifs sont en solution, de même que des systèmes où les réactifs ne sont pas dissous au départ.

a)- Influence de l'addition d'amine :

L'amine tertiaire peut accélérer l'acylation du monomère diol par trois voies différentes qui sont (Schéma I-11) :

- ✓ Formation d'une forme ionique plus réactive que le diol.
- ✓ Formation d'un complexe à partir du chlorure d'acide et de l'amine.
- ✓ Accélération de l'élimination du chlorure d'hydrogène formé.

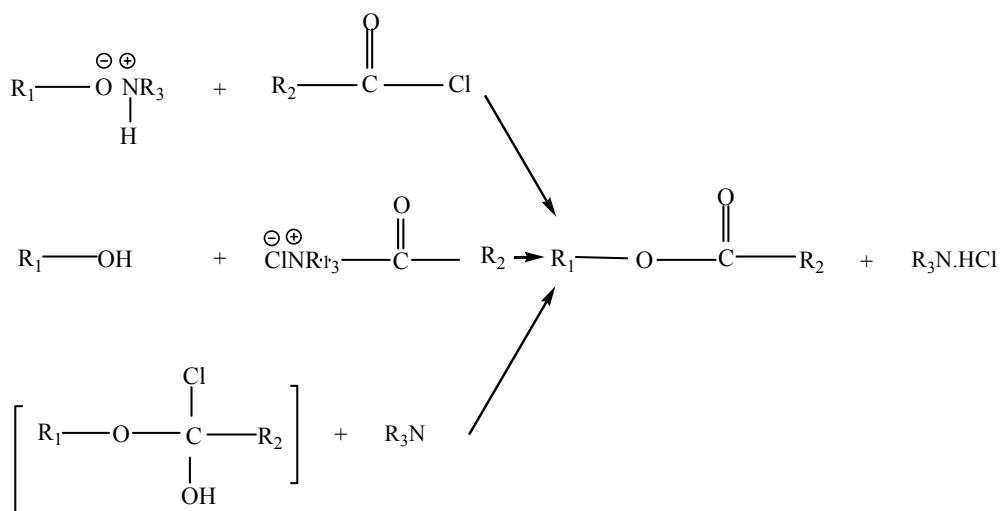


Schéma I-11 : Le rôle de l'amine tertiaire dans la polycondensation en solution.

Dans la théorie, les trois hypothèses sont possibles, mais à présent, il n'y a pas de données permettant de choisir laquelle de ces trois voies est la plus vraisemblable. Cependant, il y a possibilité pour que plus d'un mécanisme opèrent simultanément.

Les amines tertiaires les plus utilisées sont : la pyridine et la triéthylamine. Cette dernière est plus performante lorsqu'elle est employée avec le diol dans un rapport 2/1 afin de minimiser les réactions secondaires, alors qu'un excès de pyridine donne des polymères de haut poids moléculaire.

Beaucoup de chercheurs préfèrent la pyridine au lieu de la triéthylamine, car du fait que c'est une base faible, son excès maintient une concentration adéquate du dianion. Notons que les interactions entre le dichlorure d'acide et la pyridine sont violentes et exothermiques, et un grand excès en pyridine est déconseillé afin d'assurer la présence du complexe du chlorure d'acide.

Nous donnons ci-après quelques travaux de recherche au cours desquels ce type de polycondensation a été utilisé :

Guemmour et al [47] ont synthétisé une série de polyesters à partir de notre monomère diol sous forme d'un mélange de diastérisomères cis indane-1,3-diol et trans indane-1,3-diol avec l'acide téréphtalique ou le chlorure de l'acide téréphtalique par polycondensation en solution, réalisée dans le dichlorométhane en présence de la triéthylamine à $T = 25$. (Schéma I-12)

Les polymères obtenus ont des températures de transition vitreuse comprises entre $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

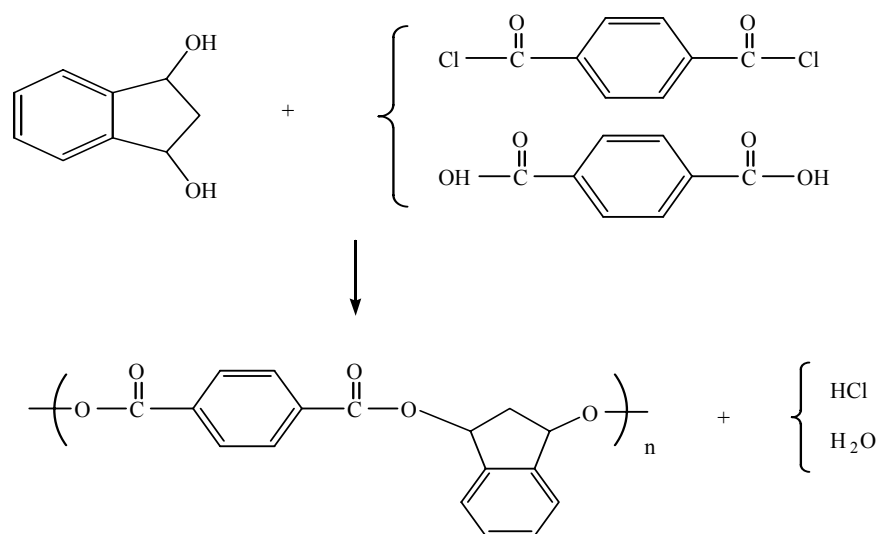


Schéma I-12 : Polycondensation en solution de l'indane-1,3-diol [47].

Okazaki et al [48] ont obtenu un polyester aromatique à partir de l'acide isophtalique et le 4,4 - [1- (4- amino phényl) éthylidène] bisphénol en présence d'un agent de condensation : le diphenyl (2,3- dihydro-2- thioxo-3- benzoxazolyl) phosphate et le 1,5- diazabicyclo-[4,3,0]-5-nonene ou la triéthylamine comme base dans le 1-méthyl-2- pyrrolidinone à température ambiante (Schéma I-13).

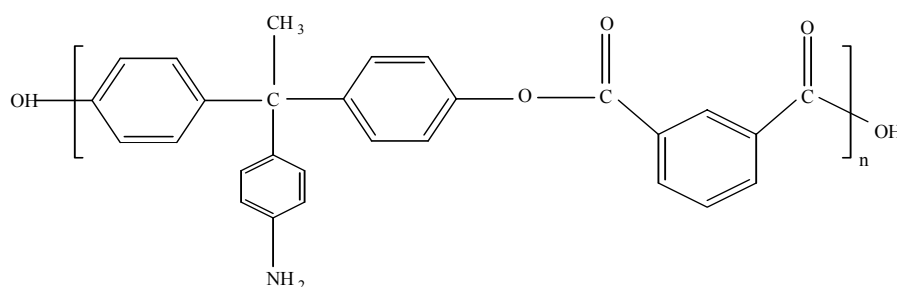


Schéma I-13

Le polymère est obtenu avec un rendement de 93 %, sa masse moléculaire est de 22000 et sa température de transition vitreuse est de 192 °C.

Uralil et al [49] ont fait réagir le chlorure d'acide isophtalique et le chlorure d'acide téréphtalique avec une série de 1,4- diols insaturés par polycondensation en solution dans le chlorure de méthylène en présence de la pyridine sous atmosphère inerte. La température de réaction est maintenue à 60 °C pendant une heure puis portée à 150 °C pendant une heure. Dans les résultats publiés, on remarque que les températures de transition vitreuse des polymères à base d'isophtalates sont inférieures à celles des polymères à base de téréphtalates à cause de l'asymétrie observée dans l'unité répétitive de la série des isophtalates. Par ailleurs, plus le diol est insaturé plus la valeur de la température de transition vitreuse augmente.

Chern et al [50] ont synthétisé une série de polyesters par polycondensation en solution à haute température, à partir du chlorure de 1,6-diamentanedicarboxylique et de différents diols aromatiques (Schéma I-14).

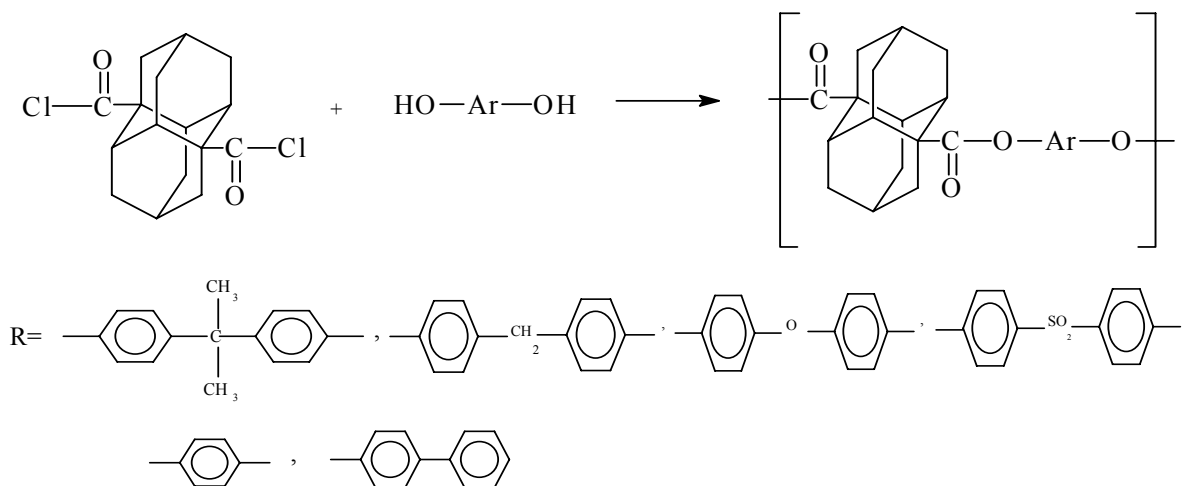


Schéma I-14

Afin de déterminer les meilleures conditions de cette réaction, il a étudié l'influence du temps et de la température de réaction, ainsi que la concentration des monomères. Il a effectué la réaction dans le dichlorobenzène à 200 °C pendant 20 heures, sous atmosphère

inerte en fixant la concentration des monomères à 0.5 M.

Les polyesters synthétisés ont été obtenus avec des rendements élevés (92 % - 98 %) et possèdent une bonne stabilité thermique.

Kricheldorf et al [51,52] ont synthétisé des polyesters à base de chlorure de l'acide téréphtalique substitué et le 4,4-biphenyldiol par polycondensation en solution dans le dichlorométhane en présence de pyridine puis en utilisant la pyridine seule comme solvant. Le mélange est porté à 0 °C pendant 20 minutes puis à reflux pendant une heure. Ils ont constaté que le degré de cristallinité augmente avec la complexité de la chaîne et la longueur des chaînes latérales.

Huskic et al [53,54] ont synthétisé des polyesters à partir d'un diol de type azobenzénique avec le chlorure d'acide téréphtalique et le chlorure d'acide adipique par polycondensation en solution dans le 1,2-dichloroéthane dans un mélange non stœchiométrique en présence de la pyridine ou de la triéthylamine sous azote à 170 °C pendant quatre heures. Les polymères obtenus possèdent, cependant, de faibles poids moléculaires.

Kallitsis et al [55] ont synthétisé une série de polyesters à base de -2,5'-dihexyl-p-terphenyl-4,4-diol et des diacides aromatiques et aliphatiques par polycondensation en solution réalisée dans le tétrachloroéthane et un quadruple volume de pyridine ajouté lentement au mélange réactionnel. La réaction se déroule à température ambiante, ensuite elle est portée à 100 °C pendant 3 heures.

Les polyesters aliphatiques - aromatiques obtenus avaient de basses températures de transition vitreuses (entre -8 °C et 26 °C) et des viscosités variant entre 0.17 dl/g et 0.34 dl/g, alors que les polyesters aromatiques [56] avaient des viscosités plus élevées (entre 0.9 dl/g et 3.04 dl/g) et des hauts poids moléculaires ($M_w = 33000 - 180000$).

Kallitsis et al [57] ont préparé également des polyesters aromatiques par polycondensation en solution de diols terphényle et pentaphényle avec des diacides

aromatiques disubstitués. Cette réaction est réalisée dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane et un quadruple volume de triéthylamine ajouté goutte à goutte à température ambiante. La température est ensuite portée à 110 °C, sous argon, pendant 4 heures.

Liaw [58] a préparé une série de polyesters à base de 4,4-diphényl sulfone dicarboxylique et une variété de diols aromatiques et aliphatiques par polycondensation en solution en présence de chlorure de *p*-toluène sulfonique et de pyridine dans le N, N-diméthylformamide. (Schéma I-17)

Ces réactions se déroulent à température ambiante pendant une heure puis elles sont portées à 120 °C pendant trois heures et demie. Les viscosités inhérentes des différents polymères varient de 0.19 dl/g à 0.43 dl/g.

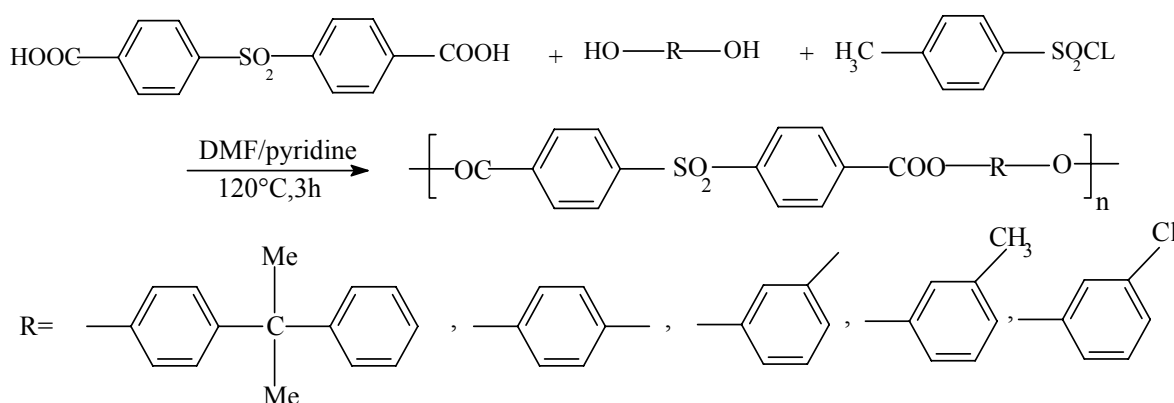


Schéma I-15 :

Dans le même cadre de préparation de polyesters sulfoniques, ce même auteur [59] et ses collaborateurs ont synthétisé des polyesters à base de chlorure dibenzoïque sulfonique et différents diols aromatiques et aliphatiques dans le nitrobenzène à 82 °C en présence de pyridine. Les viscosités relevées entre 0.16 dl/g et 1.19 dl/g étaient beaucoup plus élevées que les précédentes.

La polycondensation en solution du chlorure d'acide isophtalique ou téréphtalique et différents bisphénols dans le nitrobenzène à 150°C, en présence de pyridine a été

également examinée par Liaw et ses collaborateurs [60].

Les viscosités des polymères obtenus sont comprises entre 0.32 dl/g et 0.49 dl/g et les températures de transition vitreuses entre 185 °C et 243 °C.

III-1-2- La polycondensation interfaciale

Dans la polycondensation interfaciale les deux réactifs sont dissous séparément dans une paire de solvants immiscibles dont l'un d'eux est l'eau de préférence. La phase aqueuse contient une base, généralement de la soude pour piéger les protons, le diol et les alcalins ajoutés. L'autre phase qui est un solvant organique tels que : le tétrachlorométhane, le dichlorométhane ou le xylène, ...etc. contient le diacide. La polymérisation se déroule près ou à l'interface liquide, d'où son nom, par réaction d'un chlorure d'acide avec un diol sous sa forme dianionique active. Cette forme agit plus rapidement avec le chlorure d'acide que ne le fait le diol, comme l'illustre le schéma suivant :

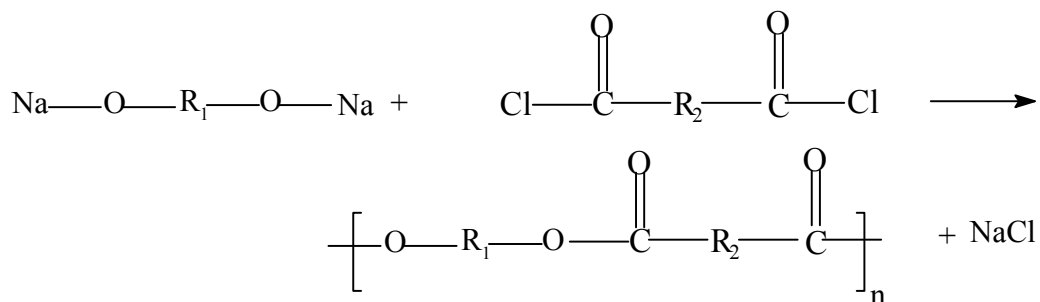


Schéma I-16

Dans un système biphasique aqueux, cette forme ionique possède une grande solubilité dans la phase aqueuse et une faible solubilité dans la phase organique. Le chlorure d'acide doit donc s'approcher de l'interface pour que l'acylation ait lieu.

Souvent, dans les réactions de polycondensation interfaciale on assiste à l'hydrolyse du chlorure d'acide, qui consomme une quantité supplémentaire de soude pour la formation d'un acide et du chlorure d'hydrogène. Ce phénomène devient important lors de l'utilisation de phosgène et de chlorures d'acides aliphatiques, ce qui

conduit à un bas poids moléculaire. Ceci peut être évité en présence d'un accélérateur de réaction et une bonne agitation.

Un grand nombre de bases organiques ou leurs sels correspondants sont utilisées comme accélérateurs dans le processus de la polycondensation interfaciale. Ces sels peuvent être des sels d'ammonium quaternaires, des phosphoniums, d'arsoniums et des sels de sulfoniums tertiaires qu'on ajoute généralement à la phase aqueuse.

Notons que, c'est le cation issu de ces sels qui joue un rôle déterminant dans la polycondensation ; il forme une paire ionique avec le dianion qui devient plus soluble dans la phase organique que sous la forme ionique attachée au sodium, ainsi le transfert de la phase aqueuse à la phase organique a lieu, le contact du diol avec le chlorure d'acide s'accroît et le taux de polymérisation augmente. Par la suite, le cation de l'accélérateur se régénère pour suivre un autre cycle.

La différence des performances des divers accélérateurs est due au changement de solubilité du couple dianion - accélérateur dans la phase organique dont la liaison entre le catalyseur et le réactif dans la phase organique ne doit pas être forte pour que la réactivité soit suffisamment élevée.

Nous citons quelques travaux de recherche utilisant ce type de polycondensation dans la synthèse des polyesters aromatiques à partir de diacides et de diols.

Nous commençons par un travail effectué au laboratoire par Guemmour et al [47] au cours duquel ils ont synthétisé une série de polyesters à base de l'indane-1,3-diol et le chlorure d'acide téréphtalique par polycondensation interfaciale, réalisée dans le nitrobenzène en présence de catalyseurs de type sels d'ammoniums quaternaires, tels que : le chlorure de dibenzyl diméthyl ammonium, le bromure de benzyl tributyl ammonium et le bromure de tetraméthyl ammonium, à température ambiante.

Imai et al [61] a effectué la synthèse de polyesters à base du chlorure d'acide isophtalique et du (3- (4- hydroxyphenyl)- 1,1,3- triméthyl-5- indanol par polycondensation interfaciale dans deux types de solvant : des solvants aliphatiques chlorés tels que le dichlorométhane, le chloroforme et le 1,2-dichloroéthane et des

solvants aromatiques, tels que : le benzène, le nitrobenzène, le chlorobenzène et l'acétophénone en présence de sels d'ammonium ou phosphonium. Ces réactions se déroulent pendant 40 minutes à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les viscosités inhérentes relevées sont comprises entre 0,22 dl/g et 1,11 dl/g.

Les viscosités inhérentes des polyesters synthétisés dans les solvants aliphatiques chlorés sont supérieures à celles des polyesters synthétisés dans les solvants aromatiques sauf dans le cas du polyester synthétisé dans le nitrobenzène pour lequel ils ont obtenu la plus grande valeur de viscosité inhérente (1,11 dl/g).

Wang et al [62] ont réalisé une polycondensation interfaciale du chlorure d'acide isophtalique avec le bisphénol A et des diols aliphatiques dans un système biphasique organique immiscible : triméthylphosphate / cyclohexane, utilisant la triéthylamine comme catalyseur. (Schéma I-17)

Les réactions ont eu lieu à température ambiante pendant deux heures. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 90 % et les viscosités réduites sont de l'ordre de 0,40 dl/g.

Ces résultats sont nettement supérieurs à ceux obtenus dans le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Rdt = 48 % - 53 %, $\eta_{\text{red}} = 0.05\text{ dl/g}$).

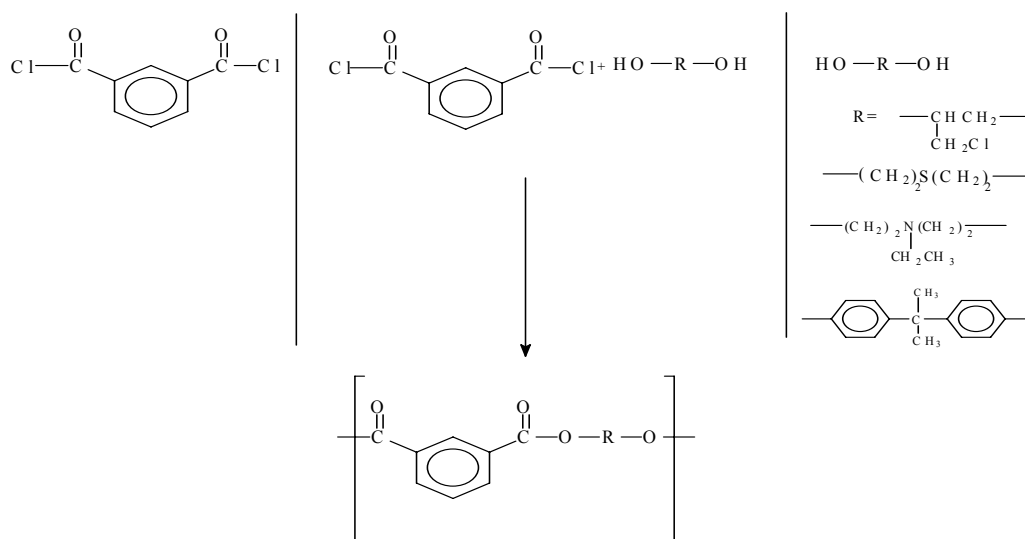


Schéma I-17

Watanabe et al [63] ont étudié la réaction de polycondensation interfaciale d'un polyester à base du 2,2- bis (4- hydroxyphenyl-1,2-dichlorocarbonyl) dans le dichlorométhane, le toluène ou le nitrobenzène en présence du chlorure de benzyltriéthyl ammonium.

Les réactions sont effectuées à température ambiante pendant 30 minutes. Les viscosités des polyesters obtenus varient de 0,12 dl/g à 0,94 dl/g.

Tagle et al [64] ont comparé les résultats de la synthèse de polyesters dérivés de divers chlorures d'acides et de divers diphénoles, contenant du silicium ou du germanium, par polycondensation interfaciale en présence de catalyseur de transfert de phase une fois par le bromure de tétrabutyl ammonium, et une autre fois par le chlorure du benzyltriéthyl ammonium. Le chlorure d'acide est dissout dans le dichlorométhane et le diphenol dans une solution de soude. La durée de réaction est une heure à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les rendements varient entre 50 % et 80 % et les viscosités inhérentes varient entre 0,08 g/dl et 0,24 g/dl.

Hirano et al [65] ont déterminé les conditions optimales de la polycondensation en solution et interfaciale de divers diols (4,4-thiodiphenol, bisphénol A) avec le chlorure d'acide adipique par l'étude de l'influence du solvant (tetrachloroéthane, benzène, chloroforme), et des catalyseurs de transfert de phase du type dérivés du bromure d'ammonium.

Les rendements des réactions varient entre 63 % et 94%. La plus grande viscosité spécifique relevée ($\eta_{sp}=1,64\text{ dl/g}$) est obtenue pour les polymères synthétisés dans le tetrachloroéthane en présence du bromure de tétrabutyl ammonium (Bu_4NBr) comme catalyseur. Ils ont remarqué que les viscosités spécifiques des polyesters synthétisés par polycondensation interfaciale sont plus élevées que celles obtenues par polycondensation en solution.

Chen et al [66] ont réalisé la polycondensation interfaciale de différents chlorures d'acides aliphatiques : adipique, sébacique et dodécanoïque avec le trans -2,2-

dihydrostylobène. La réaction se déroule à température ambiante pendant 15 minutes dans le chloroforme. Elle est catalysée par le benzyltriéthyl ammonium comme agent de transfert de phase. Les viscosités réduites des polymères obtenus varient entre 0.11 dl/g et 0.32 dl/g. Ils ont constaté que les viscosités et les températures de fusion diminuent lorsque le nombre de groupements méthylènes des chaînes constituant les chlorures d'acides augmente.

III-1-3- Polycondensation en masse :

La polycondensation en masse est une méthode très utilisée dans la synthèse des polyesters. Elle est réalisée à des températures élevées, entre 120 °C et 280 °C ou même à température supérieure en atmosphère inerte. Ces conditions expérimentales ne sont utilisables que si les monomères et le polymère sont stables thermiquement. La difficulté majeure de cette technique résulte de la haute viscosité atteinte par le milieu réactionnel durant les derniers stades de la réaction, d'où la nécessité d'un système d'agitation efficace. On note parfois l'addition d'une faible quantité de diluant [67-80].

En effet, plusieurs chercheurs ont utilisé ce mode de polycondensation avec les mêmes monomères qu'en polycondensation en solution. Ils ont constaté que les viscosités des polymères obtenus sont beaucoup plus élevées que celles des polymères obtenus en solution.

Parmi eux Huskic et al [53,54] ont polymérisé par polycondensation en masse en présence de $Ti(OBu)_4$ à 140 °C les mêmes monomères qu'ils ont utilisé en polycondensation en solution.

Il en est de même pour Kallitsis et al [55-57] qui ont utilisé les mêmes monomères en polycondensation en masse et en polycondensation en solution en présence de magnésium comme catalyseur à des températures comprises entre 260 °C et 300 °C.

Khan et al [81] ont fait réagir un diol aromatique avec le chlorure d'acide isophtalique et téréphtalique par polycondensation en masse. Ces réactions ont été réalisées sous atmosphère inerte et une température initiale d'environ 200 °C. Cette

dernière est portée progressivement jusqu'à 240 °C.

Bhowmik et al [82] ont procédé à la synthèse de polymères en masse par polycondensation de différents dérivés substitués du biphenol avec l'acide téréphtalique. La durée de ces réactions est 12 heures et les températures varient de 210 °C à 295 °C. Les viscosités des polymères varient de 0,58 g/dl à 3,24 g/dl et les températures de transition vitreuse varient de 133 °C à 151 °C.

Etude des différents facteurs influençant la synthèse de l'indane-1,3-diol

Introduction :

La première synthèse de l'indane-1,3-diol, que nous utiliserons dans nos polycondensations, a été faite au sein de notre laboratoire [12]. Il a été obtenu sous forme d'un mélange d'isomères : cis et trans par réduction de l'indane-1,3-dione en présence d'hydrures métalliques : NaBH_4 et LiAlH_4 dans le diméthoxyéthane comme solvant. Les pourcentages relatifs en isomères étaient d'environ 90 % et 10 % pour le cis et le trans respectivement.

Notre présent travail consiste en la recherche de conditions optimales permettant d'agir sur, d'une part le rendement de la réaction et, d'autre part sur, les proportions relatives des deux isomères afin d'orienter la réaction de réduction préférentiellement vers l'un ou l'autre, en vue de les utiliser chacun dans la préparation de polyesters.

Ce chapitre donc, concerne l'étude des différents facteurs influençant la réduction de l'indane-1,3-dione. Il est divisé en deux parties : la première (partie A) concerne l'étude de l'influence de la température, la nature du solvant et la présence de catalyseur sur la réaction avec la caractérisation physico-chimique des produits et la deuxième (partie B) concerne la partie expérimentale.

Partie A : Synthèse et caractérisation

I- Synthèse :

I-1-Réduction par NaBH_4 :

Nous rappelons que les agents de réduction qui ont été choisis pour étudier cette réaction sont le borohydrure de sodium et le cyanoborohydrure de sodium. L'action de ces réducteurs sur l'indane-1,3-dione a été examinée en faisant varier les différents facteurs que nous jugeons importants pour une réaction en chimie organique. Ces facteurs sont : la température, la nature du solvant et la présence de catalyseurs. Leur influence sur le rendement de la réaction d'une part et la stéréochimie des produits obtenus d'une autre part est examinée (Schéma II-1).

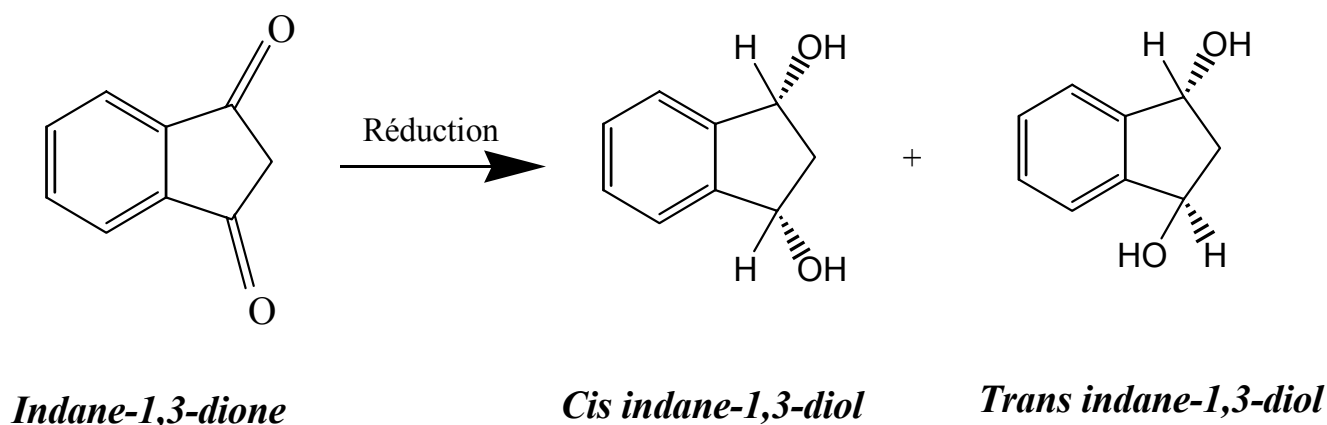


Schéma II-1 : Réduction de l'indane-1,3-dione.

I-1-1- Influence de la température :

Une étude antérieure [12] a porté sur l'influence de la nature du solvant lors de la réduction de l'indane-1,3-dione. Des solvants couramment employés dans la réduction des groupements carbonyles en présence de NaBH_4 , comme : l'éther diéthylique anhydre, le tétrahydrofurane et le diméthoxyéthane ont été utilisés à température de reflux. Seule la réaction faite dans le diméthoxyéthane a conduit à l'indane-1,3-diol sous forme d'un mélange de diastéréoisomères : cis indane-1,3-diol et trans indane-1,3-diol.

Comme il a été décidé de pousser les investigations concernant cette réaction, nous l'avons alors reprise avec tous les solvants précédemment utilisés [12] et en faisant varier la température. C'est ainsi qu'au cours de ce travail, trois températures caractéristiques ont été choisies, à savoir : la température de reflux du solvant utilisé, la température ambiante (25 °C) et la réaction à 0 °C.

Le mode opératoire et les proportions utilisés sont identiques à ceux décrits précédemment [12].

a) – Dans le diméthoxyéthane :

Les résultats des réactions de réduction dans le DME sont regroupés dans le tableau suivant. (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH_4 dans le DME à différentes températures : ($T_{\text{ref(DME)}} = 86 \text{ °C}$, temps = 4h).

Réaction	Température (°C)	Rendement (%)	Rapport cis/trans
1	0	80	77/23
2	25	76	85/15
3 [12]	T_{ref}	77	90/10

Conditions A : Indane-1,3-dione = 6.84 mmol ; NaBH_4 = 13,68 mmol ; DME : 45 ml.

La caractérisation des diols issus de ces réactions montre que toutes les expériences ont conduit à l'indane-1,3-diol sous forme d'un mélange d'isomères et les proportions déterminées après séparation sont indiquées dans le tableau II-1.

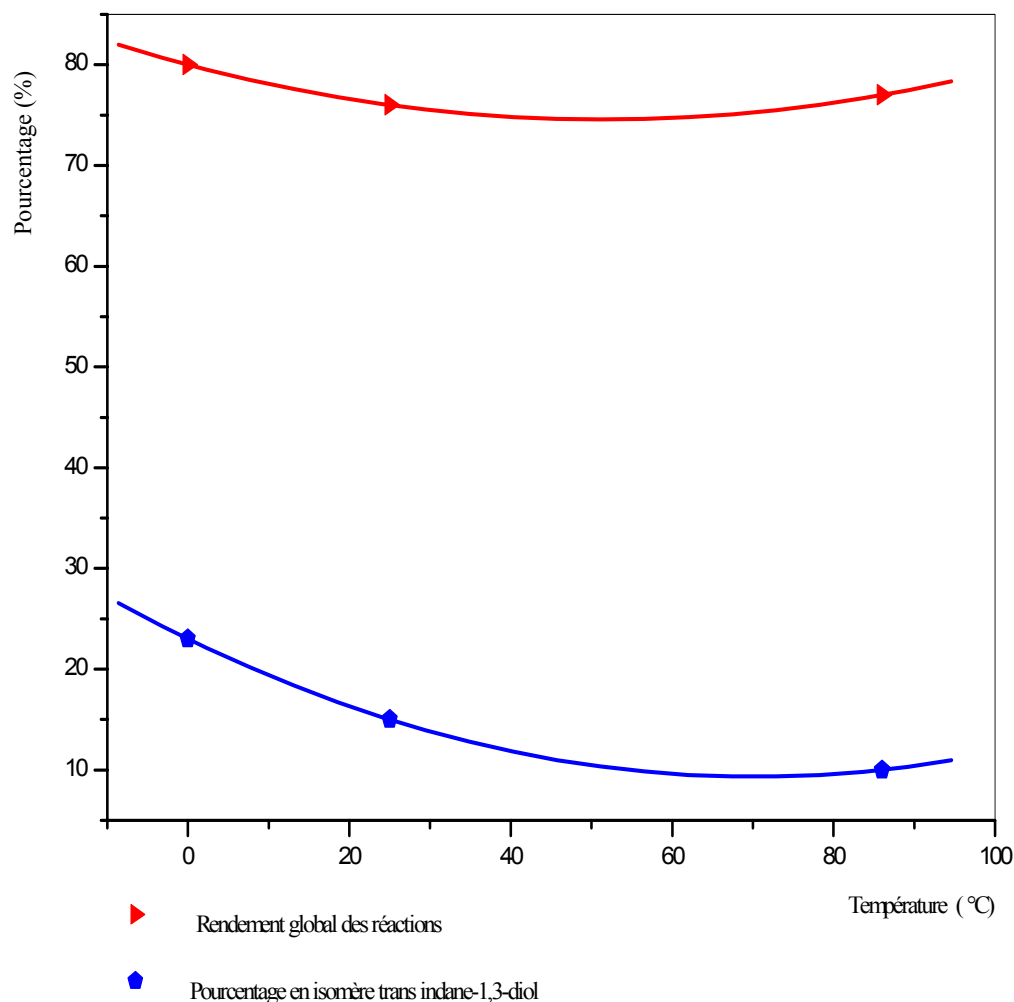


Figure II-1 : Résultats des réactions de réduction de l'indane-1,3-dione dans le DME.

Nous constatons que les rendements obtenus sont comparables pour les trois températures par contre l'abaissement de la température de réaction a permis d'augmenter la proportion de l'isomère trans comme l'illustre la figure II-1. Ce gain est d'environ 13 % si l'on compare la réaction faite à reflux avec la réaction faite à 0 °C. Ces résultats montrent donc que l'abaissement de la température de réaction n'a

pas eu d'effet négatif sur le rendement comme nous l'appréhensions mais, a favorisé, par contre, la proportion de l'isomère trans.

b)- Dans l'éther diéthylique anhydre :

Les résultats des réactions de réduction faites dans l'éther diéthylique anhydre sont portés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH₄ dans l'éther diéthylique anhydre à différentes températures : (T_{ref} = 35 °C temps = 4h)

Réaction	Température (°C)	Rendement (%)	Rapport cis/trans
4	0	0	-
5	25	0	-
6 ^[12]	T _{ref}	0	-

Conditions A: Indane-1,3-dione = 6.84 mmol ; NaBH₄ = 13,68 mmol ; l'éther : 45 ml.

Nous constatons que la réduction dans ce solvant n'a pas eu lieu même à basse température. Ces résultats négatifs relatifs à la réaction de réduction de l'indane-1,3-dione dans l'éther diéthylique anhydre seraient attribuables à l'insolubilité de NaBH₄ dans ce solvant.

c)- Dans le tétrahydrofurane :

Les résultats de la réduction de l'indane-1,3-dione dans le tétrahydrofurane aux différentes températures sont portés dans le tableau II-3:

Tableau II-3: Réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH₄ dans le tétrahydrofurane à différentes températures : (T_{ref} = 65 °C, temps = 4h)

Réaction	Température (°C)	Rendement (%)	Rapport cis/trans
7	0	94	83/17
8	25	92	88/12
9 ^[12]	T _{ref}	0	-

Conditions A: Indane-1,3-dione = 6.84 mmol ; NaBH₄ = 13,68 mmol ; THF : 45 ml.

Ces résultats montrent que la réduction dans le THF n'a pas eu lieu à température de reflux, comme il a été constaté dans un travail précédent [12] alors qu'elle est réussie à température ambiante ainsi qu'à 0 °C, températures pour lesquelles nous avons obtenu des rendements de 92 % pour l'ambiante et 94 % pour 0 °C (figure II-2). Nous pouvons remarquer que ces rendements sont supérieurs à ceux obtenus dans le diméthoxyéthane à températures équivalentes exceptée pour la température de reflux.

Ces résultats laissent à penser que le tétrahydrofurane réagit à haute température avec le borohydrure de sodium et de ce fait ne joue pas le rôle de solvant mais plutôt celui d'un réactif qui réagirait avec NaBH₄ à haute température plus vite que ne le fait l'indane-1,3-dione avec le dit réducteur. Nous enregistrons par ailleurs un gain de 5 % en isomère trans indane-1,3-diol lorsque la réaction est faite à 0 °C plutôt qu'à la température ambiante.

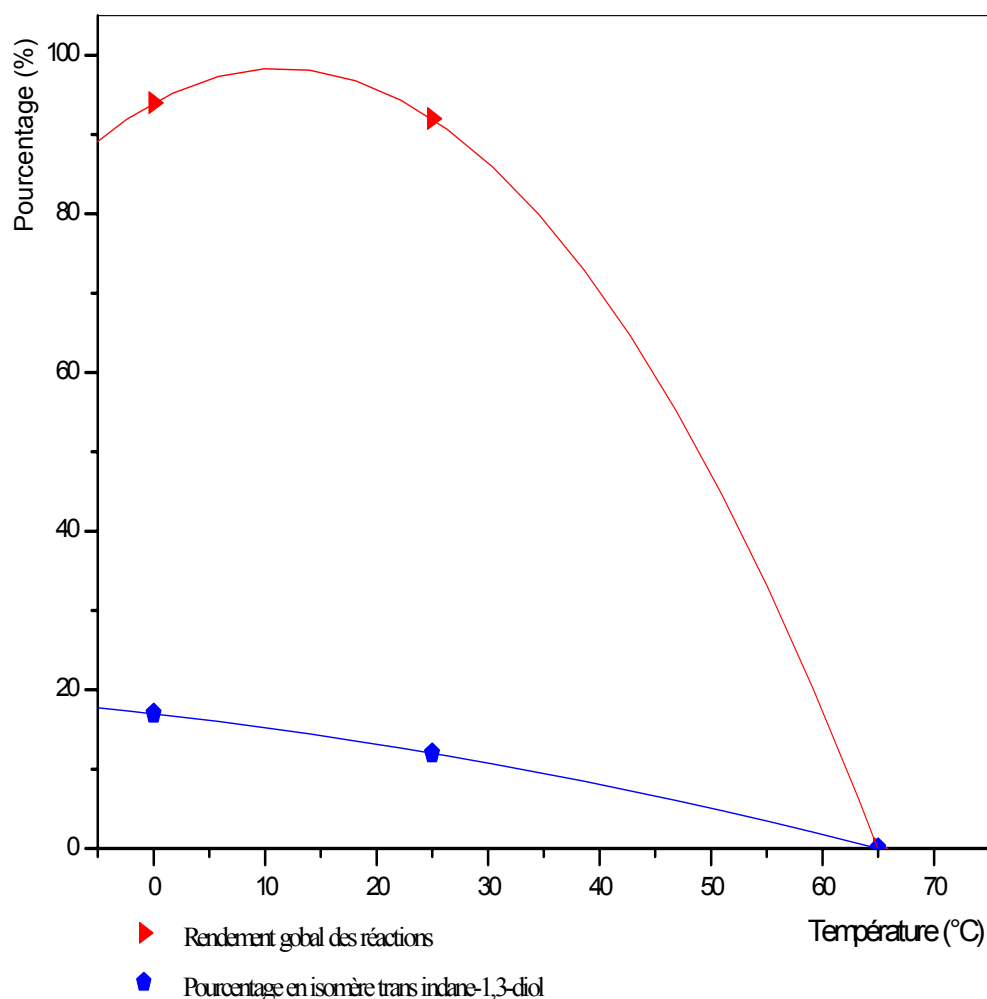


Figure II-2 : Résultats des réactions de réduction de l'indane-1,3-dione dans le THF.

Par la suite, nous avons étendu aux solvants hydroxylés, notre étude de l'influence de la nature des solvants sur la réaction.

d) – Solvants hydroxylés :

Notre choix des solvants hydroxylés est justifié par le fait que le borohydrure de sodium est soluble dans la plupart des solvants de ce type. Parmi ces solvants nous avons choisi l'éthanol et le méthanol car ces solvants solubilisent parfaitement l'indane-1,3-dione [4,83].

En outre, il est porté dans la bibliographie que les solvants hydroxylés ont la particularité de réagir avec le borohydrure de sodium pour donner des réactifs

volumineux de types alkoxyborohydrure : $\text{NaBH}_{4-n}(\text{OR})_n$ ($n \leq 3$) plus réactifs que NaBH_4 [25] qui sont susceptibles d'avoir une réactivité et une sélectivité particulière lors de la réduction des groupements carbonyles. Ces espèces alkoxyborohydrures se forment par processus de dismutation et cela en compétition avec la réaction de réduction (Schéma II-2).

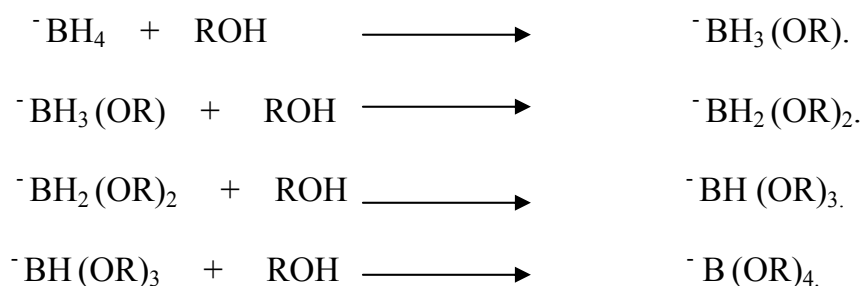


Schéma II-2 : Réactions de dismutation des alkoxyborohydrures.

Nous avons ainsi effectué la réduction de l'indane-1,3-dione dans l'éthanol et le méthanol à différentes températures en utilisant toujours le même mode opératoire.

d)-1- Dans l'éthanol :

Les résultats de la réduction dans l'éthanol à différentes températures sont portés dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH_4 dans l'éthanol à différentes températures : ($T_{\text{ref}} = 78-80 \text{ }^\circ\text{C}$, temps = 4h)

Réaction	Température ($^\circ\text{C}$)	Rendement (%)	Rapport cis/trans
10	0	86	84/16
11	25	87	83/17
12	T_{ref}	96	84/16

Conditions A : Indane-1,3-dione = 6.84 mmol ; NaBH_4 = 13,68 mmol ; Ethanol : 45 ml.

La figure II-3 montre l'influence de la température sur la réduction de l'indane-1,3-dione dans l'éthanol.

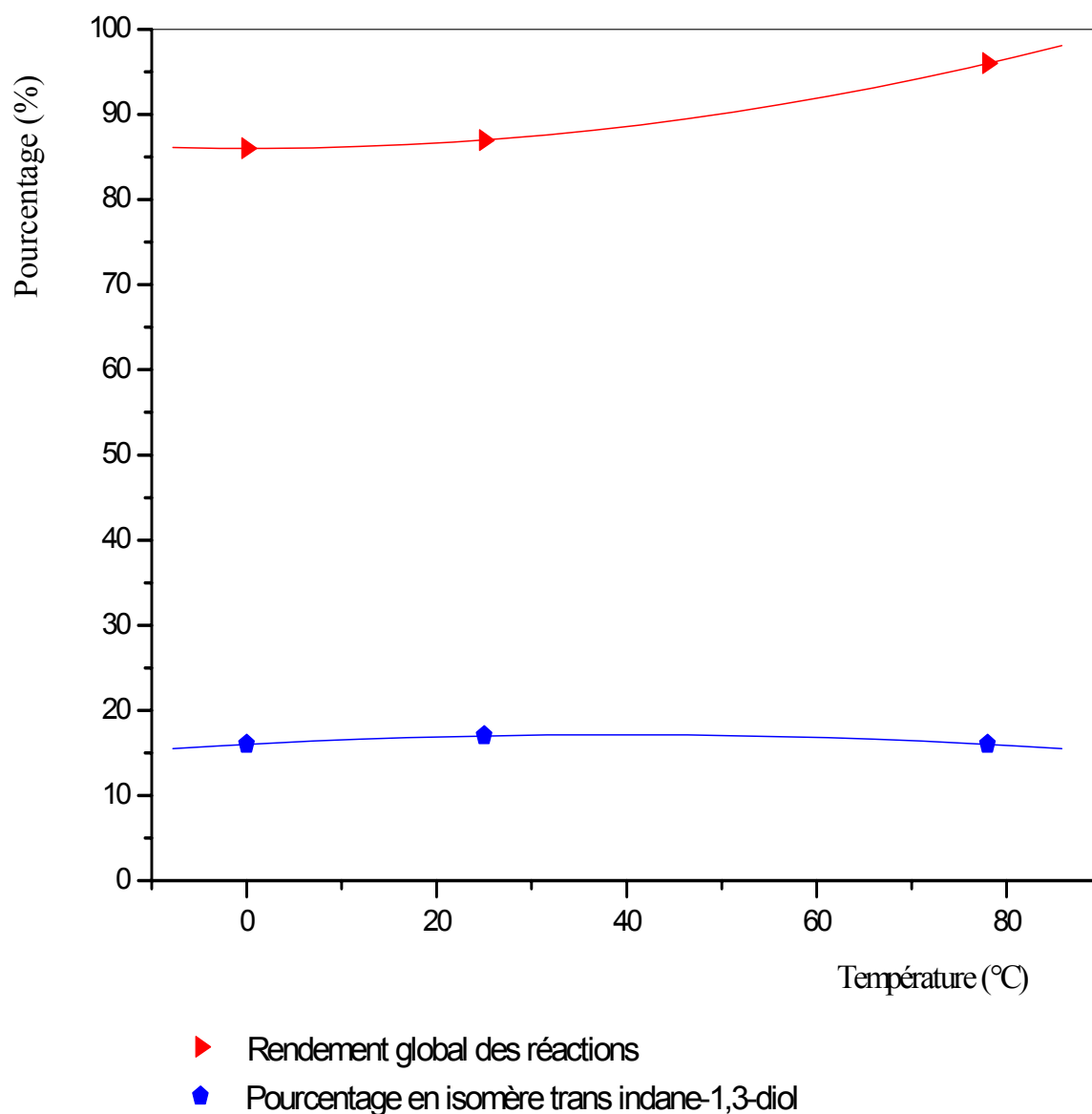


Figure II-3 : Résultats des réactions de réduction de l'indane-1,3-dione dans l'éthanol.

Nous constatons que la réduction dans l'éthanol donne de meilleurs résultats à reflux. En effet, la réaction est presque totale à cette température. Le rendement global de la réaction augmente de 10 % lorsque la réaction est faite au reflux au lieu de 0 °C mais nous remarquons qu'il n'y a aucune influence de la température sur la proportion en isomères cis et trans pour cette réaction dans ce solvant (Tableau II-4 et Figure II-3).

d)-2- Dans le méthanol :

Le tableau II-5 regroupe les résultats de la réduction de l'indane-1,3-dione dans le méthanol à différentes températures.

Tableau II-5 : Réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH₄ dans le méthanol à différentes températures : (T_{ref} = 65 °C, temps = 4h)

Réaction	Température (°C)	Rendement (%)	Rapport cis/trans
13	0	0	-
14	25	0	-
15	T _{ref}	0	-

Conditions A : Indane-1,3-dione = 6.84 mmol ; NaBH₄ = 13,64 mmol ; Méthanol : 45 ml.

Le tableau ci-dessus montre que la réduction n'a pas eu lieu dans le méthanol quel que soit la température de la réaction comme il a été constaté dans des travaux précédents [12].

La comparaison des caractéristiques physiques du méthanol et de l'éthanol n'a pas permis d'expliquer le résultat négatif obtenu avec le méthanol et l'obtention du diol avec l'éthanol [83,84].

L'explication serait par contre dans la réactivité du solvant vis-à-vis du NaBH₄. En effet, le méthanol réagit très rapidement avec le borohydrure de sodium pour donner les espèces méthoxyborohydrures par dismutation. Ce processus se termine par la formation du tétraméthoxyborohydrure [4,27] et le NaBH₄ se trouve alors totalement désactivé (Schéma II-3).

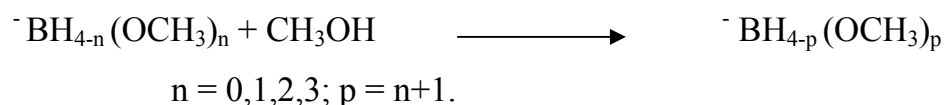


Schéma II-3 : Réactions de dismutation des espèces méthoxyborohydrures.

Nous avons alors recherché d'autres conditions opératoires et nos investigations nous ont amené à opérer un changement au mode opératoire afin d'éviter dans la mesure du possible la réaction totale entre NaBH_4 et le méthanol. Ce changement consiste à additionner d'abord l'indane-1,3-dione au méthanol dans le ballon réactionnel, ensuite, le borohydrure de sodium est ajouté d'un seul trait au milieu réactionnel (Condition B).

Nous avons alors constaté que la réaction a conduit à l'indane-1,3-diol pour les trois températures étudiées tout comme pour l'éthanol avec des rendements importants. Nous remarquons cependant une baisse de rendement d'environ 10 % et une légère baisse de la proportion en isomère trans, ce qui nous a conduit à faire une expérience à très basse température avec ce solvant. Nous avons alors obtenu pour la première fois une proportion en isomère trans avoisinant les 30 % ce qui constitue un résultat appréciable.

L'ensemble des résultats sont portés dans le tableau II-6 et illustrés par la figure II-4.

D'après les résultats, nous remarquons que l'influence de la température, du point de vue rendement, est comparable pour l'éthanol et le méthanol mais elle est plus importante, du point de vue stéréochimie, dans le cas du méthanol.

Tableau II-6 : Réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH_4 dans le méthanol à différentes températures : (temps = 4h)

Réaction	Température (°C)	Rendement (%)	Rapport cis/trans
16	-78	82	75/25
17	0	84	80/20
18	25	85	82/18
19	T_{ref}	95	85/15

Conditions B : Indane-1,3-dione = 6.84 mmol ; NaBH_4 = 13,68 mmol ; Méthanol : 45 ml.

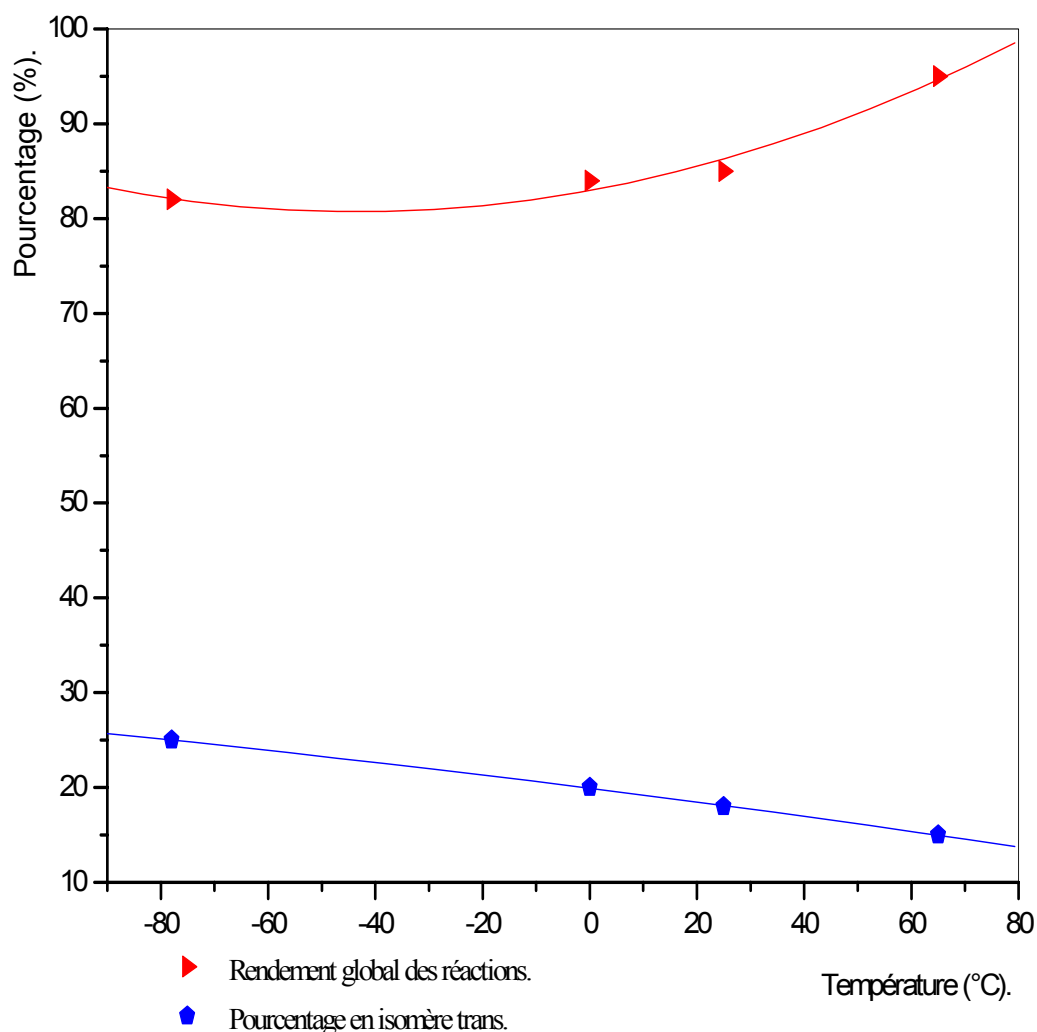


Figure II-4 : Résultats des réactions de réduction de l'indane-1,3-dione dans le méthanol.

Nous pouvons donc conclure que la réactivité des espèces alkoxyborohydrures dans les solvants hydroxylés augmente avec la température ce qui n'est pas le cas du borohydrure de sodium dans les solvants non hydroxylés.

I-1-2- Influence du solvant :

D'après les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la température de réaction sur la réduction, nous avons constaté que la nature du solvant jouait également un rôle important lors de la réduction de l'indane-1,3-dione. Nous avons remarqué que chaque solvant pouvait influencer doublement cette réaction par d'une part une

influence sur le rendement global et d'autre part une influence sur la stéréochimie de la réaction (Figure II-5).

En effet dans la première série de réaction réalisée dans le diméthoxyéthane, l'éther diéthylique ou le tétrahydrofurane, nous avons enregistré une augmentation d'environ 15 % du rendement global de la réaction dans le THF par rapport au DME, à température ambiante et à 0 °C. Cependant, le meilleur taux en isomère trans est enregistré dans le DME à 0 °C.

Nous avons remarqué aussi que les basses températures favorisaient l'augmentation du rendement de la réaction ainsi que le taux en isomère trans indane-1,3-diol alors que dans le cas des solvants hydroxylés le rendement est meilleur à reflux.

Nous constatons que les solvants hydroxylés donnent globalement de meilleurs résultats par rapport aux autres solvants, ce qui laisse à penser que les espèces de type alkoxyborohydrures « partiels » seraient plus réactives que NaBH₄ seul (cas des solvants non hydroxylés). Cet effet est illustré par le gain en rendement qui a été d'environ 20 % lorsque la réaction a été faite dans l'éthanol à reflux par rapport à la réaction faite dans le DME toujours à reflux.

Nous remarquons également d'après les tableaux II-4 et II-6 que les rendements des réactions de réduction dans le méthanol sont légèrement inférieurs à ceux dans l'éthanol. Cela peut être expliqué par la durée de vie des espèces alkoxyborohydrures. Comme nous l'avons expliqué auparavant, la réaction de NaBH₄ avec le méthanol est plus rapide qu'avec l'éthanol. Par conséquent, le tétraméthoxyborohydrure se forme plus rapidement que le tétraéthoxyborohydrure et de ce fait, le méthanol consomme rapidement et totalement les hydrures susceptibles d'être fournis aux carbonyles de l'indane-1,3-dione.

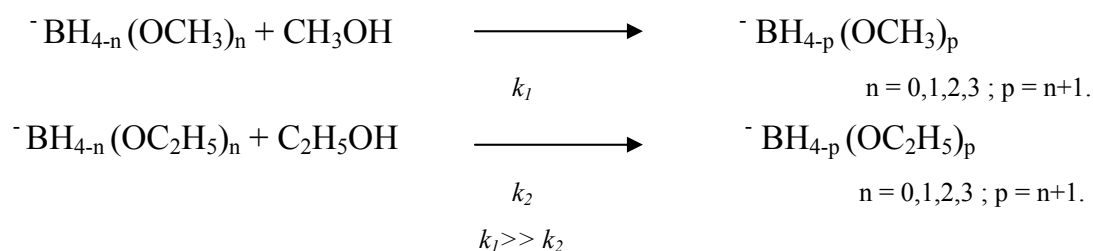


Schéma II-4 : réactions de dismutation des espèces alkoxyborohydrures.

En ce qui concerne la stéréochimie de la réaction, nous remarquons que dans le cas de la réduction dans l'éthanol, la température n'influe pas sur le rapport des deux isomères alors que dans le méthanol, on note une augmentation de 5 % du dérivé trans lorsque la réaction de réduction est faite à 0 °C plutôt qu'au reflux.

Un autre solvant particulier a été par la suite utilisé dans la réduction de l'indane-1,3-dione : il s'agit de l'eau. Ce travail fait partie du travail de magister de S.Souilah [85]. La réaction a été faite à 5°C, à l'ambiante et à reflux. Le meilleur rendement enregistré en utilisant ce solvant a été obtenu à température ambiante alors que les taux en isomère trans indane-1,3-diol sont comparables pour les trois températures.

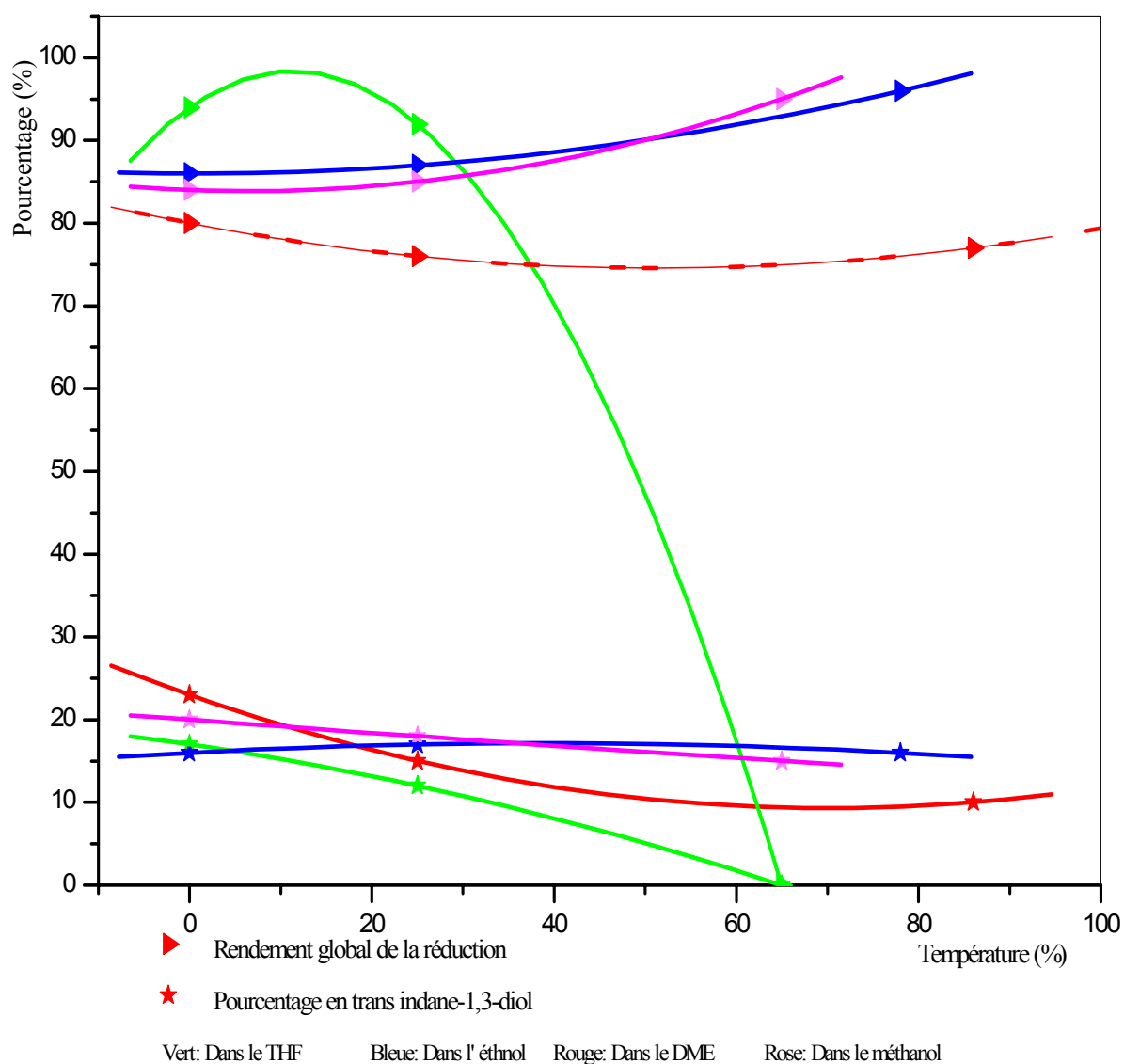


Figure II-5 : Influence du solvant sur la réduction de l'indane-1,3-dione par NaBH₄.

I-1-3- Influence des catalyseurs CeCl₃ et NiCl₂:

Après avoir étudié l'effet de la température et du solvant sur la réduction de l'indane-1,3-dione, nous avons examiné l'influence des catalyseurs sur le rendement global de la réaction ainsi que sur sa stéréochimie.

Une étude bibliographique approfondie a montré que le chlorure de nickel et le chlorure de cérium ont été souvent associés au borohydrure de sodium lors de la réduction de diverses cétones encombrées [18-22,25-30]. Ces composés avaient, toutefois, des influences plus ou moins importantes sur le résultat final de la réaction.

a)- Cas du NaBH₄/NiCl₂ :

Le borohydrure de sodium forme avec le chlorure de nickel anhydre, dans certaines conditions de préparation, un complexe sous forme de précipité noir plus sélectif que NaBH₄. Il en résulte de cette réaction un dégagement d'hydrogène et le complexe fonctionnerait alors comme un catalyseur d'hydrogénation catalytique classique d'après les explications et conclusions des auteurs ayant associé le NiCl₂ au NaBH₄ [18,21].

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que J.M.Khurana et S.Chauhan [21] en utilisant le DME comme solvant afin d'examiner le rôle qu'exercerait le NiCl₂ anhydre sur la réduction et sur les proportions relatives des deux isomères.

Les deux groupements fonctionnels de l'indane-1,3-dione ont été réduits. Le rendement global de la réaction est de 79 % et la proportion relative des isomères est de 82/18 (Tableau II-7).

Tableau II-7 : Résultats de la réaction de réduction de l'indane-1,3-dione par NaBH₄ en présence de NiCl₂ anhydre dans le DME à température ambiante: temps = 4h

Réaction	Catalyseur	Rendement (%)	Rapport cis/trans
2	Sans catalyseur	76	85/15
20	NiCl ₂ anhydre	79	82/18

Conditions A: La dione= 6.84mmol ; NaBH₄=123.1mmol ; NiCl₂= 41.04mmol; DME: 45 ml.

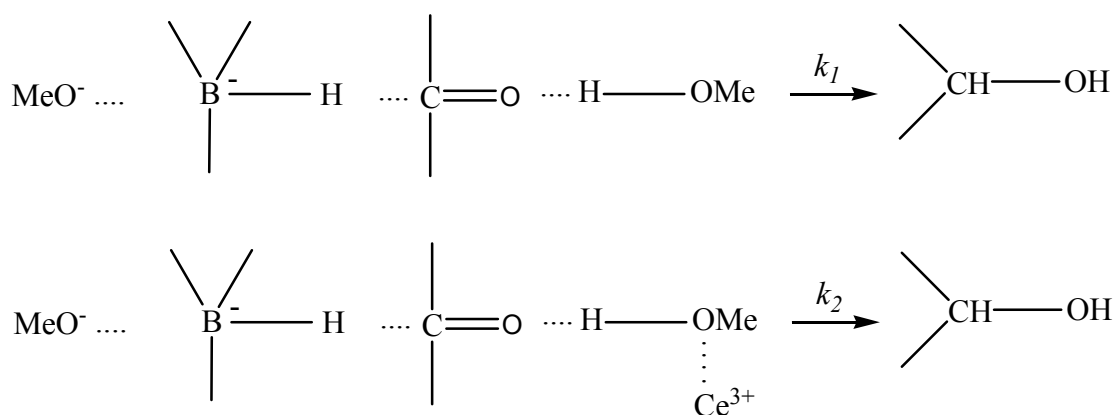
D'après les valeurs des rendements obtenus, nous pouvons dire que NiCl_2 n'a pas apporté une amélioration à la réduction puisque les résultats obtenus sont comparables à ceux de la réaction faite en absence de catalyseur. La seule différence est une très légère augmentation (environ 3 %) du pourcentage en dérivé trans lorsque la réaction est faite en présence de NiCl_2 .

Il paraît intéressant de comparer ce résultat avec celui de la réaction faite par Guemour concernant l'hydrogénation catalytique en présence de Palladium [12], réaction qui n'a conduit qu'à un seul isomère en l'occurrence le cis avec un rendement de 60 %. Le fonctionnement de $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$ via ce composé qui agit comme un catalyseur d'hydrogénation catalytique classique ne serait donc pas l'explication la plus appropriée.

b)- Cas du $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$:

L'efficacité du couple $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$, appelé aussi réactif de Luche, dans la réduction sélective de cétones cycliques encombrées a été également rapportée dans la littérature [22-30]. Ce réactif est couramment utilisé dans les solvants hydroxylés et en particulier le méthanol à cause de sa petite taille par rapport aux autres solvants hydroxylés.

Dans ce cas, l'ion Ce^{3+} intervient à deux niveaux, il modifie d'une part la géométrie et la densité électronique du système, ce qui permet une meilleure activation du groupement carbonyle et catalyse d'une autre part la décomposition de l'ion BH_4^- vers la formation des méthoxyborohydrures, comme le montre le schéma illustrant le mécanisme proposé par J.L.Luche (Schéma I-7).



$$k_1 \ll k_2$$

Schéma I-7: Effet de l'ion Ce^{3+} sur la densité électronique du système.

Par ailleurs, il est mentionné dans la plupart des publications traitant de ce sujet, la sensibilité à la température de la réaction de réduction en présence du couple $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$.

De ce fait, nous avons effectué la réduction de l'indane-1,3-dione en présence de CeCl_3 aux trois températures suivantes : 25 °C, 0 °C et – 78 °C. La réaction a été faite dans le méthanol en raison de la taille de la molécule de méthanol favorisant la formation d'un complexe actif $\text{Ce}^{3+}/\text{MeOH}$ qui activerait plus le méthoxyborohydrure vis-à-vis du carbonyl et d'autre part ce solvant est celui qui est susceptible de favoriser davantage la formation de l'isomère trans si l'on compare, dans des travaux publiés, l'influence de ce solvant associé au CeCl_3 sur le pourcentage de la stéréosélectivité de diverses cétones [27,30].

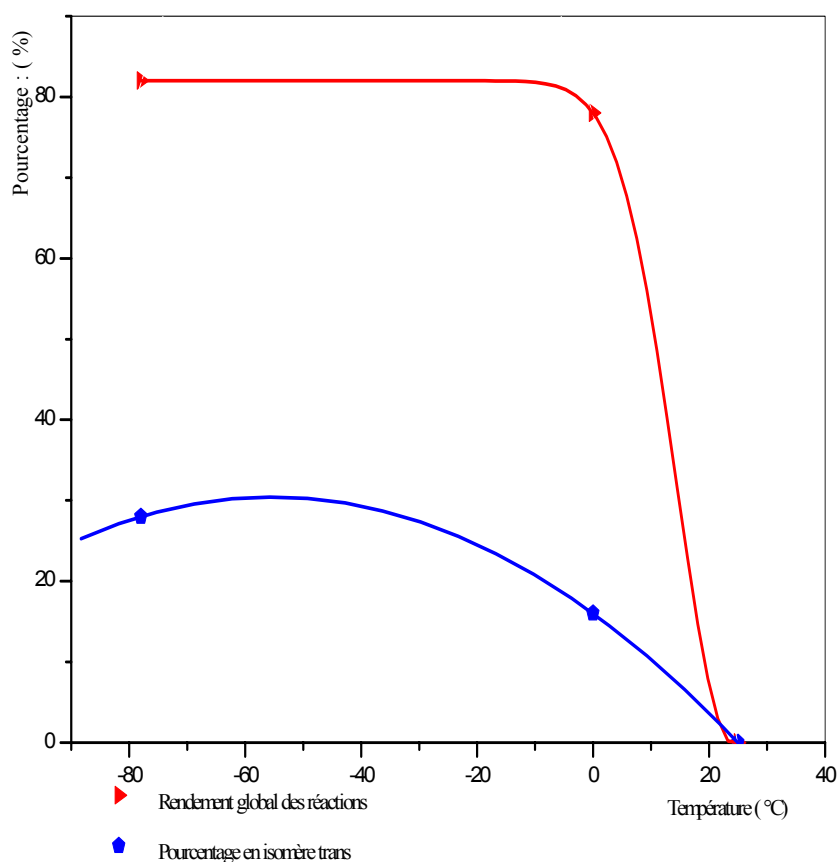
Le tableau II-8 regroupe les rendements obtenus ainsi que les pourcentages des isomères cis et trans pour l'ensemble des réactions faites dans le méthanol en présence de $\text{NaBH}_4 / \text{CeCl}_3$ et en présence de NaBH_4 seul pour chaque température.

La figure II-6 illustre les résultats des réactions de réduction en présence du CeCl_3 et la figure II-7 illustre la comparaison entre la réaction de réduction faite avec ou sans présence de CeCl_3 .

Tableau II-8 : Résultats des réactions de réduction de l'indane-1,3-dione par NaBH_4
avec ou sans CeCl_3 à différentes températures :(solvant=méthanol, temps = 4h)

Réaction	Température	CeCl_3	Rendement	Rapport des isomères
18	25	-	85	82/18
21		CeCl_3	-	-
17	0	-	84	81/19
22		CeCl_3	78	84/16
16	-78	-	82	75/25
23		CeCl_3	83	72/28

Conditions B: Indane-1,3-dione = 6.84 mmol; NaBH_4 = 13.68 mmol; CeCl_3 = 13.68 mmol;
Méthanol: 45ml.

**Figure II-6** : Résultats des réactions de réductions en présence de CeCl_3 .

Les rendements obtenus lors des réactions de réduction faites en présence du catalyseur CeCl_3 montrent l'influence prépondérante de la température sur la présence du catalyseur.

On constate que la réduction en présence de CeCl_3 n'a pas eu lieu à l'ambiante alors qu'elle a lieu à $0\text{ }^\circ\text{C}$ et $-78\text{ }^\circ\text{C}$, avec un gain de 12 % en isomère trans lorsque la réaction est faite à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ comme le montre la figure II-6.

Si on compare maintenant les résultats des réactions effectuées en présence de $\text{NaBH}_4 / \text{CeCl}_3$ avec ceux des réactions effectuées en présence de NaBH_4 sans CeCl_3 , on remarque que la réaction faite à l'ambiante n'a pas eu lieu en présence de CeCl_3 alors qu'elle est réussie en présence de NaBH_4 seul. On remarque aussi une diminution du rendement global en présence de CeCl_3 à $0\text{ }^\circ\text{C}$ alors qu'à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, les résultats enregistrés avec ou sans catalyseur sont comparables (Figure II-7).

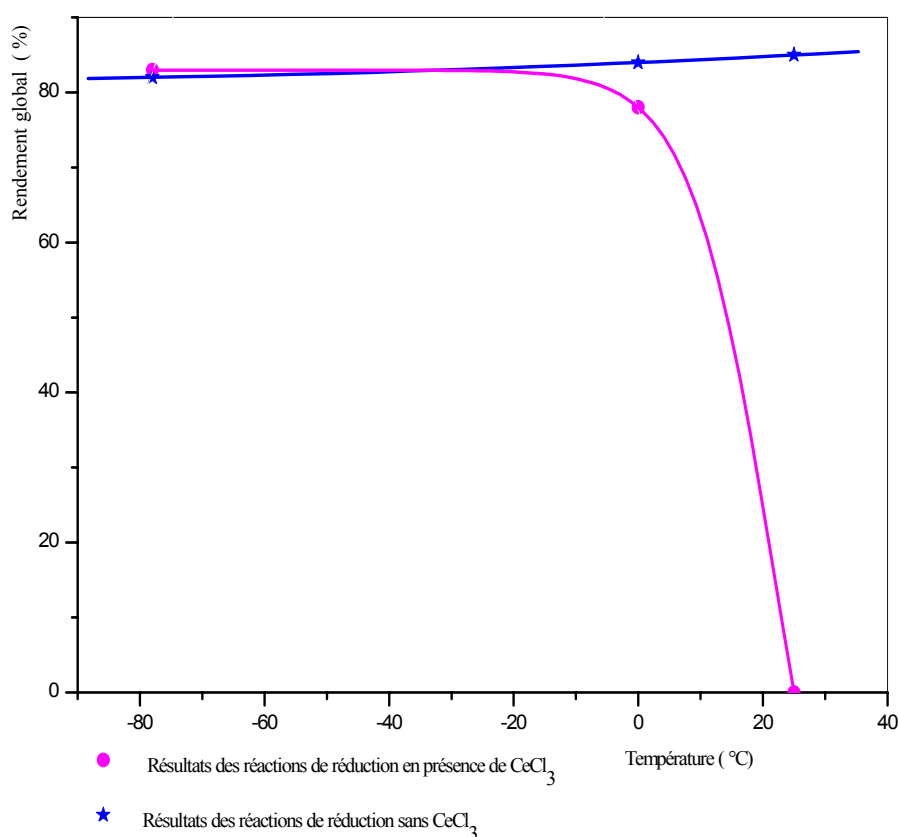


Figure II-7 : Influence du CeCl_3 sur la réduction de l'indane-1,3-dione.

En effet, dans le cas des réductions en présence du couple $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$, deux réactions compétitives ont lieu : la réaction de réduction proprement dite et la formation des espèces méthoxyborohydrures qui va mener finalement vers la formation du tétraméthoxyborohydrure inactif. Dans le cas de la réduction de l'indane-1,3-dione à température ambiante, l'ion Ce^{3+} accélère davantage la réaction de NaBH_4 avec le solvant, ce qui mène vers la désactivation de l'agent réducteur avant que la réduction ne puisse se produire. Cette réaction est, Cependant, largement éliminée à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ [27], ce qui explique les résultats comparables avec ou sans CeCl_3 .

D'après cette étude de l'influence d'additifs susceptibles de jouer un rôle catalytique lors de la réaction, on peut donc conclure que les catalyseurs NiCl_2 et CeCl_3 n'ont pas amélioré de manière sensible la réactivité de NaBH_4 lors de la réduction de l'indane-1,3-dione et le CeCl_3 n'a pas joué sur la stéréosélectivité de la réaction comme attendu.

I-2- Réduction par NaBH_3CN :

En restant dans la même famille de réducteur, à savoir les hydrures de bore, nous avons utilisé un autre agent réducteur qui est : le cyanoborohydrure de sodium. D'après certains travaux rapportés dans la littérature [5,35,39], ce dernier est très stable dans les milieux acides ($\text{pH}=3$) et soluble dans les solvants hydroxylés, il présente également un changement de réactivité en fonction du pH du milieu ce qui permet la réduction d'une plus large gamme de composés organiques avec une sélectivité remarquable.

Nous avons donc effectué la réduction de l'indane-1,3-dione en présence de NaBH_3CN en utilisant le méthanol comme solvant à température ambiante et en suivant le même mode opératoire que R.F.Borch [35].

Au bout de quatre heures de réaction, le rendement atteint est d'environ 35 %. Cette valeur est relativement faible comparé aux valeurs des rendements obtenus avec NaBH_4 . Le rapport des isomères cis /trans est de 85/15.

Par la suite, nous avons prolongé le temps de réaction jusqu'à 48 heures mais nous n'avons pas relevé de changements notables dans les résultats.

I-3- Séparation des diastérisomères :

La réduction de l'indane-1,3-dione en présence du borohydrure de sodium et du cyanoborohydrure de sodium dans les différentes conditions opératoires a conduit à un mélange de diastérisomères cis indane-1,3-diol et trans indane-1,3-diol dont les pourcentages ont été donnés auparavant. Ces pourcentages ont été évalués après séparation par lavages successifs à l'acétone.

En effet des tests de solubilité effectués sur ce mélange dans différents solvants organiques ont révélé que l'acétone solubilisait parfaitement le trans indane-1,3-diol et très faiblement le cis indane-1,3-diol. Nous avons suivi cette séparation par RMN. En effet, la caractérisation par RMN ^1H des filtrats issus de ces lavages a montré que les pics correspondants à l'isomère cis, à savoir les deux multiplets à 1,6 et 2,74 ppm attribués aux protons du groupement méthylène du cycle pentanique de la molécule cis indane-1,3-diol, diminuaient au fur et à mesure des lavages à l'acétone jusqu'à disparition complète de cet isomère du mélange et obtention de l'isomère trans indane-1,3-diol pur.

Nous avons également séparé les deux isomères par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le mélange méthanol / chloroforme dans le rapport 1/99.

II- Caractérisation :

II-1- Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les deux isomères indane-1,3-diol synthétisés ont été caractérisés qualitativement par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de spectroscopie FTIR de marque Nicolet type 560 à une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de scan à 64.

Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles contenant l'indane-1,3-diol dans du KBr. Afin d'éliminer toute trace d'humidité, un séchage des pastilles préparées a été effectué à 40 °C durant 48h.

Le spectre FTIR de l'indane-1,3-dione a été pris comme référence (figure II-8). Nous présentons dans les figures II-9 et II-10 les spectres FTIR correspondants aux cis indane-1,3-diol et trans indane-1,3-diol, respectivement.

On constate dans les spectres FTIR des deux isomères l'apparition des bandes de vibrations d'élongation des liaisons O-H à 3253 cm^{-1} – 3312 cm^{-1} et la disparition des pics des vibrations d'élongation des liaisons carbone-oxygène des groupements carbonyles qui apparaissent dans le spectre de l'indane-1,3-dione dans la zone située entre 1708 cm^{-1} et 1746 cm^{-1} . L'absence de ce signal dans les spectres des cis et trans indane-1,3-diol confirme la réduction totale des groupements carbonyles de l'indane-1,3-dione.

Les vibrations d'élongation des liaisons C-H du noyau aromatique se manifestent entre 3036 cm^{-1} et 3057 cm^{-1} .

Les vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupement méthylène du cyclopentane apparaissent dans la zone située entre 2687 cm^{-1} et 2972 cm^{-1} .

Les vibrations d'élongation des liaisons --C=C-- du cycle ortho substitué apparaissent dans la zone située entre 1446 et 1473 cm^{-1} .

Le pic vers 1324 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation dans le plan des groupements hydroxyles.

On constate également la disparition du pic situé à 1258 cm^{-1} attribuable aux vibrations de déformation des liaisons C-H du groupement méthylène situé entre les deux groupements carbonyles de l'indane-1,3-dione et l'apparition d'un pic à 1215

cm^{-1} dû aux vibrations de déformation du groupement méthylène situé entre les deux fonctions alcools dans le diol.

Le signal à 1040 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison -C-O- des groupements hydroxyles.

Enfin, les signaux à 600 cm^{-1} et 671 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation hors plan de la liaison -O-H.

Nous avons identifié les signaux des spectres RMN ^1H pour les deux isomères en s'aidant des données bibliographiques [86] et des travaux précédents [12]. Ces attributions sont regroupées ci-dessous, pour chaque isomère.

Cis indane-1,3-diol :

- Un multiplet à 7,3 ppm est attribué aux protons du noyau aromatique.
- Un doublet à 5,4 ppm est attribué aux protons des deux groupements hydroxyles.
- Un massif à 4,8 ppm est attribué aux protons des carbones tertiaires.
- Deux multiplets à 2,74 ppm et 1,6 ppm sont attribués aux protons Ha et Hb, respectivement.
- Un multiplet à 2,5 ppm attribué aux protons du solvant.

Trans indane-1,3-diol :

- Un multiplet à 7,3 ppm est attribué aux protons du noyau aromatique.
- Un doublet à 5,3 ppm est attribué aux protons des deux groupements hydroxyles.
- Un massif à 4,2 ppm est attribué aux protons des carbones tertiaires
- Un multiplet à 2,1 ppm est attribué aux protons du groupement méthylène.
- Un multiplet à 2,9 ppm attribué aux protons du solvant.
- Un pic vers 2,8 ppm attribué à l'eau contenue dans l'acétone.

II-2-2- RMN ¹³C:

L'analyse par RMN ¹³C a confirmé la structure des diols obtenus. Nous constatons que les spectres des deux isomères sont comparables et les déplacements sont comparables. Nous donnons dans la figure II-15 le spectre RMN ¹³C du cis indane-1,3-diol dans le DMSO-d₆:

Nous avons fait les attributions suivantes :

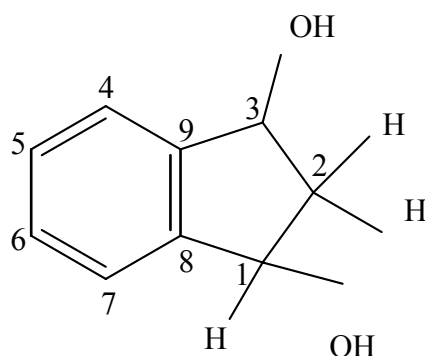


Schéma II-6 : Numérotation des carbones de l'indane-1,3-diol.

- Le signal à $\delta = 46,958$ ppm est attribué au carbone méthylène (2).
- Le signal à $\delta = 70,361$ ppm est attribué aux carbones (1) et (3) liés aux groupements hydroxyles.
- Le signal à $\delta = 123,913$ ppm est attribué aux carbones 4 et 7 et le signal à $\delta = 127,49$ ppm est attribué aux carbones (5), (6) du noyau aromatique.
- Le signal à $\delta = 145,092$ ppm est attribué aux carbones quaternaires (8 et 9).

Pour l'isomère trans les déplacements chimiques des différents carbones de la molécule sont comparables à ceux de l'isomère cis comme le montre l'ensemble des attributions des différents déplacements des spectres RMN ¹³C du cis et trans indane-1,3-diol données dans le tableau II-9.

Tableau II-9 : Déplacements chimiques des signaux du cis indane-1,3-diol.

Produits	Carbone	Déplacements chimiques (ppm)
Cis	C1 et C3	70,361.
	C2	46,958.
	C4 et C7	123,913.
	C5 et C6	127,490.
	C8 et C9	145,092.
Trans	C1 et C3	72,39.
	C2	45,87.
	C4 et C7	123,59.
	C5 et C6	127,72.
	C8 et C9	145,092.
Indane-1,3-dione	C1 et C3	197,26.
	C2	44,67.
	C4 et C7	123,03.
	C5 et C6	135,45.
	C8 et C9	143,21.

II-3- Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire confirme la composition des deux diastérisomères : cis indane-1,3-diol et trans indane-1,3-diol. Le tableau II-10 regroupe les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de l'analyse élémentaire des deux diastérisomères.

Tableau II-10 : L'analyse élémentaire du cis et du trans indane-1,3-diol.

Le composé	élément	Pourcentage	
		Valeurs Calculées (%)	Valeurs Expérimentales (%)
Cis Indane-1,3-diol	C	72.0	71.8
	H	6.7	6.57
Trans Indane-1,3-diol	C	72	72.4
	H	6.7	6.8

II-4- Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) :

L'analyse enthalpique différentielle à balayage nous a permis de déterminer la température de fusion du cis indane-1,3-diol. D'après le thermogramme DSC représenté sur la figure II-16, elle est de 192 °C (valeur au début du pic) et son enthalpie de fusion est de 248,8 J/g.

Partie B : Partie expérimentale**I- Réactifs et solvants utilisés:**

- Les solvants tels que le 1,2-dimethoxyéthane (Fluka) (99,5%), l'éther de pétrole (Fluka), le dioxane (Fluka) (99,5 %), le benzène, le méthanol (Fluka) (98 %), l'éthanol (Fluka), l'acétone (Fluka) (99,0 %) et le dichlorométhane (Fluka) ont été utilisés sans purification préalable.
- L'indane-1,3-dione (Aldrich) (97 %) a été purifiée par recristallisation [87] : elle est solubilisée d'abord dans un mélange dioxane-benzène (50/50), puis précipitée dans l'éther de pétrole.
- Les agents de réduction : NaBH_4 , NaBH_3CN (Accros) (95 %) ainsi que les sels : $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (Fluka) $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ (Fluka) (99,0 %) et MgSO_4 ont été utilisés sans purification préalable.

II- Mode opératoire :

II-1- Réduction par NaBH_4 :

a) - Mode opératoire :

On introduit dans un ballon tricol, muni d'une agitation, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant surmonté d'une garde de CaCl_2 (Schéma II-7) la quantité de NaBH_4 solubilisée dans 20 ml de solvant et, s'il y a lieu, la quantité de catalyseur nécessaire. Ensuite, on ajoute goutte à goutte la quantité d'indane-1,3-dione solubilisée dans le solvant (environ 30 ml). Les proportions des réactifs sont portées dans le tableau II-11. On laisse le ballon réactionnel à la température choisie sous agitation pendant quatre heures. La réaction est suivie par le changement de couleur du milieu réactionnel. A la fin de la réaction, on hydrolyse avec de l'eau acidulée puis on extrait trois fois avec le chloroforme. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO_4 .

Dans le cas de l'utilisation du méthanol comme solvant, on solubilise d'abord l'indane-1,3-dione dans le méthanol puis on ajoute la quantité de NaBH_4 d'un seul trait (conditions B).

Après évaporation des solvants, on obtient un solide de couleur jaune. Le solide obtenu correspond au mélange d'isomères de l'indane-1,3-diol. La séparation est effectuée ensuite par plusieurs lavages successifs à l'acétone. On obtient un solide sous forme de cristaux blancs insolubles dans l'acétone qui correspond au cis indane-1,3-diol. La partie soluble donne un produit visqueux de couleur marron clair transparent correspondant au trans indane-1,3-diol.

b) - Préparation de NiCl_2 anhydre :

Lorsque le chlorure de nickel est utilisé comme catalyseur, il est préparé par déshydratation à la flamme de $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ sous azote. Le solide qui a initialement une couleur verte passe d'un aspect humide à un solide sec de couleur jaune.

Tableau II-11 : Proportions des réactifs utilisées dans les réactions de réduction de l'indane-1,3-dione par NaBH₄.

Réactions	Indane-1,3-dione (g)	NaBH ₄ (g)	Catalyseur (g)
1-19	1	0,52	-
20	1	4,65	NiCl ₂ anhydre 5,32
21-23	1	0,52	CeCl ₃ (H ₂ O) ₇ 5,09

Remarques :

Dans le cas de la réduction en présence de NiCl₂ anhydre, on verse d'abord l'indane-1,3-dione et NiCl₂, puis on ajoute NaBH₄ goutte à goutte car la réaction entre NaBH₄ et NiCl₂ est très exothermique. On note l'apparition immédiate d'un solide de couleur noir commodément fin et un dégagement d'hydrogène. Avant l'hydrolyse, le mélange réactionnel est dilué avec 75 ml de dichlorométhane.

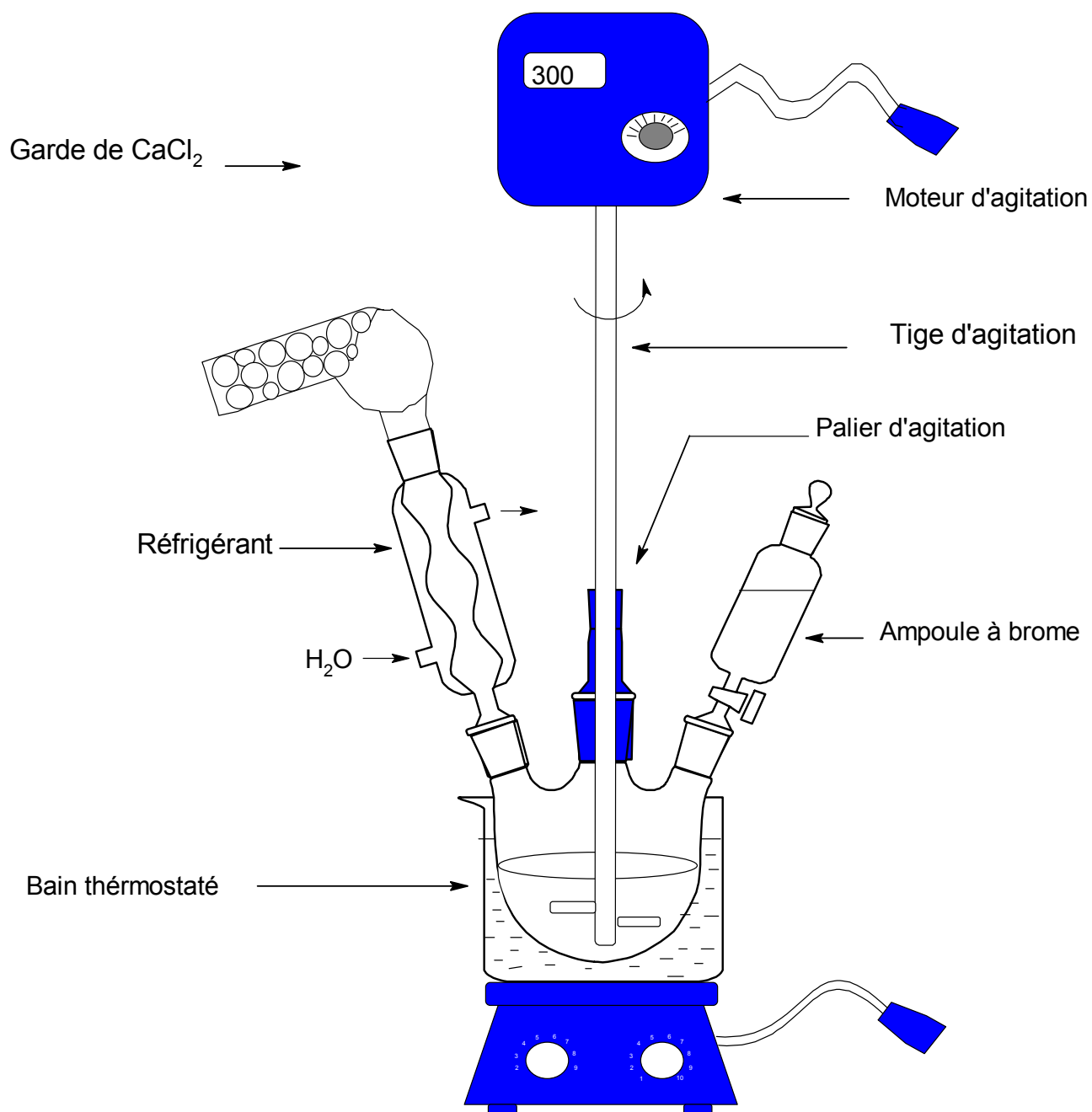


Schéma II-7: Montage de la réduction.

II-2- Réduction par NaBH₃CN :

a) - Mode opératoire :

Nous avons effectué la réduction selon le procédé décrit dans les travaux de R.F.Borch [35]. On utilise le même montage réactionnel que précédemment.

On introduit dans le ballon 1g (6,8 mmol) de l'indane-1,3-dione solubilisée dans 60 ml de méthanol et 0,86 g (13,7 mmol) de NaBH₃CN solubilisé dans 20 ml de méthanol. On ajoute lentement à travers l'ampoule à brome, une solution de HCl - méthanol (2N). Dès que le pH de la solution est stabilisé vers 4, on arrête le versement de la solution. On note alors la quantité de solution ajoutée. Elle correspond environ à 28 ml. On laisse le mélange réactionnel sous agitation magnétique à température ambiante pendant quatre heures en maintenant la valeur du pH par addition de quantités nécessaire du mélange HCl – méthanol.

La réaction est suivie en se basant sur l'aspect du milieu réactionnel. En effet, la solution change de couleur du grenat au marron clair. A la fin de la réaction, on hydrolyse puis on extrait trois fois au chloroforme. Les phases organiques sont réunies. Après évaporation des solvants, on obtient un produit de couleur verte dont la caractérisation par IR confirme le signal à 1700 cm⁻¹ correspondant au groupement carbonyle. Par contre, la phase aqueuse donne après évaporation de l'eau un produit organique de couleur blanche qui correspond à l'indane-1,3-diol.

Le rendement global de la réaction est de : 35% en indane-1,3-diol avec un rapport des isomères cis et trans de : 85/15.

SYNTHÈSE DES POLYESTERS

I - Introduction :

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté de l'influence des différents paramètres tels que : la température, la nature du solvant, la nature des réducteurs et des catalyseurs sur la synthèse de l'indane-1,3-diol. Au cours de ce chapitre, nous étudierons la synthèse d'un polyester à partir de l'un des isomères de l'indane-1,3-diol. Cet isomère est celui que nous avons obtenu en plus grande proportion, à savoir le cis.

Dans la synthèse des polyesters, la structure des monomères utilisés (aliphatiques ou aromatiques) et la technique de polycondensation employée, à savoir, la polycondensation en solution, la polycondensation interfaciale et la polycondensation en masse sont des facteurs déterminants qui permettent d'avoir des conséquences directes sur les propriétés physico-chimiques du matériau recherché.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la polycondensation en solution entre le diol et le chlorure de l'acide isophtalique. En fonction de la température d'ébullition du solvant, on peut travailler à des températures plus ou moins élevées permettant de solubiliser les différents réactifs présents dans le milieu réactionnel.

II- Mode opératoire :

II-1- Produits :

- Le chlorure de l'acide isophtalique (Fluka > 99 %) a été purifié par cristallisation dans l'hexane [83].
- Le cis indane-1,3-diol est synthétisé (comme décrit dans le chapitre II).

II-2- Solvants :

- Le dichlorométhane (Fluka > 98 %), le 1,2-dichloroéthane (Fluka > 99 %), la pyridine (Fluka), l'hexane (Fluka), l'éther diéthylique (Fluka) ont été utilisés sans purification préalable.

II -3- Mode opératoire :

Le ballon dans lequel sont faites les polycondensations est un tricol (100 ml) muni d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. Ce dernier passe au travers d'un piège rempli de P_2O_5 . Le ballon est plongé dans un bain porté à la température voulue. Le montage expérimental est représenté sur la figure III-1. On verse une solution de 0,3 g (1,998 mmol) du cis indane-1,3-diol dans 5ml de pyridine, puis on ajoute goutte à goutte une solution de 0,4056 g (1,998 mmol) du chlorure de l'acide isophtalique solubilisé dans 6ml de solvant. Le solvant utilisé est soit le dichlorométhane ou le 1,2-dichloroéthane. La réaction est maintenue sous agitation vigoureuse à 0 °C pendant 20 minutes, puis elle est portée au reflux. La réaction est poursuivie pendant 2 heures sous agitation.

A la fin de la réaction, on précipite la solution dans l'hexane.

Les polymères obtenus sont récupérés par filtration. Après plusieurs lavages à l'eau et à l'éther diéthylique, ils sont séchés sous vide à 45 °C pendant 24h.

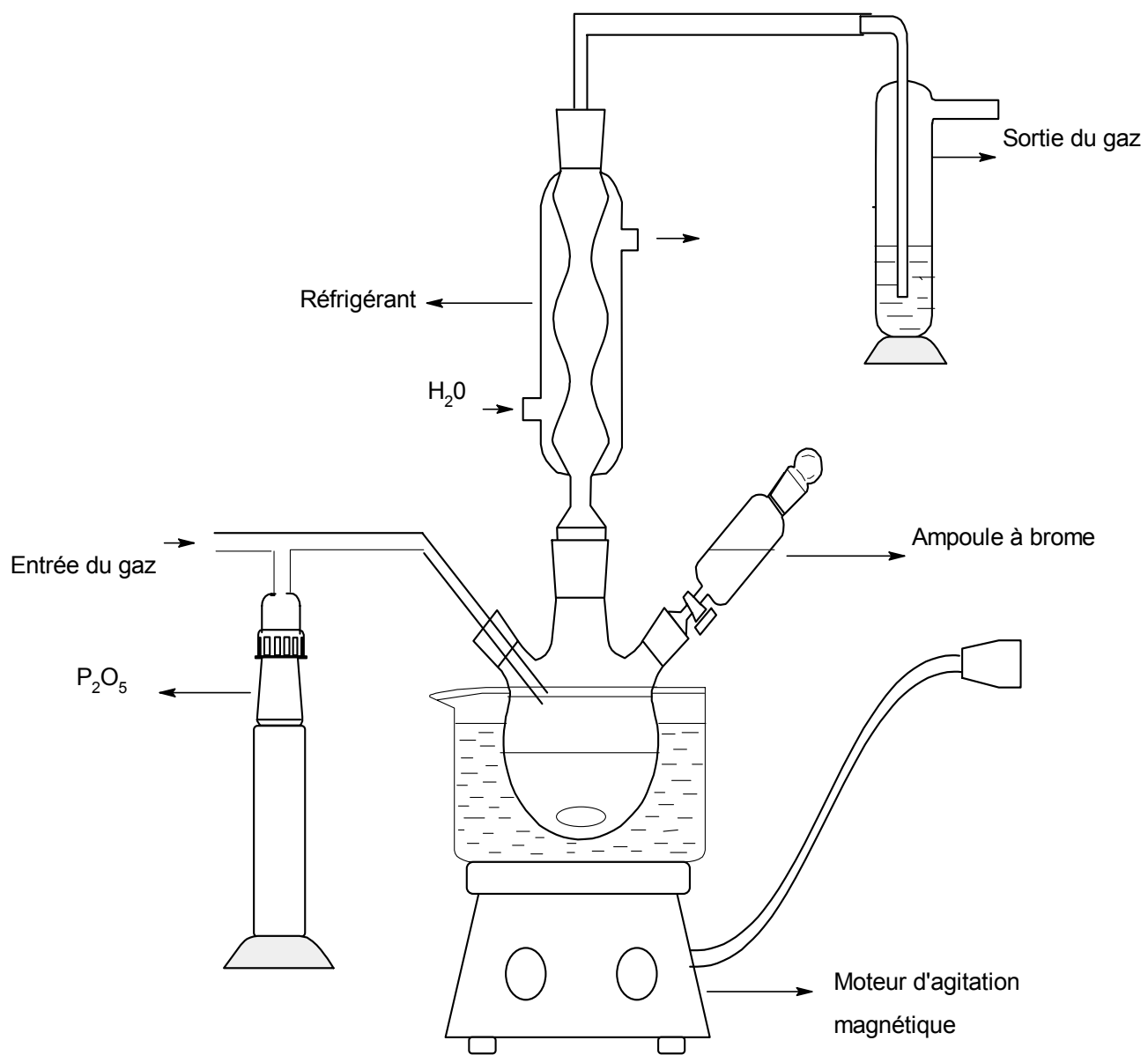


Figure III-1 : Montage des réactions de polycondensation en solution.

III - Synthèse des polyesters :

Nous nous sommes inspiré d'un mode opératoire typique [52] pour réaliser la polycondensation en solution du cis indane-1,3-diol avec le chlorure de l'acide isophtalique en faisant varier certains facteurs tels que la température et le solvant. Les réactions de polycondensation ont été effectuées en utilisant des quantités stœchiométriques en co-monomères dans le dichlorométhane ou le 1,2-dichloroéthane en présence de la pyridine (Schéma III-1).

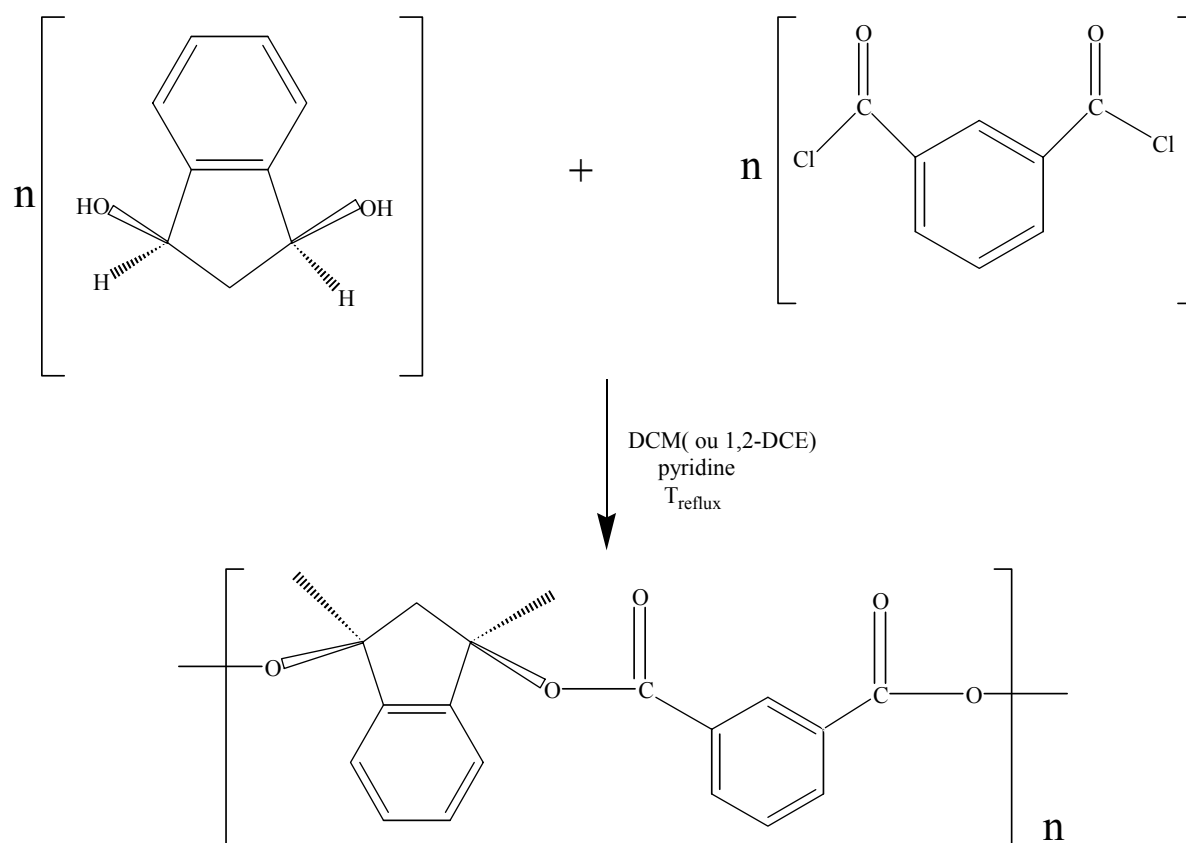


Schéma III-1 : Polycondensation du cis indane-1,3-diol avec le chlorure de l'acide isophtalique.

Les polymères obtenus dans le dichlorométhane et le 1,2-dichloroéthane sont notés respectivement PICI(I) et PICI(II). Les rendements moyens obtenus sont donnés dans le tableau III-1 :

Tableau III-1 : Bilan des réactions de polycondensation en solution du cis indane-1,3-diol avec le chlorure de l'acide isophtalique :
(temps = 2 h, température = 0 °C et T_{ref})

Référence du polymère	Solvant	T (Reflux) (°C)	Rdt (%)
PICI (I)	DCM	40	50
PICI (II)	1,2-DCE	82	60

Conditions : Cis indane-1,3-diol = 1.998 mmol ; Chlorure de l'acide isophtalique = 1.998 mmol, Pyridine : 5ml ; Solvant : 6ml.

Nous avons obtenu un rendement moyen de 50 % en utilisant le dichlorométhane comme solvant et 60 % en utilisant le 1,2-dichloroéthane.

Ceci laisse à penser qu'il y aurait une influence de la température de réaction sur le rendement et que le 1,2-dichlorométhane permet d'augmenter la température de la réaction ce qui entraîne une amélioration sensible des rendements. D'autres travaux menés parallèlement au laboratoire concernant l'utilisation du 1,1,2,2-tetrachloroéthane avec le chlorure de l'acide téréphtalique ont confirmé cette influence des solvants chlorés [85].

Les polyesters obtenus ont été caractérisés par FTIR, RMN ^1H , DSC et par viscosimétrie.

IV- Caractérisation des produits:

IV-1- Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier : (FTIR)

Les polymères ont été caractérisés qualitativement par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de marque Nicolet type 560 à une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de scan à 64. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles contenant le polymère mélangé au KBr. Afin d'éliminer toutes les traces d'humidité, un séchage des différentes pastilles a été effectué à 40 °C durant 48 heures.

La figure III-1, montre le spectre FTIR correspondant au polymère PICI (II).

L'examen du spectre de l'un de nos polymères permet de constater l'apparition d'un pic intense à 1750 cm^{-1} caractérisant les groupements carbonyles de la fonction ester confirmant ainsi, que la polycondensation a bien eu lieu.

Une large bande apparue autour de 3345 cm^{-1} est attribuée à la bande harmonique du groupement carbonyle.

Nous observons également un pic à 1410 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des liaisons -C=C- du noyau aromatique et un pic à 1278 cm^{-1} attribué aux vibrations de déformation des liaisons -C-H des groupements méthylènes.

Nous remarquons également les vibrations d'élongation des liaisons -C-O-C- en position ortho du noyau aromatique dans la région 1100 cm^{-1} et les vibrations d'élongation des liaisons -C-O à 937 cm^{-1} .

Le tableau III-2 regroupe les attributions des principaux pics.

Tableau III-2: Vibrations principales du polyester PICI (II) :

Déplacement (cm^{-1})	Nature, déplacement et attribution du signal
3345	Groupement carbonyle harmonique.
3139	Vibration d'élongation des liaisons C-H aromatiques.
2991	Vibration d'élongation du groupement méthylène du cyclopentane.
1750	Groupement carbonyle C=O de la fonction ester.
1410	Vibrations d'élongation des liaisons -C=C- du noyau aromatique.
1278	Vibration de déformation de la liaison -C-H du groupement méthylène.
1100	Vibration d'élongation de la liaison C-O-C en position ortho du noyau aromatique.
937	Vibration d'élongation de la liaison C-O.
515 -716	Vibrations de déformation hors plan des liaisons C-H aromatiques.

IV-2- Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du proton :

(RMN ^1H)

Les polymères synthétisés ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton à l'aide d'un spectromètre Varian (300MHz) en utilisant le dichlorométhane et le chloroforme deutériés comme solvant et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

L'examen des spectres RMN du proton des deux polyesters PICI (I) et PICI (II) représentés respectivement sur les figures III-2 et III-3 confirme la structure de nos polymères. Cette dernière est représentée dans le schéma III-2

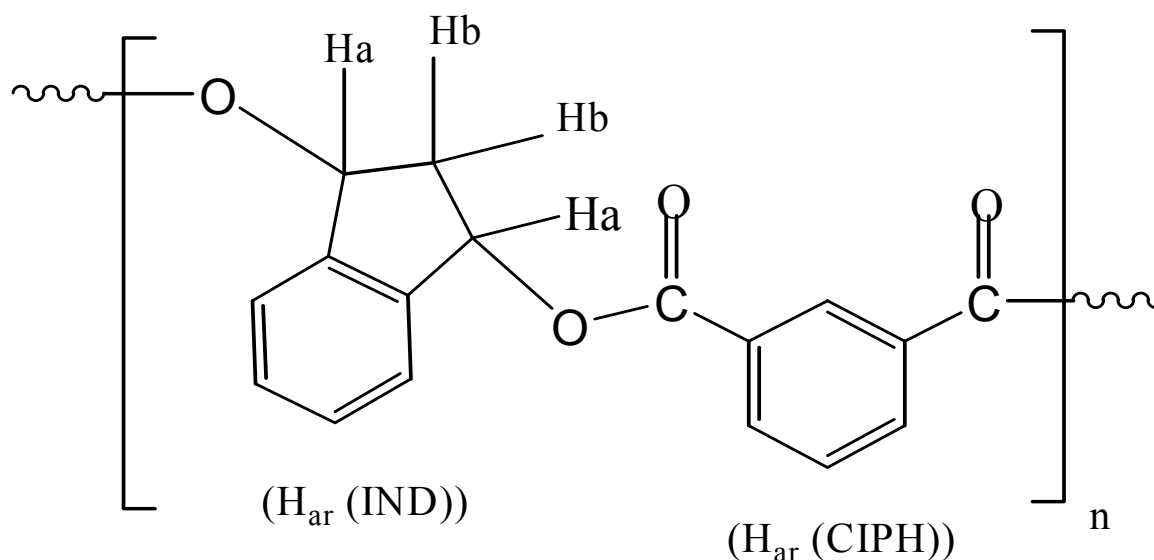


Schéma III-2 : Structure du polymère.

L'analyse qualitative, nous a permis de faire les attributions suivantes :

- L'apparition de deux massifs à 8,66 ppm et 8,19 ppm que l'on attribue aux protons du noyau aromatique des motifs isophtaliques.
- Un massif à 7,4 ppm est attribué aux protons du noyau aromatique des motifs indaniques.
- Un signal à 6,29 ppm est attribué aux protons des carbonnes tertiaires.

- Deux massifs à 1,4 ppm et 2,42 ppm attribués aux protons des groupements méthylènes.

- Un massif à 5,32 ppm attribué aux protons du solvant.

Enfin on note la disparition du pic dû aux groupements hydroxyles de l'indane-1,3-diol.

Nous regroupons dans le tableau III-3 l'ensemble des déplacements chimiques des différents protons de nos polymères.

Tableau III-3: RMN ^1H – Tableau récapitulatif des déplacements chimiques du poly (cis indane-1,3-diol - acide isophtalique).

Protons	Déplacements chimiques : (ppm)
H _{ar} (ISPH)	8,66 – 8,19
H _{ar} (INDN)	7,4
Ha	6,29
Hb	1,4 et 2,42

IV-3- Caractérisation par viscosimétrie :

La viscosimétrie est la technique la plus utilisée dans la caractérisation des polymères en solution, notamment dans l'estimation des masses moléculaires moyennes. C'est une méthode très ancienne, qui reste la plus utilisée en raison de la simplicité de l'appareillage et de la rapidité de l'exploitation des mesures. Cette mesure constitue un paramètre qui permet d'accéder rapidement et de manière peu onéreuse à certaines informations sur un polymère donné et d'envisager un domaine d'utilisation.

Les mesures sont faites à partir d'une solution de concentration connue en polymère. Dans notre cas, des solutions de polymères de concentration initiale égale à 0.5 g/dl, ont été préparées dans le DMF. L'étude viscosimétrique de ces solutions soigneusement filtrées a été menée à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde dans un bain thermostaté à 25 °C.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ des solutions polymériques est donnée par la relation suivante

$$[\eta] = \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right]_{C=0} \quad (1)$$

Elle est déduite par extrapolation à dilution infinie de la viscosité réduite définie par la relation de Huggins

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (2)$$

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque du polymère.

K_H : Constante de Huggins.

C : Concentration de la solution polymérique.

La viscosité réduite est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \approx \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

Où : t Temps d'écoulement de la solution.

t₀ Temps d'écoulement du solvant.

η Viscosité absolue de la solution.

η₀ Viscosité absolue du solvant.

La figure III-4 représente la variation de viscosité réduite η_{red} en fonction de la concentration du polyester dans le DMF à 25 °C.

Les valeurs des viscosités intrinsèques de nos polyesters sont données dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Viscosités intrinsèques des polyesters dans le DMF à 25 °C.

Polymères	[η] (dl/g)
PICI (I)	0.24
PICI (II)	0.28

Ces valeurs sont du même ordre que celles retrouvées lors de la polycondensation en solution du cis indane-1,3-diol et le chlorure de l'acide téréphtalique dans le dichlorométhane et le 1,2-dichloroéthane [85].

D'après la littérature, ces valeurs sont considérées comme des viscosités moyennes, valeurs que présentent les polymères aromatiques ayant des masses moléculaires moyennes. Notons que les polymères de ce type peuvent être utilisés dans l'industrie des films [88].

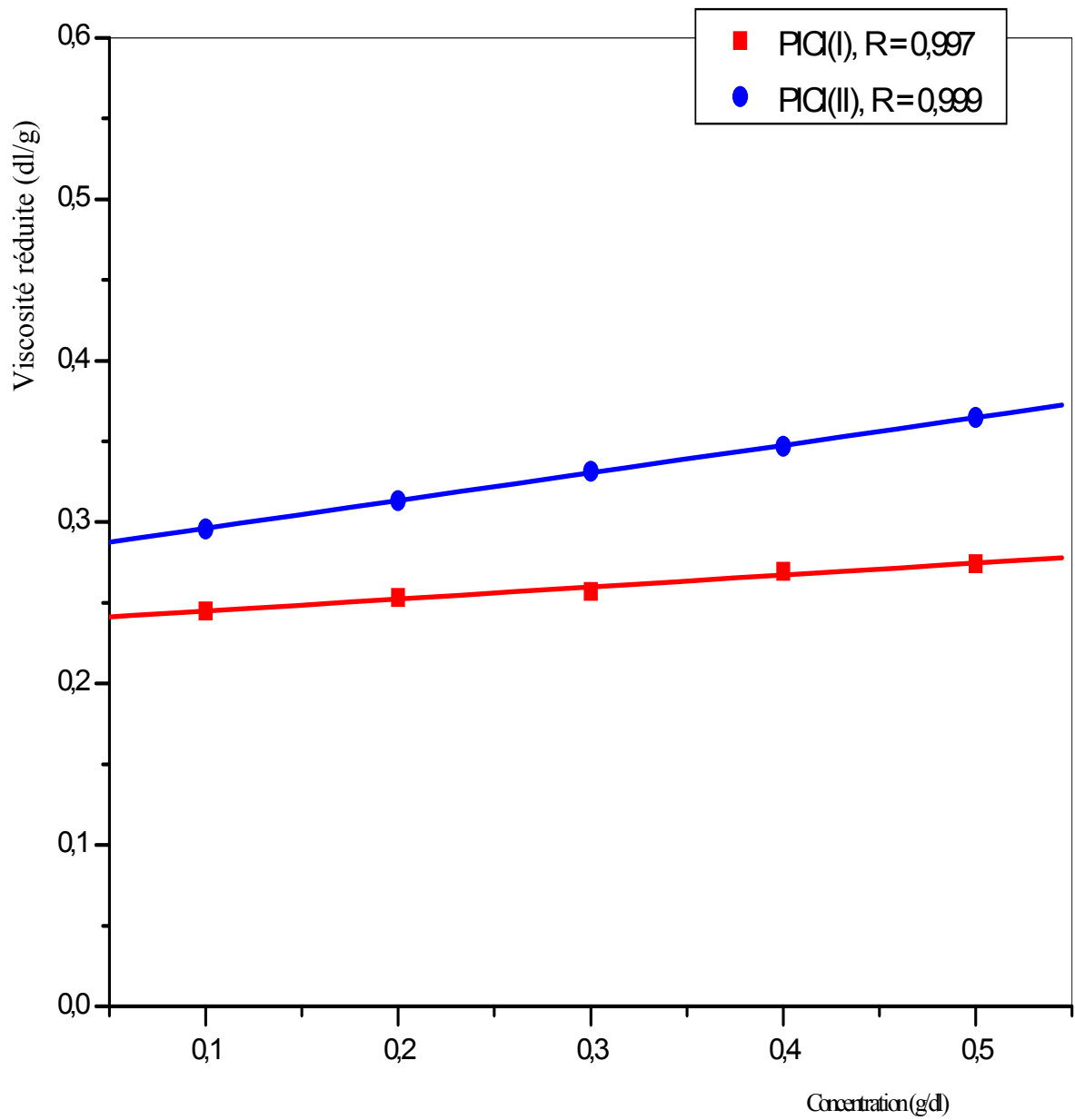


Figure III-4 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration des polyesters.

IV-4- Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle à Balayage : (DSC)

Les polymères subissent des changements d'état en fonction de leur température d'utilisation. Ces changements entraînent une variation de leurs propriétés physiques et mécaniques. Deux températures sont importantes à cet égard : la température de transition vitreuse et la température de fusion.

Les polymères semi cristallins sont caractérisés par une température de fusion T_f associée à une enthalpie ΔH . Au delà de la température de fusion, le polymère peut être liquide ou viscoélastique selon sa masse moléculaire.

Nos polymères synthétisés ont fait l'objet d'une étude thermique par analyse enthalpique différentielle à balayage à l'aide d'un appareil de marque DSC 7 Perkin Elmer avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min.

Les échantillons ont subi deux passages. Après le premier passage, l'échantillon est refroidi lentement avant d'être chauffé pour le 2^{ème} passage.

Les thermogrammes obtenus sont présentés sur les figures III-5 et III-6

Les valeurs des températures de transition vitreuse sont données dans le tableau III-5.

Tableau III-5: Bilan d'analyse thermique différentielle à balayage (DSC).

Références des polymères	Tg (°C)
PICI (I)	61.41
PICI (II)	66.56

Dans le cas du polymère synthétisé dans le dichlorométhane (PICI (I)) on observe une température de transition vitreuse autour de 61 °C et celle du polymère synthétisé dans le 1,2-dichloroéthane (PICI(II)) est aux environs de 66 °C.

On constate que les valeurs de température de transition vitreuse des polymères PICI (I) et PICI (II) sont légèrement inférieures à celles d'autres polymères synthétisés dans notre laboratoire à partir de l'indane-1,3-diol (mélange d'isomères : 90 % cis et 10% trans) et le chlorure d'acide téréphtalique. Ces derniers ayant des transitions vitreuses comprises entre 70 °C et 80 °C [47].

Nos résultats corroborent certains travaux cités dans la littérature [49], qui mentionnent qu'en général les températures de transition vitreuse des polymères à base d'acide isophtalique sont inférieures à celles des polymères à base d'acide téréphtalique.

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était la recherche des conditions les plus optimales possibles de la réduction de l'indane-1,3-dione en présence des agents réducteurs de type hydrure de bore notamment le borohydrure de sodium et le cyanoborohydrure de sodium. Lors de cette étude, nous avons examiné l'influence de la température, la nature du solvant et la présence de catalyseur sur cette réaction.

Cette réaction a conduit à l'indane-1,3-diol sous ses deux formes diastéréoisomères, le cis indane-1,3-diol et le trans indane-1,3-diol dont l'isomère cis est majoritaire.

Nous avons amélioré le rendement global de cette synthèse. Dans certain cas les rendements sont quantitatifs. Nous avons également amélioré la proportion de l'isomère trans par rapport aux premiers travaux effectués dans le diméthoxyéthane [12]. Un taux de 28 % en dérivé trans a été obtenu à basse température.

Les résultats obtenus nous autorisent à faire les conclusions suivantes :

- ❖ Dans le cas des solvants non hydroxylés, tels que : le diméthoxyéthane et le tétrahydrofurane le rendement global de la synthèse de l'indane-1,3-diol est meilleur à basse température alors que pour les solvants hydroxylés, tels que : l'éthanol et le méthanol les rendements sont meilleurs à reflux.
- ❖ La température de la réaction et la nature du solvant sont deux facteurs déterminant dans la réduction de l'indane-1,3-dione en présence du borohydrure de sodium.
- ❖ L'addition des catalyseurs le chlorure de cérium et le chlorure de nickel n'apporte aucune amélioration notable à cette réduction.
- ❖ Le cyanoborohydrure de sodium est un mauvais réducteur de l'indane-1,3-dione.

- ❖ La formation du dérivé trans indane-1,3-diol est favorisée à basse température, notamment à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le méthanol.

Dans le cas des polymérisations, seules les polycondensations avec le cis indane-1,3-diol ont été faites. Nous avons effectué la synthèse d'un nouveau polyester aromatique à base du chlorure de l'acide isophtalique et du cis indane-1,3-diol par polycondensation en solution dans les solvants aliphatiques chlorés.

La structure des polymères a été confirmée par FTIR, RMN ^1H et DSC.

Ce travail sera complété par l'étude d'autres facteurs pouvant orienter la réaction de réduction de l'indane-1,3-dione vers la formation du dérivé trans de manière majoritaire et l'utilisation de chacun des isomères dans la synthèse de polyesters aromatiques et si possible d'orienter la réaction exclusivement vers l'un ou l'autre des monomères afin de synthétiser deux polyesters différents présentant une différence physique afin d'étudier les comportements thermiques de chacun qui seront certainement influencés par leur structure respective.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - J.P.Mercier, P.Goldard, Chimie organique, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1995).
- [2] - S.Patai, The Chemistry of the Carbonyl Group, Interscience Publishers, Ed John Wiley and Sons (1966).
- [3] - R.C.Hammomd, Eléments de Chimie Organique, Ed Mc.Graw Hill (1968).
- [4] - H.C.Brown, S.Krishnamurthy, Tetrahedron, 35, 567 (1979).
- [5] - C.F.Lane, Synthesis, 135 (1975).
- [6] - H.I.Schlesinger, H.C.Brown, H.R.Hoekstro, L.R.Rapp, J.Am.Chem.Soc, 75, 119 (1953).
- [7] - A.E.Finholt, AC.Bond, Jr, H.I.Schlesinger, J.Am.Chem.Soc, 69, 1199 (1947).
- [8] - Kaufmann, Ber, 30, 385 (1897).
- [9] - J.L.Burdett, M.T.Rogers, J.Am.Chem.Soc, 86, 2105 (1964).
- [10] - A.Solladié-Cavallo, C.Morsol, F.Hoenel, F.Garin, Tetra Lett, 42, 4741(2001).
- [11] - D.C.Wigfileld, Tetrahedron, 35, 449 (1979).
- [12] - H.Guemmour, Thèse de Magister, USTHB (1999).
- [13] - D.R.Williams, J.W.Benbow, T.R.Sattleberg, D.C.Ihle, Tetra Lett, 42, 859 (2001).
- [14] - K.P.Chary, R.M.Tomas, D.S.Iyengar, Indian.J.Chem, 39 B, 57 (2000).
- [15] - B.C.Ranau, A.Sarkar, A.Majee, J.Org.Chem, 62, 1841 (1997).
- [16] - R.Dalpozzo, G.Bartoli, M.Bosco, A.De niro, A.Procopio, L.Sambri, A.Tagarelli, Eur.J.Org.chem, 2971 (2001).
- [17] - S.Lin, J.A.Roth, J.Org.Chem, 44, 309 (1979).
- [18] - J.C.Sarma, M.Borbaruah, R.P.Sharma, Tetra Lett, 26, 4657 (1985).
- [19] - O.A.Brown , V.K.Ahuja, J.Org.Chem, 38, 2226 (1973).
- [20] - T.G.Back, V.I.Birss, M.Edwards, M.V.Krishna, J.Org.Chem, 53, 3815 (1988)
- [21] - J.M.Khurana, S.Chauhan, Synth Comm, 31, 3485 (2001).
- [22] - J.L.Luche, J.Am.Chem.Soc, 100, 2226 (1978).

- [23] - Chung, Sung Kee, *J. Org. Chem*, 44, 1014 (1979).
- [24] - S.Kano, Y.Yuasa, S.Shibuya, *Chem. Commun*, 796 (1979).
- [25] - A.Krief, D.Surleraux, H.Frauenrath, *Tetra Lett*, 29, 6157 (1988).
- [26] - A.Krief, D.Surléraux, W.Dumont, P.Pasau, Ph.Lecomte, *Pure & Appl.Chem*, 62, 1311 (1990).
- [27] - A.Krief, D.Surleraux, *Synlett*, 273 (1991).
- [28] - A.Krief, D.Surleraux, T.Ollevier, L.Provins, W.Dumont, *New Horizons In Organic Synthesis* Nair, V.; Kumar, S.Eds.New Internationnal Publishers, New Delhi, India, 104 (1997).
- [29] - A.L.Gemal, J.L.Luche, *J.Org.Chem*, 4187 (1979).
- [30] - A.L.Gemal, J.L.Luche, *J.Am.Chem.Soc*, 103, 5454 (1981)
- [31] - A.F.Cockerill, G.L.O.Davies, R.C.Harden, D.M.Rackham, *Chem. Rev*, 73, 553 (1973).
- [32] - D.C.Wigfield, F.W.T.Gawland, *Tetra lett*, 2209 (1979).
- [33] - G.Wittig, *Liebigs. Ann. Chem*, 573, 209 (1951).
- [34] - M.M.Kreevoy, J.E.C.Hutchins, *J.Am.Chem.Soc*, 91, 4329 (1969).
- [35] - R.F.Borch, M.D.Berstein, H.D.Durst, *J.Am.Chem.Soc*, 93, 2897 (1971).
- [36] - R.O.Hutchins, M.Markowitz, *Tetra Lett*, 21, 813 (1980).
- [37] - S.Kim, C.H.Oh, J.S.K.O, *J.Org.Chem*, 50, 1927 (1985).
- [38] - S.W.Stalley, D.W.Reichard, *J.Am.Chem.Soc*, 91, 3996 (1969).
- [39] - A.F.Abdel-Magid, C.A.Maryanoff, R.G.Carson, *Tetra Lett*, 31, 5595 (1990).
- [40] - A.F.Abdel-Magid,K.G.Carson, B.C.Harris, C.A.Maryanoff,R.D.Shan,
J.Org.Chem, 61, 3849 (1996).
- [41]- G.Champetier, *Chimie Macromoléculaire*, Ed Hermann (1971).
- [42] - U.Edlund, A.-C.Albertson, *Adv Drug Deliv Reviews*, 55, 585 (2003).
- [43] - P.W.Morgan, *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Method's*,
Interscience, New York (1965).
- [44] - M.William,Eareckson, *J.Polym.Sci*, 40, 399 (1959).
- [45] - Mercier, E.Marechal, *Traité des Matériaux. Chimie des polymères*, Ed Presses
Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [46] – I. Dalmann, *Ency. Poly. Sci. Technol*, Intersciences Publishers, New-York,

- 11,1-128 (1970).
- [47] - H.Guemmour, F.Carrière, A.Benaboura, Polym. Bull., 46, 1 (2001).
- [48] - M.Okazaki, T.Hayakawa, M.Ueda, K.Takeuchi, M.Asai, J.Polym.Sci, Part A , 39, 78 (2001).
- [49] - F.Uralil, W.Sederel, J.M.Anderson, A.Hiltner, J.Polym, 20, 51 (1979).
- [50] - Y.Chern, G.J.Tsay, J.Polym.Sci, Part A: Polym.Chem, 33, 1319 (1995).
- [51] - H.R.Kricheldorf, R.Burger, Macromol.Chem, 194, 2183 (1993).
- [52] - H.R.Kricheldorf, R.Burger, Macromol.Chem, 194, 1197 (1993).
- [53] - A.Mirceva, M.Huskic, M.Zigon, Acta Chim Slovenica, 48, 159 (2001).
- [54] - M.Huskic, M.Zigon, Polym.Bull, 47, 209 (2001).
- [55] - J.K.Kallitsis, G.Wegner, T.Pakura, Makromol.Chem, 26, 1031 (1993).
- [56] - J.K.Kallitsis, K.Gravalos, A.Dondos, Macromolécules, 26, P 1047 (1993).
- [57] - J.K.Kallitsis, F.Kakali, K.G.Gravalos, Macromolécules, 27, 4509 (1994).
- [58] - D.Liaw, J.Polym.Sci, Part A, 33, 605 (1995).
- [59] - D.Liaw, P.Chen, J.Polym.Sci, Part A, 34, 885 (1996).
- [60] -D.Liaw, B.Liaw, J.Hsu, Y.Cheng, J.Polym.Sci, Part A, 34, 4451 (1996).
- [61] - Y.Imai, S.O.Tassavori, J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed, 1984, 22, 1319.
- [62] - C.Wang, S.Nakamura, J.Polym.Sci, Part A: Polym Chem, 33, 2027 (1995).
- [63]-S.Watanabe, H.Murayama, M.Murata, Y.Masuda, M.Tanabe, Y.Imai, J.Poly.Sci.Part A : Polym Chem, 19, 2229(1998).
- [64] - L.H.Tagle, F.R.Diaz, J.C.Vega, P.Valenzuela, Eu.Poly.J, 39, 407 (2003).
- [65] - H.Hirano, M.Tanaka, Die Makromol Chem, 267, 57 (1999).
- [66] - Y.Chen, G.J.Tsay, J.Polym.Sci, Part A: Polym.Chem, 33, 1319 (1995).
- [67] - R.S.Lee, T.F.Lin, J.M.Yang, Polymer, 45, 141 (2004).
- [68] – M.E.Tawfik, M.Z.Elsabee, J.Polym.Research, 9, 129 (2002).
- [69] – S.Abraham, V.S.Prasad, C.K.S.Pillai, M.Ravindranathan, Polym Inter, 51, 475 (2002).
- [70] – G.P.Karayannidis, C.P.Roupakias, D.N.Bikiaris, D.S.Achilias, Polymer, 44, 931 (2003).
- [71] – W.J.Feast, A.J.Keeney, A.M.Kenwright, D.Parker, Chem.Commun, 1749 (1997).

- [72] – S.Nummelin, M.Skrifvars, K.Rissanen, Top. Curr. Chem, 210, 1 (2000).
- [73] – H.Kricheldorf, Pure. Appl. Chem, 70, 1235 (1998).
- [74] - M.Trollsas, M.A..Kelly, H.Claesson, R.Siemens, J.L.Dedrick, Macromolecules, 32, 4917 (1999).
- [75] – Moon SI, Lee CW, M. Miyamoto, Y. Kimura, J.Polym.Sci, Part A, 38,1673 (2000).
- [76] - Moon SI, Lee CW, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, J.Polym, 42, 5059 (2001).
- [77] - M.Okada, Prog.Polym.Sci, 27, 837 (2002).
- [78] - T.Yokozawa, S.Horio, Polym.Inter, 28, 633 (1999).
- [79] - H.Uyama, E.Klegraf, S.Wada, S.Kobayashi, Chem. Lett, 800 (2000).
- [80] - A.Mahapatro, A.Kumar, B.Kalra, R.A.Gross, Macromolecules, 37, 35 (2004).
- [81] – N.A.Khan, R.Kahraman, E.Z.Hamad, S.A.A.li, S.H.Hamid, J.Appl.Polym.Sci, 64, 4, 645 (1997) .
- [82] – P.K.Bhowmik, H.Han, Polym Prep, 34, 382. (1993)
- [83] - D.R.Lide, Handbook of Chemistry and Physics, Ed Chief 78 Rd, 1997-1998.
- [84] - D.R.Lide, Handbook of Chemistry and Physics, Ed Chief 73 Rd, 1992-1993.
- [85] – S.Souilah, These de Magister, USTHB, Septembre (2006).
- [86] – K.Lee, S.M.Resnik, D.T.Gipson, Appl & Envir Microbio, 63, 2067 (1997).
- [87] - A.I. Vogel's, Textbook of Practical Organic Chemistry, Longman London (1978).
- [88] - J.Bost, Matières Plastiques, I- Chimie ~ Applications, 2^{ème} Ed Revue et Augmenté, Lavoisier.