



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Laboratoire de Chimie et Applications

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ S.C.D.	
N° Inv	0805 0135
Cote	SM 305/05
Loc	mag. 1 ^{er} étage

THESE

Présentée à l'Université Paul Verlaine - Metz
En vue de l'obtention du grade de

EXCLU DU PRÊT

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE - METZ
MENTION CHIMIE

par

David MANCARDI

**SYNTHESE DE MONOMERES ET COPOLYMERES
METHACRYLIQUES A FONCTIONS COMPLEXANTES.**

**SYNTHESE DE MONOMERES ET COPOLYMERES
METHACRYLIQUES SILANES UTILISES DANS LES
PEINTURES ANTIFOULING.**

Soutenue le 28 Octobre 2005

Membres du jury**M. F. GANACHAUD**

Chargé de Recherches CNRS (HDR), Laboratoire de Chimie
Macromoléculaire, ENSCM, Montpellier (Rapporteur)
Professeur, Faculté de Chimie, Université de Technologie de
Varsovie, Pologne (Rapporteur)

M. G. ROKICKI**M. J. M. PAUL**

Ingénieur de Recherches, Centre de Recherche et de
Développement de l'Est (CRDE) d'ARKEMA (Invité)

M. M. FERRIOL

Professeur, Université Paul Verlaine - Metz, Supelec, LMOPS
(Président du Jury)

M. J. L. MIELOSZYNSKI

Professeur, Université Paul Verlaine - Metz, LCA
(directeur de thèse)

Mme M. SINDT

Maître de conférences, Université Paul Verlaine - Metz, LCA,
(Co-directeur de thèse)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536297 4

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ S.C.D.	
N° Inv	2005 0139
Cote	S/M 05/05
Loc	mag. 1 ^{er} étage

SOMMAIRE

Introduction générale.....2

Synthèse de monomères et copolymères méthacryliques à fonctions complexantes.

**EXCLU DU
PRÊT**

Introduction.....4

Chapitre I : Partie bibliographique.....6

I) Les résines échangeuses d'ions [1] :.....6

1) Rappel:.....6

2) Les résines styréniques :.....8

3) Les résines acryliques / méthacryliques :.....13

II) Les fonctions thiol et carboxylique : méthodes de synthèse :.....18

1) La conversion en thiols :.....19

 1-1) A partir d'alcools:.....19

 1-2) Via des halogénures:.....21

III) Conclusion :.....22

Chapitre II : Synthèses des monomères méthacryliques.....24

I) Les méthacrylates de ω -hydroxyalkyles :.....25

1) Réaction du méthacrylate de potassium (MAK) et de chloroalcools :.....25

2) Réaction du chlorure de méthacryloyle et de diols :.....27

3) Réaction de l'acide méthacrylique et des diols :.....29

4) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des diols :.....31

5) Conclusion :.....34

II) Les méthacrylates de ω -halogénoalkyle :.....34

1) A partir de l'acide méthacrylique et de chloroalcools :.....34

2) A partir de l'acide méthacrylique et de bromoalcools :.....36

3) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des chloroalcools :.....37

4) Conclusion :.....38

III) Les méthacrylates de ω -carboxyalkyle :.....38

<u>IV) Conclusion :</u>	40
Chapitre III : Synthèse des copolymères	42
<u>I) Copolymérisation des monomères</u>	42
<u>1) Mécanisme de la polymérisation radicalaire :</u>	43
<u>2) Conditions opératoires :</u>	44
<u>II) Copolymérisation des méthacrylates ω-hydroxylés :</u>	45
<u>III) Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω-carboxyalkyle) :</u> 46	
<u>1) Copolymérisation des méthacrylates de ω-carboxyalkyles :</u>	46
<u>2) Oxydation des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω-hydroxyalkyles) :</u>	47
<u>IV) Copolymérisation des méthacrylates de ω-halogénoalkyles :</u>	48
<u>V) Synthèses de copolymères à fonctions thiols :</u>	49
<u>1) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω-halogénoalkyles) :</u>	50
1-1) <u>Réaction avec la thiourée :</u>	50
1-2) <u>Réaction avec l'acide thiolacétique :</u>	51
1-3) <u>Réaction avec l'hydrosulfure de sodium (NaSH) :</u>	53
1-4) <u>Réaction avec le thiosulfate de sodium :</u>	56
<u>2) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω-hydroxyalkyles) :</u>	58
1-1) <u>Réaction avec la thiourée :</u>	58
1-2) <u>Réaction avec le réactif de Lawesson :</u>	60
<u>VI) Détermination des rapports de réactivité :</u>	61
<u>VII) Conclusion:</u>	70

Synthèse de monomères et copolymères méthacryliques silanés utilisés dans les peintures antifouling

Chap I : Partie bibliographique.....74

I) Les peintures anti-salissures (ou antifouling) [1]:.....74

- 1) Généralités [2] :.....74**
- 2) Applications [3-7]:.....75**
- 3) Les différentes peintures antifouling [6-23] :.....76**
- 4) Impact du tributylétain sur l'environnement [3],[24-34]:.....77**
- 5) Solutions envisagées [35-44]:.....78**

II) Les composés silylés [54] :.....80

- 1) Les organo et organohalosilanes :.....80**
 - 1-1) Méthodes de synthèses :.....81
 - 1-2) Propriétés chimiques :.....82
 - 1-3) Utilisation comme groupements protecteurs [60]:.....83
- 2) Les organo(organooxy)silanes [63] :.....84**
 - 2-1) Synthèses :.....84
 - 2-2) Propriétés chimiques :.....85
- 3) Les organo-H-silanes [67] :.....85**
 - 3-1) Méthodes de synthèses :.....86
 - 3-2) Propriétés chimiques :.....86
 - 3-3) Utilisation comme groupement protecteurs :.....88
- 4) Les organosilanols :.....88**
 - 4-1) Synthèses :.....88
 - 4-2) Propriétés chimiques :.....89
- 5) Les organosilanolates :.....90**
- 6) Les organoaminosilanes :.....91**
 - 6-1) Propriétés chimiques :.....91
- 7) Les organoacyloxysilanes :.....91**
 - 7-1) Synthèses :.....92
 - 7-2) Propriétés chimiques :.....94

III) Les acrylates et méthacrylates silanés et leurs voies d'obtentions :.....95

1) Les acrylates et méthacrylates de trialkylsilanes :.....95

1-1) Utilisation des chlorosilanes :.....95

1-2) Utilisation de silanes :.....96

1-3) Utilisation des silanols :.....97

1-4) Utilisation de l'héxaméthylidisilazane :.....97

2) Les méthacrylates et acrylates de trialkylsilyloxyalkyle :.....98

IV) Conclusion :.....99

Chapitre II : Synthèses des monomères méthacryliques silanés.....102

I) Utilisation de chlorotrialkylsilanes:.....102

1) Synthèse à partir du méthacrylate de potassium (MAK) :.....102

1-1) Utilisation du chlorotriméthylsilane :.....103

1-2) Utilisation du chlorodiméthyltertiobutylsilane :.....104

1-3) Utilisation du chlorotri-n-butylsilane :.....106

1-4) Conclusion :.....107

II) Utilisation de méthoxytrialkylsilanes :.....108

1) Synthèse à partir du méthacrylate de méthyle (MAM) :.....108

2) Synthèse à partir de l'acide méthacrylique (AMA) :.....110

3) Synthèse à partir de l'anhydride méthacrylique (AMA₂O) :.....112

3-1) Synthèse à partir du méthoxytriméthylsilane :.....113

3-2) Synthèse à partir du méthoxytri-n-butylsilane :.....115

3-3) Conclusion :.....120

4) Synthèse à partir de l'acétoxytri-n-butylsilane :121

4-1) Synthèse de l'acétoxytri-n-butylsilane :.....121

4-1-1) Utilisation de tri-n-butylsilane (Bu₃SiH) :.....121

4-1-1-1) Synthèse :.....122

4-1-1-2) Conclusion :.....123

4-1-2) Utilisation de méthoxytri-n-butylsilane (MeOSiBu₃) :.....124

4-2) Réaction avec l'acide méthacrylique (AMA) :.....125

4-3) Conclusion :.....129

III) Conclusion :.....129

Chapitre III : Synthèse des polymères méthacryliques silanés.....	131
I) Copolymérisation des monomères :.....	131
II) Calcul des rapports de réactivité :.....	132
III) Conclusion :.....	135
Conclusion :.....	136
Conclusion générale.....	137
Partie expérimentale.....	141
Appareils d'analyses :.....	141
Modes opératoires :.....	142
I) Synthèse des méthacrylates ω-hydroxylés :.....	142
1) A partir du méthacrylate de potassium (MAK) et de chloroalcools :.....	142
2) Condensation de diols sur le chlorure de méthacryloyle :.....	142
3) Estérification de l'acide méthacrylique par un diol :.....	143
4) Transestérification de l'anhydride méthacrylique (AMA ₂ O) par des diols :.....	143
II) Les méthacrylates de ω-halogénoalkyle :.....	145
1) Estérification de l'acide méthacrylique par des chloroalcools :.....	145
2) Estérification de l'acide méthacrylique par le 2-bromoéthan-1-ol :.....	146
3) Transestérification de l'anhydride méthacrylique par des chloroalcools :.....	146
III) Les méthacrylate de ω-carboxyalkyle :.....	147
1) Oxydation des méthacrylates de ω -hydroxyles par le réactif de Jones :.....	147
IV) Les méthacrylates de trialkylsilane :.....	149
1) A partir du méthacrylate de potassium et de chlorotrialkylsilanes :.....	150
1-1) Réaction avec le chlorotriméthylsilane :.....	150
1-2) Réaction avec le chlorodiméthyltertbutylsilane :.....	151
1-3) Réaction avec le chlorotri-n-butylsilane :.....	151
2) A partir des méthoxytrialkylsilanes :.....	151
2-1) Réaction de l'anhydride méthacrylique et le méthoxytriméthylsilane :	151

2-2) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane :.....	152
2-3) Réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane, l'anhydride acétique et l'acide méthacrylique :.....	152
V) Synthèses de l'acétoxytri-n-butylsilane :.....	154
1) Réaction entre le tri-n-butylsilane et l'anhydride acétique :.....	154
2) Réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane et l'anhydride acétique :.....	154
VI) Les copolymères méthacryliques fonctionnalisés:.....	155
1) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyle) :.....	155
2) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -carboxyle) :.....	157
2-1) Copolymérisation des méthacrylates ω -carboxylés avec le méthacrylate de méthyle:.....	157
2-2) oxydation des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyle) :.....	157
3) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) :..	159
4) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -mercaptoalkyle) :	160
4-1) Conversion de poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) par la thiourée :.....	160
4-2) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) par le réactif de lawesson :.....	160
4-3) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par l'acide thiolacétique :.....	161
4-4) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par le thiosulfate de sodium :.....	161
4-5) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par l'hydrosulfure de sodium (NaSH) :.....	162
4-6) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -chloroalkyle) par NaSH :.....	162
4-7) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par la thiourée dans le diméthylsulfoxyde :.....	163
5) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de trialkylsilyle) :.....	164
Références bibliographiques.....	166

Abréviations

AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
AMA	acide méthacrylique
AMA ₂ O	anhydride méthacrylique
APTS	acide paratoluènesulfonique
BHT	4-méthyl-2,6-ditertiobutylphénol
Bu	butyle
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazole
CH ₃ CN	acétonitrile
CMAO	chlorure de méthacryloyle
Conc	concentré
CPG	chromatographie en phase gazeuse
C.T.P.	catalyse par transfert de phase
DHU	N,N'-Dicyclohexylurée
DMAP	N,N-Diméthylaminopyridine
DMSO	diméthylsulfoxyde
DTE	ditolyléther
EMHQ	éther monométhylrique de l'hydroquinone
eq	équivalent
Et	éthyle
g / mol	gramme par mole
h, min	heure, minute
MAK	méthacrylate de potassium
MAM	méthacrylate de méthyle
MASiBu ₃	méthacrylate de tri-n-butylsilane
Me	méthyle
MeOSiBu ₃	méthoxytri-n-butylsilane
1-MIM	N-méthylimidazole
Ppb	partie par billion
Ppm	partie par million
PTZ	phénothiazine
Rdt (%)	rendement en pourcent
R.M.	rapport molaire
TBT	tributylétain
tBu	tertiobutyle
THF	tétrahydrofurane
Topanol A	2,4-diméthyl-6-tertiobutylphénol
Topanol CA	1,1,3-tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-tertiobutylphényle)
ZnCl ₂	chlorure de zinc

Introduction générale

Introduction Générale

Cette thèse se compose de deux sujets : la synthèse de monomères et copolymères méthacryliques à fonctions complexantes et la synthèse de monomères et copolymères méthacryliques silanés utilisés dans les peintures antifouling.

Le premier sujet s'inscrit dans le cadre d'un contrat Etat-Région 2000-2006 PSR (Pôle de Recherche Scientifique et Technique) : Procédés propres et effluents industriels et a été traité au Laboratoire de Chimie et Applications de Metz. En effet, le L.C.A. a acquis un grand savoir-faire dans la chimie des composés (méth)acryliques et la possibilité d'utiliser ces résines complexantes dans le domaine de la dépollution des sols et eaux souillés par des métaux lourds, cadre avec la charte environnementale de ce contrat.

La synthèse de ces résines s'est orientée vers deux fonctions complexantes principales que sont les acides carboxyliques et les thiols. Le but de notre étude a donc consisté en la synthèse de monomères méthacryliques porteurs d'une fonction acide carboxylique ou thiol par la modification des monomères ou directement des copolymères méthacryliques fonctionnalisés.

Le deuxième sujet a été réalisé en partenariat avec la société ARKEMA par l'intermédiaire de son centre de recherche de l'est (C.R.D.E.). En effet, les peintures les plus efficaces utilisées comme revêtement antifouling sont à base de tributylétain qui est hautement toxique pour l'environnement et qui sera interdit d'utilisation d'ici 2008. De ce fait, le remplacement de ce composé est un enjeu économique majeur et l'utilisation de composés silylés à la place du tributylétain est une voie prometteuse. C'est dans cette optique que nous avons recherché des nouvelles voies de synthèses pour l'élaboration des copolymères silanés.

Synthèse de monomères et copolymères méthacryliques à fonctions complexantes.

Introduction

Depuis 1930 et la première synthèse d'une résine échangeuses d'ions, les techniques de production et l'efficacité de celles-ci n'ont cessé d'évoluer. Les premiers échangeurs d'ions étaient des résines phénol-formaldéhyde de type gel, puis vinrent les premières résines macroporeuses dans les années 40, synthétisées au départ à partir de formaldéhyde et de phénol, puis issues de la copolymérisation de styrène et de divinylbenzène. Enfin, les premières résines acryliques apparaissent dans les années 50.

L'avantage qu'ont apporté ces nouvelles résines est dû au fait qu'elles étaient facilement modifiables chimiquement. Ainsi, un grand nombre de nouveaux échangeurs ont fait leur apparition : des résines cationiques plus acides ou plus sélectives et des résines anioniques plus basiques. Les résines devinrent de plus en plus performantes et on a vu apparaître des échangeurs d'un genre nouveau pouvant extraire sélectivement des cations métalliques en formant avec eux des complexes plus ou moins stables. Ces résines sont dites complexantes.

Les principales fonctions complexantes que l'on pouvait trouver sont : les amines et ammoniums, les acides carboxyliques, ainsi que les thiols qui créent des complexes stables avec de nombreux métaux et en particulier avec le mercure.

Le but de notre étude a donc consisté en la synthèse de nouveaux polymères méthacryliques contenant des fonctions complexantes, en particulier les fonctions thiols et carboxyliques.

Ce sujet se décompose en 3 chapitres :

- Une recherche bibliographique relatant l'historique des résines échangeuses d'ions, ainsi que la recherche de nouvelles synthèses permettant d'accéder aux fonctions thiols et acides carboxyliques.
- La synthèse des monomères méthacryliques carboxylés et les précurseurs des résines thiolées.
- La synthèse des copolymères méthacryliques thiolés et carboxylés

Chap I : Partie bibliographique.

<u>I) Les résines échangeuses d'ions :</u>	6
<u>1) Rappel:</u>	6
<u>2) Les résines styréniques :</u>	8
<u>3) Les résines acryliques / méthacryliques :</u>	13
<u>II) Les fonctions thiol et carboxylique : méthodes de synthèse :</u>	18
<u>1) La conversion en thiols :</u>	19
1-1) <u>A partir d'alcools:</u>	19
1-2) <u>Via des halogénures:</u>	21
<u>III) Conclusion :</u>	22

Chapitre I : Partie bibliographique.

I) Les résines échangeuses d'ions [1] :

Elles peuvent être regroupées selon quatre domaines d'utilisation qui sont :

Substitution : permet de fixer sur la résine un ion en le remplaçant par un autre. Ce procédé est souvent utilisé dans l'extraction de métaux.

Elimination : s'apparente à la substitution mais ici tous les ions sont remplacés par de l'eau en utilisant les propriétés d'échanges des résines cationiques et anioniques. Ce procédé est utilisé dans la déminéralisation de l'eau par exemple.

Séparation : permet de séparer un mélange d'ions dans une solution par différence d'affinité de ceux-ci par rapport à la résine.

Chélation, ou complexation : utilisé notamment dans la récupération de métaux, ce procédé utilise une propriété particulière de la résine qui est de former des complexes métalliques en fonction du pH.

1) Rappel:

Les résines échangeuses d'ions sont apparues dans les années 1930 par les travaux de B.A. Adams et B.L. Holmes [2] et étaient issues de la polycondensation de formaldéhyde et de phénol dans le cas d'une résine échangeuse de cations ou de polyamines pour des résines anioniques. Ainsi, ces premières résines ont été initialement utilisées comme adoucisseur d'eau ou pour le raffinage du sucre. Cependant, leur faible pouvoir d'échange ne permettait pas une déminéralisation poussée et leur faible résistance mécanique ne les rendait pas très efficaces lors du processus de raffinage du sucre de cane ou de betterave.

Puis apparurent, dans les années 1940, les premières résines styréniques avec notamment les travaux d'Alélio [3] qui synthétisa les premiers polymères à base de styrène et de McBurney [4] qui, par modification chimique d'une matrice styrénique, a permis d'obtenir des résines échangeuses d'ions beaucoup plus performantes. Ainsi, la chlorométhylation puis l'amination du squelette polystyrénique a permis l'obtention d'échangeurs anioniques plus basiques et donc plus efficaces. La déminéralisation de l'eau a alors pu être améliorée.

Une résine doit être poreuse, insoluble, avoir une bonne résistance mécanique et une forte résistance aux chocs osmotiques. Dans les années 1950, les quatre grandes classes d'échangeurs d'ions étaient les résines fortement acides, fortement basiques et faiblement basiques produites à partir de copolymères de styrène et de divinylbenzène assurant le rôle d'agent de réticulation. Les résines faiblement acides étaient réalisées à base d'acide acrylique.

En fait, c'est vers 1948 qu'est apparue une résine qui allait être le précurseur des échangeurs d'ions modernes. Elle est synthétisée par R. Kunin [5] par copolymérisation d'acide acrylique et de divinylbenzène. Mais ce n'est que dans les années 1970 que ces échangeurs d'ions vont se développer. En effet, ils sont plus facilement fonctionnalisables et ont une plus grande résistance mécanique, notamment une forte résistance aux chocs osmotiques du fait de la souplesse de leur squelette polymérique.

Les techniques de fabrication des résines ont également évolué. Dans les premières résines polycondensées, la porosité était intrinsèque aux polymères qui la constituaient. On les appelait alors des résines de type gel. Leur porosité était de l'ordre du nanomètre et leur résistance osmotique due au gonflement de la résine par l'échange d'anions ou de cations était faible. Puis sont apparues des résines dites macroporeuses où les pores de celles-ci sont formés par l'ajout lors de la polymérisation d'une substance porogène [6] qui, en solubilisant le monomère mais pas le polymère, permet d'obtenir des pores de l'ordre d'une centaine de nanomètre. Ces substances porogènes sont en général des solvants de type hydrocarbures, des acides gras saturés ou des alcools à longue chaîne. Ces résines sont principalement des copolymères styréniques ou acryliques fortement réticulés par du divinylbenzène, mais certaines résines polycondensées peuvent parfois être macroporeuses [7].

En général, les résines sont synthétisées par copolymérisation en suspension d'un monomère (styrénique ou acrylique) et du divinylbenzène, utilisé comme agent de réticulation, en présence d'un activateur radicalaire et sous agitation contrôlée [8]. Des gouttes de polymères insolubles se forment alors dans la phase aqueuse contenant des stabilisants afin d'éviter l'agglomération de celles-ci et durcissent en forme de sphères après que la polymérisation ait été initiée en chauffant le mélange. Les billes ainsi formées sont ensuite lavées et séchées [9]. Les résines ainsi synthétisées sont dites macroréticulées.

Bien que les résines formophénoliques soient encore synthétisées et utilisées de nos jours [10-12], les échangeurs d'ions les plus couramment utilisés sont les résines polystyréniques et acryliques. Nous allons donc voir leur mode de fabrication ainsi que leur utilisation.

2) Les résines stytréniques :

Elles sont issues de la copolymérisation de styrène et de divinylbenzène (Figure I-1).

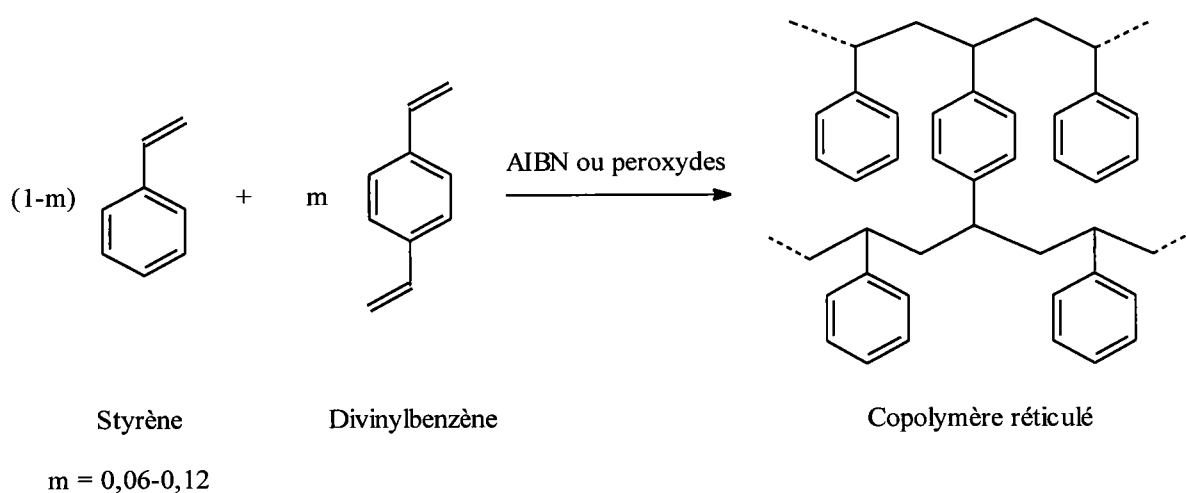


Figure I-1 : Synthèse du copolymère styrène / divinylbenzène réticulé.

La copolymérisation se fait par voie radicalaire en suspension et les initiateurs de radicaux sont, en général, l'AIBN ou des peroxydes. Le taux de réticulation de la résine est lié au pourcentage de divinylbenzène incorporé et varie de 6 à 12% en fonction du type de matrice recherchée.

Plus le polymère est réticulé et plus sa résistance à l'oxydation est grande. Cependant, la taille des pores de la résine diminue et le polymère, étant moins plastique, réagit moins bien aux chocs osmotiques et la durée de vie de la résine est diminuée. En outre, plus les pores sont petits et moins la résine est perméable aux ions. Les sites actifs sont moins facilement accessibles et l'efficacité de la résine en est réduite.

Ici, la porosité est liée au degré de réticulation du polymère, la résine est dite macroréticulée. Deux types de résines styréniques macroréticulées coexistent et diffèrent de part leur porosité. Avant les années 60, les échangeurs styréniques synthétisés étaient de type gel, leur porosité dépendait directement du taux de réticulation. Depuis, les résines à base de styrène sont principalement macroporeuses, leur porosité plus grande est due à l'ajout d'un solvant inerte pendant la polymérisation permettant de créer des canaux artificiels [13] [14].

Afin d'obtenir des copolymères échangeurs de cations ou d'anions, le squelette styrénique de la figure I-1 a été modifié chimiquement. Le précurseur dans la fonctionnalisation de matrice styrène-divinylbenzène est McBurney [4] qui synthétisa l'intermédiaire chlorométhylé de résines polystyréniques (Figure I-2).

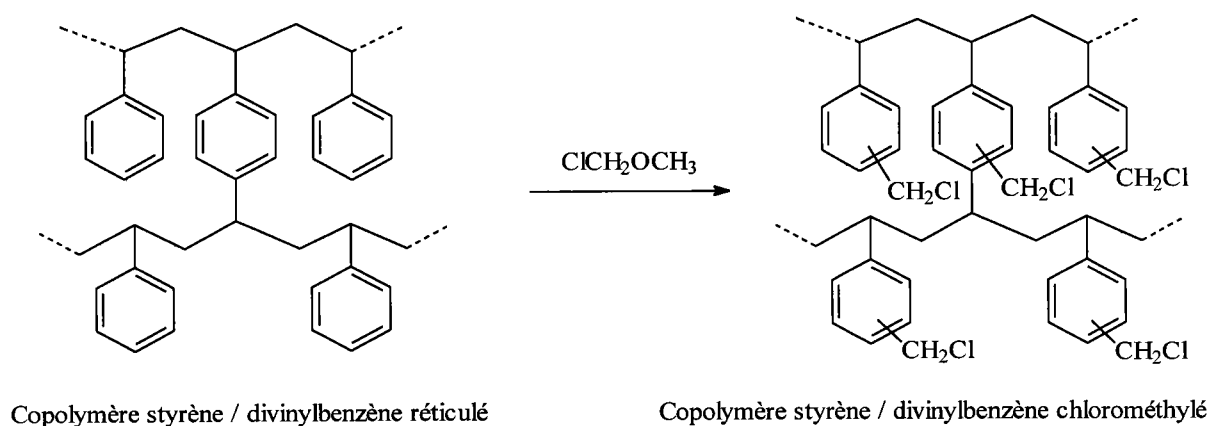


Figure I-2 : synthèse de la résine copolymère styrène / divinylbenzène chlorométhylée.

La réaction de cet intermédiaire par des amines ou de l'ammoniac a permis la synthèse de résines échangeuses d'anions dont la basicité est liée aux groupements "amino" qui les composent (Figure I-3). Le nom commercial de ces résines est Duolite.

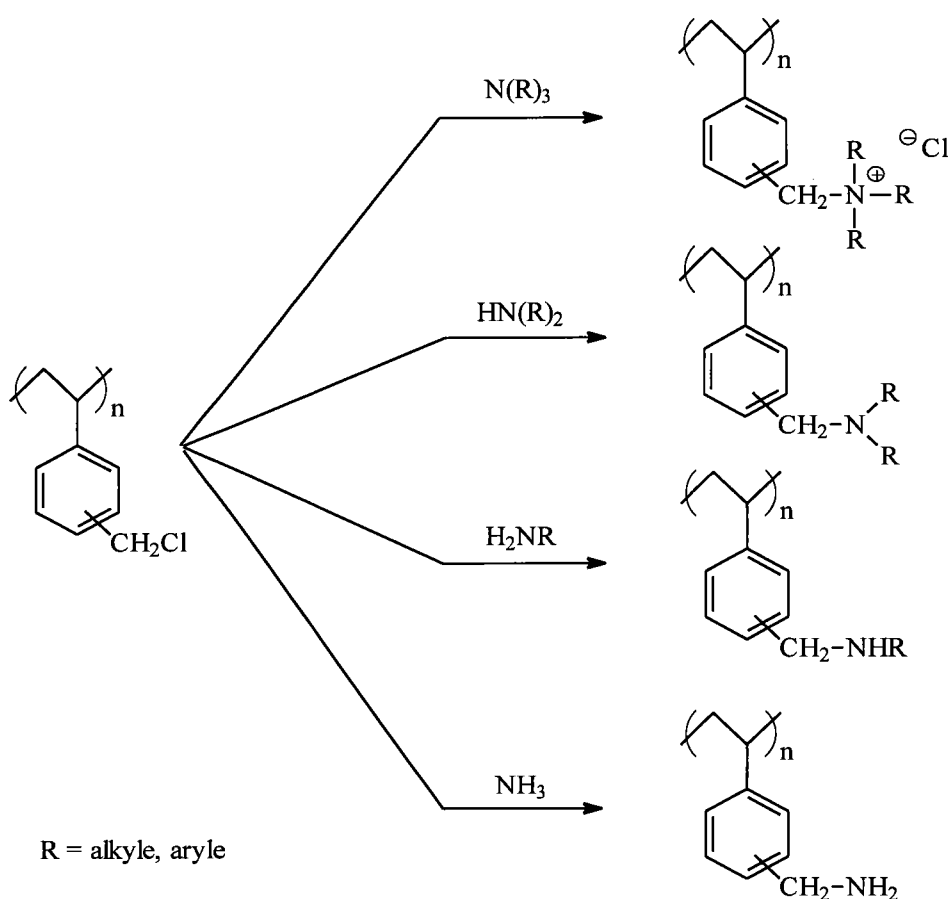


Figure I-3 : Echangeurs d'anions polystyréniques.

La basicité de ces échangeurs anioniques dépend du groupement fonctionnel qu'ils portent. Ainsi, les ammoniums quaternaires sont dits fortement basiques, alors que les amines tertiaires, secondaires ou primaires sont faiblement basiques. Les résines supportant un groupement ammonium quaternaire sont souvent utilisées lorsqu'on veut une déminéralisation totale du milieu du fait de leur grande capacité d'échange.

Les échangeurs dont le groupement fonctionnel est une amine sont utilisés pour fixer des acides forts, mais ne fixent ni les acides faibles, ni les sels.

L'utilisation de résines anioniques fortement basiques ou faiblement basiques a également été étudiée dans le cadre d'une décontamination d'eau polluée par des matières organiques naturelles. B. Bolto et son équipe [15] ont ainsi testé différentes résines styréniques anioniques de type gel et macroporeuse. Ces résines étaient toutes commerciales et avaient des groupements fonctionnels de type ammonium quaternaire avec, dans leur environnement immédiat, des hétéroatomes, des groupements hydroxyles ou d'autres amines.

Il a montré que cet environnement était bénéfique et permettait d'éliminer les matières organiques plus efficacement. De plus, les échangeurs faiblement basiques se sont montrés particulièrement intéressants dans ce genre d'application et étaient aussi efficaces que les échangeurs fortement basiques.

Les résines polystyréniques cationiques sont également synthétisées par modification chimique du squelette issu de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène. La synthèse la plus anciennement utilisée est la sulfonation [16] de la résine polystyrénique par l'acide sulfurique concentré (Figure I-4). Cette résine, connue sous le nom d'Amberlite IR120, Dowex HCRS, Duolite C20 ou Lewatit S100, est la plus courante des résines échangeuses de cations.

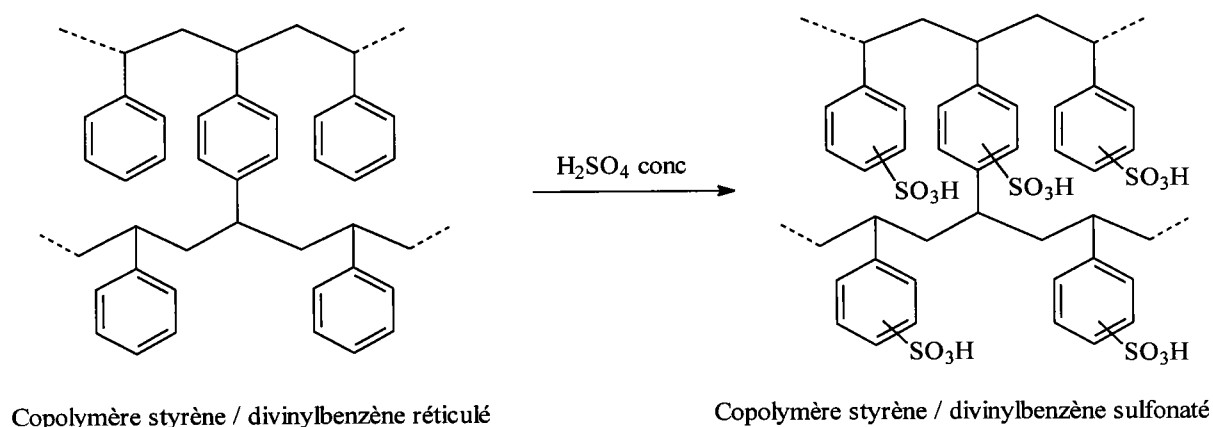


Figure I-4 : Synthèse d'une résine copolymère styrène / divinylbenzène sulfonaté.

Ce sont des résines fortement acides et leur domaine d'utilisation est vaste [17]. Ainsi dès les années 1960, Bortnick [18] utilisent ces résines comme catalyseur acide et met en évidence la sélectivité de ce type de catalyseurs. L'avantage de la catalyse acide solide par résines échangeuses de cations est notamment la réduction de la corrosion des équipements, la facilité à séparer les produits de réaction du catalyseur et permet de recycler le catalyseur. G.A. Olah [19-20] décrit de nombreuses réactions catalysées par des résines échangeuses d'ions cationiques, mais aussi les mécanismes d'action de ces résines et les conditions d'utilisation de celles-ci. M.M. Sharma [21-22] détaille la microstructure et les applications des résines polystyréniques à l'aide de diverses réactions. Il met en évidence, notamment dans la transestérification, que la catalyse acide utilisant des résines échangeuses de cations a une plus grande sélectivité qu'avec une catalyse acide homogène.

Plus récemment, M.A.Harmer [23] utilise une résine commerciale sulfonique, macroréticulées à hauteur de 20% en divinylbenzène, à base de polystyrène (Amberlite-15) comme catalyseur acide dans diverses réactions comme l'alkylation, l'isomérisation et l'oligomérisation d'oléfines, l'acylation, l'estérification, l'étherification, l'hydratation, la déshydratation ou la nitration.

L'utilisation de résines échangeuses d'ions cationiques acides comme catalyseurs est très avantageuse face à la catalyse homogène classique et permet dans certains cas une amélioration de la sélectivité. De plus, les échangeurs d'ions sont, la plupart du temps, plus économiques, plus efficaces et réduisent l'impact sur l'environnement puisque les résines sont réutilisables et facilement séparables du milieu réactionnel.

Les résines cationiques sont également largement utilisées dans le domaine de la purification des eaux ou des boues industrielles et notamment lorsqu'il s'agit d'éliminer les cations métalliques contenus dans celles-ci. L'élimination du mercure en particulier requiert l'attention de nombreux industriels, qu'ils doivent retirer totalement de leurs eaux usées. Ce métal est, en effet, très toxique sous toutes ses formes et notamment le chlorure de méthylmercure qui est le plus dangereux pour l'homme [24].

Néanmoins, le mercure a une très grande affinité pour les thiols et les résines polystyréniques contenant un tel groupement ont été largement étudiées. M.C. Dujardin [25] propose une synthèse différente pour l'obtention d'une résine déjà développée en 1976 par AKZO et dont le nom est TMR (total mercury removal). Il s'agit d'une résine macroporeuse à base de copolymères de styrène et de divinylbenzène contenant une fonction thiol en para (Figure I-5). Pour ce faire, il fonctionnalise la résine par du brome en position 4. Pour faciliter la substitution de l'atome de brome, il introduit un groupement NO₂ en position α de l'halogène, qu'il peut alors substituer par le thioacétate de potassium. Enfin, la déprotection du groupement thiol est faite par de la soude afin d'éviter la formation de ponts disulfures. La résine est alors acidifiée, puis neutralisée.

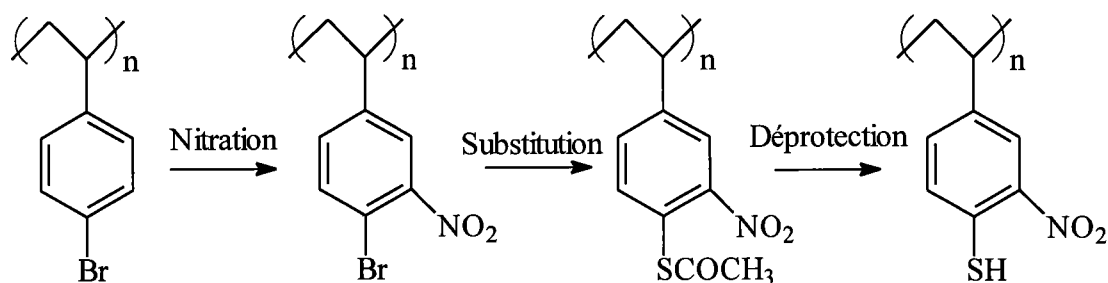


Figure I-5 : Synthèse d'une résine polystyrénique thiolée.

Cette résine a été testée sur une solution contenant 10 ppm de mercure et a permis de réduire cette concentration à moins de 5 ppb.

D'autres méthodes de synthèse de résines styréniques thiolées ont été envisagées. Ainsi, K.L. Hubbard [26] fonctionnalise la résine commerciale XAD-4 en thiol par modification du groupement vinylbenzène. La résine est d'abord bromée, puis le brome est substitué par la thiourée ou le N,N-diméthylthioformamide. Enfin, la déprotection se fait par méthanolyse. L'addition de divers thiols et même des dithiols a été entreprise avec succès [27] sur la double liaison de cette même résine XAD-4 et a permis l'obtention de résines styréniques comportant des groupements thioéther ou thiol.

Ce type de résines est idéal pour l'élimination du mercure, soit par échange de cations soit par complexation de ce même cation métallique. L'affinité du thiol pour les ions mercuriques a été démontrée, ainsi que l'efficacité de la résine macroporeuse styrénique dans la décontamination des eaux souillées par le mercure.

Une autre famille de résine est également très utilisée. Il s'agit des résines acryliques. Nous allons voir leur mode de fabrication et leur utilisation.

3) Les résines acryliques / méthacryliques :

Comme dans le cas des résine polystyréniques, les matrices polyacryliques sont synthétisées à partir d'acrylates, de méthacrylates ou d'acrylonitrile et sont réticulées par du divinylbenzène en présence d'un amorceur radicalaire (Figure I-6).

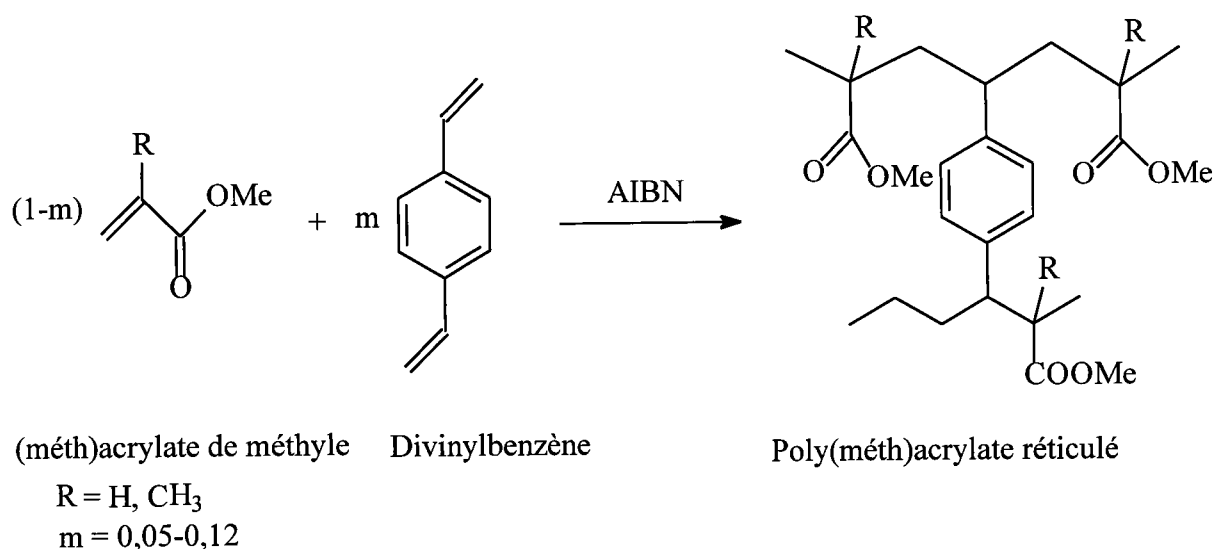


Figure I-6 : Résine poly(méth)acrylate réticulée.

Les premières résines méthacryliques ont été synthétisées à la fin des années 1940 par Rohm and Haas [28] et étaient constituées de dérivés acryliques copolymérisés avec des réticulants polyvinyliques afin de produire des résines faiblement acides. C'est en 1948, que fut synthétisée la résine Amberlite IRC-50 par copolymérisation d'acide acrylique et de divinylbenzène. Ses propriétés étaient remarquables pour l'époque puisqu'elle était extrêmement résistante aux chocs osmotiques, très résistante aux utilisations prolongées et fut donc utilisée pour la synthèse d'antibiotiques comme la streptomycine [29]. Cette résine était de type macroporeuse, mais il fallut attendre les années 1950 pour voir apparaître les premières résines acryliques macroporeuses sous forme de bille par copolymérisation en suspension avec du divinylbenzène comme agent de réticulation. Il faut attendre la fin des années 1960, pour que les résines acryliques se démocratisent et soient plus largement étudiées [30].

Les résines acryliques sont des échangeurs de cations faiblement acides dus au fait qu'elles sont constituées d'acides carboxyliques. Elles sont, le plus souvent, synthétisées à partir de polyacrylate de méthyle ou de polyacrylamide (Figure I-7).

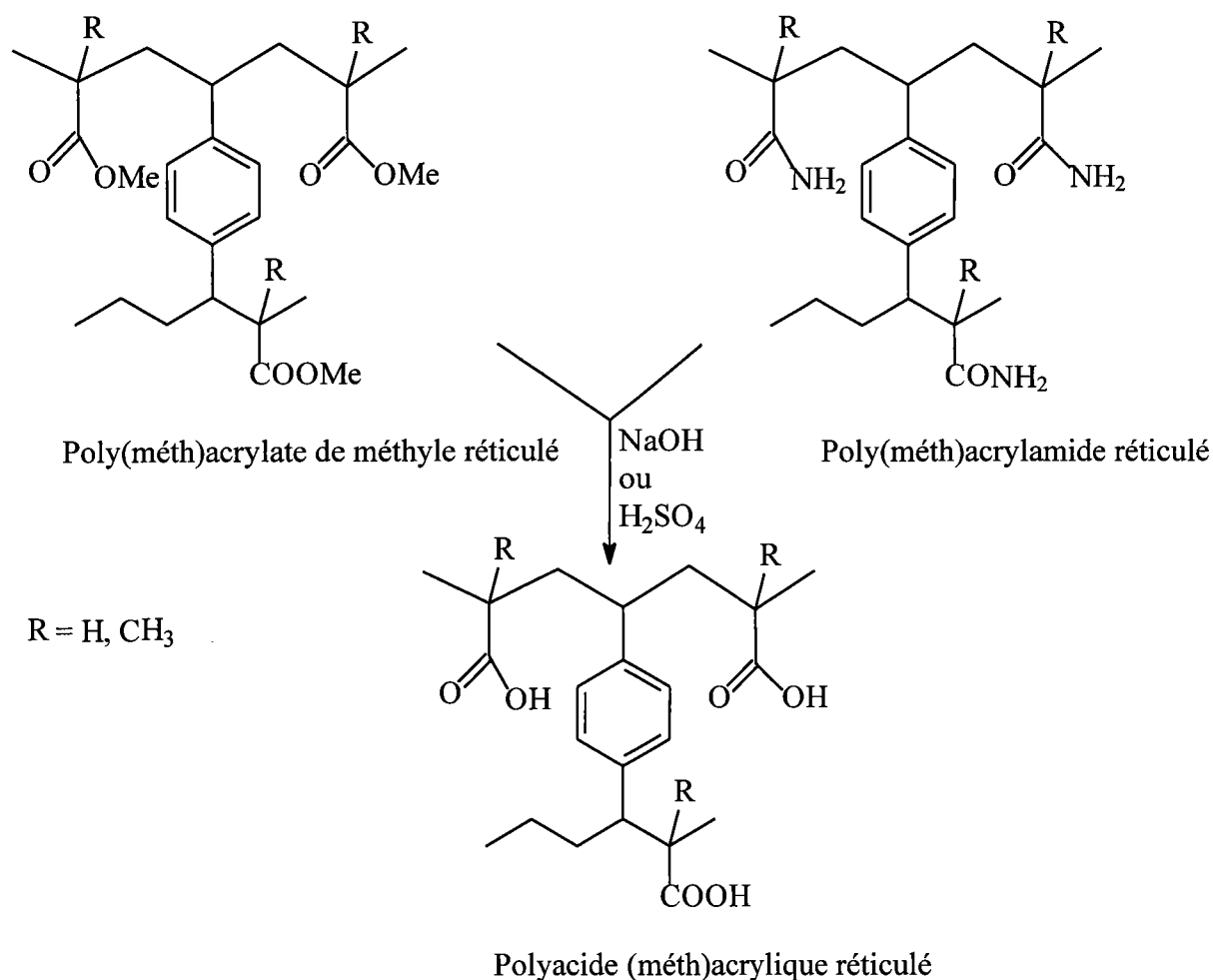


Figure I-7 : Synthèse d'un échangeur de cations carboxyliques.

De nouvelles techniques de synthèse de résines cationiques acryliques ont été développées par T. Siyam [31] et sont basées sur la copolymérisation de monomères acryliques par initiation à l'aide de radiations gamma. Il a ainsi pu obtenir des résines cationiques d'acides acryliques copolymérisés avec de l'acrylamide. Ces résines ont une capacité plus importante que celles issues d'une copolymérisation classique, car les radiations augmentent la réticulation de la résine.

L'utilisation principale des résines échangeuses d'ions cationiques poly(méth)acryliques est essentiellement la déminéralisation de l'eau. Il est un milieu où la déminéralisation de l'eau est un problème récurrent ; c'est dans les centrales nucléaires. En effet, les fortes pressions et la température font que l'eau de circulation doit être la plus déminéralisée possible. Or, la température élevée de l'eau influe sur la constante de dissociation des polymères carboxyliques contenus dans les échangeurs cationiques

acryliques. S.Fischer a donc testé des résines acryliques et méthacryliques de type gel ou macroporeuses et a conclu que les résines acides acryliques gardaient sensiblement la même constante de dissociation à basse ou à haute température et que ces échangeurs étaient attractifs pour des applications nucléaires. De plus, ils s'incinèrent plus facilement que les résines styréniques.

L'extraction d'ions métalliques par des résines carboxyliques échangeuses de cations est aussi envisageable. P.A. Rivers [32] a étudié l'extraction des ions ferriques (Fe^{3+}) par différentes résines cationiques contenant des acides acryliques et méthacryliques, de types gel ou macroporeuses. Il en résulte que les échangeurs de type gel ne sont pas adaptés et extraient peu d'ions ferriques, car ceux-ci diffusent très mal dans ce type d'échangeurs. Par contre, les résines macroporeuses sont très efficaces et sélectives. Le taux d'extraction est plutôt lent mais il peut être amélioré en augmentant la température du milieu ou en réduisant la taille des billes de polymères. Les résines macroporeuses contenant des acides méthacryliques extraient aussi les ions Fe^{3+} , mais la sélectivité dépend beaucoup du pH. En conclusion, l'utilisation de résines carboxyliques formées à partir d'acide acrylique ou méthacrylique est préconisée pour l'extraction industrielle des ions ferriques dans les effluents.

La fabrication des résines polyacryliques anioniques est analogue à celle des résines polystyréniques. Elles sont préparées sous forme de bille par copolymérisation en suspension d'un ester acrylique ou méthacrylique et de divinylbenzène avec un initiateur de radicaux libres. Le polyester acrylique est alors mis en présence d'une polyamine contenant au moins une amine primaire et une amine secondaire ou plus fréquemment tertiaire. L'amine primaire produit une aminolyse de l'ester et le transforme en amide. L'autre extrémité de la polyamine sert de groupe actif de l'échangeur d'anions (Figure I-8). La résine est donc faiblement basique mais peut être convertie en résine fortement basique en modifiant l'amine en ammonium quaternaire (Figure I-9).

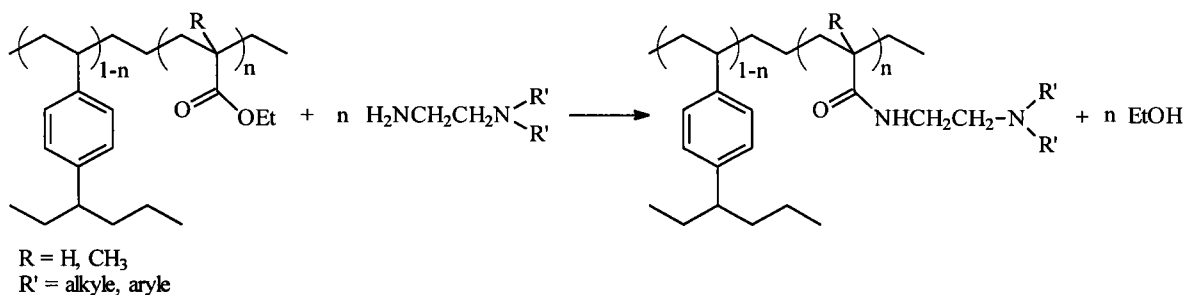


Figure I-8 : Echangeurs d'anions poly(méth)acryliques.

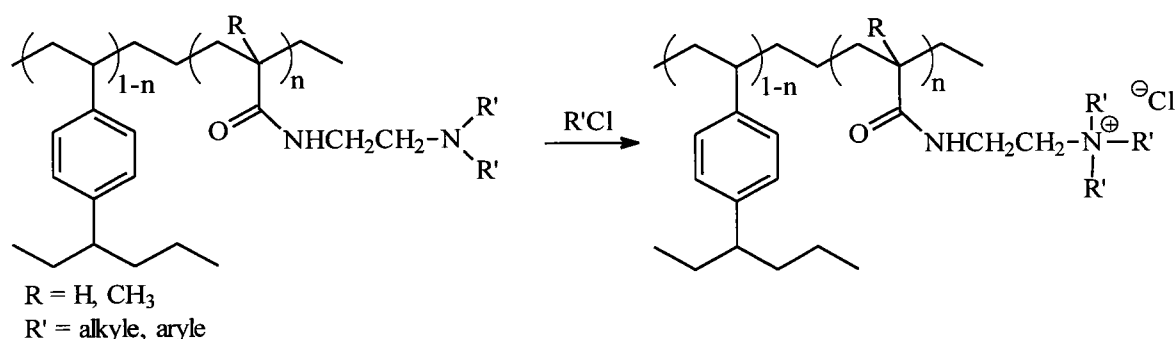


Figure I-9 : Ammonium quaternaire fortement basique.

Les résines anioniques peuvent être utilisées dans la déminéralisation de l'eau en particulier les résines fortement anioniques comme celles comportant des ammoniums quaternaires. Les résines acryliques ont une grande résistance aux chocs osmotiques : cette caractéristique est attribuée notamment à la différence de solvation des ions échangés lors de leur substitution du milieu à traiter.

Des résines complexantes peuvent être également synthétisées à partir de polymères méthacryliques et ainsi permettent d'extraire des cations métalliques par formation de complexes. Ces résines ont la particularité de comporter un groupement thiol dans la chaîne polymérique. Cependant, il n'est pas possible de synthétiser une résine acrylique thiolée par copolymérisation d'un monomère acrylique thiolé, puisque le groupement thiol réagit facilement avec les doubles liaisons conjuguées [33] ou non [34] par une addition de Michaël. Il convient donc de modifier chimiquement la résine acrylique une fois celle-ci formée. La synthèse la plus couramment utilisée est la copolymérisation de méthacrylate de glycidyle [35] et de convertir le polyméthacrylate de glycidyle contenu dans la résine macroporeuse en son homologue thiirane par l'utilisation de thiourée ou d'isothiocyanate (Figure I-10).

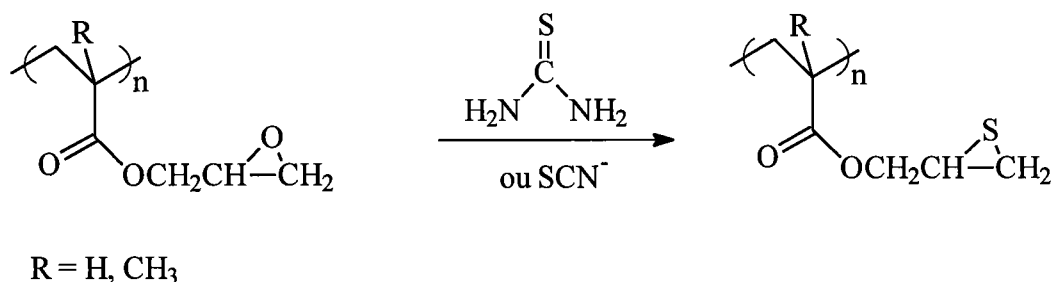


Figure I-10 : Conversion du polyméthacrylate de glycidyle en thiirane.

B.D. Moore [36] modifie alors aisément cette résine qui est très réactive. L'ouverture du thiirane par des amines aliphatiques et des azoles est alors étudiée dans différents solvants. Il en résulte une résine complexante comportant un groupement thiol et une amine. Le solvant utilisé pour effectuer cette réaction est le toluène.

P.M. van Berkel [37] a ainsi pu synthétiser des résines complexantes en fonctionnalisant des résines constituées de polyméthacrylates de glycidyle et de son homologue thiirane par des azoles, comme le pyrazole, l'imidazole, le 1,2,4-triazole et le tétrazole. Les résines résultantes ont été mises en présence de divers cations métalliques de valences 2, tels le cuivre, le nickel, le cobalt, le zinc et le cadmium, et il résulte que toutes ont une affinité pour ces cations métalliques. La plage de pH pour une utilisation optimale de ces résines varie de 2,5 à 5,5. Les résines comportant le groupe thiol sont stables en présence d'acides minéraux dilués et se régénèrent facilement avec de l'acide sulfurique 1M.

Nous voyons que la synthèse de résines acryliques complexantes est indissociable de la présence du groupement thiol. Les résines comportant le méthacrylate de glycidyle ou son homologue thiirane sont majoritairement utilisées comme intermédiaires de synthèse et permettent d'obtenir des résines contenant une fonction thiol par des réactions d'ouverture de cycle du thiirane. Ces ouvertures se font, dans la plupart des cas par des amines ou homologues. On obtient ainsi des résines complexantes permettant d'extraire des cations métalliques variés, tels que le cuivre et l'argent [38], ou bien le mercure, le cobalt, le nickel et le cadmium [39].

Cependant, il n'y a pas, à notre connaissance, de résines acryliques comportant uniquement la fonction thiol dans la chaîne polymérique, comme c'est le cas pour les résines complexantes polystyréniques. C'est pourquoi, nous avons orienté nos recherches vers la mise au point de synthèses de copolymères méthacryliques thiolés à partir de précurseurs comportant des fonctions usuelles, en particulier les alcools et les halogénures.

II) Les fonctions thiol et carboxylique : méthodes de synthèse :

Ce chapitre traite de la conversion de fonctions simples tels les alcools ou les halogénures en fonctions potentiellement complexantes comme les thiols. Nous nous sommes limités à ces groupements fonctionnels car ce sont les principaux précurseurs dans les

réactions de synthèse de thiols. Nous décrirons ci-dessous les différentes méthodes de synthèse des mercaptans.

La fonction carboxylique, qui sera également utilisée au cours de cette étude, est décrite dans la partie synthèse.

1) La conversion en thiols :

Les thiols, aussi appelés mercaptans, sont des fonctions à fort potentiel complexant ce qui leur permet d'extraire un grand nombre de cations métalliques ou non métalliques : c'est pourquoi il sont largement utilisés dans les résines échangeuses d'ions. La synthèse et l'utilisation de résines polystyréniques ou méthacryliques thiolées ont été traitées dans les paragraphes I-2 et I-3 et ont permis de montrer l'importance de ce type de résines dans le milieu industriel et environnemental.

Cependant, leur élaboration n'est pas toujours aisée, car les thiols ont une grande affinité avec les doubles liaisons conjuguées [40-41] comme celles de méthacrylates et acrylates, ou non conjuguées [34]. C'est pourquoi la synthèse de monomères thiolés n'est pas envisageable et il est par conséquent nécessaire de modifier chimiquement les groupements fonctionnels des copolymères contenus dans la résine.

Nous allons nous intéresser principalement à la modification de polymères méthacryliques contenant des fonctions hydroxyle et halogène, qui sont les deux fonctions les plus accessibles. Notre problème va être d'introduire une fonction thiol dans un copolymère méthacrylique contenant par le fait une fonction ester. La difficulté réside dans le choix du réactif et du mode opératoire qui ne doivent pas être trop agressifs afin de préserver l'ester.

1-1) A partir d'alcools:

Le réactif le plus connu pour la synthèse de thiols à partir d'alcools est le réactif de Lawesson [42] [43]. Il agit aussi bien sur les alcools primaires, secondaires que tertiaires [44]. Son mode d'action est le suivant (Figure I-11) :

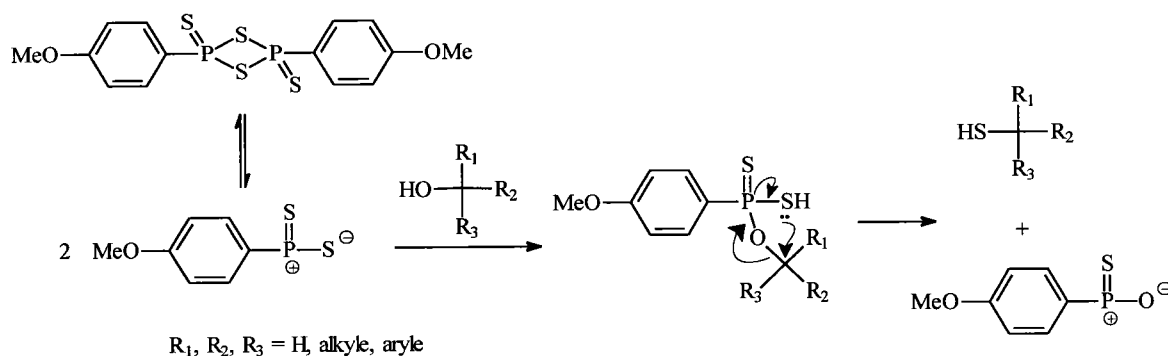


Figure I-11 : Conversion d'un alcool en thiol par le réactif de Lawesson.

Les thiols peuvent être également formés à partir d'alcools et de sulfure d'hydrogène (H_2S) [45] ou bien par l'action du décasulfure de tétraphosphore (P_4S_{10}) [42].

D'autres modes d'actions peuvent être envisagés comme l'utilisation de la thiourée avec une résine Amberlyst IRA 400, qui est une résine chlorée, ou HCl concentré [46] : ces deux réactifs vont transformer l'alcool en chlorure afin de permettre à la thiourée d'agir. Cependant, la déprotection s'effectue en présence de soude ou de potasse, ce qui peut constituer un sérieux handicap lorsqu'on utilise des esters. H. Schedel [47] utilise l'acide thioacétique dans une réaction de Mitsunobu [48] pour convertir un alcool en thiol (Figure I-12).

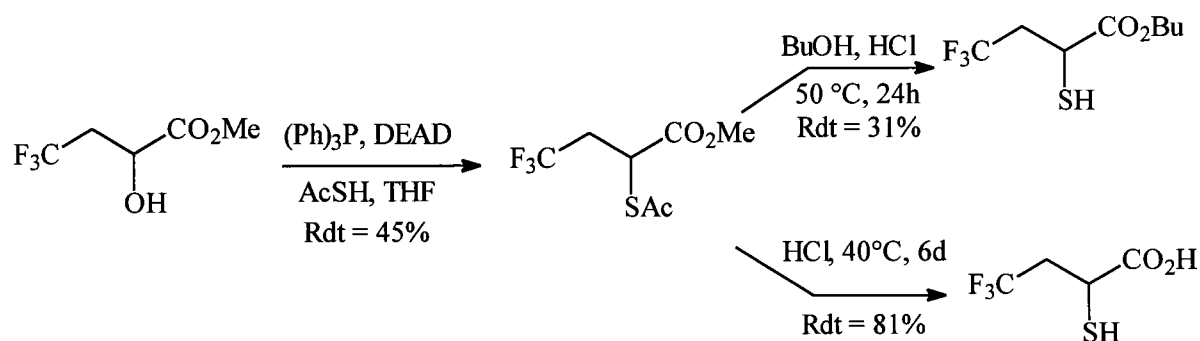


Figure I-12 : Conversion d'un alcool en thiol par l'acide thioacétique.

La conversion de l'alcool en thiol par cette méthode nécessite l'utilisation d'acide chlorhydrique, ce qui a pour conséquence, soit de transestérifier l'ester si on est en milieu alcoolique, soit de former l'acide carboxylique en milieu aqueux. Cette méthode n'est donc pas utilisable pour la conversion de nos copolymères méthacryliques puisqu'ils contiennent une fonction ester.

1-2) Via des halogénures:

La conversion des composés halogénés en thiols est connue depuis longtemps. Dès 1941, Urquhart, Gates et Connor [49] ont utilisé la thiourée afin de convertir divers composés halogénés en thiols [50-51] avec une déprotection par la soude ou la potasse [52] (Figure I-14).

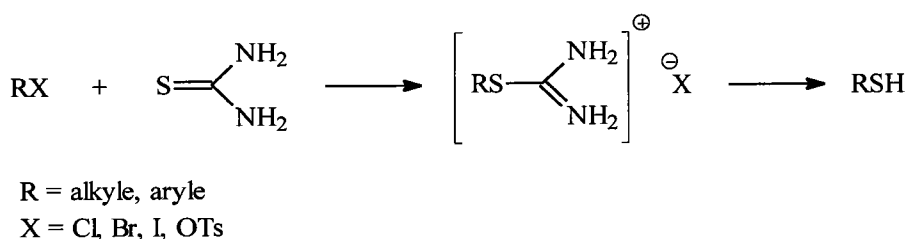


Figure I-14 : Utilisation de la thiourée.

La déprotection peut se faire avec de l'ammoniac [53] ou un mélange de triéthylamine et de carbonate de sodium [54].

De même, dès 1950, Kharasch et Williams [48] utilisèrent le sulfure d'hydrogène [55] (H_2S) ou une solution alcoolique d'hydrosulfure de sodium (NaSH) [56] [57] sur des composés halogénés afin de les convertir en thiols (Figure I-13). Depuis, de nombreux autres composés thiolés ont été synthétisés à partir de composés halogénés par cette méthode.

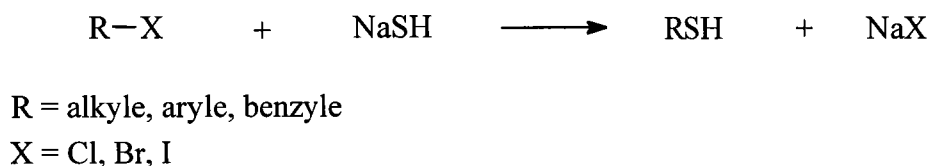


Figure I-13 : Conversion d'un halogénure par l'hydrosulfure de sodium.

La réaction de l'acide thiolacétique sur les composés halogénés est envisageable dans le tétrahydrofurane anhydre : le thiol est alors formé après par une solution de soude dans le méthanol et la butanone [58].

Une autre voie de synthèse est l'utilisation de la résine Amberlite IRA-400 [59] qui est une résine chlorée et qui est convertie en résine thiolée par réaction d'hydrosulfure de sodium

dans le méthanol. Des composés halogénés sont alors mis en présence de la résine dans du chlorure de triéthylammonium et du méthanol à 50°C pendant 1 à 6 heures.

III) Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons fait un bref rappel sur l'histoire des résines échangeuses d'ions, leurs modes de fabrication et leur domaine d'utilisation. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux types de résines les plus couramment utilisées qui sont les résines styréniques et acryliques. Ces résines peuvent être des échangeurs anioniques plus ou moins basiques, cationiques plus ou moins acides ou complexantes. Ainsi, elles peuvent servir à déminéraliser l'eau ou raffiner le sucre de cane ou encore extraire des cations métalliques dangereux des eaux industrielles. Dans ce domaine, les résines complexantes jouent un rôle primordial. Ces résines portent souvent un groupement thiol et c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la synthèse de celui-ci.

Les copolymères thiolés que nous souhaitons synthétiser sont des copolymères acryliques et du fait de la présence d'une fonction ester dans ce polymère, les méthodes d'obtention des thiols devront être adaptées à la relative fragilité de cette fonction. Nous nous sommes limités à la conversion d'alcools et d'halogénures en thiols car c'est à partir de ces deux fonctions que nous trouvons le plus grand nombre de synthèses.

Chapitre II : Synthèses des monomères méthacryliques.

<u>I) Les méthacrylates de ω-hydroxyalkyles :</u>	25
1) Réaction du méthacrylate de potassium (MAK) et de chloroalcools :	25
2) Réaction du chlorure de méthacryloyle et de diols :	27
3) Réaction de l'acide méthacrylique et des diols :	29
4) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des diols :	31
5) Conclusion :	34
<u>II) Les méthacrylates de ω-halogénoalkyle :</u>	34
1) A partir de l'acide méthacrylique et de chloroalcools :	34
2) A partir de l'acide méthacrylique et de bromoalcools :	36
3) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des chloroalcools :	37
4) Conclusion :	38
<u>III) Les méthacrylates de ω-carboxyalkyle :</u>	38
<u>IV) Conclusion :</u>	40

Chap II : Synthèses des monomères méthacryliques.

Dans le domaine des monomères acryliques ou méthacryliques, de nombreuses structures sont décrites : il est possible d'introduire dans la chaîne estérifiante d'un acrylate, diverses fonctions (acide, alcool, halogène, phosphate, phosphonate, acétal, cycloalcane...). Cependant, d'après la bibliographie, il n'existe pas de monomères méthacryliques (ou acrylique) comportant une fonction thiol. En effet, les thiols réagissent très bien sur la double liaison conjuguée du monomère méthacrylique selon une réaction de Michaël [40-41] (Figure II-1).

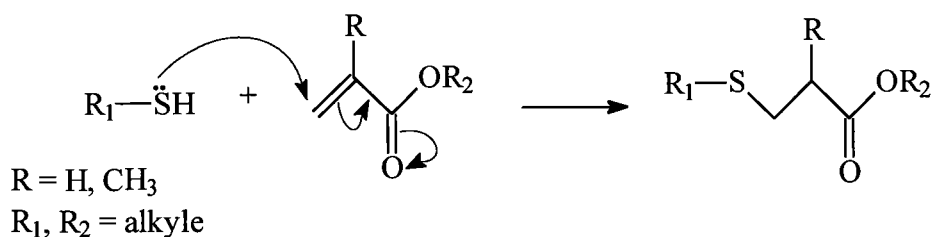


Figure II-1 : Réaction de Michaël.

Un monomère méthacrylique, comportant une fonction thiol dans la chaîne estérifiante, conduirait directement à une poly-addition et de ce fait ne peut être isolé (Figure II-2).

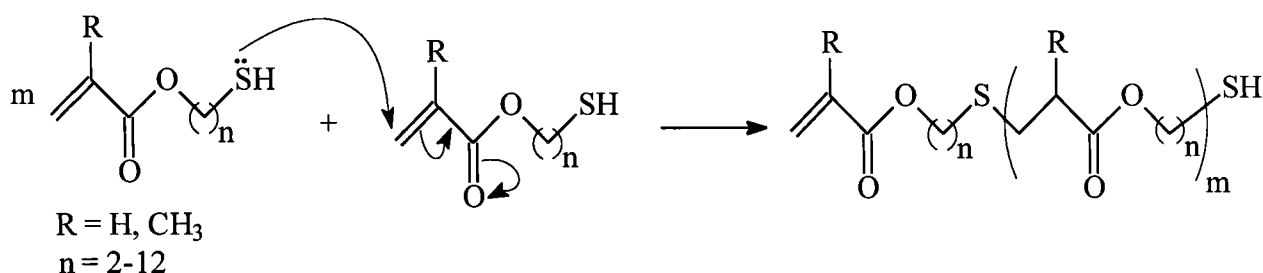


Figure II-2 : Poly-addition de monomères méthacryliques thiolés.

Notre stratégie de synthèse a donc été de former des copolymères à l'aide de monomères fonctionnalisés, puis de les convertir en thiols. Pour cela, nous nous sommes orientés vers la synthèse de synthons de départ, les méthacrylates ω -hydroxylés et ω -halogénés (Figure II-3).

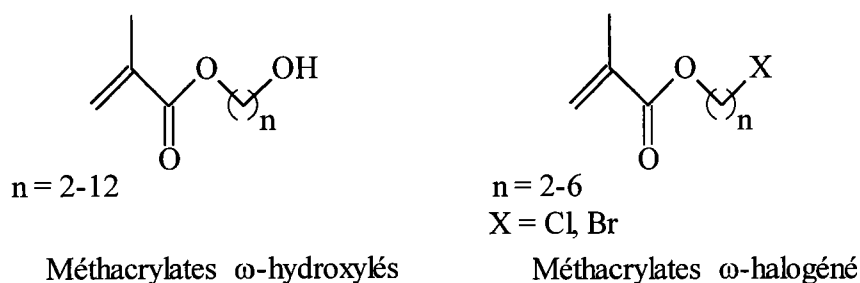


Figure II-3 : Monomères méthacryliques hydroxylés et halogénés.

D'autre part, nous avons synthétisé les fonctions acides carboxyliques à partir des monomères ω -hydroxylés.

Ce chapitre traite donc de la synthèse de ces monomères méthacryliques par des réactions classiques de condensations, d'estérifications ou de transestérifications.

I) Les méthacrylates de ω -hydroxyalkyles :

Parmi ceux-ci, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) est commercial. Les autres molécules sont obtenues en allongeant la longueur de la chaîne alkyle de l'espaceur entre le méthacrylate et la fonction hydroxyle à l'aide de méthodes classiques comme, par exemple, la condensation de chloroalcools sur le méthacrylate de potassium ou l'estérification de l'acide méthacrylique sur des diols. Ces méthodes sont décrites ci-après.

1) Réaction du méthacrylate de potassium (MAK) et de chloroalcools :

Le méthacrylate de potassium est préalablement synthétisé par réaction entre l'acide méthacrylique et le carbonate de potassium dans le cyclohexane ou par l'action de la potasse méthanolique sur le méthacrylate de méthyle dans le cyclohexane.

Nous avons alors fait réagir le méthacrylate de potassium (MAK) sur des ω -chloroalcools par une méthode de catalyse par transfert de phase avec différents catalyseurs (Figure II-4).

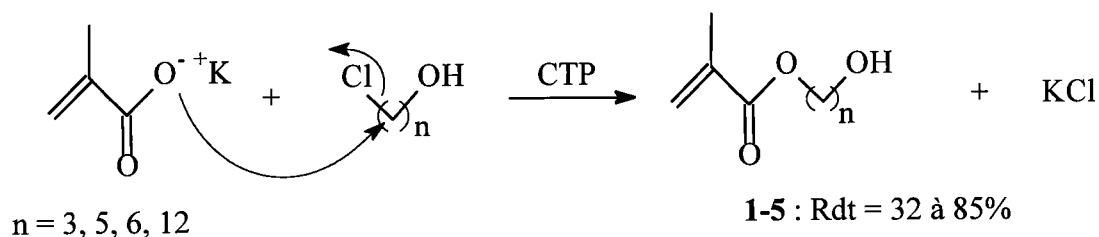


Figure II-4 : Synthèse de méthacrylates de ω -hydroxyalkyle à partir du méthacrylate de potassium et d'un chloroalcool.

Différents essais ont été réalisés afin d'optimiser la réaction. Ainsi, nous avons fait varier l'agent de transfert de phases et les solvants. Au niveau des agents de transfert de phases, nous avons utilisé le bromure de tétrabutylammonium, le sulfate de tétrabutylammonium, ainsi que l'aliquat car ce sont les réactifs les plus couramment utilisés au laboratoire dans ce type de catalyse. Les éthers couronnes ont été écartés car leur coût est trop élevé par rapport à la valeur ajoutée du produit final. Nous avons utilisé les solvants classiques de la catalyse par transfert de phase, utilisés notamment par le C.R.D.E. pour la synthèse de ce type de produits. Lors de l'utilisation du sulfate de tributylammonium, de l'eau a été ajoutée afin de faciliter la solubilité de celui-ci.

Les résultats sont regroupés dans le tableau II-1.

Essais	Produits	-n-	Catalyseur	Solvant	Durée (h)	Rdt (%)
1	1	3	Aliquat	CH ₃ CN	3	60
2			Bu ₄ NHSO ₄	H ₂ O / CHCl ₃	3	47
3			Bu ₄ NBr	CHCl ₃	3	50
4	1	3	Aliquat	CH ₃ CN	6	85
5			Bu ₄ NHSO ₄	H ₂ O / CHCl ₃	6	75
6			Bu ₄ NBr	CHCl ₃	6	70
7	3	5	Aliquat	CH ₃ CN	3	53
8					6	81
9	4	6	Aliquat	CH ₃ CN	3	50
10					6	79
11	5	12	Aliquat	CH ₃ CN	3	32
12					6	40

Tableau II-1 : Synthèse à partir du méthacrylate de potassium.

La quantité de catalyseur de transfert de phase est de 5% molaire et on utilise de l'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ) comme stabilisant afin d'empêcher toute polymérisation.

Un léger excès de MAK par rapport aux ω -chloroalcools (le rapport molaire est de 1,2) a pour but de consommer un maximum de chloroalcool et ainsi de favoriser la réaction vers la formation des méthacrylates ω -hydroxylés. Les réactions se font à reflux des différents solvants utilisés. Les produits sont obtenus après purification sur colonne de silice en utilisant un éluant à base d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (50/50).

Nous pouvons constater :

- que la durée de la réaction a une influence (essais 1 à 12) : elle devient optimale au bout de 6 heures à partir desquelles plus aucune évolution de la réaction n'est observée.
- Pour les essais 1 à 6, nous constatons que le choix de l'agent est essentiel, de même pour le solvant. Ainsi, les meilleurs résultats ont été obtenus lors de l'utilisation du couple acétonitrile et aliquat.

Par conséquent, pour les essais 7 à 12, nous avons utilisé seulement CH_3CN et l'aliquat comme catalyseur de transfert de phase. Le temps de réaction maximal est de 6 heures. Les résultats sont corrects sauf lorsque $n = 12$: le rendement chute alors à 40%, ce qui est dû à une moins grande solubilité du chloroalcool dans le solvant de la réaction, ce qui induit une disponibilité moindre vis-à-vis des autres réactifs.

2) Réaction du chlorure de méthacryloyle et de diols :

Le chlorure de méthacryloyle est un produit toxique et lacrymogène mais son intérêt est qu'il est très réactif. Ce désavantage est contrebalancé par le fait que les diols sont moins onéreux que les chloroalcools et plus facilement accessibles.

La réaction entre le chlorure de méthacryloyle et les différents diols se fait sous atmosphère inerte d'azote, dans le chloroforme anhydre et de la triéthylamine (Figure II-5).

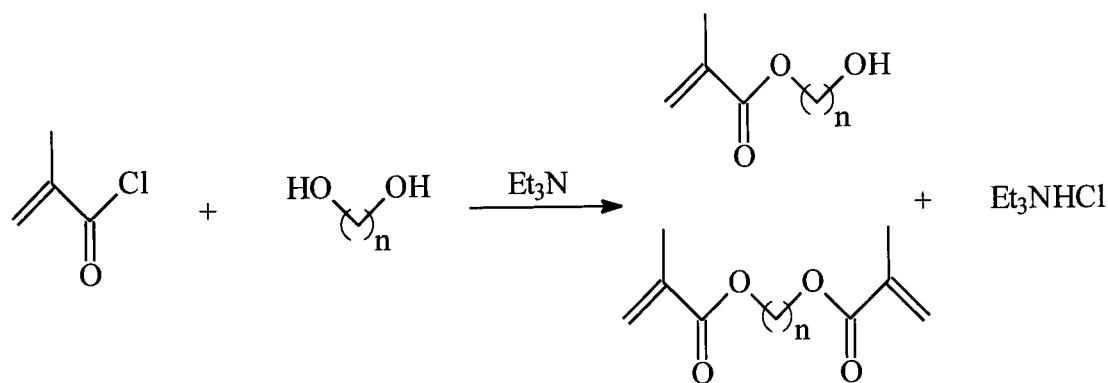


Figure II-5 : Réaction entre le chlorure de méthacryloyle et un diol.

L'éther monométhyllique de l'hydroquinone (EMHQ) est utilisé comme stabilisant (2000ppm) afin d'éviter la polymérisation et la température de réaction est portée à 0°C pendant l'ajout du chlorure de méthacryloyle, puis à température ambiante pendant 24h.

Une réaction parasite intervient au cours de cette réaction : c'est la formation de diméthacrylate, provenant de la réaction entre un méthacrylate ω-hydroxylé formé et le chlorure de méthacryloyle. Afin de minimiser celle-ci il convient de se placer en excès de diol et de faire goutter le chlorure de méthacryloyle dans la solution diluée de diol et de chloroforme. Les différents essais sont regroupés dans le tableau II-2.

Essais	Produits	n	R.M.	Ratio		Rdt (%)
				Mono	Di	
13	1	3	2	65	35	60
14			3	86	14	82
15	3	5	2	50	50	46
16			3	75	25	71
17	4	6	2	51	49	47
18			3	70	30	67
19	5	12	2	43	57	40
20			3	50	50	45

Tableau II-2 : Réaction entre le chlorure de méthacryloyle et des diols.

R.M. représente le rapport molaire entre les diols et le chlorure de méthacryloyle.

Les rendements de réaction sont obtenus après lavage légèrement basique puis acide du milieu réactionnel. Ils sont meilleurs lorsque le rapport molaire entre les diols et le chlorure de méthacryloyle est de 3. Lorsque le rapport molaire n'est que de 2, nous avons constaté la formation de diméthacrylates dans des proportions plus importantes, ce qui a fait chuter les rendements (déterminés par chromatographie en phase gazeuse).

Lors des essais 13 à 18, la conversion du chlorure de méthacryloyle a été totale. Pour les essais 19 et 20, il restait du CMAO à l'issue de la réaction. La solubilité moins grande du 1,12-dodécanediol dans le solvant de réaction par rapport aux autres diols utilisés permet d'expliquer cette chute de rendement.

3) Réaction de l'acide méthacrylique et des diols :

L'acide méthacrylique est un réactif bon marché et disponible. La méthode utilisée est l'estérification de l'acide méthacrylique par divers diols en prenant soin de faire couler l'acide sur la solution contenant les diols en large excès. La réaction ne se fait alors majoritairement que d'un seul côté et permet d'obtenir les méthacrylates hydroxylés souhaités en limitant la formation des diméthacrylates (voir réaction précédente) (Figure II-6). Un appareillage de Dean-Starck est utilisé afin de récupérer l'eau formée au fur et à mesure de la réaction et ainsi déplacer l'équilibre de la réaction.

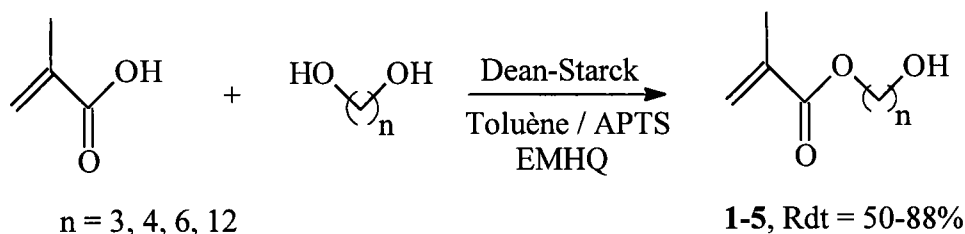


Figure II-6 : Réaction de l'acide méthacrylique et des diols.

Nous avons effectué plusieurs essais en augmentant le rapport molaire entre les diols et l'acide méthacrylique, afin de limiter la formation de diméthacrylate (Tableau II-3).

Essais	Produits	n	R.M.	Ratio		Rdt (%)
				Mono	Di	
21	1	3	3	79	21	75
22			4	86	14	82
23	2	4	3	80	20	75
24			4	85	15	80
25	4	6	3	82	18	78
26			4	88	12	85
27	5	12	3	50	50	45
28			4	55	45	50

Tableau II-3 : Réaction entre l'acide méthacrylique et des diols.

La réaction se fait avec un large excès de diols afin de limiter la formation de diméthacrylate et le temps de réaction est fixé à 1h30 pour les mêmes raisons.

Nous obtenons des ratios de monométhacrylates par rapport aux diméthacrylates très satisfaisants sauf pour le 1,12-dodecanediol qui ne présente qu'un ratio de 55%. Cela est dû à la faible solubilité de ce composé : ainsi il se rend moins disponible pour l'acide.

A la fin de la réaction, le milieu est lavé à l'eau légèrement basique (5% NaOH), afin d'éliminer les traces d'acide et les diols en excès, séché et analysé en chromatographie en phase gazeuse. Nous constatons alors la formation de diméthacrylate (Figure II-7), issus de la réaction d'estérification de l'acide méthacrylique et un méthacrylate ω -hydroxylé formé, ce qui explique les ratios obtenus par chromatographie en phase gazeuse. Les produits sont séparés sur colonne de gel de silice. Nous utilisons comme éluant un mélange éther de pétrole / acétate d'éthyle.

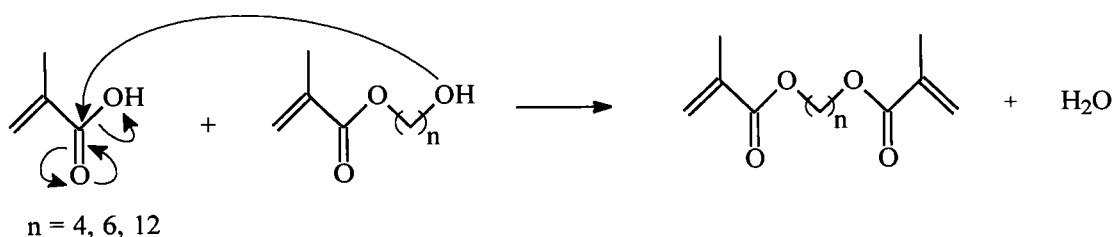


Figure II-7 : Formation des diméthacrylates.

Nous constatons que :

- Les résultats obtenus avec l'acide méthacrylique sont équivalents ou supérieurs à ceux obtenus avec le chlorure de méthacryloyle en fonction des diols utilisés. Ainsi, pour l'essai 21 la proportion de monométhacrylate par rapport au diméthacrylate est légèrement en faveur de l'utilisation du chlorure de méthacryloyle, alors que pour l'essai 25, l'utilisation de l'acide méthacrylique apporte un réel avantage.

- L'augmentation du rapport molaire entre les diols et l'acide méthacrylique permet de réduire encore la proportion de diméthacrylate. Seulement, le bénéfice apporté par l'augmentation de la quantité de diol par rapport à la diminution de la quantité de diméthacrylate atteint ses limites pour R.M. = 4. Au-delà, le surcoût engendré par l'ajout de diol devient trop important.

4) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des diols :

Afin d'éviter l'utilisation du chlorure de méthacryloyle, nous nous sommes tournés vers l'anhydride méthacrylique (AMA_2O) qui est un composé très réactif. Il s'apparente au chlorure de méthacryloyle pour la réactivité et sa sensibilité à l'humidité de l'air, mais aussi par sa toxicité. Cependant, ce n'est pas un composé organohalogéné, comme l'est le chlorure de méthacryloyle, et est donc préféré à celui-ci dans l'industrie. De plus, il réagit très bien avec les alcools et les diols (Figure II-8).

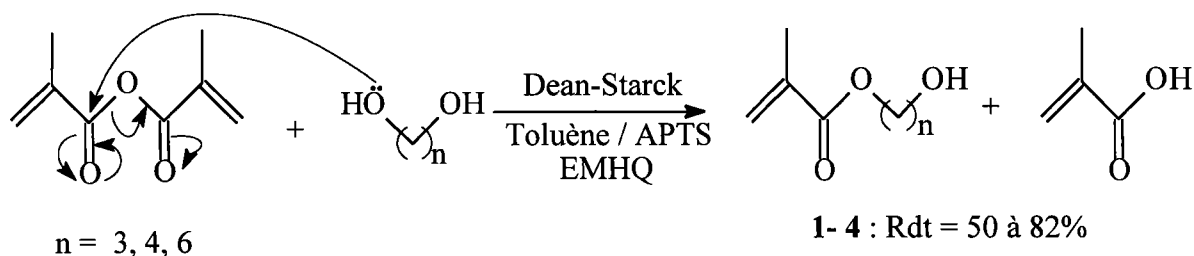


Figure II-8 : Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des diols.

Les essais ont été réalisés avec un Dean-Starck, bien que la réaction entre l'anhydride méthacrylique et un diol ne forme que de l'acide méthacrylique. Cependant, celui-ci peut réagir avec un diol pour former le méthacrylate ω -hydroxylé attendu mais aussi de l'eau. Il faut par conséquent évacuer l'eau qui pourrait convertir l'anhydride méthacrylique en acide méthacrylique et ainsi diminuer la réactivité de l' AMA_2O .

La réaction se fait dans le toluène et plusieurs catalyseurs ont été choisis, afin d'essayer d'améliorer les rendements. Seules les réactions entre l'AMA₂O et le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol et le 1,6-hexanediol ont été testées puisque ceux-ci avaient donnés les meilleurs rendements avec l'acide méthacrylique (Tableau II-4).

Essais	Produits	n	Catalyseur	R.M.	Rdt (%)	Ratio (%)	
						MONO	DI
29	1	3	APTS	3	60	62	38
30				4	62	65	35
31	2	4		3	57	60	40
32				4	62	66	34
33	4	6		3	45	50	50
34				4	57	61	39
35	1	3	DMAP	3	61	65	35
36				4	68	72	28
37	2	4		3	59	62	38
38				4	66	70	30
39	4	6		3	57	60	40
40				4	60	65	35
41	1	3	Amberlyst A15	3	77	80	20
42				4	82	85	15
43	2	4		3	72	76	24
44				4	79	82	18
45	4	6		3	67	70	30
46				4	70	75	25
47	1	3	CDI	3	69	73	27
48				4	72	76	24
49	2	4		3	67	70	30
50				4	71	75	25
51	4	6		3	63	66	34
52				4	65	69	31

53	1	3	DHU	3	54	57	43
54				4	59	61	39
55	2	4		3	50	55	45
56				4	55	60	40
57	4	6		3	40	44	56
58				4	45	50	50

Tableau II-4 : Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des diols.

CDI : 1,1'-Carbonyldiimidazole (2% massique).

DHU : N,N'-Dicyclohexylurée (2% massique).

DMAP : N,N-Diméthylaminopyridine (2% massique).

APTS : Acide paratoluènesulfonique (0,1 équivalent).

Le R.M. représente le rapport molaire entre les diols et l'anhydride méthacrylique. Le stabilisant est du Topanol CA qui résiste mieux à l'anhydride méthacrylique que l'EMHQ. En effet, l'EMHQ forme un ester avec celui-ci à cause de sa fonction hydroxyle libre et qui le rend alors inefficace (figure II-8b).

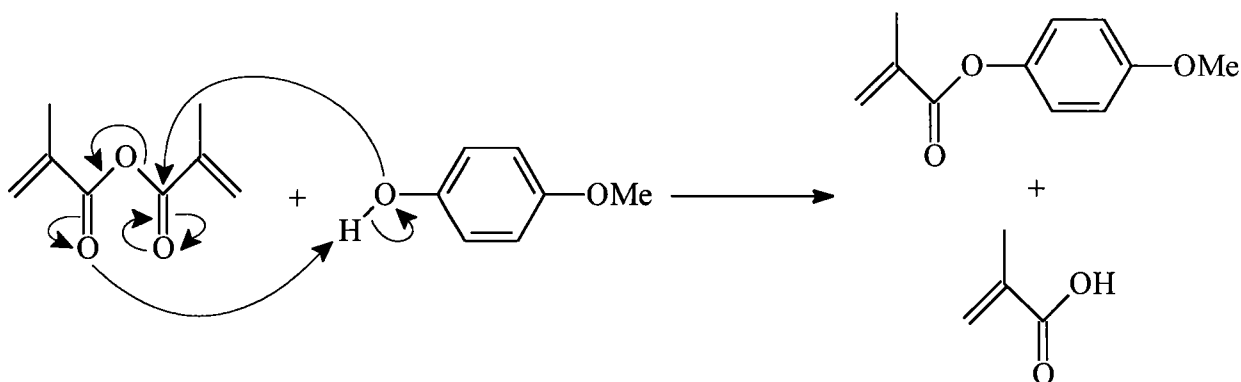


Figure II-8b : Réaction entre l'anhydride méthacrylique et l'EMHQ.

Dans les colonnes MONO et DI sont répertoriées les pourcentages relatifs entre le monométhacrylate et le diméthacrylate formés. Nous constatons une proportion non négligeable de diméthacrylates dans les bruts de réaction analysés en RMN ^1H et en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. On peut noter que dans tous les cas, l'augmentation du rapport molaire entre les diols et l'anhydride

méthacrylique fait chuter la proportion en diméthacrylates. De même, avec certains des catalyseurs utilisés (CDI, amberlyst A15), les proportions en diméthacrylates ont fortement diminué. Lors de ces essais, la résine Amberlyst A15 nous a permis de réduire la quantité de diméthacrylate à 15%. Les composés mono et diméthacrylates sont ensuite séparés sur colonne de silice.

5) Conclusion :

Nous avons réalisé la synthèse de divers méthacrylates ω -hydroxylés en utilisant plusieurs voies de synthèse. Ainsi, nous avons fait réagir des chloroalcools, dont l'utilisation est acceptable en industrie, sur le méthacrylate de potassium et nous avons obtenu les produits avec des rendements acceptables et sans sous- produits. La réaction d'estérification entre l'acide méthacrylique et des diols conduisent à des rendements un peu meilleurs mais avec formation d'un sous-produit qui est le diméthacrylate. Pour pallier au problème du diméthacrylate, nous avons réalisé la synthèse à partir de l'anhydride méthacrylique et de diols en présence de différents catalyseurs. Pour certains d'entre eux, la proportion de diméthacrylate a diminué et dans le cas de la résine Amberlyst A15, ce taux a chuté jusque 15%.

II) Les méthacrylates de ω -halogénoalkyle :

Les méthacrylates ω -halogénés sont pour nous des synthons de départ nécessaires pour les synthèses que nous envisageons. Pour les préparer, il faut réaliser la réaction entre l'acide méthacrylique (ou dérivé d'acide) et un halogénoalcool. Comme dans le cas des dérivés hydroxylés, nous avons testé plusieurs méthodes de synthèse et différents réactifs.

1) A partir de l'acide méthacrylique et de chloroalcools :

La réaction utilisée est la réaction d'estérification entre l'acide méthacrylique et les chloroalcools (Figure II-9).

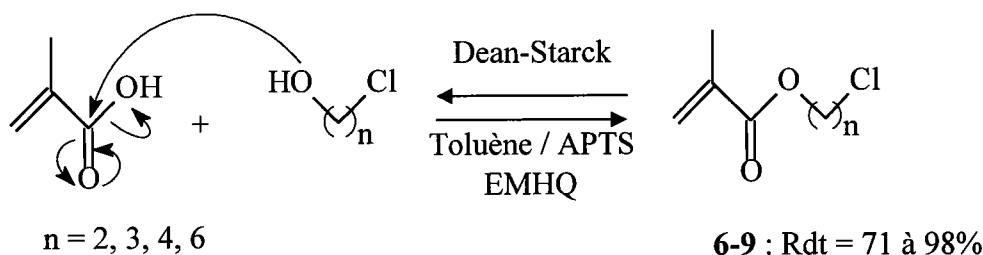


Figure II-9 : Estérification d'un chloroalcool sur l'acide méthacrylique.

La réaction est effectuée dans un tricol muni d'un système Dean-Starck afin de récupérer l'eau formée lors de la réaction et ainsi favoriser la formation des méthacrylates ω -chlorés en déplaçant l'équilibre. La réaction se fait dans le toluène et les catalyseurs d'estérification utilisés sont l'acide paratoluène sulfonique ou la résine Amberlyst A15. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-5.

Essais	Produits	n	Catalyseurs	Rdt (%)
59	6	2	Amberlyst A15	75
60			APTS (0,1 eq)	71
61	7	3	Amberlyst A15	98
62			APTS (0,1 eq)	95
63	8	4	Amberlyst A15	91
64			APTS (0,1 eq)	86
65	9	6	Amberlyst A15	90
66			APTS (0,1 eq)	88

Tableau II-5 : Estérification de l'acide méthacrylique par un chloroalcool.

Le rapport molaire entre l'acide méthacrylique et les chloroalcools est de 1,25 et la réaction est maintenue à reflux du toluène pendant 12h. L'excès d'acide méthacrylique par rapport aux chloroalcools doit permettre leur consommation totale. La quantité de résine Amberlyst A15 introduite est de 5% en masse par rapport aux chloroalcools.

Les rendements obtenus après lavage sont très bons, même dans le cas de du 1,6-hexanediol. Cependant, nous constatons que la réaction n'est pas totale et que des chloroalcools de départ sont encore présents lors de l'analyse du brut réactionnel par chromatographie en phase gazeuse. Toutefois, les produits, une fois lavés à l'eau légèrement basique, sont très purs (RMN ^1H).

2) A partir de l'acide méthacrylique et de bromoalcools :

Nous nous sommes intéressés à la synthèse du méthacrylate de 2-bromoéthyle dont la voie de synthèse est identique à celle des méthacrylates ω -chlorés (Figure II-10), afin d'obtenir des méthacrylates ω -bromés et ainsi profiter de la réactivité plus grande du brome par rapport au chlore.

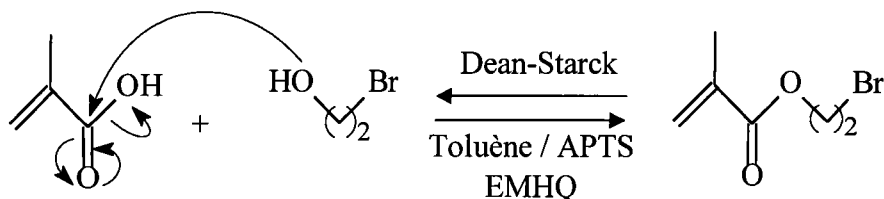


Figure II-10 : Synthèse du méthacrylate de 2-bromoéthyle.

La réaction se fait dans le toluène à reflux pendant 12h. Le rapport molaire entre l'acide méthacrylique et le 2-bromoéthan-1-ol est de 1,25 et la quantité de résine Amberlyst A15 engagée est de 5% en masse par rapport au bromoalcool. Le stabilisant utilisé est de l'EMHQ. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau II-6.

Essais	Produits	Catalyseurs	Rdt (%)
67	10	Amberlyst A15	55
68		APTS (0,1 eq)	50

Tableau II-6 : Synthèse du méthacrylate de 2-bromoéthyle.

Les rendements bruts, déterminés par chromatographie en phase gazeuse, sont à peine supérieurs à 50% : les rendements sont inférieurs à ceux obtenus avec le 2-chloroéthanol. De plus, de nombreux sous-produits, qui n'ont pu être caractérisés, ont été formés. Cette voie de synthèse a donc été abandonnée et seul le produit 10 a été utilisé ultérieurement.

3) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des chloroalcools :

La réaction de l'anhydride méthacrylique sur des chloroalcools se fait dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la réaction avec les diols (paragraphe I-4), figure II-8). La réaction est réalisée dans un tricol muni d'un Dean-Starck, dans le toluène à reflux, pendant une durée de 6 ou 12h (Figure II-11a).

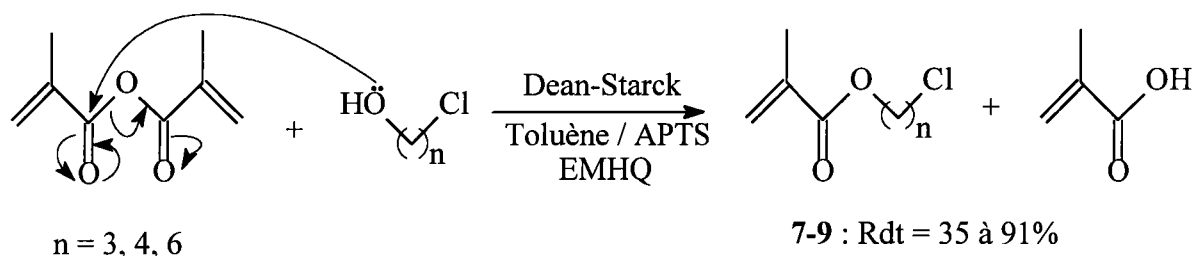


Figure II-11a : Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des chloroalcools.

Le rapport molaire entre l'anhydride méthacrylique et les chloroalcools est de 1,2 et la quantité de résine Amberlyst A15 est de 5% en masse par rapport à la charge en chloroalcools. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-7.

Essais	Produits	n	Catalyseurs	Durée (h)	Rdt (%)
69	7	3	APTS (0,1 eq)	6	35
70			Amberlyst A15		70
71			APTS (0,1 eq)	12	60
72			Amberlyst A15		90
73	8	4	APTS (0,1 eq)	6	40
74			Amberlyst A15		67
75			APTS (0,1 eq)	12	65
76			Amberlyst A15		91
77	9	6	APTS (0,1 eq)	6	40
78			Amberlyst A15		65
79			APTS (0,1 eq)	12	60
80			Amberlyst A15		87

Tableau II-7 : Réaction entre l'anhydride méthacrylique et des chloroalcools.

Les rendements sont déterminés après lavage par RMN ^1H et chromatographie en phase gazeuse. Les essais visant à réduire le temps de réaction ont été des échecs, puisque les rendements sont tous très faibles pour l'APTS et très moyens pour l'Amberlyst A15. Cependant, pour une même durée de réaction et concernant l'Amberlyst A15, nous obtenons à peu près les mêmes rendements que ceux résultants de l'estérification de l'acide méthacrylique par des chloroalcools (paragraphe II-1, tableau II-5).

4) Conclusion :

Nous avons synthétisé des méthacrylates ω -halogénés par deux voies de synthèse faisant intervenir l'acide méthacrylique dans une réaction d'estérification dans le toluène à reflux et utilisant l'APTS et la résine Amberlyst A15 comme catalyseur et l'anhydride méthacrylique dans les mêmes conditions. Les rendements sont très satisfaisants et nous a permis d'arriver aux produits désirés sans sous-produits en 12h.

III) Les méthacrylates de ω -carboxyalkyle :

Un de nos objectifs est l'introduction de fonction acide carboxylique dans des copolymères méthacryliques. Pour cela, nous avons choisi de préparer dans un premier temps des monomères méthacryliques portant une fonction acide, monomères, qui seront ultérieurement copolymérisés avec un autre monomère. Pour accéder à de tels monomères, il est possible d'oxyder les méthacrylates ω -hydroxylés synthétisés dans le paragraphe I) en méthacrylates ω -carboxylés.

De nombreux oxydants peuvent être utilisés. Ainsi le permanganate de potassium [60] dans le dichlorométhane peut donner soit l'aldéhyde soit l'acide carboxylique. Une autre méthode est l'utilisation de trioxyde de chrome (CrO_3) et l'acide periodique (H_5IO_6) pour oxyder les alcools primaires [61]. La littérature, riche en méthodes d'oxydation [62], décrit encore entre autres l'utilisation de CrO_3 et d'acide sulfurique [63], de chlorure de ruthénium

et d'acide periodique [64] ou le TEMPO et le perchlorate de sodium [65] pour obtenir des acides carboxyliques.

De même, l'utilisation de nitrate d'ammonium cérique et de bromate de sodium permet le clivage d'éthers [66] pour former les acides carboxyliques. L'oxydation par le brome aqueux sur les alcools [67] ou les éthers [68] permet aussi l'obtention d'acides. Une autre méthode fréquemment décrite qui revient dans la bibliographie [69] [70], est l'utilisation du réactif de Jones. Il a été montré au laboratoire [71] que ce réactif (oxyde de chrome utilisé dans l'acétone avec un peu d'eau et d'acide sulfurique concentré), permet une oxydation douce d'un alcool terminal en acide sans toucher à la fonction ester. La réaction a été réalisée à partir de différents hydroxyacrylates dont nous rappelons les résultats dans la Figure II-12.

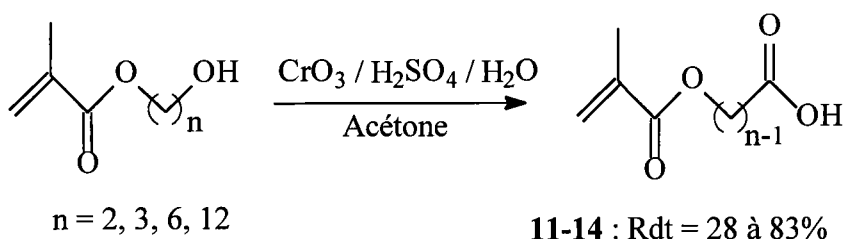


Figure II-12 : Oxydation par le réactif de Jones.

Nous avons repris cette réaction afin de préparer les monomères destinés à fournir les homo ou copolymères fonctionnalisés. Les résultats sont regroupés dans le tableau II-8.

Essais	Produits	n	Rdt (%)
81	11	2	28
82	12	3	83
83	13	6	70
84	14	12	48

Tableau II-8 : Oxydation par le réactif de Jones.

Les rendements, déterminés par chromatographie en phase gazeuse et RMN ^1H après lavage, sont assez variables d'un monomère à l'autre. Ainsi, pour $n = 2$, le rendement est faible, ce qui est du à la proximité du groupement méthacrylique.

Or, lors de la première étape, si n est petit ($n = 2$), alors la fonction carbonyle, qui exerce un effet inductif, est trop proche de l'hydroxyle qui devient moins nucléophile. Donc la réaction a plus de mal à se faire, ce qui explique le faible rendement constaté lors de l'oxydation du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle. A l'inverse lorsque $n = 12$, l'influence du groupement méthacrylique ne joue plus mais la solubilité du réactif dans le milieu rend moins accessible le groupement hydroxyle pour l'oxydant, ce qui fait chuter les rendements. Les autres rendements sont corrects.

Nous avons donc pu synthétiser des méthacrylates ω -carboxylés par l'oxydation avec le réactif de Jones des méthacrylates ω -hydroxylés synthétisés dans le paragraphe I-1) avec des rendements corrects.

IV) Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des méthacrylates de ω -hydroxyalkyles, des méthacrylates de ω -halogénoalkyles, ainsi que des méthacrylates de ω -carboxyalkyles avec des rendements variables. En ce qui concerne les dérivés carboxylés nous n'avons utilisé qu'une seule méthode déjà validée dans notre laboratoire, qui nous a permis d'obtenir les produits avec des rendements tout à fait corrects. Pour ce qui est des autres produits, plusieurs méthodes étaient abordables et nous les avons testées. Pour les dérivés hydroxylés le problème majeur est la formation d'un produit secondaire, le diméthacrylate, que nous avons cherché à minimiser. La meilleure méthode semble l'utilisation d'anhydride méthacrylique avec des diols en large excès (R.M. = 4) et de la résine Amberlyst A15 comme catalyseur.

Enfin la synthèse des méthacrylates ω -halogénés s'est réalisée aisément par estérification de chloroalcools sur l'acide méthacrylique ou transestérification de ces mêmes chloroalcools sur l'anhydride méthacrylique avec des rendements très corrects et sans produits secondaires.

Chapitre III : Synthèse des copolymères.

I) Copolymérisation des monomères.....	42
1) Mécanisme de la polymérisation radicalaire :.....	43
2) Conditions opératoires :.....	44
II) Copolymérisation des méthacrylates de ω-hydroxyalkyles :.....	45
III) Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω-carboxyalkyle)...	46
1) Copolymérisation des méthacrylates de ω -carboxyalkyles :.....	46
2) Oxydation des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) :.....	47
IV) Copolymérisation des méthacrylates de ω-halogénoalkyles :.....	48
V) Synthèses de copolymères à fonctions thiols :.....	49
1) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) :.....	50
1-1) Réaction avec la thiourée :.....	50
1-2) Réaction avec l'acide thiolacétique :.....	51
1-3) Réaction avec l'hydrosulfure de sodium (NaSH) :.....	53
1-4) Réaction avec le thiosulfate de sodium :.....	56
2) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) :.....	58
1-1) Réaction avec la thiourée :.....	58
1-2) Réaction avec le réactif de Lawesson :.....	60
VI) Détermination des rapports de réactivité :.....	61
VII) Conclusion:.....	70

Chapitre III : Synthèse des copolymères :

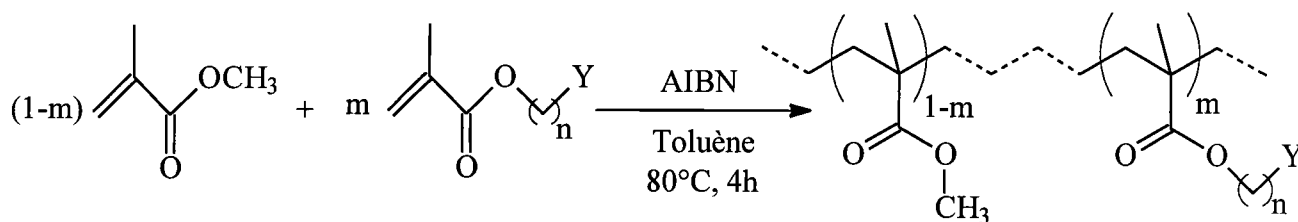
La plupart des polymérisations de monomères méthacryliques décrites dans la littérature se réalisent par polymérisation radicalaire [72] en solution, ou en masse. Cependant, l'utilisation d'un solvant est souvent préférable et permet d'éviter les inconvénients de la polymérisation en masse qui, bien qu'étant une méthode simple, ne se fait pas lorsque le monomère est solide et requiert une grande quantité de monomères. Le solvant permet de limiter l'accroissement de la viscosité lorsque le taux de formation du polymère augmente; de plus, l'agitation reste constante et ainsi le contrôle de la chaleur est facilité. En outre, la diminution de la viscosité permet de retarder le phénomène d'auto-accelération (effet Trommsdorff) et la maîtrise de la cinétique de polymérisation est ainsi facilitée. Pour ces raisons, les monomères méthacryliques ont été copolymérisés en solution.

La démarche générale afin d'obtenir les copolymères carboxylés et thiolés désirés a été la suivante :

- la copolymérisation des monomères chlorés, hydroxylés et carboxylés synthétisés dans le chapitre II avec le méthacrylate de méthyle (MAM) qui est le comonomère le plus largement utilisé et notamment dans notre laboratoire.
- la réaction sur les copolymères contenant les groupes fonctionnels chlorés et hydroxylés en vue d'obtenir les fonctions acides carboxyliques et thiols.

I) Copolymérisation des monomères :

Les monomères méthacryliques, synthétisés dans le chapitre II, ont été copolymérisés par voie radicalaire (Figure III-1) dans des conditions opératoires déjà utilisées au laboratoire avec le méthacrylate de méthyle (MAM).



Y = Cl, Br, OH, COOH

n = 2-12; 0 < m < 1

Figure III-1 : Copolymérisation des monomères méthacryliques par le MAM.

1) Mécanisme de la polymérisation radicalaire :

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire a été largement étudié [72]. Il s'agit d'une séquence de trois étapes : amorçage, propagation et terminaison (figure III-2).

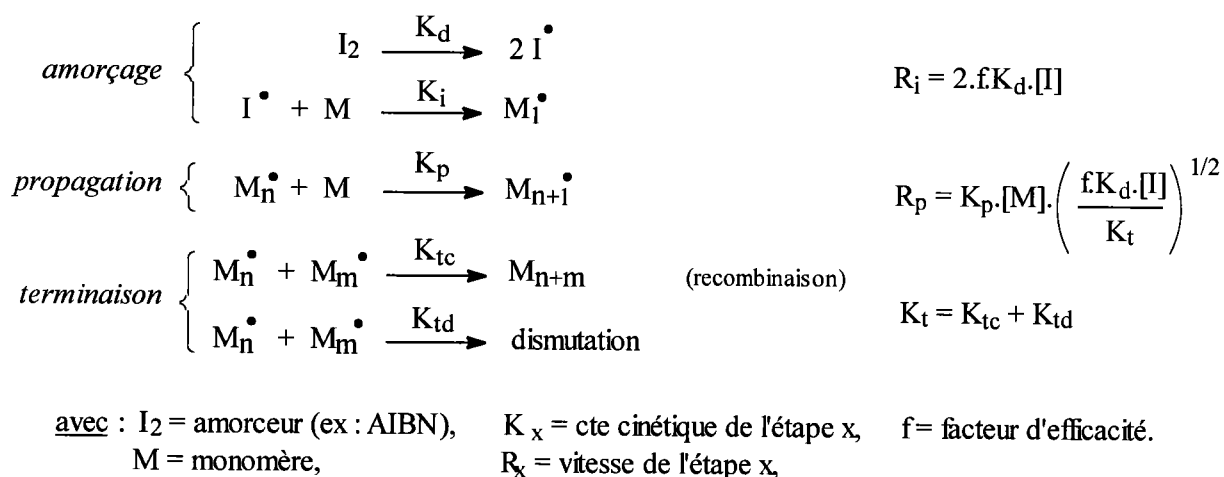


Figure III-2 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire.

Les réactions de propagation mises en jeu lors d'une copolymérisation par voie radicalaire de deux monomères sont décrites dans la figure III-2a [72].

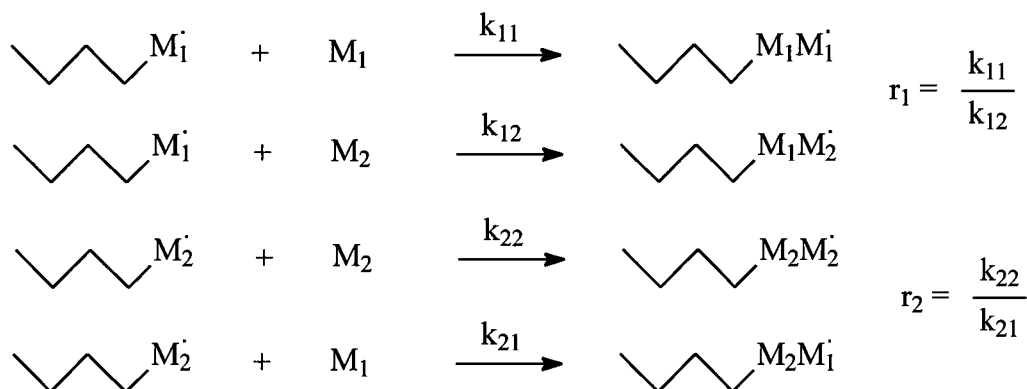


Figure III-2a : Copolymérisation de deux monomères.

Les coefficients r_1 et r_2 traduisent la réactivité préférentielle d'un centre actif sur l'un ou l'autre des monomères. Donc, à l'aide du rapport $1/r_2$, on peut classer les réactivités et comparer des monomères par rapport à un même monomère de référence. Plus ce rapport $1/r_2$ est grand et plus le radical en croissance $\text{M}_2^\bullet$ est apte à réagir avec l'autre monomère.

2) Conditions opératoires :

Les quantités de monomères, méthacrylate de méthyle (MAM), d'AIBN et de toluène sont ajoutées de telle sorte que les concentrations en réactifs soient :

- $[\text{AIBN}]_0 = 0,005 \text{ M}$
- $[\text{Monomère}]_0 + [\text{MAM}]_0 = 1 \text{ M}$.

La polymérisation étant amorcée par l'AIBN, celle-ci est réalisée à une température proche de 80°C (température à laquelle l'amorceur présente un temps de demi-vie de l'ordre d'une heure). Le toluène, qui possède une température d'ébullition de 110°C , est chauffé à 80°C et la température du milieu est contrôlée pour éviter tout dépassement. La durée de la réaction est de 4h ; ainsi pour un temps de demi-vie de l'ordre d'une heure, une grande partie de l'AIBN est consommée au terme de la réaction. (pour 1 eq. d'AIBN initial, il reste environ 1/16 eq. d'AIBN résiduel après 4 heures de chauffage à 80°C).

Dans le but d'éviter les réactions de polymérisation durant leur stockage (auto-amorçage thermique, amorçage UV, ...), les différents monomères méthacryliques halogénés, hydroxylés et carboxylés synthétisés sont stabilisés par l'ajout d'un minimum d'inhibiteur de polymérisation : l'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ).

Au terme des réactions de polymérisation, le copolymère en solution est dilué au toluène, puis séparé du monomère résiduel et des sous-produits de polymérisation par reprecipitation dans un non-solvant (heptane ou éther de pétrole). La structure du polymère est confirmée par analyse RMN ^1H .

II) Copolymérisation des méthacrylates de ω -hydroxyalkyles :

La méthode de copolymérisation est décrite dans le paragraphe I-2) et a été appliquée à nos monomères méthacryliques ω -hydroxylés synthétisés dans le chapitre II-1) (Figure III-3).

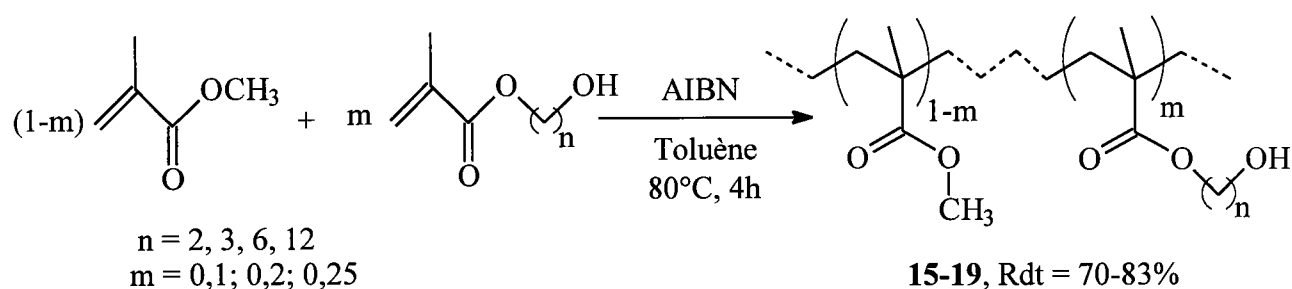


Figure III-3 : Copolymérisation des méthacrylates de ω -hydroxyalkyles.

Le tableau III-1 regroupe les différentes copolymérisations effectuées, avec les conditions opératoires et les rendements obtenus.

Essais	Produits	n	m	Non-solvant	Rdt (%)
85	15	2	0,10	Heptane	83
86			0,20	Ether	82
87			0,25	Ether	75
88	16	3	0,20	Heptane	78
89	17	5	0,20	Heptane	75
90	18	6	0,20	Ether de pétrole	71
91	19	12	0,20	Heptane	70

Tableau III-1 : Copolymérisation des méthacrylates ω -hydroxylés.

Le rapport molaire entre les monomères ω -hydroxylés et le méthacrylate de méthyle ne dépasse pas 25%. Au delà, le copolymère devient difficilement soluble dans le toluène. De

plus, la reprecipitation dans le non-solvant se fait mal du fait d'une trop grande concentration en éléments polaires et conduit à des amas.

Les rendements de copolymérisations sont corrects ; de plus, la RMN ^1H nous confirme que la stoechiométrie relative des deux monomères dans le polymère est correcte et correspond à ce que nous attendions.

III) Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -carboxyalkyle) :

1) Copolymérisation des méthacrylates de ω -carboxyalkyles :

Le mode opératoire est le même que précédemment, à l'exception du rapport molaire des deux comonomères qui est fixé à 0,2 en raison des difficultés de solubilité décrit précédemment, et le méthacrylate de ω -carboxyalkyle est copolymérisé avec le méthacrylate de méthyle (Figure III-4).

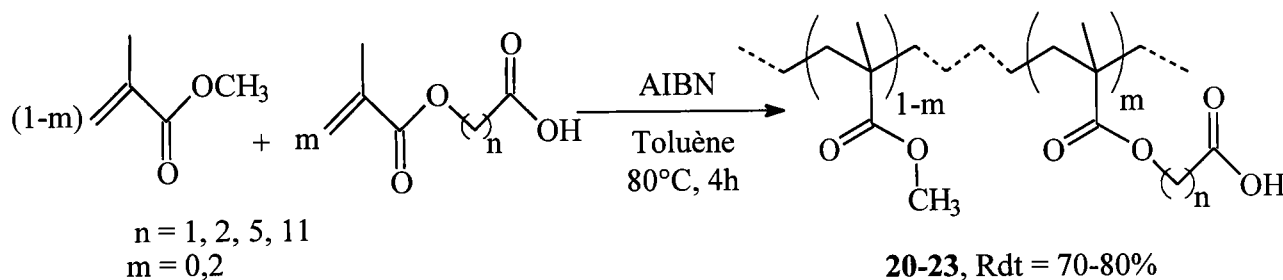


Figure III-4 : Copolymérisation des méthacrylates ω -carboxylés.

Le tableau III-2 répertorie les copolymérisations effectuées.

Essais	Produits	n	Rdt (%)
92	20	1	80
93	21	2	76
94	22	5	75
95	23	11	70

Tableau III-2 : Copolymérisation des méthacrylates ω -carboxylés.

Là encore les rendements de la polymérisation effectuée dans le toluène, pour un copolymère contenant 20% molaire de méthacrylates ω -carboxylés par rapport au

méthacrylate de méthyle sont corrects. Ils sont déterminés après reprécipitation du copolymère dans l'heptane et séchage de celui-ci. La stoechiométrie relative du monomère carboxylé par rapport au méthacrylate de méthyle dans le copolymère est confirmé par RMN ^1H .

2) Oxydation des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyles) :

Il nous a semblé intéressant de réaliser l'oxydation des copolymères ω -hydroxylés synthétisés au paragraphe II) à l'aide du réactif de Jones et dans les conditions décrites dans le chapitre II), paragraphe III) ; ceci nous permettant d'avoir deux voies possibles d'accès aux polymères carboxylés. Les copolymères ω -hydroxylés oxydés ont tous une proportion en monomères ω -hydroxylés de 0,2 par rapport au méthacrylate de méthyle. Ils ont tous été reprécipités dans l'heptane. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-3.

Essais	Produits	n	Rdt (%)
96	20	1	30
97	21	2	70
98	22	5	65
99	23	11	55

Tableau III-3 : Oxydations des copolymères ω -carboxylés.

Les rendements d'oxydation sont moyens et l'analyse en RMN ^1H nous montre qu'il reste des fonctions hydroxyles qui n'ont pas été oxydées. On peut constater que la réaction d'oxydation qui donne de bons résultats sur les monomères hydroxylés, l'est beaucoup moins sur les polymères hydroxylés. Ceci n'est pas très surprenant surtout pour l'essai 96. En effet, les fonctions hydroxylés sont situées sur la chaîne latérale du polymère et donc difficilement accessible pour le réactif oxydant. De plus, la fonction hydroxyle étant très proche de la fonction carbonyle, elle est moins nucléophile et rend l'oxydation plus difficile.

Pour les essais 97 et 98, on constate que les rendements sont les meilleurs et c'est ici que le groupement hydroxyle est le plus accessible, effet que l'on perd lorsque la chaîne espaceuse augmente (essai 99). Dans ce cas, le rendement chute.

En conclusion, l'oxydation directe du polymère n'apporte pas d'avantage par rapport à l'oxydation du monomère hydroxylé avant sa copolymérisation.

IV) Copolymérisation des méthacrylates ω -halogénés :

Le mode opératoire est identique aux précédents. Ainsi, les méthacrylates ω -chlorés sont copolymérisés avec du méthacrylate de méthyle et le rapport molaire est fixé à 0,2 pour les raisons évoquées précédemment (Figure III-5).

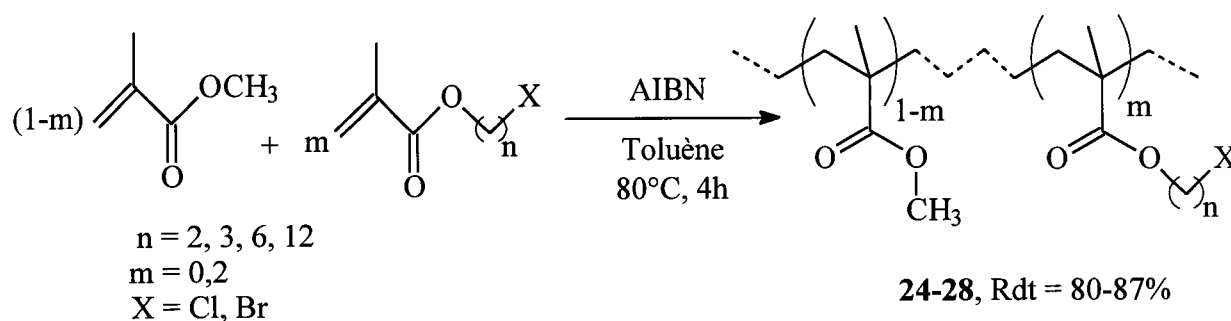


Figure III-5 : Copolymérisation des monomères ω -halogénés.

Le tableau III-4 indique les différentes copolymérisations effectuées, ainsi que les rendements de polymérisation.

Essais	Produits	X	n	Rdt (%)
100	24	Cl	2	83
101	25	Cl	3	85
102	26	Cl	4	87
103	27	Cl	6	80
104	28	Br	2	80

Tableau III-4 : Copolymérisation des monomères ω -halogénés.

Le non-solvant utilisé est l'heptane et les rendements de copolymérisations sont là encore corrects. Les proportions en monomères ω -halogénés introduits dans le copolymère sont vérifiées par RMN ^1H .

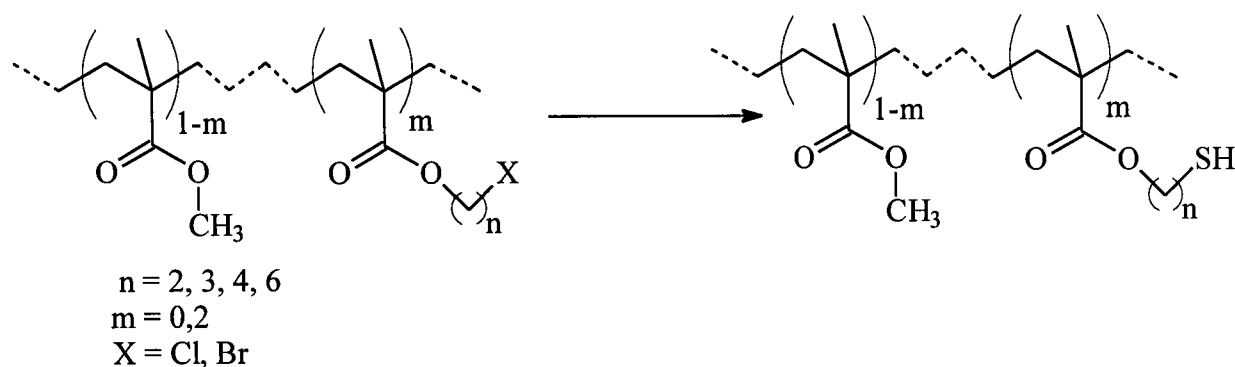
Nous avons donc copolymérisé des méthacrylates ω -halogénés avec du méthacrylate de méthyle avec des rendements très satisfaisants et qui sont du même ordre de grandeur que les copolymérisations précédentes.

V) Synthèses de copolymères à fonctions thiols :

Une des fonctions complexantes qui nous intéresse également est la fonction thiol. En effet, les thiols sont connus pour pouvoir complexer un grand nombre de cations métalliques. Comme nous l'avons précisé précédemment, il est impossible de synthétiser un monomère méthacrylique porteur d'une fonction thiol. Une alternative est d'introduire cette fonction par modification de groupe fonctionnel (Cl ou OH) présent sur un copolymère. Cependant, comme nous l'avons détaillé dans la partie bibliographique, la plupart des méthodes de formation de thiols font appel à une étape de déprotection. Celle-ci utilise des réactifs qui sont susceptibles d'hydrolyser la fonction ester acrylique. Il convient donc de trouver une méthode de conversion pas trop agressive afin de ne pas hydrolyser cette fonction ester.

Nous nous sommes servis des copolymères fonctionnalisés synthétisés précédemment et nous avons tenté de les convertir en thiols. Pour cela nous avons utilisé uniquement les copolymères halogénés et des copolymères hydroxylés (Figure III-6). En effet, ce sont les fonctions les plus souvent rencontrées dans les réactions de conversion en thiol. De plus, nos impératifs de thèse, dont le but satisfait à des exigences industrielles, nous ont conduit à privilégier la conversion de ces composés.

Les transformations que nous avons abordées sont représentées ci-dessous.



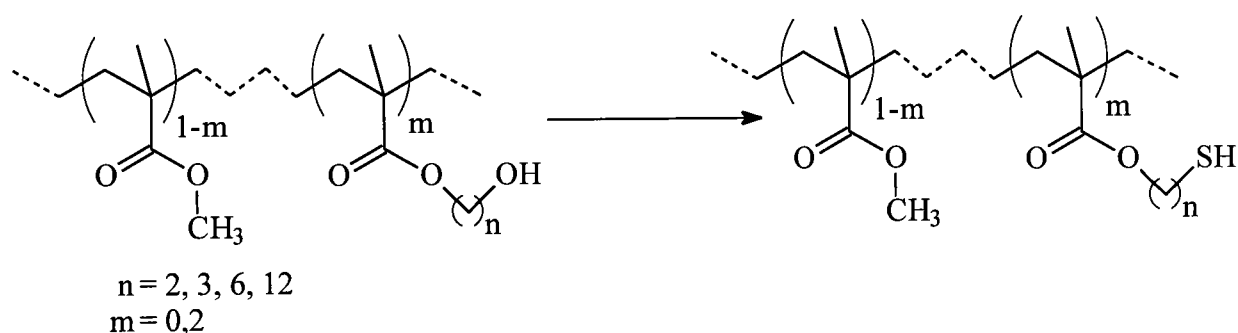


Figure III-6 : Obtention des dérivés thiolés à partir de composés hydroxylés et halogénés.

1) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) :

Nous avons cherché à faire des dérivés de type thioester qui devrait nous permettre, après hydrolyse, d'obtenir la fonction thiol directement sur le polymère.

1-1) Réaction avec la thiourée :

La thiourée est un réactif classique pour la conversion d'halogénoalkyles en thiols. Le schéma réactionnel qui passe par un sel d'isothiuronium est décrit ci-dessous (Figure III-7).

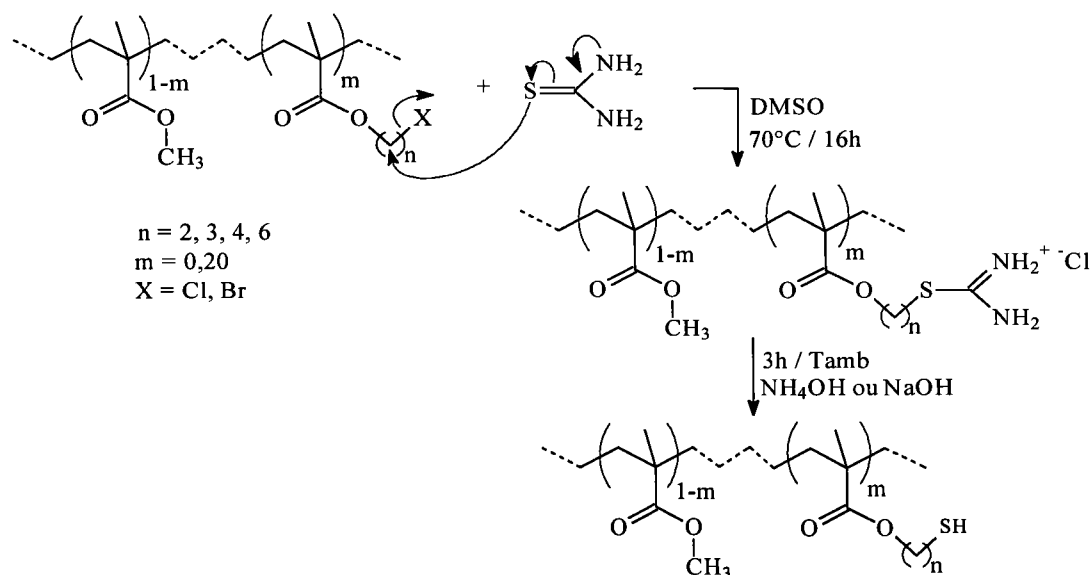


Figure III-7 : Réaction avec la thiourée.

Après acidification par de l'acide chlorhydrique, le copolymère est reprecipité dans l'éther de pétrole. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-5.

Essais	Produits	X	n	Bases	Rdt (%)
105	/	Cl	2	NaOH	0
106	/			NH ₄ OH	0
107	29	Cl	3	NaOH	5
108	29			NH ₄ OH	5
109	/	Cl	4	NaOH	0
110	/			NH ₄ OH	0
111	/	Cl	6	NaOH	0
112	/			NH ₄ OH	0
113	/	Br	2	NaOH	0
114	/			NH ₄ OH	0

Tableau III-5 : Réaction avec la thiourée.

La réaction entre la thiourée et les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) donne des résultats nuls sauf dans les cas des essais 107 et 108. Les produits formés majoritairement pour les autres essais sont l'acide issu de l'hydrolyse de l'ester méthacrylique et des composés insolubles qui n'ont pu être caractérisés.

1-2) Réaction avec l'acide thiolacétique :

La réaction se réalise dans le tétrahydrofurane anhydre en présence de soude en maintenant la température du mélange proche de 0°C. L'acide thiolacétique (2 éq.) est alors ajouté sous atmosphère inerte d'azote, puis le copolymère ω -halogéné est introduit dans le mélange (Figure III-8).

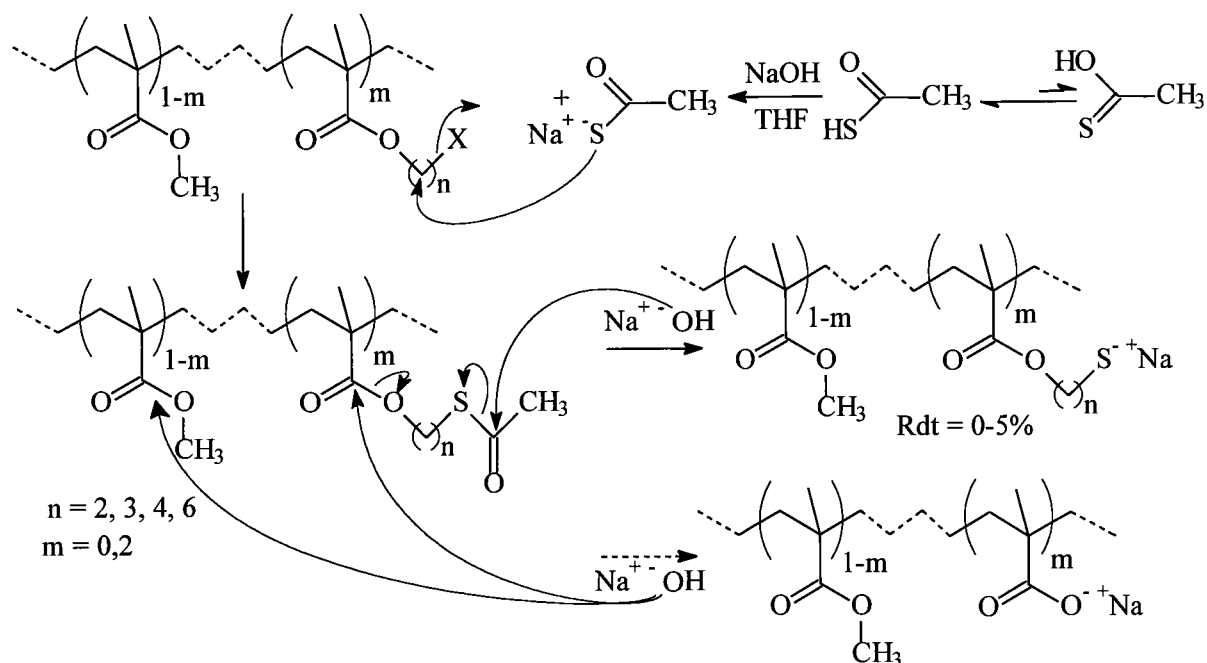


Figure III-8 : Synthèse à partir de l'acide thiolacétique.

Le milieu est alors neutralisé avec de l'acide chlorhydrique. Le copolymère est reprécipité dans l'heptane, filtré et séché. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-6.

Essais	Produits	X	n	Rdt (%)
115	/	Cl	2	0
116	29	Cl	3	5
117	/	Cl	4	0
118	/	Cl	6	0
119	/	Br	2	0

Tableau III-6 : Synthèse à partir de l'acide thiolacétique.

Cette synthèse requiert également une étape d'hydrolyse du thioester greffé sur le copolymère. Pour ce faire, nous utilisons de la soude, mais cette base est beaucoup trop forte et hydrolyse le méthacrylate porteur de la fonction sulfurée. Nous constatons, en RMN ^1H , que nous formons des fonctions acides sur le polymère, ainsi que des sous-produits sulfurés que nous n'avons pu caractériser.

Seul l'essai pour lequel $n = 3$ a donné le produit attendu mais avec un rendement très faible de 5%. Cependant, l'analyse RMN ^1H montre qu'il reste du polymère de départ qui n'a pas réagi dans des proportions variables qui vont de 70% pour $n = 2$ à environ 50% dans le

cas où $n = 3$. Cela montre néanmoins que le thioester se forme mais que l'étape d'hydrolyse forme majoritairement des fonctions acides. N'ayant pas obtenu de résultats convenables, nous avons donc fait d'autres essais en utilisant des bases moins fortes.

Après réaction avec l'acide thiolacétique, nous avons fait réagir du carbonate de potassium dans l'eau ou de l'ammoniaque à température ambiante pendant 30 minutes. Le copolymère est ensuite reprecipité dans l'heptane, filtré et séché. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III-7.

Essais	Produits	Base	X	n	Rdt (%)
120	/	K ₂ CO ₃	Cl	2	0
121	/	NH ₄ OH	Cl	2	0
122	29	K ₂ CO ₃	Cl	3	5
123	29	NH ₄ OH	Cl	3	3
124	/	K ₂ CO ₃	Cl	4	0
125	/	NH ₄ OH	Cl	4	0
126	/	K ₂ CO ₃	Cl	6	0
127	/	NH ₄ OH	Cl	6	0
128	/	K ₂ CO ₃	Br	2	0
129	/	NH ₄ OH	Br	2	0

Tableau III-7 : Hydrolyse de l'acide thiolacétique.

Les rendements, obtenus par ces deux méthodes d'hydrolyse et déterminés par RMN ¹H, sont nuls, mis à part pour $n = 3$ où on atteint 5%. Il semble que ces bases soient encore trop fortes puisque dans tous les essais, nous obtenons la fonction acide sur le polymère, ainsi que des sous-produits insolubles dans les solvants d'analyse, mais qui pourraient être des polysulfures que nous n'avons cependant pas pu caractériser.

1-3) Réaction avec l'hydrosulfure de sodium (NaSH) :

L'hydrosulfure de sodium est un bon réactif pour la conversion des halogénures d'alkyle. Nous l'avons donc fait réagir sur les copolymères ω -halogénés dans le toluène à reflux (Figure III-9).

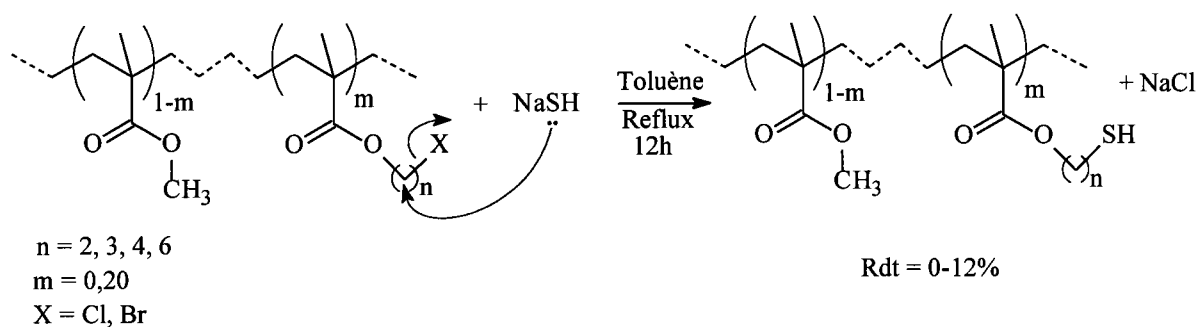


Figure III-9 : Réaction avec l'hydrosulfure de sodium.

Le mélange est alors acidifié par de l'acide chlorhydrique, filtré et le copolymère est reprécipité dans l'éther de pétrole. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-8.

Essais	Produits	X	n	Rdt (%)
130	/	Cl	2	0
131	29	Cl	3	12
132	/	Cl	4	0
133	/	Cl	6	0
134	/	Br	2	0

Tableau III-8 : Réaction avec l'hydrosulfure de sodium.

Nous constatons une légère amélioration du rendement pour l'essai 131, cependant, les mêmes conclusions s'imposent pour les autres copolymères. Pour les essais 130 et 134, des produits solubles et insolubles dans les solvants d'analyse se sont formés. La partie soluble, qui représente 90% du produit, est composée majoritairement par le polymère de départ et la partie insoluble n'a pu être caractérisée. Pour les autres essais, la réaction ne donne pas de résultats et on retrouve les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) de départ.

Une autre méthode utilisant l'hydrosulfure de sodium est décrite dans la littérature et utilise une résine aminochloré (Ambrlyst IRA400) comme support des fonctions thiol qui vont ensuite se substituer aux halogènes.

Nous avons alors réalisé la réaction entre les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) et NaSH dans le méthanol avec du chlorure de triéthylammonium et la résine Amberlite IRA 400. La résine IRA 400 est une résine ammonium chlorée et devient, par l'intermédiaire de NaSH, une résine portant des fonctions thiols. Celles-ci devraient convertir les atomes d'halogènes des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) en thiol (Figure III-10).

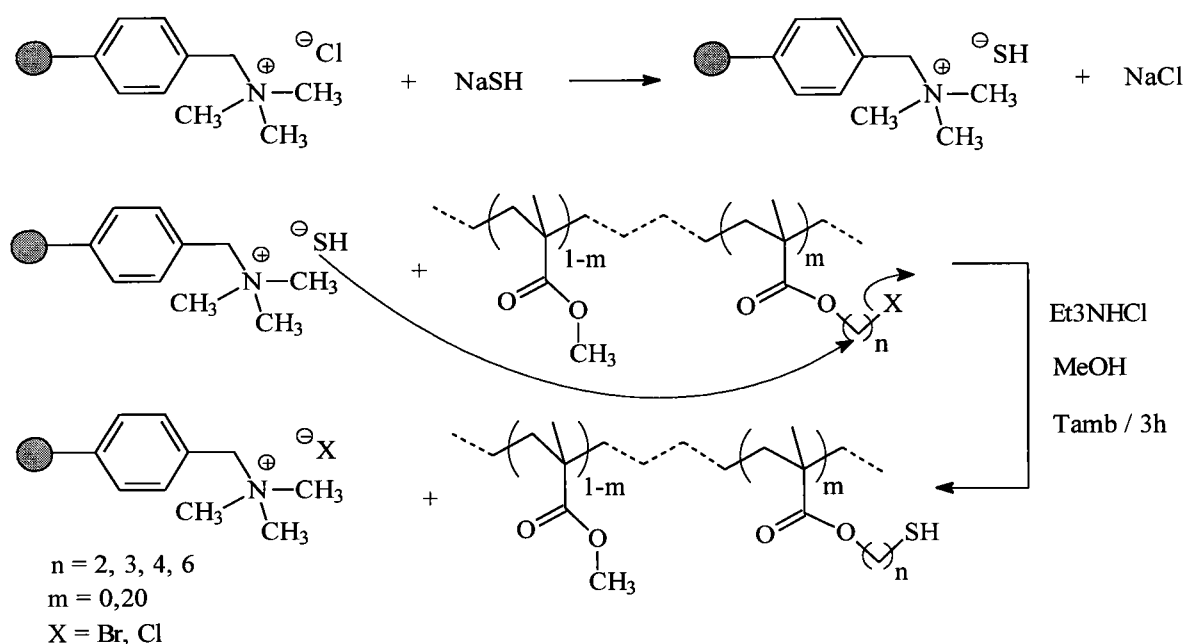


Figure III-10 : Réaction avec l'hydrosulfure de sodium et une résine chlorée.

Le milieu est alors refroidi, filtré sur verre fritté et le copolymère est reprécipité dans l'éther de pétrole. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-9.

Essais	Produits	X	n	Rdt (%)
135	/	Cl	2	0
136	29	Cl	3	10
137	/	Cl	4	0
138	/	Cl	6	0
139	/	Br	2	0

Tableau III-9 : Réaction avec l'hydrosulfure de sodium et une résine chlorée.

Nous constatons que la réaction ne donne pas les résultats escomptés pour nos copolymères ω -halogénés, sauf pour l'essai 136 où le rendement est de 10%. Dans tous les autres cas, l'analyse en RMN ^1H montre que nous retrouvons le copolymère de départ.

Ceci montre que, bien que la résine IRA400 soit microporeuse, le copolymère ne peut pas atteindre ou très difficilement les sites contenant les fonctions thiols de la résine. Ainsi, l'échange entre l'halogène des copolymères et les thiols de la résine ne se produit pas ou très peu. Seulement, le fait que la réaction se soit produite lors de l'essai 136 montre qu'il doit y avoir un effet structurant favorisant la disponibilité des fonctions halogénés des copolymères. Lorsque $n = 2$, la fonction halogénée est trop proche de la chaîne polymérique et est donc moins disponible pour les fonctions thiols. A l'inverse, lorsque n est trop grand, la fonction halogénée doit se recourber vers la chaîne polymérique, ce qui la rend, là encore, moins disponible.

Nous avons synthétisé un peu de poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 3-mercaptopropyle) à partir de deux méthodes : l'une utilisant l'hydrosulfure de sodium dans le toluène à reflux, mais les rendements sont très faibles (12%). L'autre méthode est l'utilisation de NaSH et d'une résine Amberlite IRA 400 dans le méthanol et le chlorure de tétraéthylammonium, mais les rendements sont, là encore, très faibles (10%).

1-4) Réaction avec le thiosulfate de sodium :

Nous avons vu dans la partie bibliographique, que le thiosulfate de sodium est utilisé pour la conversion de composés halogénés en thiols. Nous avons donc réalisé la synthèse entre une fonction halogénée (1 éq) issue des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) et du thiosulfate de sodium (1éq.) dans du THF ou de la 2-butanone (figure III-11).

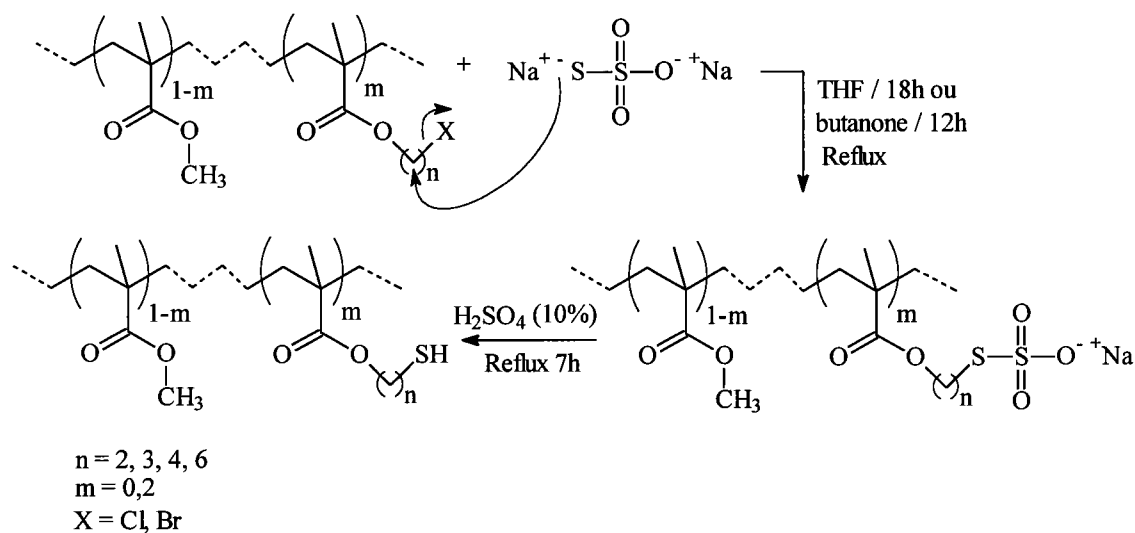


Figure III-11 : Réaction avec le thiosulfate de sodium.

Le milieu est ensuite acidifié par l'acide sulfurique (10%) et remis à reflux pendant 7h. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-10.

Essais	Produits	X	n	Solvants	Durée (h)	Rdt (%)
140	/	Cl	2	THF / H ₂ O	18	0
				Butanone	12	0
141	29	Cl	3	THF / H ₂ O	18	5
				Butanone	12	8
142	/	Cl	4	THF / H ₂ O	18	0
				Butanone	12	0
143	/	Cl	6	THF / H ₂ O	18	0
				Butanone	12	0
144	/	Br	2	THF / H ₂ O	18	0
				Butanone	12	0

Tableau III-10 : Réaction avec le thiosulfate de sodium.

Les rendements sont déterminés par RMN ¹H et après réprécipitation du copolymère dans l'heptane. Comme précédemment, seul l'essai 141 a donné des résultats, mais les rendements sont très faibles. Comme dans les essais précédents, nous avons constaté que de l'acide, issu de l'hydrolyse de la fonction méthacrylate, s'était formé et que des composés insolubles dans les solvants d'analyse avaient été synthétisés. Nous n'avons donc pas pu les

caractériser. Dans le cas des essais 140 et 144, près de 70% du produit de départ et le reste est composé uniquement de composés insolubles qui n'ont pas pu être caractérisés.

De plus, l'analyse montre la présence de copolymère de départ, ce qui montre que le thiosulfate de sodium n'est pas adapté à la conversion de nos copolymères ω -halogénés en thiols. En outre, l'utilisation d'acide sulfurique à 10% a sans doute catalysé l'hydrolyse de l'ester méthacrylique.

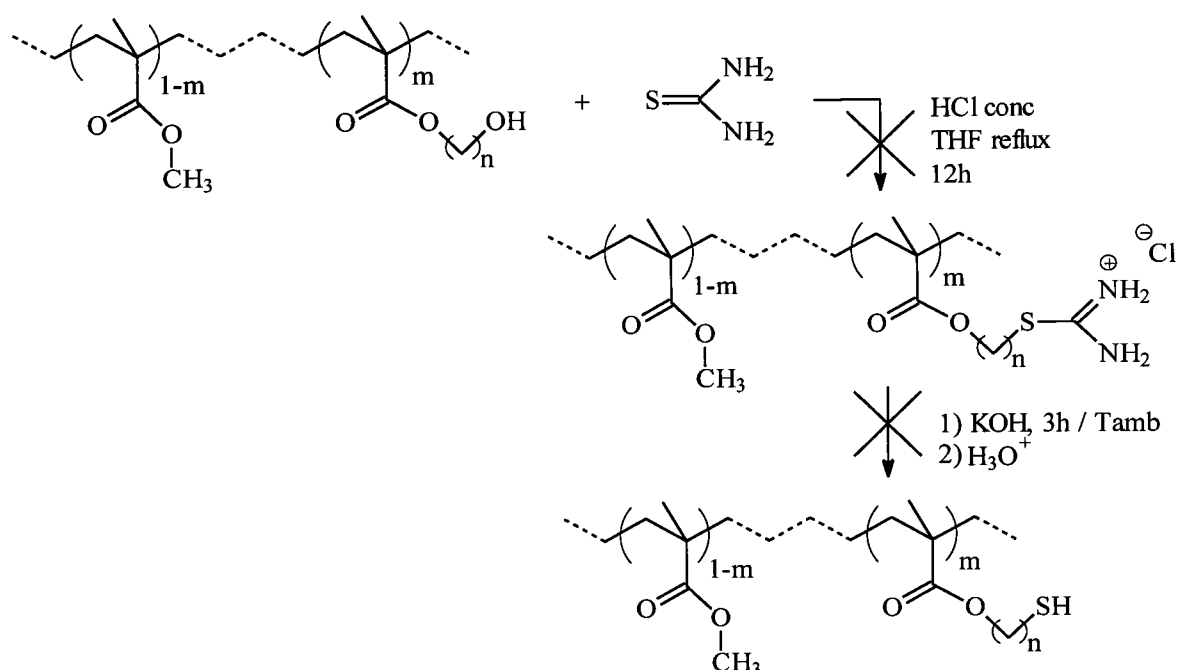
L'étape d'hydrolyse lors de la formation du thiol à partir de bases n'est pas préconisée pour la synthèse de nos copolymères. En effet, la fonction ester des copolymères est trop fragile et s'hydrolyse facilement lors de cette étape de déprotection.

2) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyles) :

L'une des méthodes d'obtention des thiols, dans la littérature, est le passage par des composés hydroxylés. Ces fonctions offrent une bonne alternative pour la formation de thiols et les conditions opératoires sont parfois plus douces. C'est pourquoi, elles ont retenues notre attention pour la synthèse de nos copolymères thiolés. Les réactions décrites ci-dessous font intervenir la thiourée et le réactif de Lawesson.

2-1) Réaction avec la thiourée :

La thiourée a été utilisée pour la synthèse de poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -mercaptoalkyle) à partir des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle), d'acide chlorhydrique et de tétrahydrofurane. Le mélange est porté à reflux pendant 12h (Figure III-12).

Figure III-12 : Réaction de la thiourée sur des copolymères ω -hydroxylés.

Nous ajoutons alors de la potasse et le milieu est agité à température ambiante pendant 3h. Le milieu est ensuite réacidifié et le copolymère est reprécipité dans l'éther de pétrole. Les résultats obtenus sont repris dans le tableau III-11.

Essais	Produits	n	Rdt (%)
145	/	2	0
146	/	3	0
147	/	6	0

Tableau III-11 : Réaction de la thiourée sur des copolymères ω -hydroxylés.

Les analyses effectuées en RMN ^1H , montrent que la réaction entre la thiourée et les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) avec HCl concentré ne se produit pas : nous obtenons majoritairement du copolymère contenant des fonctions acides et un peu de copolymère de départ.

Des analyses en RMN ^1H du copolymère, reprécipité dans l'éther de pétrole, avant l'étape d'hydrolyse par la potasse ont été effectuées et montre que l'on n'obtient pas le thioester intermédiaire, mais le copolymère de départ. En fait, la formation du thioester est

conditionnée par la conversion de l'alcool terminal en chlore via l'acide chlorhydrique et qui se fait mal sur les alcools primaires.

Là encore, la méthode de déprotection est trop forte pour la fonction ester du copolymère qui s'hydrolyse et forme la fonction acide lors de l'étape d'acidification.

2-2) Réaction avec le réactif de Lawesson :

Un réactif de choix en synthèse organique pour la conversion de dérivés hydroxylés en thiol est le réactif de Lawesson. Nous avons alors fait réagir les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) dans du toluène ou du chloroforme à reflux sous atmosphère d'azote pendant 1h avec 0,5 éq. de ce réactif (Figure III-13).

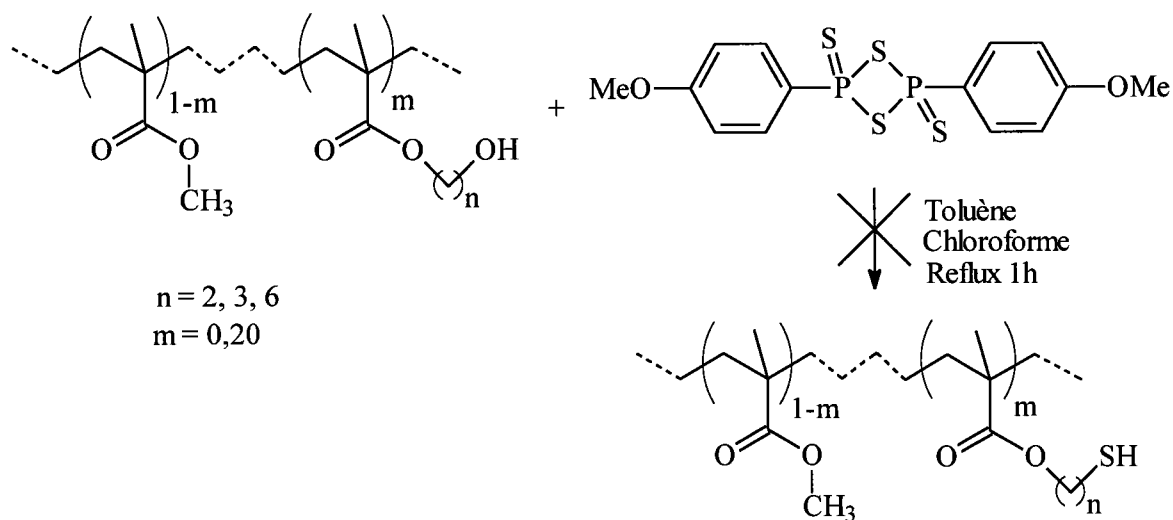


Figure III-13 : Réaction avec le réactif de Lawesson.

Au bout d'une heure, le mélange est refroidi, filtré sur verre fritté et le copolymère est reprecipité dans l'éther de pétrole. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-12.

Essais	Produits	n	Rdt (%)
148	/	2	0
149	/	3	0
150	/	6	0

Tableau III-12 : Réaction avec le réactif de Lawesson.

Les rendements sont déterminés par RMN ^1H et nous montrent que la réaction ne se fait pas et nous retrouvons les copolymères de départ.

Le réactif de Lawesson est un bon réactif pour convertir les dérivés hydroxylés en thiols, mais il est peu soluble. Nous pouvons supposer que la diminution de solubilité des copolymères avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle séparant la fonction méthacrylate de la fonction hydroxyle, ajouté à la solubilité partielle du réactif de Lawesson, a rendu la conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) impossible.

VI) Détermination des rapports de réactivité :

Afin d'estimer la répartition des monomères au sein des copolymères que nous avons synthétisés, nous avons calculé les rapports de réactivité. Dans la suite, M_1 désignera le méthacrylate de méthyle et M_2 un méthacrylate fonctionnalisé.

Pour déterminer les rapports de réactivité des copolymères fonctionnalisés, nous avons utilisé la méthode de Kelen-Tüdös modifiée [73]. Kelen-Tüdös propose une linéarisation de l'équation de Mayo-Lewis (Figure III-14) par introduction de nouvelles variables (Figure III-15).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(\frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \right) = \frac{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

Figure III-14 : Equation de Mayo-Lewis.

$$\eta = r_1 \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \cdot (1 - \xi)$$

avec $\eta = \frac{G}{\alpha + F}$ et $\xi = \frac{F}{\alpha + F}$

$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$ ($F_{\min}$ et $F_{\max}$ sont définis lors des calculs des rapports de réactivité où diverses concentrations des deux monomères sont utilisées).

$$G = \frac{y - 1}{z} \quad \text{et} \quad F = \frac{y}{z^2}$$

Dans ces expressions

$$z = \frac{\ln(1 - \xi_1)}{\ln(1 - \xi_2)}$$

Où ξ_i est la conversion partielle du monomère i.

$$\xi_2 = \omega \cdot \frac{x_0 + \mu}{y + \mu} \quad \xi_1 = \xi_2 \cdot \frac{y}{x_0}$$

Figure III-15 : Equation de linéarisation de Kelen-Tüdös.

Finalement la détermination des rapports de réactivité r_1 et r_2 des couples de monomères nécessite de connaître :

- la composition du mélange initial des monomères : M_{10} et M_{20} sont le nombre de moles de MAM et de monomère fonctionnalisé ($x_0 = M_{10} / M_{20}$).
- La composition du copolymère X' et Y' , ($y = X' / Y'$) : X' et Y' sont les pourcentages molaire en monomère MAM et monomère fonctionnalisé dans le copolymère, déterminé par RMN ^1H .
- Le rendement massique de copolymérisation ω .
- Le rapport des masses molaires des deux monomères :

$$\mu = M_{\text{MAM}} / M_{\text{monomère}}$$

La représentation graphique de $\eta = f(\xi)$ permet d'obtenir r_1 (pour $\xi = 1$) et $(-r_2 / \alpha)$ pour ($\xi = 0$).

La tendance de copolymérisation correspond à des valeurs de r comprises entre 0 et 1. Une valeur de r_1 supérieure à l'unité signifie que le radical $M_1\cdot$ s'additionne de préférence sur M_2 . Une valeur de r_1 égale à 0 signifie que M_1 ne peut pas homopolymériser. r_1 et r_2 ne dépendent que des monomères M_1 et M_2 et de leurs radicaux correspondants. La connaissance

des rapports de réactivité est essentielle pour estimer la distribution des unités monomériques dans la chaîne de polymère final.

Selon les rapports de réactivité, les copolymérisations peuvent être classées en différentes catégories :

- Copolymérisation idéale ($r_1.r_2=1$) : Les deux types de sites réactifs M_1 et M_2 ont la même affinité pour l'un des deux monomère. Les vitesses d'incorporation des deux monomères dans le copolymère sont indépendantes de la nature de l'unité terminale constituant le site actif. Lorsque $r_1=r_2=1$, les deux sites actifs possèdent la même affinité pour les deux monomères. La composition du copolymère est égale à celle du mélange de monomères, les motifs M_1 et M_2 se plaçant au hasard le long de la chaîne de polymère. Ce comportement est appelé aléatoire ou de Bernoulli. Lorsque les rapports de réactivité sont différents, l'un des deux monomères est plus réactif que l'autre vis-à-vis du site actif. Le copolymère contient alors une plus grande proportion de monomère le plus actif, placé aléatoirement le long de la chaîne.
- Copolymérisation alternée ($r_1.r_2=0$) : Soit $r_1=r_2=0$, alors les deux monomères sont incorporés en quantités équimolaires et forment un arrangement alterné. Le copolymère possède une structure alternée quelle que soit la composition du mélange de monomère. Soit $r_1 \gg 1$ et $r_1=0$, alors les deux types de centre actifs réagissent de préférence avec M_1 . On observe alors une homopolymérisation de chacun des monomères. Le monomère M_1 s'homopolymérise en premier jusqu'à la conversion totale, puis le monomère M_2 s'homopolymérise ensuite.
- Cas général des copolymérisations ($r_1.r_2 < 1$) : Lorsque le produit $r_1.r_2$ est compris entre 0 et 1, le copolymère sera statistique avec une tendance à l'alternance d'autant plus marqué que $r_1.r_2$ sera petit.

- Copolymérisation en bloc ($r_1 > 1$ et $r_2 > 1$) : Dans ce cas, $r_1 \cdot r_2 > 1$ et la copolymérisation est de type blocs, c'est à dire que le copolymère contient dans sa chaîne des blocs homopolymères.

Nous avons calculé les rapports de réactivité pour les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle), ce qui correspond aux copolymères numérotés **16**, **17**, **18** et pour les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) qui sont numérotés **24**, **25**, **26**, **27**. Les rapport d'activités des autres copolymères n'ont pas pu être établis car les polymères devenaient insolubles dans les solvants d'analyse quand la proportion entre le comonomère et le méthacrylate de méthyle dépassait 25%.

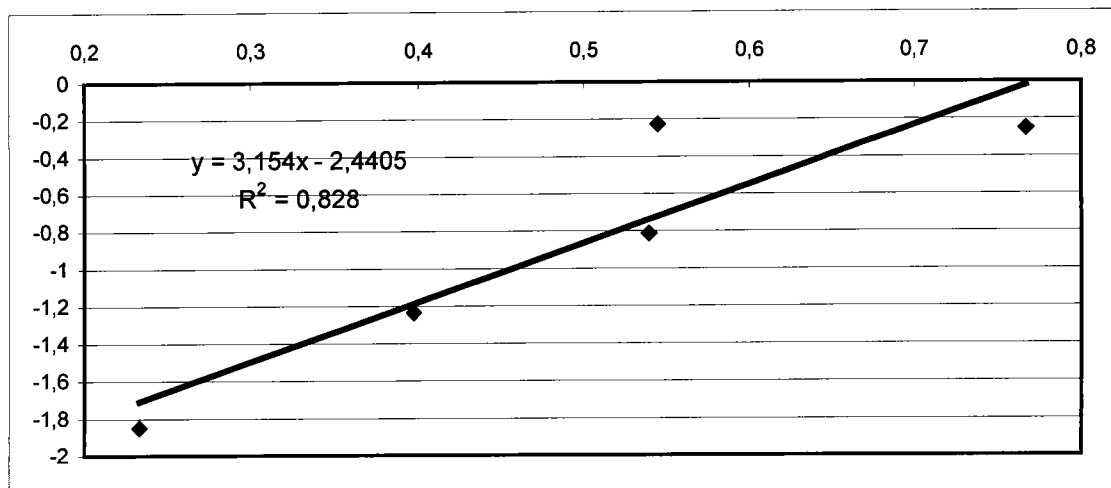
▪ **Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) :**

Les copolymères ont été synthétisés en solution dans le toluène (7,3 eq) avec de l'AIBN comme initiateur de radicaux libres (1% molaire) et nous avons utilisé différents pourcentage de méthacrylate de méthyle (MAM) par rapport aux monomères fonctionnalisés (90/10, 80/20, 70/30, 60/40 et 50/50). Les rapports de réactivité ont été établis par la méthode de Kelen-Tüdös modifié [73] pour des taux de conversion en copolymère de 30%. En effet, au-delà de cette valeur, la viscosité augmente et la mobilité des monomères est alors ralentie, ce qui influe sur les constantes cinétiques des réactions (Effet Trommsdorff).

Les calculs des rapports de réactivité sont donnés dans les figures III-16 à III-18 :

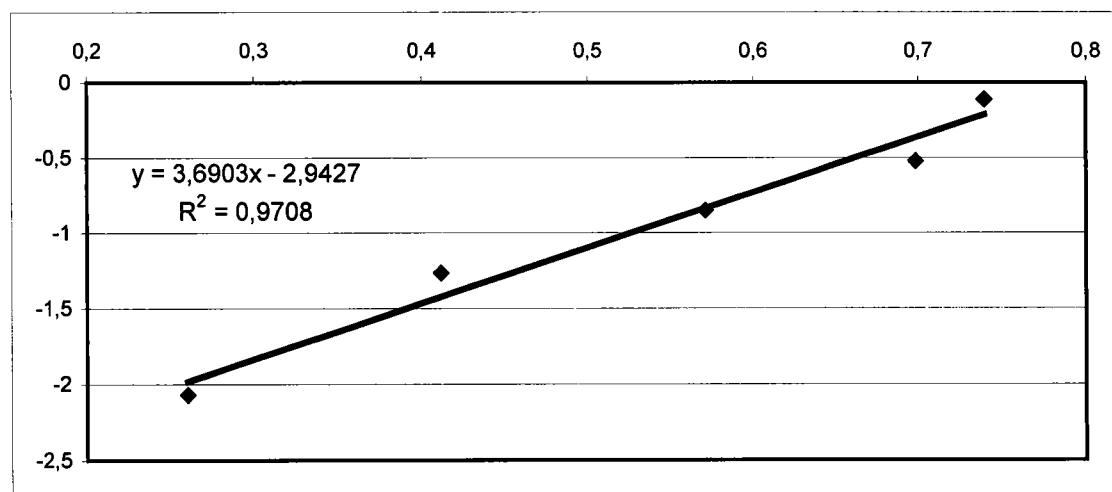
x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,08	0,92	0,086956522	0,249	1,44	0,197952164
0,25	0,167	0,833	0,200480192	0,234	1,44	0,193313878
0,428571429	0,25	0,75	0,333333333	0,2262	1,44	0,185381955
0,666666667	0,42	0,58	0,724137931	0,213	1,44	0,225217973
1	0,397	0,603	0,658374793	0,182	1,44	0,139332153
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 16 $r_1 = 0,71$ $r_2 = 1,22$ $r_1 \cdot r_2 = 0,87$ $1/r_2 = 0,82$
0,252938876	0,756449829	-1,207011283	0,151964415	0,232633762	-1,847745576	
0,241063563	0,778794849	-1,026611576	0,330540994	0,397375047	-1,234188289	
0,238348228	0,753072612	-0,885262133	0,587766783	0,539712441	-0,812885315	
0,207343531	1,098156584	-0,251204676	0,600471995	0,545020444	-0,228006777	
0,211630449	0,631009215	-0,541394958	1,653490832	0,767366238	-0,251255226	
			$\alpha =$	0,501270153		

Figure III-16: Rapports de réactivité du copolymère 16.



x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,0795	0,9205	0,086366105	0,234	1,72	0,184378648
0,25	0,1765	0,8235	0,214329083	0,2262	1,72	0,19750112
0,428571429	0,2541	0,7459	0,340662287	0,2541	1,72	0,210595206
0,666666667	0,3252	0,6748	0,481920569	0,2306	1,72	0,180682522
1	0,4583	0,5417	0,846040244	0,2162	1,72	0,193888545
ξ_2	Z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 17 $r_1 = 0,75$ $r_2 = 1,28$ $r_1 \cdot r_2 = 0,95$ $1/r_2 = 0,78$
0,237205514	0,752696364	-1,213814678	0,152441671	0,260076202	-2,070853135	
0,230371349	0,840279599	-0,935011296	0,303552258	0,411734225	-1,268236824	
0,264940065	0,76827016	-0,858210754	0,577159871	0,570958955	-0,848990271	
0,24994786	0,692889188	-0,747708926	1,003801623	0,698295673	-0,520144515	
0,229171776	0,82805137	-0,185930199	1,233890049	0,739923798	-0,111496303	
			$\alpha =$	0,433700658		

Figure III-17: Rapports de réactivité du copolymère 17.



x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,0768	0,9232	0,083188908	0,2253	1,86	0,171105988
0,25	0,1635	0,8365	0,195457262	0,2132	1,86	0,171109061
0,428571429	0,2689	0,7311	0,367801942	0,2052	1,86	0,180907284
0,666666667	0,3369	0,6631	0,508068165	0,1878	1,86	0,152708279
1	0,4123	0,5877	0,701548409	0,1677	1,86	0,131357288
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 18 $r_1 = 0,71$ $r_2 = 1,31$ $r_1 \cdot r_2 = 0,93$ $1/r_2 = 0,76$
0,228537396	0,723263168	-1,267603733	0,159027681	0,244372546	-1,947884484	
0,218857384	0,759791737	-1,058899035	0,338581074	0,407775433	-1,275301679	
0,2107974	0,84296934	-0,74996566	0,517595462	0,512812474	-0,743035389	
0,200377678	0,741048959	-0,663831761	0,925184141	0,652956398	-0,468504783	
0,187239093	0,679261727	-0,439376428	1,520489251	0,755627454	-0,218353988	
			$\alpha =$	0,491731511		

Figure III-18 : Rapports de réactivité du copolymère 18.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-13.

Copolymères	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$
16	0,71	1,22	0,87	0,82
17	0,75	1,28	0,95	0,78
18	0,71	1,31	0,93	0,76

Tableau III-13 : Récapitulatif des rapports de réactivité.

On constate immédiatement pour les copolymères **16**, **17** et **18**, r_2 est supérieur à 1, les monomères hydroxylés ont donc une légère tendance à l'homopolymérisation. Cependant, la valeur de $1/r_2$ nous montre que les méthacrylates de ω -hydroxyalkyles peuvent réagir avec le MAM.

On a $r_1 < 1$, ce qui signifie que le radical méthacrylate de méthyle aura tendance à s'ajouter sur les radicaux méthacrylates de ω -hydroxyalkyles plutôt que sur lui-même. On a également $r_2 > r_1$, qui montre que la réactivité des méthacrylates hydroxylés est supérieure au MAM. Cependant, $r_1 \cdot r_2 < 1$ mais proche de 1, on a donc une copolymérisation entre le méthacrylate de méthyle et les méthacrylates de ω -hydroxyalkyles pratiquement idéale, statistique avec une tendance à l'alternance plus $r_1 \cdot r_2$ est petit. Enfin, la vitesse d'incorporation des deux monomères dans le copolymère est indépendante de la nature de l'unité terminale constituant le centre actif.

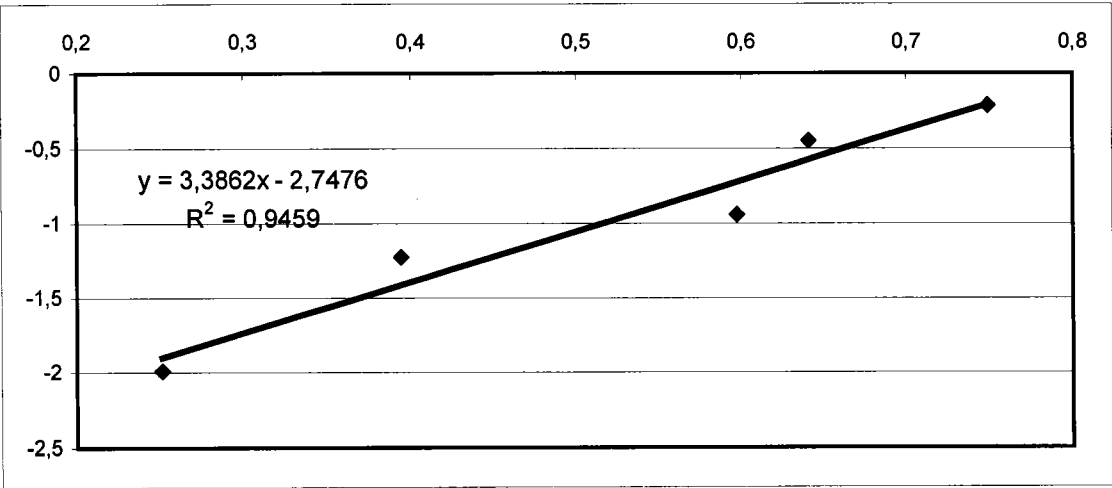
▪ **Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle)**

Les copolymères ont été synthétisés avec la même méthode que celle utilisée pour les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle)

Les calculs des rapports de réactivité sont donnés dans les figures III-19 à III-22 :

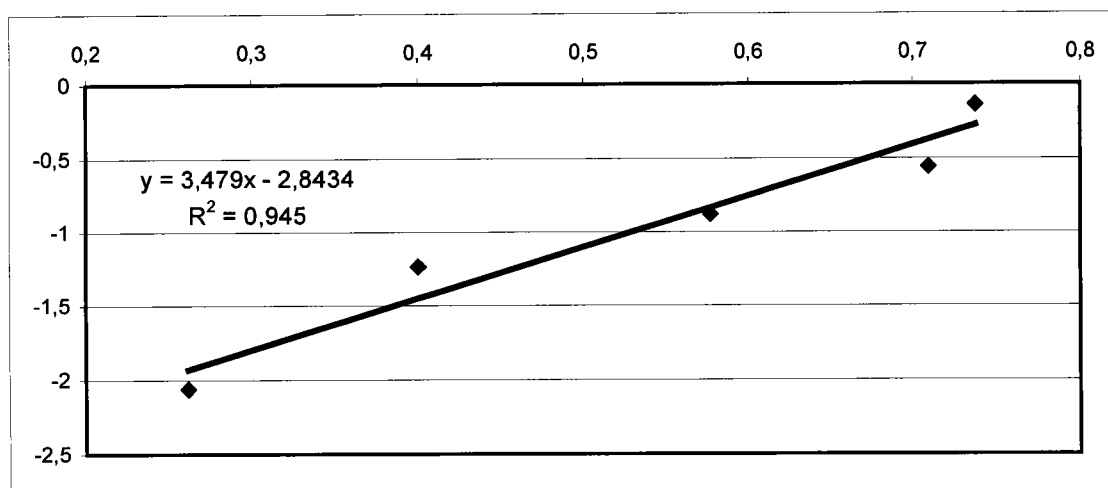
x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,071	0,929	0,076426265	0,2406	1,485	0,169169633
0,25	0,163	0,837	0,19474313	0,2493	1,485	0,200586187
0,428571429	0,214	0,786	0,272264631	0,295	1,485	0,204078634
0,666666667	0,338	0,662	0,510574018	0,2583	1,485	0,213295418
1	0,412	0,588	0,700680272	0,2379	1,485	0,189519583
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 24 $r_1 = 0,64$ $r_2 = 1,45$ $r_1 \cdot r_2 = 0,93$ $1/r_2 = 0,69$
0,245944584	0,656523499	-1,40676417	0,177313615	0,251037292	-1,99167034	
0,257500979	0,751935482	-1,070912185	0,344430014	0,394337258	-1,226085291	
0,321239932	0,58906375	-1,235410206	0,784633111	0,597295408	-0,94044571	
0,278504077	0,734931037	-0,665948173	0,945291023	0,641179032	-0,451704284	
0,270479405	0,666295608	-0,449229628	1,578287036	0,748962708	-0,213178104	
			$\alpha =$	0,529010188		

Figure III-19 : Rapports de réactivité du copolymère 24.



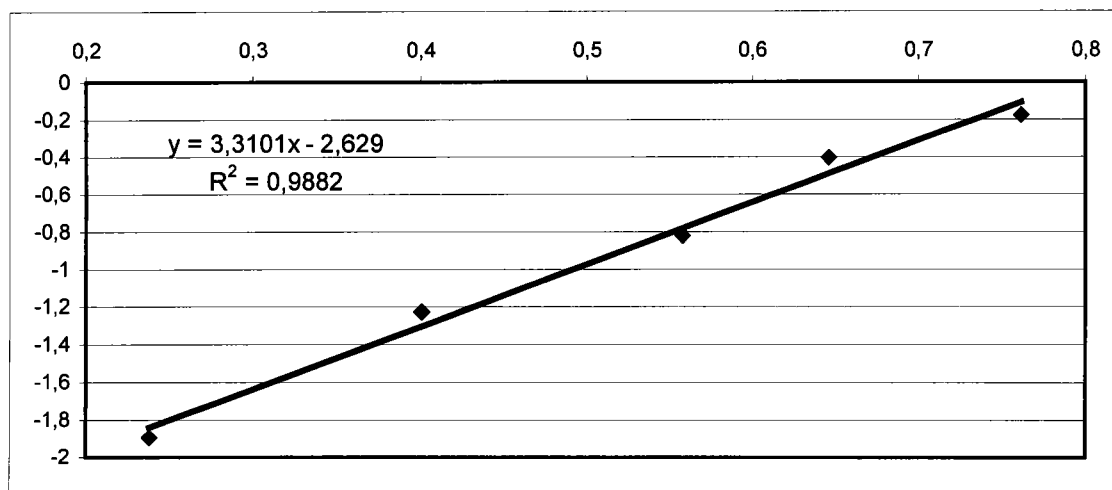
x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1
0,112222222	0,075	0,925	0,081081081	0,2469	1,625	0,181642498
0,25	0,172	0,828	0,207729469	0,2553	1,625	0,21702603
0,429	0,238	0,762	0,312335958	0,2625	1,625	0,202623355
0,666666667	0,305	0,695	0,438848921	0,2831	1,625	0,206928214
1	0,446	0,554	0,805054152	0,2741	1,625	0,238367744
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 25 $r_1 = 0,64$ $r_2 = 1,35$ $r_1 \cdot r_2 = 0,86$ $1/r_2 = 0,74$
0,251406672	0,692279361	-1,32738165	0,169183016	0,262276032	-2,05777388	
0,261188303	0,808212646	-0,98027485	0,31801443	0,400578199	-1,23477647	
0,278307434	0,69423253	-0,99053849	0,648055299	0,576597881	-0,88131737	
0,314349964	0,61433214	-0,91343272	1,162809473	0,70959977	-0,55741862	
0,296089081	0,77553049	-0,25137097	1,33852763	0,737723968	-0,13854207	
			$\alpha =$	0,475874081		

Figure III-20 : Rapports de réactivité du copolymère 25.



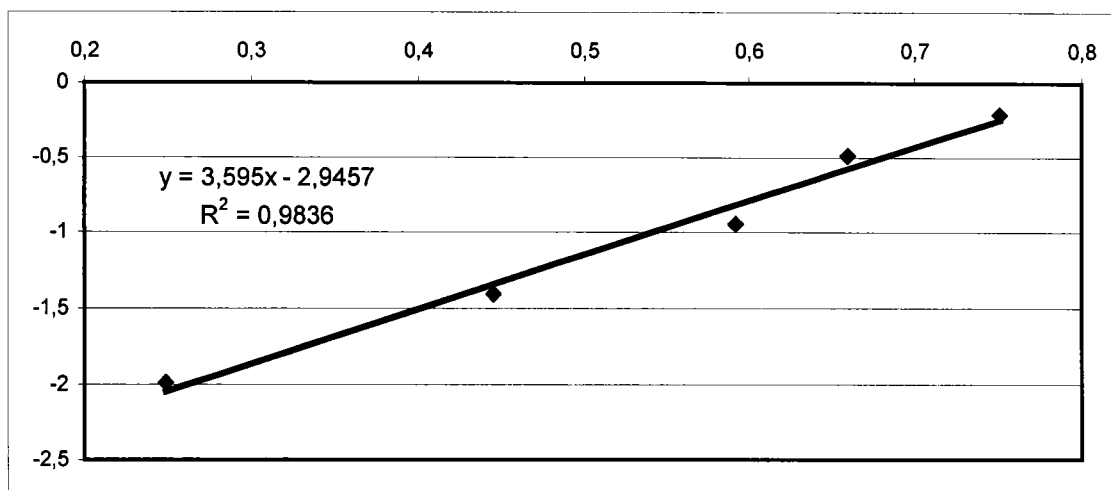
x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,085	0,915	0,092896175	0,2565	1,765	0,21655331
0,25	0,179	0,821	0,218026797	0,2616	1,765	0,231821693
0,428571429	0,258	0,742	0,347708895	0,2667	1,765	0,224661018
0,666666667	0,364	0,636	0,572327044	0,2739	1,765	0,244631353
1	0,432	0,568	0,76056338	0,2526	1,765	0,210332131
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 26 $r_1 = 0,68$ $r_2 = 1,18$ $r_1 \cdot r_2 = 0,80$ $1/r_2 = 0,85$
0,259014743	0,814119344	-1,114214804	0,140159224	0,23847024	-1,895751589	
0,265817891	0,853511194	-0,916183888	0,299289466	0,400723219	-1,226692543	
0,276907766	0,784825523	-0,831128813	0,564507303	0,55776332	-0,82119959	
0,284955202	0,836436911	-0,511303304	0,818046309	0,646354959	-0,403991098	
0,276547801	0,729464517	-0,328236143	1,429312093	0,76152976	-0,174882444	
			$\alpha =$	0,447583817		

Figure III-21 : Rapports de réactivité du copolymère 26.



x_0	X'	Y'	y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,073	0,927	0,078748652	0,2253	2,045	0,162111882
0,25	0,144	0,856	0,168224299	0,2406	2,045	0,167881021
0,428571429	0,217	0,783	0,277139208	0,2436	2,045	0,167798566
0,666666667	0,328	0,672	0,488095238	0,2379	2,045	0,186455439
1	0,415	0,585	0,709401709	0,2244	2,045	0,175984777
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 27 $r_1 = 0,65$ $r_2 = 1,51$ $r_1 \cdot r_2 = 0,98$ $1/r_2 = 0,66$
0,228733204	0,681002879	-1,352786275	0,169802949	0,249332228	-1,986380196	
0,249489851	0,640343196	-1,298952978	0,410263735	0,445216973	-1,409619871	
0,259485735	0,611432795	-1,182240792	0,741311118	0,591846707	-0,943875389	
0,254670843	0,702055054	-0,729151879	0,990289627	0,659525834	-0,485609955	
0,248074926	0,678897403	-0,428044487	1,539160593	0,750667772	-0,208762622	
			$\alpha =$	0,511227942		

Figure III-22 : Rapports de réactivité du copolymère 27.



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-14.

Copolymères	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$
24	0,64	1,45	0,93	0,69
25	0,64	1,35	0,86	0,74
26	0,68	1,18	0,80	0,85
27	0,65	1,51	0,98	0,66

Tableau III-14 : Récapitulatif des rapports de réactivité.

Les résultats obtenus avec les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -chloroalkyle) sont proches de ceux obtenus avec les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyles). Ainsi, les monomères chlorés ont une légère tendance à homopolymériser du fait de $r_2 > 1$ et le radical méthacrylate de méthyle s'additionne de préférence aux radicaux méthacrylate de ω -chloroalkyle plutôt que sur lui-même du fait de $r_1 < 1$. Cependant, là encore, $r_1 \cdot r_2 < 1$ et proche de 1, on a une copolymérisation entre le méthacrylate de méthyle et les méthacrylates de ω -chloroalkyles pratiquement idéale et statistique.

VII) Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons copolymérisé les monomères méthacryliques synthétisés dans le chapitre II) avec des rendements de polymérisation assez satisfaisants. Cela nous a permis d'accéder directement à des polymères aux propriétés potentiellement complexantes, les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -carboxyalkyle). Mais les autres copolymères nous ont servi d'intermédiaires réactionnels pour atteindre soit à nouveau, les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -carboxyalkyle), soit les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -mercaptoalkyle) comportant une fonction thiol terminale qui est connue pour être une bonne fonction complexante.

Les résultats sont cependant mitigés et bien que l'oxydation des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) par le réactif de Jones nous ait conduit aux poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -carboxyalkyle) sans trop de problèmes

avec des rendements satisfaisants, la conversion en thiol des copolymères ω -hydroxylés ou des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) nous a posé plus de problèmes.

En effet, nous n'avons pas réussi la synthèse des copolymères ω -thiolés à partir de leurs homologues ω -hydroxylés. De même, nous n'avons réussi que la synthèse du poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 3-mercaptopropyle) lors de la conversion en thiol des copolymères ω -halogénés. Cependant, les rendements de conversion sont très faible et dépassent à peine 10%.

Les rapports de réactivité de certains copolymères comme les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) et les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -chloroalkyle) ont été calculés. Les autres copolymères n'étant plus solubles dans les solvants usuels pour l'analyse à partir d'une proportion supérieure à 20% de monomères fonctionnalisés par rapport au MAM, leurs rapports de réactivité n'ont pu être établis. De même, les copolymères ω -thiolés n'ayant pas pu être synthétisés, leurs rapports de réactivité n'ont pas été calculés.

Il en résulte néanmoins que les copolymères ω -hydroxylés et ω -chlorés se copolymérisent de façon statistique.

**Synthèse de monomères et copolymères
méthacryliques silanés utilisés dans les peintures
antifouling.**

Chapitre I : Partie bibliographique

Introduction.....	73
I) Les peintures anti-salissures (ou antifouling) [1]:.....	74
1) Généralités [2] :.....	74
2) Applications [3-7]:.....	75
3) Les différentes peintures antifouling [6-23] :.....	76
4) Impact du tributylétain sur l'environnement [3],[24-34]:.....	77
5) Solutions envisagées [35-44]:.....	78
II) Les composés silylés [54] :.....	80
1) Les organo et organohalosilanes :.....	80
1-1) Méthodes de synthèses :.....	81
1-2) Propriétés chimiques :.....	82
1-3) Utilisation comme groupements protecteurs [60]:.....	83
2) Les organo(organooxy)silanes [63] :.....	84
2-1) Synthèses :.....	84
2-2) Propriétés chimiques :.....	85
3) Les organo-H-silanes [67] :.....	85
3-1) Méthodes de synthèses :.....	86
3-2) Propriétés chimiques :.....	86
3-3) Utilisation comme groupement protecteurs :.....	88
4) Les organosilanols :.....	88
4-1) Synthèses :.....	88
4-2) Propriétés chimiques :.....	89
5) Les organosilanolates :.....	90
6) Les organoaminosilanes :.....	91
6-1) Propriétés chimiques :.....	91
7) Les organoacyloxysilanes :.....	91
7-1) Synthèses :.....	92
7-2) Propriétés chimiques :.....	94
III) Les acrylates et méthacrylates silanés et leurs voies d'obtentions :.....	95
1) Les acrylates et méthacrylates de trialkylsilanes :.....	95
1-1) Utilisation des chlorosilanes :.....	95
1-2) Utilisation de silanes :.....	96
1-3) Utilisation des silanols :.....	97
1-4) Utilisation de l'héxaméthylidisilazane :.....	97
2) Les méthacrylates et acrylates de trialkylsilyloxyalkyle :.....	98
IV) Conclusion :.....	99

Introduction

De tout temps, les hommes ont cherché le moyen de protéger leurs embarcations contre l'usure et les organismes marins. Les premiers revêtements étaient à base de goudron. Au début du vingtième siècle, les peintures marines étaient encore en grande partie issue de produits naturels. Depuis les cinquante dernières années, les composants principaux des peintures sont issus de l'industrie chimique.

Alors que le pêcheur de l'antiquité enduisait son bateau avec du goudron pour l'imperméabiliser et le protéger des organismes marins, le combat que livre les grandes compagnies maritimes (pétrolière ou de plaisance) ou les plateformes pétrolières contre l'envahissement de ces mêmes organismes n'a pas changé et seul le caractère économique de cet encrassement a évolué. En effet, le poids que fait peser ces organismes marins sur certains gros navires peut être de plusieurs tonnes, ce qui engendre une surconsommation de carburant d'où une augmentation de la pollution mais également une charge financière pour les armateurs.

Les peintures les plus efficaces contre ce phénomène combinent une capacité de s'auto-éroder par hydrolyse au cours du temps et une libération de biocides qui a pour but de tuer les organismes accrochés à celles-ci. Depuis quelques années, un produit combine ses deux avantages, en effet, utilisé dans des copolymères entrant dans la fabrication de la peinture, il a la faculté de s'hydrolyser régulièrement au cours du temps dans l'eau de mer et par la même devient toxique pour les organismes marins. Ce composé est le tributylétain. Or, ce produit est trop toxique et sa commercialisation devrait être interdite d'ici 2008. Il est donc urgent de lui trouver un remplaçant et les composés silylés offrent une bonne alternative. En effet, bien qu'ils ne soient pas toxiques, ils s'hydrolysent aussi facilement que le tributylétain.

C'est dans l'optique de synthétiser ce genre de produit que la société ARKEMA, par l'intermédiaire de son centre de recherche de l'est (C.R.D.E.) nous a demandé de trouver des voies de synthèses inédites afin de produire ces composés silanés avec une grande pureté et un coût réduit. Nous allons donc nous intéresser à la synthèse de monomères (méth)acryliques silanés en vue de leurs utilisations dans des peintures antifouling. Ce travail se compose de 3 parties : une partie bibliographique regroupant un historique de la fabrication des peintures, un inventaire des différentes fonctions silylantes ainsi que leur mode d'action et les différentes voies de synthèses des monomères méthacryliques silanés, la partie synthèse des monomères silanés, la synthèse des copolymères silanés, ainsi que le calcul de leurs coefficients de réactivité.

Chapitre I : Partie bibliographique

I) Les peintures anti-salissures (ou antifouling) [1]:

1) Généralités [2] :

L'industrie de la peinture a connu un essor considérable depuis près d'un siècle. Alors que les techniques étaient encore empiriques, elle a su tirer profit des progrès réalisés dans le domaine de la chimie et de la physico-chimie, tant pour son approvisionnement en matière première que dans la compréhension des phénomènes de surface intrinsèque à la peinture. Les sources d'approvisionnement en matière première se sont beaucoup diversifiées. En effet, les peintures du début du vingtième siècle étaient principalement élaborées à partir de composés tirés de ressources naturelles (tableau I-1).

	Production	Produits dérivés
AGRICULTURE	Graines : lin, soja, ricin, etc... Céréales, pomme de terre, betteraves, etc...	Huiles, acides gras, glycérine. Ethanol, butanol, alcool amylique, esters.
ELEVAGE	Lait Os	Caséine Noir d'os
SYLVICULTURE	Bois Gemme du pin	Farine de bois, esters et éthers de cellulose, acide acétique, esters, méthanol. Colophane, térébenthine, etc...
PECHE	Poissons, mammifères marins	Huiles et dérivés
DIVERS	Algues Végétaux récents ou fossiles	Alginates Gommes, cires
HOUILLE	Distillation	Brais, coumarones, solvants benzéniques, naphtalène, colorants et pigments.
PETROLE	Gaz naturel, éthylène propylène	Noir de carbone, solvants, alcools, cétones, glycols, résines, brais, hydrocarbures.
EXTRACTION MINIERE	Roches naturelles	Ocres, terres, sulfate de baryte, etc... Silices, kaolins, carbonates
METALLURGIE	Métaux divers	Pigments métalliques : zinc, plomb, bronze, aluminium...
INDUSTRIE MINERALE	Sels de : Ti, Sb, Zn, Pb, Cr, Fe, Cu, Mn, Co, Hg, Se, Cd, etc...	Pigments minéraux

Tableau I-1 : Matériaux naturels pour peintures.

Cependant, depuis les cinquante dernières années, les industries de synthèses sont devenues, dans la plupart des cas, les principaux fournisseurs de l'industrie de la peinture, du fait de la demande en matières premières de plus en plus accrue et de l'évolution technique des peintures.

La formulation d'une peinture n'est pas aisée. En effet, de nombreux produits entrent dans sa composition et chacun d'entre eux amène une propriété propre à celle-ci. Ainsi, elle est constituée, en général, d'un polymère (acrylique ou autre) ou d'une résine (colophane,) servant de corps à la peinture, de pigments pour la couleur, d'agents de dispersion pour l'homogénéité et d'un solvant pour fluidifier et permettre aux différents composants de se mélanger. A cela, on peut ajouter, selon les applications, des antioxydants ou antirouilles, des agents imperméabilisants et même des toxiques comme des antifongiques, des anti-mousses ou des anti-bactériens pour le domaine hospitalier. Des biocides sont également incorporés lorsqu'on veut éviter la prolifération d'organismes vivants, et en particulier d'organismes marins, sur les revêtements peints. Ce dernier cas concerne les peintures anti-salissures qui nous intéressent.

Afin d'obtenir la protection optimale recherchée, plusieurs couches de revêtements ou de peintures différentes doivent être apposées, dans un ordre déterminé, sur le support à traiter et chacune de ces couches joue un rôle bien précis. La couche d'accrochage ou couche primaire permet une meilleure accroche sur le matériau et a souvent une action anticorrosion. La couche de garnissage, comme les apprêts, les enduits et les mastics, sert à lisser les irrégularités du support. La couche de finition donne l'aspect final au support, ainsi que les propriétés physiques telles que la brillance, les résistances aux éléments ou encore l'auto-polissage qui consiste en une érosion de la peinture par frottement ou par hydrolyse due à la nature de la peinture elle-même.

2) Applications [3-7]:

Le domaine d'application des peintures autopolissantes est, le plus souvent, réservé au milieu maritime. Elles protègent ainsi les coques de bateaux, de sous-marins, de plates-formes pétrolières et plus généralement tout revêtement susceptible d'être immergé durant une longue période. Lors de l'immersion, les organismes marins, tels les coquillages, les bernacles, les algues et autres, s'accrochent à la surface peinte des navires et ainsi forment une croûte qui augmente le coefficient de pénétration du navire dans l'eau. Ainsi, pour voyager à une même vitesse, le bateau doit fournir plus d'énergie ce qui entraîne une hausse de sa consommation

en carburant. Il en résulte un surcoût financier, mais aussi une hausse de la pollution due à la surconsommation de carburant. Il est donc nécessaire d'éliminer ce dépôt et pour cela, il existe deux solutions.

Premièrement, le bateau est régulièrement mis en cale sèche, nettoyé et repeint. Cependant, les organismes marins croissent rapidement sur les coques et l'opération doit être renouvelée très souvent. Lorsqu'il s'agit d'un bateau de plaisance, la tâche est relativement aisée et peu coûteuse, mais lorsqu'il s'agit d'un paquebot ou d'un supertanker de plusieurs milliers de tonnes, il est évident que l'opération est plus longue et beaucoup plus onéreuse.

La deuxième solution est alors d'utiliser des peintures anti-salissures. Celles-ci ont la particularité de larguer, durant un temps déterminé, des biocides qui vont éliminer les organismes marins accrochés à la coque. Certaines ont la faculté de s'éroder au cours du temps, ce qui permet de décrocher les salissures indésirables et d'espacer les mises en cale sèche des navires.

3) Les différentes peintures antifouling [6-23] :

Il en existe deux types : celles comportant un biocide comme agent antifouling et celles qui en sont dépourvues. Les peintures du premier type se répartissent en deux familles qui ont des modes d'action différents.

Dans le premier cas, le polymère ou la résine utilisée ne se dissout pas dans l'eau et seul le toxique se dilue lentement, c'est la lixiviation. La première couche de matrice est rapidement dépourvue de biocide et ensuite l'eau s'insinue en profondeur et entraîne graduellement l'agent anti-encrassement. Parmi les toxiques les plus couramment utilisés, on trouve l'oxyde de cuivre, le thiocyanate cuivreux, le sulfure de tétraméthylthiurane, l'oxyde de zinc et des dérivés de l'étain tels l'hydroxyde de triphénylétain, le fluorure de triphénylétain et de tributylétain, le chlorure de triphénylétain, l'oxyde de tributylétain et le tributylétain (TBT) qui reste le composé le plus utilisé. Cependant, l'action de la peinture diminue au cours du temps et on finit par obtenir un revêtement qui ne joue plus son rôle. De plus, environ 30 à 40% de l'agent anti-encrassement reste prisonnier de la peinture car, la matrice polymérique ne s'érodant pas, l'eau ne peut plus pénétrer efficacement le revêtement. Enfin, le résidu de peinture restant accroché à la surface n'offre pas une bonne adhérence lors de la repeinte du bateau. Toutefois, les mises en cales sèches sont espacées d'environ 20 mois.

Pour pallier ces problèmes, de nouvelles peintures ont fait leur apparition. Cette fois, le polymère et l'agent anti-encrassement sont liés chimiquement et sont plus ou moins solubles dans l'eau de mer. Elles sont dites autopolissantes. Ces peintures sont apparues dans les années soixante. Le tributylétain (TBT) est lié chimiquement aux copolymères, obtenus en général à partir de monomères acryliques ou méthacryliques et/ou de monomères vinyliques, formant la peinture.

Le polymère s'hydrolyse avec l'eau de mer et le toxique est relargué, sous forme de tributylsilanol ou de chlorure de tributylétain, à vitesse constante tout au long de la vie du revêtement. De plus, la matrice gonfle avec l'eau et finit par s'éroder, ce qui permet à une nouvelle couche d'être hydrolysée. Ces peintures sont donc plus efficaces et leur action peut durer jusqu'à soixante mois. L'inconvénient majeur est la toxicité importante du tributylétain et son impact non négligeable sur l'environnement.

4) Impact du tributylétain sur l'environnement [3],[24-34]:

Le tributylétain (TBT) est un toxique puissant qui est connu depuis longtemps pour ces propriétés fongicides en agriculture, bactéricides et insecticides, mais également dans la protection du bois. Il trouve des applications dans la stabilisation du PVC ; c'est aussi un catalyseur de vulcanisation pour les silicones. Il sert également dans l'industrie du papier à éliminer les boues. Il est très toxique pour les organismes aquatiques tels les mollusques, les algues, les crustacés et les poissons. De ce fait, il est très efficace lors de son utilisation dans les peintures anti-encrassements.

Dans les années soixante, il est utilisé en remplacement de biocides puissants comme le DDT ou l'arsenic qui étaient considérés comme des substances encore plus dangereuses. Cependant, le tributylétain est relativement stable en milieu aquatique et notamment lorsqu'il se retrouve dans les sédiments et très vite, on constata des concentrations élevées dans les ports. On trouva également des forts taux de TBT dans les poissons et les mammifères, même ceux qui évoluent au large.

C'est en France, dans les années 70, qu'on découvrit des taux anormalement élevés de TBT dans les huîtres du bassin d'Arcachon, ce qui provoqua une grande mortalité de celles-ci, surtout au stade larvaire. Même à des taux très faibles (20ng/l), le tributylétain est toxique pour les huîtres. De plus, les huîtres adultes présentaient des déformations importantes, ce qui empêcha leur vente. D'autres espèces ont été touchées dans les années 80, et parmi elles, les Buccins qui développèrent une affection appelée imposex qui rend les Buccins femelles

stériles à partir d'une concentration de 1ng/l. Dans diverses parties du globe, on constata des concentrations de plus en plus élevées de TBT qui firent réagir les instances internationales et notamment l'OMI. De nombreux pays interdirent l'utilisation de ces peintures aux bateaux de moins de 25 mètres et en particulier la France en 1982. Cependant, les pétroliers et les supertankers ainsi que les bateaux en aluminium ne sont pas affectés par cette interdiction. Dès 1997, le Japon est le premier pays à interdire totalement l'usage du tributylétain et ce n'est qu'en 2003 que l'interdiction d'utiliser des peintures antisalissures à base de TBT s'est étendue aux autres pays. La date butoir est fixée à 2008 pour interdire définitivement les composés organostanniques comme biocides dans les peintures. Il devient donc urgent de trouver des peintures de substitutions pour remplacer celles contenant du TBT.

5) Solutions envisagées [35-44]:

Le remplacement du TBT dans les peintures anti-encrassement est un challenge puisqu'il sert de biocide mais également permet l'érosion de la peinture par l'eau de mer. Les peintures à base d'oxyde de cuivre sont connues mais restent moins efficaces en terme d'antifouling, ce qui conduit à l'utilisation notamment d'herbicides qui ont eux aussi un impact sur l'environnement marin.

Des peintures non adhésives peuvent être utilisées [45-46]. Elles ne contiennent pas de toxiques, mais leur surface étant extrêmement glissante, les organismes marins ont du mal à adhérer et sont enlevés lors du frottement de l'eau de mer sur la coque. Ces peintures sont, en général, à base de silicones réticulées ou de téflon. Elles ne conviennent que pour des bateaux atteignant une vitesse minimum et elles sont difficilement réparables. De plus, une légère pellicule d'organisme marins peut se fixer, cependant facilement nettoyable au tuyau à haute pression. Certains revêtements comportent des piquants microscopiques qui empêchent les algues et certains mollusques de s'accrocher [47]. Leur efficacité dépend de la répartition et du nombre de piquants. Cependant, la surface ainsi traitée peut augmenter la résistance de l'eau sur la coque et ainsi freiner les navires.

On s'oriente aussi vers des biocides plus naturels [48] issus d'algues ou d'organismes marins tels les coraux ou les éponges qui sont naturellement protégés contre la salissure. Des substances, comme la cératinamine et la mauritiamine, ont déjà été trouvées [49] et permettent la synthèse de nouveaux toxiques dérivés. Ces enzymes stoppent la croissance des bactéries (dit aussi voile gras) qui sont à l'origine de la salissure. Une équipe de Concarneau en

Bretagne a isolé en 2001 une substance antifouling contenue dans des algues. Ces recherches assez récentes sont très prometteuses.

Mais les études les plus poussées se font sur un remplacement de la partie stannique des polymères constituant la peinture ayant les propriétés d'hydrolyses du TBT sans sa toxicité. Ainsi, il apparaît que les ammoniums quaternaires ont un effet toxique mais moins prononcé que le TBT. De plus, ils peuvent être greffés sur des copolymères plus ou moins hydrolysables tels des esters d'acrylates ou de méthacrylates [50-53] et permettent ainsi de s'éroder plus facilement. Une autre voie est également étudiée et consiste à remplacer l'étain par du silicium. Ces copolymères sont constitués, en général, d'esters acryliques ou méthacryliques et/ou de monomères vinyliques sur lesquels sont greffés des silanés. Les esters silanés ont la faculté de s'hydrolyser facilement et la vitesse d'hydrolyse peut être contrôlée par le groupement silane greffé ou la quantité de monomères silanés introduite dans le copolymère. Ces peintures ont donc un effet autopolissant mais les composés silylés relargués n'ont pas à notre connaissance de propriétés biocides. Il est donc nécessaire de rajouter un toxique, comme l'oxyde de cuivre, dans la formulation de la peinture. Ces peintures ont un bel avenir car elles sont aisément synthétisables et leur hydrolyse est contrôlable.

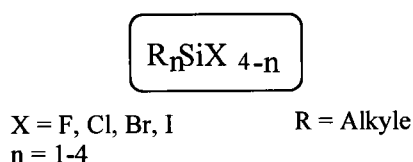
Les polymères silylés contenus dans les peintures antifouling sont généralement issus de la polymérisation de monomères contenant déjà la partie silanée. Ces monomères sont synthétisés à partir de divers composés silylés qui, suivant leur nature, permettent une grande variété de réactions. Ces composés sont regroupés en grandes familles qui ont chacune leur spécificité et leur mode d'action.

II) Les composés silylés [54] :

Les composés silylés décrits dans cette partie se répartissent en différentes grandes familles. Parmi celles-ci, on trouve les organo et organohalosilanes, les organo(organooxy)silanes, les organo-H-silanes, les organosilanols, les organosilanolates, les organoaminosilanes et les organoacyloxysilanes. Pour chacune de ces familles, nous allons préciser leur synthèse, leurs applications, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

1) Les organo et organohalosilanes :

Leur formule générale est la suivante :



Sous leur forme halogénée, ils jouent un rôle important dans la fabrication des silicones. Selon le nombre de groupements alkyles, les composés sont obtenus selon des méthodes différentes et ont des propriétés variables.

n = 4 : Dans la chimie des silicones, ces composés sont utilisés principalement lorsque R est insaturé et éventuellement substitué. Friedel et Crafts et Ladenburg ont été les premiers à décrire leurs synthèses en 1864 [55]. Ils ont été synthétisés à partir du tétrachlorosilane avec des dialkyles de zinc dans des tubes scellés à 160°C (Figure I-1).

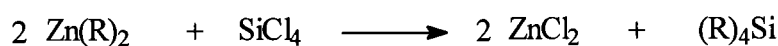


Figure I-1 : Synthèse à partir du tétrachlorosilane.

Quelques années plus tard, Pape en 1884 [56] propose d'utiliser un trichlorosilane en présence de dipropyle de zinc (Figure I-2).

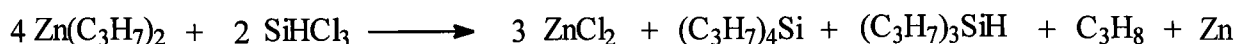


Figure I-2 : Synthèse à partir du trichlorosilane.

Pour la synthèse des dérivés aromatiques, Polis en 1885 [57] utilise des dérivés chlorés, tels le chlorure de phényle, le chlorure de tolyle et le chlorure de benzyle ainsi que du sodium (Figure I-3).

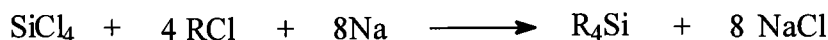


Figure I-3 : Utilisation de tétrachlorosilanes.

Ils sont thermiquement stables lorsque la chaîne R est grande et sont peu réactifs.

$n < 4$: Ce sont les plus intéressants et sont à la base de la chimie des silicones. Ils entrent, en effet, dans la synthèse de divers siloxanes et permettent l'obtention de nombreux autres silanes.

1-1) Méthodes de synthèses :

Ladenburg fut l'un des pionniers dans la synthèse des chlorosilanes. Il obtient des phénylchlorosilanes par réaction du diphenylmercure sur le tétrachlorosilane (Figure I-4).

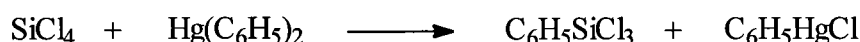


Figure I-4 : Synthèse des phénylchlorosilane.

En 1939, Eugène Rochow [58] décrit les premières synthèses directes des organohalosilanes par réaction d'organohalogénures sur du silicium et notamment les méthylchlorosilanes (Figure I-5).

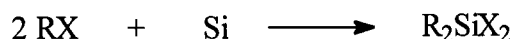


Figure I-5 : Réaction à partir d'organohalogénures.

La réactivité du silicium varie en fonction du mode de préparation de celui-ci. Il est donc nécessaire de l'activer par des acides forts tel l'acide fluorhydrique et d'utiliser des catalyseurs adaptés. Parmi les catalyseurs les plus répandus, le cuivre et l'argent étaient les plus utilisés. D'autres métaux ont ensuite été ajoutés à la liste des catalyseurs et permettent de

réduire à la fois le temps de réaction mais aussi la température nécessaire à la synthèse et évitent également la formation de sous-produits indésirables. On trouve ainsi le zinc et ses alliages, l'aluminium, le cobalt, le titane, le fer, l'étain ou encore l'antimoine.

La chimie du silicium a connu un essor fulgurant grâce aux travaux de Kipping et Diltthey [59] qui utilisèrent les organométalliques dans la synthèse des chlorosilanes par une réaction de Grignard (Figure I-6).

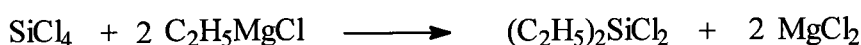
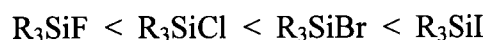


Figure I-6 : Réaction de Grignard.

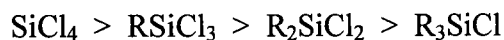
Les travaux de Kipping sur les organosilanes comportant des fonctions hydrolysables ouvrirent la voie aux silanols et par la même occasion aux silicones. Un grand nombre d'organochlorosilanes a alors pu être synthétisé et ces dérivés trouvèrent des applications industrielles.

1-2) Propriétés chimiques :

Les organohalosilanes sont très réactifs et leur réactivité varie selon la nature de l'halogène suivant cette séquence :



De même, lorsque le nombre d'halogènes augmente, la réactivité augmente. Ainsi, dans le cas de chlorosilanes :



Les organohalosilanes jouent un rôle central dans la chimie des silanes et des silicones.

Ainsi, ils permettent de nombreuses réactions et notamment avec les alcools, les acides carboxyliques, les aldéhydes, l'eau, les métaux, les oxydes et les hydrures de métaux, l'ammoniaque et les amines, les acides forts (perchlorique et phosphorique), les cyanures, cyanates et thiocyanates et les organométalliques. De plus, ils réagissent très bien avec leurs

homologues silanés tels que les alkoxysilanes, les organoacyloxysilanes et les organosilanols pour former les polysiloxanes correspondants.

La triméthylsilylation est également utilisée en chromatographie en phase gazeuse et en spectroscopie de masse afin d'augmenter la volatilité des produits à analyser.

1-3) Utilisation comme groupements protecteurs [60]:

S'il est un domaine où les composés silylés sont largement utilisés, c'est celui de la protection de groupements fonctionnels. En effet, ils réagissent facilement avec les différentes grandes fonctions chimiques et la déprotection de ces fonctions est également très aisée.

Les organohalosilanes arrivent en tête des groupements protecteurs tant sont nombreuses les méthodes de protections et de déprotections décrites.

Ainsi, les chlorosilanes en particulier sont très largement utilisés lors de la protection des grandes fonctions chimiques.

Les alcools et les acides carboxyliques se protègent aisément avec les chlorotrialkylsilanes. Les conditions opératoires dépendent de l'organohalosilanes utilisés (Tableau I-2).

	Alcools	Acides carboxyliques
Me ₃ SiCl	Et ₃ N, THF, 25°C, 8h Li ₂ S, CH ₃ CN, 25°C, 12h (Me ₃ Si) ₂ NH, pyridine, 20°C, 5min	Pyridine, CH ₂ Cl ₂ , 30°C
Et ₃ SiCl	Pyridine Imidazole, DMF Diméthylaminopyridine (DMAP)	Pyridine, 60°C, 30min
(iPr) ₃ SiCl	Imidazole, DMF Imidazole, CH ₂ Cl ₂ , DMAP Pyridine, AgNO ₃	Et ₃ N, THF
(tBu)Me ₂ SiCl	Imidazole, DMF, 25°C	Imidazole, DMF, 25°C, 48h Morpholine, THF, 20°C, 2min
(tBu)Ph ₂ SiCl	Imidazole, DMF, Tamb DMAP, Pyridine DMAP, Et ₃ N, CH ₂ Cl ₂ Pyridine, AgNO ₃ , THF, Tamb, 3h	

Tableau I-2 : Méthodes de protection des alcools par des alkylsilanes.

Ils sont également utilisés dans la protection des amines, en particulier le chlorodiméthyltertiobutylsilane en présence de butyllithium ou d'hydruure de sodium [61] ou encore le chlorotriisopropylsilane et l'hydruure de sodium dans le diméthylformamide [62].

2) Les organo(organooxy)silanes [63] :

Leur formule générale est:



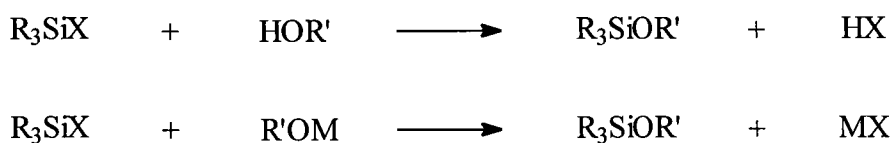
R,R' = alkyle, aryle

n = 0-3

Ce sont, après les organohalosilanes, les composés silylés les plus intéressants et les plus utilisés dans la synthèse des silanes et silicones. Cependant, seuls les réactifs les plus hydrolysables sont les plus utilisés (n = 0 ou 1).

2-1) Synthèses :

La plus courante est la réaction entre les organohalosilanes et les alcools ou alkoxydes (figure I-7), avec la pyridine ou une amine tertiaire pour piéger l'acide formé [64][65].



X = halogène

M = Na, K

Figure I-7 : Synthèse des organo(organooxy)silanes.

Ils peuvent être également synthétisés à l'aide d'organométalliques.

L'utilisation des silanes (R_nSiH_{4-n}) est envisageable en les faisant réagir avec des alcools, des alkoxydes, des aldéhydes, des cétones et des éthers.

Pour les cas où le groupement alkoxy est une chaîne longue, les organo(organooxy)silanes peuvent être produits par transestérification à partir du méthoxytrialkylsilane ou de l'éthoxytrialkylsilane. Les catalyseurs employés sont en général des alkoxydes de sodium, l'acide sulfurique, l'acide trifluoroacétique, des amines et ammoniums quaternaires.

2-2) Propriétés chimiques :

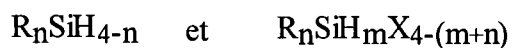
A l'instar des organohalosilanes, les organo(organooxy)silanes sont hydrolysables. Cependant, leur sensibilité à l'hydrolyse diminue lorsque la longueur de chaîne alkyle augmente. Ils sont principalement utilisés comme intermédiaires réactionnels pour la fabrication des silicones. Contrairement aux organohalosilanes, ils forment des siloxanes ou des silicones sans production de sous-produits corrosifs.

La réactivité du groupement alkoxy dépend de sa taille et de sa nature mais également de la taille du groupement alkyle rattaché à l'atome de silicium. Ainsi, le triphényléthoxysilane ou encore le trioctylphénoxysilane sont difficilement hydrolysables. De plus, ils possèdent des propriétés intéressantes comme fluide hydraulique du fait de leur faible variation de viscosité avec la température. Plus généralement, les phénylaryloxysilanes sont de bons fluides caloporteurs à cause de leur stabilité thermique et de leur résistance à l'hydrolyse.

Les organoalkoxysilanes ont une bonne réactivité, ce qui permet d'obtenir un large panel de molécules exploitables industriellement. Ainsi, la réaction de ces molécules avec des polyols donne des alkoxysilanes solubles dans l'eau qui sont utilisés dans le lustrage des fibres de verre ou dans la protection de maçonneries. Ils sont aisément convertibles en chlorosilanes avec des rendements avoisinant les 90%, notamment avec des chlorures d'acyles [66], les chlorures de thionyle ou AlCl_3 . Enfin, ils forment facilement des polysiloxanes et notamment avec ses homologues halogénés, hydroxylés, acétylés et même avec eux-même.

3) Les organo-H-silanes [67] :

Leur formule générale est :



R = alkyle, aryle

n, m = 0-3

X = halogène

3-1) Méthodes de synthèses :

Ils sont synthétisés à partir d'organohalosilanes et plus particulièrement du chlorosilane par réaction avec un hydrure métallique tel le tétrahydroaluminate de lithium [68], l'hydrure de lithium ou de sodium (figure I-8).

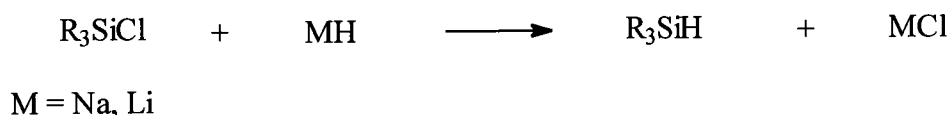


Figure I-8 : Synthèse des organo-H-silanes.

Une autre méthode est de réduire les disiloxanes par le tétrahydroaluminate de lithium, ce qui conduit aux silanes.

Les organofluorosilanes donnent également des silanes par action de l'hydrure de sodium à haute température.

3-2) Propriétés chimiques :

La liaison Si-H peut être sujette à un clivage hydrolytique. L'hydrolyse des silanes dépend beaucoup du pH. Ainsi, à pH acide, l'hydrolyse est moins prononcée qu'à pH basique.

La décomposition des silanes étant très rapide en milieu alcalin, elle permet une estimation quantitative des liaisons Si-H (figure I-9).

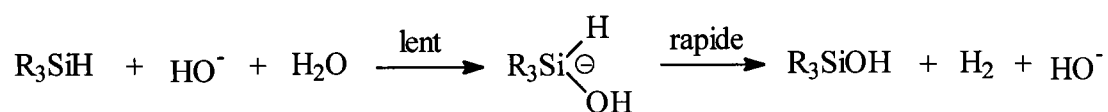


Figure I-9 : Décomposition des silanes.

Les silanes s'additionnent très bien sur les doubles liaisons conjuguées [69] ou non [70] et sur les triples liaisons carbone-carbone [71-72], la réaction étant catalysée par du platine, le palladium, les époxydes, les ultraviolets ou l'AIBN.

La liaison Si-H est très sensible à l'oxydation et particulièrement SiH_4 , Si_2H_6 ou Si_3H_8 qui s'enflamment et même explosent au contact de l'air.

Les silanes ayant la particularité de s'oxyder facilement, ils sont utilisés comme réducteurs. Ainsi, les groupement carbonyles sont convertis en hydroxyles et les nitros en aminos.

Ils peuvent être convertis en silanols ou siloxanes correspondants par réaction avec le dioxygène en présence de sels de cuivre et d'amines.

Ils forment également des organohalosilanes par réaction avec le dibrome, le diiode ou des chlorures d'acides.

La réaction entre les organo-H-silanes et les alcools est connue depuis longtemps [73-74] (figure I-10).

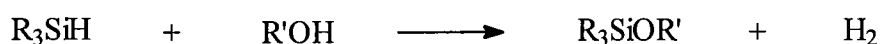


Figure I-10 : Synthèse à partir d'alcools.

Ainsi, Friedel et Ladenburg, en 1867 [54], décrivaient la réaction entre le trichlorosilane et l'éthanol et obtenaient du tétraethylsilane, ce qui tendait à penser que l'éthanol réagissait sur la liaison Si-H. En 1926, la réaction entre un silane et le méthanol en présence d'ammoniac confirma que l'estérification des silanes était possible.

Les silanes s'additionnent aussi sur les aldéhydes et les cétones en présence de chlorure de zinc (Figure I-11).

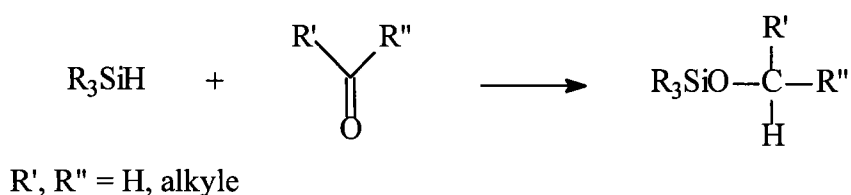


Figure I-11 : Addition des silanes sur les aldéhydes.

Comme les organohalosilanes, les silanes réagissent avec les éthers (Figure I-12).



Figure I-12 : Réaction des silanes sur les éthers.

De plus, ils forment des trialkylacyloxysilanes avec les acides carboxyliques (Figure I-13) ou leurs sels de mercure. Des trialkylacétoxysilanes ont été synthétisés en utilisant des acides minéraux forts, de l'aluminium, du diode ou du nickel colloïdale.

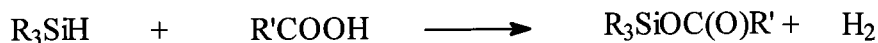


Figure I-13 : Formation des trialkylacyloxysilanes.

3-3) Utilisation comme groupement protecteurs :

Ils sont moins utilisés que les organohalosilanes, mais servent néanmoins de groupements protecteurs pour les alcools essentiellement. Les conditions opératoires varient en fonction des silanes. L'imidazole et le fluorure de césium sont utilisés avec les triméthylsilane et le triisopropylsilane [75], alors qu'avec le diméthyltertibutylsilane, on utilisera préférentiellement le tétrahydrofurane et un catalyseur à base de palladium [76].

4) Les organosilanols :

Structure générale de ces composés :



R = alkyle, aryle

Ces composés jouent un rôle important dans la chimie des silicones comme intermédiaires de synthèse. Ils sont produits par hydrolyse des silanes, mais se transforment en siloxanes plus ou moins rapidement par condensation spontanée ou non.

4-1) Synthèses :

Ils sont synthétisés par hydrolyse des organohalosilanes et plus spécialement à partir des organochlorosilanes. Cependant, la formation d'acide chlorhydrique favorise la condensation et concurrence la formation des silanols.

L'hydrolyse des acyloxysilanes et les acétoxysilanes en particulier est un bon moyen d'obtenir les silanols désirés, car l'acide acétique formé est moins prompt à les faire condenser que l'acide chlorhydrique.

Les organooxysilanes, tel le méthoxysilane ne donnent pas d'acide fort lors de leur hydrolyse et permettent de synthétiser un grand nombre de silanols. Ainsi, le diméthylsilanediol est formé à partir du diméthyltriméthoxysilane.

L'hydrolyse du N-triméthylsilylacétamide issu du triméthylchlorosilane et de l'acétamide est également envisageable (Figure I-14).

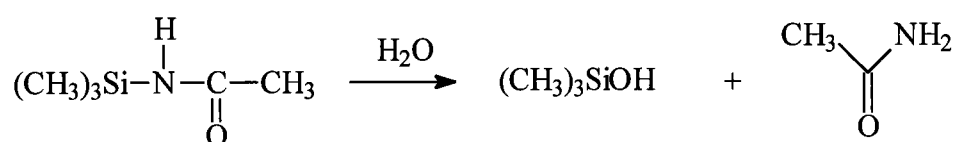


Figure I-14 : Hydrolyse du N-triméthylsilylacétamide.

L'hydrolyse acide de l'hexaméthyldisilazane est également décrite.

Dans le cas de silanols plus stables, l'addition de carbonate de sodium ou de calcium, d'hydroxyde de calcium, de pyridine ou d'aniline permet d'augmenter sensiblement les rendements. L'utilisation d'un solvant non miscible avec l'eau peut aider à empêcher la condensation des silanols formés si ceux-ci sont miscibles dans le solvant organique (éthers éthylique, éthers butylique, toluène, xylène).

4-2) Propriétés chimiques :

Les silanols entrent dans de nombreuses variétés de réactions ; en particulier, la condensation avec de nombreux autres silanes permet d'obtenir facilement des liaisons Si-O-Si.

Ils sont également aisément convertibles en leurs homologues halogénés, en particulier chlorés, par réaction avec l'acide chlorhydrique ou le chlorure de thionyle.

Ils forment des acyloxysilanes par transestérification avec des anhydrides d'acides avec de l'acide sulfurique fumant [77]. Dans le cas de l'anhydride acétique, les produits résultants sont les acétoxysilanes.

Des silanolates sont également obtenus par action d'une base forte ou d'un métal alcalin.

Les silanols se condensent avec d'autres alcools et notamment en présence de chlorure de zinc (Figure I-15).

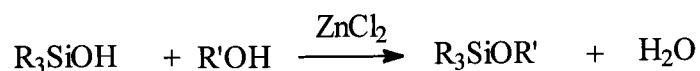


Figure I-15 : Condensation des silanols sur les alcools.

Ils s'additionnent aisément sur les alcynes et alcènes (Figure I-16).

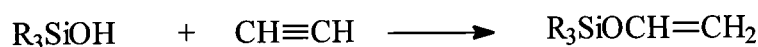


Figure I-16 : Addition des silanols sur les alcynes.

Les organosilanols peuvent également servir dans la protection des groupements hydroxyles et en particulier avec le tertibutyldiméthylsilanol en présence d'hydruide de sodium et de THF.

5) Les organosilanolates :

Leur formule générale est la suivante :



R = Alkyle, Aryle

M = Li, Na, K

Ils sont synthétisés préférentiellement à partir d'hexaorganodisiloxanes et l'hydroxyde de sodium ou le méthyllithium (Figure I-17). Ils sont solubles et stables en solution dans l'eau.

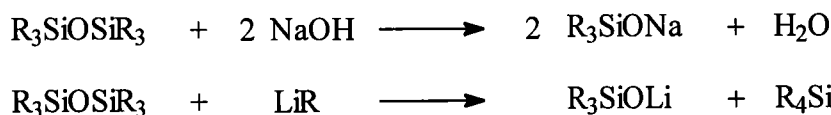


Figure I-17 : Synthèse d'organosilanolates.

Ils sont également synthétisés à partir d'organosilanols (cf 4).

Ils sont utilisés comme agents imprégnants.

Les organosilanetriols sont stables en solution aqueuse. Leurs sels ont une application en tant qu'agent imperméabilisant dans la protection de la maçonnerie. De plus, ils entrent dans la formation de films silicones. Ils forment des disiloxanes avec les organochlorosilanes et l'avantage est qu'il ne se forme que des sels.

6) Les organoaminosilanes :

Ces composés ont pour formule générale [54] :



R = Alkyle, Aryle

n = 0-3

Ils sont accessibles par réaction entre des organohalosilanes et l'ammoniac ou des amines.

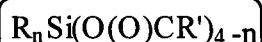
6-1) Propriétés chimiques :

La liaison Si-N peut être rompue par l'eau bien que l'hydrolyse des organoaminosilanes soit plus difficile qu'avec les organohalosilanes ou les organooxysilanes. L'hydrolyse peut être accélérée par ajout d'acide, cependant, elle dépend de la taille des substituants alkyles attachés sur l'atome de silicium ou sur celui d'azote.

L'hexaméthylidisilazane est un agent silylant puissant pour les alcools, les acides, les amines, les thiols, les phénols, les amides et cétones.

7) Les organoacyloxysilanes :

Leur structure est de cette forme [54] :



R, R' = Alkyle, Aryle

n = 0-3

Les acyloxysilanes sont appréciés dans l'industrie car ils s'hydrolysent facilement et forment des acides moins corrosifs que les organohalosilanes.

Ils sont utilisés, entre autre, comme agents de réticulation à température ambiante dans la vulcanisation de produits siliconés tel les joints par exemple. Ils forment des organosilanols facilement et servent à la fabrication de films siliconés dans l'industrie du textile ou du papier.

Ils jouent aussi un grand rôle dans la chimie comme groupements protecteurs, notamment sous la forme d'acétoxysilane.

7-1) Synthèses :

Les organoacyloxysilanes sont préparés à partir de la plupart de leurs homologues silanés. Ainsi, ils sont produits industriellement à partir des chlorosilanes et, pour le cas des organoacétoxysilanes, de l'acide acétique, de l'anhydride acétique [78], de l'acétate de sodium [79] ou l'acétate d'argent [80] (Figure I-18).

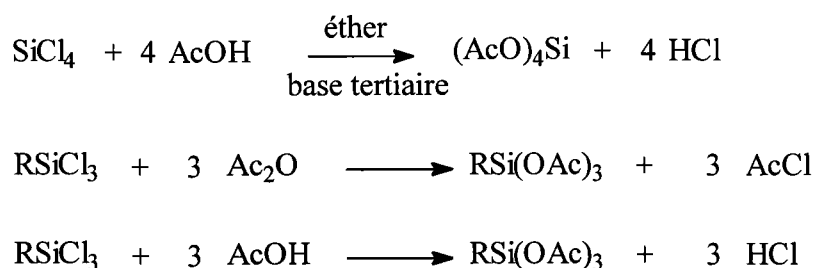


Figure I-18 : Différentes voies de synthèse des organoacyloxysilanes.

La réaction directe entre l'acide acétique et des chlorosilanes ne conduit pas à une substitution complète. Dans l'industrie, la production de methyltriacétoxysilane à partir de méthyltrichlorosilane et d'acide acétique est catalysée par une faible quantité d'anhydride acétique ou de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA).

Le tétraacétate de silicium est produit par réaction entre le tétrachlorure de silicium et l'acétate de tertibutyle suivant le mécanisme décrit Figure I-19, qui se reproduit plusieurs fois.

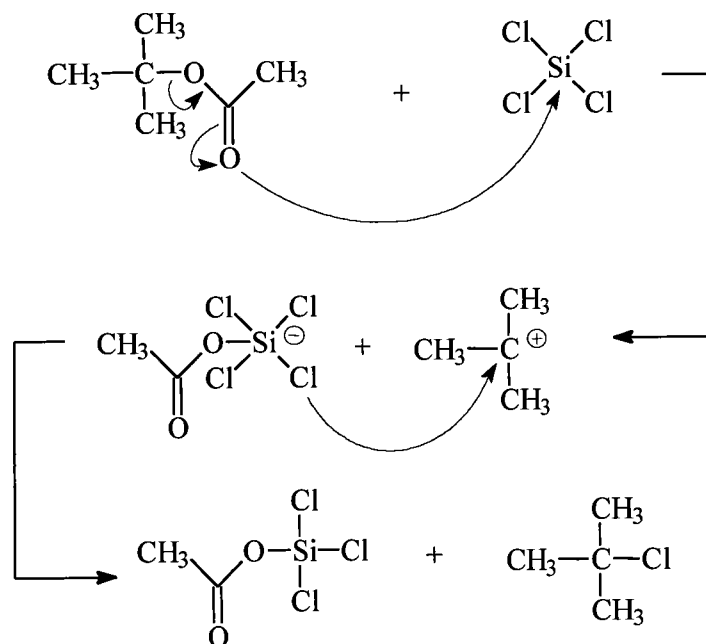


Figure I-19 : Synthèse du tétraacétate de silicium.

Les acyloxysilanes sont également synthétisés à partir d'acides carboxyliques [81] et de trialkylsilanes, catalysé par des acides minéraux (H_2SO_4 et HI), du diiode ou des acétates de palladium [82]. De meilleurs rendements sont obtenus par l'utilisation d'un mélange d'aluminium et de diiode. L'utilisation de catalyseurs à base de cuivre augmente également le rendement de façon sensible [83] (Figure I-20).

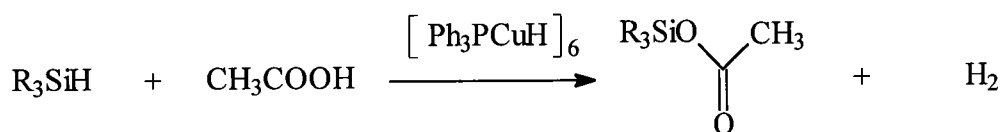


Figure I-20 : Catalyse à base de cuivre pour la synthèse d'organoacétoxysilanes.

Les disiloxanes sont de bons précurseurs des acyloxysilanes et en présence d'anhydrides d'acides et de chlorure de zinc, les rendements obtenus sont très bons. L'acétoxytriméthylsilane est ainsi obtenu par réaction de l'hexaméthylidisiloxanes sur l'anhydride acétique en présence de chlorure de zinc (Figure I-21).

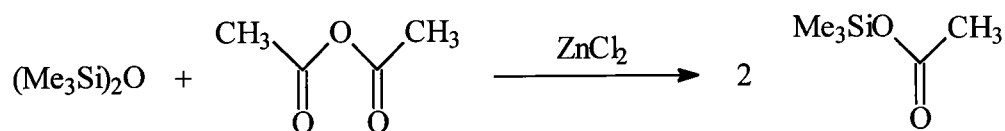


Figure I-21 : Synthèse à partir d'anhydride acétique.

7-2) Propriétés chimiques :

Les organoacyloxysilanes s'hydrolysent plus ou moins bien en fonction des groupements acyloxy portés par le silicium.

Ils sont utilisés pour la préparation des siloxanes par réaction avec les organoalkoxysilanes (Figure I-22).

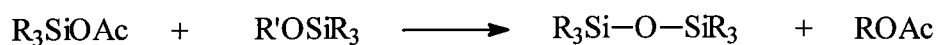


Figure I-22 : Synthèse des siloxanes.

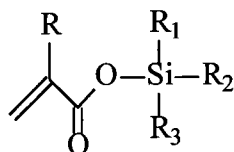
Ils réagissent sur les alcools avec élimination d'esters ou d'acides carboxyliques.

La plupart des réactions relatées dans ce chapitre sont applicables à la synthèse des monomères et polymères silanés contenus dans une peinture antifouling. Cependant, nous nous sommes orientés vers la synthèse de monomères et de polymères acryliques ou méthacryliques, car leur nature et leur réactivité permettent une grande variété de voies de synthèses.

III) Les acrylates et méthacrylates silanés et leurs voies d'obtentions :

1) Les acrylates et méthacrylates de trialkylsilanes :

Ce sont des composés dont la formule développée est :



R = H, CH₃

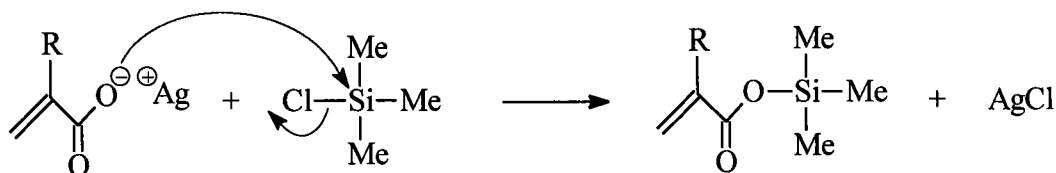
R₁, R₂, R₃ = alkyle, aryle

Ces monomères sont synthétisés à partir de divers composés organosilylés tels les chlorosilanes, les silanes, les silanols et même les hexaalkyldisilazanes.

1-1) Utilisation des chlorosilanes :

Les modes opératoires décrivant la synthèse de monomères acrylique et méthacryliques silylés à partir de chlorosilanes sont les plus répandus et les plus anciens. En effet, dès 1955, D.D Andreev et E.V. Kukharskaya [84] décrivent une méthode de synthèse d'acrylates et de méthacrylates de triméthyl et de triéthylsilanes à partir du sel de l'acide acrylique et méthacrylique et du chlorotriméthyl et triéthylsilane.

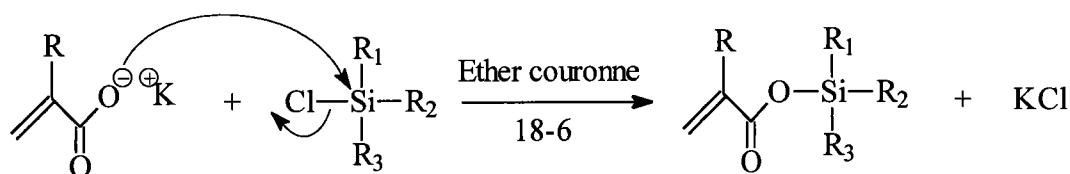
Dans les années 60, Andreev et Kukhaskaya [84], ainsi que Tsurata et Furukawa [85] utilisent le sel d'argent de l'acide acrylique et méthacrylique et le chlorotriméthylsilane (Figure I-23).



R = H, CH₃

Figure I-23 : Synthèse à partir du sel d'argent de l'acide acrylique.

Plus récemment, M. Camail et son équipe [15], utilisent le méthacrylate de potassium et des chlorosilanes pour la synthèse de leurs monomères silanés en y ajoutant l'éther couronne 18-6 comme catalyseur de transfert de phase (Figure I-24).



R = H, CH₃

R₁, R₂, R₃ = Me, tBu

Figure I-24 : Catalyse par éther couronne.

Les chlorosilanes sont également utilisés sur l'acide acrylique et méthacrylique. Ainsi, Aylward [86] en 1970, montre qu'on peut contrôler la tacticité du polyacide méthacrylique par l'hydrolyse du poly(triméthylsilylméthacrylate). Pour ce faire, du méthacrylate de triméthylsilane, obtenu à partir de l'acide méthacrylique, du chlorure de triméthylsilane et de la N,N-diméthylaniline comme catalyseur, est polymérisé avec un rendement de 60%. Cette voie sera reprise par K.T. Lim et S.E. Webber [87] en 1999 pour la synthèse de monomères silanés. De même, M. Camail [15] en 1992 utilise la triéthylamine comme catalyseur en lieu et place de la N,N-diméthylaniline et obtient un rendement de 75%.

1-2) Utilisation de silanes :

Les alkylsilanes sont également utilisés mais de façon contrôlée car ils sont facilement hydrolysables et conduisent alors à des sous-produits. De plus, ils ont tendance à réagir avec les doubles liaisons et notamment la double liaison des acrylates et méthacrylates bien qu'elle se fasse plus facilement avec un dérivé du Cobalt comme catalyseur [69].

Les catalyseurs usuels sont, en général, à base de cuivre [88], de palladium [89] ou de platine [90-91]. Ils sont généralement utilisés sur l'acide acrylique et méthacrylique (Figure I-26).

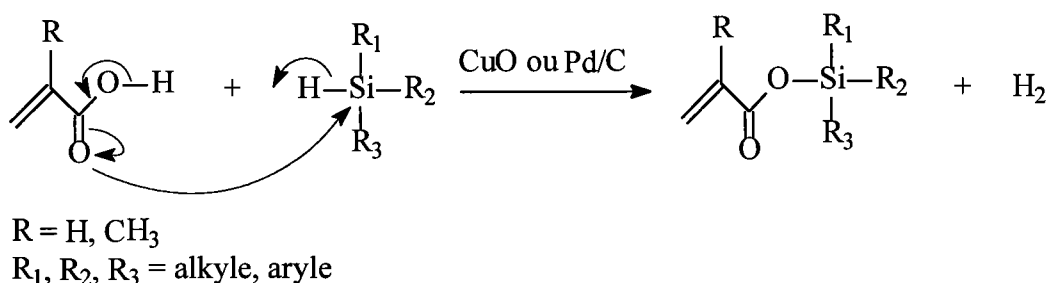


Figure I-26 : Synthèse à partir des silanes.

1-3) Utilisation des silanols :

Peu d'articles font références à la synthèse de monomères acryliques et méthacryliques silanés à partir de silanols [16]. Un brevet japonais de 1991 [92] relate une réaction entre l'acide acrylique et méthacrylique et des trialkylsilanes avec le chlorure de titane (TiCl_4) comme catalyseur (Figure I-27). Les silanols ont un inconvénient, celui de se polycondenser facilement pour former des disiloxanes stables.

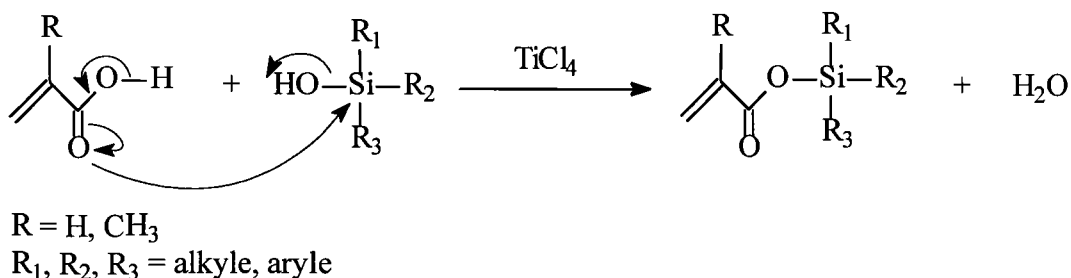


Figure I-27 : Réaction de silanols sur l'acide (méth)acrylique.

1-4) Utilisation de l'hexaméthylidisilazane :

L'hexaméthylidisilazane [93] est un agent silylant connu pour les alcools, les amines et les thiols. Cependant, A. Chapman et A.D. Jenkins [94] en 1977 utilisèrent l'hexaméthylidisilazane comme agent silylant et préparèrent du méthacrylate de triméthylsilane (Figure I-28) à partir d'acide méthacrylique à 60°C pendant 5 heures.

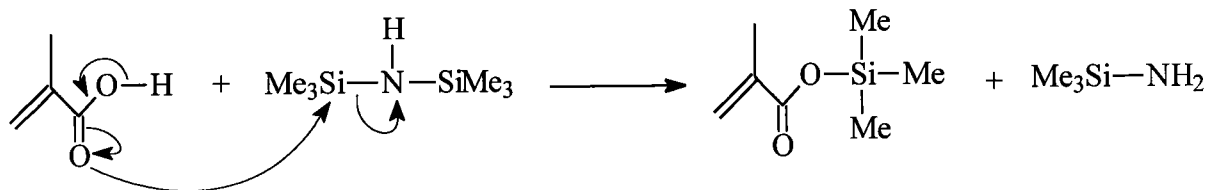
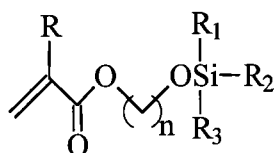


Figure I-28 : Synthèse à partir d'hexaméthylidisiloxane.

2) Les méthacrylates et acrylates de trialkylsilyloxyalkyle :

Ces composés sont de la forme :



R = H, CH₃
 R₁, R₂, R₃ = alkyle, aryle, siloxy
 n = 2-12

Ils sont, en général, issus de la silylation d'acrylates et de méthacrylates ω-hydroxylés par des agents silylants classiques comme les chlorosilanes, les silanes et l'hexaméthylidisilazane.

Les chlorosilanes, et en particulier le chlorotriméthylsilane, sont, là encore, largement utilisés et sont associés à différents catalyseurs comme l'hexaméthylidisilazane [95], la triéthylamine (Figure I-29) ou encore la triéthanolamine [96].

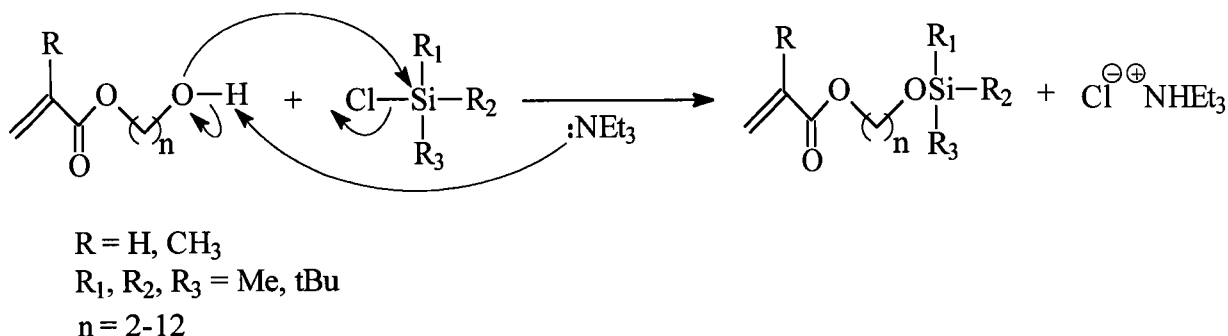


Figure I-29 : Synthèse à partir de chlorosilanes.

L'hexaméthylidisilazane [97-98] est aussi très employé comme réactif et donne souvent d'excellents résultats. Il convient cependant de travailler sous atmosphère inerte car il craint l'humidité de l'air. On peut également se servir de silanes et d'un catalyseur à base de palladium/carbone dans un solvant aprotique.

Ces monomères ont pour vocation d'être homopolymérisés [97] ou copolymérisés avec des analogues acryliques et méthacryliques ou avec des monomères de nature différente, tel que le styrène.

Ils entrent dans de nombreux domaines d'utilisations tels que l'imperméabilisation [99] ou dans certaines peintures anti-encrassements autopolissantes [19]. Ils sont aussi utilisés dans la fabrication de lentilles oculaires et servent également de matériaux composites en odontologie [100], [101].

IV) Conclusion :

Cette partie bibliographique permet de constater le rôle économique très important des peintures anti-salissures dans le milieu maritime. Cependant, les peintures utilisées jusqu'il y a quelques années, et en particulier celles à base de composés stanniques, ont un impact non négligeable sur l'environnement marin.

Des solutions moins agressives ont été recensées, comme l'utilisation de biocides moins toxiques à base de cuivre ou de zinc contenus dans une matrice polymérique hydrosoluble ou non, l'utilisation de peintures à base d'une matrice totalement insoluble dans l'eau, dépourvue de toxiques et totalement lisse empêchant les organismes marins de s'accrocher à celle-ci, ou encore des peintures auto-polissantes qui s'érodent par hydrolyse et permettent de décrocher les salissures au fur et à mesure. Ces dernières sont en général formées à partir de polymères contenant des fonctions silylés.

Après un rappel sur les différentes fonctions silylantes, leurs propriétés chimiques, leurs modes d'obtention et leurs utilisations dans le milieu industriel, nous nous sommes intéressés à la synthèse de monomères acryliques et méthacryliques silanés qui sont de plus en plus utilisés dans les peintures anti-salissures, du fait de leur facilité d'obtention, de leur grande diversité, de leur non toxicité, ainsi que de leur facilité à se copolymériser.

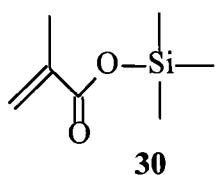
Devant le grand potentiel des peintures à base de méthacrylates silanés, nous allons nous intéresser à de nouvelles voies d'obtentions de ces monomères dans la partie synthèse et cibler notre étude principalement sur les méthacrylates de trialkylsilanes du fait de leur aptitude à s'hydrolyser presque aussi facilement que leurs homologues stanniques.

Chapitre II : Synthèse des monomères méthacryliques silanés

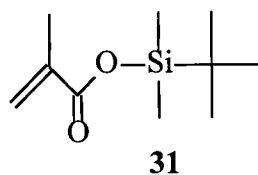
I) Utilisation de chlorotrialkylsilanes:	102
1) Synthèse à partir du méthacrylate de potassium (MAK) :	102
1-1) <u>Utilisation du chlorotriméthylsilane :</u>	103
1-2) <u>Utilisation du chlorodiméthyltertiobutylsilane :</u>	104
1-3) <u>Utilisation du chlorotri-n-butylsilane :</u>	106
1-4) <u>Conclusion :</u>	107
II) Utilisation de méthoxytrialkylsilanes :	108
1) Synthèse à partir du méthacrylate de méthyle (MAM) :	108
2) Synthèse à partir de l'acide méthacrylique (AMA) :	110
3) Synthèse à partir de l'anhydride méthacrylique (AMA₂O) :	112
3-1) <u>Synthèse à partir du méthoxytriméthylsilane :</u>	113
3-2) <u>Synthèse à partir du méthoxytri-n-butylsilane :</u>	115
3-3) <u>Conclusion :</u>	120
4) Synthèse à partir de l'acétoxytri-n-butylsilane :	121
4-1) <u>Synthèse de l'acétoxytri-n-butylsilane :</u>	121
4-1-1) <u>Utilisation de tri-n-butylsilane (Bu₃SiH) :</u>	121
4-1-1-1) <u>Synthèse :</u>	122
4-1-1-2) <u>Conclusion :</u>	123
4-1-2) <u>Utilisation de méthoxytri-n-butylsilane (MeOSiBu₃) :</u>	124
4-2) <u>Réaction avec l'acide méthacrylique (AMA) :</u>	125
4-3) <u>Conclusion :</u>	129
III) Conclusion :	129

Chapitre II : Synthèse des monomères méthacryliques silanés

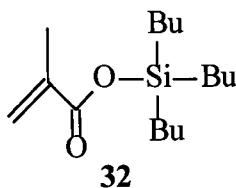
La société ARKEMA, par l'intermédiaire de son centre de recherche et de développement de l'est (C.R.D.E.), recherche des monomères facilement polymérisables, aisément accessibles et dont l'hydrolyse peut être contrôlée pour l'élaboration de peintures anti-salissures. Les peintures existantes sont à base d'étain ; or, ce produit, toxique pour l'environnement marin, doit être totalement interdit en 2008. Nous avons alors choisi de synthétiser des monomères (méth)acryliques contenant des fonctions silylées. Ce choix a été déterminé d'une part parce que ARKEMA et le LCA ont une grande expérience dans le domaine des acryliques, d'autre part parce que les fonctions silylées sont fortement hydrolysables et non toxiques pour l'environnement. Les produits ciblés sont le méthacrylate de triméthylsilane, le méthacrylate de diméthyltertiobutylsilane et le méthacrylate de tri-n-butylsilane.



Méthacrylate de triméthylsilane
MASiMe₃



Méthacrylate de diméthyltertiobutylsilane
MASiMe₂tBu



Méthacrylate de tri-n-butylsilane
MASiBu₃

La synthèse des méthacrylates silanés est décrite dans la littérature et le but de cette étude est de trouver des voies de synthèses et des techniques de synthèses inédites afin

d'obtenir ces produits les plus purs possibles et avec un coût de revient le plus bas. Les produits ainsi formés sont alors envoyés à une société indépendante qui se charge de faire les tests d'hydrolyse de nos monomères, après polymérisation de ceux-ci par leur soin, et ainsi de les valider ou non pour leur future application dans le milieu maritime en tant que peintures anti-salissures.

Ce chapitre traite de la synthèse des différents monomères méthacryliques silanés. Ils ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie et Applications (L.C.A.) de Metz dans le cadre d'une étude théorique sur leurs conditions de synthèse, et également au C.R.D.E. de Carling avec une approche semi-industrielle tant dans les quantités utilisées que dans les techniques mises au point pour leur élaboration. Nous précisons donc dans ce chapitre les conditions de réactions, qu'elles se fassent au laboratoire (en tricol) ou au CRDE (en réacteur). Le découpage de ce chapitre se fait suivant les différents réactifs silylés employés et les réactions qui s'y rapportent. Nous avons également synthétisé les copolymères associés de ces monomères avec le méthacrylate de méthyle.

I) Utilisation de chlorotrialkylsilanes:

Nous avons vu dans la partie bibliographie que les chlorosilanes sont parmi les agents silylant les plus utilisés en synthèse pour leur réactivité, mais aussi pour leur bonne stabilité. Un large éventail de réactions est alors possible et parmi elles figure l'utilisation des sels d'acides carboxyliques.

1) Synthèse à partir du méthacrylate de potassium (MAK) :

La réactivité des chlorosilanes vis à vis des sels d'acides carboxyliques n'est plus à démontrer. La réaction se fait dans des conditions douces et elle a une bonne sélectivité puisque peu de sous produits sont susceptibles de se former. L'utilisation du méthacrylate de potassium comme intermédiaire de synthèse des monomères silanés devient une évidence dans la mesure où ce produit est facilement accessible.

Il est issu de la saponification du méthacrylate de méthyle par de la potasse méthanolique dans le cyclohexane ou encore par réaction de l'acide méthacrylique sur le carbonate de potassium dans le cyclohexane à température ambiante. Dans les deux cas, la

présence d'un inhibiteur de radicaux comme l'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ) est souhaitable afin d'éviter toute polymérisation. Le méthacrylate de potassium est alors filtré, lavé au cyclohexane et séché à l'étuve. Le faible coût de fabrication, notamment à partir du méthacrylate de méthyle (MAM) et sa bonne réactivité en fait un réactif de choix dans la synthèse avec les chloroalkylsilanes.

Afin de tester la réactivité du MAK sur les chloroalkylsilanes, nous avons réalisé des synthèses à l'aide de trois d'entre eux : le chlorotriméthylsilane, le chlorodiméthyltertiobutylsilane et le chlorotri-n-butylsilane.

1-1) Utilisation du chlorotriméthylsilane :

Le choix d'utiliser le chlorotriméthylsilane n'est pas anodin, car il est le plus fréquemment utilisé dans la littérature comme agent silylant. De part sa bonne réactivité, il va également nous servir de réactif de référence pour juger de la faisabilité des autres synthèses utilisant des chloroalkylsilanes différents. La réaction se fait suivant le schéma réactionnel décrit en figure II-1.

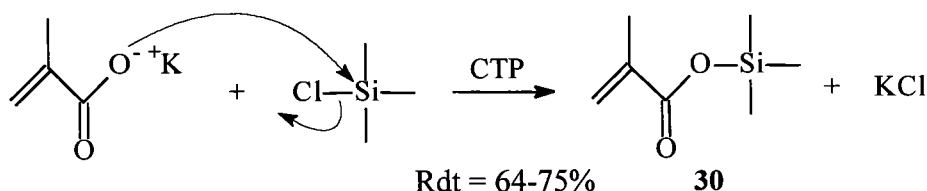


Figure II-1 : Réaction entre un chlorotriméthylsilane et le méthacrylate de potassium.

Dans cette réaction de catalyse par transfert de phase (C.T.P.), le cyclohexane est choisi comme solvant car il est relativement bon marché et moins nocif que le toluène habituellement utilisé dans ce type de réaction. Le catalyseur de transfert de phase est le bromure de tétrabutylammonium et différents essais ont permis de réduire la quantité utilisée de 5% à 0,5% molaire par rapport au chlorotriméthylsilane. Le rapport molaire (R.M.) est lui aussi passé de 1,2 à 1,02 eq de MAK par rapport au chlorotriméthylsilane. Afin d'éviter toute polymérisation, de l'EMHQ et de la phénothiazine (PTZ) sont préconisés comme stabilisant à hauteur de 2000 ppm par rapport à la charge totale et le mélange est placé sous forte agitation. Des essais ont été réalisés à 70°C afin de se situer juste en dessous du reflux du cyclohexane. Nous avons également effectué la synthèse à température ambiante afin de constater si la

réaction est possible. Le but d'un tel essai est de voir si des économies d'énergie sont possibles lors du transfert de cette réaction dans le circuit industriel. Le Tableau II-1 fait état des résultats obtenus.

Essais	R.M.	Bu ₄ NBr	T° (°C)	Durée (h)	Rdt (%)
1	1,2	5% molaire	70	4	75
2	1,2	1% molaire	70	4	73
3	1,2	0,5% molaire	70	4	72
4	1,1	0,5% molaire	70	4	70
5	1,02	0,5% molaire	70	4	72
6	1,02	0,5% molaire	T.Amb.	16	64

Tableau II-1 : Résultats de la synthèse à partir du chlorotriméthylsilane.

Les rendements mentionnés sont déterminés après distillation.

La distillation se fait après avoir vidangé le réacteur (dépotage) par la vanne située en bas de celui-ci et filtré le brut réactionnel sur un verre fritté. Afin d'être sûr de récupérer le maximum de méthacrylate de triméthylsilane lors de la distillation, nous avons ajouté dans le réacteur avec le filtrat, un quart en volume, par rapport au filtrat, de ditolyléther (DTE) qui est un solvant inerte dont la température d'ébullition est bien supérieure à celle de notre produit.

Les rendements obtenus sont relativement corrects mais pas optimum, et ce en partie à cause de la perte par évaporation de chlorotriméthylsilane très volatile lors du chauffage du milieu réactionnel. De plus, nous utilisons du bromure de tétrabutylammonium comme agent de transfert de phase car il est bon marché, mais moins efficace que d'autres tels les éthers couronnes, eux plus coûteux. Leur utilisation serait trop onéreuse par rapport aux coûts globaux des réactifs et des produits.

1-2) Utilisation du chlorodiméthyltertiobutylsilane :

Nous nous sommes intéressés à la réaction entre le chlorodiméthyltertiobutylsilane et le MAK (Figure II-2). Le chlorosilane utilisé a une température d'ébullition plus élevée que le chlorotriméthylsilane et nous espérons donc qu'il y aura moins de perte de réactifs lors de la synthèse. De plus, ce produit est souvent cité dans la littérature car il a un bon compromis

entre une bonne réactivité, qui est presque aussi bonne que le chlorotriméthylsilane, et une moins grande sensibilité à l'hydrolyse.

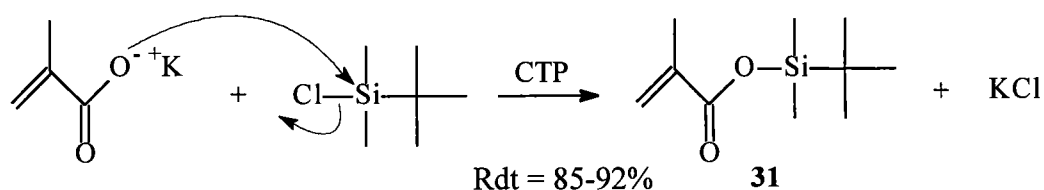


Figure II-2 : Synthèse à partir du chlorodiméthyltertiobutylsilane.

Des essais ont été menés à 70°C dans le cyclohexane ainsi que d'autres dans le toluène, qui est un solvant plus conventionnel pour les réactions de catalyse par transfert de phase. La quantité de bromure de tétrabutylammonium (1% molaire / mole de chlorosilane) comme catalyseur de transfert de phase a été optimisée, ainsi que le temps de réaction. L'EMHQ et la PTZ (2000ppm / charge totale des réactifs) sont toujours utilisés comme stabilisants. Les différents essais réalisés sont regroupés dans le tableau II-2.

Essais	Solvant	Bu ₄ NBr	R.M.	Durée (h)	Rdt (%)
7	Cyclohexane	0,5% molaire	1,2	6	85
8	Cyclohexane	1% molaire	1.2	6	91
9	Cyclohexane	1% molaire	1,02	6	90
10	Toluène	1% molaire	1,2	3	92
11	Toluène	1% molaire	1,02	3	91
12	Toluène	0,5% molaire	1,02	3	87

Tableau II-2 : Résultat de la synthèse à partir du chlorodiméthyltertiobutylsilane.

Le R.M. représente le rapport molaire entre le MAK et le chlorodiméthylterbutylsilane, nous sommes donc en léger excès de MAK afin de consommer tout le chlorosilane. Le rapport molaire a été réduit, ainsi que la durée de réaction et la quantité de catalyseur afin de trouver le bon compromis entre un bon rendement et une proportion de réactifs minimale. Il en résulte des rendements équivalents, notamment pour l'essai 11, où le temps de réaction et le rapport molaire ont été réduits.

Les rendements obtenus sont calculés après distillation du brut réactionnel filtré. Afin de récupérer le maximum de produit, du ditolyléther (DTE) est ajouté avant la distillation à

raison d'un quart en volume du distillat remis dans le réacteur. Les rendements obtenus sont très satisfaisants et en particulier dans le cas de l'essai 11 où à la fois la quantité de catalyseur, le rapport molaire entre le MAK et le chlorosilane et le temps de réaction ont été optimisés. La pureté des méthacrylates de diméthyltertiobutylsilane distillés est déterminée par chromatographie en phase gazeuse et varie de 98 à 99%.

1-3) Utilisation du chlorotri-n-butylsilane :

La synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane (Figure II-3) a une double importance. En effet, elle va nous permettre de confirmer la bonne réactivité des chloroalkylsilanes sur le MAK, mais également d'accéder à un produit peu décrit dans la littérature et pouvant avoir des propriétés d'hydrolyse intéressantes.

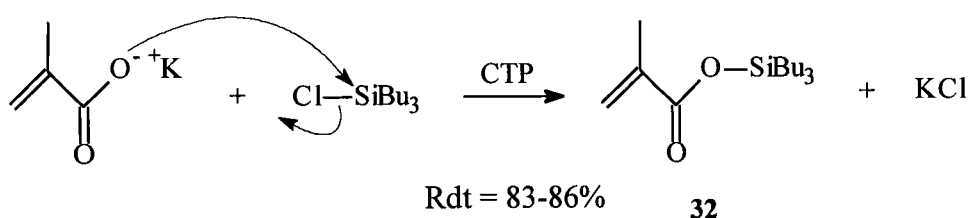


Figure II-3 : Réaction du chlorotri-n-butylsilane sur le méthacrylate de potassium.

La réaction de catalyse par transfert de phase se fait dans le cyclohexane avec le Bromure de tétrabutylammonium, et l'EMHQ et PTZ comme stabilisants. La réaction se fait à 70°C avec un rapport molaire de 1,02 eq de MAK par rapport au chlorotri-n-butylsilane. Des essais nous ont permis de réduire la durée de la réaction ainsi que la quantité de catalyseur (Tableau II-3).

Essais	Bu ₄ NBr	Durée (h)	Rdt (%)
13	1% molaire	6	86
14	0,5% molaire	6	85
15	0,5% molaire	4	83

Tableau II-3 : Résultats de la synthèse à partir du chlorotri-n-butylsilane.

Le mélange obtenu est filtré sur verre fritté et stabilisé avec du BHT à cause de la température de distillation très élevée du méthacrylate de tri-n-butylsilane (144°C sous 3mmHg). Nous avons dû distiller le produit sans DTE, car sa température dépassait celle du DTE qui est le produit dont la température d'ébullition est la plus élevée que nous ayons à notre disposition.

Les rendements, déterminés par analyse en chromatographie en phase gazeuse du brut réactionnel avant distillation, sont corrects. Lors de la distillation, étant donné que la température de distillation du méthacrylate de tri-n-butylsilane est élevée, nous ne l'avons pas récupéré en totalité. En effet, afin d'éviter de monter trop haut en température pour récupérer le reste de méthacrylate de tri-n-butylsilane dans le réacteur et risquer de former des sous produits indésirables ou un début de polymérisation, nous avons arrêté la distillation avant la fin. Néanmoins la pureté du produit final, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, est de l'ordre de 99%.

1-4) Conclusion :

Nous avons constaté que les chlorotrialkylsilanes réagissent très bien avec le MAK. Cependant, le problème posé par le méthacrylate de potassium est qu'il est solide et qu'il conduit à un sous produit solide également (KCl). La manipulation de solide dans l'industrie n'est pas aisée et l'étape de filtration nécessaire avant la distillation des produits occasionne des manipulations supplémentaires et un surcoût lors de la fabrication. Néanmoins, la voie MAK nous a permis de synthétiser rapidement et sans produits secondaires les méthacrylates de trialkylsilanes escomptés. Ils ont été fournis au client d'ARKEMA qui a pu faire des essais d'hydrolyse et sans nous donner le détail de ces tests, nous a indiqué que le produit qui satisfaisait à ses exigences était le méthacrylate de tri-n-butylsilane. Nous avons donc choisi de nous orienter préférentiellement vers la synthèse de ce produit. Les rendements de ce produit par la voie méthacrylate de potassium et chlorotri-n-butylsilane sont corrects mais pas suffisants pour une application industrielle. Afin d'améliorer les rendements de réactions et d'essayer de minimiser encore le coût de revient du méthacrylate de tri-n-butylsilane, d'autres voies de synthèses ont été recherchées. Parmi elles, l'utilisation de trialkyl-H-silanes semble envisageable.

II) Utilisation de méthoxytrialkylsilanes :

Les alkyloxytrialkylsilanes sont souvent décrits dans la littérature et sont, le plus souvent, utilisés comme intermédiaire de synthèse pour la formation de divers polysiloxanes, ainsi que dans la chimie des silicones. En effet, ils peuvent réagir avec la plupart des composés silylés pour donner leurs polysiloxanes équivalents. Ils réagissent également sur les anhydrides d'acide carboxylique pour former des acyloxytrialkylsilanes. Cependant, certains d'entre eux peuvent réagir sur des alkyloxytrialkylsilanes pour former des disiloxanes. A haute température, ils se polycondensent et donnent de disiloxanes et des éthers. Cependant, malgré ces inconvénients, leur réactivité est toutefois intéressante et la réaction de deux d'entre eux, à savoir le méthoxytriméthylsilane et le méthoxytri-n-butylsilane, sur divers composés méthacryliques a été envisagée à l'aide de quelques catalyseurs.

1) Synthèse à partir du méthacrylate de méthyle (MAM) :

Le méthacrylate de méthyle est un produit très abondant, bon marché et sa réactivité est très bonne, notamment lors de réactions de transestérification. La figure II-4 nous montre la réaction envisagée entre le méthoxytri-n-butylsilane, le MAM et différents catalyseurs. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II-4.

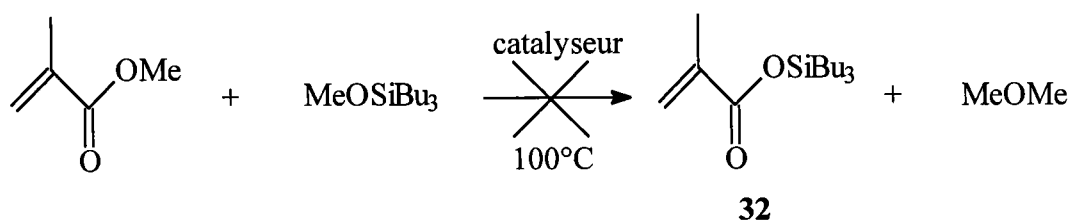


Figure II-4 : Réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane et le méthacrylate de méthyle.

Les réactifs sont introduits dans un tricol sous atmosphère inerte et avec un léger excès de méthacrylate de méthyle (1,1eq) par rapport au méthoxytri-n-butylsilane, de l'EMHQ (2000ppm) comme stabilisant et la réaction se fait sans solvant.

Essais	Catalyseur	Durée (h)	Rdt (%)
16	/	6	0
17	APTS, H ₂ O (0,5% en masse)	6	0
18	APTS, H ₂ O (1% en masse)	6	0
19	Zr(Acac) ₄ (0,5% en masse)	6	0
20	Zr(Acac) ₄ (1% en masse)	6	0
21	H ₂ SO ₄ (0,5% en masse)	6	0
22	H ₂ SO ₄ (1% en masse)	6	0
23	1-MIM (0,5% en masse)	6	0
24	1-MIM (1% en masse)	6	0
25	DMAP (0,5% en masse)	6	0
26	DMAP (1% en masse)	6	0
27	ZnCl ₂ (0,5% en masse)	6	0
28	ZnCl ₂ (1% en masse)	6	0

Tableau II-4 : Résultats de la réaction sur le méthacrylate de méthyle.

La quantité de catalyseur introduite est de 0,5% ou 1% en masse par rapport au méthoxytri-*n*-butylsilane. Les rendements indiqués représentent le pourcentage de méthacrylate de tri-*n*-butylsilane formé dans les bruts de réactions et sont déterminés par CPG. Les analyses ont été faites toutes les heures et la proportion de méthacrylate de tri-*n*-butylsilane formé est restée proche de 0%.

La transestérification entre le MAM et le MeOSiBu₃ ne donne pas de résultats et conduit dans le cas de la catalyse par l'acide sulfurique à l'hexabutyldisiloxane. Ce sous produit est la résultante de la condensation du méthoxytri-*n*-butylsilane sur lui-même (Figure II-5), initié par l'acide sulfurique.

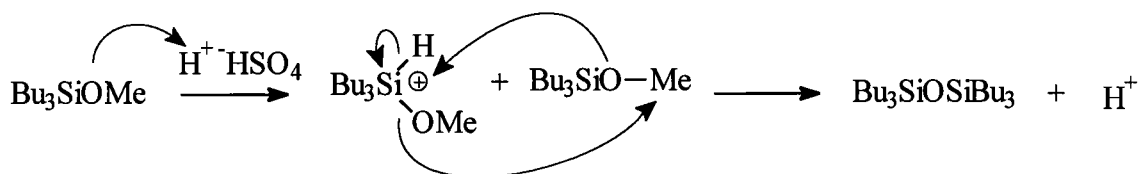


Figure II-5 : Synthèse d'hexabutyldisiloxane à partir de méthoxytributylsilane.

Les autres réactions, avec notamment le 1-MIM, la DMAP ou ZnCl_2 , laissent les produits de départ intacts sans formation d'hexabutyldisiloxane. Il faut noter qu'en l'absence de catalyseur, la réaction ne démarre pas non plus. Nous avons donc recherché une autre voie de synthèse avec l'acide méthacrylique qui est plus réactif que le méthacrylate de méthyle pour obtenir le méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir de méthoxytri-n-butylsilane.

2) Synthèse à partir de l'acide méthacrylique (AMA) :

L'acide méthacrylique est un produit très réactif, bon marché et facilement accessible. Nous avons voulu connaître son comportement vis à vis du méthoxytri-n-butylsilane (Figure II-6).

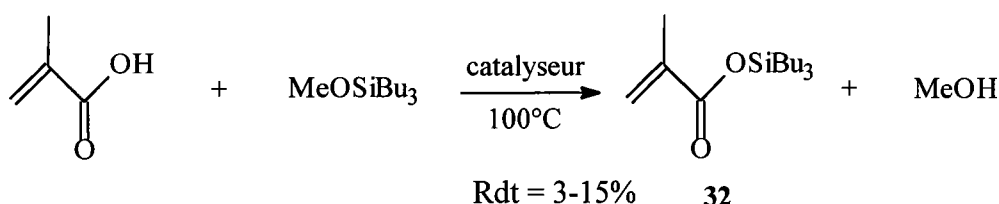


Figure II-6 : Synthèse à partir de l'acide méthacrylique.

Pour cela, nous avons testé différents catalyseurs d'estérifications classiques (Tableau II-5). Ces derniers ont été ajoutés à hauteur de 0,5% et 1% en masse par rapport au méthoxytri-n-butylsilane. Les réactifs sont introduits sous atmosphère inerte d'azote dans des proportions stœchiométriques, sans solvant à 100°C pendant 6 heures et en utilisant l'EMHQ comme inhibiteur de radicaux afin d'éviter, à la fois la polymérisation de l'acide méthacrylique mais également celle du méthacrylate de tri-n-butylsilane qui pourrait se former.

Essais	Catalyseur	Rdt (%)
29	/	3
30	APTS, H ₂ O (0,5% en masse)	12
31	APTS, H ₂ O (1% en masse)	15
32	Zr(Acac) ₄ (0,5% en masse)	5
33	Zr(Acac) ₄ (1% en masse)	7
34	1-MIM (0,5% en masse)	10
35	1-MIM (1% en masse)	13
36	DMAP (0,5% en masse)	7
37	DMAP (1% en masse)	9
38	ZnCl ₂ (0,5% en masse)	23
39	ZnCl ₂ (1% en masse)	25

Tableau II-5 : Résultats de la synthèse à partir de l'acide méthacrylique.

Nous avons rapidement constaté que les rendements, déterminés par chromatographie en phase gazeuse, étaient loin de nos attentes et que les sous produits apparus lors de la réaction avec le méthacrylate de méthyle étaient présents. En effet, nous avons constaté en chromatographie en phase gazeuse et également en RMN ¹H, la formation de tri-n-butylsilanol, d'hexabutyldisiloxane et de méthacrylate de méthyle. Le tri-n-butylsilanol est dû à l'hydrolyse acide du méthoxytri-n-butylsilane, mais peut également trouver son origine dans la réaction de transestérification du méthacrylate de tri-n-butylsilane formé avec le méthanol issu de la réaction (Figure II-7), justifiant aussi la formation de méthacrylate de méthyle observé.

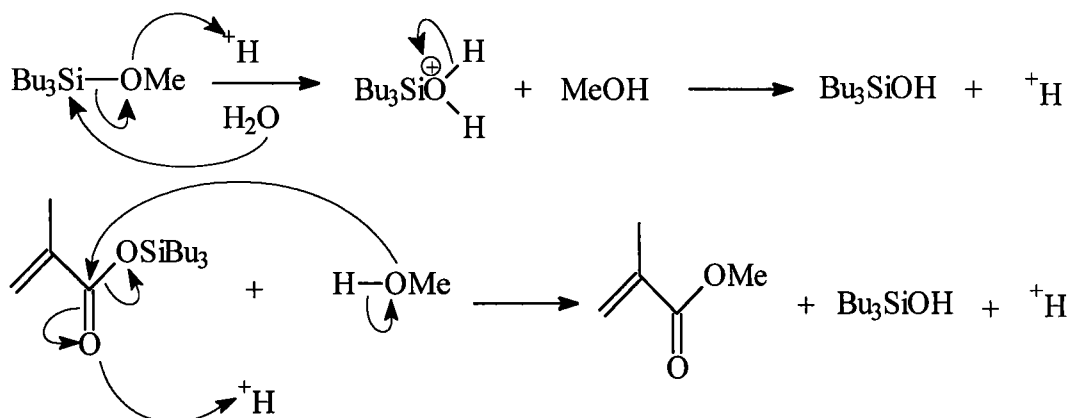


Figure II-7 : Transestérification du méthacrylate de tri-n-butylsilane.

Nous avons vu dans la partie bibliographie que les alkyoxytrialkylsilanes peuvent réagir avec leurs homologues acétylés pour former les hexaalkyldisiloxanes et les esters correspondants. Dans notre cas, il s'agit de l'hexabutyldisiloxane et du méthacrylate de méthyle, mais aussi de la condensation du tri-n-butylsilanol sur le méthoxytri-n-butylsilane (Figure II-8).

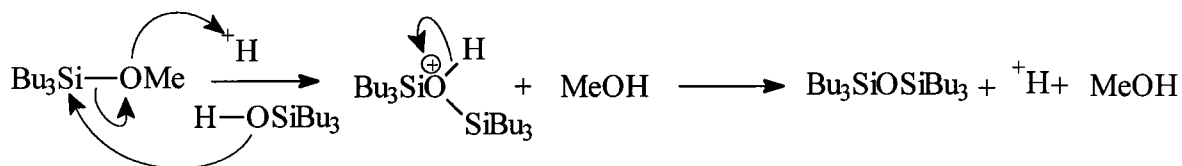


Figure II-8 : Condensation du tri-n-butylsilanol sur le méthoxytri-n-butylsilane.

La réaction entre l'acide méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane est relativement lente et favorise la formation de sous-produits provenant en partie du méthoxytri-n-butylsilane qui n'a pas réagi. De plus, la durée de réaction, ainsi que la catalyse acide, ont favorisé la réaction parasite d'estérification de l'acide méthacrylique sur le méthanol.

Il est donc nécessaire de trouver une autre voie de synthèse pour le méthacrylate de tri-n-butylsilane, utilisant un réactif moins propice à la formation de sous-produits et dont la réactivité est plus grande que celle de l'acide méthacrylique (AMA). Parmi les dérivés d'acide, l'anhydride méthacrylique a été choisi préférentiellement au chlorure de méthacryloyle, moins utilisé industriellement puisqu'il peut générer des sous-produits halogénés.

3) Synthèse à partir de l'anhydride méthacrylique (AMA₂O) :

Afin de pallier les problèmes de sous-produits décrits précédemment, nous avons décidé d'utiliser l'anhydride méthacrylique qui est plus réactif que l'acide, bien que plus toxique et plus corrosif.

Nous avons également décidé de tester cette voie de synthèse sur le méthoxytriméthylsilane, bien que moins intéressant son homologue tributylé du fait qu'il s'hydrolyse trop facilement, il est néanmoins plus accessible et bon marché.

3-1) Synthèse à partir du méthoxytriméthylsilane :

La figure II-9 nous montre la voie de synthèse envisagée. Nous avons effectué des essais avec le méthoxytriméthylsilane afin de valider les catalyseurs à utiliser.

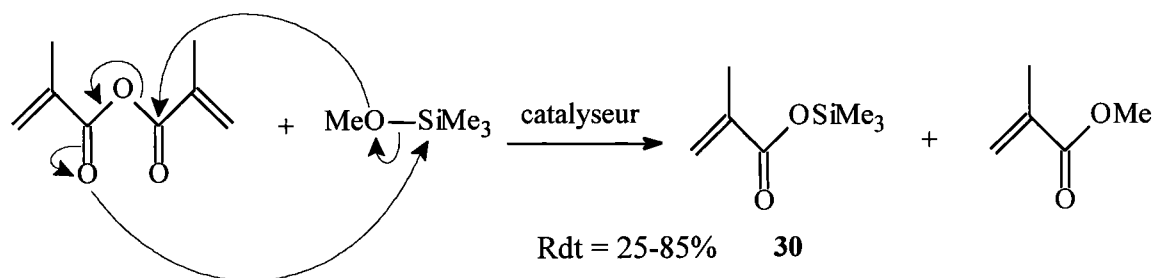


Figure II-9 : Réaction à partir de l'anhydride méthacrylique.

Les stabilisants utilisés sont le BHT et le topanol A car ils sont moins sensibles à l'anhydride méthacrylique que l'EMHQ, qui forme un ester avec celui-ci à cause de sa fonction hydroxyle libre et qui le rend alors inefficace (figure II-10). En effet, des tests effectués au C.R.D.E. ont montré que l'EMHQ est particulièrement apte à être estérifié par des anhydrides tels l'AMA₂O ou l'anhydride acétique, alors que les autres stabilisants le sont moins.

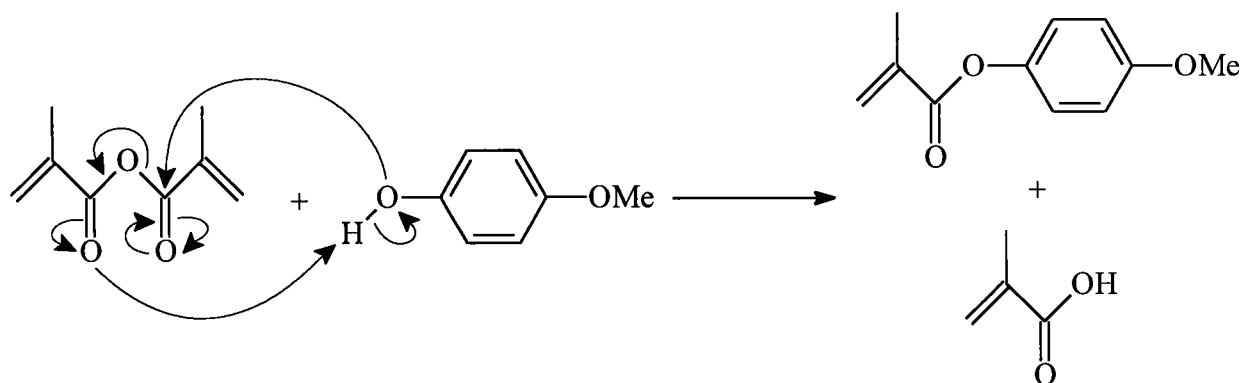


Figure II-10 : Réaction de l'anhydride méthacrylique sur l'EMHQ.

De nombreux catalyseurs ont été testés et une optimisation du temps de réaction et de la quantité de catalyseur a été effectuée (Tableau II-6). La réaction est effectuée à 100°C.

Essais	Catalyseur	Durée (h)	Rdt (%)
40	/	6	29
41	1-MIM (1% en masse)	6	83
42	1-MIM (0,5% en masse)	6	82
43	1-MIM (0,5% en masse)	3	69
44	DMAP (1% en masse)	6	85
45	DMAP (0,5% en masse)	6	83
46	DMAP (0,5% en masse)	3	82
47	Montmorillonite K10 (1% en masse)	6	47
48	Montmorillonite K10 (0,5% en masse)	6	45
49	Montmorillonite K10 (0,5% en masse)	3	45
50	APTS,H ₂ O (1% en masse)	6	25
51	APTS,H ₂ O (0,5% en masse)	6	27
52	APTS,H ₂ O (0,5% en masse)	3	35
53	ZnCl ₂ (1% en masse)	6	70
54	ZnCl ₂ (0,5% en masse)	6	72
55	ZnCl ₂ (0,5% en masse)	3	76

Tableau II-6 : Résultats de la synthèse à partir de l'anhydride méthacrylique.

Les catalyseurs ont été ajoutés à hauteur de 0,5% et 1% en masse par rapport à la charge totale. Les rendements sont déterminés par analyse du brut réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.

Nous constatons, dans un premier temps, que nous formons du méthacrylate de triméthylsilane et que les meilleurs rendements sont obtenus avec le 1-MIM, le DMAP et le ZnCl₂. Cependant, alors que pour le 1-MIM, on constate un maximum de rendement vers 6h, l'utilisation de ZnCl₂ et de DMAP diminue ce temps de réaction pour passer à 3h. Il semble donc que cette réaction aboutisse à une limite vers 80% et nous retrouvons les produits de départ dans les 20% restant.

Néanmoins, l'utilisation d'acide paratoluènesulfonique monohydraté, conduit au méthacrylate de triméthylsilane avec un rendement assez faible de 27%, mais aussi conduit à la formation d'hexaméthylidisiloxane en quantité non négligeable. Il semble, qu'à l'instar de la réaction avec le méthacrylate de méthyle et l'acide méthacrylique, le méthoxytriméthylsilane se condense sur lui-même ou sur le triméthylsilanol issus de l'hydrolyse acide vu dans le paragraphe 2). L'anhydride méthacrylique est toutefois plus réactif que l'acide méthacrylique, puisque le rendement en méthacrylate de triméthylsilane est plus important.

Nous avons pu synthétiser du méthacrylate de triméthylsilane, à partir d'anhydride méthacrylique et de méthoxytriméthylsilane, avec des rendements encourageants. Nous pouvons donc raisonnablement envisager la synthèse de méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir de l'anhydride méthacrylique.

3-2) Synthèse à partir du méthoxytri-n-butylsilane :

La synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir de l'anhydride méthacrylique et du méthoxytri-n-butylsilane a été réalisée en utilisant les catalyseurs retenus précédemment (1-MIM, DMAP, ZnCl_2 et Amberlyst A15) (Figure II-11).

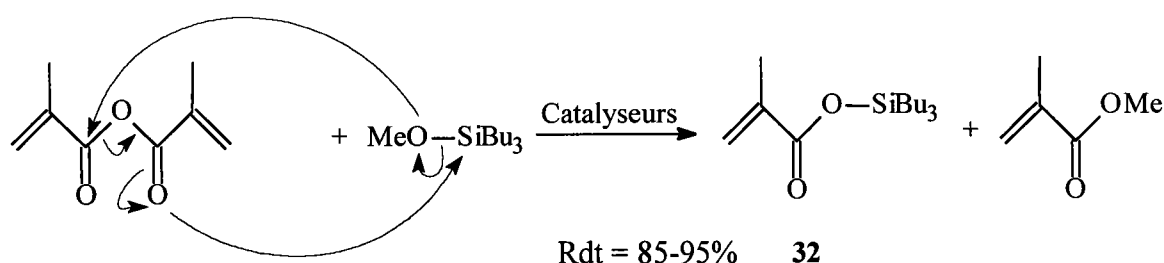


Figure II-11 : Réaction entre l'anhydride méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane.

Les inhibiteurs de radicaux utilisés sont le BHT et le topanol A. Les catalyseurs, sont alors ajoutés, puis le méthacrylate de tri-n-butylsilane. Le méthacrylate de méthyle alors formé est distillé au fur et à mesure qu'il se forme afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers le méthoxytri-n-butylsilane. Les rendements sont déterminés par analyse du brut final par chromatographie en phase gazeuse, une fois que le méthacrylate de méthyle a été distillé au maximum.

Des essais ont été effectués avec le N-méthylimidazole (1-MIM) comme catalyseur, car il a donné de bons résultats lors de la réaction avec le méthoxytriméthylsilane bien qu'inférieurs à ceux obtenus avec le DMAP. Cependant, il est bon marché et a un intérêt industriel car il est liquide et donc plus aisément manipulable. Il a donc été testé en premier et une optimisation de la réaction a permis d'ajuster la durée de la réaction, ainsi que le rapport molaire entre l'anhydride méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane (Tableau II-7).

Essais	R.M.	T° (°C)	Durée (h)	Rdt (%)
56	1,2	100	5	90
57	1,1	100	5	85
58	1,1	100	6	95

Tableau II-7 : Résultats de la synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane.

Les rendements, déterminés à partir du brut réactionnel par chromatographie en phase gazeuse, sont très bons mais il convient de distiller le méthacrylate de tri-n-butylsilane, afin qu'il soit le plus pur possible.

La distillation du méthacrylate de tri-n-butylsilane se fait sous pression réduite la plus basse possible afin d'éviter de surchauffer le brut réactionnel et de former des sous-produits indésirables comme des télomères (le plus souvent des dimères ou des trimères) du méthacrylate de tri-n-butylsilane. Les contraintes liées au montage ne nous permettent pas de descendre en dessous de 3mmHg. A cette pression, les vapeurs de méthacrylate de tri-n-butylsilane distillent à 134°C et le milieu réactionnel est chauffé à environ 145°C. Les réactifs n'ayant pas réagi, le méthacrylate de méthyle issus de la réaction et l'anhydride méthacrylique en excès sont distillés avant le méthacrylate de tri-n-butylsilane. Afin d'obtenir un produit très pur, une fraction intermédiaire, entre la fin de la distillation des réactifs de départ et le début de la distillation du méthacrylate de tri-n-butylsilane, est éliminée. La distillation du MASiBu_3 ne débute qu'au pallier correspondant à la température d'ébullition de celui-ci à la pression correspondante.

Afin d'obtenir un produit très pur, nous avons arrêté la distillation avant qu'elle ne s'achève totalement et ainsi, nous avons évité de surchauffer le brut réactionnel restant dans le

réacteur. Les puretés du méthacrylate de tri-n-butylsilane, résultants de la distillation des essais 56, 57 et 58 et déterminés par chromatographie en phase gazeuse, sont très correctes puisqu'elles atteignent respectivement 97%, 96% et 99%.

Cependant, nous avons constaté un voile jaunâtre dans les solutions distillées, ce qui nous a obligé à pousser l'analyse de ces produits plus en avant et notamment par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse du service analyse du CRDE. Il en résulte que des traces de 1-MIM se retrouvent dans le distillat.

Il semble donc que des traces de 1-MIM soient emportées lors de la distillation des bruts réactionnels. Etant donné que le méthacrylate de tri-n-butylsilane doit être fourni au client d'ARKEMA, afin de valider la méthode de synthèse, et qu'il entre dans la composition de peintures, il doit être totalement incolore. De plus, les traces de 1-MIM pourraient influencer la vitesse d'hydrolyse du méthacrylate de tri-n-butylsilane. Nous avons donc décidé d'utiliser un autre catalyseur pour mener à bien cette réaction.

Pour cela, nous avons utilisé la DMAP qui avait donné de bons résultats lors de la synthèse du méthacrylate de triméthylsilane. La réaction se fait dans les mêmes conditions que précédemment et des optimisations ont également été réalisées (Tableau II-8).

Essais	R.M.	T° (°C)	Durée (h)	Rdt (%)
59	1,2	100	5	91
60	1,1	100	5	90
61	1,1	100	6	95

Tableau II-8 : Résultats de la synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane par la DMAP.

Les rendements déterminés par chromatographie en phase gazeuse des bruts réactionnels après distillation d'un maximum de méthacrylate de méthyle sont aussi très corrects. Nous avons donc distillé ces mélanges dans les mêmes conditions de températures, de pressions et avec les mêmes modes opératoires et nous nous sommes arrêtés avant de surchauffer le milieu réactionnel. Nous obtenons des taux de pureté respectivement de 98%, 97% et 99%. Les distillats sont incolores, mais, après une analyse minutieuse, nous avons

constaté des traces de DMAP, dû à un entraînement de celui-ci lors de la distillation, du fait d'une température de fusion proche de celles rencontrées lors du soutirage du produit.

Nous devons donc utiliser un autre catalyseur qui ne distille pas avec le méthacrylate de tri-n-butylsilane. Nous avons donc testé la réaction avec le chlorure de zinc (ZnCl_2), qui nous avait permis de synthétiser le méthacrylate de triméthylsilane.

Les conditions opératoires restent les mêmes et seul le catalyseur change. Les optimisations et les différents résultats sont regroupés dans le tableau II-9.

Essais	Catalyseur	R.M.	T° (°C)	Durée (h)	Rdt (%)
62	ZnCl_2	1,2	100	5	90
63	ZnCl_2	1,1	100	5	88
64	ZnCl_2	1,1	100	6	94

Tableau II-9: Résultats de la synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane avec ZnCl_2 .

Nous constatons, là encore, que les rendements sont très bons et les milieux réactionnels sont distillés suivant la même méthode que précédemment.

Durant la distillation, lors de la phase de soutirage des réactifs qui n'ont pas réagit, nous avons constaté l'apparition, dans la tête de distillation et dans le réfrigérant de notre colonne à distiller, de polymères de l' AMA_2O . Ces polymères n'avaient pas été observés auparavant. Il semble donc que le chlorure de zinc favorise l'apparition de polymères à haute température. Des essais en tube de chauffage d'anhydride méthacrylique en présence de chlorure de zinc ont confirmé la polymérisation de l' AMA_2O . Cependant, ces polymères se forment lors de la distillation de l' AMA_2O qui n'a pas réagit et avant la distillation du méthacrylate de tri-n-butylsilane.

Les puretés sont respectivement de 96%, 94% et 99%. Les distillats sont incolores et leur analyse n'a révélé aucune présence de chlorure de zinc. Nous avons donc fourni le produit, dont le taux de pureté est le plus élevé, au client d'ARKEMA, qui nous a indiqué que la vitesse d'hydrolyse de ce méthacrylate de tri-n-butylsilane était trop rapide pour leurs

spécifications et qu'elle était supérieure à celle du méthacrylate de tri-n-butylsilane issus de la synthèse entre le méthacrylate de potassium et le chlorotri-n-butylsilane.

Il semble donc que le fait d'utiliser le chlorure de zinc comme catalyseur soit à l'origine de l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse du méthacrylate de tri-n-butylsilane. De nouvelles analyses sur le produit envoyé ont été faites sans succès. Une analyse par ionisation de flamme n'a montré aucune présence de zinc, ce qui confirme les analyses par GC-SM. De plus, une analyse potentiométrique du chlore n'a pas montré la présence de chlores libres dans le distillat. Cependant, l'hydrolyse des alkyloxytrialkylsilanes par catalyse acide est connue et notamment avec l'acide chlorhydrique. Nous avons donc testé l'hydrolyse de notre méthacrylate de tri-n-butylsilane en présence de HCl et nous avons constaté qu'il s'hydrolysait rapidement en le suivant par chromatographie en phase gazeuse. Nous avançons l'hypothèse que des traces d'acide chlorhydrique, issues du chlorure de zinc et indétectables car en dessous des seuils d'analyse, soient à l'origine de l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse du méthacrylate de tri-n-butylsilane.

L'utilisation de l'anhydride méthacrylique avec le méthoxytri-n-butylsilane est une voie de synthèse très prometteuse, car elle permet l'obtention du MASiBu_3 en une seule étape, ce qui est appréciable dans le milieu industriel. Il nous fallait donc trouver un catalyseur permettant de mener à bien cette réaction, avec des rendements voisins de ceux obtenus précédemment, sans leurs inconvénients. Or, lors des synthèses effectuées à partir de trialkylsilanes et d'anhydride acétique, nous avons utilisé la résine Amberlyst A15 comme catalyseur et celle-ci avait donné des résultats comparables au chlorure de zinc. Nous n'avons pas utilisé les Montmorillonites lors de cette synthèse bien qu'elles aient montrées leur efficacité, car ce sont des poudres très fines qui sont difficilement manipulables lors du chargement des produits ou lors de l'étape de filtration avant la distillation. Nous avons donc décidé d'utiliser la résine Amberlyst A15 car elle se présente sous forme de billes et est donc plus aisément utilisable dans un processus industriel.

Les conditions opératoires sont presque identiques à celles citées précédemment, mis à part la température de réaction. Au départ, celle-ci a été abaissée à 75°C car la résine craint les trop fortes températures. Le stabilisant utilisé est le Topanol CA, à raison de 2000ppm par rapport à la charge totale en réactifs, car il a une meilleure tenue vis-à-vis de l'anhydride méthacrylique et à moins tendance à s'adsorber sur la résine. Nous avons effectué différents essais qui nous ont permis d'ajuster la température, ainsi que la quantité de catalyseur utilisée (exprimée en % en masse par rapport à la charge totale en réactifs). Les différents résultats sont regroupés dans le tableau II-10.

Essais	Amberlyst A15	T° (°C)	Durée (h)	Rdt (%)
65	2% en masse	90	6	94
66	1% en masse	90	6	92
67	1% en masse	75	6	95

Tableau II-10 : Résultats de l'utilisation de la résine Ambertyst A15.

Le mode opératoire ne diffère pas de celui utilisé précédemment ; ainsi le méthacrylate de méthyle est distillé au fur et à mesure de sa formation afin de déplacer l'équilibre de la réaction. Les rendements sont, là encore, déterminés par CPG du brut réactionnel avant distillation du méthacrylate de tri-n-butylsilane. Ils sont très bons et comparables aux rendements obtenus par les catalyseurs utilisés plus haut. Nous constatons une légère augmentation du rendement de l'essai 67 par rapport à l'essai 66, alors que la quantité de catalyseur est la même, et que la température de réaction est plus basse. Cela est sans doute dû à une légère perte de réactivité de la résine à 90°C.

La réaction se fait sans la formation de sous-produits et seuls les réactifs de départ, qui n'ont pas réagi ou mis en excès, ont été récupérés lors de leur distillation avant celle du MASiBu₃. Afin de ne pas détériorer la résine lors de la distillation du méthacrylate de tri-n-butylsilane, qui s'effectue à haute température, le brut réactionnel final est filtré sur verre fritté et la résine est alors récupérée. Le filtrat est distillé dans les mêmes conditions que précédemment. Les taux de pureté sont respectivement de 98% pour les essais 65, 66 et de 99,5% pour l'essai 67. L'analyse en CPG-SM a confirmé le taux de pureté et n'a pas décelé de traces de catalyseur.

Le produit dont la pureté est la plus grande a été fourni au client d'ARKEMA qui nous a confirmé que le produit répondait à leurs exigences en matière d'hydrolyse, en vue de sa future utilisation en tant que peinture antifouling.

3-3) Conclusion :

Nous avons donc réussi la synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir d'anhydride méthacrylique et de méthoxytri-n-butylsilane avec différents catalyseurs, tels le 1-MIM, la DMAP, le ZnCl₂ et la résine Amberlyst A15 avec de très bons rendements. Cependant, les trois premiers catalyseurs ont montré des inconvénients. En effet, des traces de catalyseurs ont été retrouvées dans le produit final après distillation pour le 1-MIM et la

DMAP. Le chlorure de zinc a été également écarté, car il induisait de l'acide chlorhydrique dans le produit distillé qui accélérerait sa vitesse d'hydrolyse et rendait inutilisable le MASiBu_3 pour son utilisation dans les peintures antifouling. La résine Amberlyst A15 a, par contre, donné de très bons résultats et le méthacrylate de tri-n-butylsilane distillé issu de cette réaction a été validé à la suite des tests d'hydrolyses.

4) Synthèse à partir de l'acétoxytri-n-butylsilane :

D'après la bibliographie, nous avons vu que les acétoxytrialkylsilanes sont utilisés en tant qu'agent silylant et offrent une bonne alternative aux composés halogénés tels que les chloroalkylsilanes. Notre objectif a été d'utiliser l'acétoxytri-n-butylsilane comme intermédiaire dans la synthèse du composé **32**. En effet, les bons résultats recueillis par le méthacrylate de tri-n-butylsilane lors des tests d'hydrolyse pour une future exploitation dans les peintures antifouling nous ont conduit à orienter notre démarche vers les composés tri-n-butylés. C'est dans cette démarche que la voie acétoxytri-n-butylsilane s'inscrit. Ce composé peut être préparé par réaction entre le tri-n-butylsilane et l'anhydride acétique, mais également à partir du méthoxytri-n-butylsilane, comme nous le présentons maintenant.

4-1) Synthèse de l'acétoxytri-n-butylsilane :

Dans le but de rechercher de nouvelles voies d'obtentions pour la synthèse des acétoxytri-n-butylsilanes, l'anhydride acétique a été utilisé et de nombreux catalyseurs d'esterification et de transestérification ont été testés.

4-1-1) Utilisation de tri-n-butylsilane (Bu_3SiH) :

Les trialkyl-H-silanes sont des liquides incolores qui sont souvent utilisés comme agent silylant. Leur inconvénient est en partie dû à leur facile hydrolyse à l'air et surtout leur réactivité avec les doubles liaisons. Dans le but d'éviter toute réaction secondaire avec la double liaison des méthacrylates, nous nous sommes orientés vers des intermédiaires réactionnels de type acétoxytrialkylsilanes. L'utilisation de ces intermédiaires comme agents silylants est très répandue dans la chimie des groupements protecteurs.

4-1-1-1) Synthèse :

Nous avons effectué un grand nombre d'essais avec un large panel de catalyseurs. La réaction entre le tri-n-butylsilane et l'anhydride acétique est présentée ci-dessous (Figure II-12). Les conditions opératoires sont normées afin de déterminer quel catalyseur est le plus performant. Le catalyseur le plus usuel dans les réactions de silylation avec un organosilane est le chlorure de zinc.

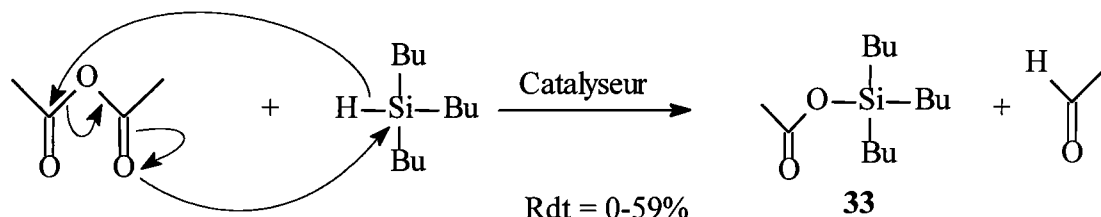


Figure II-12 : Réaction du tri-n-butylsilane sur l'anhydride acétique.

La réaction se fait dans un ballon tricol sans solvant à 90°C et sous atmosphère inerte d'azote. Les réactifs sont utilisés dans les proportions stœchiométriques. Les catalyseurs sont introduits à hauteur de 5% en masse par rapport au tri-n-butylsilane et les durées mentionnées dans le tableau II-11 correspondent au temps maximum nécessaire pour obtenir le rendement optimum. Les rendements sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

Essais	Catalyseurs	Durée (h)	Rdt (%)
68	ZnCl ₂	24	58
69	DMAP	24	5
70	1-MIM	24	4
71	Amberlyst A15	24	47
72	P(Ph) ₃	72	0
73	Montmorillonite KSF	24	1
74	Montmorillonite K10	4.5	59
75	CMPI	24	0
76	Imidazole	24	0
77	Zr(Acac) ₄	24	0
78	ClSiMe ₃	24	0
79	/	28	0

Tableau II-11 : Résultats de la synthèse à partir du tri-n-butylsilane.

ZnCl_2 : Chlorure de zinc

DMAP : Diméthylaminopyridine

1-MIM : N-méthylimidazole

P(Ph)_3 : triphénylphosphine

CMPI : Iodure de 2-chloro,1-méthylpyridinium

Zr(Acac)_4 : Tétraacétylacétonate de zirconium

Nous constatons dans un premier temps, que les rendements obtenus sont loin d'être satisfaisants pour une application industrielle. La réaction avec le chlorure de zinc, qui nous sert de référence, donne un rendement de 58% ce qui est de l'ordre de grandeur des rendements obtenus dans la littérature.

Nous constatons que la résine Amberlyst A15 permet d'obtenir un rendement sensiblement équivalent pour une même durée de réaction. L'utilisation de la Montmorillonite K10, bien qu'écartée lors de la réaction avec le méthoxytri-n-butylsilane et l' AMA_2O (cf 3-2) car difficilement utilisable en industrie du fait de sa pulvérulence, nous a permis de réduire considérablement le temps de réaction pour atteindre le rendement maximal qui est de l'ordre de grandeur de celui obtenu avec le chlorure de zinc. Lors de l'analyse en chromatographie en phase gazeuse et en RMN ^1H , nous constatons que, pour les synthèses qui ont donné de l'acétoxytri-n-butylsilane, il reste encore des réactifs de départ, ce qui tend à penser que la réaction est très lente et qu'elle atteint un maximum vers 60%.

Avec les autres catalyseurs, la réaction ne donne pas ou très peu d'acétoxytri-n-butylsilane et nous retrouvons les produits de départ. L'essai 79 a été réalisé sans catalyseur et même au bout de 28h, la réaction ne donne rien : un catalyseur est donc nécessaire pour la formation d'acétoxytri-n-butylsilane à partir du tri-n-butylsilane.

4-1-1-2) Conclusion :

Nous avons donc tenté de réaliser la synthèse d'acétoxytri-n-butylsilane à partir de tri-n-butylsilane, d'anhydride acétique et de catalyseurs variés, afin de l'utiliser comme possible intermédiaire de synthèse pour la formation de méthacrylate de tri-n-butylsilane. Cependant, les rendements obtenus ne sont pas satisfaisant pour pouvoir poursuivre cette synthèse à un niveau industriel. C'est pourquoi, nous avons envisagé d'utiliser une autre voie de synthèse faisant intervenir des méthoxytrialkylsilanes.

4-1-2) Utilisation de méthoxytri-n-butylsilane (MeOSiBu₃) :

La figure II-13 présente la réaction envisagée entre le méthoxytri-n-butylsilane et l'anhydride acétique pour former l'acétoxytri-n-butylsilane.

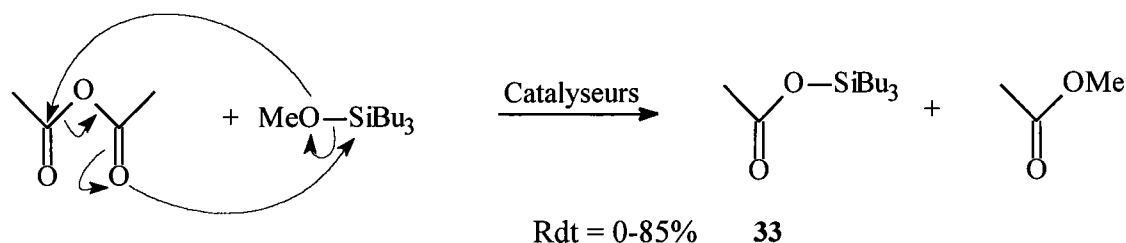


Figure II-13 : Synthèse de l'acétoxytri-n-butylsilane à partir d'anhydride acétique.

Un grand nombre d'essais a été réalisé avec un panel de catalyseurs très important, afin de déterminer lesquels sont susceptibles de former l'acétoxytri-n-butylsilane avec un bon rendement. La quantité de catalyseurs est exprimée en pourcentage en masse par rapport à la masse de méthoxytri-n-butylsilane. Ces réactions sont menées sous atmosphère inerte d'azote. La température de réaction est de 90°C et le rapport molaire entre le méthoxytri-n-butylsilane et l'anhydride acétique est fixé à 1 pour tous les essais. Suite aux rendements très moyens observés pour les réactions avec le tri-n-butylsilane, nous avons décidé de maintenir l'utilisation des Montmorillonites qui ont donné les meilleurs résultats afin d'avoir un choix de catalyseurs plus étendu. Le tableau II-12 récapitule les différents essais effectués avec les rendements calculés par chromatographie en phase gazeuse.

Essais	Catalyseurs	Durée (h)	Rdt (%)
80	ZnCl ₂	2	72
81	ClSiMe ₃	12	50
82	ZrF ₄	14	5
83	P(Ph) ₃	24	6
84	1-MIM	24	85
85	DMAP	6	66
86	"CMPI"	72	68
87	Imidazole	24	36
88	"DHU"	12	0
89	"CDI"	24	61
90	Montmorillonite K10	2	79
91	Montmorillonite KSF	3	72
92	Amberlyst A15	2	85
93	/	288	31

Tableau II-12 : Synthèse de l'acétoxytri-n-butylsilane par divers catalyseurs.

CMPI : Iodure de 2-Chloro,1-méthylpyridinium.

DHU : N,N'-Dicyclohexylurée.

CDI : 1,1'-Carbonyldiimidazole.

Nous pouvons constater que les rendements obtenus sont très hétéroclites allant de 0% à 85%. Le catalyseur le plus adapté est l'Amberlyst A15. Il est à noter qu'avec le chlorure de zinc et le 1-MIM, avec qui nous avons déjà eu de très bons résultats lors de la synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir de l'anhydride méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane, nous obtenons des rendements similaires. On peut remarquer également, les bons résultats obtenus par les Montmorillonites KSF et K10.

Le chlorure de zinc ou la résine Amberlyst A15 sont, encore une fois, appropriés pour les réactions avec l'anhydride acétique. L'acétoxytri-n-butylsilane a alors été purifié par distillation sous pression réduite avec un taux de pureté, déterminé par CPG, de 95%.

Nous avons réussi la synthèse d'acétoxytri-n-butylsilane à partir de méthoxytri-n-butylsilane et d'anhydride acétique en utilisant un large panel de catalyseurs peu utilisés pour ce genre de réaction. Les rendements obtenus diffèrent assez sensiblement en fonction des catalyseurs utilisés. Cependant, le chlorure de zinc, la N-méthylimidazole, la résine Amberlyst A15 et les Montmorillonites ont permis de réaliser cette synthèse avec des rendements très corrects et un temps de réaction relativement court. Il convient donc, maintenant, de synthétiser le méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir de l'acétoxytri-n-butylsilane.

4-2) Réaction avec l'acide méthacrylique (AMA) :

Deux méthodes peuvent être employées : la première consiste à utiliser l'acétoxytri-n-butylsilane synthétisé en 4-1), en le faisant réagir avec l'acide méthacrylique et le chlorure de zinc (Figure II-14).

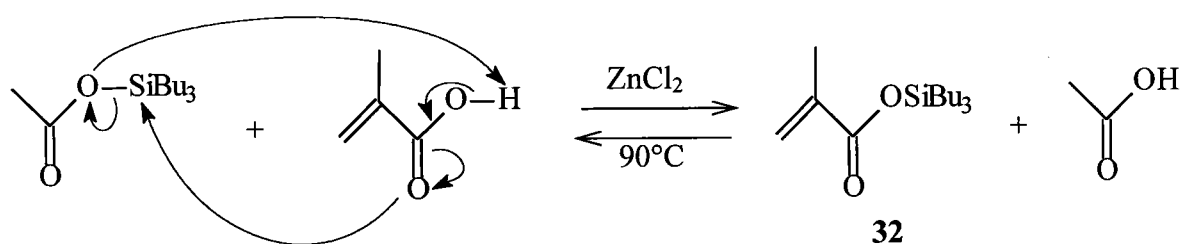


Figure II-14 : Synthèse à partir d'acétoxytri-n-butylsilane.

Pour cela, nous avons utilisé le montage décrit dans le paragraphe IV) de la partie expérimentale, en utilisant le même mode opératoire que celui décrit lors de la synthèse entre le méthoxytri-n-butylsilane et l'anhydride méthacrylique. Nous avons fait la réaction à 90°C, avec un léger excès d'acide méthacrylique (1,1eq), 5% en masse de ZnCl_2 par rapport à l'acétoxytri-n-butylsilane et pendant 6h. Les stabilisants utilisés sont le BHT et le topanol A à raison de 2000 ppm. L'acide acétique alors formé, est distillé au fur et à mesure de sa formation, afin d'aboutir à la formation maximale de MASiBu_3 plus rapidement. Lorsque tout l'acide acétique est éliminé, le brut réactionnel est analysé par CPG et le rendement obtenu est de 88%.

Nous constatons que la réaction n'est pas totale, et que des produits de départ sont encore présents. Il convient d'améliorer ce rendement et pour cela, une seconde méthode a été envisagée. Il s'agit de la réaction dite en « one pot » du méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir du méthoxytri-n-butylsilane, de l'anhydride acétique et de l'acide méthacrylique.

La figure II-15 nous montre le schéma réactionnel envisagé pour la synthèse du méthoxytri-n-butylsilane. Au départ, le chlorure de zinc est utilisé comme catalyseur puisqu'il nous a déjà permis de synthétiser le méthacrylate de tri-n-butylsilane avec la première méthode avec un rendement satisfaisant et en optimisant les paramètres de réaction.

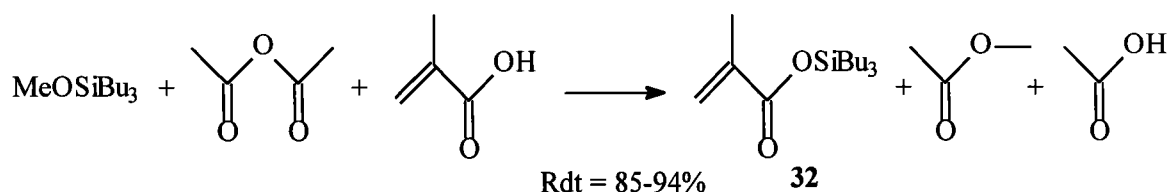


Figure II-15 : Synthèse en une étape du méthacrylate de tri-n-butylsilane.

La synthèse utilise le montage décrit dans le paragraphe IV) de la partie expérimentale, avec le même mode opératoire déjà décrit dans le paragraphe 4-1). Cette réaction se fait en deux étapes. Le méthoxytri-n-butylsilane, l'anhydride acétique, le chlorure de zinc, le BHT et le Topanol A sont chauffés à 110°C. Lorsque l'acétate de méthyle formé est à fort reflux, l'acide méthacrylique est ajouté tout en soutirant l'acétate de méthyle en prenant soin d'ajouter l'AMA dans les mêmes proportions que nous soutirons l'acétate de méthyle. Enfin, l'acide acétique puis l'acide méthacrylique en excès sont éliminés. La réaction dure environ 6 heures.

De nombreux essais ont été réalisés afin d'optimiser les rendements et la quantité de catalyseur utilisé (Tableau II-13).

Essais	ZnCl ₂	T° (°C)	R.M.	Stabilisants	Rdt (%)
94	1g/mol	100	2	BHT, Topanol A	91
95	0,5g/mol	100	1,2	BHT, Topanol A	94
96	0,25g/mol	100	2	BHT, Topanol A	90
97	0,25g/mol	130	1,3	CB (1000 ppm)	94
98	0,5g/mol	120	1,3	CB (3000 ppm)	90
99	0,5g/mol	120	1,3	PTZ (3000 ppm)	85

Tableau II-13 : Résultat de la synthèse en une étape du MASiBu₃ (17).

Les quantités de catalyseur introduites sont calculées en g / mol de MeOSiBu₃. Les quantités de stabilisants introduites sont de 2000 ppm par rapport à la charge pour le Topanol A, BHT et le CB. Le rapport molaire entre l'anhydride acétique et le méthoxytri-n-butylsilane est gardé constant à 1 équivalent.

Les rendements sont déterminés par CPG du brut réactionnel prélevé après la distillation de l'acide méthacrylique. Ils sont plutôt bons (85-94%) et les différents essais nous ont permis d'optimiser la température de réaction, la quantité de catalyseur, le rapport molaire entre l'acide méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane et le stabilisant à employer. Cependant, lors de ces essais, nous avons constaté que tout le méthoxytri-n-butylsilane n'avait

pas entièrement réagi. La formation d'une petite quantité de télomères de l'acide méthacrylique a pu être évitée en utilisant du CB comme stabilisant à hauteur de 3000 ppm.

Le méthacrylate de tri-n-butylsilane est alors distillé sous pression réduite suivant le mode opératoire classique. Les taux de pureté sont excellent et avoisinent les 99%. Le problème d'hydrolyse trop rapide du MASiBu_3 s'est à nouveau reproduit, confirmant ainsi le rôle du chlorure de zinc dans ce phénomène.

De ce fait, nous avons repris le même mode opératoire mais en utilisant cette fois la résine Amberlyst A15 et le topanol CA comme stabilisant à hauteur de 2000ppm. Les optimisations effectuées, ainsi que les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-14.

Essais	Amberlyst A15	T° (°C)	R.M.	Durée	Rdt (%)
100	2% en masse	90	1,5	6	91
101	1% en masse	90	1,5	4	90
102	1% en masse	80	1,2	2	95

Tableau II-14 : Résultats en utilisant la résine Amberlyst A15.

Le rapport molaire entre l'anhydride acétique et le méthoxytri-n-butylsilane est gardé constant à 1 équivalent, alors que celui entre l'acide méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane passe de 1,5 à 1,2. La durée de la réaction a également été optimisée et passe de 6h à 2h. Les rendements sont déterminés avant la distillation du MASiBu_3 par CPG du brut réactionnel. Ils sont très bons et atteignent 95% pour l'essai 102.

La distillation du méthacrylate de tri-n-butylsilane a été effectuée suivant la méthode décrite dans les paragraphes précédents. Les taux de pureté obtenus sont respectivement de 98% pour les essais 100 et 101 et de 99% pour l'essai 102. Le produit dont la pureté est la plus grande a été envoyé chez le client d'ATOFINA et répond aux spécifications requises en matière d'hydrolyse.

4-3) Conclusion :

Nous avons donc réussi la synthèse du méthacrylate de tri-n-butylsilane à partir d'acétoxytri-n-butylsilane et d'acide méthacrylique par deux méthodes. La première consiste en la synthèse au préalable de l'acétoxytri-n-butylsilane, suivi de la réaction entre celui-ci et l'acide méthacrylique. Les rendements obtenus sont bons, mais pas supérieurs à 85%. La deuxième méthode est la synthèse en « one pot » du MASiBu₃ par réaction d'anhydride acétique sur le méthoxytri-n-butylsilane. Une mise au point du protocole opératoire a permis d'obtenir de très bons rendements, que ce soit avec le chlorure de zinc, ou avec la résine Amberlist 15. Cette deuxième méthode a été reproduite au pilote d'ARKEMA et a permis de la valider en conditions semi-industrielles.

III) Conclusion :

Nous avons vu, dans ce chapitre, différentes méthodes de synthèses des trois méthacrylates de trialkylsilane ciblés, le méthacrylate de triméthylsilane, le méthacrylate de diméthyltertbutylsilane et le méthacrylate de tri-n-butylsilane. Les méthodes employées, faisaient intervenir des réactifs silylés différents et les résultats obtenus n'ont pas toujours été à la hauteur de nos exigences.

En effet, la réaction avec les alkylsilanes n'a pas donné de résultats satisfaisant en terme de rendement pour l'utilisation dans l'industrie. Par contre, les synthèses à partir de trialkylchlorosilanes et de méthoxytrialkylsilanes nous ont donné toute satisfaction, tant en terme de rendement qu'en vitesse de réaction.

Nous avons donc pu synthétiser les méthacrylates silanés escomptés avec des taux de pureté très bons : la description de leur copolymérisation est décrite dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Synthèse des polymères méthacryliques silanés

<u>I) Copolymérisation des monomères silanés:</u>	131
<u>II) Calcul des rapports de réactivité :</u>	132
<u>III) Conclusion :</u>	135

Chapitre III : Synthèse des polymères méthacryliques silanés

La copolymérisation des monomères méthacryliques silanés se fait par polymérisation radicalaire en solution. La description des mécanismes entrant en jeu dans la polymérisation radicalaire est décrite dans le chapitre III de la partie synthèse de polymères méthacrylique à fonctions complexantes.

I) Copolymérisation des monomères silanés :

Les monomères méthacryliques silanés, synthétisés dans le chapitre II, ont été copolymérisés avec le méthacrylate de méthyle (Figure III-1) par voie radicalaire.

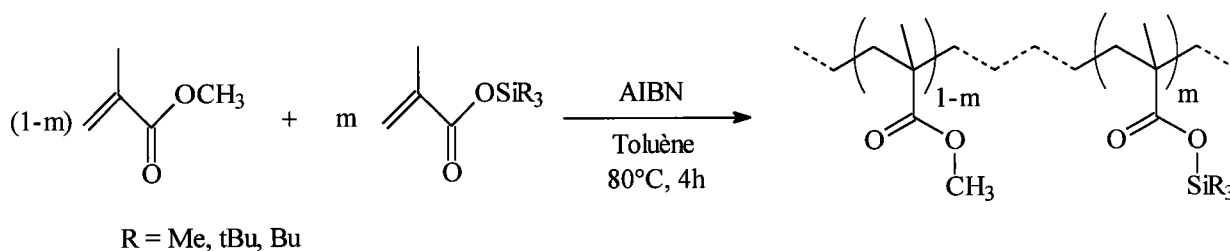


Figure III-1 : Copolymérisation radicalaire de monomères silanés.

Précisons que comme pour les autres copolymérisations décrites dans la partie I, les concentrations en réactifs sont :

- $[\text{AIBN}]_0 = 0,005 \text{ M}$
- $[\text{Monomère}]_0 + [\text{MAM}]_0 = 1 \text{ M}$.

De même, les conditions réactionnelles sont conservées : température de 80°C, temps de réaction de 4h, ajout d'EMHQ comme stabilisant.

La réaction de copolymérisation est la suivante (Figure III-3).

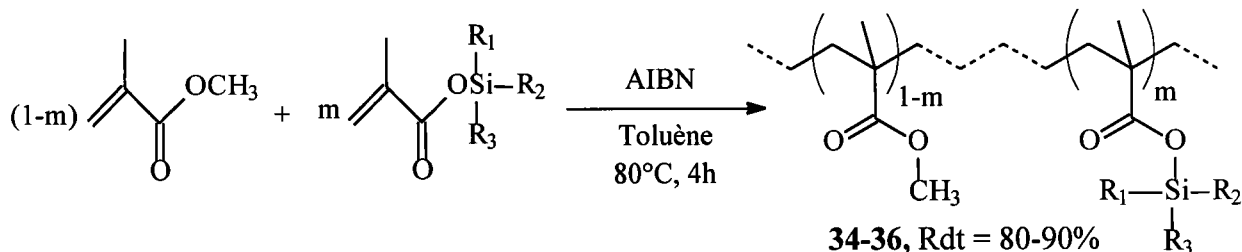


Figure III-3 : copolymérisation radicalaire des méthacrylates silanés.

Les résultats obtenus pour la copolymérisation des méthacrylates de trialkylsilanes avec le méthacrylate de méthyle sont regroupés dans le tableau III-1.

Essais	Copolymères	m	R1	R2	R3	Rdt (%)
103	34	0,2	Me	Me	Me	90
104	35	0,2	Me	Me	tBu	85
105	36	0,2	Bu	Bu	Bu	80

Tableau III-1 : résultats des copolymérisations.

Les rendements de polymérisation sont corrects, notamment dans le cas où le copolymère est triméthylsilylé.

Nous avons pu réaliser la copolymérisation des méthacrylates de trialkylsilane avec le méthacrylate de méthyle et obtenus des rendements satisfaisants.

II) Calcul des rapports de réactivité :

Le mode de calcul, ainsi que les définitions de rapports de réactivité sont décrits dans le chapitre III de la partie synthèse de monomères et polymères méthacryliques à fonctions complexantes.

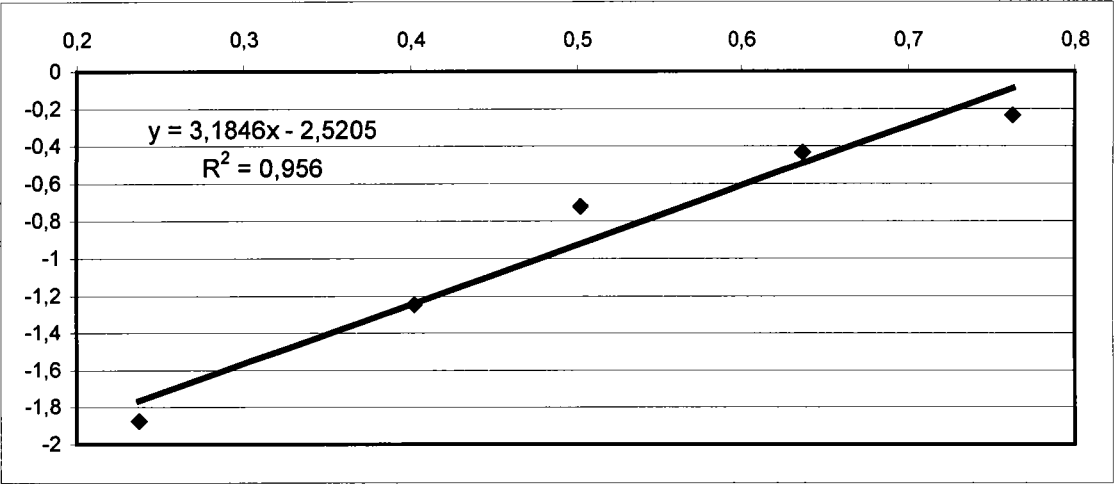
Nous avons calculé les rapports de réactivité pour les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de trialkylsilane), ce qui correspond aux copolymères numérotés **34**, **35**, **36**.

Les copolymères silanés ont été synthétisés en solution dans le toluène (7,3 eq) avec de l'AIBN comme initiateur de radicaux libres (1% molaire) et nous avons utilisé différents pourcentages de méthacrylate de méthyle (MAM) par rapport aux monomères silanés (90/10, 80/20, 70/30, 60/40 et 50/50).

Les calculs des rapports de réactivité sont donnés dans les figures III-4 à III-6.

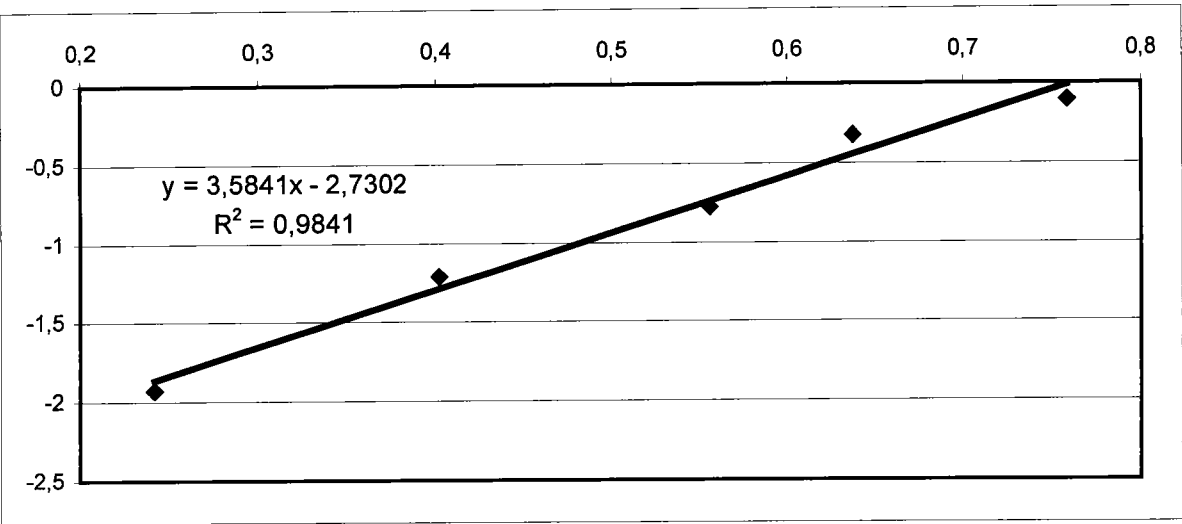
x_0	X'	Y'	Y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,0786	0,9214	0,085304971	0,2718	1,62	0,211830839
0,25	0,165	0,835	0,19760479	0,2622	1,62	0,213222139
0,428571429	0,2727	0,7273	0,374948439	0,2478	1,62	0,222622509
0,666666667	0,348	0,652	0,533742331	0,2343	1,62	0,199161007
1	0,403	0,597	0,675041876	0,2054	1,62	0,158285755
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 34 $r_1 = 0,66$ $r_2 = 1,27$ $r_1 \cdot r_2 = 0,84$ $1/r_2 = 0,79$
0,275913111	0,73733019	-1,240550084	0,156909885	0,237173204	-1,875122379	
0,269758312	0,762801527	-1,051905615	0,339605223	0,40224295	-1,245921998	
0,254460712	0,857590349	-0,728846309	0,509814027	0,502533487	-0,718437817	
0,248760491	0,776473694	-0,60048096	0,885274908	0,636911996	-0,43201668	
0,234482867	0,644881449	-0,503903662	1,623195936	0,762826796	-0,236811347	
			$\alpha = 0,504673645$			

Figure III-4 : Calcul du rapport de réactivité du copolymère 34.



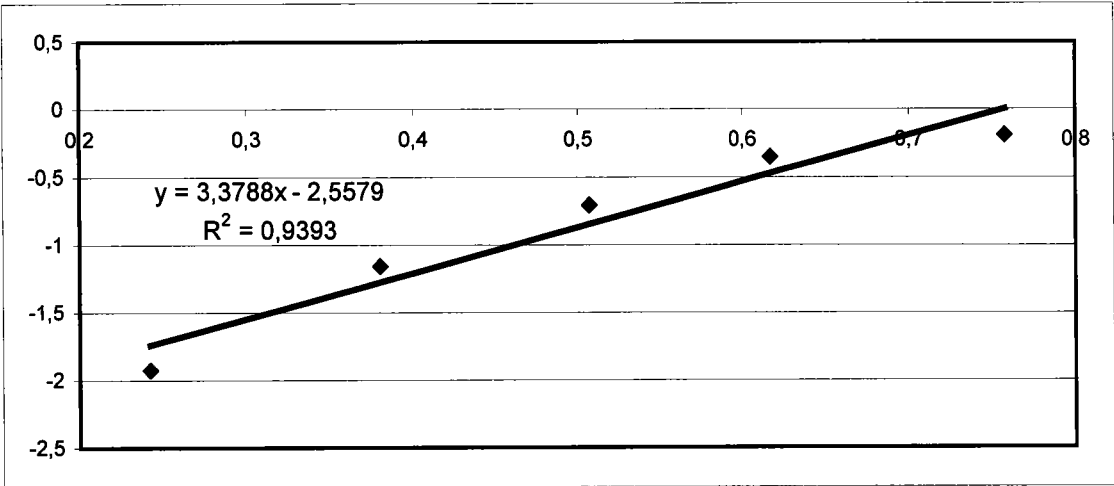
X_0	X'	Y'	Y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,0936	0,9064	0,103265666	0,2475	2,04	0,230866278
0,25	0,1962	0,8038	0,24409057	0,2409	2,04	0,2358142
0,428571429	0,282	0,718	0,39275766	0,2289	2,04	0,212860016
0,666666667	0,3974	0,6026	0,659475606	0,2145	2,04	0,212751513
1	0,4626	0,5374	0,860811314	0,1986	2,04	0,179160107
ξ_2	Z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 35 $r_1 = 0,85$ $r_2 = 1,05$ $r_1 \cdot r_2 = 0,89$ $1/r_2 = 0,96$
0,248405976	0,919216232	-0,97554232	0,122213894	0,24172382	-1,92950087	
0,24152326	0,972873916	-0,77698602	0,257892007	0,402157471	-1,21163403	
0,232269744	0,905538894	-0,6705867	0,478972354	0,55542586	-0,77762567	
0,215071401	0,987813224	-0,34472549	0,675848047	0,638057649	-0,32544998	
0,208129359	0,84602993	-0,16451981	1,202642402	0,75827618	-0,10373113	
			$\alpha = 0,3833792$			

Figure III-5 : Calcul des rapports de réactivité du copolymère 35.



x_0	X'	Y'	Y	ω	μ	ξ_1
0,111111111	0,0824	0,9176	0,089799477	0,2673	2,88	0,217580863
0,25	0,186	0,814	0,228501229	0,2559	2,88	0,235511496
0,428571429	0,285	0,715	0,398601399	0,2457	2,88	0,23060709
0,666666667	0,381	0,619	0,615508885	0,2388	2,88	0,223702002
1	0,426	0,574	0,742160279	0,1844	2,88	0,146596191
ξ_2	z	G	F	ξ	η	Rapports de réactivité pour le copolymère 36 $r_1 = 0,82$ $r_2 = 1,17$ $r_1 \cdot r_2 = 0,96$ $1/r_2 = 0,85$
0,269218177	0,782312349	-1,163474569	0,146728148	0,242599776	-1,923684542	
0,257669835	0,901286203	-0,855997539	0,2812957	0,380446416	-1,157718358	
0,247945969	0,920007596	-0,653688735	0,470929604	0,506911645	-0,703634746	
0,242294907	0,912628401	-0,421300843	0,739003281	0,617332682	-0,351937246	
0,197526323	0,720372461	-0,357925567	1,430156299	0,757400224	-0,189554739	
			$\alpha =$	0,458087529		

Figure III-6 : Calcul des rapports de réactivité du copolymère 36.



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-2.

Copolymères	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$
34	0.66	1.27	0.84	0.79
35	0.85	1.05	0.89	0.96
36	0.82	1.17	0.96	0.85

Tableau III-2 : Récapitulatif des rapports de réactivité.

Le rapport r_2 étant proche de 1 pour le copolymère **35**, nous pouvons en déduire que les radicaux de méthacrylate de diméthyltertiobutylsilane réagissent indifféremment sur le méthacrylate de méthyle ou sur eux-mêmes. Les autres radicaux silylés conduisant aux copolymères **34** et **36**, pour lesquels on constate r_2 légèrement supérieur à 1, ont une légère tendance à l'homopolymérisation. Dans tous les cas, la valeur de $1/r_2$ nous montre que la réaction entre les méthacrylates silanés et le MAM est possible.

La valeur de r_1 , toujours inférieure à 1, signifie que le radical méthacrylate de méthyle a tendance à s'additionner sur les radicaux méthacrylates silanés plutôt que sur lui-même. De plus, la réactivité des méthacrylates silanés est supérieure à celle du MAM ($r_2 > r_1$). Le produit $r_1 \cdot r_2$, inférieur mais proche de 1, montre une copolymérisation entre le méthacrylate de méthyle et les méthacrylates de trialkylsilanes pratiquement idéale, statistique avec une tendance à l'alternance plus $r_1 \cdot r_2$ est petit. Ces résultats sont cohérents avec ceux donnés dans la littérature [15], [102].

III) Conclusion :

Nous avons réalisé la copolymérisation en solution dans le toluène des monomères silanés avec du méthacrylate de méthyle par voie radicalaire (AIBN). Les rendements de copolymérisation sont corrects, puisqu'ils oscillent entre 80 et 90%. Nous avons enfin calculé les rapports de réactivité de chacun des copolymères silanés, en faisant varier la proportion de monomères silanés dans les copolymères et en vérifiant par RMN ^1H que les proportions étaient respectées dans le copolymère synthétisé.

Les résultats obtenus concordent avec la littérature et montrent que les copolymères silanés copolymérisent de façon statistique avec une légère tendance à l'alternance.

Conclusion

Le développement des peintures a été particulièrement important depuis la fin du XIX^{ème} siècle puis durant tout le XX^{ème} siècle. Parmi elles, les peintures antifouling sont une catégorie destinée à la protection de tout matériau immergé, tel les coques de bateaux ou les poteaux de plateforme pétrolières. Il est apparu que la peinture la plus efficace dans le processus d'anti-encrassement était également la plus toxique pour l'environnement du fait de l'utilisation de dérivés de l'étain. En effet, les dérivés stanniques sont très toxiques pour le milieu marin. Ces peintures devant être interdites, il devient urgent de trouver un remplaçant à ces composés stanniques.

L'objectif de ce travail, réalisé en collaboration avec le centre de recherche d'ARKEMA à Carling, a été la synthèse de monomères et de polymères méthacryliques silanés pouvant être utilisés dans les peintures antifouling. Plus précisément, nous avons choisi de synthétiser des copolymères comportant des fonctions silanes qui s'hydrolysent facilement et par un phénomène d'autopolissage, permettent de reproduire l'effet des peintures contenant les dérivés stanniques mais en éliminant le facteur polluant.

Nous avons donc synthétisé des monomères méthacryliques silanés en utilisant différentes voies de synthèse, et en testant un grand nombre de réactifs et de catalyseurs. Ainsi, nous avons utilisé tour à tour le méthacrylate de potassium, l'acide méthacrylique et l'anhydride méthacrylique. De plus, un grand nombre de réactifs silanés tels les chlorosilanes, les silanes et les méthoxytrialkylsilanes ont été utilisés. De nombreux catalyseurs ont été également testés afin d'optimiser les rendements de ces réactions.

La mise un point d'un protocole opératoire, parfaitement transposable à l'échelle industrielle a permis d'obtenir les meilleurs rendements en réalisant la synthèse entre l'anhydride méthacrylique, des méthoxytrialkylsilanes et en utilisant la résine Amberlyst A15 en tant que catalyseur.

Ayant synthétisé les monomères silanés désirés, ils ont été copolymérisés avec du méthacrylate de méthyle par polymérisation radicalaire en solution dans le toluène. Nous avons obtenu ces copolymères avec de bons rendements. Le calcul des rapports de réactivité pour chacun d'eux montre que les monomères silanés polymérisent de manière statistique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux de recherches décrits dans ce manuscrit se composaient de deux sujets. Le premier consistait en la synthèse de monomères et de polymères méthacryliques à fonctions potentiellement complexantes, quant au second, il portait sur la synthèse de monomères et de polymères méthacryliques silanés utilisables dans les peintures antifouling.

Dans un premier temps, nous avons fait un bref rappel général sur les principales résines échangeuses d'ions et complexantes, ainsi que leurs modes de synthèse. Puis, la recherche s'est orientée vers les deux fonctions principales dans le domaine des résines complexantes que sont les acides carboxyliques et les thiols. Si les synthèses d'acides carboxyliques sur des monomères et des polymères méthacryliques sont courantes [27-32] [73], en revanche, la bibliographie nous a montré que l'obtention d'une fonction thiol sur un monomère méthacrylique ne peut pas se faire directement puisque la fonction thiol réagit directement sur la double liaison du méthacrylate par une réaction de Michaël [40-41]. De plus, la recherche de méthodes de synthèse de ces fonctions thiols a été orientée vers la conversion d'halogénures ou de composés hydroxylés qui sont les méthodes les plus couramment utilisées et les moins agressives.

Dans un second temps, la synthèse des monomères méthacryliques hydroxylés et halogénés a été entreprise en utilisant divers réactifs comme le méthacrylate de potassium, l'acide méthacrylique ou l'anhydride méthacrylique. De plus, les conditions opératoires ont été optimisées et de nombreux catalyseurs ont été testés afin d'obtenir les meilleurs résultats. Lors de la synthèse des méthacrylates halogénés, les réactions qui ont données les meilleurs rendements sont l'estérification de l'acide méthacrylique par des halogénoalcools et la transestérification de l'anhydride méthacrylique par ces mêmes halogénoalcools. En ce qui concerne les méthacrylates hydroxylés, les synthèses ont été orientées vers l'utilisation de divers diols sur l'acide méthacrylique ou l'anhydride méthacrylique. Le problème posé par ces essais a été la formation de sous-produits de réaction : les diméthacrylates. La quantité de ces sous-produits a pu être limitée par l'utilisation de résine Amberlite A15 en tant que catalyseur dans la réaction avec l'anhydride méthacrylique. Une fois les méthacrylates hydroxylés obtenus, leur conversion en acide carboxylique a été réalisé à l'aide d'une méthode déjà expérimentée au laboratoire qui est l'utilisation du réactif de Jones [73].

Enfin, nous avons réalisé la copolymérisation de ces monomères avec le méthacrylate de méthyle et nous avons calculé les rapports de réactivité quand leur dissolution nous le permettait. Les copolymères carboxylés ont ainsi été obtenus directement ou par oxydation des copolymères hydroxylés. Dans le cas des copolymères thiolés, seule la conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 3-hydroxypropyle) et poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 3-chloropropyle) ($n = 3$) ont donnés des résultats. Les autres copolymères n'ont pas pu être convertis. Les méthodes de déprotections basiques sont à l'origine de ces difficultés, en effet, la fonction ester des méthacrylates est sensible à ces bases et s'hydrolyse facilement.

La recherche bibliographique réalisée pour le deuxième sujet a montré l'enjeu économique que représente la synthèse de nouvelles molécules entrant dans la fabrication des peintures anti-encrassements ou antifouling. En effet, les peintures les plus efficaces produites ces dernières années sont composées de tributylétain, qui, étant très toxique pour le milieu maritime, seront retirés de la vente en 2008. Ce type de peintures étant très utilisé sur les paquebots, les super-tankers ou les plateformes pétrolières, il est urgent de trouver un substitut au tributylétain. Après un bref historique sur les peintures marines, la bibliographie a été orientée vers les différentes fonctions silylantes et le moyen de les utiliser pour la synthèse de monomères méthacryliques silanés.

Les monomères méthacryliques silanés ont alors été synthétisés avec des réactifs silylants tels que les chlorosilanes, les alkyloxysilanes ou les acyloxysilanes. Rapidement, la synthèse s'est orientée vers l'obtention du méthacrylate de tri-n-butylsilane qui a montré un potentiel autopolissant intéressant et qui s'est révélé être un bon remplaçant des polymères contenant du tributylétain. Les meilleurs résultats ont été obtenus par deux voies de synthèses. La réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane, l'acide méthacrylique et l'anhydride méthacrylique en présence de résine Amberlite A15 est l'une de ces voies. La seconde est la réaction entre l'anhydride méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane en présence de montmorillonite K10 ou de résine Amberlite A15. Ces deux méthodes ont fait l'objet d'un dépôt de brevet [103].

Enfin, ces monomères ont été copolymérisés avec le méthacrylate de méthyle et leurs coefficients de réactivité ont été déterminés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareils d'analyses :	141
Modes opératoires :	142
I) Synthèse des méthacrylates ω-hydroxylés :	142
1) A partir du méthacrylate de potassium (MAK) et de chloroalcools :	142
2) Condensation de diols sur le chlorure de méthacryloyle :	142
3) Estérification de l'acide méthacrylique par un diol :	143
4) Transestérification de l'anhydride méthacrylique (AMA ₂ O) par des diols :	143
II) Les méthacrylates de ω-halogénoalkyle :	145
1) Estérification de l'acide méthacrylique par des chloroalcools :	145
2) Estérification de l'acide méthacrylique par le 2-bromoéthan-1-ol :	146
3) Transestérification de l'anhydride méthacrylique par des chloroalcools :	146
III) Les méthacrylate de ω-carboxyalkyle :	147
1) Oxydation des méthacrylates de ω -hydroxyles par le réactif de Jones :	147
IV) Les méthacrylates de trialkylsilane :	149
1) A partir du méthacrylate de potassium et de chlorotrialkylsilanes :	150
1-1) Réaction avec le chlorotriméthylsilane :	150
1-2) Réaction avec le chlorodiméthyltertbutylsilane :	151
1-3) Réaction avec le chlorotri-n-butylsilane :	151
2) A partir des méthoxytrialkylsilanes :	151
2-1) Réaction de l'anhydride méthacrylique et le méthoxytriméthylsilane :	151
2-2) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane :	152
2-3) Réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane, l'anhydride acétique et l'acide méthacrylique :	152
V) Synthèses de l'acétoxytri-n-butylsilane :	154
1) Réaction entre le tri-n-butylsilane et l'anhydride acétique :	154
2) Réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane et l'anhydride acétique :	154
VI) Les copolymères méthacryliques fonctionnalisés:	155
1) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyle) :	155

2) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -carboxyle) :.....	157
2-1) <u>Copolymérisation des méthacrylates ω-carboxylés avec le méthacrylate de méthyle:</u>	157
2-2) <u>oxydation des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω-hydroxyle) :</u>	157
3) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) :.....	159
4) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -mercaptoalkyle) :.....	160
4-1) <u>Conversion de poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω-hydroxyalkyle) par la thiourée :</u>	160
4-2) <u>Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω-hydroxyalkyle) par le réactif de lawesson :</u>	160
4-3) <u>Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω-halogénoalkyle) par l'acide thiolacétique :</u>	161
4-4) <u>Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω-halogénoalkyle) par le thiosulfate de sodium :</u>	161
4-5) <u>Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω-halogénoalkyle) par l'hydrosulfure de sodium (NaSH) :</u>	162
4-6) <u>Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω-chloroalkyle) par NaSH :</u>	162
4-7) <u>Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω-halogénoalkyle) par la thiourée dans le diméthylsulfoxyde :</u>	163
5) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de trialkylsilyle) :.....	164

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareils d'analyses :

Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été réalisés sur un appareil BRUKER AC-250. Les solvants utilisés sont le chloroforme deutéré (CDCl_3), l'acétone d-6, le diméthylsulfoxyde d-6 ou l'eau deutérée. La référence interne est le chloroforme dans la plupart des cas. Les déplacements chimiques sont comptés positifs vers les champs faibles par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

Les déplacements chimiques (d) sont exprimés en ppm. et les constantes de couplages sont exprimées en Hertz. Lors de la description des différents spectres RMN, on utilisera les abréviations suivantes pour exprimer la multiplicité des signaux : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, qt : quintuplet, m : multiplet, sl : signal large.

Les spectres infrarouges (IR) ont été effectués sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 881. Les analyses ont été réalisées sur des pastilles d'échantillon et de bromure de potassium.

Les Spectres de Masse (SM) ont été réalisés sur un appareillage HEWLETT-PACKARD (modèle 5971 A), en impact électronique (tension d'ionisation : 70 eV). Le spectromètre est couplé à un chromatographe en phase gazeuse (CG) de marque Hewlett-packard (modèle 5890 SII) équipé d'une colonne capillaire de type "WCOT Fused Silica" (25 m x 0.25 mm, phase stationnaire: CPSil5CB (0.12 μm)). L'hélium est utilisé en tant que gaz vecteur, les températures du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 300°C et 280°C. Le programme de température utilisé est le suivant : pallier à 60°C durant 5 min., puis un montée à 4°C.min⁻¹ jusqu'à 300°C et un dernier pallier à cette température durant 10 min.

Les valeurs de « pureté » données pour chacun des produits ont été déterminées par l'étude des spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C , ainsi que par le couplage CG-SM. Tous les rendements (Rdt) calculés dans cette partie tiennent compte de l'éventuelle présence d'impuretés et sont ramenés à la valeur réelle en produit souhaité.

Modes opératoires :

Les analyses des produits synthétisés sont présentées après la description des différents modes opératoires.

I) Synthèse des méthacrylates ω -hydroxylés :

1) A partir du méthacrylate de potassium (MAK) et de chloroalcools :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules et placé dans un bain d'huile thermostaté, le MAK (1,2eq) est introduit dans de l'acétonitrile. L'aliquat (5% molaire) est alors ajouté en tant que catalyseur par transfert de phase et 2000 ppm d'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ) comme stabilisant. On ajoute ensuite le chloroalcool et le mélange est porté à reflux pendant 6h. Le milieu est alors refroidi à température ambiante et filtré sur verre fritté. L'acétonitrile est alors évaporé et le mélange repris au chloroforme. La phase organique est alors lavée 3 fois à l'eau légèrement basique (soude 5%), séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée sous pression réduite en ajoutant au préalable un peu d'EMHQ. Le produit peut alors être purifié par chromatographie sur gel de silice avec de l'éther de pétrole et de l'acétate d'éthyle (50/50) comme éluant. Les rendements sont déterminés après purification. Ils vont de 32 à 85%.

D'autres catalyseurs de transfert de phase ont été utilisés dans les mêmes proportions, comme le sulfate de tétrabutylammonium dans l'eau et le chloroforme ou le bromure de tétrabutylammonium dans le chloroforme. Dans les mêmes conditions de température, de rapport molaire et de durée, les rendements obtenus après purification sont très proches.

2) Condensation de diols sur le chlorure de méthacryloyle :

Dans un tricol muni d'un réfrigérant à boules, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et plongé dans un bain de glace, 3eq de diols, 1eq de triéthylamine et du chloroforme anhydre sont introduits sous atmosphère inerte d'azote. Le chlorure de méthacryloyle dans le chloroforme anhydre est alors ajouté goutte à goutte à 0°C par une ampoule de coulée en veillant à ce que la température passe lentement de 0°C à la température

ambiante. Le milieu est alors agité pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est lavé successivement avec une solution de soude (1N), puis une solution d'acide chlorhydrique (1N). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée sur verre fritté et évaporée sous pression réduite. Les ratios entre monométhacrylate et diméthacrylate varient de 50 à 86%. Les rendements obtenus après purification sur colonne de silice avec le même éluant que précédemment, vont alors de 40 à 82%.

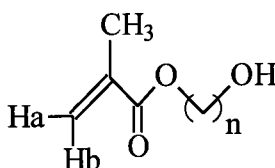
3) Estérification de l'acide méthacrylique par un diol :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un Dean-Stark et placé dans un bain d'huile thermostaté, 4eq de diols, 0,1eq d'APTS, du toluène et 2000 ppm d'EMHQ sont introduits. Le mélange est porté à reflux pendant 1h afin d'éliminer l'eau de l'APTS. Le milieu est laissé à reflux et 1eq d'acide méthacrylique est additionné lentement par une ampoule de coulée. Une fois tout l'acide versé, le milieu est laissé à reflux sous forte agitation pendant 1h30. Puis, une fois revenu à température ambiante, le toluène est évaporé sous pression réduite et le mélange repris par du chloroforme. La phase organique est alors filtrée dans le cas où les diols de départ étaient solides, puis est lavée 3 fois à l'eau légèrement basique (5% NaOH), séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée sous pression réduite. Les ratios entre monométhacrylate et diméthacrylate varient de 50 à 86%. Les produits obtenus ont été purifiés sur colonne de gel de silice si nécessaire. Nous utilisons comme éluant un mélange ether de pétrole / acétate d'éthyl (70/30) pour les diméthacrylates et (45/55) pour les méthacrylates hydroxylés. Les rendements varient de 50 à 85%.

4) Transestérification de l'anhydride méthacrylique (AMA_2O) par des diols :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et placé dans un bain d'huile thermostaté, 3eq de diols, 0,1eq d'APTS ou 2% massique par rapport à l'anhydride méthacrylique d'autres catalyseurs comme la résine Amberlyst A15 ou le 1,1'-carbonyldiimidazole ou le N,N'-dicyclohexylurée ou le N,N'-diméthylaminopyridine sont introduits. Du Topanol CA est ajouté comme stabilisant à hauteur de 2000 ppm, ainsi que le toluène. Le mélange est porté à reflux et l'anhydride méthacrylique est ajouté goutte à goutte par une ampoule de coulée. Une fois tout l'anhydride ajouté, le milieu est gardé à reflux sous forte agitation pendant 1h30. Le milieu est alors refroidi à température ambiante et filtré si les

diols de départ étaient solides. Le toluène est évaporé sous pression réduite et le milieu est repris au chloroforme. Le mélange est lavé 3 ou 4 fois à l'eau, séché sur sulfate de magnésium, filtré et évaporé sous pression réduite en ajoutant au préalable du Topanol CA. Les rapports entre monométhacrylates et diméthacrylates sont obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse et par RMN et vont de 44 à 85%. Les rendements, déterminés après purification sur colonne de gel de silice dans les mêmes conditions que précédemment varient de 40 à 82%



1 : n = 3, Méthacrylate de 3-hydroxypropyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,50 (s, CH_b) ; 4,32 (t, $J = 6,1\text{Hz}$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$) ; 3,70 (t, $J = 6,1\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$) ; 1,97 (s, CH_3) ; 1,90 (m, $\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 1,90 (s, OH).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 167,5 ($\text{C}=\text{O}$) ; 136,5 ($\text{CH}_2=\underline{\text{C}}$) ; 125,2 ($\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$) ; 61,1 ($(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$) ; 58,4 ($\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$) ; 31,5 ($\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 18,0 (CH_3).

GC-SM : 11,9 min ; (**m/z (%)**) : 41(90) ; 59(100) ; 69(40) ; 99(15) ; 113(5) ; 127(10) ; 144(1).

2 : n = 4, Méthacrylate de 4-hydroxybutyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,09 (s, CH_a) ; 5,56 (s, CH_b) ; 4,18 (t, $J = 6,5\text{Hz}$, $(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$) ; 3,69 (t, $J = 6,3\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$) ; 1,94 (s, CH_3) ; 1,77 (m, $(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-$) ; 1,66 (m, $\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OH}$ et OH).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 167,5 ($\text{C}=\text{O}$) ; 135,8 ($\text{CH}_2=\underline{\text{C}}$) ; 124,5 ($\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$) ; 62,0 ($(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$) ; 57,5 ($\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$) ; 31,7 ($(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}$) ; 28,2 ($\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 17,9 (CH_3).

GC-SM : 13,8 min ; (**m/z (%)**) : 41(90) ; 69(100) ; 99(5) ; 117(85) ; 127(4) ; 141(2) ; 158(1).

3 : n = 5, Méthacrylate de 5-hydroxypentyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,53 (s, CH_b) ; 4,13 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, $(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$) ; 3,63 (t, $J = 6,4\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$) ; 1,92 (s, CH_3) ; 1,8 (s, OH) ; 1,70 (m, $(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-$) ; 1,60 (m, $\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OH}$) ; 1,50 (m, $\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 167,1 (C=O) ; 136,0 ($\text{CH}_2=\text{C}$) ; 124,7 ($\text{CH}_2=\text{C}$) ; 62,4 ((C=O)-O- CH_2) ; 57,3 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 31,5 ((C=O)-O- CH_2-CH_2) ; 27,8 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 21,7 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 17,9 (CH_3).

GC-SM : 15,9 min ; (**m/z (%)**) : 41(100) ; 69(80) ; 85(32) ; 87(35) ; 99(18) ; 113(3) ; 127(5) ; 172(1).

4 : n = 6, Méthacrylate de 6-hydroxyhexyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,09 (s, CH_a) ; 5,54 (s, CH_b) ; 4,14 (t, J = 6,7Hz, (C=O)-O- CH_2) ; 3,64 (t, J = 6,8Hz, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 1,94 (s, CH_3) ; 1,90 (s, OH) ; 1,66 (m, (C=O)-O- CH_2-CH_2 -) ; 1,58 (m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 1,40 (m, (C=O)-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -) ; 1,40 (m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 167,3 (C=O) ; 136,2 ($\text{CH}_2=\text{C}$) ; 124,9 ($\text{CH}_2=\text{C}$) ; 64,2 ((C=O)-O- CH_2) ; 62,2 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 32,3 ((C=O)-O- CH_2-CH_2) ; 28,8 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 26,4 (C=O)-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -) ; 22,3 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 17,9 (CH_3).

GC-SM : 18,0 min ; (**m/z (%)**) : 41(55) ; 59(37) ; 69(100) ; 87(40) ; 99(15) ; 113(4) ; 168(5) ; 186(1).

5 : n = 12, Méthacrylate de 12-hydroxydodécanyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,53 (s, CH_b) ; 4,12 (t, J = 6,5Hz, (C=O)-O- CH_2) ; 3,62 (t, J = 6,6Hz, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 2,20 (s, OH) ; 1,92 (s, CH_3) ; 1,66 à 1,20 (m, 10 CH_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 167,3 (C=O) ; 136,1 ($\text{CH}_2=\text{C}$) ; 125,1 ($\text{CH}_2=\text{C}$) ; 64,4 ((C=O)-O- CH_2) ; 62,1 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 32,4 ((C=O)-O- CH_2-CH_2) ; 29,1 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 26,6 (C=O)-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -) ; 23,5 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 22,9 (C=O)-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -) ; 22,6 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 22,2 (C=O)-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -) ; 22,1 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 22,0 (C=O)-O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -) ; 19,9 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 17,8 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 3350 (ν_{OH}) ; 1710 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1650 ($\nu_{\text{C=C}}$) ; 1160 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) ; 1050 ($\nu_{\text{C-O}}$)

II) Les méthacrylates de ω -halogénoalkyle :

1) Estérification de l'acide méthacrylique par des chloroalcools :

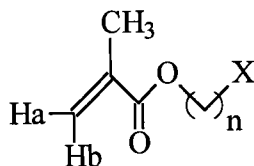
Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un Dean-Stark et placé dans un bain d'huile thermostaté, 1,25eq de chloroalcools, 0,1eq d'APTS ou 5% en masse par rapport aux chloroalcools de résine Amberlyst A15 et 2000 ppm d'EMHQ sont introduits. Le mélange est porté à reflux pendant 1h afin d'éliminer l'eau de l'APTS. Le milieu est laissé à reflux et 1eq d'acide méthacrylique est additionné lentement par une ampoule de coulée. Une fois tout l'acide versé, le milieu est laissé à reflux sous forte agitation pendant 12h. Puis, une fois revenu à température ambiante, le toluène est évaporé sous pression réduite et le mélange est repris par du chloroforme. La phase organique est ensuite lavée 3 fois à l'eau et est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée sur verre fritté et évaporée sous pression réduite avec un peu d'EMHQ. Les rendements obtenus sont excellents et ont été confirmé par chromatographie en phase gazeuse et en RMN ^1H et vont de 71 à 98%.

2) Estérification de l'acide méthacrylique par le 2-bromoéthan-1-ol :

Le mode opératoire est identique à celui des chloroalcools (paragraphe II-1). Cependant, les rendements, déterminé par chromatographie en phase gazeuse, ne sont que de 50 et 55%. De plus, de nombreux produits secondaires, dont la plupart n'ont pu être déterminés, ont été synthétisés.

3) Transestérification de l'anhydride méthacrylique par des chloroalcools :

Dans un tricol munit d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules, d'un Dean-Stark et plongé dans un bain d'huile thermostaté, les chloroalcools (1,2eq) sont introduits avec le toluène, l'APTS (0,1eq) ou la résine Amberlyst A15 (5% massique par rapport à l'anhydride) et le Topanol CA comme stabilisant. Le milieu est porté à reflux pendant 1h et l'anhydride méthacrylique est ajouté goutte à goutte par une ampoule de coulée. Une fois l'anhydride ajouté, le mélange est laissé sous forte agitation à reflux pendant 6h ou 12h. Le milieu réactionnel est alors refroidi à température ambiante et le toluène est évaporé sous pression réduite. Le mélange est repris au chloroforme et est lavé 3 ou 4 fois à l'eau légèrement basique (5% NaOH), séché sur sulfate de magnésium, filtré et évaporé sous pression réduite. Les rendements sont déterminés par RMN ^1H et Chromatographie en phase gazeuse. Ils sont de 35 à 65% dans le cas de l'APTS et de 65 à 91% pour la résine Amberlyst A15.



6 : X = Cl ; n = 2 : Méthacrylate de 2-chloroéthyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,15 (s, CH_a) ; 5,61 (s, CH_b) ; 4,39 (t, $J = 5,5\text{Hz}$, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,71 (t, $J = 5,6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 1,96 (s, CH_3).

7 : X = Cl ; n = 3 : Méthacrylate de 3-chloropropyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,15 (s, CH_a) ; 5,57 (s, CH_b) ; 4,29 (t, $J = 6,1\text{Hz}$, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,63 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 2,14 (qt, $J = 6,1\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$) ; 1,96 (s, CH_3).

8 : X = Cl ; n = 4 : Méthacrylate de 4-chlorobutyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,56 (s, CH_b) ; 4,17 (t, $J = 6,0\text{Hz}$, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,58 (t, $J = 6,0\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 1,93 (s, CH_3) ; 1,85 (m, 2 CH_2).

9 : X = Cl ; n = 6 : Méthacrylate de 6-chlorohexyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,09 (s, CH_a) ; 5,55 (s, CH_b) ; 4,14 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,53 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 1,87 (s, CH_3) ; 1,82 (m, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$) ; 1,73 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$) ; 1,40 (m, 2 CH_2).

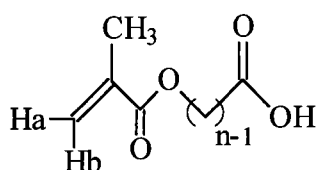
10 : X = Br ; n = 2 : Méthacrylate de 2-bromoéthyle :

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,56 (s, CH_b) ; 4,39 (t, $J = 6,0\text{Hz}$, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,50 (t, $J = 6,0\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Br}$) ; 1,90 (s, CH_3).

III) Les méthacrylate de ω -carboxyalkyle :

1) Oxydation des méthacrylates de ω -hydroxyles par le réactif de Jones :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boule et d'un thermomètre, 1eq de méthacrylate ω -hydroxylé, 1000ppm d'EMHQ et de l'acétone sont introduits. Le réactif de Jones (1,5eq), préparé à l'aide de 35 ml d'eau, 15 g de CrO_3 et 13 ml d'acide sulfurique concentré, est alors ajouté goutte à goutte sous forte agitation en veillant à garder la température du milieu en dessous de 20°C . Lorsque tout le réactif de Jones est introduit, le milieu est agité pendant 12h à température ambiante. Il se forme un résidu solide vert insoluble dans l'acétone qui est séparé par décantation. Le résidu est alors extrait 3 fois à l'éther diéthylique et les phases organiques (éther diéthylique et acétone) sont alors filtrées sur gel de silice afin d'éliminer les traces d'oxydes de chrome et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Les produits sont ainsi obtenus avec des rendements variables confirmés par RMN et chromatographie en phase gazeuse et vont de 28 à 83%.



11 : n = 2 : Méthacrylate de l'acide 2-éthanoïque :

Rdt = 28%

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 9 (sl, (C=O)-OH) ; 6,10 (s, CH_a) ; 5,55 (s, CH_b) ; 4,72 (s, (C=O)-O- CH_2) ; 1,97 (s, CH_3).

IR (cm^{-1}) : 3000 (ν_{OH}) ; 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1640 ($\nu_{\text{C=C}}$) ; 1160 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

12 : n = 3 : Méthacrylate de l'acide 3-propanoïque :

Rdt = 83%

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 9 (sl, (C=O)-OH) ; 6,09 (s, CH_a) ; 5,50 (s, CH_b) ; 4,12 (t, J = 5.9Hz, (C=O)-O- CH_2) ; 2,41 (t, J = 6Hz, CH_2 -(C=O)-OH) ; 1,92 (s, CH_3).

IR (cm^{-1}) : 3150 (ν_{OH}) ; 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1630 ($\nu_{\text{C=C}}$) ; 1150 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

13 : n = 6 : Méthacrylate de l'acide 6-hexanoïque :

Rdt = 70%

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 9 (sl, (C=O)-OH) ; 6,10 (s, CH_a) ; 5,52 (s, CH_b) ; 4,10 (t, J = 6,1Hz, (C=O)-O- CH_2) ; 2,39 (t, J = 6,1Hz, CH_2 -(C=O)-OH) ; 1,93 (s, CH_3) ; 1,72 à 1,31 (m, 3 CH_2).

IR (cm^{-1}) : 3200 (ν_{OH}) ; 1710 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1650 ($\nu_{\text{C=C}}$) ; 1170 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

14 : n = 12 : Méthacrylate de l'acide 12-dodécanoïque :

Rdt = 48%

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 9 (sl, (C=O)-OH) ; 6,09 (s, CH_a) ; 5,55 (s, CH_b) ; 4,13 (t, J = 5,7Hz, (C=O)-O- CH_2) ; 2,42 (t, J = 5,6Hz, CH_2 -(C=O)-OH) ; 1,89 (s, CH_3) ; 1,75 à 1,19 (m, 9 CH_2).

IR (cm^{-1}) : 3200 (ν_{OH}) ; 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1640 ($\nu_{\text{C=C}}$) ; 1170 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

IV) Les méthacrylates de trialkylsilane :

Le montage utilisé est constitué d'un réacteur surmonté d'une colonne vigreux adiabatique, d'une tête de distillation, d'un réfrigérant à boules thermostaté, d'un piège pouvant être refroidis et d'une agitation mécanique. Le montage peut être mis sous pression réduite grâce à une pompe à palettes et d'un système de régulation du vide. La tête de distillation est pilotée par un temporisateur qui permet de régler le temps de reflux et de soutirage qui correspond à la récupération du distillat. Le montage est chauffé par un bain d'huile thermostaté avec circulation de l'huile dans le réacteur. Le tout est piloté par un ordinateur et permet de régler la température du réacteur, la dépression, la vitesse de soutirage et les différentes alarmes paramétrables. La figure 1 montre le montage tel qu'on peut le voir sur l'ordinateur de contrôle et qui permet de voir rapidement l'état de l'installation et permet également d'agir en temps réel sur les différentes parties composant le montage.

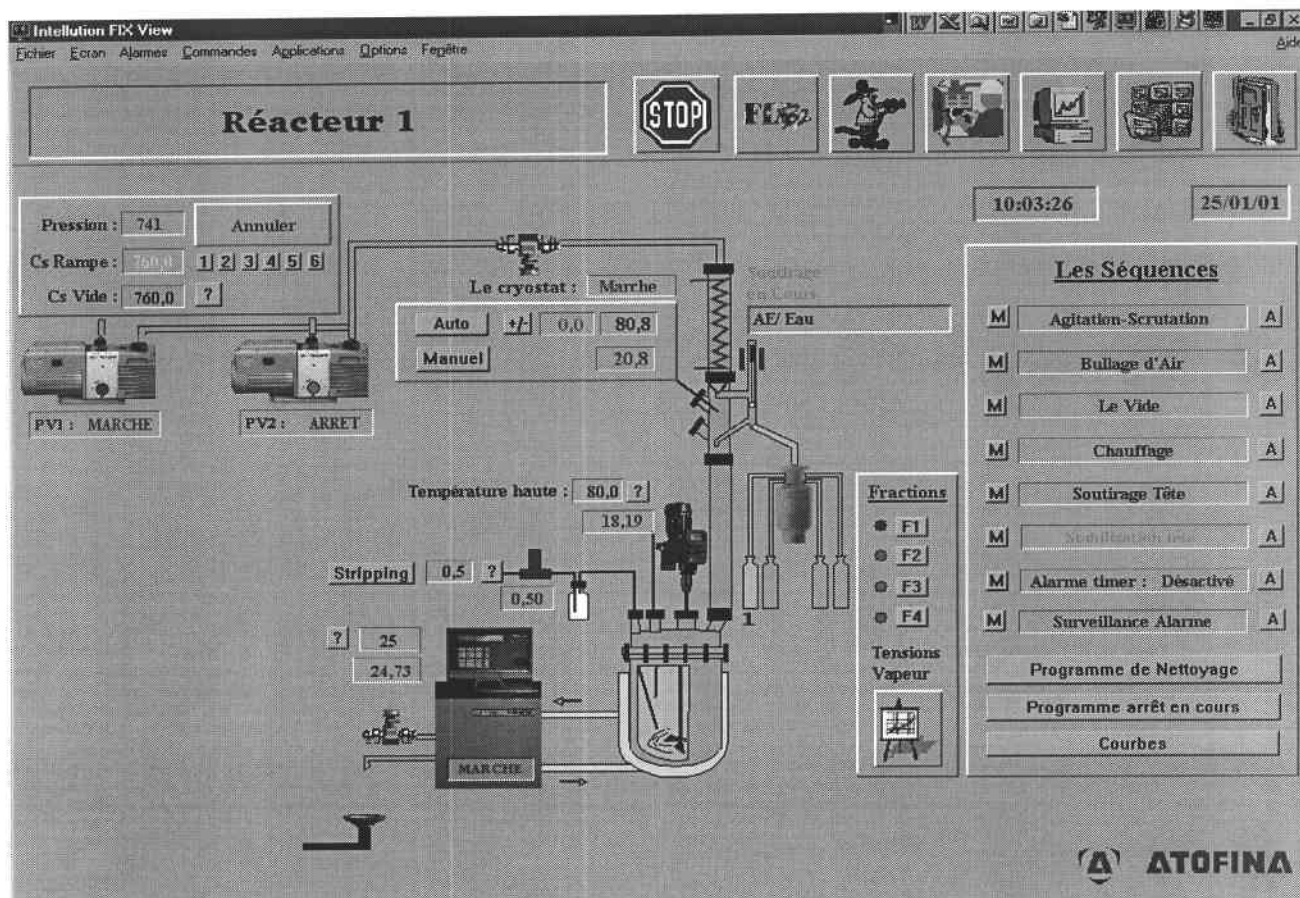


Figure 1 : Montage de distillation.

1) A partir du méthacrylate de potassium et de chlorotrialkylsilanes :

1-1) Réaction avec le chlorotriméthylsilane :

Le montage utilisé est décrit en IV) avec un réacteur de 6 litres, où 1,02 eq de méthacrylate de potassium sont introduits dans du cyclohexane avec 2000 ppm d'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ) et de phénothiazine (PTZ) par rapport à la charge totale en réactifs et du bromure de tétrabutylammonium à hauteur de 0,5% molaire par rapport au chlorotriméthylsilane. Le mélange est fortement agité (600 tr/min), chauffé à 70°C et 1eq de chlorotrialkylsilane est ajouté lentement par une ampoule de coulée. Lorsque tout le chlorotriméthylsilane est ajouté, le milieu est laissé sous forte agitation à 70°C pendant 4h. Une fois refroidi à température ambiante, le milieu est filtré sur verre fritté de porosité 3 et le filtrat est remis dans le réacteur. Le cyclohexane est éliminé sous pression réduite et le méthacrylate de triméthylsilane est alors distillé en ajoutant dans le mélange le quart en volume de ditolyléther (DTE). Les rendements, après distillation, varient de 64 à 75%.

1-2) Réaction avec le chlorodiméthyltertiobutylsilane :

Le mode opératoire est inspiré de celui décrit en IV-1) avec du cyclohexane ou du toluène, le même rapport molaire entre le MAK et le chloralkylsilane, 1% molaire de bromure de tétrabutylammonium par rapport au chlorodiméthyltertiobutylsilane et une température de réaction de 70°C. Le milieu est laissé sous forte agitation (600 tr/min) pendant 6 heures dans le cyclohexane ou pendant 3 heures dans le toluène. Les rendements, obtenu après distillation, varient de 85 à 90% dans le cyclohexane et de 87 à 92% dans le toluène.

1-3) Réaction avec le chlorotri-n-butylsilane :

Le mode opératoire est décrit en IV-1) avec 0,5% molaire de bromure de tétrabutylammonium par rapport au chlorotri-n-butylsilane et une durée de réaction de 4 heures sous forte agitation (600 tr/min) à 70°C. La distillation du produit final se fait après filtration du brut réactionnel sur fritté de porosité 3 et sans ajout de DTE. Les rendements de distillation varient de 83 à 86%.

2) A partir des méthoxytrialkylsilanes :

2-1) Réaction de l'anhydride méthacrylique et le méthoxytriméthylsilane :

Dans le montage décrit en IV), 1eq de méthoxytriméthylsilane est introduit, ainsi que 1000 ppm de BHT et de Topanol A comme stabilisants, le milieu réactionnel est porté à 100°C et 0,5% en masse par rapport à la charge totale en réactifs de 1-méthylimidazole (1-MIM) ou de N,N'-diméthylaminopyridine (DMAP) ou de chlorure de zinc (ZnCl_2) ou d'APTS ou de Montmorillonite K10. Une fois le catalyseur dissout pour les solides, 1,2 équivalents d'anhydride méthacrylique est alors ajouté lentement par ampoule de coulée. Après 3h30 de réaction pour la DMAP et le ZnCl_2 et 6h pour le 1-MIM, les rendements sont déterminés par analyse du brut réactionnel en chromatographie en phase gazeuse. Ils varient de 25 à 85%.

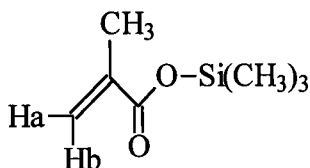
2-2) Réaction entre l'anhydride méthacrylique et le méthoxytri-n-butylsilane :

Dans montage décrit en IV), 1 équivalent de méthoxytri-n-butylsilane est introduit avec 2000 ppm de topanol CA et 1% en masse par rapport aux réactifs de résine Amberlyst A15. Le tout est porté à 90°C et 1,1eq d'anhydride méthacrylique est alors ajouté lentement par ampoule de coulée. Le méthacrylate de méthyle, formé au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, est distillé sous pression réduite. Au bout de 6 heures de réaction, le méthacrylate de tri-n-butylsilane est purifié par distillation classique sur colonne vigreux. Les rendements, déterminés par chromatographie en phase vapeur du brut réactionnel avant distillation, varient de 85 à 95%. Le taux de pureté des distillats vont de 96 à 99,5%.

2-3) Réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane, l'anhydride acétique et l'acide méthacrylique :

Le montage utilisé est décrit en IV). Dans le réacteur, 1eq de méthoxytri-n-butylsilane est mis en présence de 1eq d'anhydride acétique, de 1% en masse de réactifs de résine amberlyst A15 et de 2000 ppm de topanol CA. Le milieu réactionnel est agité à 400 tr/min, est placé sous bullage d'air et porté à 80°C. Lorsque l'acétate de méthyle formé lors de la réaction est à fort reflux, 1,2eq d'acide méthacrylique est ajouté par ampoule de coulée en veillant à ce que la quantité ajoutée soit égale à la quantité d'acétate de méthyle soutirée. Une fois tout l'acétate de méthyle éliminé sous pression réduite, l'acide acétique alors formé est lui aussi soutiré. En fin de réaction, au bout de 4h à partir du soutirage de l'acide acétique, l'acide méthacrylique en excès est distillé. Le méthacrylate de tri-n-butylsilane est alors purifié par distillation sous pression réduite et les rendements obtenus varient de 85 à 95%.

30 : Méthacrylate de triméthylsilane :

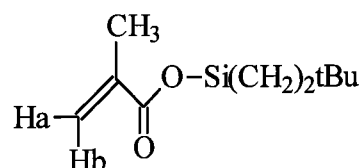


RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,59 (s, CH_b) ; 1,92 (s, CH_3) ; 0,32 (s, 3 CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 166,4 (s, $\text{C}=\text{O}$) ; 137,1 (s, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}$) ; 124,9 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{C}$) ; 17,4 (s, CH_3) ; -1,1 (s, 3 CH_3).

GC-MS : 14,35 min ; (**m/z (%)**) : 41(50) ; 69(60) ; 73(58) ; 99(20) ; 113(5) ; 143(100) ; 158(8).

31 : Méthacrylate de diméthyltertiobutylsilane :

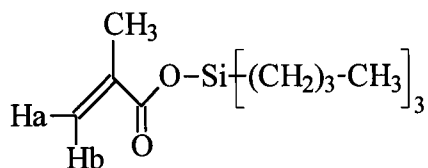


RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,59 (s, CH_b) ; 1,92 (s, CH_3) ; 0,95 (s, 3 CH_3) ; 0,30 (s, 2 CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 166,5 (s, $\text{C}=\text{O}$) ; 137,3 (s, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}$) ; 124,9 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{C}$) ; 25,3 (s, 3 CH_3) ; 17,7 (s, CH_3) ; 17,3 (s, $\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_3$) ; -5,4 (s, $\text{Si}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

GC-MS : 25,40 min ; (**m/z (%)**) : 41(35) ; 57(4) ; 69(33) ; 85(1) ; 115(3) ; 143(100) ; 185(2) ; 200(1).

32 : Méthacrylate de tri-n-butylsilane :



RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 6,10 (s, CH_a) ; 5,59 (s, CH_b) ; 1,92 (s, CH_3) ; 1,34 (m, 6 CH_2) ; 0,89 (m, 3 CH_3) ; 0,79 (m, 3 CH_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 166,5 (s, $\text{C}=\text{O}$) ; 137,5 (s, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}$) ; 125,2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{C}$) ; 26,1 (s, $(\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{Si}$) ; 24,8 (s, $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2)_3-\text{Si}$) ; 18,0 (s, CH_3) ; 13,5 (s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{Si}$) ; 12,8 (s, $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2)_3-\text{Si}$)

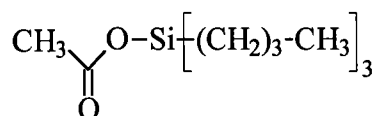
GC-MS : 45,30 min ; (**m/z (%)**) : 41(39) ; 69(52) ; 85(10) ; 199(1) ; 227(100) ; 284(1).

V) Synthèses de l'acétoxytri-n-butylsilane :**1) Réaction entre le tri-n-butylsilane et l'anhydride acétique :**

Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant à boules, d'une agitation magnétique, d'un bain d'huile thermostaté et sous atmosphère inerte d'azote, 1eq d'anhydride acétique est introduit avec 1eq de tri-n-butylsilane et 5% en masse (par rapport à la charge en tri-n-butylsilane) de montmorillonite K10 ou de chlorure de zinc par rapport au tri-n-butylsilane. Le mélange est porté à 90°C pendant 4h40 pour la montmorillonite et 24h pour le chlorure de zinc. Les rendements sont calculés par chromatographie en phase gazeuse et sont de 58% pour le chlorure de zinc et de 59% pour la montmorillonite K10.

2) Réaction entre le méthoxytri-n-butylsilane et l'anhydride acétique :

Dans les conditions opératoires décrites dans le chapitre V-1-a), 1eq de méthoxytri-n-butylsilane est introduit avec 1eq d'anhydride acétique et 5% en masse de catalyseurs par rapport à la charge en méthoxytri-n-butylsilane. Le tout est porté à 90°C pendant un temps variant de 1h45 à 72h. Les rendements de réactions sont calculé par chromatographie en phase gazeuse et varient de 0 à 85% selon les catalyseurs utilisés.

33 : Acétoxytri-n-butylsilane :

RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm) : 2,05 (s, CH₃-C=O) ; 1,33 (m, 6 CH₂) ; 0,89 (t, J = 6,6Hz, 3 CH₃) ; 0,76 (m, 3 CH₂).

RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm) : 170,6 (s, C=O) ; 26,0 (s, (CH₃-CH₂-CH₂-CH₂)₃-Si) ; 24,8 (s, (CH₃-CH₂-CH₂-CH₂)₃-Si) ; 22,0 (s, CH₃-C=O) ; 12,9 (s, (CH₃-CH₂-CH₂-CH₂)₃-Si) ; 13,3 (s, (CH₃-CH₂-CH₂-CH₂)₃-Si)

VI) Les copolymères méthacryliques fonctionnalisés:

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit m éq. de monomère méthacrylique fonctionnalisé (M_1) et $(1-m)$ éq. de méthacrylate de méthyle (M_2), 7,33 éq. de Toluène et 0,005 éq. d'AIBN, telles que les concentrations soient les suivantes : $[AIBN]_0 = 0,005$ M et $[M_1 + M_2]_0 = 1$ M. Le chiffre m , compris entre 0 et 1, correspond à la fraction molaire souhaitée de monomère méthacrylique fonctionnalisé dans le polymère final.

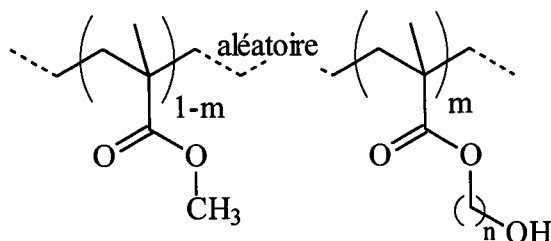
On effectue un dégazage à l'azote du mélange durant 30 min. Puis, on porte celui-ci à une température interne de 80°C . La réaction est maintenue ainsi sous atmosphère d'azote durant 4h.

La solution obtenue est diluée dans neuf volumes de toluène pour un volume de mélange réactionnel. Le polymère est ensuite reprecipité dans neuf volumes du non solvant déterminé pour un volume de mélange réactionnel dilué. La composition du polymère est confirmée par RMN ^1H .

1) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyle) :

Les copolymères sont synthétisés à l'aide de la méthode décrite dans le paragraphe VI) entre le méthacrylate de méthyle et les méthacrylates de ω -hydroxyles synthétisés en I.

Les proportions en composés hydroxylés varient de $m = 0,1$ à $0,25$ équivalents molaires par rapport au méthacrylate de méthyle. Les copolymères sont reprecipités dans un non-solvant (heptane, éther diéthylique ou éther de pétrole), filtré sur verre fritté de porosité 3 et séchés sous pression réduite. Les rendements de polymérisation vont de 70 à 83% et les proportions en composés ω -hydroxylés dans les copolymères sont vérifiés par RMN ^1H .



15 : n = 2 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) :

Rdt = 75 à 83% ; m = 0,1 ou 0,2 ou 0,25.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,1 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,8 (sl, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3,58 (sl, O-CH_3) ; 2,4 (sl, OH) ; 1,9 (sl, CH_2^{P}) ; 0,9 (sl, CH_3^{P}).

IR (cm^{-1}) : 3500 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1150 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) ; 1050($\nu_{\text{C-O}}$).

16 : n = 3 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 3-hydroxypropyle) :

Rdt = 78% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,3 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,75 (sl, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3,60 (sl, O-CH_3) ; 1,8 à 2,1 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ et CH_2^{P}) ; 0,9 (sl, CH_3^{P}).

IR (cm^{-1}) : 3500 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1150 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) ; 1050($\nu_{\text{C-O}}$).

17 : n = 5 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 5-hydroxypentyle) :

Rdt = 75% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,1 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,70 (sl, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3,58 (sl, O-CH_3) ; 2,2 (sl, OH) ; 1,9 (sl, CH_2^{P}) ; 1,5 à 1,7 (sl, 3 CH_2) ; 0,9 (sl, CH_3^{P}).

IR (cm^{-1}) : 3500-3350 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1150 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) ; 1050($\nu_{\text{C-O}}$).

18 : n = 6 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 6-hydroxyhexyle) :

Rdt = 71% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,1 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,70 (sl, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3,55 (sl, O-CH_3) ; 1,9 (sl, OH et CH_2^{P}) ; 1,4 à 1,75 (sl, 4 CH_2) ; 0,9 (sl, CH_3^{P}).

IR (cm^{-1}) : 3500-3350 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1150 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) ; 1050($\nu_{\text{C-O}}$).

19 : n = 12 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 12-hydroxydodécanyle) :

Rdt = 70% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,15 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,75 (sl, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3,6 (sl, O-CH_3) ; 2,2 (sl, OH) ; 1,9 (sl, CH_2^{P}) ; 1,2 à 1,8 (sl, 10 CH_2) ; 0,9 (sl, CH_3^{P}).

IR (cm^{-1}) : 3500-3350 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1150 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) ; 1050($\nu_{\text{C-O}}$).

2) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -carboxyle) :

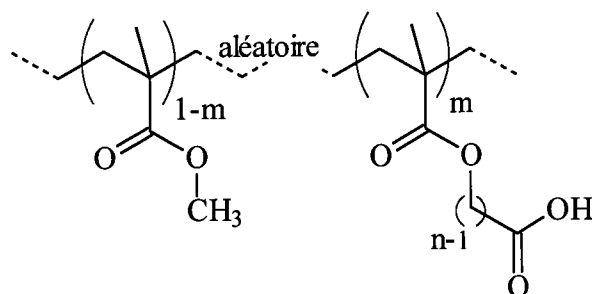
Les copolymères ω -carboxylés sont obtenus de deux façons : la copolymérisation entre le méthacrylate de méthyle et les méthacrylates de ω -carboxyles synthétisés en III par la méthode décrite dans le paragraphe VI ou par oxydation des copolymères ω -hydroxylés obtenus en VI-1) par le réactif de Jones.

2-1) Copolymérisation des méthacrylates ω -carboxylés avec le méthacrylate de méthyle:

La synthèse de ces copolymères se fait suivant la procédure décrite en VI. Les proportions en composés carboxylés sont de $m = 0,2$ équivalents molaires par rapport au méthacrylate de méthyle. Les copolymères sont reprécipités dans l'heptane, filtrés sur verre fritté de porosité 3 et séchés sous pression réduite. Les rendements de polymérisation vont de 70 à 80% et les proportions en composés ω -hydroxylés dans les copolymères sont vérifiés par RMN ^1H .

2-2) Oxydation des poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyle) :

La méthode d'oxydation est la même que celle utilisée pour l'oxydation des méthacrylates de ω -hydroxyles décrite en III-1). Une fois la réaction d'oxydation effectuée, résidu est lavé avec du THF et filtré sur verre fritté surmonté de silice afin d'éliminer les traces de chrome. Le copolymère est reprécipité dans l'heptane, filtré sur verre fritté de porosité 3 et séché sous pression réduite. Les rendements d'oxydation obtenus vont de 55% pour $n = 12$ à 30% pour $n = 2$.



20 : n = 2 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de l'acide 2-éthanoïque) :

Rdt = 80% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 9 (sl, (COOH) ; 4,7 (sl, (C=O)-O-CH₂) ; 3,6 (sl, O-CH₃) ; 1,9 (sl, CH₂^p) ; 0,9 (sl, CH₃^p).

IR (cm^{-1}) : 3330 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1170 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

21 : n = 3 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de l'acide 3-propanoïque) :

Rdt = 76% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,15 (sl, (C=O)-O-CH₂) ; 3,58 (sl, O-CH₃) ; 2,4 (sl, CH₂-COOH) ; 1,9 (sl, CH₂^p) ; 1,0 (sl, CH₃^p).

IR (cm^{-1}) : 3330 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1170 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

22 : n = 6 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de l'acide 6-hexanoïque) :

Rdt = 75% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,10 (sl, (C=O)-O-CH₂) ; 3,6 (sl, O-CH₃) ; 2,4 (sl, CH₂-COOH) ; 1,3 à 1,7 (sl, 3 CH₂) ; 1,9 (sl, CH₂^p) ; 0,9 (sl, CH₃^p).

IR (cm^{-1}) : 3330 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1170 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

23 : n = 12 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de l'acide 12-dodécanoïque) :

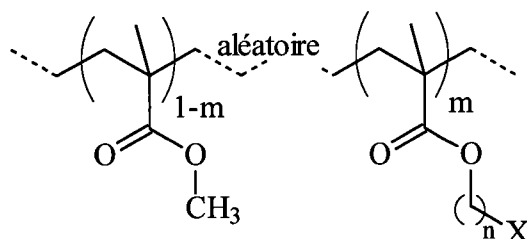
Rdt = 70% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,13 (sl, (C=O)-O-CH₂) ; 3,55 (sl, O-CH₃) ; 2,42 (sl, CH₂-COOH) ; 1,2 à 1,8 (sl, 9 CH₂) ; 1,93 (sl, CH₂^p) ; 0,9 (sl, CH₃^p).

IR (cm^{-1}) : 3330 (ν_{OH}) ; 1720-1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1170 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

3) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) :

La synthèse de ces copolymères se fait suivant la procédure décrite en VI. Les proportions en composés carboxylés sont de $m = 0,2$ équivalents molaires par rapport au méthacrylate de méthyle. Les copolymères sont reprécipités dans l'heptane, filtrés sur verre fritté de porosité 3 et séchés sous pression réduite. Les rendements de polymérisation vont de 80 à 87% et les proportions en composés ω -halogénés dans les copolymères sont vérifiés par RMN ^1H .



24 : $X = \text{Cl}$; $n = 2$: Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 2-chloroéthyle) :

Rdt = 83% ; $m = 0,2$.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,4 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,7 (sl, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 3,55 (sl, O-CH_3) ; 1,9 (sl, CH_2^p) ; 0,9 (sl, CH_3^p).

25 : $X = \text{Cl}$; $n = 3$: Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 3-chloropropyle) :

Rdt = 85% ; $m = 0,2$.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,3 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,7 (sl, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 3,55 (sl, O-CH_3) ; 2,1 à 1,9 (sl, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ et CH_2^p) ; 1,0 (sl, CH_3^p).

26 : $X = \text{Cl}$; $n = 4$: Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 4-chlorobutyle) :

Rdt = 87% ; $m = 0,2$.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,17 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,6 (sl, O-CH_3) ; 3,5 (sl, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 1,9 à 1,8 (sl, 2 CH_2 et CH_2^p) ; 0,95 (sl, CH_3^p).

27 : X = Cl ; n = 6 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 6-chlorohexyle) :

Rdt = 80% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,14 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,6 (sl, O-CH_3) ; 3,5 (sl, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ; 1,9 à 1,8 (sl, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ et CH_2^p) ; 1,7 à 1,4 (sl, 3 CH_2) ; 0,9 (sl, CH_3^p).

28 : X = Br ; n = 2 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 2-bromoéthyle) :

Rdt = 80% ; m = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,4 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,65 (sl, O-CH_3) ; 3,5 (sl, $\text{CH}_2\text{-Br}$) ; 1,9 (sl, CH_2^p) ; 0,9 (sl, CH_3^p).

4) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -mercaptoalkyle) :

4-1) Conversion de poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) par la thiourée :

Dans un tricol munit d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boule et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 1eq de poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -hydroxyalkyle), du THF, 2eq de thiourée et de l'acide chlorhydrique concentré. Le milieu est porté à reflux pendant 12h sous forte agitation. Puis le mélange est refroidi à température ambiante et 1eq de potasse en solution dans l'eau distillée est alors ajouté et est laissé sous forte agitation pendant 3h à température ambiante. Puis on acidifie le mélange avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le milieu redevienne acide et on extrait 3 fois au chloroforme. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée sur verre fritté et le copolymère est alors reprecipité dans l'éther de pétrole, filtré sur verre fritté de porosité 3 et séché sous pression réduite. L'analyse est faite en RMN ^1H .

4-2) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -hydroxyalkyle) par le réactif de lawesson :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boule, d'une arrivée d'azote et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 1eq de poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -hydroxyalkyle), du toluène ou du chloroforme, 0,5eq (par équivalent de fonctions hydroxyles du copolymère) de réactif de

Lawesson. Le milieu est porté à reflux sous atmosphère inerte d'azote pendant 1h sous forte agitation. Le mélange est alors refroidi à température ambiante, filtré sur verre fritté et le copolymère est reprecipité dans l'éther de pétrole, filtré sur verre fritté de porosité 3 et séché sous pression réduite. L'analyse en RMN ^1H montre que les fonctions hydroxyles ne sont pas converties en thiol et on retrouve le copolymère de départ.

4-3) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par l'acide thiolacétique :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boule, d'un thermomètre et placé sous un bain de glace, 2eq de soude et du tétrahydrofurane anhydre sont introduits. Le mélange est descendu à 0°C et on ajoute, sous atmosphère inerte d'azote, 2eq d'acide thiolacétique. On additionne goutte à goutte, 1eq de poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de ω -halogénoalkyle) dissout dans le THF anhydre en veillant à garder la température à 0°C . Le mélange est alors porté à 70°C pendant 5 h. Le mélange est refroidi à température ambiante et le milieu est acidifié avec de l'acide chlorhydrique. Le copolymère est alors reprecipité dans l'éther de pétrole, filtré sur verre fritté et séché sous pression réduite. Le produit est alors analysé par RMN ^1H . Les rendements obtenus par analyse en RMN ^1H varient entre 0 et 5%.

D'autres bases ont été utilisées pour hydrolyser l'acide thiolacétique greffé sur le copolymère. Du carbonate de potassium (1eq) ainsi que de l'ammoniaque (1eq) ont été utilisés tous deux sous atmosphère inerte d'azote, à 20°C pendant 30 minutes dans l'eau. Le milieu est alors réacidifié par de l'acide chlorhydrique et le copolymère est reprecipité dans de l'éther de pétrole ou de l'heptane, filtré sur verre fritté et séché sous pression réduite. Le produit résultant est analysé par RMN. Les rendements obtenus avec le carbonate de potassium varient entre 0 et 5% et ceux obtenus avec l'ammoniaque vont de 0 à 3%.

4-4) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par le thiosulfate de sodium :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boule et placé dans un bain d'huile thermostaté, 1eq de poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -

halogénoalkyle) est introduit, ainsi que du tétrahydrofurane (THF) et 1eq de thiosulfate de sodium dissout dans un peu d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 18h. Le milieu est alors acidifié par de l'acide sulfurique à 10% et remis à reflux pendant 7h. Le mélange est refroidi, filtré et le polymère est reprécipité dans l'heptane ou l'éther de pétrole, filtré sur verre fritté de porosité 3 et séché sous vide. Le produit obtenu est analysé sur RMN. Les rendements obtenus vont de 0 à 5%.

La butanone a également été utilisée comme solvant à la place du THF à reflux pendant 12h sous atmosphère inerte d'azote. On acidifie ensuite avec de l'acide sulfurique à 10% à reflux pendant 7h sous azote. Le milieu est refroidi, filtré et le copolymère est reprécipité dans l'heptane ou l'éther de pétrole en tant que non-solvant, filtré sur verre fritté et séché sous vide. Les rendements obtenus par analyse en RMN ^1H vont de 0 à 8%.

4-5) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par l'hydrosulfure de sodium (NaSH) :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules et placé dans un bain d'huile thermostaté, 3eq de résine Amberlite IRA 400 et 3eq de NaSH sont introduits, ainsi que du méthanol. Le mélange est fortement agité et 1eq de chlorure de triéthylammonium dans du méthanol est ajouté par une ampoule de coulée. Puis, le poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) (1eq) dissout dans un peu de THF est alors ajouté goutte à goutte grâce à une ampoule de coulée et le mélange est agité pendant 3h à température ambiante.

Le milieu est alors filtré sur verre fritté et acidifié par l'acide chlorhydrique (2M), puis le copolymère est reprécipité dans l'éther de pétrole, filtré sur verre fritté et séché sous pression réduite. Le produit est analysé par RMN et le rendement est de 10%.

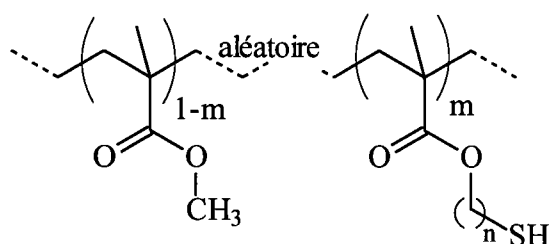
4-6) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -chloroalkyle) par NaSH :

Dans un tricol muni d'un réfrigérant à boules, d'une agitation magnétique, placé dans un bain d'huile thermostaté et sous atmosphère inerte, 2eq d'hydrosulfure de sodium et du toluène sont introduits et porté à reflux. Le poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de

ω -halogénoalkyle) dissout dans le toluène est alors ajouté goutte à goutte par une ampoule de coulée et agité à reflux pendant 12h. Le milieu est alors refroidi à température ambiante et filtré sur fritté, puis acidifié l'acide chlorhydrique. Le copolymère est ensuite reprecipité dans l'heptane, l'éther de pétrole ou l'éther diéthylique, filtré sur verre fritté et séché sous pression réduite. Le rendement obtenu par RMN ^1H est de 12%.

4-7) Conversion des poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle) par la thiourée dans le diméthylsulfoxyde :

Dans un tricol muni d'un réfrigérant à boules, d'une agitation magnétique, placé dans un bain d'huile thermostaté et sous atmosphère inerte, 2,5eq de thiourée sont introduites dans du diméthylsulfoxyde (DMSO). Le mélange est porté à 70°C et les poly(méthacrylate de méthyle-co- méthacrylate de ω -halogénoalkyle), dissout dans un peu de DMSO, sont introduits progressivement par une ampoule de coulée. Le milieu est agité pendant 16h. Après refroidissement, 1eq de soude ou d'ammoniaque est alors ajouté et le mélange est agité pendant 3h. Le milieu est acidifié par de l'acide chlorhydrique, filtré et le copolymère reprecipité dans de l'heptane ou de l'éther de pétrole, filtré sur verre fritté de porosité 3 et séché sous vide. Le produit est analysé par RMN ^1H et le rendement est de 5%.



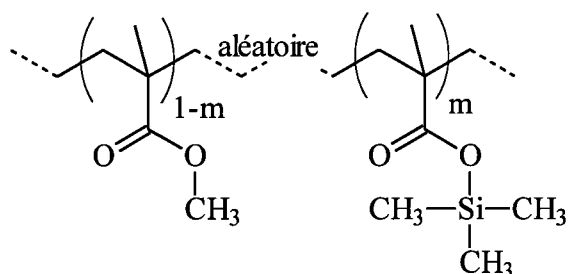
29 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 3-mercaptopropyle) :

Rdt = 3-12% ; **m** = 0,20

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : **RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) :** 4,2 (sl, $(\text{C}=\text{O})\text{-O-CH}_2$) ; 3,5 (sl, O-CH_3) ; 2,7 (sl, $\text{CH}_2\text{-SH}$) ; 1,9 (sl, CH_2^{P}) ; 1,72 (sl, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$) ; 1,51 (sl, SH) ; 1,0 (sl, CH_3^{P}).

5) Les poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de trialkylsilyle) :

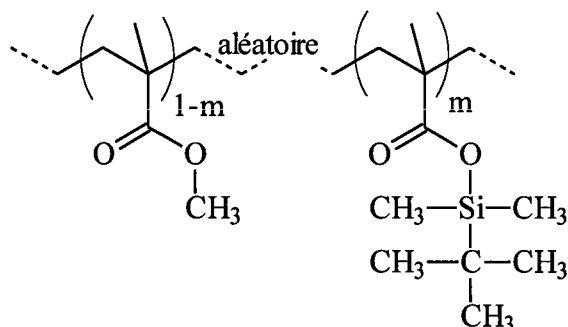
La synthèse de ces copolymères se fait suivant la procédure décrite en VI). Les proportions en composés silanés sont de $m = 0,2$ équivalents molaires par rapport au méthacrylate de méthyle. Les copolymères sont reprécipités dans l'heptane ou l'éther de pétrole, filtrés sur verre fritté de porosité 3 et séchés sous pression réduite. Les rendements de polymérisation vont de 80 à 90% et les proportions en composés silanés dans les copolymères sont vérifiés par RMN ^1H .



34 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de triméthylsilyle) :

Rdt = 90% ; $m = 0,2$.

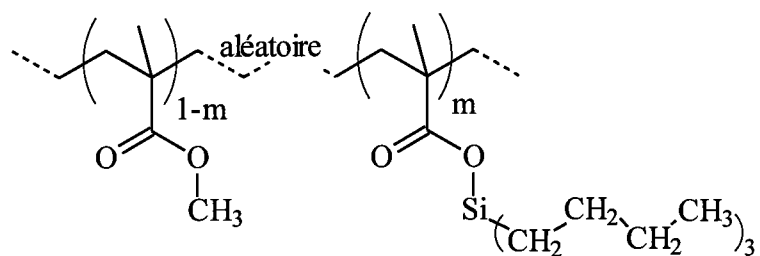
RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 3,6 (sl, O-CH_3) ; 1,9 (sl, CH_2^p) ; 0,9 (sl, CH_3^p) ; 0,32 (sl, 3 CH_3).



35 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de diméthyltertobutylsilyle) :

Rdt = 85% ; $m = 0,2$.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 3,6 (sl, O-CH_3) ; 1,9 (sl, CH_2^p) ; 1,0 à 0,9 (sl, 3 CH_3 et CH_3^p) ; 0,30 (sl, 2 CH_3).



36 : Poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de tri-n-butylsilyle) :

Rdt = 80% ; **m** = 0,2.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 3,6 (sl, O-CH $\underline{\text{H}}$ ₃) ; 1,9 (sl, CH $\underline{\text{H}}$ ₂^p) ; 1,34 (sl, 6CH $\underline{\text{H}}$ ₂) ; 1,0 à 0,8 (sl, 3 CH $\underline{\text{H}}$ ₂ et 3 CH $\underline{\text{H}}$ ₃ et CH $\underline{\text{H}}$ ₃^p).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Synthèse de monomères et polymères méthacryliques à fonctions complexantes :

- [1] - I.M. Abrams, J.R. Miller, *Reactive and functional polymers*, **35**, (1997) ,7.
- [2] – B.A. Adams, E.L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind. London*, **54**, (1935), 1.
- [3] – G.F. D’Alélio, U.S. Pat. 2,366,007.
- [4] - C.H. McBurney, U.S. Pat. 2,591,573, Rohm and Haas Co.
- [5] – R. Kunin, *Amber-Hi-Lite*, **83**, Rohm and Haas, 1964.
- [6] – W.L. Sederel, G.J.J. De Jong, *Appl. Polym. Sci.*, **17**, (1973), 2835.
- [7] – G.F. Mills, U.S. Patent 2,389,865, Chemical Process Co, (1945).
- [8] - R. Kunin, *Ion Exchange Resins*, 2nd Edition, Wiley and sons, New-York, (1958).
- [9] – R. Arskady, A. Ledwith, *React. Polym.*, **1**, (1983), 159.
- [10] – U.K. Samal, P.L. Nayak, S.J. Lenka, *Appl. Polym. Sci.*, **47**, (1993), 1315.
- [11] – A. Parija, P.L. Nayak, S.J. Lenka, *Appl. Polym. Sci.*, **47**, (1993), 367.
- [12] - D.K. Rath, P.L. Nayak, S.J. Lenka, *Appl. Polym. Sci.*, **51**, (1994), 1679.
- [13] – K.A. Kun, R.Kunin, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, (1968), 2689-2701.
- [14] – G.W. Bodamer, U.S. Patent 2,597,440, Rohm and Haas Co, 1952.
- [15] – B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King, K. Linge, *Water research*, **36**, (2002), 5057.
- [16] – I.M.Abrams, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, (1956), 1469.
- [17] – K. Tanabe, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A*, **181**, (1999), 399-434.
- [18] – N.M. Bortnick, U.S. Patent 3,097,052, Rohm and Haas Co, (1962).
- [19] – G.A. Olah, *Acidity and basicity of solids*, J. Fraissard, L. Petrakis, (1994), 305-334.
- [20] – G.A. Olah, P.S. Lyer, *GKS Prakasn, Synthesis*, (1980), 513-531.
- [21] – M.M. Sharma, *React. Poly.*, **20**, (1993), 1-45.
- [22] – J.H. Clark, *VCH Publishers*, NY, USA, (1994), 15-68.
- [23] – M.A. Harmer, Q. Sun, *Applied Catalysis A :general*, **221**, (2001), 45-62.
- [24] – L. Livardjani, R. Heimbürger, M.J.F. Leroy, A. Jaeger, A.A. Lugnier, *Analysis*, **23**, (1995), 392.
- [25] – M.C. Dujardin, C. Cuzé, I. Vroman, *Reactive and Functional Polymers*, **43**, (2000), 123-132.
- [26] – K.L. Hubbard, J.A. Finch, G.D. Darling, *Reactive and Functional Polymers*, **39**, (1999), 207-225.
- [27] – G.F. D’Alélio, U.S. Patent 2,340,111, General Electric Co, (1944).
- [28] – R. Kunin, *Amber-Hi-Lite*, **83**, Rohm and Haas, (1964).
- [29] – E.E. Howe, U.S. Patent 2,541,420, Merck and Co, (1951).
- [30] – P.S. Blatz, D.E. Maloney, 1,533,170 E.I. Du Pont de Nemours et Co, (1968).
- [31] – T. Siyam, H.A. Youssef, *Radiation Physics and Chemistry*, **55**, (1999), 447-450.
- [32] – P.A. Rivers, *Hydrometallurgy*, **72**, (2004), 279-290.
- [33] – Monsanto Company, U.S. Patent 1,002,328, (1965).
- [34] – L. Herczynska, L. Lestel, S. Boileau, J. Chojnowski, J. Polowinski, *European Polymer Journal*, **35**, (1999), 1115-1122.
- [35] – F. Svec, J. Hradil, J. Coupek, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, **48**, (1975), 135.
- [36] – B.D. Moore, D.C. Sherrington, A. Zitsmanis, *J. Mater. Chem.*, **2**, (12), (1992), 1231-1236.
- [37] – P.M. van Berkel, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, A. Zitsmanis, *Reactive and functional polymers*, **27**, (1995), 15-28.
- [38] – T. Nonaka, S. Takeda, *Journal of Membrane Science*, **121**, (1996), 137-148.
- [39] – H. Egawa, T. Nonaka, *J. Appl. Pol. Sci.*, **31**, (1986), 1677.
- [40] – D.P. Curran, Y. Oderaotoski, *Tetrahedron*, **57**, (2001), 5243-5253.

- [41] – M. Jemal, D.J. Hawthorne, *Journal of Chromatography B*, **698**, (1997), 123-132.
- [42] – J.L. Wardel, *The Chemistry of the Thiol Group*, ed. S. Patai, Wiley, London, (1974), 163.
- [43] – J. Nishio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, (1993), 1113.
- [44] – T. Nishio, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, **4**, (1989), 205-206.
- [45] – Kramer and Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, (1921), 887.
- [46] – W. Rosen, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, (1969), 4694-4697.
- [47] – H. Schedel, *Tetrahedron : Asymetry*, **11**, (2000), 2125-2131.
- [48] – Kharasch, Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 1843.
- [49] – Urquhard, Gates, Connor, *Org. Syntheses*, **21**, (1941), 36.
- [50] – Frank, Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, (1946), 2103.
- [51] – Hackmann, Berkenbosch, *Rec. Trav. Chim.*, **68**, (1949), 752.
- [52] – C. Ji, D.G. Peters, *Tetrahedron Letters*, **42**, (2001), 6065-6067.
- [53] – C. Naud, P. Calas, H. Blancon, A. Commeyras, *Journal of Fluorine Chemistry*, **104**, (2000), 173-183.
- [54] – T. Tashiro, Y. Shimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol **27**, (1982), 747-756.
- [55] – J. Lucien, J. Barrault, M. Guisnet, R. Maurel, *Nouv. J. Chim.*, **3**, (1979), 15.
- [56] – Ellis, Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, (1932), 1674.
- [57] – D. Vorländer, E. Mittag, *Ber.*, **46**, (1913), 3450.
- [58] – M. Graupe, T.R. Lee, *Journal of Fluorine Chemistry*, **93**, (1999), 107-115.
- [59] – J. Choi, N.M. Yoon, *Synthesis*, April(1995), 373.
- [60] – K.N. Rankin, Q. Liu, J. Hendry, H. Yee, N.A. Noureldin, D.G. Lee, *Tetrahedron Letters*, **39**, (1998), 1095-1098.
- [61] – M. Zhao, J. Li, Z. Song, R. Desmond, D.M. Tschaen, E.J.J. Grabowski, P.J. Reider, *Tetrahedron Letters*, **39**, (1998), 5323-5326.
- [62] – M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry, ACS Monograph*, (1990), 186.
- [63] – J.F. Millar, A.C. Oehlchlager, J.W. Wong, *J. Org. Chem.*, **48**, (1983), 4404-4407.
- [64] – P.H.J. Carlsen, T. Katsuki, V.S. Martin, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **46**, (1981), 3936-3938.
- [65] – P.L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.*, **52**, (1987), 2559-2562.
- [66] – T.L. Ho, *Synthesis*, (1978), 936.
- [67] – I.R.L. Barker, *Chem. Ind. (London)*, (1964), 1936.
- [68] – N.C. Deno, N.H. Potter, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** :14, (1967), 3550-3556.
- [69] – Bowden, Heilbron, Jones, Weedon, *J. Chem. Soc.*, (1946), 39-45.
- [70] – H. Bowers, L. Jones, *J. Chem. Soc.*, (1953), 2548-2560.
- [71] – M. Curci, Thèse de doctorat, Université de Metz, (1992).
- [72] – G. Odian, *La Polymérisation : principe et applications, Polytechnica*, (1994).
- [73] – F. Tüdos, T. Kelen, T. Földes-Berzsnich, B. Turcsanyi, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, (1976), 1513.

Synthèse de monomères et polymères méthacryliques silanés utilisés dans les peintures antifouling :

- [1] – D.M. Yebra, S. Kiil, Dam-Johansen, *Progress in Organic Coating*, **50**, (2004), 75-104.
- [2] – P. Grandou, P. Pastour, *Peintures & vernis, techniques et industrie*, (1997).
- [3] – Woods Hole Oceanographic Institution, US Naval Institute, Annapolis, COD, (1952).
- [4] – M.A. Champ, P.F. Seligman, *Organotin : Environmental Fate and Effects*, Chapman & Hall, London, UK, (1996).
- [5] – I.B. Beech, P. Mauricio, C. Coutinho, V. Zinkevich, *Abstracts of the 11th Congress on Marine Corrosion and Fouling*, San Diego, CA, July (2002), 21-26.
- [6] – M.A. Champ, *Sci. Total Environ.*, **258**, (2000), 21-71.
- [7] – A. Abbott, P.D. Abel, D.W. Arnold, A. Milne, *Sci. Total Environ.*, **258**, (2000), 5-19.
- [8] – M. Callow, *Chem. Ind.*, **5**, (1990), 123-127.
- [9] – M.H. Gitlitz, *J. Coat. Technol.*, **53**, 678, (1981), 46-52.
- [10] – I. Omae, *Appl. Organometall. Chem.*, **17**, (2003), 81-105.
- [11] – CEPE Antifouling Working Group, Final Report, EC Project N° 96/559/3040/DEB/E2, (1999).
- [12] – F. Marson, Anti-fouling Paints, *J. Appl. Chem.*, **19**, (1969), 93-99.
- [13] – B. del Amo, C.A. Giùdice, V.J.D. Rascio, *J. Coat. Technol.*, **56**, (1984), 719.
- [14] – J.L. Lecat, M. Devaud, *J. Org. Chem.*, **3**, 244, (1983), 217-224.
- [15] – M. Camail, P. Durand, B. Gedoux, A. Margaillan, J.L. Vernet, *Eur. Polym. J.*, vol **28**, N° 4, (1992), pp 335-339.
- [16] – D. Russell, Eur. Pat., M&T Chemical Inc., 0,131,626 B1, (1989).
- [17] – R.V. Subramarian, K.N. Somasekharan, *Macromolec. Sci. Chem.*, **16**, (1987), 73.
- [18] – K. Diehl, *Eur. Coat. J.*, **3**, (1987), 246.
- [19] – R. Lines, Eur. Pat., Courtaulds Coatings Limited, 0,343,897 A1, (1989).
- [20] – S.N. Ghiya, *Paintindia October*, **19** (1987).
- [21] – M. Shigeru, T. Makoto, S. Nobuhino, K. Akitsugu, H. Masayuki, Jpn. Patent 63057676, Chugoku Marine Paints, Toshiba Silicon C., (1986).
- [22] – S. Nobuhino, Y. Tamio, Jpn. Patent 01146969, Toshiba Silicon C., (1987).
- [23] – P.C. Deb, B.C. Chaknaborty, A.B. Samvi, S.C. Sankholkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, (1987), 775.
- [24] – D.E. Ellis, *Mar. Pollut. Bull.*, **22**, (1991), p8.
- [25] – A.R.D. Stebbing, *Mar. Pollut. Bull.*, **16**, (1985), 383.
- [26] – C.C. Ten Hallers-Tjabbes, J.F. Kemp, J.P. Boon, *Mar. Pollut. Bull.*, **28**, (1994), 311-313.
- [27] – M.A. Champ, *Marine Facilities Panel Meeting in Hawaiï, November*, (2001), 7-8.
- [28] – A.W. Sheldon, *J. Paint Tech.*, **47**, (1975), 54.
- [29] – C. Alzieu, J. Sanjuan, P. Michel, *Mar. Pollut. Bull.*, **17** (11), (1986), 494.
- [30] – C. Alzieu, J. Sanjuan, P. Michel, *Mar. Pollut. Bull.*, **20** (1), (1989), 22.
- [31] – S. Kiil, C.E. Weinell, M.S. Pedersen, K. Dam-Johansen, S. Arias Codolar, *J. Coat. Technol.*, **74** (929), (2002), 45-54.
- [32] – C. Alzieu, *Ocean and Coastal Management*, **40**, (1998), 23.
- [33] – C. Stewart, S.J. de Mora, *Environ. Techn.*, **11**, (1990), 565.
- [34] – S.M. Evans, T. Leksono, P.D. Mckinnel, *Mar. Pollut. Bull.*, **30** (1), (1995), 14-21.
- [35] – C. Nygren, *J. Prot. Coat. Linings*, (2002).
- [36] – M. Gillard, J. Prinsen, M. Vos, Patent EP 1 127 925, (2001).
- [37] – K. Vallee-Rehel, V. Langlois, P. Guerin, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **6** (4), (1998), 175-186.
- [38] – J.P. Demaret, M. Gillard, M. Vos, Patent EP 1 127 925, (2001).

- [39] – M. Thouvenin, J.J. Peron, V. Langlois, P. Guerin, J.Y. Langlois, K. Vallee-Rehel, *Prog. Org. Coat.*, **44**, (2002), 85-92.
- [40] – M. Thouvenin, J.J. Peron, C. Charreteur, P. Guerin, J.Y. Langlois, K. Vallee-Rehel, *Prog. Org. Coat.*, **44**, (2002), 75-83.
- [41] – A. Milne, *Polym. Mar. Environ., Paper*, **17**, (1991), 139-144.
- [42] – M. Camail, M. Humbert, A. Margaillan, J.L. Vernet, *Polymer*, **39** (25), (1998), 6533-6539.
- [43] – C. Hugues, C. Bressy, P. Bartolomeo, A. Margaillan, *Eur. Polym. J.*, **39**, (2003), 319-326.
- [44] – J.D. Adkins, A.E. Mera, M.A. Roe-Short, G.T. Pawlikowski, R.F. Brady Jr, *Prog. Org. Coat.*, **29**, (1996), 1-5.
- [45] – R.F. Brady Jr, *Prog. Org. Coat.*, **35**, (1999), 31-35.
- [46] – R.F. Brady Jr, *Prog. Org. Coat.*, **43**, (2001), 188-192.
- [47] – M. Andersson, K. Berntsson, P. Jonsson, P. Gatenholm, *Biofouling*, **14** (2), (1999), 167.
- [48] – M.J. Cowling, T. Hodgkiess, A.C.S. Par, M.J. Smith, S.J. Marrs, *Sci. Total Environ.*, **258**, (2000), 129-137.
- [49] – S. Tsukamoto, H. Kato, H. Hirota, N. Fusetani, *J. Org. Chem.*, **61**, (1996), 2936-2937.
- [50] – Y. Honda, S. Masuoka, M. Itoh, M. Tanigushi, S. Fukuda, Patent EP 646 630, (1995).
- [51] – Y. Matsubara, S. Fukuda, M. Itoh, Y. Honda, S. Masuoka, Y. Kawakami, Y. Kawamura, Patent EP 802 243, (1997).
- [52] – Y. Hikiji, M. Oya, M. Tsuboi, F. Hamazu, S. Hiyoshi, Y. Kozono, N. Nakamura, H. Arimura, E. Yoshikawa, Patent EP 1 016 681, (2000).
- [53] – M.H. Gitlitz, H.H. Leiner, US patent 4,593,055 (1986).
- [54] – W.Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, (1968).
- [55] – C. Friedel, J.M. Crafts, *Liebigs Ann. Chem.*, **127**, 31, (1863).
- [56] – C. Pape, *Liebigs Ann. Chem.*, **222**, (1884), 370.
- [57] – A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **18**, (1885), 1540.
- [58] – E.G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, (1945), 963.
- [59] – F.S. Kipping, *Proc. Chem. Soc.[London]*, **20**, (1904), 15.
- [60] – T.W. Greene, P.G.M. Wuts, *Protective Group in Organic Synthesis* (3^{ème} ed.), (1999).
- [61] – J.M. Muchowski, D.R. Solas, *Tetrahedron Lett.*, **24**, (1983), 3455.
- [62] – B.H. Lipshutz, B. Huff, W. Hagen, *Tetrahedron Lett.*, **29**, (1988), 3411.
- [63] – M.G. Mehrotra, V.D. Gupka, G. Srivastiva, *Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead compounds*, 1975.
- [64] – R. Filler, *J. Org. Chem.*, **19**, (1954), 544.
- [65] – B.E. Cooper, *Chemistry and Industrie*, **21**, (1978), 794-797.
- [66] – W.H. Daudt, J.F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 386.
- [67] – E. Lukevics, M. Dzintara, *J. Organomet. Chem.*, **295**, (1985), 265-315.
- [68] – M. Maienthal, M. Hellmann, C.P. Haber, L.A. Hymo, S. Carpenter, A.J. Carr, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, (1954), 6392.
- [69] – K. Takeshita, Y. Seki, K. Kawamoto, S. Murai, N. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **52**, (1987), 4864-4868.
- [70] – J.A. Webster, *J. Org. Chem.*, **21**, (1956), 1044.
- [71] – C.A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 1402.
- [72] – M.L. Burrous, L.E. Nelson, J.V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, (1961), 4385.
- [73] – M.E. Havill, H. Joffe, H.W. Post, *J. Org. Chem.*, **13**, (1948), 280.
- [74] – J.S. Peake, W.H. Nebergall, Y.T. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 1526.
- [75] – L. Horner, J. Mathias, *J. Organomet. Chem.*, **282**, (1985), 175.
- [76] – K. Yamamoto, M. Takemae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, (1989), 2111.

- [77] – F.C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, (1946), 2282.
- [78] – K.C. Frisch, P.A. Goodwin, R.C. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 4584.
- [79] – H.A. Schuyten, J.W. Weaver, J.D. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, (1947), 2110.
- [80] – H.H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 2371.
- [81] – H. Matsumoto, Y. Hoshino, Jiro Nakabayashi, Taichi Nakano, Y. Nagai, *The Chem. Soc. Jpn., Chemistry Letters*, (1980), 1475-1478.
- [82] – M. Chauhan, B.P.S. Chauhan, P. Boudjouk, *Organic Letters*, **2** (8), (2000), 1027-1029.
- [83] – U. Schubert, C. Lorenz, *Inorg. Chem.*, **36**, (1997), 1258-1259.
- [84] – D.N. Andreev, E.V. Kukharskaya, *Zh. Obschch. Khim.*, **30**, (1960), 2782.
- [85] – T. Tsuruta, J. Furukawa, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **40**, (1962), 151.
- [86] – N.N. Aylward, *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, (1970), 139.
- [87] – K.T. Lim, S.E. Webber, *Macromolecules*, **32** (9), (1999), 2811-2815.
- [88] – Patent Jpn., Nippon Oil & Fats Co. LTD, JP 10195084-A, (1997).
- [89] – Patent Jpn., Nippon Oil & Fats Co. LTD, JP 10212293-A, (1997).
- [90] – Patent Jpn., Nippon Oil & Fats Co. LTD, JP 0525187, (1991).
- [91] – Patent Jpn., Toshiba Silicone, JP 04154790, (1990).
- [92] – Patent Jpn., Nippon Oil & Fats Co. LTD, JP 05025188-A, (1991).
- [93] – S.H. Langer, S. Connell, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 3024.
- [94] – A. Chapman, A.D. Jenkins, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15** (12), (1977), 3075-3078.
- [95] – R. Okasha, G. Hild, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C*, **287** (4), (1978), 97-99.
- [96] – Yoshikawa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 63 70,221, (1988).
- [97] – Nakahama, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 61,250,011, (1985).
- [98] – Nakahama, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 61,250,015, (1986).
- [99] – Lim, Drahoslav, U.S. Patent 3,935,342 (1976).
- [100] – N. Lalèque, L. Giral, C. Montginoul, F. Schue, J. Sledz, *L'actualité chimique*, (1992), 283-296.
- [101] – J.H. Lai, L.L. Wang, C.C. Ko, R.L. DeLong, J.S. Hodges, *Dental materials*, **18**, (2002), 281-286.
- [102] – P. Durand, A. Margailan, M. Camail, J.L. Vernet, *Polymer*, vol **35**, N°20, (1994), 4392-4396.
- [103] – D. Mancardi, D. Rigal, J.M. Paul, Patent WO 03072662, (2003).