



**HAL**  
open science

# Préparation, caractérisation et fonctionnalisation de polymères ultraporeux : les POLYHIPEs

Anthony Mercier

► **To cite this version:**

Anthony Mercier. Préparation, caractérisation et fonctionnalisation de polymères ultraporeux : les POLYHIPEs. Chimie organique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT: . tel-00815119

**HAL Id: tel-00815119**

**<https://theses.hal.science/tel-00815119>**

Submitted on 18 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2368

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Anthony MERCIER**  
Ingénieur ENSCCF

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : **CHIMIE ORGANIQUE**

---

**PREPARATION, CARACTERISATION ET  
FONCTIONNALISATION DE POLYMERES  
ULTRAPOREUX : LES POLYHIPEs**

---

**Soutenu le 25 Juin 2001**

Après avis de : MM. **G.GELBARD**, Directeur de Recherche au CNRS *Rapporteurs*  
**A.ELAÏSSARI**, Chargé de Recherche au CNRS

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. **J.P.DESVERGNE**, Directeur de Recherche au CNRS *Président*  
Directeur du LCOO  
**H.CRMAIL**, Professeur à l'Université Bordeaux I *Rapporteur*  
**G.GELBARD**, Directeur de Recherche au CNRS *Examineurs*  
**A.ELAÏSSARI**, Chargé de Recherche au CNRS  
**H.DELEUZE**, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I  
**O.MONDAIN-MONVAL**, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux I



A Isabelle,

A ma mère,

A tous ceux que j'aime.

**‘ L’homme n’est peut-être pas le seul animal qui pense mais il est sûrement le seul à penser qu’il n’est pas un animal.’**

Professeur Pascal Picq, Paléontologue.



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR 5802) de l'Université Bordeaux I, au Centre de Recherche Paul Pascal (UPR 8641-C.N.R.S.) et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait le Directeur de recherche Jean-Pierre DESVERGNES en acceptant de présider le jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter mes plus vifs remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance aux Docteurs Gérard GELBARD et Abdel Hamid ELAÏSSARI pour avoir examiné ce mémoire en tant que rapporteurs et membres du jury.

Je tiens également à remercier le Professeur Henri CRAMAIL pour avoir participé au jugement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Docteur Ingénieur Hervé DELEUZE pour m'avoir guidé tout au long de ces trois années. En tant que directeur de thèse, il a su trouver l'équilibre idéal entre un encadrement sérieux et efficace, et la volonté de m'accorder une certaine autonomie nécessaire à ma formation doctorale.

Je remercie également le Docteur Olivier MONDAIN-MONVAL pour m'avoir encadré en tant que directeur de thèse dans la partie chimie-physique.

A mes deux directeurs de thèse, je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus sincère pour leurs qualités humaines, ainsi que pour le savoir et le savoir-faire qu'ils m'ont transmis.

J'adresse ma sympathie et mon respect au Professeur Isao ANDO du Tokyo Institute of Technology pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Enfin j'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel des laboratoires que j'ai côtoyés ainsi que les étudiants qui se reconnaîtront.







# SOMMAIRE

## SIGLES ET ABREVIATIONS

4

## GENERALITES

<b>1. La chimie supportée</b>	<b>5</b>
1.1. Principaux avantages	5
1.2. Inconvénients	6
<b>2. Les différents types de supports</b>	<b>6</b>
2.1. Les supports inorganiques	6
2.2. Les polymères organiques	7
<b>3. Les supports polymères organiques</b>	<b>8</b>
3.1. Les différents types de structure	8
3.2. Synthèse et structure des polymères macroporeux	9
3.3. Conclusion	12
<b>4. Les supports polyHIPEs</b>	<b>12</b>
4.1. Généralités sur les émulsions	13
4.2. Emulsion inverse hautement concentrée (HIPE)	20
4.3. Utilisation de HIPEs polymérisables : polyHIPEs	26
4.4. Formulation d'un polyHIPE	27
4.5. Conclusion	33
<b>5. Les polyHIPEs fonctionnels</b>	<b>34</b>
5.1. Modification chimique des polyHIPEs	35
5.2. Copolymérisation de monomères fonctionnels	38
5.3. Conclusion	39
<b>6. Objectifs</b>	<b>39</b>

**PARTIE I : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN PRÉCURSEUR :  
LE (VINYL)POLYSTYRÈNE POLYHIPE**

<b>1. Préparation du polyHIPE précurseur</b>	<b>42</b>
1.1. Choix de la phase continue	42
1.2. Choix de l'émulsion et du procédé d'émulsification	42
1.3. Polymérisation	43
<b>2. Caractérisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE</b>	<b>44</b>
2.1. Quantification des groupements vinyliques	44
2.2. Propriétés et caractérisation structurales	47
2.3. Propriétés thermiques	59
<b>3. Calibration du (vinyl)polystyrène polyHIPE</b>	<b>61</b>
3.1. Méthode de fabrication d'une émulsion calibrée	62
3.2. Préparation de polyHIPEs calibrés	63
3.3. Caractérisation structurale des polyHIPEs calibrés	66
<b>4. Conclusion</b>	<b>70</b>

**PARTIE II : FONCTIONNALISATION DU (VINYL)POLYSTYRÈNE POLYHIPE ET  
APPLICATIONS**

<b>1. Comparaison des méthodes 'batch' et 'écoulement'</b>	<b>74</b>
<b>2. Fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE</b>	<b>74</b>
2.1. Hydrobromation	75
2.2. Hydroboration et hydrolyse	77
2.3. Addition radicalaire de thiols	79
2.4. Conclusion	87
<b>3. Modification chimique des polyHIPEs fonctionnels</b>	<b>87</b>
3.1. Synthèse de polyHIPEs fonctionnels pour l'extraction sélective	88
3.2. Autres modifications chimiques	91
<b>4. Extraction sélective par des polyHIPEs fonctionnels</b>	<b>97</b>
4.1. Extraction d'isocyanate par les polyHIPEs aminés	98
4.2. Extraction d'amine par le polyHIPE-isocyanate	101
4.3. Conclusion	102
<b>5. Conclusion</b>	<b>102</b>

**PARTIE III : APPLICATIONS DE POLYHIPE<sub>s</sub> FONCTIONNELS AUX  
REACTIONS DE REDUCTION ET CYCLISATION RADICALAIRES**

<b>1. Généralités</b>	<b>104</b>
1.1. Les hydrures d'étain	104
1.2. Les hydrures d'étain supportés	106
1.3. Autres agents réducteurs : les trialkylsilanes	108
1.4. Objectifs	113
<b>2. Synthèse des supports fonctionnels</b>	<b>114</b>
2.1. Préparation de PH-SnCl	114
2.2. Préparation de PH-SnH	116
2.3. Préparation de PH-SH	119
2.4. Récapitulatif	122
<b>3. Application à des réactions de réduction radicalaire d'halogénures d'alkyle</b>	<b>123</b>
3.1. Réduction du 1-bromoadamantane	123
3.2. Autres réductions d'halogénures d'alkyle par Et <sub>3</sub> SiH/PH-SH	126
<b>4. Application à des réactions de cyclisation radicalaire d'halogénures d'alkyle insaturés</b>	<b>127</b>
4.1. Cyclisation radicalaire du 6-bromohex 1-ène	128
4.2. Cyclisation radicalaire du 1-allyloxy 2-bromobenzène	136
<b>5. Conclusion</b>	<b>142</b>
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>143</u>
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	<u>147</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>181</u>

## SIGLES ET ABREVIATIONS

Afin d'alléger et clarifier le texte, diverses abréviations et sigles ont été utilisés :

AIBN	Azo-bis-isobutyronitrile
AllBzBr	1-allyloxy 2-bromobenzène
AllBzH	1-allyloxybenzène
CH	Cyclohexane
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
DBCPD	Péroxydicarbonate bis (4-t-butylcyclohexyle)
DBP	Péroxyde de dibenzoyl
DCE	1,2 dichloroéthane
DCM	Dichlorométhane
DIGLYME	Ether diméthylque du diéthylène glycol
DLP	Péroxyde de dilauroyle
DMF	Diméthylformamide
DMPI 2,6	Isocyanate de diméthylphényle 2,6
DVB	Divinylbenzène
éq	Equivalent
EtOH	Ethanol
EVB	Ethylvinylbenzène
FT-IR	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
GLYME	Ether diméthylque de l'éthylène glycol
HEX	Hex-1-ène
HexNCO	Isocyanate d'hexyle
MBF	2,3-dihydro 3-méthylbenzofurane
MCP	Méthylcyclopentane
m-DVB	Méta-divinylbenzène
MeOH	Méthanol
NBS	N-bromosuccinimide
p-DVB	Para-divinylbenzène
ppm	Partie par million
Ps	Polystyrène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TA	Température ambiante
TBHN	Di-t-butyl hyponitrite
TEMPO	Radical 2,2,6,6-TétraMéthyl 1-PiperidinylOxy
THF	Tétrahydrofurane
tr/min	Tour(s) par minute

# **GENERALITES**



## **1. LA CHIMIE SUPPORTEE**

Depuis les années 80, l'utilisation en synthèse organique de réactifs et catalyseurs supportés, fixés par une liaison covalente ou ionique sur un support soluble ou insoluble, s'est largement développée, donnant lieu à de très nombreuses mises au point<sup>1,2,3,4</sup>.

### **1.1. Principaux avantages**

La chimie supportée présente de nombreux avantages par rapport à la chimie en solution :

- Les produits de la réaction sont facilement isolés par simple filtration.
- Les réactifs supportés sont non volatils et donc moins nuisibles d'un point de vue toxicologique et écologique.
- En synthèse organique sur support solide, la facilité de séparation des deux phases solide/liquide permet l'utilisation en excès des réactifs en solution, ce qui présente l'avantage d'augmenter le rendement et/ou la cinétique de la réaction.
- La réactivité des fonctions supportées peut parfois être très différente de celles non supportées analogues.
- La rigidité de la matrice des supports insolubles, typiquement les supports polymères réticulés, limite le mouvement des fonctions supportées. Ce phénomène contribue à diminuer la probabilité de réaction de ces fonctions entre elles et par conséquent contribue à l'isolement des sites<sup>4,5,6</sup>.
- Les réactifs supportés peuvent être récupérés et régénérés, d'où un intérêt économique lorsque ces réactifs sont coûteux ou difficiles à préparer.

---

(1) S.J.Shuttleworth, S.M.Allin, P.K.Sharma, *Synthesis*, 1217 (1997)

(2) P.Hodge dans : *Synthesis and separations using functional polymers*, chap.2, D.C.Sherrington, P.Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1998)

(3) D.C.Sherrington dans : *Polymer supported reactions in organic synthesis*, chap.1, P.Hodge, D.C.Sherrington (Eds), Wiley, Chichester (1980)

(4) W.T.Ford dans : *Polymeric reagents and catalysts*, W.T.Ford (Ed.), A.C.S. Symposium Series, Washington, 308 (1986)

(5) J.M.Burlitch, R.C.Winterton, *J.Am.Chem.Soc.*, **97**, 5605 (1975)

(6) M.E.Wilson, J.A.Wilson, M.J.Kurth, *Macromolecules*, **30**, 3340 (1997)

- La simplicité des étapes de séparation des produits en solution et des réactifs supportés (filtrations et lavages), rend possible l'automatisation du procédé et peut en faire un outil indispensable pour la chimie combinatoire.

### **1.2. Inconvénients**

- La synthèse des réactifs sur phase solide (SPS) peut être plus longue qu'en solution, car la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion des réactifs solubles à l'intérieur du support insoluble<sup>7</sup>.
- Dans certains cas, la matrice elle-même peut participer à la réaction et conduire à la formation de produits secondaires.
- Lors des réactions en phase hétérogène, le comportement des réactifs supportés est difficile à comprendre et à prévoir, du fait de la structure souvent complexe et non modélisable du support insoluble.

## **2. LES DIFFERENTS TYPES DE SUPPORTS**

Les supports organiques et inorganiques représentent les deux grands types de supports.

### **2.1. Les supports inorganiques**

Il existe trois catégories de supports inorganiques dont les différences sont liées à leur structure<sup>8</sup> :

- Les *solides amorphes*, tels que la silice et l'alumine.
- Les *solides lamellaires*, ou en feuillets, tels que le graphite.
- Les *zéolithes*, qui possèdent un réseau de tunnels et de cages de tailles régulières. Ce sont des aluminosilicates microporeux de grande surface spécifique et de grande réactivité.

---

(7) R.L.Albright, *React.Polym.*, **4**, 155 (1986)

(8) K.Smith dans : *Solid supports and catalysts in organic synthesis*, Ellis Horwood (Ed.) (1992)



La plupart de ces solides possèdent naturellement des sites actifs (acides, basiques, cationiques ou anioniques), ce qui facilite la fixation d'espèces chimiques ou métalliques. Ces sites actifs peuvent jouer le rôle de réactifs supportés et donc être utilisés tels quels, sans modification chimique préalable. De plus, la structure des supports inorganiques leur confère une grande stabilité thermique et mécanique, ce qui permet une utilisation et un recyclage efficaces des réactifs supportés sur des solides<sup>9,10</sup>.

Il existe cependant plusieurs inconvénients à l'utilisation de ces supports inorganiques<sup>9,10</sup>:

- La circulation de mélanges réactionnels à travers la structure microporeuse de certains supports inorganiques nécessite l'application de fortes pressions.
- La présence de sites actifs, acides ou basiques, peut ne pas être compatible avec certains solvants organiques utilisés en synthèse, les empêchant ainsi de pénétrer au cœur du réseau.
- La préparation directe de supports inorganiques fonctionnels reste délicate.

Bien que les solides inorganiques représentent la très large majorité des supports utilisés lors des synthèses industrielles à grande échelle, un autre type de support fait actuellement l'objet de beaucoup de recherche dans le domaine de la synthèse sur support solide : les polymères organiques.

## **2.2. Les polymères organiques**

Les polymères organiques sont obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs monomère(s) organique(s) (en général de nature styrénique). En effet, le styrène, en plus d'être peu coûteux, polymérise facilement et de nombreux styrènes fonctionnels sont commercialisés. Sa copolymérisation avec d'autres monomères fonctionnels a d'ailleurs été largement étudiée<sup>10</sup>.

Ces polymères organiques, en général hydrophobes, sont compatibles avec un grand nombre de solvants, offrant ainsi un large champ d'application<sup>11</sup> :

---

(9) P.E.Garrou, B.C.Gates dans : *Synthesis and separations using functional polymers*, chap.3, D.C.Sherrington, P.Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1998)

(10) A.Guyot, M.Bartholin, *Prog.Polym.Sci.*, **8**, 277 (1982)

- les résines échangeuses d'ions
- la catalyse hétérogène et les réactifs supportés
- la chromatographie
- la synthèse en phase solide (SPS)

A l'échelle industrielle, ces supports organiques sont pour le moment beaucoup moins utilisés que les supports inorganiques car ils présentent une résistance thermique et mécanique plus faible.

### **3. LES SUPPORTS POLYMERES ORGANIQUES**

Pour notre étude de synthèse organique et catalyse supportée, nous avons choisi comme supports les polymères organiques. Ce choix des polymères est motivé d'une part par le fait qu'ils sont toujours minoritaires dans les applications industrielles et présentent par conséquent un potentiel important, et également par leur commodité de préparation, leur compatibilité avec de nombreux solvants et leur inertie chimique. Par ailleurs, leur résistance thermique et mécanique est suffisante pour les études que nous souhaitons réaliser.

#### **3.1. Les différents types de structure**

La plupart des études réalisées sur la préparation de polymères insolubles poreux portent sur la copolymérisation de styrène et de divinylbenzène (DVB), ce dernier étant un agent de réticulation c'est-à-dire une molécule divinylrique qui relie entre elles les chaînes de polymère. Ces études ont été réalisées en présence ou non d'un solvant organique non polymérisable, appelé porogène<sup>12</sup>. L'étude de la formation de la porosité remonte aux années 60 avec, en particulier les travaux de Kressman *et al.*<sup>13,14</sup> ainsi que ceux de Dusek *et al.*<sup>15</sup>. Ils montrèrent que, selon la nature et la quantité de porogène et d'agent de réticulation (mesuré par  $100 \times$  nombre de moles d'agent réticulant / nombre total de moles de monomère) utilisés lors de la polymérisation, la structure des polymères obtenus possèdent des caractéristiques

---

(11) D.C.Sherrington, *Brit.Polym.J.*, **16**, 164 (1984)

(12) A.Guyot dans : *Synthesis and separations using functional polymers*, chap.1, D.C.Sherrington, P.Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1988)

(13) T.R.E.Kressman, J.R.Millar, D.G.Smith, *J.Chem.Soc.*, 218 (1963)

(14) T.R.E.Kressman, J.R.Millar, D.G.Smith, *J.Chem.Soc.*, 304 (1965)

(15) K.Dusek, W.Heitz, J.Malinsky, J.Seidl, *Adv.Polym.Sci.*, **5**, 113 (1967)

très différentes (aspect, volume poreux, taille moyenne des pores, surface spécifique, capacité d'absorption de solvants). Ils ont ainsi été amenés à distinguer deux grands types de polymères : les polymères de type gel et les polymères macroporeux.

### **3.1.1. Les polymères de type gel**

Les polymères de type gel sont translucides et possèdent des surfaces spécifiques très faibles ( $0-5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). A l'état sec, ils ne présentent aucune porosité. Par contre, en présence d'un 'bon solvant', c'est-à-dire un solvant compatible avec la nature chimique des chaînes de polymères, celles-ci sont solvatées et les espaces entre les chaînes sont remplis par le solvant, conduisant ainsi à un gonflement et facilitant l'accès des réactifs au cœur du solide. En revanche, en présence d'un 'mauvais solvant', le solide ne gonflera que très faiblement ce qui limitera l'accessibilité des réactifs en solution.

Ce que l'on peut retenir des gels, c'est principalement qu'ils n'ont pas une porosité permanente.

### **3.1.2. Les polymères macroporeux**

Contrairement aux polymères de type gel, les polymères macroporeux possèdent une porosité permanente, même à l'état sec. Il existe trois grandes méthodes d'obtention de structure poreuse permanente :

1) Utilisation d'un porogène lors de la polymérisation et qui laisse place à des pores après son élimination : c'est la méthode dite de 'séparation de phase'.

2) Polymérisation induisant un dégagement gazeux. Le gaz formé crée en s'échappant une porosité : c'est la méthode dite d' 'expansion d'un gaz'

3) Polymérisation d'émulsions.

## **3.2. Synthèse et structure des polymères macroporeux**

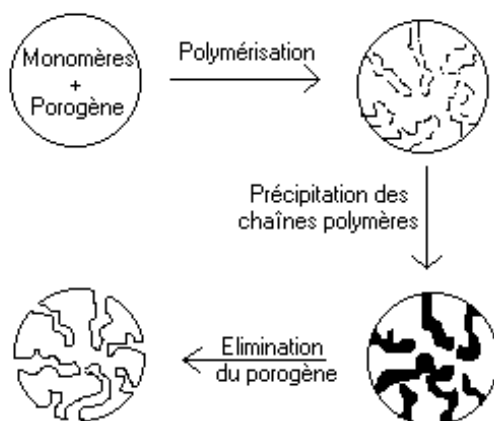
Selon la nomenclature IUPAC, les matériaux *macroporeux* sont constitués de pores dont la taille caractéristique est supérieure à 50 nm. Basés sur cette terminologie, les

matériaux poreux dont la taille des pores est inférieure à 2 nm sont appelés quant à eux *microporeux*. Les matériaux de taille de pores intermédiaire sont les *mésoporeux*<sup>16</sup>.

### 3.2.1. Procédé de séparation de phase<sup>16</sup>

Le procédé de séparation de phase consiste à utiliser un porogène c'est-à-dire une espèce chimique non polymérisable, miscible au mélange de monomère. Pour la fabrication d'un polystyrène poreux, le cyclohexane ou encore le toluène peuvent être utilisés comme agents porogènes car ils ne polymérisent pas et sont miscibles au styrène. Le principe consiste à générer une morphologie biphasique (solide/liquide), conduisant à une structure poreuse irrégulière après retrait (évaporation) du porogène. Dans ce cas, la taille des pores peut varier de 1 nm à 100 nm, et la faible fraction volumique de polymère conduit à une structure interconnectée.

La porosité dépend donc de la quantité de porogène utilisée, et en absence de porogène et quel que soit le taux de réticulation, on obtient un polymère de type gel (*Schéma 1*).



*Schéma 1 : Représentation schématique de la formation d'un support macroporeux à l'aide d'un porogène*

(16) J.Kiefer, J.L.Hedrick, J.G.Hilborn, *Adv.Poly.Sci.*, 135 (1999)

### **3.2.2. Porosité obtenue par expansion d'un gaz**<sup>16</sup>

Un polymère macroporeux peut être produit par l'expansion d'un gaz dans un polymère visqueux qui est par la suite durci par refroidissement, post-polymérisation ou réticulation. Ce gaz peut être généré par la réaction de polymérisation elle-même ou par la décomposition ou la vaporisation d'un additif. On obtient un matériau cellulaire où les cellules peuvent être ouvertes les unes sur les autres (éponge, mousse souple), ou fermées, les cellules sont alors entourées de polymère (mousses rigides). La taille des cellules est difficilement contrôlable et irrégulière.

Il existe deux types d'additifs générateurs de mousse : les agents chimiques et physiques. Les agents chimiques sont des composés qui délivrent du gaz, par interaction chimique entre plusieurs composés ou par décomposition thermique. Les agents physiques sont des substances qui peuvent passer d'un état liquide à un état gazeux soit par réduction de pression, soit par augmentation de température. L'augmentation de température peut être induite par une source externe ou bien par une réaction exothermique. Une famille importante des agents physiques est la famille des chlorofluorocarbones. Aujourd'hui ils sont reconnus comme nuisibles à la couche d'ozone de la stratosphère et ont donc été bannis dans le monde entier. L'industrie des mousses a donc dû avoir recours à d'autres agents de moussage respectant l'environnement et économiquement valables, comme c'est le cas pour le dioxyde de carbone, l'azote ou tout simplement l'air. Par exemple, les mousses de polyuréthane, utiles en industrie automobile pour la confection des sièges, sont produites par le CO<sub>2</sub> produit par la réaction secondaire de l'isocyanate avec l'eau.

### **3.2.3. Polymérisation d'émulsion**<sup>16,17,18</sup>

Une autre technique de préparation de polymères macroporeux est fondée sur l'utilisation d'émulsions dont l'une des phases est polymérisable. Au début des années 80, la société Unilever a considérablement étudié et développé ce procédé en polymérisant des émulsions inverses, gouttes d'eau dispersées dans un mélange styrène/DVB, hautement concentrées dont la fraction volumique en eau excède 74%. Le matériau polymère obtenu, poreux et interconnecté, a été breveté par Unilever<sup>19</sup> en 1982 sous le nom de polyHIPE<sup>®</sup>,

---

(17) K.J.Lissant dans : *Emulsions and Emulsions Technology*, Part.1, Ch.1, Marcel Dekker, New York (1974)

(18) E.C.Peters, F.Svec, J.M.J.Fréchet, *Adv.Mater.*, **11**, 14 (1999)

(19) D.Barby, Z.Haq, *Eur.Pat.* 0,060,138 (Unilever, 1982)

dérivé de la terminologie HIPE (=High Internal Phase Emulsion). Ce type de support conduit à des tailles de cellules supérieures au micron. De plus le volume poreux atteint est élevé (>74%) et la structure relativement régulière avec des cellules de tailles assez uniformes<sup>19,20,21,22</sup>.

### **3.3. Conclusion**

Contrairement aux polymères de type ‘gels’, les polymères macroporeux conservent leur porosité quelque soit le solvant utilisé.

Parmi les techniques de préparation de polymères à porosité permanente, la séparation de phase et l’expansion de gaz, bien que très répandues, notamment dans le milieu industriel, conduisent à des structures dont la porosité est très irrégulière et difficile à contrôler. Par contre la technique, plus récente, de polymérisation d’émulsion conduit à une structure plus régulière, plus facilement contrôlable et révèle des cellules interconnectées dont les dimensions sont nettement supérieures à celles obtenues par les deux autres méthodes.

Notre étude de fonctionnalisation des supports nécessite une structure régulière afin d’aboutir à des fonctions uniformément réparties. D’autre part la synthèse et la catalyse supportées demandent la meilleure accessibilité possible au sein de la structure intime du polymère et donc des pores de grandes dimensions. Le polyHIPE, issu de la polymérisation d’émulsion inverse hautement concentrée, semble répondre le mieux à ces contraintes : structure régulière, cellules larges et connectées entre elles. Nous avons donc choisi de réaliser notre étude sur ce support.

## **4. LES SUPPORTS POLYHIPEs**

Le but de cette partie est de mettre en évidence les différents paramètres et composés intervenant dans la formulation des HIPEs, puis des polyHIPEs, afin de pouvoir synthétiser un polyHIPE qui réponde aux besoins de telle ou telle application souhaitée. Ceci nécessite une connaissance approfondie de la chimie des émulsions (formation, stabilité, propriétés).

---

(20) W.R.Even, D.P.Gregory, *MRS Bulletin*, 29 (1994)

(21) Z.Haq, *US.Pat.*4,536,521 (1985)

(22) K.Jones, B.Loithian, A.Martin, G.Taylor, Z.Haq, *US.Pat.* 4,611,014 (1986)

#### **4.1. Généralités sur les émulsions**

Une émulsion est définie comme un système hétérogène dans lequel un liquide est dispersé sous forme de fines gouttelettes<sup>23</sup> dans un autre liquide non miscible. Typiquement, les gouttes d'émulsions ont des tailles pouvant aller de la centaine de nanomètres à la centaine de microns. En général, un des liquides est l'eau, ou une solution aqueuse, et l'autre est un liquide organique insoluble dans l'eau, appelé huile. Ainsi deux types d'émulsions sont possibles : inverse si l'eau est la phase dispersée dans l'huile (émulsion eau dans huile), ou directe dans le cas contraire (émulsion huile dans eau). La phase se présentant sous la forme de gouttelettes est appelée *phase interne* ou encore *phase dispersée*, alors que la phase dispersante entourant les gouttelettes est appelée *phase externe* ou *phase continue*.

Par la suite nous définirons  $\phi$ , la fraction volumique en phase interne de l'émulsion considérée, comme étant le rapport  $V_{\text{int}}/(V_{\text{int}}+V_{\text{ext}})$  où  $V_{\text{int}}$  et  $V_{\text{ext}}$  sont respectivement les volumes de phase interne et externe.

##### **4.1.1. Formation d'une émulsion**

La préparation d'une émulsion nécessite la création d'une importante surface de contact entre les deux liquides, donc un apport d'énergie assez considérable. La méthode couramment utilisée pour la formation d'émulsions consiste à mélanger vigoureusement les deux phases afin de disperser le système et générer de petites gouttes<sup>24</sup>. Le cisaillement peut être obtenu par un homogénéiseur ou un moulin colloïdal, et permet d'obtenir des gouttes de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Cependant dès lors que l'on cesse d'exercer cet apport énergétique, les deux liquides se séparent très rapidement pour former deux phases superposées afin de minimiser l'énergie de surface entre les deux liquides. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser un agent tensioactif.

---

(23) K.Shinoda, S.Friberg dans : *Emulsions and Solubilisation*, Wiley & Sons, New York (1986)

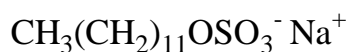
(24) E.S.R.Gopal dans : *Principles of Emulsion Formation, Emulsion Science*, P.Sherman (Ed.), Academic Press, London (1968)

### 4.1.2. Agents tensioactifs

Pour augmenter la durée de vie du système métastable qu'est une émulsion ou en d'autres termes pour empêcher la séparation de phase, on utilise un agent tensioactif<sup>25</sup> dont le rôle est d'abaisser la tension interfaciale entre les deux phases. Ce type de molécule a la particularité de posséder une partie hydrophile et une partie hydrophobe et se positionne à l'interface eau/huile au niveau de la surface des gouttes. La partie hydrophobe est orientée vers la phase organique, celle hydrophile vers la phase aqueuse. Une couche monomoléculaire, ou monocouche, d'agent tensioactif se forme autour des gouttes, abaissant considérablement la tension interfaciale entre les deux liquides. Cette baisse de tension interfaciale peut être alors suffisante pour retarder le retour à l'équilibre de l'émulsion. Si ce temps de retour devient très lent, on parle alors (abusivement) d'un système 'cinétiquement' stable. Dans tous les cas, la stabilité thermodynamique des émulsions n'est jamais possible et on reste toujours dans le cadre d'un système métastable<sup>26</sup>.

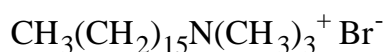
La partie hydrophile de la plupart des agents tensioactifs est ionique étant donné la grande affinité des groupements ioniques avec l'eau. Les tensioactifs ioniques sont classés en trois catégories : anioniques, cationiques et zwitterioniques selon la nature de la charge de la tête polaire. De plus, il existe des tensioactifs à tête polaire non ionique présentant un fort caractère hydrophile. Dans la plupart des cas, la partie hydrophobe est une longue chaîne carbonée, mais peut également être une chaîne fluorocarbonée ou siloxanée.

Tensioactif anionique



Dodécylsulfate de sodium (SDS)

Tensioactif cationique

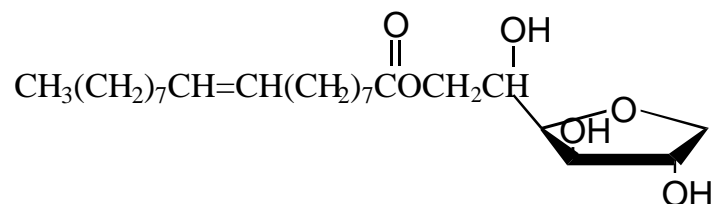


Bromure d'hexadécyltriméthylammonium

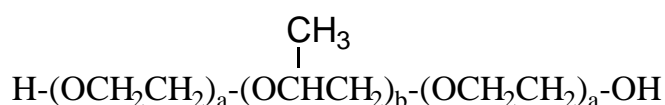
(25) D.J.Shaw dans *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, chap.10 (1992)

(26) R.J.Hunter dans *Foundations of Colloid Science*, Oxford : Clarendon press (1991)



Tensioactif non-ioniqueMonooléate de sorbitan (Span<sup>®</sup> 80)*Schéma 2 : Quelques tensioactifs couramment utilisés*

Certains polymères particuliers présentent des propriétés tensioactives et peuvent donc être utilisés pour stabiliser une émulsion. Des copolymères à blocs, constitués de blocs hydrophiles et hydrophobes, sont commercialement disponibles en tant que tensioactifs<sup>27,28</sup>. Les blocs hydrophiles sont solubles dans l'eau alors que ceux hydrophobes sont solubles dans la phase organique, d'où une activité interfaciale. C'est le cas des copolymères triblocs PEO-PPO-PEO où PEO est le poly(oxyde d'éthylène) et PPO, le poly(oxyde de propylène) (Schéma 3).

*Schéma 3 : Tensioactifs copolymères triblocs PEO-PPO-PEO où a et b sont deux variables.*

La nature de l'agent tensioactif joue un rôle important dans la détermination du type d'émulsion formée (inverse ou directe). Celui-ci est déterminé par la part respective de groupe hydrophile et hydrophobe de l'agent tensioactif et donc par la solubilité de cet agent dans chacune des deux phases. Ceci est exprimé par la règle empirique de Bancroft<sup>29,30</sup> selon laquelle *la phase continue d'une émulsion est formée par le solvant dans lequel l'agent tensioactif est le plus soluble.*

(27) D.Rogez, S.Marti, J.Nervo, G.Riess, *Makrom.Chem.*, **176**, 1393 (1975)(28) S.Marti, J.Nervo, J.Periard, G.Riess, *Coll.Polym.Sci.*, **253**, 220 (1975)(29) W.D.Bancroft, *J.Phys.Chem.*, **17**, 501 (1913)

### 4.1.3. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

Les agents tensioactifs, et en particulier ceux qui sont non ioniques, peuvent être classés selon le système HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) mis en place par Griffin en 1949<sup>31</sup>. Il s'agit de prédire les propriétés émulsifiantes d'un agent tensioactif particulier à partir des fractions massiques des groupes hydrophiles et hydrophobes de cette molécule. Des nombres HLB sont alors attribués dans une gamme allant généralement de 0 à 20 ; les agents tensioactifs hydrophobes possèdent les plus petites valeurs alors que ceux hydrophiles se voient attribués les nombres les plus hauts (Tableau 1). Les agents tensioactifs ioniques et ceux non ioniques extrêmement hydrophiles peuvent avoir des nombres HLB supérieurs à 20.

N° HLB	Dispersion dans l'eau	Application
1-3	nulle	-
3-6	faible	émulsion inverse w/o
6-8	consistance laiteuse	agent de mouillage
8-10	dispersion stable, laiteuse	émulsion directe o/w
10-13	solution translucide à claire	émulsion directe o/w
> 13	solution claire	agent de solubilisation

Tableau 1 : Corrélation entre la valeur HLB et les propriétés d'un tensioactif

Pour des mélanges de plusieurs tensioactifs non-ioniques, les valeurs HLB peuvent être déterminées par une loi additive<sup>31,32</sup> :

$$HLB_{\text{mél}} = \sum_i X_i (HLB)_i$$

où  $HLB_{\text{mél}}$  est la valeur HLB du mélange de tensioactif ;  $X_i$  et  $HLB_i$  sont respectivement la fraction massique et le numéro HLB du tensioactif  $i$ . Très souvent, un mélange de plusieurs tensioactifs est plus efficace, pour la stabilité d'une émulsion, qu'un seul tensioactif de même HLB<sup>33</sup>. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'interactions attractives, à l'interface, entre molécules de tensioactifs<sup>34</sup>.

(30) W.D.Bancroft, *J.Phys.Chem.*, **19**, 275 (1915)

(31) W.C.Griffin, *J.Soc.Cosmetic Chem.*, **1**, 311 (1949)

(32) D.H.Smith, *J.Coll.Interf.Sci.*, **108**, 471 (1985)

(33) J.Boyd, C.Parkinson, P.Sherman, *J.Coll.Interf.Sci.*, **41**, 359 (1972)

(34) O.Mondain-Monval, F.Leal-Calderon, J.Bibette, *J.Phys.II*, **6**, 1313 (1996)

A l'heure actuelle, les méthodes de détermination des valeurs HLB présentent des imperfections et restent imprécises. Elles ne tiennent, en effet, pas compte de l'influence de la température sur le système. Par exemple la solubilité d'un tensioactif non-ionique dans l'eau ou dans une huile, varie énormément avec la température et peut même s'inverser à la *température d'inversion de phase (PIT)*<sup>35</sup>, aussi connue sous le nom de *température HLB*. En dessous de cette température PIT, un tensioactif non-ionique forme une émulsion directe alors qu'au-dessus de la PIT, une émulsion inverse est produite. Ainsi, le numéro HLB semble varier avec la température. La faiblesse du concept de HLB est qu'il ne tient compte que des caractéristiques moléculaires et de la composition du tensioactif et non de son comportement en température.

#### 4.1.4. Stabilité des émulsions

Nous avons vu qu'un agent tensioactif a un effet stabilisant dans la mesure où il réduit la tension interfaciale. Par ailleurs, cet agent peut également jouer un rôle dans le processus de déstabilisation et de retour à l'équilibre d'une émulsion. Ainsi, sa présence à l'interface peut par exemple générer des forces répulsives entre deux gouttes voisines. Ces répulsions peuvent être de nature électrostatique si la molécule est ionique, ou simplement de nature stérique si la molécule est non ionique. Par ailleurs, les émulsions peuvent s'agréger réversiblement (on parle alors de floculation) ou irréversiblement. Le processus de coalescence est celui par lequel des gouttes fusionnent<sup>36,37</sup>. Ce phénomène consiste en une rupture des films liquides qui séparent les gouttes et mène à la diminution de la surface totale de l'interface entre les deux liquides. Cette transition est irréversible et correspond au retour à l'état initial non dispersé qui est l'état d'équilibre le plus stable thermodynamiquement. Citons enfin le mûrissement d'Ostwald<sup>38,39</sup>, processus de retour à l'état initial par diffusion de la phase dispersée à travers la phase continue et qui conduit les plus petites gouttes à se vider dans les plus grosses.

Certains processus d'instabilité peuvent être évités ou réduits. Comme nous le disions, dans le cas des émulsions directes stabilisées par des tensioactifs ioniques, les mécanismes

---

(35) B.Bergensstand, P.M.Claesson dans : *Food Emulsions*, 2<sup>nd</sup> ed., K.Larsson, S.E.Friberg (Eds.), Marcel Dekker, New York (1990)

(36) J.A.Kitchener, P.R.Musselwhite dans : *The Theory of Stability of Emulsions, Emulsion Science*, P.Sherman (Ed.), Academic Press, London (1968)

(37) A.Vrij, *Pure & Applied Chem.*, **48**, 471 (1976)

(38) I.M.Lifshitz, *Sov.Phys.*, **2**, 73 (1956)

(39) C.Wagner, B.Bunsenges, *Phys.Chem.*, **65**, 581 (1961)

d'agrégation sont évités grâce à un phénomène de répulsion électrostatique entre les monocouches chargées de tensioactifs à la surface des gouttes. Cette répulsion s'additionne aux forces attractives de Van der Waals. La nature de l'interaction entre deux gouttes voisines dépend donc de l'amplitude relative des deux effets antagonistes. Le calcul de la somme de ces deux contributions est effectué dans la théorie DLVO (d'après les auteurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek)<sup>40,41,42</sup>. Une façon d'augmenter la durée de vie d'une émulsion peut également se faire en adsorbant des macromolécules qui donnent naissance à des forces répulsives de très longue portée<sup>42</sup>.

Les phénomènes de crémage ou de sédimentation<sup>43</sup>, dus aux différences de densité entre les phases continues et dispersées, peuvent être atténués en augmentant la viscosité de la phase continue. Cette viscosité ne doit cependant pas être trop élevée sous peine d'inhiber la formation de l'émulsion en rendant difficile un mélange efficace des deux phases.

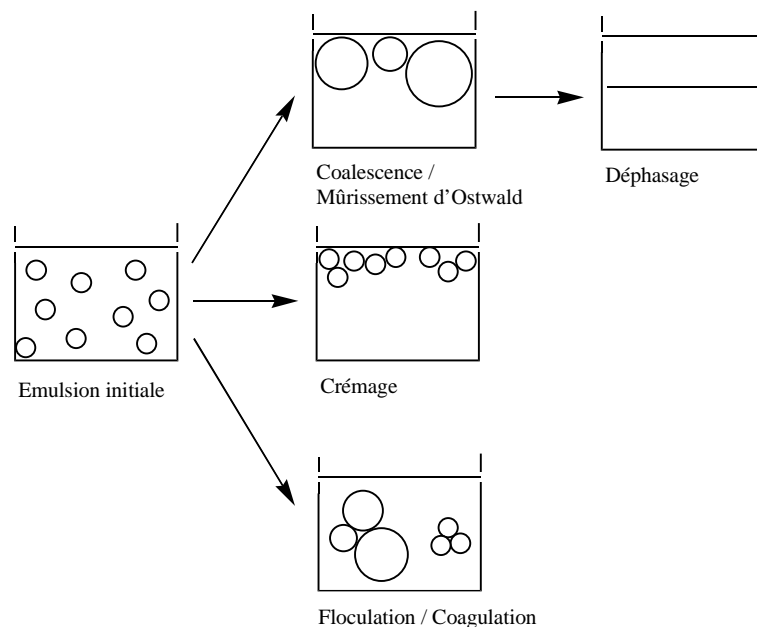


Schéma 4 : Les processus d'instabilité des émulsions

(40) B.V.Derjaguin, L.Landau, *Acta Phys.Chim. USSR*, **14**, 633 (1941)

(41) E.J.W.Verwey, J.Th.G.Overbeek dans : *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier (1948)

(42) P.Omarjee-Rivière, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux I (2000)

(43) H.M.Princen, *J.Coll.Interf.Sci.*, **134**, 188 (1990)

### 4.1.5. Fragmentation des émulsions<sup>44,45</sup>

Il est possible de fragmenter une émulsion en la soumettant à un cisaillement homogène à condition que celle-ci remplisse certaines conditions *sine qua non*. La théorie de fragmentation de gouttes émulsionnées est en réalité complexe. Nous n'en rappellerons donc que les principaux fondements.

La déformation d'une goutte est fonction de la viscosité de la phase externe ( $\eta_e$ ) et de celle de la phase interne ( $\eta_i$ ), de la tension à l'interface des deux phases ( $\sigma$ ), de la taille des gouttes et du cisaillement appliqué lors de la fragmentation ( $\dot{\omega}$ ). Mais les deux paramètres les plus importants à considérer sont les rapports des viscosités ( $\eta_e/\eta_i$ ) et des pressions ( $P_{\text{visqueuse}}/P_{\text{Laplace}}$ ). La pression visqueuse représente la contrainte visqueuse de la phase externe et est égale à  $\eta_e \dot{\omega}$ . La pression de Laplace représente quant à elle la différence de pression entre l'intérieur de la goutte et l'extérieur ( $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}$ ), autrement dit la capacité de la goutte à se déformer. La pression de Laplace vaut  $2\sigma/r$  où  $r$  est le rayon de la goutte. Le rapport  $P_{\text{visqueuse}}/P_{\text{Laplace}}$  est appelé nombre capillaire  $Ca$ . Si le nombre capillaire dépasse une valeur critique notée  $Ca_c$  alors il y aura fragmentation (ce nombre vaut en général 1)<sup>46</sup>. Le rapport des viscosités doit également être pris en compte : pour fragmenter, il faut que la viscosité de la phase externe soit supérieure à celle de la phase interne.

Par conséquent, pour que la fragmentation ait lieu, les deux conditions  $\eta_e/\eta_i > 1$  et  $P_{\text{visqueuse}}/P_{\text{Laplace}} > 1$  doivent être remplies simultanément.

Il existe alors trois modes de fragmentation (Schéma 5) :

- ❶ la goutte se fragmente en éjectant des petites gouttes satellites : mode polydisperse
- ❷ la goutte se fragmente en deux gouttes de même diamètre.
- ❸ la goutte s'allonge, forme un cylindre, puis se fragmente en  $n$  gouttes de même diamètre.

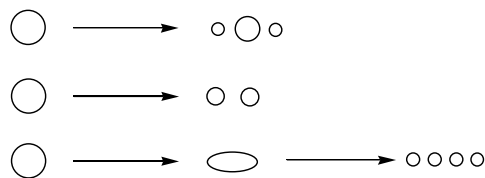


Schéma 5 : Les trois principaux modes de fragmentation d'une goutte dans un milieu visqueux

(44) T.G.Mason, J.Bibette, *Phys.Rev.Lett.*, **77**, 3481 (1996)

(45) C.Mabille, V.Schmitt, Ph.Gorria, F.Leal Calderon, V.Faye, B.Deminière, J.Bibette, *Langmuir*, **16**, 422 (2000)

(46) G.I.Taylor, *Proc.R.Soc.London A*, **146**, 501 (1934)

Ces trois modes de fragmentation sont régis par l'instabilité capillaire, aussi appelée instabilité de Taylor, qui minimise l'énergie de surface.

## **4.2. Emulsion Inverse Hautement Concentrée (HIPE)**

### **4.2.1. Définition du HIPE**

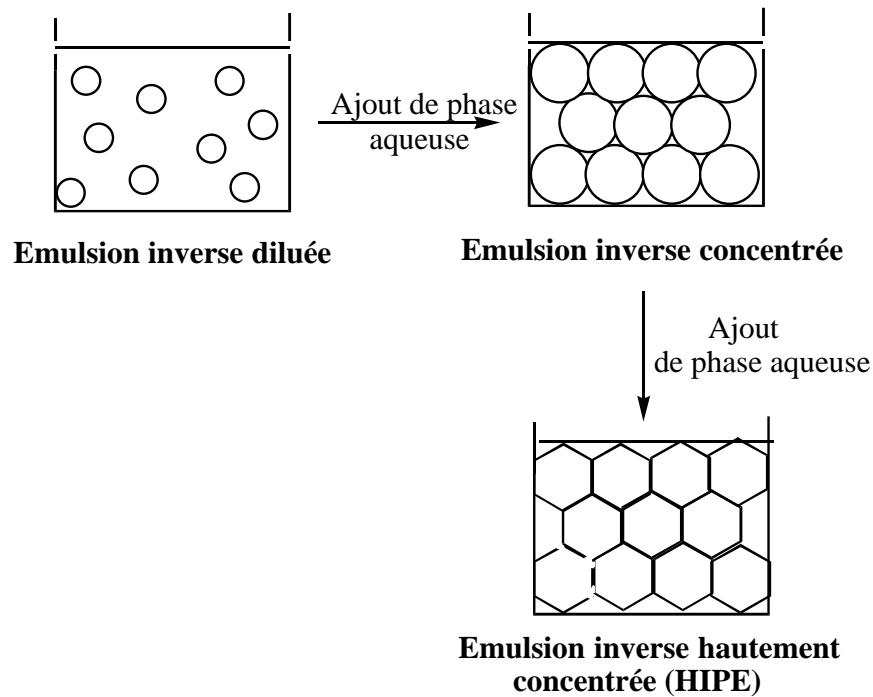
Lissant<sup>47</sup> a défini les émulsions à phase interne hautement concentrée, ou HIPEs, comme étant des émulsions contenant un volume de phase interne supérieur à 70% du volume total. Une définition plus précise situe cette limite à 74,05% pour une émulsion *monodisperse*, c'est-à-dire à distribution de taille de gouttes très étroite. Ce chiffre correspond au volume maximum occupé par des gouttes sphériques uniformes et rangées de telle sorte qu'elles ne subissent pas de déformation. Au-delà de 74%, les gouttes se déforment pour occuper le plus d'espace possible. Dans le cas d'une émulsion *polydisperse* (pour laquelle la distribution de taille des gouttes est large), la limite est supérieure à 74%.

### **4.2.2. Formation d'un HIPE**

La formation de HIPEs nécessite bien sûr la présence de deux liquides non miscibles dont l'eau ou une solution aqueuse représente la phase dispersée. L'incorporation de cette phase dans la phase organique contenant l'agent tensioactif, doit se faire goutte-à-goutte. La nature de la phase organique, l'huile, peut être très variée bien que les HIPEs les plus stables soient produits avec les huiles les plus hydrophobes. Mais c'est surtout l'agent tensioactif qui joue un grand rôle dans la formation et la stabilité de l'émulsion. Au-dessus d'une certaine limite de volume de la phase interne, une émulsion tend à s'inverser c'est-à-dire qu'une émulsion directe devient inverse, et vice versa. Ce phénomène peut être évité par un choix judicieux du tensioactif. En effet si ce dernier est complètement insoluble dans la phase dispersée, l'émulsion ne pourra jamais s'inverser conformément à la règle de Bancroft<sup>29</sup>.

Considérons une huile judicieusement choisie, si on introduit de l'eau et un agent tensioactif adéquat sous agitation, une émulsion inverse diluée est produite avec de petites gouttes d'eau dispersées au sein de la phase organique (Schéma 6). Cette émulsion a, à ce niveau d'incorporation de l'eau, la consistance du lait. Si on introduit une plus grande quantité d'eau, l'émulsion devient concentrée, s'épaissit et la consistance du mélange devient plus

visqueuse. En ajoutant toujours plus d'eau jusqu'à atteindre la limite  $\phi_{lim}=0.74$  définie précédemment, les gouttes d'eau sont si proches les unes des autres qu'elles adoptent une structure compacte, mais sans déformation ; au-delà de cette limite, les gouttes se déforment pour permettre l'incorporation d'un volume supplémentaire de phase aqueuse. La structure de l'émulsion s'apparente alors à celle d'une mousse, avec de fines épaisseurs de phase externe entourant et séparant les gouttes.



*Schéma 6 : Préparation d'un HIPE*

### 4.2.3. Propriétés des HIPEs

#### *α) Géométrie et empilement des gouttes*

Au-dessus du volume de phase interne critique de 74%, les gouttes de la phase dispersée ne peuvent plus être des sphères uniformes non déformées. Soit elles deviennent non uniformes, c'est-à-dire polydisperses ; soit elles restent uniformes mais se déforment pour former des polyèdres. De nombreuses études ont été réalisées par les équipes de Lissant<sup>48,49</sup>

(47) K.J.Lissant, K.G.Maylan, *J.Coll.Interf.Sci.*, **42**, 201 (1973)

(48) K.J.Lissant, *J.Coll.Interf.Sci.*, **22**, 462 (1966)

(49) K.J.Lissant, *J.Soc.Cos.Chem.*, **21**, 141 (1970)

et de Princen<sup>50</sup> afin de mettre en évidence la relation entre le volume de la phase interne et la géométrie des gouttes d'une émulsion hautement concentrée, en supposant que les gouttes sont de taille calibrée. Deux paramètres caractéristiques d'une émulsion doivent alors être pris en compte : l'épaisseur du film de phase externe entre deux gouttes adjacentes ( $h$ ) et l'angle de contact entre deux gouttes ( $\theta$ ) (Schéma 7). Dès lors que  $\theta$  devient non nul, ce qui équivaut à une déformation, les gouttes se déforment spontanément en polyhèdres. Pour des fractions volumiques en phase interne, notées  $\phi$ , comprises entre 74% et 96,4%, les gouttes deviennent des sphères tronquées ressemblant à des dodécaèdres rhomboédriques (Schéma 8a). Pour  $\phi$  supérieur à 96,4%, un réarrangement s'opère pour former un dodécaèdre pentagonal régulier (Schéma 8b).

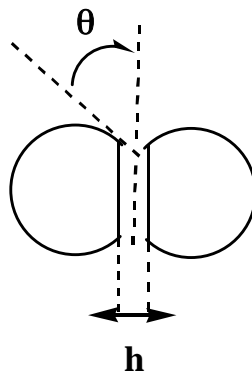


Schéma 7 : Représentation schématique de l'épaisseur du film  $h$  et de l'angle de contact  $\theta$  entre deux gouttes adjacentes

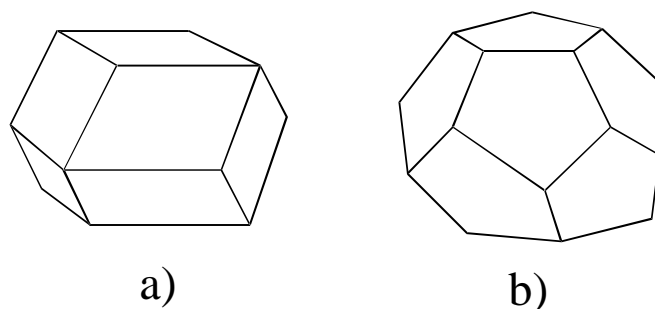


Schéma 8 : Représentation schématique d'une goutte de phase dispersée inscrite dans un polyèdre : a) dodécaèdre rhomboédrique, b) dodécaèdre pentagonal régulier

(50) H.M.Princen, *J.Coll.Interf.Sci.*, **71**, 55 (1979)

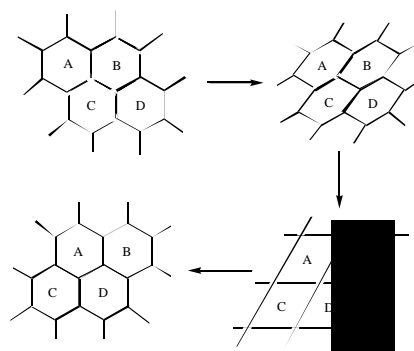


La phase externe est contenue dans les films d'épaisseur  $h$  séparant deux côtés de gouttes polyhédriques et surtout entre les sommets arrondis de quatre polyèdres adjacents. L'équipe de Princen a montré que dans un système de gouttes non uniformes, donc polydisperse, l'augmentation de la surface des films en passant de la structure sphérique à polyhédrique est moins importante que dans le cas d'un système isodisperse de gouttes déformées. Un réseau de gouttes contenant un certain degré de polydispersité est donc favorable car il nécessite moins d'énergie pour constituer un HIPE.

### $\beta$ ) Rhéologie

Les émulsions hautement concentrées ont des propriétés rhéologiques particulières. Leur viscosité est élevée par rapport aux viscosités relatives des deux phases liquides non émulsionnées. D'un point de vue rhéologique, les HIPEs ont un comportement caractéristique. A taux de cisaillement faible, les HIPEs se comportent comme des fluides purement visqueux c'est-à-dire que la contrainte de cisaillement  $\tau$  (en Pa) est proportionnelle au taux de cisaillement (en  $s^{-1}$ ) avec une constante de proportionnalité égale à la viscosité (en Pa.s). Par contre, à taux de cisaillement élevé, la contrainte de cisaillement  $\tau$  devient constante (il s'agit de la contrainte seuil  $\tau_0$ ) et la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Les HIPEs se comportent alors comme des fluides non-Newtoniens à cause de l'apparition d'un module élastique.

Princen *et al.*<sup>51</sup> ont étudié un modèle bidimensionnel de cellules hexagonales, cylindriques et calibrées pour simplifier le mécanisme de cisaillement de gouttes de HIPE (Schéma 9).



*Schéma 9 : Déformation de cellules hexagonales monodisperses sous l'influence d'une contrainte de cisaillement*

(51) H.M.Princen, *J.Coll.Interf.Sci.*, **91**, 160 (1983)

Lorsque le système est soumis à une contrainte de cisaillement, les cellules sont sollicitées et des déformations apparaissent. Elles se déforment d'autant plus que la contrainte est grande. Lorsque la contrainte est égale à  $\tau_0$ , les cellules passent de la configuration hexagonale à la configuration quadrilatère. Cette dernière étant instable, un réarrangement apparaît pour donner un nouveau réseau hexagonal où chaque cellule s'est translaturée d'une position dans le sens du cisaillement, par rapport à ses plus proches cellules inférieures. Ce processus se répète sans cesse, tant que la contrainte a lieu, conduisant macroscopiquement à un écoulement du système.

#### 4.2.4. Stabilité des HIPEs

De nombreux facteurs influencent grandement la stabilité d'une émulsion inverse hautement concentrée : la nature de l'agent tensioactif, sa concentration, la nature de la phase externe, la température et la présence de sels dans la phase aqueuse.

##### $\alpha$ ) Influence de l'agent tensioactif

Les chercheurs d'Unilever ont montré que les agents tensioactifs utilisables pour former un HIPE inverse, doivent présenter un numéro HLB compris entre 2 et 6 conformément à la règle de Bancroft. Ils ont également mis en évidence l'agent tensioactif le plus efficace, d'un point de vue stabilité de l'émulsion : le monooléate de sorbitan (Span<sup>®</sup>80) dont le numéro HLB est 4,3<sup>19</sup>.

##### $\beta$ ) Influence de la nature de la phase externe

La polarité de l'huile a beaucoup d'importance. Plus la différence de polarité est grande entre les deux phases, plus l'émulsion est facilement stabilisable en présence d'un tensioactif adéquat<sup>52</sup>.

La viscosité de la phase externe joue également un rôle important. L'augmentation de cette viscosité entraîne une diminution du volume maximum de phase interne incorporable dans la phase externe<sup>53</sup>. Ce phénomène est dû au fait qu'une forte viscosité empêche un

---

(52) H.H.Chen, E.Ruckenstein, *J.Coll.Interf.Sci.*, **138**, 473 (1990)

(53) H.H.Chen, E.Ruckenstein, *J.Coll.Interf.Sci.*, **145**, 260 (1991)

mélange efficace du système eau/huile/agent tensioactif et diminue la quantité d'eau dispersable.

#### *γ) Influence de la température*

L'augmentation de la température diminue la stabilité de l'émulsion à cause de phénomènes de coalescence des gouttes d'eau. Cette coalescence, qui est la rupture des films d'huile séparant les gouttes, augmente en effet avec l'augmentation de l'énergie thermique, ce qui a pour conséquence la formation de grosses gouttes et la polydispersité de l'émulsion.

#### *δ) Influence de l'addition de sels dans la phase aqueuse*

Les émulsions inverses hautement concentrées sont en général stabilisées par l'addition de sels<sup>54,55,56,57</sup>. Il a en effet été montré que les molécules d'agent tensioactif s'ordonnent plus facilement à l'interface eau/huile lorsque la concentration en sel augmente<sup>58</sup>.

Kizling et son équipe ont suggéré que les sels dissous dans la solution aqueuse participent à la stabilité des HIPEs selon deux procédés<sup>56</sup>. Premièrement, le mûrissement d'Ostwald est inhibé par la baisse de solubilité de la phase aqueuse dans la phase organique qui est due à l'ajout de sel. Deuxièmement, les forces attractives entre deux gouttes d'eau adjacentes sont réduites du fait de l'augmentation de l'indice de réfraction de la phase aqueuse par rapport à celui de la phase organique.

D'autres preuves de stabilisation des HIPEs par les sels ont été apportées récemment<sup>59</sup>. Deux agents tensioactifs ont été utilisés pour stabiliser les HIPEs : la monooléate de sorbitan et un polymère à propriétés tensioactives. Dans les deux cas, l'addition de sel augmente la stabilité des HIPEs. Le polymère contenant des groupements ioniques permet de fortes interactions avec le sel. Par contre le monooléate de sorbitan possède des groupements qui ne peuvent que participer à des liaisons hydrogènes. Ceci prouve que la stabilisation des HIPEs par les sels est due à des interactions entre les molécules d'agent tensioactif et non pas entre agent tensioactif et sel.

---

(54) C.Solans, R.Pons, S.Zhu, H.T.Davis, D.F.Evans, K.Nakamura, H.Kunieda, *Langmuir*, **9**, 1479 (1993)

(55) H.Kunieda, N.Yano, C.Solans, *Coll.Surf.*, **36**, 313 (1989)

(56) J.Kizling, B.Kronberg, *Coll.Surf.*, **50**, 131 (1990)

(57) M.P.Aronso, M.F.Petko, *J.Coll.Interf.Sci.*, **159**, 134 (1993)

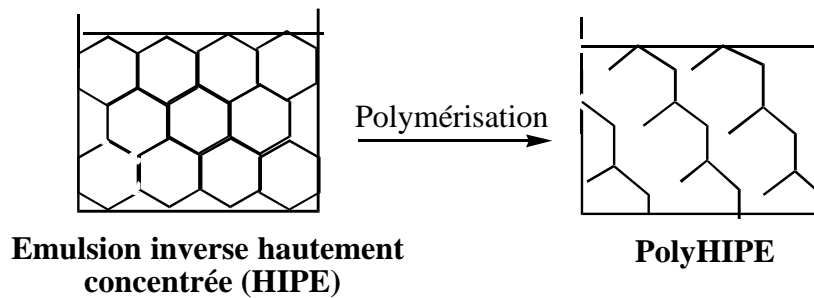
(58) V.Rajagopalan, C.Solans, H.Kunieda, *Coll.Polym.Sci.*, **272**, 1166 (1994)

(59) S.Ganguly, V.Krishna Mohan, V.C.Jyothi Bhasu, E.Mathews, K.S.Adisheshaiah, A.S.Kumar, *Coll.Surf.*, **65**, 243 (1992)

Un effet stabilisant des sels a également été mis en évidence par Aronso et Petko<sup>57</sup>. L'addition de plusieurs électrolytes a conduit à la diminution de la tension interfaciale du système, ce qui traduit une meilleure adsorption des molécules d'agent tensioactif à l'interface et une meilleure résistance à la coalescence.

#### **4.3. Utilisation de HIPEs polymérisables : polyHIPEs**

La phase continue des HIPEs peut être constituée d'un mélange de monomères. En présence d'un amorceur, cette phase est donc polymérisable. La polymérisation d'un HIPE peut être initiée par voie thermique, à une température relativement douce de 60°C. Au cours de cette polymérisation, des trous apparaissent au niveau où les films de phase organique sont les plus minces. Aucune explication satisfaisante de ce phénomène n'a encore été postulée<sup>60</sup>. Néanmoins nous savons que la polymérisation de monomères vinyliques induit en général une contraction de volume (autrement dit une augmentation de la densité). Dans la limite de films de faible épaisseur, cet effet de contraction peut être à l'origine de la formation de connexions entre gouttes d'eau adjacentes. A la fin de la polymérisation, nous obtenons une structure monolithique, rigide appelée polyHIPE<sup>®</sup> constituée de connexions entre les gouttes d'eau (Schéma 10).

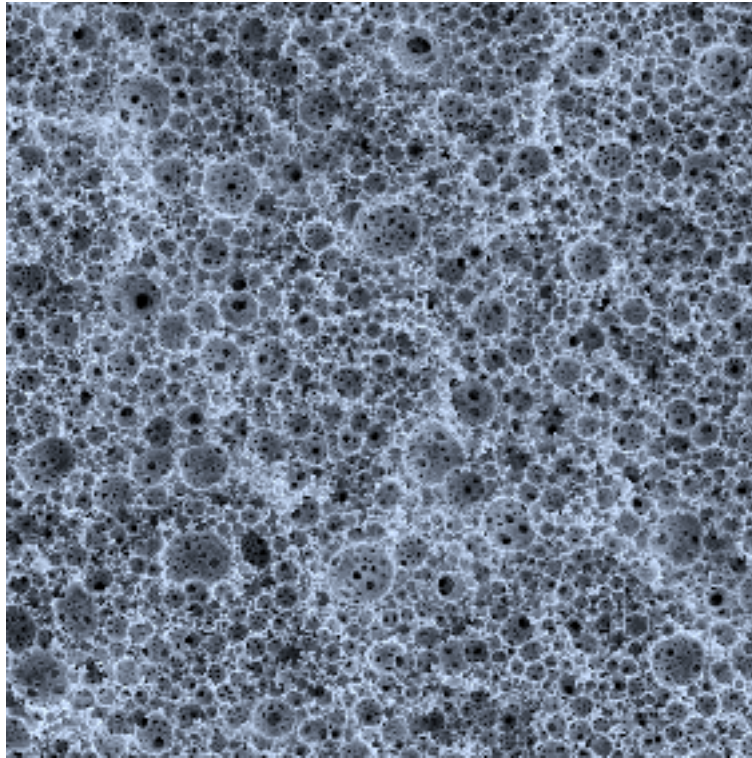


*Schéma 10 : Préparation d'un polyHIPE<sup>®</sup>*

L'eau est facilement retirée de la matrice polymère pour former, à l'état sec, un matériau monolithique ultraporeux et de fraction volumique poreuse théorique  $\phi$ . Le terme 'ultraporeux' traduit la dimension élevée des cellules poreuses, de l'ordre de quelques microns. La Photographie 1 montre une image, obtenue par microscopie électronique à

(60) J.M.Williams, *Langmuir*, **4**, 44 (1988)

balayage, d'un polyHIPE préparé par polymérisation d'un HIPE (styrène/DVB) de fraction volumique en eau de 95%.



*Photographie 1 : Image de microscopie électronique à balayage d'un polyHIPE (styrène/DVB) avec  $\phi=0.95$*

#### **4.4. Formulation d'un polyHIPE**

Les propriétés, qu'elles soient chimiques, structurales ou physiques, d'un polyHIPE sont principalement déterminées par la formulation du HIPE. En effet la composition des deux phases, organique et aqueuse d'un HIPE, la nature des espèces chimiques utilisées (monomères, tensioactif, amorceur, sels), le mode d'émulsification, sont autant de paramètres influant sur la microstructure, la porosité, les propriétés physiques (thermiques, mécaniques) des polyHIPEs. Dans ce paragraphe, nous verrons comment il est possible d'obtenir un polyHIPE particulier en agissant sur la formulation du HIPE.

#### 4.4.1. Monomères permettant la formation d'un HIPE

Le choix des monomères qui peuvent être utilisés dans un HIPE, est imposé par la physico-chimie de l'émulsion. Comme nous l'avons vu précédemment, les monomères doivent être suffisamment hydrophobes pour permettre la formation d'un HIPE inverse stable. D'autre part, la préparation d'un HIPE nécessite l'absence de degré de polymérisation avancé, pour des raisons de stabilité. Dans cette optique, la polymérisation radicalaire est appropriée à la synthèse des polyHIPEs. Quant aux réactions de polycondensation, elles sont inhibées par la présence de l'eau dans le HIPE.

Les monomères utilisables sont donc limités aux monomères de nature vinylique et plutôt hydrophobes. La plupart des travaux réalisés à ce jour ont porté sur le système (styrène/DVB) ou d'autres systèmes analogues où le styrène est remplacé par un styrène fonctionnel<sup>61</sup>. Durant sa thèse<sup>62</sup>, Cameron a préparé des HIPEs stables constituées de monomères acrylates ou méthacrylates (Schéma 11), mais en présence des comonomères styrène et DVB. En l'absence de ces comonomères, la phase organique n'est pas assez hydrophobe et le HIPE n'est pas stable.

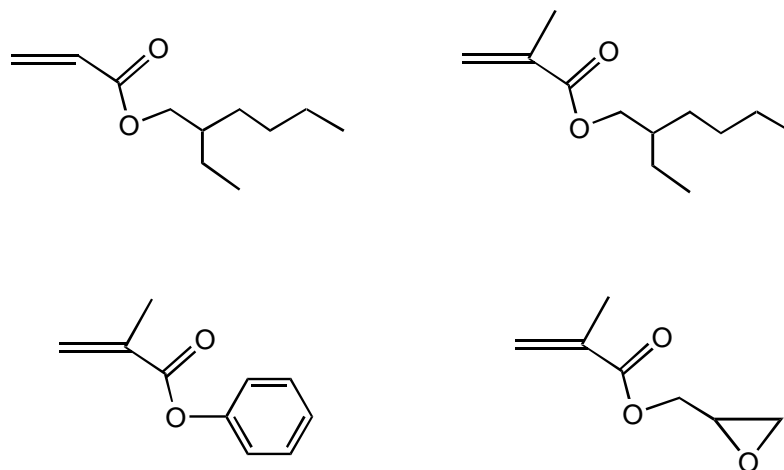


Schéma 11 : Monomères acrylates et méthacrylates incorporés dans les HIPEs

(61) A.Barbetta, N.R.Cameron, S.J.Cooper, *Chem. Commun.*, 221 (2000)

(62) N.R.Cameron, *Thesis*, University of Strathclyde, Glasgow (1995)

#### 4.4.2. Contrôle de la morphologie

##### $\alpha$ ) Cohésion de la structure

Williams et Wroblewski<sup>63</sup> ont étudié l'influence du taux de tensioactif Span 80 dans le mélange de monomères sur l'aspect macroscopique du polyHIPE. Pour cela, ils ont fait varier le pourcentage massique de tensioactif par rapport à la masse de monomère(s) et observé la cohésion du bloc de polyHIPE formé. Ils ont constaté qu'à faible taux de tensioactif (~4% en poids), la surface du polyHIPE est criblée de larges cratères, dus à de larges gouttes d'eau présentes dans l'émulsion. A ~5% de tensioactif, les trous deviennent moins larges et à ~8%, la surface devient granuleuse. Puis à ~30%, la surface devient lisse, sans défaut apparent. Pour des taux de tensioactif supérieurs à 80%, la structure s'effondre au séchage et le matériau s'apparente à une poudre. Ils ont conclu que la structure, d'un point de vue macroscopique, est optimale pour un taux de tensioactif compris entre 20% et 50% de la masse totale de monomère(s).

Il apparaît donc clairement que le taux de tensioactif joue un rôle important dans la cohésion de l'édifice polyHIPE. Pour des taux élevés de tensioactifs (>50%), on s'attend à la création de petites gouttes d'eau en supposant que le tensioactif forme des monocouches à l'interface monomère(s)/eau. Or ce n'est pas ce qui se produit et la structure se détériore. Le Span 80 est miscible dans la phase continue. Par conséquent, à forte concentration, il ne s'adsorbe pas seulement à l'interface monomère(s)/eau mais s'agglomère également au sein même des parois de phase continue. Il empêche ainsi une polymérisation continue des épaisseurs de monomère(s) entre les gouttes, d'où l'effondrement de la structure.

##### $\beta$ ) Connexion

Les travaux de Williams<sup>64</sup> ont montré que le rapport des taux de tensioactif Span 80 et de monomère(s) d'un HIPE a un effet considérable sur la structure cellulaire (connexion ou non connexion) du polyHIPE résultant.

Un HIPE dont le pourcentage massique en Span 80 n'est que de 3-5% (par rapport à la masse totale de monomère(s)) conduit à un matériau à cellules fermées. De petites fenêtres entre les cellules font leur apparition pour un taux de tensioactif de 7-10%. Puis, la taille des

---

(63) J.M.Williams, D.A.Wroblewski, *Langmuir*, **4**, 656 (1988)

fenêtres augmente avec le taux de tensioactif. Au-dessus de 80% de tensioactif, le polymère n'est plus connecté. Williams a montré que ce manque de connectivité coïncide avec l'effondrement de la structure du polyHIPE.

#### *γ) Taille moyenne des pores*

Les travaux de Williams<sup>63</sup> ont également montré qu'il est possible de moduler la taille moyenne des pores d'un polyHIPE en agissant sur le taux d'agent réticulant. En effet, dans un système (styrène/DVB) à 20% de tensioactif, Williams *et al.* ont fait varier le taux de DVB de 0% à 100%. Pour 0%, la taille moyenne des pores est élevée (15  $\mu\text{m}$ ) et certains pores atteignent même 3 mm de diamètre. En passant de 0% à 100% de DVB, la taille moyenne diminue de 15  $\mu\text{m}$  à 6  $\mu\text{m}$ . La baisse la plus significative se produit aux alentours de 25% de DVB. Ce phénomène s'explique par le fait que le gonflement des chaînes du polyHIPE est plus important dans une phase constituée uniquement de styrène que dans une phase constituée de styrène et de DVB. Une petite quantité de DVB suffit à réduire ce gonflement<sup>65</sup>.

Williams a également montré l'influence de la concentration en sel dans la phase aqueuse sur la taille des pores<sup>63</sup>. La taille moyenne des pores décroît d'un facteur 10 lorsque la concentration en sel passe de  $10^{-6}$  à 10 grammes pour 100  $\text{cm}^3$  d'eau. Ce phénomène s'explique par l'inhibition du processus de mûrissement d'Ostwald dans l'émulsion concentrée.

La méthode d'agitation utilisée lors de la formation d'une émulsion joue un grand rôle dans la taille des cellules du polyHIPE<sup>20</sup>. Le taux de cisaillement et l'énergie totale apportés servent à fragmenter les gouttes d'émulsion pour former des gouttes de plus en plus petites. Si le système d'agitation ne fournit qu'un faible taux de cisaillement, l'émulsion formée présente des cellules larges et une distribution en taille large. Les trois principaux systèmes d'émulsification sont :

- ❶ le réacteur fermé muni d'une pale d'agitation reliée à un moteur électrique
- ❷ l'hélice reliée à un moteur électrique (type Groschopp<sup>®</sup>)
- ❸ le moulin colloïdal à taux de cisaillement élevé (type Ika<sup>®</sup>)

---

(64) J.M.Williams, A.J.Gray, M.H.Wilkerson, *Langmuir*, **6**, 437 (1990)

(65) J.R.Millar, D.G.Smith, W.E.Marr, T.R.E.Kressman, *J.Chem.Soc.*, 218 (1963)



Il a été montré que, quel que soit le procédé utilisé, un temps d'agitation suffisamment long conduit à des tailles de cellules uniformes de l'ordre de 1 à 5  $\mu\text{m}^{20}$ . Il existe cependant des moyens de calibrer une émulsion de prémélange en lui faisant subir un taux de cisaillement extrêmement élevé, uniforme et de longue durée : c'est le cas de l'émulsificateur de type Couette<sup>66</sup>, ou encore de l'homogénéiseur.

#### *δ) Surface spécifique*

La taille des cellules d'un polyHIPE préparé sans porogène, se situe typiquement dans la gamme 1-25  $\mu\text{m}$ . Ces grandes tailles se traduisent par une surface spécifique faible ne dépassant pas 25  $\text{m}^2/\text{g}$ . Sherrington<sup>67</sup> a estimé qu'une plus grande surface spécifique serait souhaitable dans de nombreuses applications de ces polymères. C'est pourquoi il s'est investi dans la recherche d'une deuxième porosité, de taille plus petite, au sein même des parois entourant les larges pores. Cette porosité 'secondaire' peut être générée soit par un porogène capable de solvater la matrice polystyrène réticulée (le toluène), soit par un porogène qui induit la précipitation du polymère en formation (l'éther de pétrole). Néanmoins l'équipe de Sherrington a constaté que le taux d'agent réticulant (le DVB) joue également un rôle dans la surface spécifique. En effet, lorsque le taux de DVB passe de 5% à 20%, la surface spécifique augmente de  $\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$  à 22  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ce résultat coïncide avec les travaux de Williams qui ont montré que la taille des pores diminue avec l'augmentation du taux de DVB. Mais l'addition de porogène conduit à une augmentation de la surface spécifique plus significative. Hainey *et al.*<sup>67</sup> ont reporté un polyHIPE préparé à l'aide d'un porogène dont la surface spécifique est de 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . Récemment, Cameron *et al.*<sup>68</sup> ont produit des polyHIPEs de surface spécifique pouvant atteindre 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , par mélange de porogènes.

L'utilisation de porogène augmente donc considérablement la surface spécifique du matériau. Cependant la cohésion de la structure s'en trouve diminuée et les propriétés mécaniques réduites.

---

(66) T.G.Mason, J.Bibette, *Langmuir*, **13**, 4600 (1997)

(67) P.Hainey, I.M.Huxham, B.Rowatt, D.C.Sherrington, L.Tetley, *Macromolecules*, **24**, 117 (1991)

(68) N.R.Cameron, A.Barbetta, *J.Mater.Chem.*, **10**, 2466 (2000)

### 4.4.3. Contrôle des propriétés

#### *α) Propriétés mécaniques*

De nombreux facteurs dans la formulation du HIPE influent sur les propriétés mécaniques du polyHIPE résultant. Les principaux facteurs sont la fraction poreuse du polymère, la concentration en tensioactif et la nature de l'amorceur radicalaire.

Williams *et al.*<sup>63</sup> ont étudié les comportements contrainte/déformation des polyHIPEs en faisant varier la fraction volumique poreuse  $\phi$  du polyHIPE (styrène/DVB) et la concentration du tensioactif Span 80. Ils ont tout d'abord constaté que la contrainte au seuil d'écoulement augmente lorsque  $\phi$  diminue et qu'elle est maximale pour approximativement 10% de tensioactif, à  $\phi$  fixe. Pour des taux de tensioactifs supérieurs à 10%, une chute sévère de cette contrainte est observée car le monooléate de sorbitan joue le rôle de plastifiant.

Dans une autre étude, Williams *et al.*<sup>64</sup> ont montré l'influence de l'amorceur radicalaire utilisé, le  $K_2S_2O_8$  ou l'AIBN, sur le module d'élasticité, ou module d'Young. Les polyHIPEs obtenus à partir de  $K_2S_2O_8$  présentent un module environ 50% plus élevé que ceux à partir de l'AIBN. Ce phénomène s'explique par le fait que  $K_2S_2O_8$  est contrairement à l'AIBN, un sel qui a tendance à diminuer la taille moyenne des pores. Il en résulte un matériau plus compact, donc plus solide.

#### *β) Propriétés thermiques*

Les polyHIPEs (styrène/DVB) possèdent une faible stabilité thermique à haute température. Des efforts ont donc été faits pour produire un matériau à haute stabilité thermique, en agissant sur la composition de la phase continue.

En 1997, Sherrington *et al.*<sup>69</sup> ont incorporé dans le polyHIPE de type (styrène/DVB) un polymère aux propriétés thermiques remarquables, le poly(aryléthersulfone) à terminaison maléimide. Bien que la solubilisation de ce composé nécessite une méthodologie complexe et la préparation d'un HIPE non aqueux, le polyHIPE formé manifeste des performances thermiques intéressantes. Alors que l'analyse thermogravimétrique montre qu'un polyHIPE (styrène/DVB) conventionnel a perdu 75% de son poids à 400°C, le polyHIPE contenant le poly(aryléthersulfone) a perdu moins de 40% de sa masse à 550°C.

---

(69) N.R.Cameron, D.C.Sherrington, *Macromolecules*, **30**, 5860 (1997)

En 1997, Hoisington *et al.*<sup>70</sup> ont également préparé des polyHIPEs à haute stabilité thermique en copolymérisant le styrène, le *N*-éthylmaléimide et un bismaléimide comme agent réticulant. Ils ont montré qu'il est possible d'ajuster les performances thermiques en contrôlant les concentrations en éthylmaléimide et bismaléimide. Le matériau obtenu a en général une température de transition vitreuse supérieure à 200°C, alors que celle d'un polyHIPE (styrène/DVB) est d'environ 100°C.

#### **4.5. Conclusion**

En présence d'un agent tensioactif efficace, en l'occurrence le monooléate de sorbitan ou Span 80, il est possible de former une émulsion inverse hautement concentrée (HIPE) dont la fraction volumique en eau dépasse 74%. Si la phase organique est constituée d'un mélange de monomères vinyliques, et en présence d'un amorceur radicalaire, la polymérisation par voie thermique conduit à un matériau monolithique ultraporeux à cellules interconnectées (polyHIPE). La synthèse d'un polyHIPE nécessite un choix de monomères et d'agents tensioactifs aux spécificités physico-chimiques bien définies, afin de pouvoir préparer au préalable un HIPE qui soit stable. La morphologie, les propriétés mécaniques et thermiques du polyHIPE dépendent fortement de la formulation de l'émulsion : nature et composition de la phase continue, agent tensioactif, taux de réticulation, nature des sels ajoutés, fraction volumique en phase aqueuse, procédé d'émulsification, utilisation ou non d'un porogène. Tous ces paramètres influent sur les caractéristiques du polyHIPE résultant : taille des cellules, distribution des tailles des cellules, volume poreux global, surface spécifique, densité, propriétés mécaniques et thermiques. Il est donc possible de préparer un polyHIPE aux spécifications désirées en agissant sur la formulation du HIPE.

Nous connaissons la gamme des valeurs des mesures physiques et les propriétés remarquables des polyHIPEs obtenus avec le système (styrène/DVB) et le Span 80 :

- Structure à cellules ouvertes (interconnexion) pour des taux de Span 80 supérieurs à 10% de la masse de la phase organique. La taille des fenêtres est alors de l'ordre du micron.
- Taille des cellules comprise entre 5 µm et 25 µm selon la concentration en DVB, la concentration en sel et le procédé d'émulsification. En général une uniformité en taille des cellules est observée.
- Structure monolithique rigide pour des taux de Span 80 compris entre 20% et 50%.

---

(70) M.A.Hoisington, J.R.Duke, P.G.Apen, *Polymer*, **38**, 3347 (1997)

- Densité macroscopique très faible comprise entre 0,02 g/cm<sup>3</sup> et 0,25 g/cm<sup>3</sup>, selon la fraction volumique en eau du HIPE considéré.
- Fraction volumique poreuse supérieure à 74% et pouvant atteindre facilement 96-97%.
- Surface spécifique de l'ordre de quelques dizaines de m<sup>2</sup>/g sans porogène et de quelques centaines de m<sup>2</sup>/g avec porogène.
- Propriétés mécaniques favorables en présence de l'amorceur K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> plutôt que l'AIBN.
- Bonne stabilité thermique pour des températures ne dépassant pas 150°C.

En terme d'applications en synthèse et catalyse supportée, le polyHIPE (styrène/DVB), préparé avec un taux de Span 80 judicieusement choisi, présente des caractéristiques intéressantes. La structure régulière est utile à la bonne répartition des fonctions lors de modifications chimiques a posteriori. Le caractère ultraporeux, c'est-à-dire le grand nombre de cellules larges et interconnectées, permet une excellente accessibilité au sein du support. La bonne tenue mécanique liée à la rigidité du matériau, ainsi que la bonne stabilité thermique à des températures inférieures à 150°C, autorisent les réactions classiques de chimie organique sur ce matériau. Le polyHIPE implique cependant quelques limitations. Sa densité est très faible du fait de la haute porosité, ce qui nécessite l'emploi de gros volumes de support. En absence de porogène, la surface spécifique est faible ; en présence de porogène, elle est nettement plus élevée mais au détriment des propriétés mécaniques. Pour des applications à l'échelle industrielle, il apparaît donc nécessaire d'utiliser le polyHIPE sous forme de blocs de grande dimension, en tirant profit de la facilité de circulation de solvants à travers la structure poreuse.

## **5. LES POLYHIPEs FONCTIONNELS**

Les polymères fonctionnels insolubles, dans lesquels des fonctions sont liées par liaisons covalentes au polystyrène réticulé, ont trouvé de nombreuses applications en tant que réactifs, catalyseurs, groupes protecteurs ou encore quenchers en phase solide<sup>71,72,73</sup>. Ils présentent l'avantage, par rapport à leur analogue en solution, de pouvoir facilement être séparés des produits de réaction en solution, par simple filtration, et également de permettre

---

(71) *Polymeric reagents and catalysts* ; Ford, W.T., Ed. ; American Chemical Society : Washington, DC (1986)

(72) *Syntheses and separations using functional polymers* ; Sherrington, D.C., Hodge, P., Eds ; Wiley : New York, (1988)

(73) A.Akelah, D.C.Sherrington, *Polymer*, **24**, 1369 (1983)

une régénération et une réutilisation des fonctions supportées, réduisant ainsi le coût des opérations.

Il existe deux grandes voies d'obtention de polymères fonctionnels : par copolymérisation de monomères fonctionnels et par modification chimique de polymères précurseurs<sup>71,72,74,75</sup>.

Des études de fonctionnalisation des polyHIPEs ont déjà été effectuées dans le but de mettre en évidence l'avantage que peut procurer leur structure ultraporeuse<sup>61,62,76</sup>. La plupart de ces fonctionnalisations ont été réalisées par modification chimique de polyHIPEs (styrène/DVB). Quelques fonctionnalisations impliquant des monomères fonctionnels peu hydrophobes, tels que les acrylates ou méthacrylates, ont nécessité la copolymérisation avec le styrène.

### **5.1. Modification chimique des polyHIPEs**

L'équipe de Sherrington<sup>76,77</sup> a réalisé quatre modifications chimiques du polyHIPE (styrène/DVB) réticulé : sulfonation, nitration, bromation et insertion de poly(acrylamide). La modification chimique de tels polymères réticulés ont confronté les expérimentateurs à de nombreux problèmes. Afin d'obtenir une répartition uniforme des fonctions greffées, ils ont constaté qu'il était préférable de choisir des réactions douces car les réactifs doivent avoir le temps de diffuser dans l'ensemble de la structure poreuse avant de réagir. De plus les réactifs, ainsi que les solvants, doivent être choisis de sorte qu'ils soient compatibles avec la matrice polymère afin de permettre une meilleure réactivité.

#### **5.1.1. Sulfonation**

La méthode usuelle utilisée pour la sulfonation des résines de nature styrénique est un traitement par l'acide sulfurique concentré<sup>78</sup>. Mais ce dernier est inadapté pour une sulfonation uniforme des polyHIPEs, en raison de sa forte réactivité et de l'incompatibilité des solutions aqueuses avec la matrice styrénique. L'équipe de Sherrington a donc utilisé le

---

(74) A.Guyot, *React.Polym.*, **10**, 113 (1989)

(75) T.Brunelet, M.Bartholin, A.Guyot, *Angew.Makromol.Chem.*, **106**, 79 (1982)

(76) N.R.Cameron, D.C.Sherrington, I.Ando, H.Kurosu, *J.Mater.Chem.*, **6**, 719 (1996)

(77) P.W.Small, D.C.Sherrington, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, **21**, 1589 (1989)

(78) J.R.Millar, D.G.Smith, W.E.Marr, T.R.E.Kressman, *J.Chem.Soc.*, 218 (1963)

sulfate de lauroyle dans le cyclohexane (1) et le sulfate d'acétyle dans le 1,2 dichloroéthane (2) (Schéma 12).

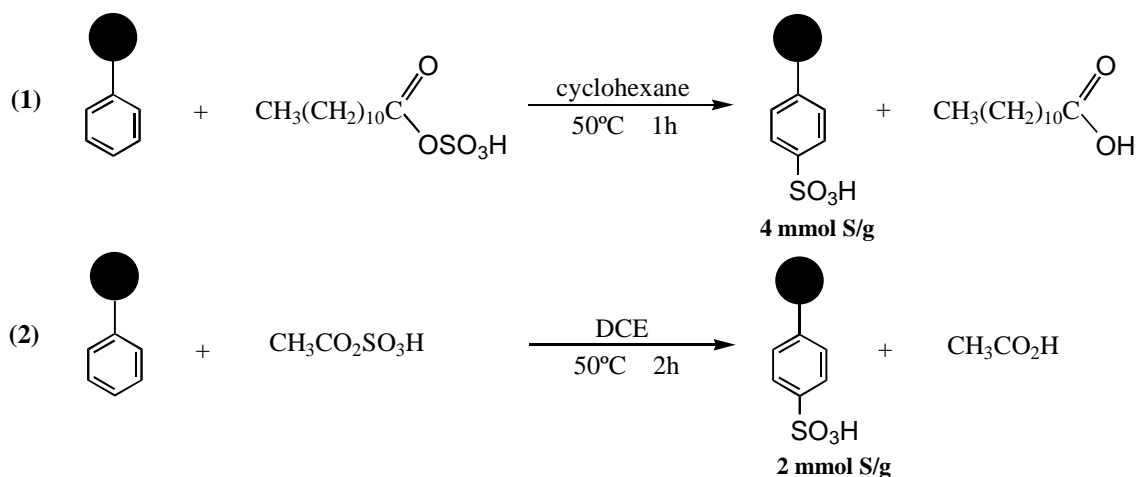


Schéma 12 : Sulfonation du polyHIPE (styrène/DVB) par le sulfate de lauroyle (1) et le sulfate d'acétyle (2)

Les deux réactions ont conduit à une répartition homogène des fonctions  $-\text{SO}_3\text{H}$  au sein du monolithe de polyHIPE. La meilleure fonctionnalisation obtenue par la réaction (1) s'explique par la bonne compatibilité du sulfate de lauroyle envers la matrice, du fait d'une longue chaîne alkyle à caractère hydrophobe.

### 5.1.2. Nitration

La nitration par un mélange d'acide sulfurique et acide nitrique est à proscrire à cause de sa trop grande réactivité. D'autres réactifs, plus 'doux', permettent la nitration des groupements aromatiques mais nécessitent l'emploi de solvants polaires ou se font en milieu hétérogène. Sherrington a repris la méthode de nitration de Hodge *et al.*<sup>79</sup> pour l'adapter au cas des polyHIPEs. Cette méthode consiste à préparer un réactif à caractère hydrophobe à partir du nitrate de tributylammonium et de l'anhydride trifluoroacétique. Ce réactif placé dans un solvant chloré conduit à la nitration des composés aromatiques à température ambiante<sup>80,81</sup> (Schéma 13).

(79) P.Hodge, B.J.Hunt, I.H.Shakhshier, *Polymer*, **26**, 1701 (1985)

(80) B.Masci, *J.Org.Chem.*, **50**, 4081 (1985)

(81) B.Masci, *Tetrahedron*, **45**, 2719 (1989)

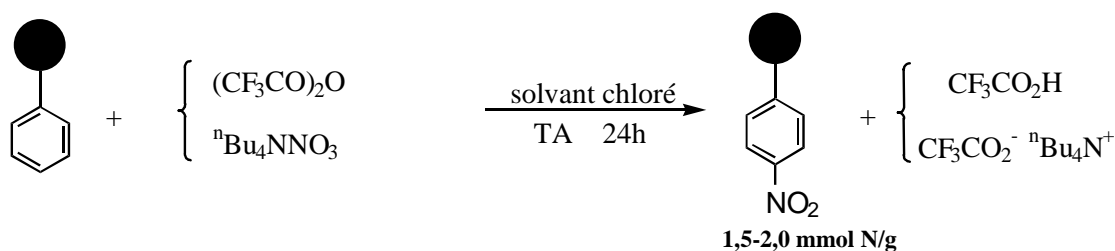


Schéma 13 : Nitration du polyHIPE (styrène/DVB) par le nitrate de tributylammonium et l'anhydride trifluoroacétique

Le taux de fonction  $\text{NO}_2$  obtenu par cette méthode est en moyenne moins élevé que celui obtenu par le mélange  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (de 1 à 8 mmol N/g). Par contre la répartition des fonctions est uniforme du centre du bloc du polyHIPE à la périphérie<sup>76</sup>.

### 5.1.3. Bromation

Sherrington *et al.*<sup>76</sup> ont utilisé deux méthodes de bromation du polyHIPE (styrène/DVB) : l'addition de  $\text{Br}_2$  à la pyridine dans un bon solvant du polystyrène, le chlorobenzène ; l'addition de  $\text{Br}_2$  en présence d'un acide de Lewis  $\text{SnCl}_4$  (Schéma 14).

Le dibrome en présence de pyridine forme le sel bromure de N-bromopyridinium. L'activité électrophile de l'ion bromure s'en trouve ainsi renforcée. Malgré la formation d'un précipité rouge du sel, la réaction portée à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 heures conduit à un polyHIPE bromé contenant uniformément 3,0 mmol/g d'élément brome. Cependant Sherrington *et al.* ont constaté une dégradation du matériau, probablement due à la forte température de réaction.

La réaction de  $\text{Br}_2$  et  $\text{SnCl}_4$  dans le DCM a donc été étudiée. Au bout de 24 heures, à  $35^\circ\text{C}$ , un polyHIPE contenant uniformément 4,3 mmol/g de Br a été obtenu.

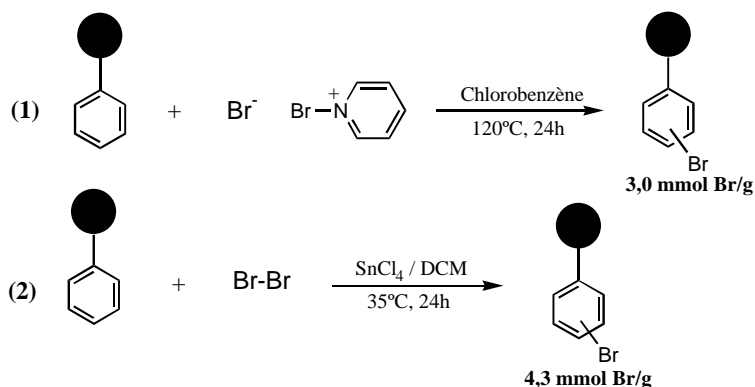


Schéma 14 : Bromation du polyHIPE (styrène/DVB)

### 5.1.4. PolyHIPE poly(acrylamide)

En 1989, Small et Sherrington<sup>77</sup> ont inséré des poly(acrylamides) sur les polyHIPEs pour la synthèse peptidique sur phase solide. Pour cela, ils ont d'abord introduit des groupements aminés sur le polyHIPE (styrène/DVB) via imidométhylation, suivie d'une attaque nucléophile<sup>82</sup>. Puis ils ont additionné le chlorure d'acryloyle sur les fonctions amines (Schéma 15).

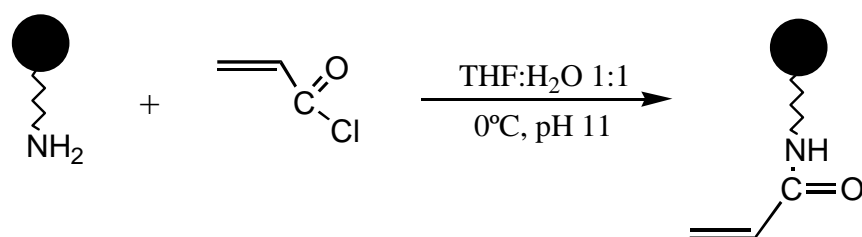


Schéma 15 : Addition de chlorure d'acryloyle sur le polyHIPE aminé

La résine obtenue<sup>83</sup> est transformée par addition radicalaire de N,N-diméthylacrylamide, d'éthylènebisacrylamide, en présence d'AIBN et de méthyl ester de sarcosine acryloyle. Le gel alors obtenu a montré une capacité fonctionnelle de 1 mmol/g. Small et Sherrington ont appliqué ce gel à la synthèse de la leucine enkephaline et de la protéine ACP (65-74)<sup>84</sup>.

## 5.2. Copolymérisation de monomères fonctionnels

Une deuxième voie de fonctionnalisation consiste à fonctionnaliser directement un polyHIPE par copolymérisation de monomères fonctionnels avec le styrène et le DVB. Le choix et la proportion de ces monomères fonctionnels se trouvent limités par la nécessité de former un HIPE stable.

Durant sa thèse<sup>62</sup>, Cameron a copolymérisé le mélange (styrène/DVB) avec des acrylates et méthacrylates (Schéma 11). Le mélange de monomères s'est avéré suffisamment hydrophobe pour permettre la formation de HIPEs stables.

(82) J.M.Stewart, D.J.Young, dans : *Solid Phase Peptide Synthesis*, 2<sup>nd</sup> ed., Pierce Chemical Co., 56 (1984)

(83) R.Ashardy, E.Atherton, D.L.J.Clive, R.C.Sheppard, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1*, 529 (1981)

(84) W.S.Hancock, D.J.Prescott, R.P.Vagelos, G.R.Marshall, *J.Org.Chem.*, **38**, 774 (1973)



En 2000, l'équipe de Cameron<sup>61</sup> a copolymérisé le chlorométhylstyrène (Schéma 16) avec le styrène et le DVB. Son équipe a montré que le chlorométhylstyrène est suffisamment hydrophobe pour permettre la formation d'un HIPE constitué à 100% de ce monomère fonctionnel. Le chlorométhylstyrène a pour effet de réduire la taille moyenne des pores du fait de sa capacité à s'adsorber à l'interface de l'émulsion. Le polyHIPE obtenu possède un grand nombre de fonctions Cl qui permet, à l'instar de la résine Merrifield<sup>85</sup>, de nombreuses modifications chimiques et la possibilité d'obtenir un large panel de supports fonctionnels.

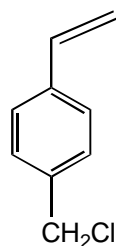


Schéma 16 : Monomère chlorométhylstyrène

### **5.3. Conclusion**

Les études de fonctionnalisation déjà réalisées montrent que la copolymérisation de monomères fonctionnels affectent grandement la stabilité du HIPE, ainsi que la structure poreuse du polyHIPE : diminution de la taille des cellules, propriétés mécaniques moins bonnes. Par conséquent, il apparaît plus intéressant de modifier chimiquement un polyHIPE de type (styrène/DVB) tout en conservant sa morphologie et ses propriétés. Dans cette optique, les travaux de Sherrington *et al.* ont montré qu'il est préférable d'employer des réactions douces afin d'obtenir une répartition uniforme des fonctions dans le polyHIPE.

## **6. OBJECTIFS**

Le but de notre étude est de fabriquer un support poreux fonctionnel pour des applications en synthèse organique sur phase solide et en catalyse supportée. Le cahier des charges que nous nous sommes imposés pour ce support est qu'il possède une structure, ainsi qu'une répartition des fonctions utiles, régulières, ainsi que des pores de grandes tailles pour permettre une bonne accessibilité vis-à-vis des espèces chimiques en solution.

---

(85) R.B.Merrifield, *J.Am.Chem.Soc.*, **85**, 2149 (1963)

Parmi les supports existants, le polyHIPE, polymère préparé à partir d'une émulsion inverse hautement concentrée (HIPE), se présente comme le meilleur candidat. En agissant sur la formulation de ce matériau, il est possible d'obtenir une structure monolithique, insoluble avec une porosité très intéressante. En effet, la structure poreuse est régulière, le volume poreux est élevé (>74% du volume total) et modulable, la taille des pores est grande (entre 5 $\mu$ m et 25  $\mu$ m), les pores sont connectés entre eux. Cette ultraporosité permet une accessibilité aisée au sein du monolithe.

En adoptant ce support, nous nous donnons tout d'abord pour objectif de le fonctionnaliser. Pour cela, deux méthodes se présentent à nous : la modification chimique ou la copolymérisation de monomères fonctionnels. En nous appuyant sur les travaux de Sherrington, il nous apparaît préférable de modifier chimiquement un polyHIPE précurseur. L'élaboration de ce précurseur, ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques, feront l'objet de notre première partie. Nous y étudierons également la calibration des pores. La deuxième partie sera consacrée à la fonctionnalisation du précurseur par des voies de synthèse simples et efficaces, permettant de greffer des fonctions stables. Etant donné la faible densité et la faible surface spécifique des polyHIPEs, il apparaît nécessaire d'employer de gros volumes de polyHIPE. En tirant profit des dimensions des pores et de l'interconnexion, nos efforts se porteront sur l'utilisation et la fonctionnalisation de ces polyHIPEs sous forme de bloc, de monolithe, comme par exemple des colonnes. Ce concept de colonne de polyHIPEs fonctionnels peut se révéler très efficace pour les étapes de purification de mélanges de produits en solution. Nous essaierons ainsi d'extraire certains composés chimiques indésirables par formation de liaisons covalentes avec les fonctions supportées.

Notre deuxième objectif, correspondant à la troisième partie, est d'élaborer des polyHIPEs fonctionnels pour des applications de réactions de réduction et cyclisation radicalaires de composés halogénés. Pour cela, nous tenterons d'insérer des fonctions organostanniques connues pour leur efficacité en tant qu'agents réducteurs. Conscients de la toxicité des dérivés de l'étain, nous nous efforcerons de trouver un autre polyHIPE fonctionnel capable de se substituer aux polyHIPEs stanniques.

## **PARTIE I**

**Synthèse et Caractérisation d'un Précurseur:**

**Le (vinyl)polystyrène PolyHIPE**



A l'heure actuelle, la plupart des polymères fonctionnels sont préparés à partir du (chlorométhyl)polystyrène, lui-même préparé à partir de copolymères (styrène/DVB) commercialement disponibles<sup>86,87</sup>. La stabilité de ces polymères est affectée par le fait que les hétéroatomes des groupes fonctionnels sont reliés au squelette polymère par une seule faible liaison benzylique, sujette à d'indésirables ruptures lors des réactions. En effet, comme le montre le schéma 17, les liaisons C-X sont relativement fragiles étant donné la stabilisation par résonance des charges partielles créées lors d'éventuelles ruptures<sup>88,89</sup>.

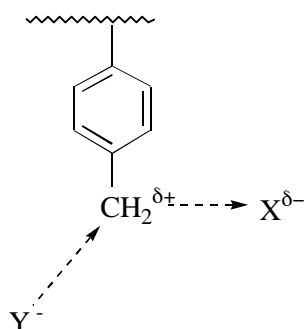


Schéma 17 : Attaque nucléophile de l'atome de chlore en position benzylique

Récemment, d'autres polymères fonctionnels ont été synthétisés en incorporant un espaceur éthylène (diméthylène) entre le groupement fonctionnel et le squelette polymère<sup>90,91,92,93</sup>. L'introduction d'une liaison non benzylique augmente considérablement la stabilité de la fonction supportée. De plus l'éloignement du squelette polymère conduit à une plus grande mobilité et accessibilité des sites fonctionnels<sup>94</sup>, augmentant l'activité, ou le pouvoir catalytique des polymères fonctionnels. L'introduction d'un espaceur diméthylène confère ainsi au support des propriétés tout à fait intéressantes en synthèse organique sur phase solide<sup>95</sup>. Cependant la synthèse de tels supports nécessite souvent de nombreuses étapes et l'utilisation de produits chimiques toxiques et/ou chers<sup>94</sup>.

(86) K.W.Pepper, H.M.Paisley, M.A.Young, *J.Chem.Soc.*, 4097 (1953)

(87) R.P.Pinnell, G.D.Khune, N.A.Khatri, S.L.Manatt, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3511 (1984)

(88) G.D.Darling, J.M.J.Fréchet dans : *Chemical Reactions on Polymers*, Vol.364, Chap.2, J.L.Benham, J.F.Kinstle Eds, ACS, Washington (1988)

(89) G.D.Darling, J.M.J.Fréchet, *J.Org.Chem.*, **51**, 2270 (1986)

(90) B.R.Stranix, J.P.Gao, R.Barghi, J.Salha, G.D.Darling, *J.Org.Chem.*, **62**, 8987 (1997)

(91) K.L.Hubbard, J.A.Finch, G.D.Darling, *React.Funct.Polym.*, **36**, 1 (1998) ; *ibid*, **36**, 17 (1998) ; *ibid*, **39**, 207 (1999) ; *ibid*, **40**, 61 (1999) ; *ibid*, **42**, 279 (1999)

(92) B.R.Stranix, G.D.Darling, *J.Org.Chem.*, **62**, 9001 (1997)

(93) A.K.Nyhus, S.Hagen, A.Berge, *J.Polym.Sci., Part.A*, **38**, 1366 (2000)

(94) C.Sylvain, A.Wagner, C.Mioskowski *Tetrahedron Lett.*, **30**, 9679 (1998)

(95) P.Hodge dans : *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* ; H.F.Mark Ed. ; John Wiley & Sons ; Toronto, **12**, 622 (1988)

Dans cette partie, nous nous proposons, dans un premier temps, de préparer un polyHIPE dont la structure chimique permet des modifications chimiques simples et efficaces, ainsi que l'incorporation d'espaces diméthylènes. Ce polyHIPE dit précurseur se doit d'être facilement reproductible et de faible coût pour permettre une utilisation 'en routine'. Dans un deuxième temps, nous caractériserons ce polyHIPE afin de définir ses propriétés structurales et thermiques. Enfin, nous tenterons de calibrer la taille des pores.

## **1. PREPARATION DU POLYHIPE PRECURSEUR**

### **1.1. Choix de la phase continue**

Des études ont montré que la polymérisation de l'agent réticulant, le divinylbenzène, n'est que partielle et qu'un grand nombre de groupements vinyliques est alors disponible pour une fonctionnalisation a posteriori<sup>91</sup>. Nous avons donc choisi d'utiliser un mélange de monomères constitué exclusivement d'une solution commerciale de divinylbenzène. Cette solution est constituée de 80% de divinylbenzène (DVB) et de 20% d'éthylvinylbenzène (EVB) avec des proportions relatives en isomères para : méta de 1 : 2.

### **1.2. Choix de l'émulsion et du procédé d'émulsification**

Le choix des différents constituants de l'émulsion, ainsi que leurs proportions relatives est déterminant. En effet la connaissance des différents paramètres influant sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques, permet de formuler un HIPE en fonction du polyHIPE désiré.

Au niveau structural, nous souhaitons un polyHIPE précurseur présentant une forte porosité, avec des pores connectés les uns aux autres et dont l'aspect macroscopique traduise une bonne cohésion de la structure. Nous choisirons donc une fraction volumique en eau du HIPE supérieure à 90% afin d'avoir une porosité globale élevée, ainsi qu'une interconnexion des cellules. Le taux de tensioactif, en l'occurrence le monooléate de sorbitan, sera maintenu à 20% en poids de la masse totale de phase continue. Ce taux permet à la fois d'assurer une bonne stabilité du HIPE, une bonne cohésion de la structure et une connexion des cellules.

Etant donnée la forte concentration en DVB, on s'attend à obtenir une taille moyenne de gouttes d'eau inférieure à 10  $\mu\text{m}$  (cf.Généralités). Il en résulte une augmentation de la

surface spécifique par rapport à un système styrène/DVB 80:20. Nous n'utiliserons pas de porogène afin de ne pas réduire les propriétés mécaniques.

La résistance mécanique est optimale pour 10% de tensioactif. Pour des taux supérieurs, la contrainte au seuil d'écoulement chute. Néanmoins nous pouvons considérer qu'à 20% de tensioactif, le polyHIPE présente encore de bonnes propriétés mécaniques. D'autre part nous choisissons le persulfate de potassium en tant qu'amorceur radicalaire de préférence à l'AIBN afin d'avoir un module d'Young plus élevé et un matériau plus compact.

En ce qui concerne les propriétés thermiques, la haute réticulation générée par le DVB devrait permettre une faible dégradation du matériau jusqu'à des températures de l'ordre de 200-300°C qui sont bien supérieures à nos températures d'utilisation.

Enfin, la concentration en sel est importante pour la stabilité du HIPE. Nous avons donc choisi de dissoudre dans l'eau distillée du chlorure de sodium NaCl en concentration 15 g/L (1,5% en poids). La concentration en  $K_2S_2O_8$  hydrosoluble est prise égale à 1,5 g/L (1,5‰ en poids).

Le procédé d'émulsification choisi pour la formation des HIPEs utilise un réacteur fermé, muni d'une pale d'agitation mécanique en forme de D et reliée à un moteur électrique. Le schéma du montage est représenté dans la partie expérimentale de ce mémoire.

### 1.3. Polymérisation

Les méthodes de préparation et de polymérisation du HIPE sont décrites dans la partie expérimentale. Cette méthode sera précautionneusement reproduite pour tous les polyHIPEs précurseurs synthétisés afin d'obtenir la meilleure reproductibilité possible.

Facilement préparé, le polyHIPE obtenu est une matrice de nature styrénique réticulée portant des groupes vinyliques pendants résiduels, provenant de la réticulation partielle du divinylbenzène (Schéma 18).

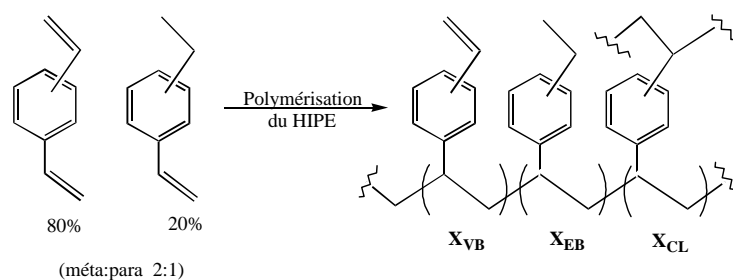


Schéma 18 : Préparation du (vinyl)polystyrène polyHIPE

Nous avons baptisé ce polymère précurseur (vinyl)polystyrène polyHIPE et noté **P0**.  $X_{VB}$ ,  $X_{EB}$  et  $X_{CL}$  sont des grandeurs caractéristiques de la structure chimique du (vinyl)polystyrène polyHIPE et correspondent respectivement au taux de groupements vinyliques, au taux d'unités éthylbenzène et au taux de réticulation.

Nous avons préparé trois polyHIPEs **P0** avec trois fractions volumiques poreuses  $\phi$  différentes : 93%, 95% et 96,5%, notés respectivement **P0-a**, **P0-b** et **P0-c**.

## **2. CARACTERISATION DU (VINYL)POLYSTYRENE POLYHIPE**

### **2.1. Quantification des groupements vinyliques**

La présence de groupements vinyliques constitue la clé de la fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE par addition de petites molécules fonctionnelles. Il est donc très important de déterminer au préalable le taux de groupements vinyliques. Pour cela nous avons utilisé une méthode de dosage par spectroscopie infrarouge. Les dosages ont été réalisés sur les trois polymères **P0** de fractions poreuses différentes.

Le spectrophotomètre à transformée de Fourier est un outil puissant pour l'analyse chimique et permet d'obtenir des bandes infrarouges avec de bonnes résolutions.

Le Tableau 2 rassemble les bandes IR caractéristiques du (vinyl)polystyrène polyHIPE ainsi que leurs attributions.

Bande IR (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des bandes
1630, 990	Groupe vinylique 1630 : vibration C=C 'stretch' (forte intensité) 990 : vibration C-H 'bend' (forte intensité)
1510	Groupe phényle para-disubstitué Déformation hors plan (forte intensité)
905	Mélange phényle disubstitué (faible à moyen) et groupe vinylique (forte intensité)
795	Groupe phényle méta-disubstitué Déformation hors plan (forte intensité)

Tableau 2 : Attribution des bandes IR du (vinyl)polystyrène polyHIPE



En 1981, Bartholin *et al.*<sup>96</sup> ont établi une méthode de détermination de la composition d'un copolymère styrène-DVB. Cette méthode établie à partir de la loi de Beer-Lambert, permet de déterminer le degré de fonctionnalisation  $X_{VB}$  (% de doubles liaisons pendantes), ainsi que le degré de réticulation  $X_{CL}$  à partir de bandes caractéristiques obtenues en spectroscopie infrarouge. Dans le cas du (vinyl)polystyrène polyHIPE préparé sans styrène, la méthode de Bartholin a due être adaptée<sup>91</sup> :

$$X_{VB} = \frac{(\epsilon_A H_A + \epsilon_B H_B)}{2(\epsilon_C H_C + \epsilon_D H_D)} \times 100 \quad (\%) \quad (\text{éq.1})$$

$\epsilon_i$  est le coefficient d'extinction molaire de la fonction  $i$ ,  $H_i$  la hauteur de la bande de la fonction  $i$ .  $\epsilon_i \times H_i$  représente des équivalents de fonction  $i$  par gramme de polymère.

Bande d'absorption utilisée	Fonction	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Coefficient d'extinction molaire (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
A	Vinyl	1630	6711,4
B	Vinyl	990	8333,3
C	Phényl <i>p</i> -substitué	1510	8928,3
D	Phényl <i>m</i> -substitué	795	9345,8

Tableau 3 : Caractéristiques des bandes du (vinyl)polystyrène polyHIPE observées en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et utilisées pour le dosage

Le taux de groupe vinyl T contenu dans le polymère exprimé en mmol/g est :

$$T = \frac{X_{VB}}{M} \times 10 \quad (\text{mmol/g}) \quad (\text{éq.2})$$

Où M est la masse molaire moyenne par unité répétitive du (vinyl)polystyrène. Il s'agit de la moyenne des poids moléculaires des différentes fractions de monomères. La masse molaire du DVB étant de 130,2 g/mol, et celle du EVB étant de 132,2 g/mol, le masse molaire moyenne d'une unité répétitive d'un copolymère contenant 80% mol. de DVB, 20% mol. de

(96) M.Bartholin, G.Boissier, J.Dubois, *Makromol.Chem.*, 2075 (1981)

EVB, est 130,6 g/mol ( $0,8 \times 130,2 + 0,2 \times 132,2$ ). (Remarque : la composition de la solution commerciale de divinylbenzène est en réalité exprimée en fraction massique ; cependant, les masses molaires du DVB et du EVB étant très proches, nous pouvons confondre fraction massique et fraction molaire).

Le Tableau 4 regroupe les résultats obtenus par la méthode spectroscopique, pour les trois (vinyl)polystyrène polyHIPEs préparés à des fractions volumiques poreuses différentes.

(vinyl)polystyrène polyHIPE [ $\phi$ %]	Méthode FT-IR Bartholin <i>et al.</i>	
	X <sub>VB</sub> (%)	Taux vinyls (mmol/g)
<b>P0-a</b> [93%]	40	3,1
<b>P0-b</b> [95%]	41	3,2
<b>P0-c</b> [96,5%]	57	4,4

Tableau 4 : Résultats des dosages spectroscopiques des groupes vinyliques présents dans la matrice (vinyl)polystyrène polyHIPE, selon le fraction volumique poreuse  $\phi$

Hormis les 4,4 mmol/g obtenus pour **P0-c**, la méthode par spectroscopie infrarouge donne des résultats similaires à ceux obtenus dans la littérature pour le poly(divinylbenzène-co-éthylvinylbenzène 80 :20) commercial<sup>91</sup> (voir Tableau 5).

En écartant la valeur 4,4 mmol/g qui paraît excessive, nous pouvons considérer que le taux de groupements vinyliques dans les polymères **P0** est 3,0 mmol/g, avec une incertitude liée aux erreurs de lecture de 10%.

$T = (3,0 \pm 0,3) \text{ mmol/g}$
------------------------------------

## **2.2. Propriétés et caractérisation structurales**

### **2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

#### **$\alpha$ ) Etude qualitative**

Le spectre infrarouge du (vinyl)polystyrène polyHIPE montre la présence de groupes vinyliques par des bandes caractéristiques de forte intensité à 1630 et 990  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 2).

#### **$\beta$ ) Etude quantitative**

La spectroscopie IR permet également de quantifier les différentes unités répétitives de notre polymère grâce à la méthode de Bartholin *et al.* explicitée précédemment. En supposant que la composition molaire du copolymère DVB-EVB est similaire à la composition de la solution commerciale de DVB initiale, le taux d'unités EVB présentes dans **P0** est  $X_{EB}=20\%$ .

A partir de la valeur de  $X_{VB}$  calculée à l'aide des équations (éq.1) et (éq.2), il est possible de connaître  $X_{CL}$ , le taux de réticulation.  $X_{VB}$  et  $X_{CL}$  sont en effet reliés par l'équation (éq.3), dans le cas d'une solution commerciale de départ contenant 80% de DVB :

$$X_{CL} = 80 - X_{VB} \quad (\%) \quad (\text{éq.3})$$

Le Tableau 5 reporte les valeurs  $X_{VB}$  et  $X_{CL}$  obtenues par spectroscopie infrarouge des polymères **P0** synthétisés au laboratoire, ainsi que celles de billes commerciales Amberlite de type poly(DVB-co-EVB) [XAD-4 Rohm & Haas] comme éléments de comparaison. La taille de ces billes sphériques préparées par polymérisation en suspension est d'environ de 1 mm et la taille de leurs pores est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Polymère	Taux de vinyle T (mmol/g)	Degré de fonctionnalisation $X_{VB}$ (%)	Degré de réticulation $X_{CL}$ (%)
<b>P0-a</b>	3,1	40	40
<b>P0-b</b>	3,2	41	39
<b>P0-c</b>	4,4	57	23
<b>XAD-4</b> Lot 2-0028	2,6	34	46
<b>XAD-4</b> Lot 00126BZ	2,2	29	51
<b>XAD-4</b> Lot 1090-7-1473	2,5	33	47

Tableau 5 : Composition des copolymères (DVB-co-EVB) de type polyHIPE et XAD-4

Ce tableau montre que, dans le cas des polyHIPEs **P0** polymérisés à 60°C pendant 10 heures, environ la moitié des monomères DVB ne réticulent pas, offrant ainsi un grand nombre de groupements vinyliques résiduels. Dans le cas des billes XAD-4, la part de DVB ayant réticulé est plus importante. Cette différence peut s'expliquer par le procédé de polymérisation : un chauffage prolongé ou plus intense augmente le taux de réticulation.

### 2.2.2. Spectroscopie R.M.N. $^{13}C$ haute résolution à l'état solide

La Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide haute résolution est également un moyen performant de connaître la structure d'un polymère insoluble.

Nous avons utilisé cette technique non seulement pour mettre en évidence la structure chimique des polymères **P0** mais aussi pour confirmer la présence des groupements vinyliques.

Le spectre  $^{13}C$  CP-MAS du polyHIPE **P0-b** sec est représenté par le Schéma 19 suivant, accompagné de l'attribution des pics.

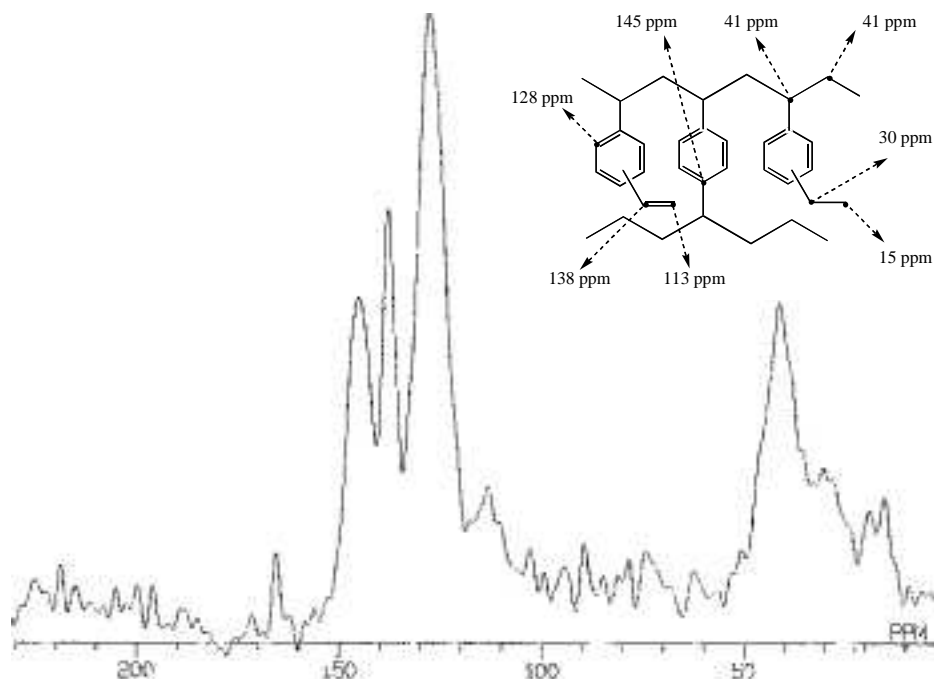


Schéma 19 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du polyHIPE **P0** et attribution des pics

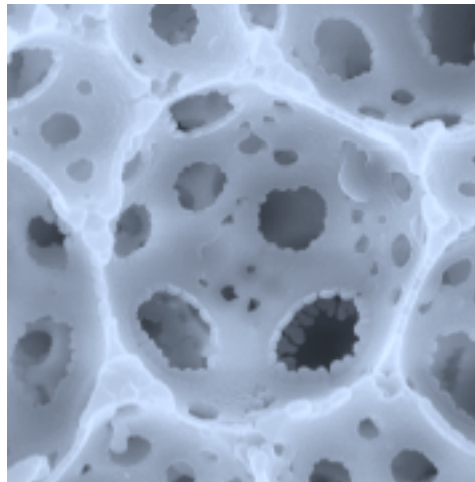
La présence des groupements éthyle, provenant des monomères EVB, est signalée par les pics à 15 ppm ( $\text{CH}_3$ ) et 30 ppm ( $\text{CH}_2$ ). Le pic le plus large du spectre, à 128 ppm, provient des **CH** des noyaux aromatiques. Le pic à 145 ppm provient quant à lui des carbones aromatiques non protonés (carbones aromatiques substitués). Le pic large à environ 40 ppm est dû aux carbones  $\text{CH}_2$  et **CH** du squelette. Le petit pic à 166 ppm ne provient pas du polymère étudié mais du polyimide qui constitue le bouchon du rotor contenant l'échantillon. Les deux pics à 113 ppm et 138 ppm sont attribués aux deux carbones des groupements vinyliques. Le pic à 138 ppm, intense, correspond au carbone en position  $\alpha$  du noyau benzénique ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Le pic à 113 ppm, beaucoup plus faible, correspond au carbone en position  $\beta$  du noyau benzénique ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

### 2.2.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de visualisation de la structure intime du matériau avec une résolution d'environ 22 nm.

Le principe consiste à métalliser le polyHIPE que l'on souhaite observer, puis à bombarder sa surface d'un faisceau d'électrons. Les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon, produisant une émission d'électrons secondaires. Ceux-ci sont

plus facilement émis par les reliefs de la surface de l'échantillon donnant naissance à des zones lumineuses, alors que les creux apparaîtront plus sombres<sup>97</sup>. L'image de la surface du polyHIPE est ainsi reconstituée, comme le montre la photographie ci-dessous d'un polyHIPE **P0-b**.



*Photographie 2 : Image de microscopie électronique à balayage d'un polyHIPE P0  $\phi=95\%$   
(taille de l'image : 14,8  $\mu\text{m}$ )*

Cette image montre le caractère ultraporeux du matériau avec une taille caractéristique de cellules de l'ordre de 10 $\mu\text{m}$ , bien supérieure aux polymères macroporeux obtenus par séparation de phase ou expansion d'un gaz. La largeur des cellules est une conséquence directe du procédé original de polymérisation d'émulsion. La taille des pores correspond en effet à la taille des gouttes d'eau dans le HIPE et dépend de la fraction volumique en eau incorporée. Le pore, au centre de la photographie, présente dans ses parois de nombreuses fenêtres de dimension 1-2 microns.

#### 2.2.4. Mesure de la surface spécifique

Une des techniques permettant de mesurer la surface spécifique d'un solide consiste à déterminer sa capacité d'absorption monocouche, c'est-à-dire le volume  $V_m$  d'azote liquide nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire. Cette valeur est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption à l'aide de différents modèles visant à décrire les

---

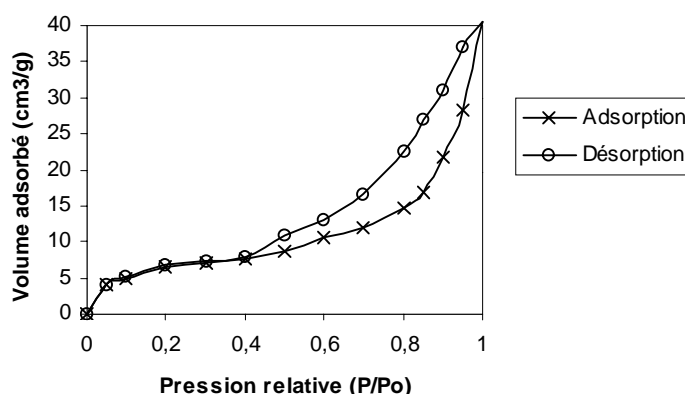
(97) J.Potter-Boumendil dans : *Microscopie électronique : Principes et méthodes de préparation*, Ed.INSERM (1989)

phénomènes d'adsorption et à prédire les isothermes obtenues. La théorie BET<sup>98</sup> (Brunauer, Emmet et Teller) prédit que le volume de gaz adsorbé  $V_a$  est fonction de la pression  $P$  du milieu. Cette relation entre  $V_a$  et  $P$  permet de calculer la valeur de  $V_m$  à partir de laquelle il est possible de déterminer la surface recouverte par une couche monomoléculaire, qui représente aussi la surface spécifique  $S$  du solide (éq.4) :

$$S = \frac{N \cdot V_m \cdot \sigma}{V_{mol}} \quad (\text{éq.4})$$

$V_{mol}$  est le volume molaire du gaz considéré,  $N$  la constante d'Avogadro et  $\sigma$  la surface occupée par une molécule de gaz ( $16,2 \text{ \AA}^2$  pour l'azote).

Nous avons réalisé une étude d'adsorption d'azote sur le polyHIPE **P0-b** pour lequel on s'attend à trouver une faible surface spécifique  $S$ , étant donné la largeur des pores. Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues sont représentées sur le Graphique 1.



Graphique 1 : Isotherme d'adsorption obtenue par adsorption d'azote, réalisée sur le (vinyl)polystyrène polyHIPE **P0-b**

Nous constatons que la courbe de désorption ne se superpose pas à la courbe d'adsorption. L'hystérèse ainsi formée est caractéristique du phénomène de condensation par capillarité. Au cours de l'adsorption, le gaz se condense sur les parois des pores à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. Ceci s'explique par la proximité des

(98) S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller, *J.Am.Chem.Soc.*, **60**, 309 (1938)

parois du pore qui entraîne une augmentation des interactions solide-gaz et une pré-condensation. Lors de la désorption, la géométrie de l'interface liquide-gaz change, les phénomènes d'adsorption et de désorption sont alors très différents, ce qui explique la présence d'une hystérèse (Schéma 20).

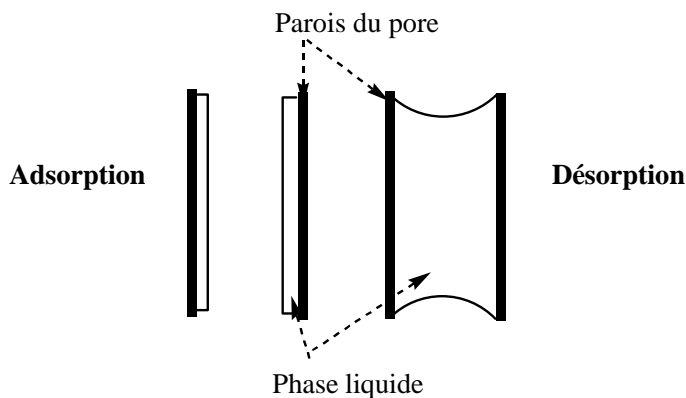


Schéma 20 : Condensation par capillarité

L'allure d'une hystérèse dépend de la forme des pores ainsi que de leur distribution en taille. Il existe quatre grands types d'hystérèses<sup>99</sup>. L'hystérèse formée par les isothermes du Graphique 1 est une hystérèse rencontrée pour les solides dont les pores ont des parois parallèles (fentes, failles). Le polyHIPE peut donc être modélisé par un réseau de capillaires parallèles.

D'autre part, la théorie BET a permis de traiter les isothermes et d'obtenir une surface spécifique  $S$  :

$$S = (24,05 \pm 0,05) \text{ m}^2/\text{g}$$

Comme prévu, cette valeur de surface spécifique est faible comparée à celle de billes XAD-4 (lot n°62165AU) dont la mesure a donné la valeur  $(884,3 \pm 2,8) \text{ m}^2/\text{g}$ . Par contre les isothermes obtenues pour ces billes forment une hystérèse traduisant un solide provenant de l'agglomération de sphères de polymère. Les billes possèdent donc des pores de petite taille mais mal interconnectés. La mesure de surface spécifique et le traitement BET montrent que

(99) K.S.V.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquérol, T.Siemieniewska, *Pure & Appl.Chem.*, **4**, 603 (1985)



les polyHIPEs **P0** ont une faible surface spécifique mais présentent l'avantage d'être parfaitement interconnectés.

### 2.2.5. Porosimétrie par intrusion de mercure

La structure poreuse des polyHIPEs présente des pores dont la taille peut varier de façon très importante. La distribution en taille des pores peut avoir une influence significative sur les propriétés physico-chimiques d'un solide considéré.

Nous avons donc déterminé la distribution de la taille des pores présents dans un polyHIPE **P0-b** de fraction volumique poreuse théorique égale à 95%, à l'aide d'un porosimètre par intrusion-extrusion de mercure. La distribution de taille de pore obtenue s'apparente à une courbe de Gauss centrée sur le diamètre moyen de pore. Ce diamètre est de  $1,5 \times 10^4$  Å soit 1,50 µm. Le logiciel de traitement des données nous a également fourni la densité et la fraction volumique poreuse réelle du polyHIPE étudié (Tableau 6).

PolyHIPE	$\phi$ théorique (%)	$\phi$ mesuré (%)	Densité théorique (g/mL)	Densité mesurée (g/mL)	Diamètre moyen des pores (µm)
<b>P0</b>	95,0	91,3	0,09	0,12	1,50

*Tableau 6 : Résultats de porosimétrie par intrusion-extrusion de mercure réalisée sur un polyHIPE **P0***

La valeur du diamètre moyen est a priori surprenante par comparaison avec la taille des cellules observée par microscopie à balayage électronique, de l'ordre de 5 à 20 µm. En réalité, le porosimètre mesure la taille des 'ouvertures' entre cellules adjacentes. Ces trous entre pores représentent en effet le facteur limitant pour l'intrusion, ou l'extrusion, du mercure et gouvernent donc la pénétration du mercure au sein du polyHIPE. La taille moyenne de 1,50 µm correspond d'ailleurs à l'observation faite par microscopie électronique de la taille des trous entre pores adjacents. D'autre part la distribution étroite obtenue révèle un matériau polyHIPE bien calibré du point de vue des connexions entre cellules.

### 2.2.6. Préparation de colonnes de (vinyl)polystyrène polyHIPE

Le HIPE, dont la formulation est celle conduisant au (vinyl)polystyrène polyHIPE, est délicatement versé, à l'aide d'une seringue, dans un réfrigérant dont la base inférieure est obstruée par un bouchon septum. Le HIPE est tassé par simples tapotements du réfrigérant afin d'éviter les bulles d'air. L'entrée et la sortie de la double enveloppe du réfrigérant sont reliées à un bain thermostaté. La partie supérieure du réfrigérant est également fermée par un bouchon septum. La polymérisation est réalisée en faisant circuler de l'eau à 60°C à l'intérieur de la double enveloppe, pendant 10 heures. La colonne de polymère est ensuite lavée à l'acétone, puis séchée à l'étuve (environ 80°C) pendant au moins 48 heures.

Lorsque la colonne est sèche, elle est équipée d'un réfrigérant et d'un ballon bicol à sa partie inférieure. Il est possible de relier ce ballon à un système Venturi si l'on souhaite créer une dépression au sein de la colonne et ainsi favoriser l'écoulement (Schéma 21).

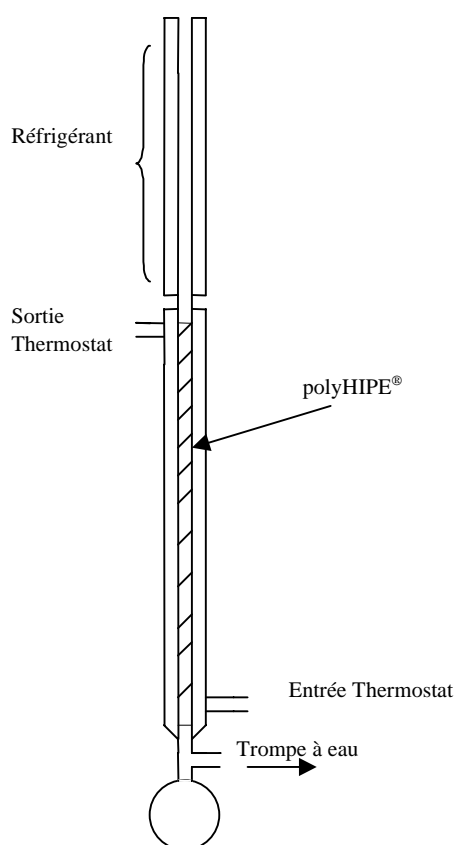


Schéma 21 : Représentation schématique du dispositif d'écoulement à travers une colonne de (vinyl)polystyrène polyHIPE

Ce dispositif est celui utilisé pour l'étude d'écoulement de solvant et pour la fonctionnalisation en mode 'écoulement'.

### 2.2.7. Etude de l'écoulement à travers une colonne de (vinyl)polystyrène polyHIPE

Un milieu poreux est un matériau massif à l'intérieur duquel se trouvent des cavités ou pores, reliées entre elles par des canaux. Dans le cas des polyHIPEs de porosité supérieure à 90% du volume total, nous faisons l'hypothèse d'un régime d'écoulement laminaire, ce qui correspond à un nombre de Reynolds petit (Rappel :  $Re = \rho v d / \nu$  avec  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $v$  la vitesse d'écoulement,  $d$  le diamètre moyen des pores,  $\nu$  la viscosité du fluide). Ainsi l'écoulement à travers le polyHIPE ne peut être turbulent. Par ailleurs la taille des pores est assez élevée pour permettre un écoulement à travers le monolithe sans qu'il soit nécessaire d'appliquer de fortes pressions.

#### $\alpha$ ) Loi de Darcy

Etant donné la configuration de notre montage expérimental (Schéma 21), on considère un écoulement unidirectionnel à basse vitesse.

Si l'écoulement se fait à une vitesse assez faible pour que le nombre de Reynolds, défini à partir de la taille des pores et de la vitesse locale, soit très inférieur à l'unité, on peut admettre, en écoulement stationnaire, que les gradients de pression sont proportionnels à la vitesse d'écoulement dans les pores (loi de Poiseuille appliquée à chaque pore). Cette relation de proportionnalité, valable pour tous les pores individuellement, se conserve si on fait la moyenne du débit et des gradients de pression sur un volume grand devant la taille des pores. Pour une colonne de polyHIPE de longueur  $L$  et de section  $A$ , le débit volumique  $Q$  vérifie donc :

$$Q = \frac{K}{\eta} A \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{éq.5})$$

$\eta$  est la viscosité du fluide qui s'écoule à travers le poreux,  $\Delta P$  est la différence de pression entre le haut et le bas de la colonne, appliquée par un système Venturi et mesurée par un manomètre.

La constante de proportionnalité K est la perméabilité, qui est une caractéristique du milieu poreux. Elle est homogène à une surface, et son ordre de grandeur est donné par la section d'un pore individuel comme nous le verrons plus loin. Une unité courante de K est le Darcy (1 Darcy = 1  $\mu\text{m}^2$ ).

*β) Evaluation de la perméabilité d'un polyHIPE modélisé par un faisceau de capillaires parallèles*

La forme de l'hystérèse obtenue par adsorption/désorption d'azote a montré que la porosité du polyHIPE s'apparente à celle d'un réseau de capillaires parallèles. Il nous est donc possible de modéliser le milieu poreux par un ensemble de capillaires rectilignes parallèles de diamètres individuels  $d^{100}$  (Schéma 22).

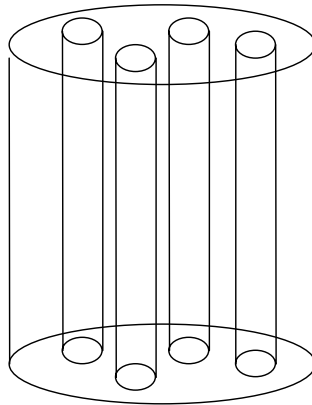


Schéma 22 : Modélisation de la géométrie de la porosité d'un polyHIPE

Pour un capillaire unique, la relation entre la différence de pression  $\Delta P$  et le débit  $\delta Q$  est donnée par la relation de Poiseuille :

$$\delta Q = \frac{\pi}{128\eta} \frac{\Delta P}{L} d^4 \quad (\text{éq.6})$$

---

(100) E.Guyon, J.P.Hulin, L.Petit dans : *Hydrodynamique physique*, InterEditions/Editions du C.N.R.S. (1991)

Soit  $n$  le nombre de capillaires par unité de surface perpendiculaire au sens de l'écoulement, et  $K$  la perméabilité pour les écoulements dans cette direction. Le débit total à travers l'ensemble de la section  $A$  est donc donné par :

$$\frac{Q}{A} = n\delta Q = n \frac{\pi d^4}{128\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{éq.7})$$

D'après l'expression de la loi de Darcy et sachant que la fraction volumique poreuse est, d'après la relation d'Einstein,  $\phi = n \cdot (\pi d^2/4)$ , on en déduit donc :

$$K = \frac{\Phi d^2}{32} \quad (\text{éq.8})$$

Ainsi pour une porosité donnée, la perméabilité varie comme le carré du diamètre des canaux : la chute de pression pour un débit de fluide donné augmente très rapidement lorsque la taille des pores décroît même si le volume total poreux reste constant.

#### *$\gamma$ ) Relation de Hagen-Poiseuille*

En régime laminaire, les expressions précédentes donnent la relation de Hagen-Poiseuille <sup>101</sup>:

$$\Delta P = \frac{8L\eta}{\Phi r^2} v \quad (\text{éq.9})$$

Où  $r$  est le rayon moyen d'un capillaire et  $v$  est la vitesse d'écoulement du liquide.

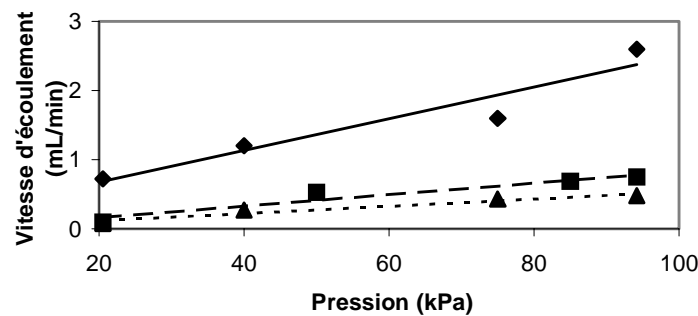
Cette expression montre que la différence de pression varie linéairement avec la vitesse d'écoulement dans le milieu poreux. Nous allons vérifier si le (vinyl)polystyrène polyHIPE répond à cette dépendance linéaire de la pression appliquée avec la vitesse d'écoulement.

---

(101) C. Viklund, F.Svec, J.M.J.Fréchet, K.Irgum, *Chem.Mater.*, **8**, 744 (1996)

δ) Application au (vinyl)polystyrène polyHIPE

L'étude est réalisée avec le dispositif du Schéma 21 et avec le THF qui est un bon solvant des chaînes styréniques. Différentes pressions sont appliquées sur des colonnes de (vinyl)polystyrène polyHIPE de fractions volumiques poreuses respectives 93%, 95% et 96,5%. La vitesse d'écoulement du THF est mesurée pour chaque pression exercée à l'aide d'un chronomètre et d'une éprouvette graduée au dixième de millilitre. Les résultats sont reportés sur le Graphique 2 ci-dessous.



Graphique 2 : Effet de la pression sur la vitesse d'écoulement dans un monolithe macroporeux de longueur  $L$  et de diamètre  $d$ . Phase mobile : tétrahydrofurane ( $\eta=0,486 \times 10^{-3}$  Pl à  $20^\circ\text{C}$ ). (◆) (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0-c**  $\phi=0,965$ ,  $370\text{mm} \times 13\text{ mm}$ . (■) (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0-b**  $\phi=0,95$ ,  $430\text{mm} \times 8\text{ mm}$ . (▲) (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0-a**  $\phi=0,93$ ,  $180\text{mm} \times 12\text{ mm}$ .

Les vitesses d'écoulement inférieures à 3,0 mL/min correspondent à des nombres de Reynolds inférieurs à  $38 \times 10^{-4}$ , ce qui confirme notre hypothèse de départ de régime laminaire.

Une régression linéaire appliquée aux représentations  $\Delta P=f(v)$  donne des coefficients de corrélation proches de 1 caractéristiques de droites. Les polymères (vinyl)polystyrène polyHIPEs vérifient bien l'équation (éq.9) de linéarité de la pression en fonction de la vitesse d'écoulement. Le modèle de capillaires parallèles est donc un bon modèle de la porosité du polyHIPE.

ε) Résultats et discussion

Les coefficients directeurs des droites du Graphique 2 permettent d'obtenir, pour chaque (vinyl)polystyrène polyHIPE de fraction poreuse  $\phi$ , le rayon  $r$  d'un capillaire à partir de l'équation (éq.9). A partir de ce rayon, il est possible de calculer la valeur de la perméabilité  $K$  (éq.8), ainsi que le nombre  $n$  de capillaires par unité de surface. Les valeurs de  $K$ ,  $d$  et  $n$  pour chaque polyHIPE sont rassemblées dans le Tableau 7.

PolyHIPE	$\phi$	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$K$ ( $\mu\text{m}^2=\text{Darcy}$ )	$n$ ( $10^{11}$ capillaires/ $\text{m}^2$ )
<b>P0-a</b>	0,930	1,30	0,049	6,93
<b>P0-b</b>	0,950	3,30	0,323	1,11
<b>P0-c</b>	0,965	4,50	0,611	0,61

*Tableau 7 : Caractéristiques hydrodynamiques de quelques(vinyl)polystyrène polyHIPEs suivant le modèle de capillaires parallèles*

On constate que plus la porosité est élevée (i.e.  $\phi$  élevée) et plus le diamètre moyen des capillaires est grand. Lorsque  $\phi$  est égale à 0,93, le diamètre calculé par la relation d'Hagen-Poiseuille ( $d = 1,30 \mu\text{m}$ ) est proche de celui mesuré par porosimétrie au mercure réalisée sur un polyHIPE **P0** à fraction poreuse  $\phi = 0,913$  ( $d = 1,50 \mu\text{m}$ ). L'étude d'écoulement est donc en accord avec l'étude porosimétrique. La taille des capillaires du modèle de Darcy correspond en fait à la taille des trous entre pores adjacents, ce qui est logique puisque ces trous représentent le facteur limitant de l'écoulement.

Cette étude d'écoulement montre qu'une faible pression est suffisante pour faire circuler un liquide à travers le polyHIPE. En effet, une pression de l'ordre de la pression atmosphérique permet d'atteindre une vitesse d'écoulement d'environ 1 mL/min dans le cas du (vinyl)polystyrène polyHIPE **P0-b**.

### 2.3. Propriétés thermiques

Les performances thermiques des polyHIPEs **P0** sont testées par ATG (Analyse ThermoGravimétrique) couplée à un spectromètre de masse.

La thermogravimétrie est une technique qui permet de mesurer, en fonction de la température et du temps, les variations de poids du polyHIPE soumis à un traitement thermique. Le couplage de cet appareil avec la spectrométrie de masse permet de mettre en évidence les fragments de polymères perdus à une température donnée du traitement thermique.

Le polyHIPE **P0-b** est soumis à une montée en température de 30°C à 1000°C avec une vitesse de chauffage uniforme de 5°C/min. Le Tableau 8 représente les pertes de masse de **P0-b** sur différentes plages de température.

Plage de température comprise entre $T_i$ et $T_f$		Perte de masse entre $T_i$ et $T_f$ (%)	Perte de masse cumulée (%)
$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)		
30	150	13,6	13,6
250	425	33,8	47,4
425	550	47,2	94,6
775	900	5,0	99,6

Tableau 8 : Pertes de masse enregistrées par ATG pendant le traitement thermique de 30°C à 1000°C à 5°C/min

La perte de masse du polyHIPE se fait en quatre étapes :

- ❶ une perte entre 30 et 150°C. Les spectres de masse enregistrés à 38°C et 106°C ne montrent que des fragments de masse inférieure à  $m/z$  45. Le pic à 40 n'est pas à prendre en compte car il s'agit du gaz vecteur, l'argon. Il y a un ensemble de pics situés autour de  $m/z$  28 qui doivent correspondre à des fragments éthyléniques ou vinyliques. Le pic à  $m/z$  18 correspond à une perte en eau, ce qui signifie que le polyHIPE n'est pas complètement sec, même après un séchage prolongé. Les pics autour de  $m/z$  15 correspondent à des fragments  $CH_2$  ou  $CH_3$ . Globalement en-dessous de 150°C, le polyHIPE perd principalement de l'eau par évaporation, puis des groupements à un ou deux carbones (méthyle, éthyle ou vinyle) provenant probablement de la décomposition des résidus de tensioactif.
- ❷ après un palier entre 150 et 250°C, il y a une perte de masse considérable entre 250°C et 425°C. A 425°C, le polyHIPE a perdu la moitié de sa masse. Le spectre de masse enregistré à 397°C montrent des fragments de  $m/z$  supérieurs à 50. Les pics à 77/78 correspondent à la perte de groupements phényle. Celui à 91 à des groupements benzyle. Tous les autres pics



supérieurs à 91 représentent la perte de groupements phényle mono- ou disubstitués par des groupements éthyle ou vinyle.

③ à 425°C, le tracé thermogravimétrique montre un point d'inflexion de la perte de masse puis entre 425°C et 550°C, le polyHIPE finit de se décomposer. Le spectre de masse à 486°C est similaire à celui enregistré à 397°C.

④ A 550°C, le polyHIPE a perdu 94,6% de sa masse totale. Entre 550°C et 775°C, sa masse ne varie plus. Puis de 775°C à 900°C, le polyHIPE perd à nouveau 5% de sa masse. Le spectre de masse relevé à 813°C montre des pertes de groupements carbonés de faibles longueurs. Au-dessus de 900°C, le polyHIPE n'est plus qu'un squelette carboné de masse inférieure à 1% de la masse initiale.

Cette étude ATG couplée à la spectrométrie de masse a montré que le polyHIPE est thermiquement stable jusqu'à 250°C. Puis il perd 90% de sa masse entre 250°C et 550°C par décomposition de sa structure.

### **3. CALIBRATION DU (VINYL)POLYSTYRENE POLYHIPE**

Qu'il s'agisse de la dimension des particules d'une dispersion colloïdale (émulsion, aérosol) ou bien de la dimension des pores d'un polymère, il est souhaitable que dans le cadre de descriptions phénoménologiques, la distribution de taille des objets (particules ou pores) soit la plus étroite possible. Les études réalisées sur des systèmes calibrés permettent en effet de modéliser certains phénomènes physiques ou physico-chimiques paramétrés par la taille des objets.

Il nous est donc paru intéressant et utile d'essayer de préparer des polyHIPEs à taille de pores calibrée. La préparation de polyHIPEs calibrés passe par la préparation de HIPEs calibrés, c'est-à-dire à distribution de taille de goutte très étroite. Mason et Bibette<sup>44,66</sup> ont réalisé de nombreuses études concernant la préparation d'émulsions calibrées. Ils ont montré que de telles émulsions peuvent être obtenues en cisillant et fragmentant les larges gouttes d'émulsions polydisperses, dites de prémélange, en gouttes plus petites. Ils ont mis en évidence les conditions nécessaires de fragmentation des gouttes et d'obtention d'une dispersion calibrée. Ces conditions feront l'objet d'un premier paragraphe où nous examinerons le rôle de la viscosité du prémélange, ainsi que la nature du cisaillement appliqué. Un deuxième paragraphe sera consacré à la préparation de polyHIPEs calibrées à

0,5  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . La caractérisation structurale des polyHIPEs résultant (microscopie électronique à balayage, porosimétrie par intrusion/extrusion au Hg) fera l'objet du troisième paragraphe.

### **3.1. Méthode de fabrication d'une émulsion calibrée**

#### **3.1.1. Conditions nécessaires**

Bien qu'à l'heure actuelle, les mécanismes de fragmentation soient encore mal connus, Mason et Bibette<sup>44,66</sup> ont montré qu'il était possible de fabriquer des émulsions calibrées concentrées lorsque les deux conditions suivantes sont réunies :

❶ le cisaillement doit être appliqué sur une émulsion visqueuse de prémélange. Il suffit que la pression visqueuse  $P_{\text{visqueuse}}$  exercée sur la phase continue de l'émulsion à la vitesse de cisaillement  $\dot{\omega}$  soit supérieure à la pression de Laplace nécessaire à la déformation des gouttes. Cette condition ne se réalise qu'en présence d'émulsions visqueuses. Par ailleurs il faut que le rapport des viscosités  $\eta_o/\eta_i$  soit supérieur à 1.

❷ le cisaillement doit être homogène, d'intensité et de durée adéquates. Pour cela, une cellule Couette capable de fournir un cisaillement homogène, a été constituée par Bibette et Mason<sup>102</sup>. Les travaux de Mabilille *et al.*<sup>45</sup> réalisés avec la cellule Couette ont effectivement montré que la distribution de taille de l'émulsion est d'autant plus étroite que la vitesse et la durée de cisaillement sont grandes.

#### **3.1.2. Description de la cellule Couette**

La cellule Couette est constituée de deux cylindres concentriques comme indiqué sur le Schéma 23.

---

(102) J.Bibette, T.G.Mason, *French Patent 9604736, PCT SR97/00690* (1996)

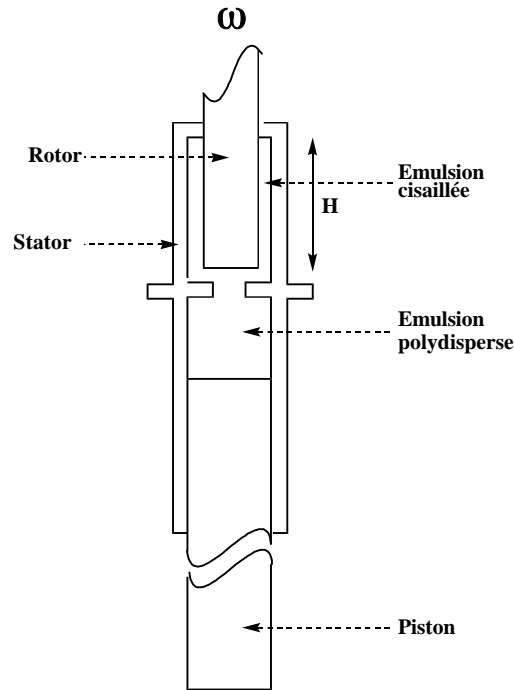


Schéma 23 : Cellule Couette

Elle est équipée d'une seringue (volume standard 250 mL) permettant d'introduire le prémélange entre le stator et le rotor. La vitesse de montée du piston de la seringue est contrôlée électroniquement. Cette seringue est amovible pour permettre son remplissage et son nettoyage.

Le rotor (rayon : 19,89 mm) est entraîné par un moteur électrique à vitesse contrôlée (gamme de vitesse : 0-600 tr/min).

### **3.2. Préparation de polyHIPEs calibrés**

Nous souhaitons préparer deux types de (vinyl)polystyrène polyHIPEs calibrés : l'un calibré à 5  $\mu\text{m}$  et l'autre à 0,5  $\mu\text{m}$ . La première étape, essentielle, consiste à fabriquer les HIPEs calibrés correspondants. Ce travail nécessite une formulation du prémélange différente selon la taille de goutte désirée.

La polydispersité est caractérisée par une grandeur U appelée uniformité et exprimée en pourcentage (éq. 10) :

$$U = \frac{\sum_i V_i |d(v;0,5) - d_i|}{\sum_i V_i} \times \frac{1}{d(v;0,5)} \quad (\text{éq.10})$$

$V_i$  et  $d_i$  sont respectivement le volume et le diamètre de la  $i^{\text{ème}}$  goutte considérée ;  $d(v ; 0,5)$  est le diamètre moyen de la distribution.  $U$  représente donc l'écart à la valeur du diamètre moyen. En d'autres termes, plus  $U$  est grand, plus la distribution en taille est large. Nous considérons qu'une émulsion est calibrée pour  $U$  inférieure à 25%.

### 3.2.1. Formulation des HIPEs de prémélange

#### $\alpha$ ) Prémélange PM1 pour une calibration à 0,5 $\mu\text{m}$

L'obtention d'un HIPE calibré constitué de petites gouttes nécessite une viscosité élevée de la phase externe pour permettre un fort cisaillement. Le monooléate de sorbitan, Span 80, possède une viscosité très élevée. Dans un premier temps, nous avons donc préparé une émulsion inverse polydisperse constituée, en fraction volumique, de 82% d'eau salée (NaCl 0,25M,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$   $5,5 \times 10^{-3}\text{M}$ ) dispersée dans 17% de Span 80, jouant le rôle de phase externe. L'émulsification se fait à faible gradient de cisaillement à l'aide d'une hélice, en incorporant progressivement l'eau salée dans la phase continue. Le diamètre des gouttes obtenues varie de 2  $\mu\text{m}$  à environ 20  $\mu\text{m}$ , avec une valeur  $U$  de 39%.

Du fait de la trop grande viscosité du Span 80, nous n'avons pas pu mesurer sa viscosité absolue à l'aide de notre viscosimètre. Nous pouvons donc considérer que le rapport  $\eta_e/\eta_i$  est nettement supérieur à 1, condition nécessaire à la fragmentation.

#### $\beta$ ) Prémélange PM2 pour une calibration à 5 $\mu\text{m}$

Le HIPE de prémélange PM2 utilisé est constitué de 90% en volume d'eau salée (NaCl 0,25M,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$   $5,5 \times 10^{-3}\text{M}$ ) dispersée dans 10% en volume d'une solution de DVB commerciale contenant 20% en poids de Span 80. L'émulsification se fait à faible gradient de cisaillement à l'aide d'une hélice. La granulométrie indique une distribution large de gouttes entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ , avec une valeur  $U$  de 77%.

Nous avons mesuré la viscosité absolue de la phase externe, en l'occurrence la solution de DVB à 20% de Span 80. A 25°C, elle est de 2,52 cP alors que celle de l'eau salée n'est que de 0,91 cP. Le rapport  $\eta_e/\eta_i$  étant supérieur à 1, le prémélange PM2 peut être fragmenté.

### **3.2.2. Fragmentation par la cellule Couette des prémélanges**

Les prémélanges visqueux sont cisailés dans la cellule de Couette précédemment décrite. Ce procédé permet d'appliquer un cisaillement spatialement homogène et des contraintes très élevées.

#### **$\alpha$ ) Cisaillement de PM1**

Le prémélange PM1 est cisailé dans un entrefer rotor-stator de 200  $\mu\text{m}$ , à la vitesse de 200 tr/min. Le gradient de cisaillement appliqué est donc de 2100  $\text{s}^{-1}$ . Le temps de cisaillement dans l'entrefer est d'environ 10 secondes. L'émulsion recueillie est diluée dans une solution de DVB commerciale et concentrée par centrifugation de sorte que l'émulsion finale E1 réponde aux critères suivants : la phase continue contient 20% en poids de Span 80 et la fraction volumique en gouttes est de 90%. E1 est ensuite soumise à une étude granulométrique. Le Tableau 9 regroupe les résultats de la granulométrie des émulsions PM1 et E1.

<b>Emulsion</b>	<b>Uniformité (%)</b>	<b>Diamètre moyen des gouttes (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>PM1</b>	39	6,00
<b>E1</b>	19	0,46

*Tableau 9 : Caractéristiques granulométriques du prémélange PM1 et de PM1 cisailé par la cellule Couette*

Nous constatons une forte diminution de la taille moyenne des gouttes après cisaillement de PM1, et surtout un rétrécissement de la distribution de taille. L'émulsion E1 obtenue peut être considérée comme calibrée car l'uniformité n'est que de 19%. La taille caractéristique est d'environ 0,50  $\mu\text{m}$ .

#### **$\beta$ ) Cisaillement de PM2**

Le prémélange PM2 est cisailée dans un entrefer rotor-stator de 200  $\mu\text{m}$ , à la vitesse de 400 tr/min. Le gradient de cisaillement appliqué est donc de 4200  $\text{s}^{-1}$ . Le temps de

cisaillement dans l'entrefer est d'environ 10 secondes. L'émulsion E2 recueillie est soumise à une étude granulométrique. Le Tableau 10 regroupe les résultats de la granulométrie des émulsions PM2 et E2.

<b>Emulsion</b>	<b>Uniformité (%)</b>	<b>Diamètre moyen des gouttes (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>PM2</b>	77	7,18
<b>E2</b>	18	5,25

Tableau 10 : Caractéristiques granulométriques du prémélange PM2 et de PM2 cisailé au Couette

L'émulsion E2 obtenue après cisaillement de PM2 présente une uniformité de 18%. La taille caractéristique des gouttes est de 5,25  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.3. Polymérisation des émulsions calibrées

Les émulsions calibrées E1 et E2 sont versées dans des récipients en polyéthylène, puis placées dans un bain thermostaté à 60°C pendant 10 heures. Au terme de la polymérisation, les récipients sont découpés afin d'extraire les blocs de polyHIPE, notés **PC0,5** et **PC5** respectivement pour le polyHIPE calibré à 0,5  $\mu\text{m}$  et celui calibré à 5  $\mu\text{m}$ .

## 3.3. Caractérisation structurale des polyHIPEs calibrés

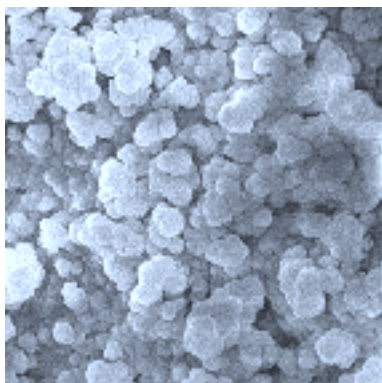
### 3.3.1. Microscopie électronique à balayage

La structure de **PC0,5**, révélée par microscopie électronique à balayage, s'apparente à des agrégats de particules de polymère (Photographies 3a et 3b). Visiblement, **PC0,5** n'a pas du tout la structure polyHIPE recherchée. Ce phénomène d'agrégation peut s'expliquer par une trop forte concentration en Span 80 au sein de l'émulsion E1. Des études ont en effet montré qu'à forte concentration en tensioactif, des forces de déplétion apparaissent dues aux micelles de tensioactifs et induisent la floculation des gouttes d'eau<sup>103</sup>. Il en résulte une

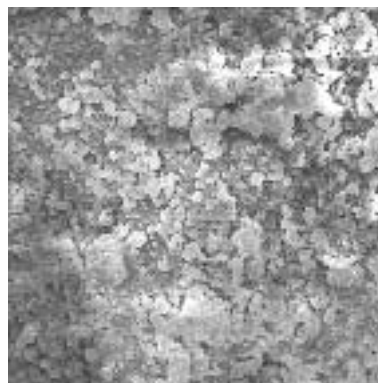
---

(103) F.Leal Calderon, B.Gerhardi, A.Espert, F.Brossard, V.Alard, J.F.Tranchant, T.Stora, J.Bibette, *Langmuir*, **12**, 872 (1996)

morphologie biphasique qui conduit lors de la polymérisation à des agrégats de polymères. Pourtant l'émulsion E1 a été formulée de sorte que la phase continue ne contienne que 20% en poids de Span 80, par dilution dans le DVB puis centrifugation. Mais cela suppose que le Span 80 en excès ait pu être éliminé par centrifugation. Il se peut donc que la concentration réelle en tensioactif soit nettement supérieure à celle espérée.



**3a**

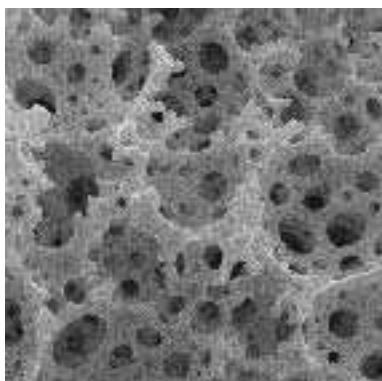


**3b**

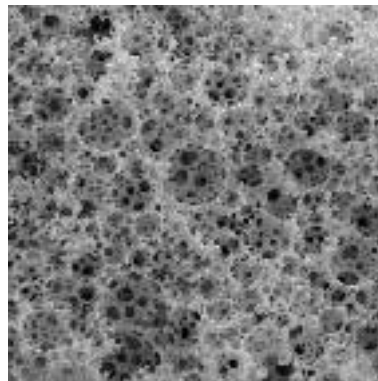
*Photographies 3 : Images de microscopie électronique à balayage de PC0,5*

*Largeur des images : 19µm (3a) ; 63 µm (3b)*

La structure de **PC5** est, quant à elle, caractéristique d'un polyHIPE (Photographies 4a et 4b) : structure ultraporeuse et interconnectée. Par contre, la taille des pores ne semble pas uniforme et, bien qu'il soit difficile d'interpréter quantitativement des images de microscopie, le résultat est plutôt décevant. Il est probable que la distribution de taille s'élargisse lors de la polymérisation. Néanmoins, une étude de l'évolution granulométrique lors de la polymérisation paraît difficile à réaliser.



**4a**

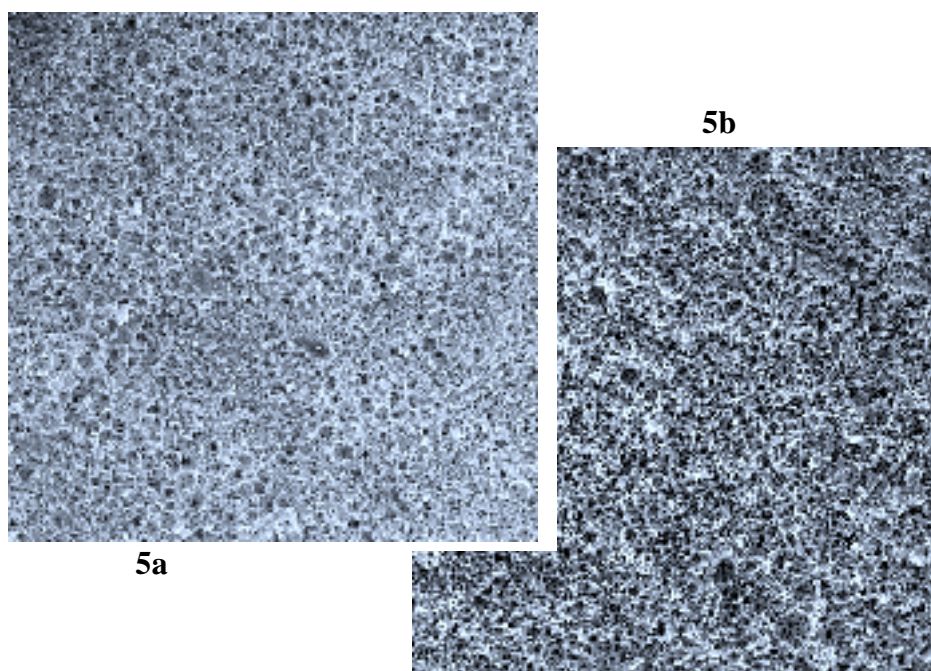


**4b**

*Photographies 4 : Images de microscopie électronique à balayage de PC5*

*Largeur des images : 19µm (4a) ; 63 µm (4b)*

Les photographies 5a et 5b mettent en parallèle la structure de **PC5** et celle du même polyHIPE mais non calibré, **P0**. A première vue, les deux photographies ne présentent aucune différence notable.



Photographies 5 : Images de microscopie électronique à balayage de (vinyl)polystyrène polyHIPE (largeur : 372  $\mu\text{m}$ ). 5a) PC5 ; 5b) P0

### 3.3.2. Porosimétrie par intrusion/extrusion de mercure

Afin de nous faire une idée plus précise des structures poreuses, nous avons réalisé des études porosimétriques par intrusion/extrusion de Hg sur les échantillons **PC5** et **PC0,5**, que nous avons comparées à celle d'un polyHIPE **P0** non calibré de même nature (cf. Partie I, 2.2.5.). Le Tableau 11 rassemble les résultats de ces études.

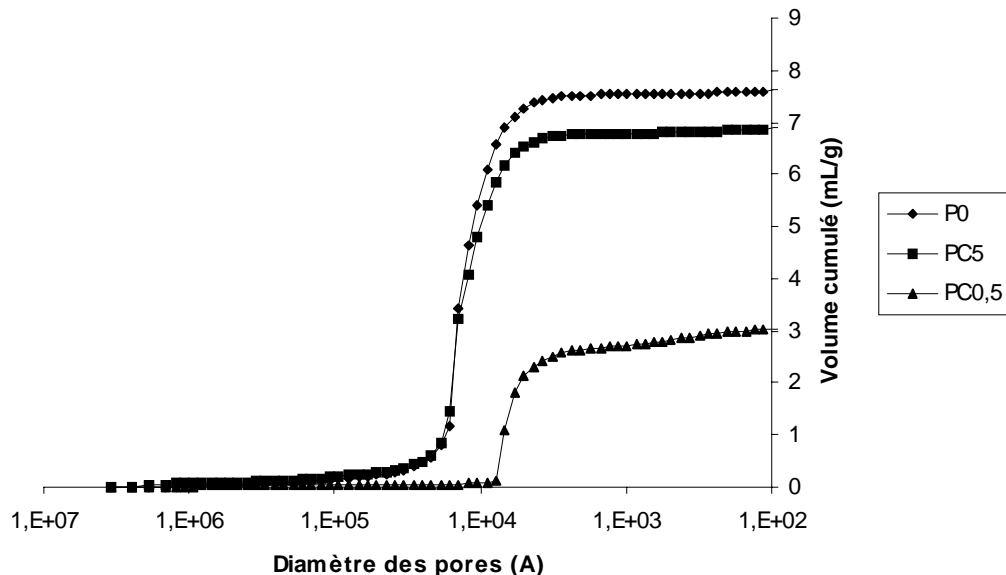
<b>PolyHIPE</b>	<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b><math>\phi</math> mesurée (%)</b>	<b>Diamètre moyen des pores (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>P0</b>	65	91,3	1,50
<b>PC5</b>	76	86,9	1,50
<b>PC0,5</b>	30	59,3	0,70

Tableau 11 : Résultats de porosimétrie par intrusion/extrusion de Hg



Les distributions en taille des pores de **P0** et **PC5** sont presque superposables comme le montre le Graphique 3. Elles sont relativement étroites, ce qui permet de déterminer une taille caractéristique de 1,50  $\mu\text{m}$ . Cette taille correspond en fait à la taille moyenne des connexions entre pores adjacents et non à celle des pores eux-mêmes. Même si les études de porosimétrie au Hg ne permettent pas d'établir une distribution en taille des cellules, elles mettent néanmoins en évidence une structure poreuse similaire des polyHIPEs **PC5** et **P0**. Ces polyHIPEs présentent d'ailleurs des valeurs de surface spécifique et de fraction volumique des pores analogues, respectivement de 70  $\text{m}^2/\text{g}$  et 90% environ. Ceci indique un comportement identique de ces polyHIPEs à l'écoulement de fluides à travers leur structure.

L'étude de porosimétrie réalisée sur **PC0,5** révèle par contre une fraction volumique des pores nettement inférieure à celle escomptée : 60% au lieu de 90%. Ce résultat s'accompagne d'une surface spécifique deux fois plus faible que celles de **P0** et **PC5**. Le Graphique 3 montre d'ailleurs un volume d'intrusion dans **PC0,5** nettement inférieur aux volumes d'intrusion dans **P0** et **PC5**. Ce graphique met également en évidence une distribution en taille des cavités poreuses de **PC0,5** très étroite, avec une taille caractéristique de 0,70  $\mu\text{m}$ . En nous appuyant sur les observations faites en microscopie électronique (Photographies 3a et 3b), ces cavités doivent correspondre aux interstices entre agrégats et non aux connexions caractéristiques d'une structure polyHIPE.



Graphique 3 : Courbes représentant le volume cumulé d'intrusion du Hg en fonction de la taille des pores de **P0**, **PC5** et **PC0,5**.

## **4. CONCLUSION**

La polymérisation d'un HIPE dont la phase continue est constituée exclusivement d'un mélange DVB :EVB 80 :20, conduit à un polyHIPE comportant environ 3,0 mmol/g de groupements vinyliques pendants. La présence de ces groupements est validée par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire du solide. Le polyHIPE en question est baptisé (vinyl)polystyrène polyHIPE. Ce polyHIPE est un précurseur idéal de fonctionnalisation car il permet l'incorporation de fonctions chimiques stables par addition, en position  $\beta$  des noyaux benzéniques, de petites molécules sur les doubles liaisons vacantes.

Pour nos applications, nous avons choisi d'étudier le (vinyl)polystyrène polyHIPE **P0-b** dont la fraction volumique poreuse est estimée à environ 95% du volume total. La microscopie électronique à balayage de ce support a montré des dimensions de pore de l'ordre de la dizaine de microns et des connexions entre pores de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Une étude approfondie de la porosité, réalisée par intrusion/extrusion de mercure, a révélé une distribution étroite en taille des connexions dont la taille moyenne est de 1,5  $\mu\text{m}$ . L'étude de l'écoulement à travers une colonne de polyHIPE, basée sur la relation de Hagen-Poiseuille, a permis de confirmer cette taille moyenne des connexions et de modéliser le polyHIPE en réseau de capillaires parallèles. Ce modèle a d'ailleurs été validé par la forme hystérétique de la courbe adsorption/désorption d'azote obtenue par un traitement BET. D'autre part, la porosimétrie par adsorption/désorption d'azote a mis en évidence une surface spécifique faible de 24  $\text{m}^2/\text{g}$ , comme prévu. L'étude thermogravimétrique du (vinyl)polystyrène polyHIPE a montré une stabilité thermique jusqu'à 250°C, température bien supérieure à nos températures d'utilisation.

En ce qui concerne la tentative de calibration des cellules du (vinyl)polystyrène polyHIPE, le cisaillement par la cellule Couette<sup>102</sup>, selon le procédé développé par Mason *et al.*<sup>44,66</sup>, d'émulsions de prémélange bien définies, a permis de préparer des émulsions calibrées à 0,5  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . La polymérisation, par voie thermique à 60°C, de l'émulsion calibrée à 0,5  $\mu\text{m}$  n'a pas conduit à la structure polyHIPE désirée. La microscopie électronique à balayage a en effet révélé une structure agrégée de particules de polymère. Quant à la polymérisation, dans les mêmes conditions, de l'émulsion calibrée à 5  $\mu\text{m}$ , la structure polyHIPE obtenue ne semble pas avoir conservé l'isodispersité du HIPE. Les résultats de la microscopie et de la porosimétrie, réalisées sur ce polyHIPE et sur un polyHIPE non calibré de même nature, ne montrent pas de différences significatives de

polydispersité. Il se peut que l'isodispersité du HIPE de départ soit affectée par des phénomènes de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald lors de la polymérisation à 60°C.

Finalement, le (vinyl)polystyrène polyHIPE s'apparente à un matériau de structure ultraporeuse régulière qui possède un grand nombre de sites de fonctionnalisation, dont la taille caractéristique des connexions est suffisamment grande pour permettre une circulation aisée de liquides sous une faible pression, et dont la stabilité thermique est largement suffisante pour des modifications chimiques.

**PARTIE II :**

**Fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène PolyHIPE  
et Applications**



Dans la partie précédente, nous avons préparé et caractérisé un polyHIPE précurseur, le (vinyl)polystyrène polyHIPE, à haute porosité, interconnecté, thermiquement stable à nos températures d'utilisation ( $<150^{\circ}\text{C}$ ), et surtout possédant un grand nombre de groupements vinyliques que nous avons quantifiés à environ 3,0 mmol/g.

Les groupes vinyliques du (vinyl)polystyrène polyHIPE peuvent être le siège de modifications chimiques et d'additions radicalaires ou ioniques. Des additions peuvent se produire avec des réactifs électrophiles (parmi lesquels les protons, les halogènes), avec des boranes pour donner des alkylboranes (pouvant être fonctionnalisés par la suite), avec des agents oxydants ou encore avec des radicaux libres. La fonctionnalisation se produira en  $\alpha$  ou en  $\beta$  du noyau benzénique (Schéma 24), selon le type d'addition considéré : en  $\alpha$  pour une addition Markovnikov, en  $\beta$  pour une addition anti-Markovnikov. L'énoncé de la règle de Markovnikov pour l'addition d'un réactif HX sur une double liaison est la suivante : le proton provenant de HX s'accroche sur le carbone le moins substitué de la double liaison.

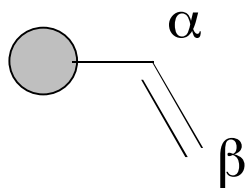


Schéma 24 : Positions  $\alpha$  et  $\beta$  d'addition possible de réactifs sur le (vinyl)polystyrène polyHIPE

Nous savons que les fonctions supportées 'X' les plus stables et les plus actives sont celles qui sont séparées des noyaux benzéniques du squelette styrénique 'Ps' par des bras espaceurs d'au moins deux atomes : 'Ps-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-X'<sup>104</sup>. En ce qui concerne la fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE, il convient donc d'utiliser des réactifs qui s'additionnent préférentiellement de façon anti-Markovnikov. Nous éviterons les additions électrophiles Markovnikov de réactifs HX, engendrant des supports du type 'Ps-CHX-CH<sub>3</sub>'.

La diversité des polyHIPEs fonctionnels qui peuvent être obtenus, par addition anti-Markovnikov, éventuellement suivie de modifications chimiques, ouvrent le champ à de nombreuses applications en chimie organique sur support solide, en 'scavenging' (extraction sélective d'espèces chimiques en solution) ou encore en catalyse supportée. Ces applications

peuvent se faire en mode 'batch', pour lequel le polyHIPE est utilisé sous forme de dés (environ 5 mm de côté) dans un réacteur fermé. Cependant cette méthode présente des inconvénients dans le cas des polyHIPEs. Tout d'abord, du fait de leur faible densité, le volume de polymère requis est élevé. Puis, il y a un risque important d'abrasion mécanique des dés de polyHIPE par frottement entre eux ou contre les parois du réacteur. C'est pourquoi nous avons estimé utile d'utiliser les polyHIPEs fonctionnels sous forme de colonnes immobilisées dans une enceinte en verre, et de tirer profit de la structure particulière des polyHIPEs. La taille élevée des pores, associée au caractère interconnecté de la structure des polyHIPEs, permet la circulation de réactifs en solution à travers le monolithe. Cette méthode dite 'par écoulement' permet d'éviter la détérioration du matériau et rend possible l'utilisation des polyHIPEs fonctionnels par 'circulation continue' à l'aide d'un système d'automatisation.

Cette deuxième partie s'articulera en trois temps :

- ❶ Fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE par addition d'espèces chimiques sur les groupes vinyliques, selon la méthode 'batch' et 'écoulement'. Comparaison des valeurs des capacités fonctionnelles obtenues par les deux méthodes.
- ❷ Modification chimique des polyHIPEs fonctionnels obtenus : synthèse de fonctions particulières, de ligands supportés, d'amorceurs supportés.
- ❸ Applications à l'extraction sélective d'espèces chimiques en solution indésirables.

---

(104) G.D.Darling, J.M.J.Fréchet dans : *Chemical Reactions on Polymers*, Benham & Kinstle Eds., ACS, Washington, Vol.364 (1988)

## **1. COMPARAISON DES METHODES 'BATCH' ET 'ÉCOULEMENT'**

La fonctionnalisation dans un réacteur fermé n'autorise qu'une faible circulation des réactifs au sein du polyHIPE. Les réactifs doivent donc diffuser au sein de la structure du polyHIPE. Pour faciliter la diffusion, le solvant doit être le plus compatible possible avec les chaînes de polymère afin que le gonflement généré par les interactions polymère-solvant favorise l'accessibilité des sites de réaction.

Dans le cas de la fonctionnalisation par écoulement, la diffusion n'est plus le facteur limitant puisque les réactifs sont forcés à circuler dans la structure poreuse, que ce soit par simple gravité ou sous l'application d'une pression.

Les deux méthodes font appel à deux phénomènes physiques très différents : la réaction en batch se fait selon un système diffusif, alors que la réaction par écoulement se fait principalement selon un système convectif.

L'intérêt de notre étude est de comparer ces deux méthodes et de mettre en évidence le système le plus efficace d'un point de vue capacité fonctionnelle.

## **2. FONCTIONNALISATION DU (VINYL)POLYSTYRENE POLYHIPE**

Toutes les études de fonctionnalisation qui vont suivre ont été effectuées arbitrairement sur le (vinyl)polystyrène polyHIPE **P0-b**, de fraction volumique poreuse environ égale à 0,95. Chacune des études a été réalisée selon les deux procédés - la méthode 'batch' et la méthode 'écoulement' - afin de pouvoir comparer leur efficacité respective.

Les réactifs utilisés ont été choisis pour leur capacité à s'additionner préférentiellement en position  $\beta$  des noyaux benzéniques du polyHIPE précurseur. C'est le cas des thiols, ainsi que l'acide bromhydrique HBr dans des conditions particulières, selon des additions radicalaires en chaîne. L'hydroboration est également un moyen efficace de fonctionnaliser la position terminale du groupement vinylique.



## 2.1 Hydrobromation

### 2.1.1. Choix des réactifs

Ps-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Br où Br est un bon groupe partant, est un bon précurseur pour la synthèse d'autres fonctions supportées via des substitutions nucléophiles<sup>105</sup>. L'acide bromhydrique HBr, en présence d'un amorceur radicalaire, s'additionne facilement sur des insaturations via une addition anti-Markovnikov. Cependant l'addition Markovnikov entre souvent en compétition, en particulier lorsque la réaction se fait en présence de traces d'eau ou de tout autre solvant protique<sup>106</sup>. La présence d'eau entraîne la protonation du carbone en position  $\alpha$  conduisant à un carbocation relativement stable. Ainsi l'acide bromhydrique en solution aqueuse, et en absence d'amorceur radicalaire, conduit exclusivement à des produits d'addition ionique de type Markovnikov (Schéma 25).

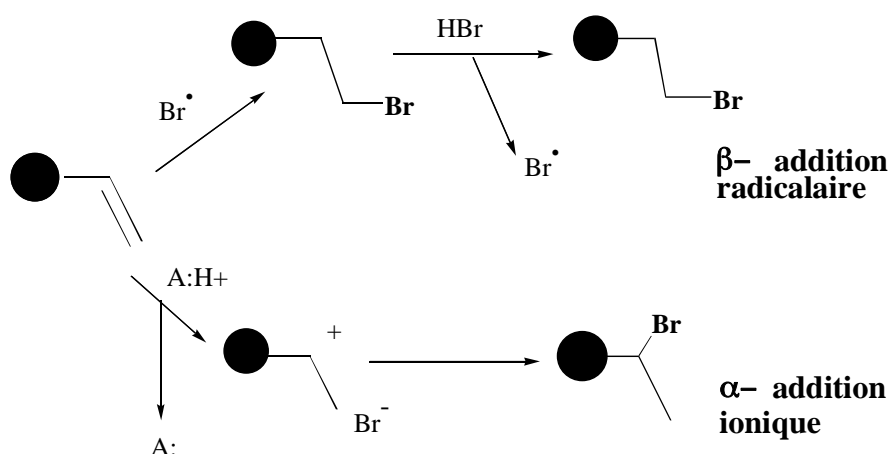


Schéma 25 : Les deux modes d'addition de HBr sur le (vinyl)polystyrène polyHIPE

Néanmoins, il a été montré que la réaction réalisée avec HBr généré in situ par une très faible quantité d'eau en présence de chlorotriméthylsilane et de LiBr anhydre, conduit à une addition sélective en  $\beta$  (Schéma 26)<sup>90</sup>. Ces réactifs utilisés et LiCl formé sont hygroscopiques, donc captent les molécules d'eau et défavorisent les additions de type électrophiles. Si le volume d'eau inséré est trop élevé, des additions électrophiles se produisent malgré tout.

(105) M.C.Faber, H.J.Van de Berg, G.Challa, U.K.Pandit, *React.Polym.* **11**, 117 (1988)

(106) F.W.Stacey, J.F.Harris Jr, *Org.React.*, **13**, 150 (1963)

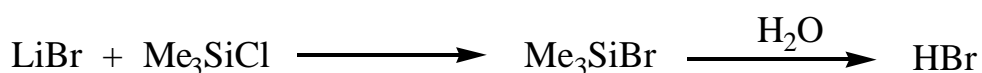


Schéma 26 : Acide bromhydrique préparé in situ

Nous avons donc choisi de faire réagir l'acide bromhydrique sur les groupements vinyliques en le générant in situ, en présence de chlorotriméthylsilane, de bromure de lithium anhydre, d'une faible quantité d'eau et d'AIBN, en tant qu'amorceur radicalaire.

### 2.1.2. Résultats et discussion

Le polyHIPE **P1-a** obtenu par hydrobromation selon la méthode 'batch', a conduit à une addition sélective de l'atome Br en position  $\beta$ . Le spectre IR du polyHIPE **P1-a** montre une bande à  $1262 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une addition  $\beta$  du brome, sans bande à  $1172 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'addition  $\alpha$  (Tableau 12). La présence de traces d'eau nécessaire à la génération de HBr ne semble donc pas favoriser la formation d'isomère  $\alpha$ . Ceci peut être dû à la formation de chlorure de lithium qui jouerait le rôle d'agent déshydratant en s'agrégeant aux molécules d'eau en excès. Par contre le polyHIPE **P1-b** obtenu par écoulement est un mélange de produits d'addition  $\alpha$  et  $\beta$ . Le spectre IR de **P1-b** montre les deux bandes caractéristiques des isomères  $\alpha/\beta$ . La présence d'isomère  $\alpha$  est probablement due à la présence d'une quantité trop importante d'eau dans le monolithe particulièrement difficile à sécher complètement. D'autre part, les valeurs  $X_{\text{VB}}$  mesurées après bromation ainsi que la détermination du taux de brome par analyse élémentaire (Tableau 12), montrent une bien meilleure fonctionnalisation par la méthode 'batch' que par la méthode 'écoulement'. La capacité fonctionnelle en brome de **P1-b** ne représente en effet que 40% de celle de **P1-a**.

PolyHIPE	$X_{\text{VB}}$ (%)		Capacité fonctionnelle <sup>b</sup> (mmol/g)	Bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Avant <sup>a</sup>	Après		
<b>P1-a</b>	41	5,0 <sup>b</sup>	2,25	1630, 1262 ( $\beta$ )
<b>P1-b</b>	41	27,5 <sup>b</sup>	0,95	1630, 1263 ( $\beta$ ), 1172 ( $\alpha$ )

<sup>a</sup> déterminé par spectroscopie FT-IR

<sup>b</sup> déterminé par analyse élémentaire du brome

Tableau 12 : Résultats de la fonctionnalisation du polyHIPE **P0** par hydrobromation

## 2.2 Hydroboration et hydrolyse

### 2.2.1. Choix des réactifs

Outre les réactions d'addition radicalaire, l'hydroboration s'est révélée être un bon moyen de synthèse de produits issus de la  $\beta$ -addition<sup>90,107</sup>. Il s'agit d'une réaction qui de par son mécanisme se situe entre l'hydrogénation et l'addition électrophile. Les alkylboranes formés présentent un grand intérêt car le bore peut être facilement substitué par des groupements fonctionnels comme le groupement hydroxyle ou les halogènes<sup>108</sup>.

Une première tentative d'hydroboration du (vinyl)polystyrène polyHIPE a été réalisée avec le 9-BBN (9-borabicyclo(3,3,1)-nonane) dans le THF<sup>109</sup>. Malheureusement l'oxydation par  $H_2O_2$  en solution aqueuse, en présence de soude, n'a pas conduit à l'(hydroxyéthyl)polystyrène attendu car le spectre IR ne montre pas de bande caractéristique du groupement  $-CH_2-OH$  à  $1046\text{ cm}^{-1}$ . L'hydroboration ne s'est visiblement pas produite. Ceci peut être expliqué par des phénomènes stériques d'encombrement dû au 9-BBN et/ou par la forme stable du dimère  $(9-BBN)_2$  utilisé.

Un deuxième réactif boré est souvent utilisé pour les réactions d'hydroboration : le complexe  $BH_3-THF$ . L'addition de  $BH_3$  sur les doubles liaisons se fait sans catalyseur. Lorsque la réaction a lieu en solution, elle conduit dans un premier temps à la formation d'un monoalkylborane, puis d'un dialkylborane et finalement d'un trialkylborane (Schéma 27) :

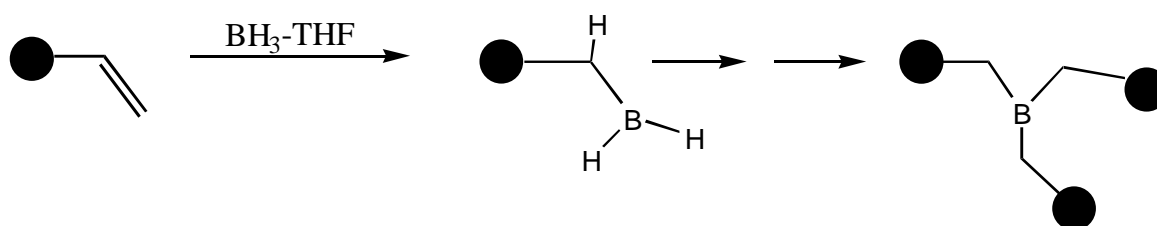


Schéma 27 : Hydroboration par  $BH_3-THF$

Cependant il est fortement probable que la réaction de  $BH_3$  sur support solide ne conduise qu'au dérivé monoalkylborane du fait de l'isolement des sites.

(107) M.Srebniak, T.E.Cole, H.C.Brown, *J.Org.Chem.*, **55**, 5051 (1990)

(108) K.Peter C.Vollhardt dans : *Organic Chemistry*, W.H.Freeman and Company, New York, 477 (1987)

(109) A.Pelter, K.Smith, H.C.Brown dans : *Borane Reagents*, A.R.Katritzky, O.Meth-Cohen, C.W.Rees Eds, Academic Press, London, (1988)

La régiosélectivité des boranes provient de la préférence de l'atome de bore à se placer sur le carbone le moins substitué de la double liaison, en l'occurrence en position  $\beta$ . Néanmoins cette régiosélectivité ne se produit pas toujours car il a déjà été observé un mélange de  $\alpha$  et  $\beta$  additions dans le cas de l'hydroboration du styrène par  $\text{BH}_3\text{-THF}$ <sup>110</sup>.

Nous avons fait réagir  $\text{BH}_3\text{-THF}$  sur **P0**, le THF étant un bon solvant des chaînes styréniques. Puis l'hydroboration a été suivie de l'hydrolyse par une solution aqueuse basique de  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  conduisant à l'(hydroxyéthyl)polystyrène polyHIPE **P2** (Schéma 28).

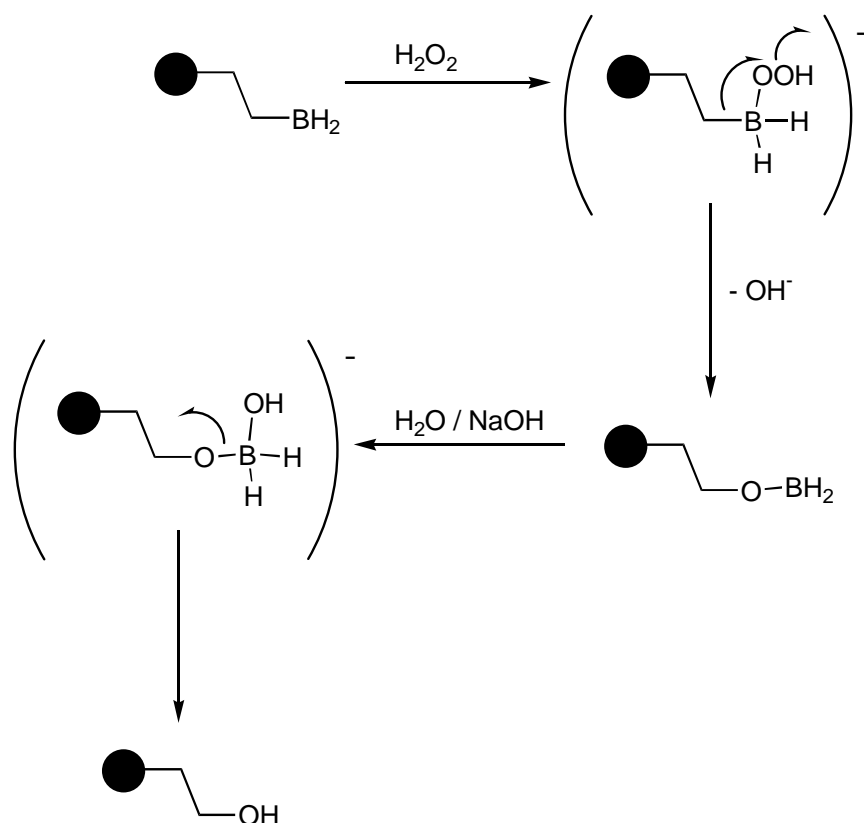


Schéma 28 : Hydrolyse d'un monoalkylborane par une solution aqueuse  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$

### 2.2.2. Résultats et discussion

Les polyHIPEs obtenus après hydrolyse des supports borés, notés **P2-a** et **P2-b**, respectivement par la méthode 'batch' et par la méthode 'écoulement', ont été identifiés par spectroscopie IR. Les spectres IR montrent une bande intense à  $1047\text{ cm}^{-1}$  correspondant au produit de  $\beta$ -addition, une bande faible à  $1180\text{ cm}^{-1}$  correspondant au produit de  $\alpha$ -addition,

(110) H.C.Brown, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 4708 (1960)

ainsi qu'une large bande autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions alcool (Tableau 13). L'hydroboration par  $\text{BH}_3\text{-THF}$ , suivie de l'hydrolyse, n'est donc pas régiosélective puisqu'un mélange des deux isomères est obtenu.

L'analyse élémentaire de l'élément O n'étant pas précise du fait de la présence de cet élément dans l'air sous la forme  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , nous avons dû estimer la capacité fonctionnelle des polymères par estimation en infrarouge des groupements vinyliques après réaction. Nous avons obtenu des taux de groupements vinylbenzène  $X_{\text{VB}}$  de 18,5% et 32,5%, respectivement pour **P2-a** et **P2-b** (Tableau 13). La capacité fonctionnelle en OH a donc été estimée à 1,7 mmol/g pour **P2-a** et 0,7 mmol/g pour **P2-b**. Au même titre que la réaction d'hydrobromation, la réaction d'hydroboration/hydrolyse par écoulement aboutit à un support dont le taux de fonctions greffées ne représente que 40% du taux obtenu par la méthode 'batch'.

PolyHIPE	$X_{\text{VB}}$ (%)		Capacité fonctionnelle (mmol/g)	Bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Avant <sup>a</sup>	Après <sup>a</sup>		
<b>P2-a</b>	41	18,5	1,70	3500, 1180 ( $\alpha$ ), 1047 ( $\beta$ )
<b>P2-b</b>	41	32,5	0,70	3500, 1180 ( $\alpha$ ), 1046 ( $\beta$ )

<sup>a</sup> déterminé par spectroscopie FT-IR

Tableau 13 : Résultats de la fonctionnalisation du polyHIPE **P0** par hydroboration/hydrolyse

### 2.3 Addition radicalaire de thiols

Depuis sa découverte en 1905<sup>111</sup>, puis la mise en évidence d'un mécanisme de réaction radicalaire en chaîne<sup>112</sup>, l'addition régiosélective des thiols sur les composés insaturés a fait l'objet de très nombreuses études<sup>91</sup>. Cette addition radicalaire conduit exclusivement à l'isomère 'anti-Markovnikov', dû à la formation, en premier lieu, du radical intermédiaire le plus stable<sup>113</sup> (Schéma 29). De par le caractère d'acide faible des thiols, les réactions d'addition ioniques de type Markovnikov sont négligeables.

(111) T.Posner, *Ber.Deutsch.Chem.*, **38**, 646 (1905)

(112) M.S.Kharasch, A.T.Read, F.R.Mayo, *Chem.and Ind.*, **57**, 752 (1938)

(113) F.Romani, E.Passaglia, M.Aglietto, G.Ruggeri, *Macromol.Chem.Phys.*, **200**, 524 (1999)

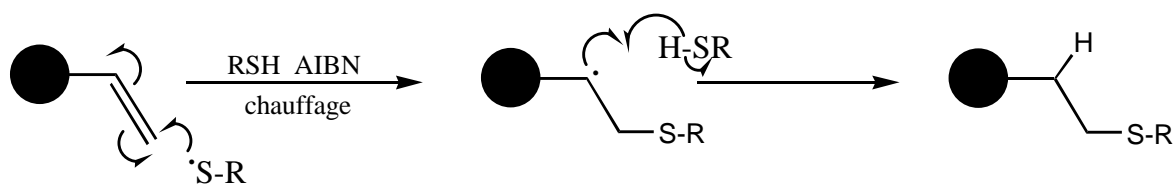


Schéma 29 : Addition radicalaire anti-Markovnikov de thiols RSH sur le (vinyl)polystyrène polyHIPE

Lorsque l'addition se fait sur le (vinyl)polystyrène polyHIPE, l'isomère obtenu est constitué d'un hétéroatome S séparé des groupements benzyliques par un espaceur diméthylène. Les fonctions chimiques contenues dans le groupe R sont ainsi stabilisées par un bras espaceur d'au moins trois atomes.

### 2.3.1 Choix des conditions de réaction

L'addition des thiols sur les unités vinylbenzène du précurseur **P0** est réalisée selon les deux méthodes, batch et écoulement, en présence du même amorceur radicalaire, l'AIBN. Les résines obtenues sont désignées par les notations **P3** à **P13** suivies des lettres **a** ou **b**, respectivement pour la méthode batch ou en écoulement (Tableau 14).

Le choix du solvant utilisé pour la réaction est très important car, dans le cas idéal, il doit remplir deux conditions :

- ❶ il doit solubiliser le thiol et l'amorceur radicalaire.
- ❷ il doit être un bon solvant du polymère c'est-à-dire permettre un gonflement des chaînes du polyHIPE et favoriser ainsi l'accessibilité des groupements vinyliques.

La plupart des thiols utilisés sont solubles dans le toluène, exceptés le 2-aminoéthane thiol solubilisé dans le DMF, et le 1,3-propane dithiol solubilisé dans le GLYME (Tableau 14). Le toluène est un bon solvant car un gonflement du polyHIPE est observé. Par contre le DMF et le GLYME ne produisent pas de gonflement significatif. Cependant nous avons dû trouver un compromis et privilégier la solubilisation du thiol devant la compatibilité du solvant avec la matrice polymère.

Désignation du polyHIPE fonctionnel	Thiol utilisé	Solvant utilisé
<b>P3</b>	Acide 3-mercaptopropionique	Toluène
<b>P4</b>	Méthylthioglycolate	Toluène
<b>P5</b>	4-aminothiophénol	Toluène
<b>P6</b>	2-aminoéthanethiol	DMF
<b>P7</b>	3-mercaptopropyltriéthoxysilane	Toluène
<b>P8</b>	Mercaptoéthanol	Toluène
<b>P9</b>	3-chloro 1-propanethiol	Toluène
<b>P10</b>	Acide thioacétique	Toluène
<b>P11</b>	1-octanethiol	Toluène
<b>P12</b>	1-dodécylmercaptan	Toluène
<b>P13</b>	1,3-propanedithiol	GLYME

Tableau 14 : Liste des polyHIPEs fonctionnels obtenus par addition radicalaire de thiols sur **P0** en fonction du thiol et du solvant utilisés

Toutes les réactions d'addition de thiols ont été réalisées avec un excès de thiols (5 équivalents pour 1 équivalent de groupement vinylbenzène), à une température de réaction de 70°C pendant 48 heures.

### 2.3.2 Résultats et discussion

L'addition des thiols répertoriés dans le Tableau 14 a conduit aux polyHIPEs fonctionnels représentés sur le Schéma 30.

Les fonctions des polyHIPEs obtenus après réaction, sont déterminées qualitativement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, et quantitativement par analyse élémentaire de l'hétéroatome S.

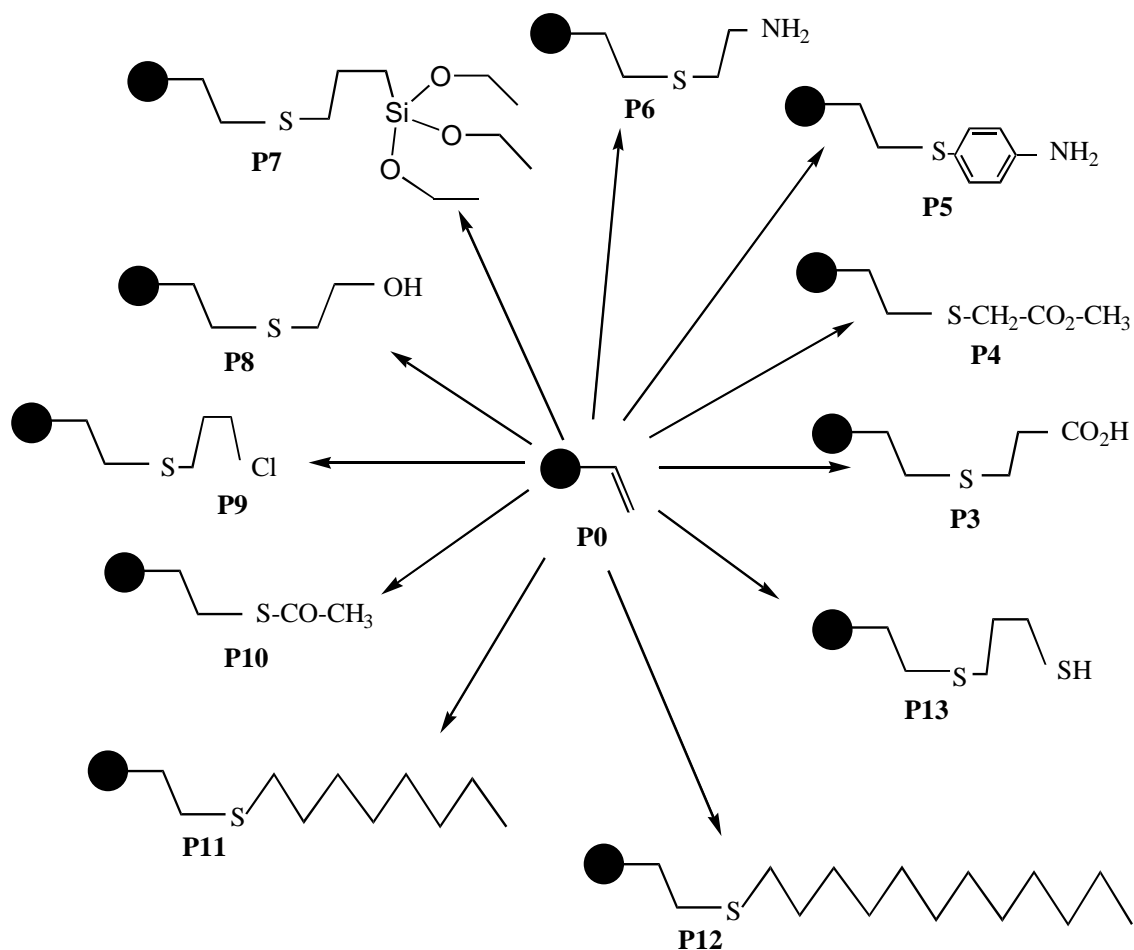


Schéma 30 : PolyHIPEs fonctionnels synthétisés par addition radicalaire de thiols selon les deux méthodes 'batch' et 'écoulement'

### α) Caractérisation spectroscopique

Les spectres IR des polyHIPEs **P3** à **P13** sont comparés au spectre du polyHIPE précurseur **P0**. Le Tableau 15 regroupe les différentes bandes caractéristiques des polyHIPEs fonctionnalisés qui n'apparaissent pas sur le spectre du polyHIPE précurseur. Globalement nous avons constaté une forte diminution de l'amplitude des bandes vinyliques à 1630 et 990 cm<sup>-1</sup>, en prenant comme référence la bande aromatique à 1600-1602 cm<sup>-1</sup>. Cette diminution traduit la disparition de groupements vinyliques après réaction. Ce résultat a été confirmé par spectroscopie RMN haute résolution du carbone 13 à l'état solide lors de l'étude structurale de **P11** (addition du 1-octanethiol sur **P0**) et **P12** (addition du 1-dodécylmercaptan sur **P0**). Les signaux caractéristiques des fonctions vinyle à 113 ppm (-CH=CH<sub>2</sub>) et 138 ppm



(CH=CH<sub>2</sub>), présentent une chute d'intensité en passant du spectre CP-MAS de **P0** aux spectres CP-MAS de **P11** et **P12**.

PolyHIPE	Fonction(s) du thiol additionné	Bandes IR observées (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des bandes IR
<b>P3-a,b</b>	Acide carboxylique	1705	C=O acide (stretch)
<b>P4-a,b</b>	Ester	1736	C=O ester (stretch)
<b>P5-a,b</b>	Amine aromatique	1260	C-N (stretch)
<b>P6-a,b</b>	Amine aliphatique	1260	C-N (stretch)
<b>P7-a,b</b>	Alkoxysilane	1100	Si-O-Et ou Si-O-Si
<b>P8-a,b</b>	Alcool primaire	3500 1060	OH (stretch) C-O (stretch)
<b>P9-a,b</b>	Chlore	850-550	C-Cl difficile à attribuer précisément
<b>P10-a,b</b>	Thioacétate	1690	C=O (stretch)
<b>P11-a,b</b>	Chaîne alkyle C <sub>8</sub>	3000-2800	C-H (stretch)
<b>P12-a,b</b>	Chaîne alkyle C <sub>12</sub>	3000-2800	C-H (stretch)
<b>P13-a,b</b>	Dithiol	Pas de bande à 2500	Pas de SH

Tableau 15 : Attribution des bandes IR caractéristiques observées sur les spectres FT-IR des polyHIPEs fonctionnels

Hormis les spectres IR de **P9** et **P13**, les spectres des différents polymères fonctionnels synthétisés révèlent les fonctions caractéristiques des thiols additionnés. Etant donné la purification prolongée par extraction au Soxhlet, effectuée sur chaque support, les fonctions sont incontestablement liées de façon covalente au polymère. En ce qui concerne le polyHIPE **P13**, le spectre ne montre pas la présence de fonction SH dont la bande caractéristique se situe autour de 2500 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est connue pour être de faible intensité mais son absence du spectre est probablement liée à la formation de ponts disulfures.

### β) Détermination de la capacité fonctionnelle

Des échantillons de chaque polyHIPE, de **P3** à **P13**, ont été soumis à des analyses élémentaires des différents hétéroatomes présents. Les résultats des analyses ont permis de déterminer pour chaque polyHIPE la capacité fonctionnelle C<sub>f</sub> en mmol/g. Le degré de

fonctionnalisation  $X_f$  d'un polymère est calculé à partir de la masse moléculaire moyenne par unité répétitive du polymère précurseur (130,6 g/mol dans le cas d'une solution DVB 80%), la capacité fonctionnelle ( $C_f$ ) exprimée en mol/g, ainsi que la masse moléculaire du groupe fonctionnel greffé ( $M_f$ ) (éq.11)<sup>91</sup> :

$$X_f = \frac{130,6 \times C_f}{1 - (C_f \times M_f)} \times 100 \% \quad (\text{éq.11})$$

Le degré de fonctionnalisation  $X_f$  permet de déduire le taux de conversion  $\rho$  calculé à l'aide de l'équation 12 suivante :

$$\rho = \frac{X_f}{X_{VB}} \times 100 \% \quad (\text{éq.12})$$

Le Tableau 16 regroupe les valeurs des capacités fonctionnelles  $C_f$  et des taux de conversion  $\rho$  obtenus pour chaque polyHIPE.

PolyHIPE	Capacité fonctionnelle $C_f$ (mmol/g)	Taux de conversion (%)
<b>P3-a</b>	1,13	41
<b>P3-b</b>	1,41	<b>53</b>
<b>P4-a</b>	1,74	68
<b>P4-b</b>	1,78	<b>71</b>
<b>P5-a</b>	0,40	13
<b>P5-b</b>	0,80	<b>28</b>
<b>P6-a</b>	1,10	<b>38</b>
<b>P6-b</b>	0,80	27
<b>P7-a</b>	1,36	<b>64</b>
<b>P7-b</b>	1,36	<b>64</b>
<b>P8-a</b>	1,90	<b>71</b>
<b>P8-b</b>	1,50	54
<b>P9-a</b>	0,86	30
<b>P9-b</b>	1,06	<b>38</b>
<b>P10-a</b>	1,54	55
<b>P10-b</b>	1,72	<b>63</b>
<b>P11-a</b>	0,85	31
<b>P11-b</b>	0,90	<b>33</b>
<b>P12-a</b>	0,53	19
<b>P12-b</b>	0,60	<b>22</b>
<b>P13-a</b>	0,70	24
<b>P13-b</b>	1,29	<b>48</b>

Tableau 16 : Résultats des fonctionnalisations par addition radicalaire de thiols sur **P0** selon la méthode batch (**a**) et écoulement (**b**)

Le taux de conversion dépend non seulement des interactions thiol/solvant (solubilité) et solvant/polymère (solvatation des chaînes), mais aussi de la méthode utilisée (batch/écoulement). Globalement les taux de conversion se situent entre 15% et 70%, avec une moyenne de 43%, thiols et méthodes utilisés confondus. Nous constatons que les solvants polaires, DMF et GLYME, conduisent, malgré une faible compatibilité solvant/polymère à des taux légèrement inférieurs à la moyenne. Il apparaît donc qu'en terme de fonctionnalisation la solubilité du thiol dans le solvant soit un facteur plus important que le gonflement du polymère par ce solvant. Les polyHIPEs **P5** (4-aminothiophénol) et **P12** (1-dodécylmercaptan) présentent les taux de conversion les plus faibles (entre 13% et 28%). Pourtant le 4-aminothiophénol et le 1-dodécylmercaptan manifestent une bonne solubilisation dans le toluène, qui par ailleurs est un bon solvant pour notre polyHIPE. Il semble que les faibles résultats obtenus ne soient pas liés aux interactions thiol/solvant/polymère. Par contre si nous observons la formule chimique des thiols concernés, nous sommes en présence d'un composé aromatique aminé, le seul parmi les 11 thiols, et d'un thiol à longue chaîne alkyle de 12 carbones. Ces deux molécules ont pour point commun une structure encombrante. Nous pouvons d'ailleurs constater que le polyHIPE **P11** synthétisé par addition de l'octanethiol (8 carbones) présente des taux de conversion inférieurs à la moyenne (31% et 33%). Il se peut, au vu des résultats, que l'effet stérique joue un rôle important dans l'accessibilité aux sites vinyliques supportés.

Globalement, les valeurs des taux de conversion obtenus par les deux méthodes sont plutôt proches. Cependant sur 11 additions radicalaires de thiols, 9 d'entre elles aboutissent à un meilleur résultat par la méthode en écoulement que par celle en batch. Parmi ces 9, deux d'entre elles présentent même un doublement du taux de conversion (**P5** et **P13**). Il apparaît donc que la fonctionnalisation se fait plus aisément par écoulement que par diffusion des réactifs en batch. Le système convectif de circulation de matière favorise l'addition radicalaire des thiols sur les groupements vinyliques du polyHIPE.

#### *γ) Comparaison avec la fonctionnalisation des billes Amberlite*

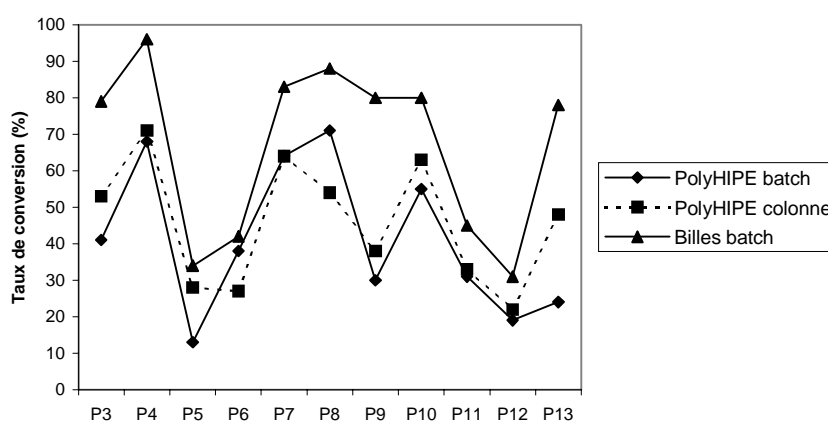
En utilisant le même mode opératoire, nous avons étudié la fonctionnalisation en batch de billes de type poly(DVB-co-EVB 80 :20) [Amberlite XAD-4 (Rohm & Haas, lot n° 62165 AU)]. Ces billes contiennent 2,6 millimoles de groupements vinyliques par gramme de polymère, correspondant à un degré de fonctionnalisation de groupes vinylbenzène  $X_{VB}$  égale à 34%. Nous avons additionné, par voie radicalaire, les mêmes thiols que ceux utilisés pour le

polyHIPE. Les billes obtenues sont désignées par **Pi-c** (i compris entre 3 et 13). Le Tableau 17 rassemble les valeurs des capacités fonctionnelles et des taux de conversion.

Billes Amberlite	Capacité fonctionnelle $C_f$ (mmol/g)	Taux de conversion (%)
<b>P3-c</b>	1,70	79
<b>P4-c</b>	1,98	96
<b>P5-c</b>	0,80	34
<b>P6-c</b>	1,00	42
<b>P7-c</b>	1,43	83
<b>P8-c</b>	1,94	88
<b>P9-c</b>	1,70	80
<b>P10-c</b>	1,81	80
<b>P11-c</b>	1,00	45
<b>P12-c</b>	0,70	31
<b>P13-c</b>	1,66	78

Tableau 17 : Résultats des fonctionnalisations par addition radicalaire de thiols sur les billes Amberlite selon la méthode batch (c)

Les taux de conversion sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec les polyHIPEs comme le montre le Graphique 4. Ce résultat est surprenant étant donné la faible accessibilité des solvants à la méso- voire micro-porosité des billes (taille des pores < 100 nm). Néanmoins les taux varient de la même façon en fonction des thiols et des solvants employés. Ainsi les billes les moins fonctionnalisées sont les billes **P5-c** et **P12-c**, au même titre que les polyHIPEs les moins fonctionnalisés **P5-a,b** et **P12-a,b**.



Graphique 4 : Taux de conversion selon le thiol et le support utilisés

## **2.4. Conclusion**

Les réactions d'hydrobromation et d'hydroboration/hydrolyse ont conduit à une fonctionnalisation du polyHIPE qui est nettement meilleure en batch qu'en écoulement. Par contre les réactions d'addition radicalaire de thiol ont donné des résultats similaires, avec toutefois des taux de conversion légèrement supérieurs pour la méthode en écoulement. En fait, l'une ou l'autre des deux méthodes est plus ou moins favorable à un type de réaction donnée. Le temps de contact, entre les réactifs en solution et les fonctions vinyliques supportées, nécessaire à une réaction donnée, est plus ou moins long selon la vitesse de cette réaction. Certaines réactions plutôt lentes nécessitent un temps de contact long, donc une diffusion lente des réactifs. D'autres réactions plus rapides ne nécessitent pas des temps de contact long et permettent un déplacement rapide des réactifs. Les additions radicalaires de thiol, du fait du mécanisme de réaction en chaîne et de l'excès de thiols utilisé, autorisent une circulation rapide des réactifs. Par contre l'hydrobromation et l'hydroboration/hydrolyse semblent requérir un déplacement lent des réactifs en solution.

Quant aux additions radicalaires de thiols sur les billes Amberlite, analogues au (vinyl)polystyrène polyHIPE, les très bons résultats de fonctionnalisation indiquent une bonne réactivité des thiols sur ce type de support. Ceci peut être lié à un très grand nombre de groupements vinyliques pendants à la surface des billes, voire sur une certaine épaisseur de polymère proche de la surface.

## **3. MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYHIPEs FONCTIONNELS**

La diversité chimique des polyHIPEs fonctionnels obtenus ouvre le champ à de nombreuses applications en chimie organique sur support solide. Il est en effet possible de modifier les polyHIPEs fonctionnels en utilisant les voies de synthèse classiques de la chimie en milieu homogène. La chimie supportée nécessite cependant l'utilisation de certains réactifs en excès du fait de la moins bonne réactivité des espèces supportées par rapport à leurs analogues en solution.

Nous avons ainsi pu modifier certaines fonctions supportées, le plus souvent par substitution nucléophile, réduction ou oxydation, et avoir accès à des groupements fonctionnels utiles pour des applications diverses.

Certaines des modifications étudiées dans ce paragraphe sont réalisées sur colonne de polyHIPE (de type **Pi-b**), d'autres sur des polyHIPEs en dés (de type **Pi-a**). Le choix de l'une ou l'autre des méthodes dépend d'une part de l'application recherchée, d'autre part du coût en produit et de la toxicité de ces produits. Les réactions en colonne nécessitent un volume de solvant et une quantité de réactifs beaucoup plus grande qu'en batch. Il convient donc d'examiner à la fois le prix des composés chimiques et leurs caractéristiques toxicologiques.

### 3.1. Synthèses de polyHIPEs fonctionnels pour l'extraction sélective

#### 3.1.1. Synthèse du tris(2-aminoéthyl)amine polyHIPE P14

A l'heure actuelle, il existe dans le commerce des billes supportant des groupements tris(2-aminoéthylamine) constitués de deux fonctions amine primaire et d'une fonction amine secondaire. Ces groupements peuvent être utilisés comme réactifs supportés pour les étapes de purification en solution, et extraire des espèces chimiques électrophiles (isocyanate, isothiocyanate, chlorure d'acyle, chlorure de thionyle). Nous avons synthétisé l'analogue tris(aminoéthyl)amine polyHIPE **P14** par réaction de la tris(aminoéthyl)amine sur le polyHIPE chloré **P9** dans le DMF, selon un mécanisme de substitution nucléophile (Schéma 31). **P14** a été préparé selon la méthode batch (**P14-a**) et écoulement (**P14-b**).

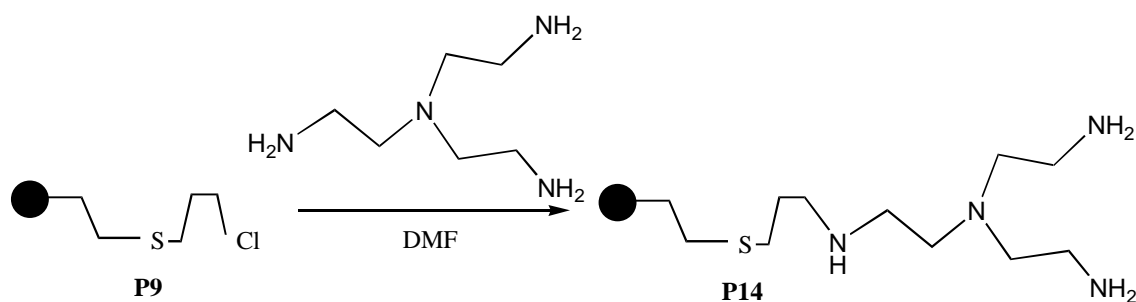


Schéma 31 : Modification chimique de **P9** par substitution nucléophile de la tris(aminoéthyl)amine

La réalisation de spectre infrarouge sur la résine **P14** montre bien la présence de fonctions amines avec une bande caractéristique à  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Les analyses élémentaires effectuées sur **P14-a** et **P14-b** ont fourni un taux en élément N respectivement de 1,08 mmol/g et 1,72 mmol/g. Ces chiffres correspondent à une capacité fonctionnelle en groupements tris(aminoéthyl)amine, constitués de quatre atomes d'azote, de 0,27 mmol/g

pour **P14-a** et de 0,43 mmol/g pour **P14-b** (Tableau 18). En ce qui concerne les billes commerciales, la capacité fonctionnelle est nettement supérieure : 0,75-1,00 mmol/g chez Argonaut Technologies ; 1,00-1,25 mmol/g chez Sigma-Aldrich. En 1997, Booth *et al.*<sup>114</sup> ont montré que la réaction de la tris(aminoéthyl)amine sur des billes chlorées de type Merrifield de charge 1,70 mmol/g conduit à des billes aminées dont la capacité fonctionnelle est de 1,10 mmol/g. Il semble donc que les faibles résultats obtenus avec le polyHIPE soient dus en partie à une capacité fonctionnelle en chlore trop faible du polyHIPE **P9**.

PolyHIPE initial	C <sub>f</sub> en Cl de P9 (mmol/g)	PolyHIPE final	C <sub>f</sub> en TAEA <sup>a,b</sup> de P14 (mmol/g)	Taux de conversion <sup>c</sup> (%)	Bande IR (cm <sup>-1</sup> )
<b>P9-a</b>	0,86	<b>P14-a</b>	0,27	31	1260 C-N
<b>P9-b</b>	1,06	<b>P14-b</b>	0,43	40	1260 C-N

<sup>a</sup> TAEA=Tris(AminoÉthyl)Amine

<sup>b</sup> déterminée par analyse élémentaire de N

<sup>c</sup> taux de conversion calculé par rapport à **P0**

Tableau 18 : Résultats de la substitution nucléophile de la tris(aminoéthyl)amine sur **P9**

### 3.1.2. Synthèse du polyHIPE-isocyanate P15

Au même titre que la tris(aminoéthyl)amine supportée, l'isocyanate supporté présente un réel intérêt pour les réactions de purification de phases liquides. Il permet de piéger des espèces chimiques nucléophiles comme les amines. Nous avons synthétisé ce type de support par réaction du triphosgène, en présence de triéthylamine, sur le polyHIPE aminé **P6** (Schéma 32). Etant donné la forte toxicité du triphosgène et du caractère exothermique de la réaction, la manipulation a été effectuée en mode batch. Le spectre IR du polyHIPE résultant **P15-a** révèle une bande caractéristique de la fonction isocyanate à 1450 cm<sup>-1</sup> (Tableau 19). Par ailleurs il ne nous a pas été possible de quantifier cette fonction par analyse élémentaire étant donné la présence des éléments S et N dans le polyHIPE de départ **P6**. Nous avons donc eu recours à une quantification par spectroscopie infrarouge en se basant sur une bande de référence, la bande aromatique à 1600-1602 cm<sup>-1</sup>. La capacité fonctionnelle en isocyanate a ainsi été estimée à 0,50 mmol/g. A titre de comparaison, les billes isocyanates disponibles dans le commerce possèdent des taux bien supérieures : 1,00-1,50 mmol/g [Argonaut Technologies] et 2,17-2,25 mmol/g [Sigma-Aldrich].

(114) R.J.Booth, J.C.Hodges, *J.Am.Chem.Soc.*, **119**, 4882 (1997)

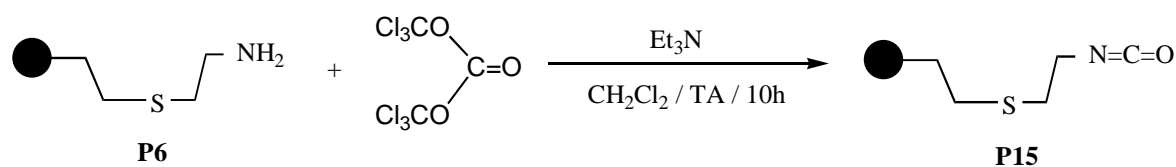


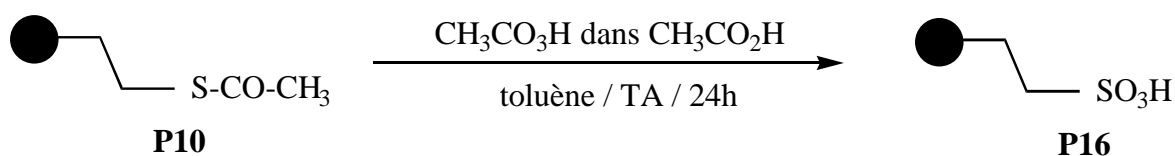
Schéma 32 : Synthèse de fonctions isocyanates supportées sur polyHIPE

PolyHIPE initial	C <sub>f</sub> en N de P6 (mmol/g)	PolyHIPE final	C <sub>f</sub> en N=C=O <sup>a</sup> de P15 (mmol/g)	Taux de conversion <sup>b</sup> (%)	Bande IR (cm <sup>-1</sup> )
<b>P6-a</b>	1,10	<b>P15-a</b>	0,50	17	1450 N=C=O

<sup>a</sup> déterminé par spectroscopie FT-IR<sup>b</sup> taux de conversion calculé par rapport à **P0**Tableau 19 : Résultats de la réaction du triphosgène sur le polyHIPE aminé **P6**

### 3.1.3. Synthèse du polyHIPE-SO<sub>3</sub>H P16

Les fonctions SO<sub>3</sub>H sur phase solide sont une alternative aux fonctions isocyanates supportées pour le piégeage d'amines. Nous avons synthétisé en mode batch le polyHIPE-SO<sub>3</sub>H **P16** par oxydation du polyHIPE-thioacétique **P10**. L'agent oxydant utilisé est l'acide peracétique dans l'acide acétique (Schéma 33).

Schéma 33 : Synthèse du polyHIPE-SO<sub>3</sub>H **P16**

Le dosage des fonctions acide sulfonique SO<sub>3</sub>H par une solution aqueuse de potasse révèle une capacité fonctionnelle de 0,70 mmol/g. Ce résultat est inférieur à celui trouvé dans la littérature sur des polystyrènes macroporeux pour lesquels la capacité est de 1,10-1,60 mmol/g, calculée par quantification de benzylamine piégée<sup>114</sup>.

La présence des fonctions SO<sub>3</sub>H sur le polyHIPE est confirmée par le spectre IR où figure une bande caractéristique de O=S=O à 1166 cm<sup>-1</sup> (Tableau 20).



PolyHIPE initial	C <sub>f</sub> en S de P10 (mmol/g)	PolyHIPE final	C <sub>f</sub> en SO <sub>3</sub> H <sup>a</sup> de P16 (mmol/g)	Taux de conversion <sup>b</sup> (%)	Bande IR (cm <sup>-1</sup> )
<b>P10-a</b>	1,54	<b>P16-a</b>	0,70	24	1166 O=S=O

<sup>a</sup> déterminé par spectroscopie FT-IR

<sup>b</sup> taux de conversion calculé par rapport à **P0**

Tableau 20 : Résultats de l'oxydation du polyHIPE-thioacétique **P10** par l'acide peracétique

### 3.2. Autres modifications chimiques

#### 3.2.1. Polycondensation amine/acide sur polyHIPE

Dans le domaine de la synthèse peptidique, la chimie supportée est souvent utilisée car elle permet d'éviter les nombreuses étapes de purification nécessaires en solution et d'isoler facilement le peptide supporté par filtration, puis clivage de la liaison covalente support-peptide. Ainsi il est possible de synthétiser des séquences de protéine sur support par exemple par condensation d'une fonction amine et d'une fonction acide, dont l'une est supportée, accompagnée d'étapes de protection/déprotection.

Nous avons testé l'aptitude des polyHIPEs à la formation de liaisons peptidiques supportées en choisissant un modèle de réaction de condensation. Nous avons fait réagir l'acide hexanoïque sur les polyHIPEs aminés **P5**, **P6** et **P14** selon la réaction de Bodanszky<sup>115</sup>, en présence d'un agent de couplage, la dicyclohexylcarbodiimide DCC (Schéma 34).

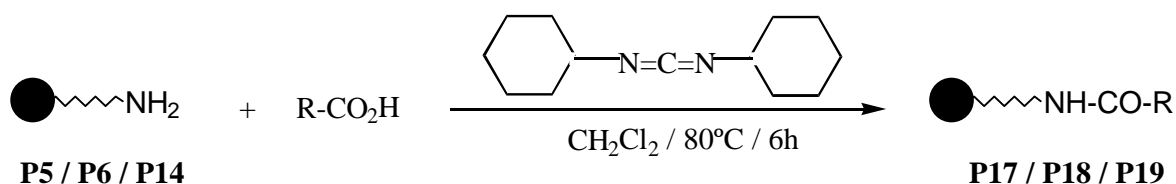


Schéma 34 : Synthèse d'une fonction amide supportée sur polyHIPE

La cinétique de disparition de l'acide hexanoïque est suivie par chromatographie en phase gazeuse grâce à la présence d'un étalon interne dans le milieu réactionnel. Quel que soit le polyHIPE aminé utilisé, le taux de conversion maximum est atteint au bout de six heures de

(115) M. Bodanszky dans : *The practice of peptide synthesis*, Springer-Verlag, 21 (1984)

réaction. Ce taux permet de calculer la capacité fonctionnelle initiale des polyHIPEs **P5**, **P6** et **P14**, que nous comparons aux capacités fonctionnelles obtenues par analyse élémentaire (Tableau 21). Nous constatons qu'en ce qui concerne **P5** et **P6**, les capacités calculées par chromatographie sont très proches de celles obtenues par analyse élémentaire. Par contre la capacité fonctionnelle calculée de **P14** est le double de celle estimée par analyse élémentaire, en considérant que seules les fonctions amines primaires puissent réagir avec l'acide hexanoïque.

Par ailleurs, les spectres IR des polyHIPEs **P17**, **P18** et **P19** obtenus montrent l'apparition d'une bande carbonyle à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , ce qui prouve que la réaction de condensation a bien eu lieu.

PolyHIPE initial	PolyHIPE Final	Capacité fonctionnelle (mmol/g) estimée par :	
		Analyse élémentaire	Chromatographie gazeuse
<b>P6</b>	<b>P17</b>	1,10	1,14
<b>P5</b>	<b>P18</b>	0,40	0,32
<b>P14</b>	<b>P19</b>	0,27	0,56

Tableau 21 : Résultats de la condensation acide hexanoïque / polyHIPEs aminés par la réaction de Bodanszky

### 3.2.2. Greffage du TEMPO sur polyHIPE

En ce qui concerne la préparation de nucléophiles ou électrophiles supportés sur un polymère insoluble, en vue d'extractions sélectives d'espèces chimiques en solution, il apparaît intéressant de disposer d'un support hautement fonctionnalisé. Dans cette optique, la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères fonctionnels sur support solide permet d'atteindre de hauts degrés de fonctionnalisation. En 2000, Hodges *et al.*<sup>116</sup> ont modifié la résine de Merrifield, à terminaisons chlore, par réaction avec le TEMPO sous forme de sel de sodium. La résine-TEMPO formée permet alors la polymérisation radicalaire de monomères fonctionnels par insertion contrôlée de ces monomères entre la résine et le TEMPO. La présence du TEMPO permet d'éviter les réactions de terminaison et de transfert, favorisant ainsi la formation de chaînes de polymère supportées de faible polydispersité. La modification

chimique des fonctions de ces chaînes permet par la suite de disposer d'entités nucléophiles ou électrophiles supportées en grande quantité.

Nous avons reproduit la synthèse du TEMPO supporté proposée par l'équipe de Hodges en utilisant comme support non pas la résine Merrifield mais le polyHIPE chloré **P9-a** (Schéma 35).

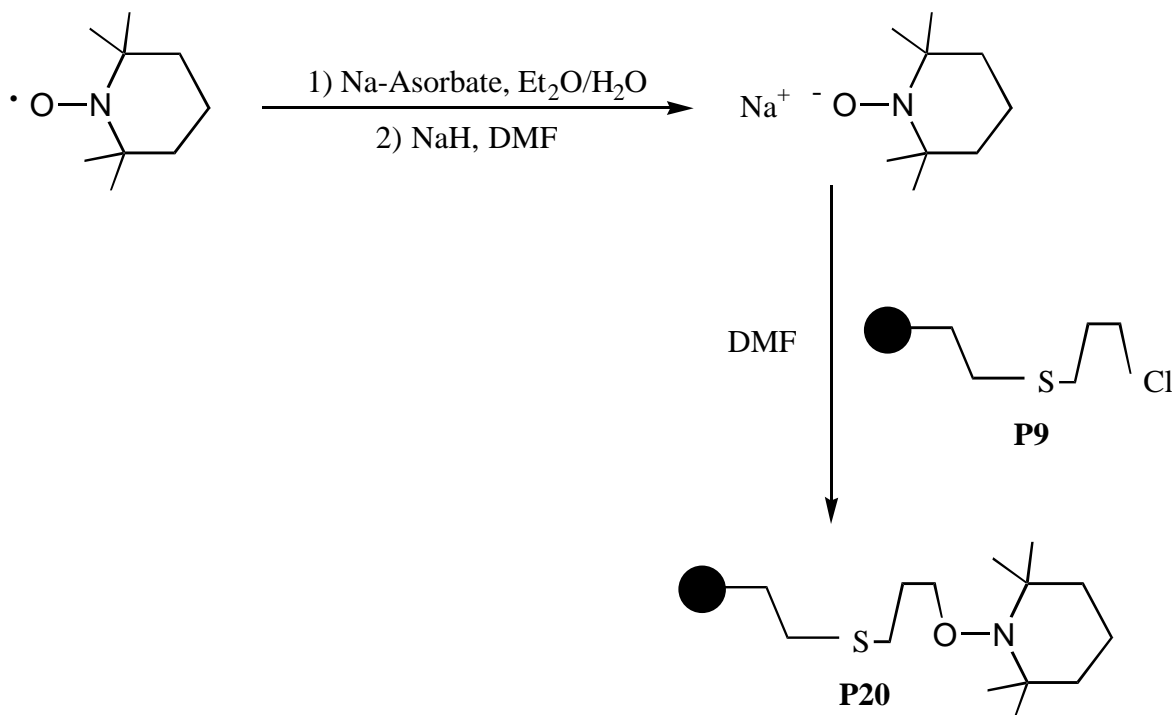


Schéma 35 : Synthèse du TEMPO supporté sur polyHIPE

Le taux de TEMPO greffé sur le polyHIPE **P20** est obtenu par analyse élémentaire de l'élément N. Le résultat du greffage est comparé à celui obtenu par Hodges *et al.* à partir de la résine Merrifield (Tableau 22). Le taux de conversion obtenu sur polyHIPE est similaire à celui sur la résine Merrifield.

Polymère initial	Taux de Cl (mmol/g)	Polymère final	Taux de TEMPO (mmol/g)
<b>P9</b>	0,86	<b>P20</b>	0,50
<b>Résine Merrifield</b>	1,20	<b>Résine TEMPO</b>	0,80-1,00

Tableau 22 : Résultats des greffages du TEMPO sur polyHIPE **P9** et résine Merrifield

Nous avons polymérisé le 4-bromostyrène sur le polyHIPE **P20** par insertion contrôlée de ce monomère entre la résine polyHIPE et l'amorceur TEMPO (Schéma 36).

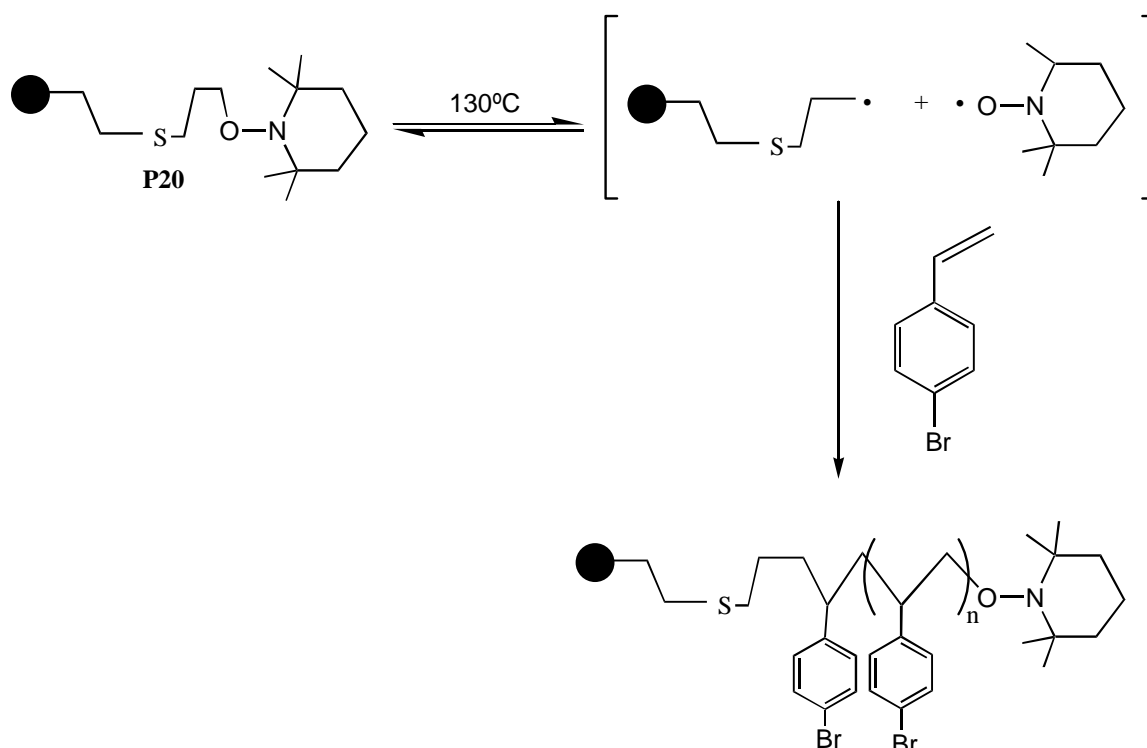


Schéma 36 : Polymérisation radicalaire du 4-bromostyrène sur le polyHIPE-TEMPO

Les analyses élémentaires des éléments N et Br ont donné un taux d'azote de 0,50 mmol/g et un taux de brome de 2,94 mmol/g, soit environ 6 unités bromostyrène par unité TEMPO. Ce résultat prouve le rôle d'amorceur radicalaire du TEMPO greffé.

### 3.2.3. Greffage d'un ligand sur polyHIPE

Ces dernières décennies, de nombreuses études ont porté sur la synthèse de polymères bien définis c'est-à-dire de masse moléculaire contrôlée et de faible polydispersité. Le contrôle de la structure tridimensionnelle constitue en effet un aspect important en science des polymères dans le recherche de l'amélioration des propriétés physiques<sup>117,118</sup>. La polymérisation ionique, qu'elle soit cationique ou anionique, permet de préparer de tels polymères<sup>119,120,121,122</sup>. Ces polymères sont préparés via des polymérisations dite 'vivantes' au

(117) O.W.Webster, *Science*, **251**, 887 (1994)

(118) J.M.J.Fréchet, *Science*, **263**, 1710 (1994)

(119) M.Szwarc dans : *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience, New York (1968)

cours desquelles, après une étape d'amorçage rapide, les chaînes croissent et la contribution des réactions de terminaison et de transfert est négligeable. Malheureusement la polymérisation ionique est limitée à quelques monomères seulement et nécessite des conditions de réaction draconiennes (milieux anhydres, températures très basses inférieures à  $-70^{\circ}\text{C}$ ). A cet égard, la polymérisation radicalaire se présente comme une solution idéale du fait de conditions de réaction faciles à mettre en œuvre et d'un large panel de monomères polymérisables. Cependant il a fallu faire face aux inévitables réactions de terminaison, entre autres les nombreuses combinaisons de radicaux en croissance. Outre l'utilisation d'un amorceur TEMPO abordée au paragraphe précédent, une autre approche permettant d'obtenir une polymérisation radicalaire contrôlée, consiste à générer un transfert d'atome entre la chaîne radicalaire en croissance et un catalyseur, via un procédé rédox réversible<sup>123,124,125</sup>. Cette approche minimise les réactions de terminaison et est appelée polymérisation radicalaire par transfert d'atome. En 1995, Wang *et al.*<sup>126</sup> ont utilisé un procédé rédox impliquant le chlorure de cuivre CuCl, complexé par la bipyridine. Ils ont montré que ce complexe est un promoteur efficace de transfert d'atome de chlore. Dans un souci de pureté des polymères de faible polydispersité obtenus par transfert d'atome, nous avons jugé utile de greffer le ligand bipyridinique sur un support polyHIPE dont la porosité devrait être assez élevée pour permettre la circulation des chaînes en croissance.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé le ligand 4-(bromométhyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine à partir de la picoline<sup>127,128</sup> (Schéma 37).

---

(120) H.L.Hsieh, R.P.Quirk dans : *Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, New York (1996)

(121) J.P.Kennedy, B.Ivan dans : *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering. Theory and Practice*, Hanser, Munich (1992)

(122) K.Matyjaszewski dans : *Cationic Polymerizations : Mechanisms, Synthesis and Applications*, Marcel Dekker, New York (1996)

(123) M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto, T.Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995)

(124) T.E.Patten, K.Matyjaszewski, *Acc.Chem.Res.*, **32**, 895 (1999)

(125) K.Matyjaszewski, *Chem.Eur.J.*, **5**, 11 (1999)

(126) J.S.Wang, K.Matyjaszewski, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 5614 (1995)

(127) P.K.Ghosh, T.G.Spiro, *J.Am.Chem.Soc.*, **102**, 5543 (1980)

(128) S.Gould, G.F.Strouse, T.J.Meyer, B.P.Sullivan, *Inorg.Chem.*, **30**, 2942 (1991)

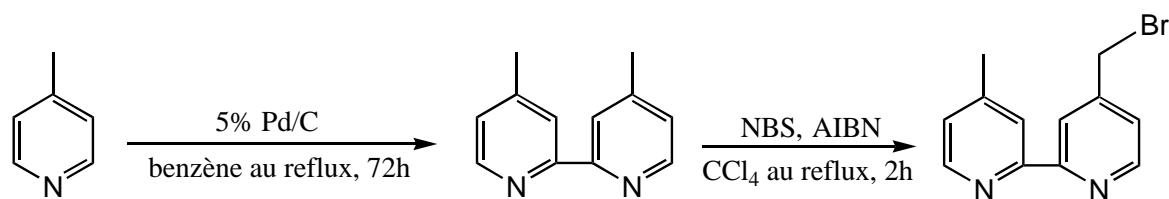


Schéma 37 : Synthèse du ligand 4-(bromométhyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé le greffage par substitution nucléophile du ligand bromé sur la fonction alcool du polyHIPE **P8-a**, en présence de KOH dans le dioxane (Schéma 38).

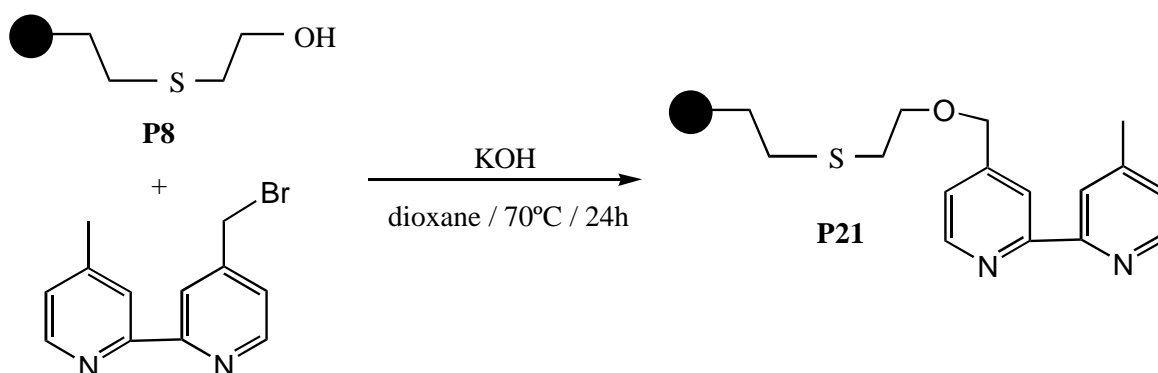


Schéma 38 : Synthèse d'un ligand bipyridine sur le polyHIPE **P8**

Le taux de ligand supporté sur le polyHIPE **P21** est obtenu par analyse élémentaire de l'élément N (Tableau 23).

Polymère initial	Taux de OH (mmol/g)	Polymère final	Taux de ligand (mmol/g)
<b>P8</b>	1,90	<b>P21</b>	0,45

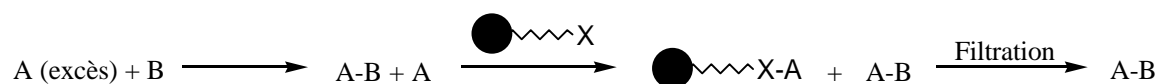
Tableau 23 : Résultats du greffage du ligand bipyridine sur le polyHIPE **P8**

Le spectre IR de **P21** indique l'apparition de bandes caractéristiques de composés hétéroaromatiques azotés :  $1384,0\text{ cm}^{-1}$  et  $1346,0\text{ cm}^{-1}$  (résonance C=N).

L'utilisation de ce ligand supporté est actuellement en cours d'étude au laboratoire, dans le cadre de polymérisation radicalaire contrôlée.

#### **4. EXTRACTION SELECTIVE PAR DES POLYHIPEs FONCTIONNELS**

L'intérêt majeur de la synthèse organique sur support solide est la facilité avec laquelle la purification peut être réalisée : une simple filtration, suivie de lavages successifs, permet la séparation des espèces en solution du polymère. Dans cette approche, les polymères fonctionnels peuvent être utilisés comme moyens de purification dans des réactions de synthèse en solution. Certaines réactions nécessitent en effet d'utiliser des réactifs en excès afin d'atteindre un taux de conversion satisfaisant. En fin de synthèse, la formation d'une liaison covalente entre les réactifs en excès et les fonctions appropriées, supportées sur polymère, permet d'isoler les produits en solution. Ce procédé est connu sous le terme générique de 'scavenging', c'est-à-dire extraction sélective d'espèces chimiques (Schéma 39)<sup>110,129,130</sup>. Il implique des polymères dont les fonctions sont électrophiles ou nucléophiles, selon le type de composé que l'on souhaite extraire. Ces polymères sont usuellement appelés 'scavenger' (éboueur en anglais).



*Schéma 39 : Extraction sélective d'un composé A par formation de liaison covalente avec un polymère fonctionnel*

Afin de valoriser les polyHIPEs fonctionnels préparés au laboratoire, nous avons testé certains d'entre eux dans l'extraction de composés en solution. Pour l'extraction d'un isocyanate, nous avons utilisé les polyHIPEs aminés nucléophiles (**P5**, **P6** et **P14**) en colonne. Pour l'extraction d'une amine, nous avons utilisé le polyHIPE-isocyanate électrophile (**P15**) en batch.

(129) S.W.Kaldor, M.G.Siegel, J.E.Fritz, B.A.Dressman, P.J.Hahn, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7193 (1996)

(130) J.C.Hodges, *Synlett*, **1**, 152 (1999)

## 4.1. Extraction d'isocyanate par les polyHIPEs aminés

### 4.1.1. Principe

Nous avons entrepris l'extraction d'isocyanate par trois polyHIPEs aminés différents : **P5**, **P6** et **P14** (Schéma 40). Nous avons réalisé cette étude avec deux isocyanates de structure très différentes : l'isocyanate de 2,6 diméthylphényle, noté DMPI 2,6 et l'isocyanate d'hexyle, noté HexNCO (Schéma 41).

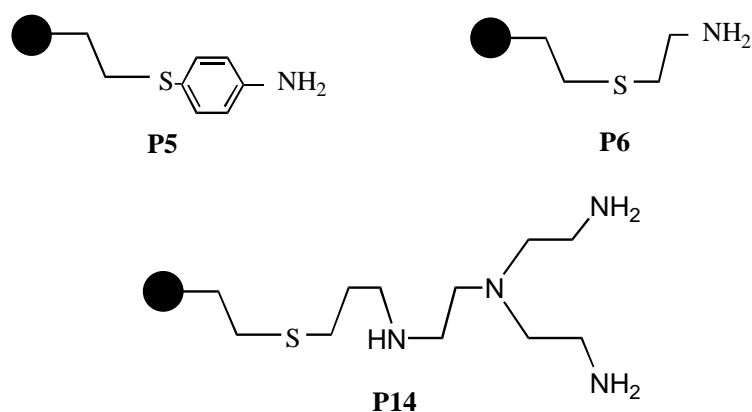


Schéma 40 : PolyHIPEs nucléophiles utilisés pour l'extraction d'isocyanates

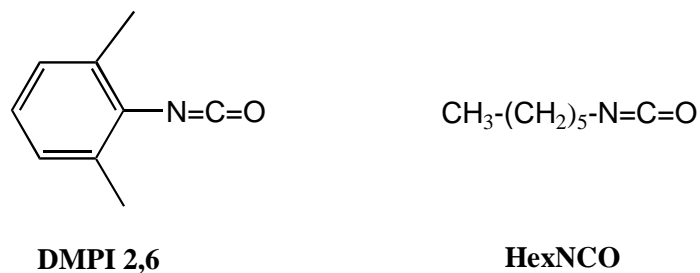


Schéma 41 : Isocyanates à extraire

La réaction de l'isocyanate avec la fonction amine se fait à température ambiante et conduit à une fonction urée (Schéma 42).



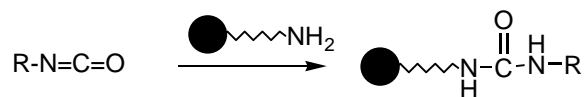


Schéma 42 : Extraction d'un isocyanate par un polyHIPE aminé

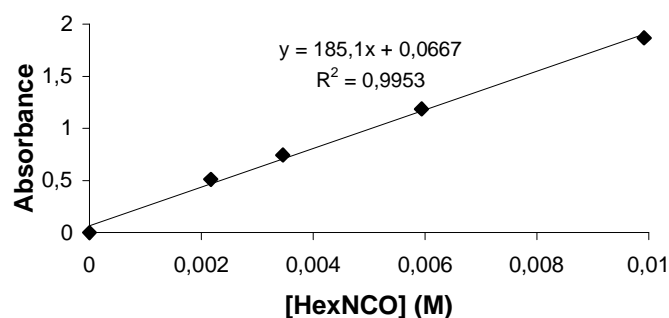
Afin d'évaluer la capacité d'un polyHIPE fonctionnel à extraire une molécule donnée en solution, nous avons défini une grandeur PE (Pouvoir d'Extraction) exprimant le nombre de mole de molécule extraite par gramme de polyHIPE au bout de 24 heures de réaction. Cette grandeur est exprimée en mmol/g.

#### 4.1.2. Protocole expérimental

L'extraction des isocyanates DMPI 2,6 et HexNCO se fait sur colonne de polyHIPEs aminés. Pour cela, une solution d'isocyanate est préparée dans un solvant adéquat, puis la solution est introduite dans la colonne sous l'application d'une pression. Lorsque le polyHIPE est imprégné de cette solution, la pression atmosphérique est rétablie. La solution d'isocyanate s'écoule lentement à travers la structure du polyHIPE par simple gravité. Le volume récupéré en bas de colonne est réintroduit en haut de celle-ci.

L'extraction du DMPI 2,6 est suivie par chromatographie en phase gazeuse, en présence d'un étalon interne, le décane. Le solvant choisi pour cette extraction est le toluène.

L'extraction de HexNCO n'a pas pu être suivie par chromatographie du fait de la trop grande rétention de cet isocyanate sur les colonnes chromatographiques à notre disposition. Nous avons donc dosé l'isocyanate restant en fin de réaction, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'une droite d'étalonnage réalisée sur différentes solutions de concentrations connues en isocyanate. Cette droite d'étalonnage est la représentation graphique de l'absorbance de la bande intense à  $2275 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du groupement isocyanate, en fonction de la concentration en isocyanate d'hexyle (Graphique 5). Le solvant est nécessairement le tétrachlorure de carbone afin de pouvoir utiliser la cellule de mesure infrarouge en NaCl.



Graphique 5 : Droite d'étalonnage Absorbance=f([HexNCO]) établie par spectroscopie IR

#### 4.1.3. Résultats et discussion

Le Tableau 24 rassemble les PE de chaque polyHIPE aminé en fonction de l'isocyanate considéré, ainsi que les taux de conversion des fonctions supportées après réaction à température ambiante pendant 24 heures.

PolyHIPE	Taux de NH <sub>2</sub> (mmol/g)	PE <sup>a</sup> (mmol/g)		Taux de conversion <sup>d</sup> (%)	
		DMPI 2,6 <sup>b</sup>	HexNCO <sup>c</sup>	DMPI 2,6	HexNCO
<b>P5-b</b>	0,80	0,37	0,01	46	1
<b>P6-b</b>	0,80	0,59	0,03	74	5
<b>P14-b</b>	0,86	0,60	0,17	70	20

<sup>a</sup> PE=Pouvoir d'Extraction en mmol d'isocyanate extrait par gramme de polyHIPE

<sup>b</sup> déterminé par chromatographie en phase gazeuse

<sup>c</sup> déterminé par spectroscopie infrarouge

<sup>d</sup> taux de conversion des fonctions amine supportées en fonctions urée

Tableau 24 : Résultats des extractions d'isocyanates par les polyHIPEs aminés à température ambiante pendant 24 heures

Les résultats obtenus sont très différents d'un isocyanate à l'autre, ce qui traduit l'importance de la structure chimique de l'isocyanate sur la réactivité. D'autre part le polyHIPE aminé le plus efficace est le tris(aminoéthyl)amine polyHIPE **P14-b**. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les fonctions NH<sub>2</sub> sont plus éloignées du squelette polystyrène. Par conséquent le rayon de giration de ces fonctions est plus grand ce qui favorise leur réaction avec les isocyanates, d'où un taux de conversion plus élevé.

## 4.2. Extraction d'amine par le polyHIPE isocyanate

### 4.2.1. Principe

Nous avons extrait une amine aromatique, la 2-chlorobenzyl amine, par le polyHIPE isocyanate **P15** (Schéma 43). La réaction se fait à température ambiante.

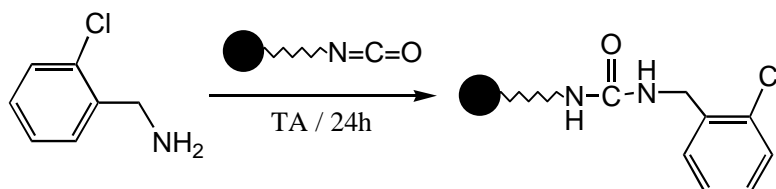
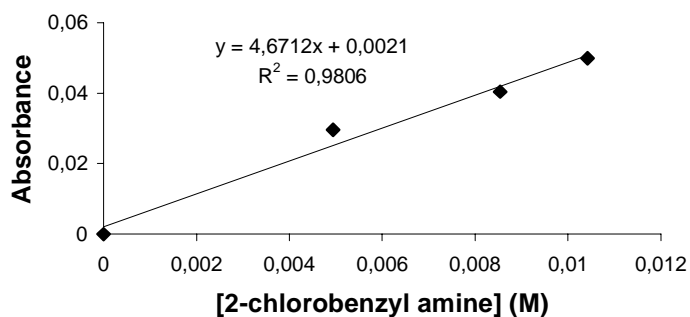


Schéma 43 : Extraction d'une amine par un polyHIPE isocyanate

### 4.2.2. Protocole expérimental

L'extraction de l'amine par le polyHIPE-isocyanate **P15** est réalisée en mode batch dans le tétrachlorure de carbone, à température ambiante.

Le suivi de la réaction est réalisé par dosage de l'amine en spectroscopie infrarouge, à l'aide d'une droite d'étalonnage représentant l'absorbance de la bande caractéristique de l'amine primaire aromatique à  $1666\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en 2-chlorobenzyl amine (Graphique 6).



Graphique 6 : Droite d'étalonnage Absorbance=f([2-chlorobenzyle amine]) établie par spectroscopie IR

### 4.2.3. Résultats et discussion

Les résultats de l'extraction de la 2-chlorobenzyl amine par le polyHIPE **P15-a** sont présentés dans le Tableau 25.

PolyHIPE	Taux de NCO (mmol/g)	PE <sup>a,b</sup> (mmol/g)	Taux de conversion <sup>c</sup> (%)
<b>P15-a</b>	0,50	0,28	57

<sup>a</sup> PE=Pouvoir d'Extraction en mmol de 2-chlorobenzyle amine extraite par gramme de polyHIPE

<sup>b</sup> déterminé par spectroscopie infrarouge

<sup>c</sup> taux de conversion des fonctions isocyanate en fonctions urée

*Tableau 25 : Résultats de l'extraction de la 2-chlorobenzyl amine par le polyHIPE-isocyanate à température ambiante pendant 24 heures*

Le pouvoir d'extraction du polyHIPE isocyanate est satisfaisant, mais ce résultat peut être amélioré dans un meilleur solvant que CCl<sub>4</sub>, comme le toluène ou le THF, sous condition d'une bonne solubilisation du composé à extraire.

### 4.3. Conclusion

Les polyHIPEs fonctionnels présentent une réelle capacité à extraire des espèces chimiques en solution, par formation de liaison covalente. Dans le cadre de la condensation amine/isocyanate, le pouvoir d'extraction des polyHIPEs est fortement influencé par la structure du composé à extraire. Quelque soit le polyHIPE utilisé, le taux d'extraction d'un composé aromatique est supérieur à 50% alors que celui d'un composé aliphatique est au plus de 20%.

## 5. CONCLUSION

Le précurseur étudié, le (vinyl)polystyrène polyHIPE **P0**, permet une fonctionnalisation à la fois simple et efficace des groupements vinylbenzène. La spectroscopie infrarouge, ainsi que l'analyse élémentaire, ont mis en évidence le greffage en position  $\alpha$  ou  $\beta$  et permis de calculer la capacité fonctionnelle des supports. Les réactions d'hydrobromation et d'hydroboration ont conduit à un mélange d'isomères  $\alpha/\beta$ , lié à un manque de

régiosélectivité et à la méthode batch ou écoulement employée. Par contre, l'addition radicalaire de thiols a conduit uniquement à l'isomère  $\beta$  souhaité. Les taux de conversion, calculés par analyse élémentaire du soufre, sont satisfaisants (moyenne de 43% sur 11 additions de thiol), et légèrement favorisés par la méthode d'écoulement sur colonne de polyHIPE. Les meilleurs taux sont obtenus pour l'addition de thiols peu encombrants et présentant une bonne solubilité dans un solvant.

L'addition régiosélective de thiols présente plusieurs avantages :

- ❶ les fonctions greffées sont séparées de la matrice polyHIPE par un long bras espaceur, ce qui augmente leur résistance à d'éventuelles ruptures, ainsi que leur réactivité.
- ❷ le groupement fonctionnel possède un hétéroatome S facilement dosable, permettant un calcul précis du taux de fonctionnalisation.
- ❸ Le grand nombre de thiols fonctionnels disponibles dans le commerce offre l'accès à un large panel de polyHIPEs fonctionnels.

Les polyHIPEs fonctionnels obtenus peuvent être modifiés chimiquement afin d'élargir la gamme de fonctions utiles dans des applications diverses : extraction sélective, ligand de métaux de transition supporté, amorceur radicalaire supporté.

L'étude approfondie de l'extraction sélective par les polyHIPEs fonctionnels a fourni des résultats très prometteurs, notamment sur colonne. Ces résultats peuvent être améliorés en réalisant un système de circulation en boucle à travers une colonne de polyHIPE.

**PARTIE III :**

**Applications de PolyHIPEs Fonctionnels aux  
Réactions de Réduction et Cyclisation Radicalaires**



L'arrachement d'un groupement fonctionnel G d'un composé organique R-G et sa substitution par un hydrogène pour donner R-H est une transformation fondamentale, de grande importance en synthèse chimique. Pour cela, il existe de nombreux agents réducteurs réagissant selon des mécanismes homolytiques ou hétérolytiques. Les processus homolytiques, tels que les réductions radicalaires générant R $\cdot$ , sont plus stéréospécifiques que les processus hétérolytiques du fait d'une moins grande susceptibilité aux effets stériques et aux réarrangements, conduisant à des sous-produits. Les processus homolytiques ont donc pris un rôle important dans le choix des méthodologies de synthèse<sup>131,132</sup>.

## 1. GENERALITES

### 1.1. Les hydrures d'étain

Les hydrures d'étain ont été jusqu'à présent largement utilisés en synthèse organique du fait de leur grande efficacité et de leur large champ d'application<sup>133,134,135,136,137</sup>. Sous forme de radicaux stannyles, ils sont souvent utilisés dans les réactions multi-étapes ou 'one-pot' de couplage C-C conduisant à des cyclisations. Une autre application est la réduction sélective de groupes fonctionnels dans des molécules complexes, multifonctionnelles telles que les sucres, les stéroïdes, parfois après dérivatisation (Schéma 44).

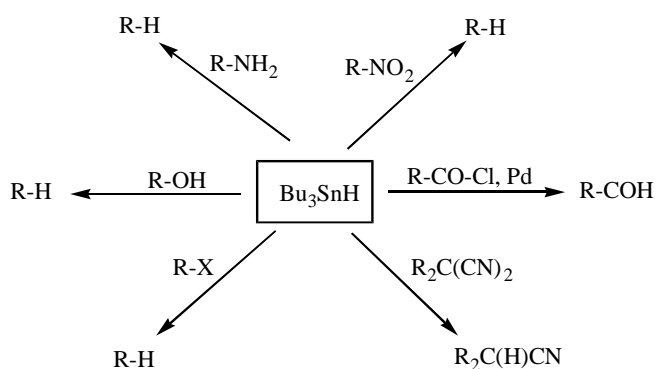


Schéma 44 : Réactions classiques de réductions radicalaires par  $Bu_3SnH$

(131) S.Maeda dans : *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead compounds*, S.Patai (Ed.), Wiley (1995)

(132) P.J.Smith dans : *Chemistry of Tin*, Second Edition, Blackie Academic and Professional, London (1997)

(133) W.P.Neumann dans : *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London (1970)

(134) M.Pereyre, J.P.Quintard, A.Rahm dans : *Tin in Organic Synthesis*, Butterwords, London (1987)

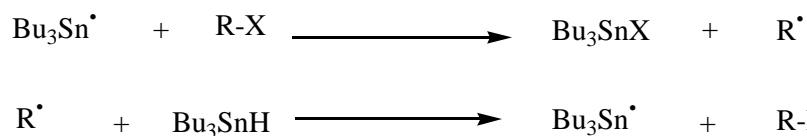
(135) W.P.Neumann, *Synthesis*, 665 (1987)

(136) D.P.Curran, C.P.Jasperse, T.L.Fevig, *Chem.Rev.* **91**, 1237 (1991)

(137) M.Regitz, B.Giese dans : *C-Radikale*, Houben-Weyl : *Methoden der Organischen Chemie*, Vol.E 19a, Thieme, Stuttgart (1989)



L'hydrure de tri-butylétain  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  est l'agent réducteur le plus efficace dans les réactions de réduction radicalaire, selon le mécanisme de réaction en chaîne suivant :



Cependant les sous-produits organostanniques présentent le désavantage d'être difficiles à séparer des produits de réaction. Ainsi leur utilisation biologique ou pharmaceutique est rendue impossible du fait de la toxicité de ces produits. Contrairement aux autres métaux lourds tels que le plomb Pb ou le mercure Hg, la toxicité de l'étain métallique ou de ses dérivés inorganiques est quasiment nulle, autorisant ainsi son utilisation dans le domaine alimentaire. Par contre les propriétés biocides des organoétains et le développement de leur utilisation dans l'industrie ont conduit depuis 1950 à de nombreuses études toxicologiques<sup>138,139</sup>. Il a ainsi été montré que les triorganoétains tels que  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , sont les dérivés les plus toxiques (Tableau 26).

R	$\text{R}_3\text{SnCl}$	$\text{R}_2\text{SnCl}_2$	$\text{R}_3\text{SnCl}$	$\text{R}_4\text{Sn}$
Me	575-1370	74-90	10-20	200-300
Et	200	66-94	10	9-16
Bu	2200-2300	130-220	120-350	>4000
Oct	2400-3800	7000	30000	>4000

Tableau 26 : Dose Léthale 50 de quelques organoétains, exprimée en mg/kg (administration orale chez le rat<sup>138</sup>)

La toxicité des triorganoétains provient de leur capacité à s'hydrolyser au sein de l'organisme et conduire à la formation de  $\text{R}_3\text{SnOH}$  qui pénètre à l'intérieur des mitochondries et inhibe le processus de phosphorylation oxydative, à la base de tous les processus cellulaires nécessitant de l'énergie<sup>140</sup>.  $\text{R}_3\text{SnOH}$  ayant un caractère hydrophobe marqué dû aux chaînes alkyles, sa pénétration est rendue difficile. Plus la chaîne carbonée est longue, moins  $\text{R}_3\text{SnCl}$  est toxique. Ainsi les tétraorganoétains ou les octaorganoétains sont peu toxiques car ils sont

(138) P.J.Smith, *Int.Tin Res.Inst.*, 538 (1978)

(139) P.J.Craig dans : *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel (Eds), Pergamon Press (1982)

rapidement excrétés par l'organisme. Cependant, ils peuvent subir des modifications, des scissions pour former des triorganoétains. En ce qui concerne les diorganoétains, leur action toxique provient de leur aptitude à complexer des sites actifs enzymatiques. Quant aux monoorganoétains, ils sont faiblement toxiques car rapidement éliminés par l'intermédiaire des reins. De part leur coût et leur toxicité, les hydrures d'étain confrontent leurs utilisateurs à des problèmes économiques et écologiques. Il y a donc une réelle nécessité à trouver un système possédant à la fois les propriétés réductrices essentielles des hydrures d'étain, ainsi que l'avantage de pouvoir être facilement et quantitativement séparé des produits de réaction désirés, voire même recyclé pour des utilisations ultérieures. Une alternative consiste à attacher l'étain à un support polymère insoluble présentant les caractéristiques suivantes : porosité suffisante afin d'éviter ou de minimiser les problèmes de diffusion, inertie chimique, porosité permanente même dans des solvants polaires tels que l'éthanol.

### **1.2. Les hydrures d'étain supportés**

Les hydrures d'étain sont des espèces très réactives, donc peu stables et difficilement conservables même sous N<sub>2</sub> et à froid. Il est donc préférable de les utiliser par réduction d'un précurseur de type Sn-X (X=Cl, Br, I) plus stable.

Au laboratoire, en 1998, Chemin *et al.*<sup>141,142</sup> ont synthétisé des billes par copolymérisation en suspension de monomères portant des fonctions organostanniques, de styrène et d'agent réticulant DVB (Schéma 45). Ils ont ainsi synthétisé différentes billes macroporeuses en faisant varier la nature du porogène (décane ou 2-éthyl hexanol) et le taux de DVB (de 20% à 65%).

---

(140) M.Bragadin, D.Martin, *J.Inorg.Biochem.*, **68**, 75 (1997)

(141) A.Chemin, H.Deleuze, B.Maillard, *Eur.Polym.J.*, **34**, 1395 (1998)

(142) A.Chemin, H.Deleuze, B.Maillard, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1*, 137 (1999)

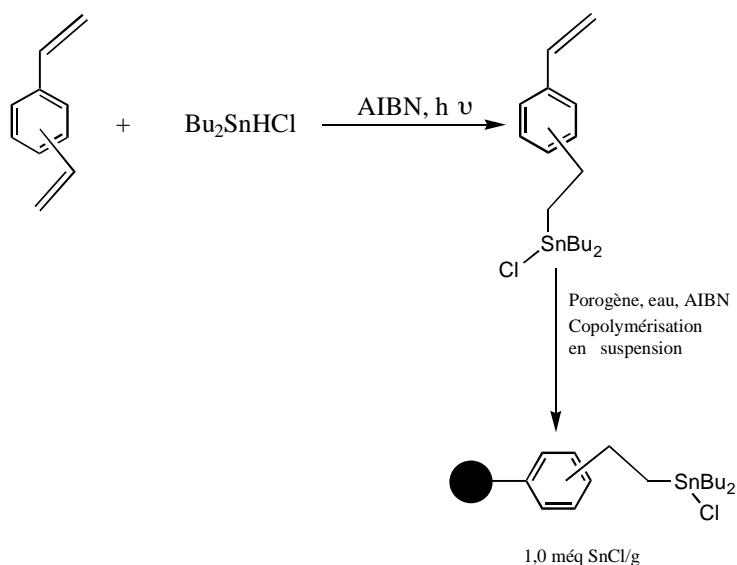


Schéma 45 : Copolymérisation en suspension d'un monomère stannique styrénique

Le réseau macroporeux des billes obtenues est caractérisé par une structure poreuse permanente même à l'état sec, contrairement aux structures de type gel<sup>143</sup>. Une telle structure permet l'utilisation des billes dans la plupart des solvants organiques.

Chemin *et al.*<sup>141</sup> ont testé l'efficacité catalytique de ces billes possédant en moyenne 1,0 mmol/g de fonctions chlorostanniques, par la réaction de déhalogénéation du 1-bromoadamantane en adamantane. Pour chaque support, ils ont mis à réagir le 1-bromoadamantane (1 éq.) avec une quantité catalytique de chlorure d'étain (0,1 éq.) en présence de NaBH<sub>4</sub> (2 éq.), d'AIBN (0,05 éq.) dans l'éther diméthyle de l'éthylène glycol à 90°C. La présence de l'agent réducteur NaBH<sub>4</sub> est nécessaire à la régénération des fonctions hydrure d'étain<sup>144</sup>. La conversion du 1-bromoadamantane en adamantane au cours du temps pour chaque support est reportée dans le Tableau 27.

(143) H.Deleuze, D.C.Sherrington, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1*, **2**, 2217 (1995)

(144) E.J.Correy, J.W.Suggs, *J.Org.Chem.*, **40**, 2554 (1975)

Porogène <sup>a</sup>	Taux de DVB	% de conversion du 1-bromoadamantane après <sup>b</sup> :					
		15 min	30 min	60 min	90 min	120 min	360 min
D	20 %	30-35	45-50	60-70	75-80	80-85	100
EH	20 %	40	55	75	85	90	100
-	20 %	10	20	30	40	50	60
D	45 %	35	50	65	75	80	95
EH	45 %	25	40	70	80	85	100
EH	65 %	15	30	50	60	65	75

<sup>a</sup> D=Décane ; EH=2-Ethyl Hexanol

<sup>b</sup> déterminé par chromatographie en phase gazeuse

Tableau 27 : Cinétique de conversion du 1-bromoadamantane en adamantane.

Ces résultats montrent une bonne activité catalytique des fonctions stanniques supportées puisque la plupart des réactions sont complètes au bout de 6 heures. La nature du porogène et le taux de réticulation ne jouent pas un grand rôle sur la réactivité des fonctions supportées. Par contre la présence du porogène est nécessaire pour obtenir une bonne conversion.

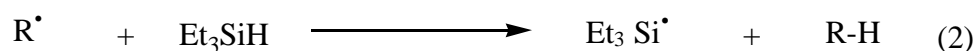
Malgré ces résultats positifs, Chemin *et al.* ont néanmoins mis en évidence un aspect négatif qui est celui du relargage d'étain en solution<sup>145</sup>. Alors que les industriels préconisent en général une contamination inférieure à 50 ppm comme limite acceptable en vue de la commercialisation d'un produit, les mesures de la contamination engendrée par les réactifs stanniques supportés sur bille se sont révélées nettement supérieures à cette limite.

### **1.3. Autres agents réducteurs : les trialkylsilanes**

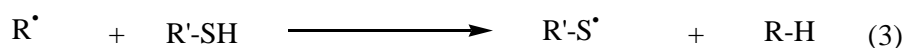
Les trialkylsilanes, et en particulier le triéthylsilane  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , sont de bons candidats pour la substitution des hydrures d'étain<sup>146</sup>. La réduction se fait selon un mécanisme radicalaire en chaîne suivant le cycle de propagation des réactions (1) et (2) suivantes :

(145) A.Chemin, *Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, Partie III* (1999)

(146) S.J.Cole, J.N.Kirwan, B.P.Roberts, C.R.Willis, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. I*, 103 (1991)



La réaction (1) est généralement plus rapide et plus exothermique que son homologue avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ . Par contre, la réaction (2) est lente par rapport à  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  du fait de la plus grande énergie de liaison de Si-H (377 kJ/mol pour  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) par rapport à celle de Sn-H (310 kJ/mol pour  $\text{Me}_3\text{SnH}$ ). La polarité du triéthylsilane est un facteur défavorable au déroulement de la réaction (2) car un radical alkyle de nature nucléophile arrache difficilement un atome d'hydrogène riche en électron. Une alternative à ce problème est la catalyse à polarité inverse (PRC) en utilisant un thiol en tant que catalyseur. Un thiol cède en effet plus facilement un atome d'hydrogène qu'un silane. A titre de comparaison, la constante de vitesse d'arrachement d'un atome d'hydrogène du  $\text{tBuSH}$  est  $1 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et de seulement  $7 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le cas du triéthylsilane<sup>146</sup>. C'est pourquoi la réaction (2) est minoritaire devant la réaction (3). Puis le thiol est régénéré par la réaction (4) en arrachant un atome d'hydrogène au silane<sup>147,148</sup>.



Dans ce système, le thiol joue le rôle d'agent de transfert d'hydrogène du groupe silane vers le radical alkyle.

### 1.3.1. Réduction des halogénures d'alkyles saturés

En 1991, Roberts *et al.*<sup>146</sup> ont montré que le couple silane-thiol représente un bon outil de remplacement de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  dans les réductions homolytiques d'halogénures d'alkyles (Tableau 28).

(147) J.N.Kirwan, B.P.Roberts, C.R.Willis, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5093 (1990)

(148) R.P.Allen, B.P.Roberts, C.R.Willis, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1387 (1989)

Entrée	R-X	Catalyseur	Eq./ RX	Agent Réducteur	Eq./ RX	Temps de réaction (h)	Conversion en R-H (%)
1	1-bromooctane	t-C <sub>12</sub> SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	99
2	1-bromooctane	-	0	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	10 <sup>a</sup>
3	1-bromooctane	t-C <sub>12</sub> SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	0 <sup>b</sup>
4	1-chlorooctane	t-C <sub>12</sub> SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	96
5	1-iodooctane	t-C <sub>12</sub> SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	91
6	2-bromooctane	t-C <sub>12</sub> SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	96
7	1-bromoadamantane	t-C <sub>12</sub> SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	99
8	1-bromo 1-méthyl- cyclohexane	t-C <sub>12</sub> SH	0,04	Et <sub>3</sub> SiH	4	1	95 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> pas de thiol dans la réaction

<sup>b</sup> pas de TBHN

<sup>c</sup> Et<sub>3</sub>SiH (20,0 mmol) et t-dodécane-thiol (4 mol%) présents

Tableau 28 : Réduction d'halogénures d'alkyle par le triéthylsilane dans l'hexane à reflux en présence de di-t-butyl hyponitrite TBHN (5 mol%) et de t-dodécane-thiol<sup>146</sup>

Les bromures d'alkyle secondaires et le 1-bromoadamantane ont été réduits avec succès alors que le bromure d'alkyle tertiaire, le 1-bromo 1-méthyl cyclohexane, nécessite de plus grandes concentrations de thiol et de silane. Une étude approfondie de la réduction du 1-bromooctane par le triéthylsilane a été menée par l'équipe de Roberts afin d'examiner les effets causés par les changements de conditions et de réactifs (entrées 1 à 3). En présence de thiol et d'amorceur radicalaire, la conversion est quasi totale (entrée 1), alors qu'elle n'est que de 10% en l'absence de thiol (entrée 2) et de 0% en l'absence d'amorceur (entrée 3). D'où l'importance du thiol pour générer le produit réduit R-H, et bien sûr de l'amorceur pour initier le cycle catalytique. En ce qui concerne l'amorceur radicalaire, permettant de former le radical thiyle, l'AIBN s'est montré inefficace. Les composés azo formés réagissent en effet avec le radical Et<sub>3</sub>Si· pour donner un radical hydrazyle qui lui-même peut agir comme piègeur de radicaux. Par contre les amorceurs DLP (peroxyde de dilauroyle), DBP (peroxyde de dibenzoyle), TBHN et DBCPD (peroxydicarbonate de bis (4-t-butylcyclohexyle)) se sont avérés efficaces. Roberts *et al.* ont également montré que les catalyseurs thiols les plus efficaces sont ceux possédant les plus fortes liaisons S-H. L'équilibre (5) se trouve ainsi fortement déplacé vers la formation du radical Et<sub>3</sub>Si· :



En choisissant le t-dodécane-thiol comme catalyseur, l'équipe de Roberts a testé de nombreux silanes autres que le triéthylsilane, tels que le triphénylsilane et le tripropylsilane. Cependant le silane le plus efficace pour la réduction du bromooctane en octane est le triéthylsilane.

### 1.3.2. Réduction des halogénures d'alkyles insaturés

Depuis les années 1990, la formation de cycles par les réactions de cyclisation radicalaire est devenue un outil considérable pour la synthèse organique<sup>149</sup>. Le problème rencontré avec l'utilisation de l'hydrure de tributylétain réside dans le fait que le transfert de l'atome d'hydrogène de ce réducteur entre en compétition avec la cyclisation, provoquant une diminution de rendement du produit désiré. C'est pourquoi il est nécessaire de trouver un agent réducteur donneur d'hydrogène moins réactif<sup>150</sup>. Dans cette optique le couple silane/thiol s'avère d'un grand intérêt car le thiol, donneur d'hydrogène, est présent en quantités catalytiques.

En 1991, Roberts *et al.*<sup>146</sup> ont étudié la réduction du 6-bromohexène par le couple Et<sub>3</sub>SiH/thiol. Le radical hex-5-ényle formé a conduit majoritairement à la cyclisation selon une attaque dite *exo* pour donner le radical cyclopentaneméthyle, offrant un meilleur recouvrement orbitalaire que l'attaque *endo*, aboutissant au radical cyclohexyle (Schéma 46).

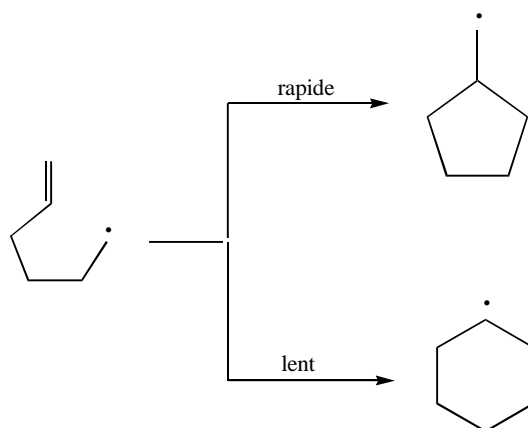


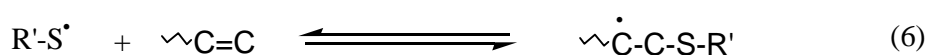
Schéma 46 : Réarrangement *exo* et *endo* du radical hex-5-ényle

Une partie du radical hex-5-ényle capte un atome d'hydrogène du thiol avant de cycliser. Le produit de réduction, l'hexène (HEX) est ainsi formé. Le rapport [MCP] : [HEX]

(149) D.P.Curran, *Synthesis*, 417 (1988)

(150) P.Pike, S.Hershberger, J.Hershberger, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6289 (1985)

a été trouvé indépendant de la concentration en silane ce qui prouve que le thiol est le véritable donneur d'hydrogène. La formation de MCP et de HEX, ainsi que l'absence de cyclohexane confirme bien le mécanisme radicalaire de la réaction et la prédominance de l'attaque exo par rapport à l'attaque endo. Néanmoins, l'équipe de Roberts a remarqué que la réduction du 6-bromohexène est beaucoup plus lente que la réduction de bromures d'alkyles saturés, dans des conditions similaires. Ceci peut s'expliquer par la compétition entre la liaison C=C du 6-bromohexène et le silane en ce qui concerne la réaction avec le radical thiyle. L'addition de ce dernier avec l'insaturation entraîne l'élimination du catalyseur de la solution. Heureusement le thiol est régénéré car l'addition est réversible (6) :



La première indication de cette réversibilité a été révélée par l'énergie d'activation globale négative de plusieurs réactions<sup>151</sup>. Mais la preuve a été réellement établie par la rapide isomérisation cis/trans du but 2-ène en présence de méthanthiol<sup>152</sup> (Schéma 47).

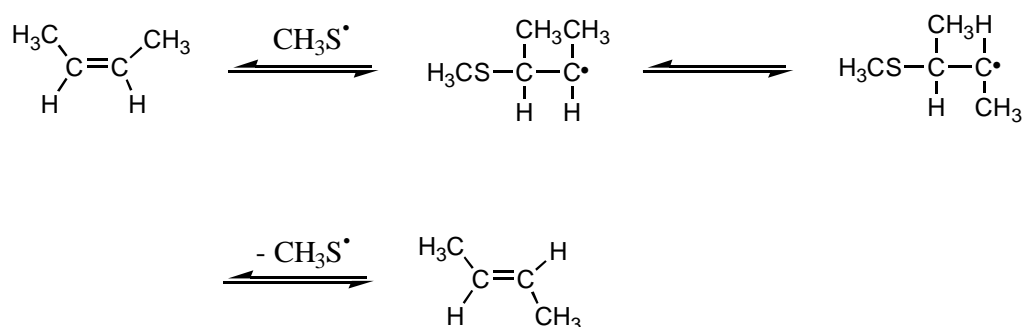


Schéma 47 : Isomérisation cis/trans du but 2-ène en présence de méthanthiol

L'augmentation de la concentration en silane, à concentration fixe en thiol, déplace l'équilibre (6) vers la formation des radicaux thiyles, favorisant la réduction du 6-bromohexène. En ce qui concerne le radical silyle, il montre une plus grande affinité envers l'atome d'halogène des halogénures d'alkyle primaires<sup>153</sup> qu'envers l'insaturation en position terminale<sup>154</sup>. L'hydrosilylation de l'insaturation du 6-bromohexène n'a, en effet, pas été observée par Roberts *et al.*

(151) C.Sivertz, W.Andrews, W.Elston, K.Graham, *J.Polym.Sci.*, **19**, 587 (1956)

(152) C.Walling, W.Helmreich, *J.Am.Chem.Soc.*, **81**, 1144 (1959)

(153) C.Chatgialoglu, K.U.Ingold, J.C.Scaiano, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, 5223 (1982)

(154) C.Chatgialoglu, K.U.Ingold, J.C.Scaiano, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 3292 (1983)



### 1.3.3. Conclusion

Le couple silane/thiol est un bon système pour la réduction d'halogénures d'alkyle et constitue un bon candidat pour le remplacement des hydrures d'étain. Ce couple présente en effet de nombreux avantages par rapport aux hydrures d'étain :

- ❶ élimination des problèmes toxicologiques d'où l'applicabilité pharmaceutique et biologique.
- ❷ les thiols sont en général des donneurs d'hydrogène moins réactifs que les hydrures d'étain d'où des taux de produits cyclisés plus importants et une meilleure stéréospécificité.
- ❸ une séparation aisée du triéthylsilane des produits de réaction du fait de sa volatilité.

### 1.4. Objectifs

Notre objectif est de préparer un support fonctionnel insoluble ayant un pouvoir catalytique dans les réactions de réduction et cyclisation radicalaires, et dont les fonctions restent solidement ancrées sur le polymère. A cet égard, nous avons deux approches.

Malgré l'efficacité catalytique des billes macroporeuses préparées par copolymérisation de monomères organostanniques, Chemin *et al.*<sup>145</sup> ont déploré une dégradation rapide de ces billes et un relargage important d'étain. Dans un premier temps, nous avons pensé que cette dégradation des fonctions pouvait être liée à la structure du support. C'est pourquoi, notre première approche est de réaliser les travaux de Chemin *et al.* sur un support différent. Nous allons donc préparer un polyHIPE organostannique synthétisé par la méthode proposée par Neumann en 1990<sup>155</sup> et reprise par Chemin en 1998. Nous testerons l'efficacité de ce nouveau support dans la réaction de réduction du 1-bromoadamantane en adamantane, puis dans des réactions de cyclisation.

Notre deuxième approche est de changer complètement de système et de remplacer l'étain par le couple silane/thiol. Jusqu'à présent, aucune étude de thiol supporté n'a été envisagée pour éviter la pollution des produits en solution et les odeurs désagréables des thiols. En nous appuyant sur les travaux de Roberts *et al.*<sup>146</sup>, nous avons entrepris de supporter la fonction thiol sur polyHIPE et de l'utiliser telle quelle dans les réactions de réduction et cyclisation radicalaires, en présence de triéthylsilane.

---

(155) W.P.Neumann, U.Gerick, M.Gerlach, R.Vieler, V.Weintrett, *Synthesis*, 448 (1990)

## 2. SYNTHÈSE DES SUPPORTS FONCTIONNELS

Dans cette partie, nous présentons la synthèse de deux types de polyHIPEs en vue d'application en chimie radicalaire :

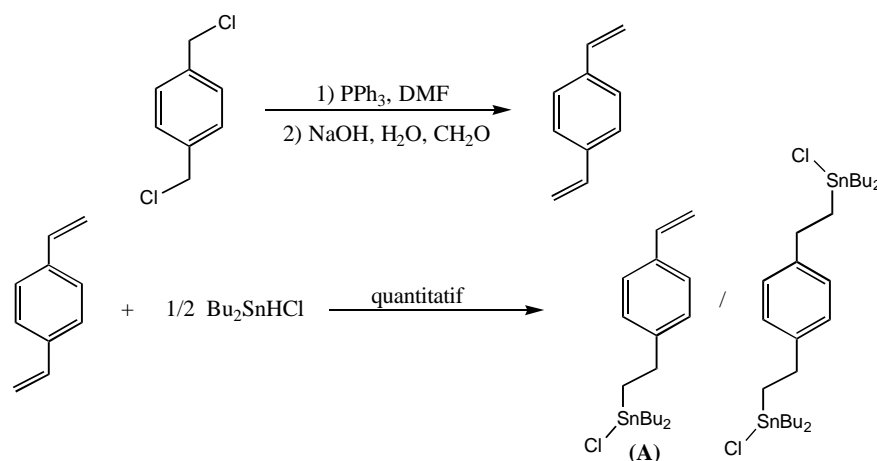
- un polyHIPE porteur de fonctions chlorostanniques, noté **PH-SnCl**
- un polyHIPE porteur de fonctions thiols, noté **PH-SH**

### 2.1. Préparation de PH-SnCl

Les travaux de Chemin *et al.* ayant prouvé que la copolymérisation d'un monomère organostannique conduit à une fonctionnalisation efficace, nous avons choisi de synthétiser ce monomère<sup>141</sup> et de l'incorporer dans un polyHIPE.

#### 2.1.1. Synthèse du monomère organostannique

L'hydrostannation du para-DVB avec un équivalent de Bu<sub>2</sub>SnHCl ne conduit pas uniquement au chlorure de dibutyl[2-(4-vinyl)phényl]éthylétain (**A**) mais à un mélange où les produits de mono- et de dichlorostannation se retrouvent dans les proportions respectives de neuf pour un (Schéma 48). Les deux produits sont séparés par chromatographie sur gel de silice.



9 / 1

Schéma 48 : Synthèse du dibutyl[2-(4-vinyl)phényl]éthylétain (**A**) en mélange avec le produit de dichlorostannation

### 2.1.2. Copolymérisation

Nous avons préparé plusieurs émulsions inverses hautement concentrées contenant des fractions molaires en comonomère (A) égales à 5% et 10%. Le caractère relativement polaire de (A) par rapport au styrène et au DVB commercial, abaisse la différence de polarité entre la phase continue et la phase dispersée. La stabilité de l'émulsion s'en trouve donc diminuée. Nous avons d'ailleurs constaté qu'une fraction molaire en comonomère (A) supérieure à 10% conduit très souvent à un déphasage de l'émulsion.

Nous avons mis à copolymériser les émulsions inverses hautement concentrées, dont la phase continue contient le monomère (A), le styrène et l'agent réticulant DVB, en présence, dans la phase aqueuse, de persulfate de potassium en tant qu'amorceur radicalaire par voie thermique (Schéma 49).

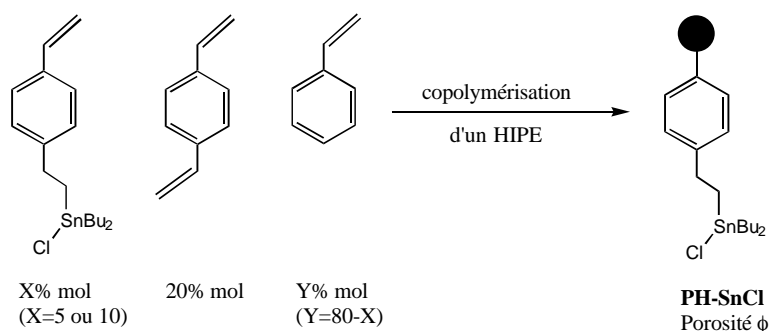


Schéma 49 : Préparation par copolymérisation du polyHIPE **PH-SnCl** de porosité  $\phi$

Les résultats de ces copolymérisations de HIPE sont regroupés dans le Tableau 29.

Polymère	Porosité	X% mol	Y% mol	Taux de SnCl dans l'émulsion <sup>a</sup> (mmol/g)	Taux de Sn dans le polymère <sup>b</sup> (mmol/g)	Taux de Cl dans le polymère <sup>b</sup> (mmol/g)
<b>PH-SnCl a</b>	0,90	5	75	0,43	0,30	1,90
<b>PH-SnCl b</b>	0,93	10	70	0,86	0,35	3,30
<b>PH-SnCl c</b>	0,90	10	70	0,86	0,34	2,26

<sup>a</sup> taux de SnCl calculé

<sup>b</sup> les éléments Sn et Cl sont dosés par analyse élémentaire

Tableau 29 : Caractéristiques et résultats de la préparation par copolymérisation des polymères **PH-SnCl**

Au regard de ces résultats, on peut faire plusieurs remarques :

- le taux d'étain présent dans le polymère résultant varie peu avec la fraction molaire de (A) dans l'émulsion.
- l'étain ne s'insère pas en totalité dans l'émulsion. L'excédent est évacué avec le retrait de l'eau, lors du séchage du polymère.
- le taux anormalement élevé de l'élément Cl, révélé par analyse élémentaire centésimale, provient de la présence de chlorure de sodium dans la phase aqueuse du HIPE. Une partie de ce sel s'adsorbe physiquement (physisorption) sur les parois du polyHIPE et devient difficile à extraire malgré les extractions au Soxhlet prolongées.

Ces supports **PH-SnCl** peuvent être utilisés en quantités catalytiques à condition d'être réduits in situ en **PH-SnH**, à l'aide d'un agent réducteur adéquat et spécifique à la réduction des fonctions chlorures.

## **2.2. Préparation de PH-SnH**

L'utilisation catalytique de **PH-SnH** généré in situ n'est valable que dans le cas où  $\text{NaBH}_4$  ne réagit pas avec d'autres fonctions que SnX. Dans le cas contraire, la réaction nécessite alors des quantités au moins stoechiométriques d'hydrures d'étain. Ceci sous-entend que l'on doit au préalable réduire les fonctions chlorure d'étain supportées, tout en évitant de former des liaisons  $\equiv\text{Sn-Sn}\equiv$ .

### **2.2.1. Choix des conditions de réaction**

Des études de réduction de chlorure d'étain supportés ont déjà été réalisées avec les systèmes agent réducteur/solvant suivants :

- $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$
- $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$
- $\text{Bu}_2\text{AlH}/\text{THF}$
- $\text{iBu}_2\text{AlH}/\text{THF}$

Miller et Hershberger<sup>156</sup>, Neumann *et al.*<sup>155</sup> ont montré d'une part, que  $\text{LiAlH}_4$  forme des distannanes et d'autre part, que  $\text{iBu}_2\text{AlH}$  transforme partiellement les fonctions SnH en Sn-iBu. Quant à  $\text{Bu}_2\text{AlH}$ , il s'agit d'un réducteur de faible stabilité qui doit être utilisé juste après sa synthèse<sup>157</sup>. Parmi tous ces réducteurs potentiels, nous avons logiquement retenu  $\text{NaBH}_4$ , en raison de sa stabilité, de son faible prix de revient et de sa chimiosélectivité<sup>158</sup>. Par contre l'éthanol n'est pas un bon solvant des chaînes polystyrène de nos polymères. Les mauvais solvants limitent en effet la diffusion des réactifs vers les sites actifs de notre polymère malgré la porosité permanente. De plus il a été montré que l'éthanol forme en présence de  $\text{NaBH}_4$  le composé  $\text{NaB(OEt)}_4$  et décompose les produits stanniques comme par exemple  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ <sup>159</sup>. Il nous faut donc trouver un autre solvant plus propice à notre cahier des charges. La solubilité de  $\text{NaBH}_4$  est bien sûr un facteur de première importance. Comme le montre le Tableau 30, la solubilité de  $\text{NaBH}_4$  est excellente dans les solvants polaires tels que l'eau, les amines, les alcools, le DMF, le DMSO, le GLYME et le DIGLYME, et quasiment nulle dans les solvants peu polaires tels que le toluène, le THF<sup>160</sup>.

Température	H <sub>2</sub> O	EtOH	iPrNH <sub>2</sub>	DMF	DMSO	GLYME	DIGLYME	THF
20°C	55	4	5	18	6	1	5	0,1
50°C	85	-	-	-	-	-	8	-

Tableau 30 : Solubilité de  $\text{NaBH}_4$  dans différents solvants organiques (en g de  $\text{NaBH}_4$  solubilisé dans 100 g de solvant)<sup>145</sup>

Dans nos conditions de réaction, la quantité de  $\text{NaBH}_4$  nécessaire pour réduire les fonctions SnCl est relativement importante (environ 2 g de  $\text{NaBH}_4$  pour 100 g de solvant). Nous avons donc choisi le DIGLYME, moins polaire que l'eau, les amines, le DMF et le DMSO.

Une étude préliminaire<sup>145</sup> a montré que les fonctions SnH formées se dégradent avec la température et le temps de réaction. Par exemple, à 95°C pendant 3 heures, 40% des fonctions SnH formées se dégradent alors que seulement 15% d'entre elles se dégradent à 70°C pendant 2 heures. Nous avons donc choisi de réaliser la réduction des fonctions SnCl supportées dans le DIGLYME à 70°C pendant 2 heures.

(156) B.L.Miller, J.W.Hershberger, *J.Polym.Sci.*, **25**, 219 (1987)

(157) A.G.Davies dans : *Organotin Chemistry* Wiley-VCH, Chap.13, p.194 (1997)

(158) E.J.Corey, J.W.Suggs, *J.Org.Chem.*, **40**, 2554 (1975)

(159) H.McAlonan, P.J.Stevenson, *Organometallics*, **14**, 4021 (1975)

(160) Gmelin dans : *Handbuch der Anorganischen Chemie* Vol.8, Ser.vol.33, 40 (1976)

### 2.2.2. Réduction des fonctions chlorure d'étain

Chemin<sup>145</sup> a cherché à optimiser la réduction des fonctions chlorure d'étain en faisant varier la quantité d'agent réducteur NaBH<sub>4</sub>. Il a montré qu'un large excès de NaBH<sub>4</sub> est nécessaire. Cependant il faut pouvoir solubiliser cet excès dans le DIGLYME. Nous avons choisi de réaliser la réduction avec 20 équivalents de NaBH<sub>4</sub> pour 1 équivalent de SnCl (Schéma 50).

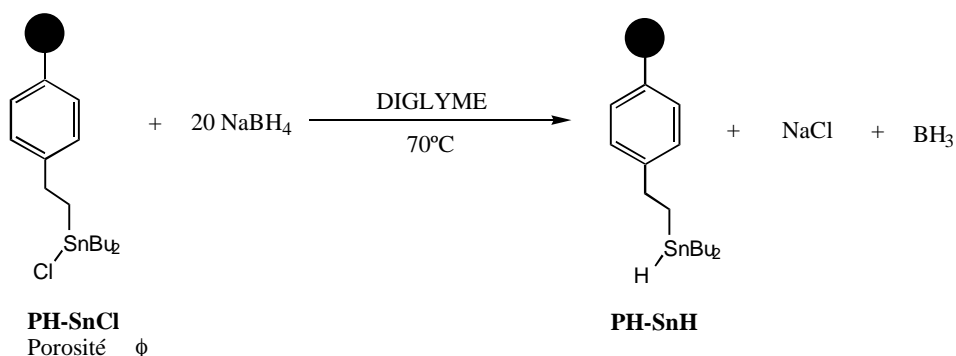


Schéma 50 : Réduction des fonctions chlorure d'étain supportées par NaBH<sub>4</sub>.

Le polymère obtenu est lavé abondamment à l'eau, à l'éthanol puis à l'éther afin d'extraire toute trace de NaBH<sub>4</sub> en excès et le NaCl.

### 2.2.3. Dosage des fonctions hydrures d'étain

Les fonctions hydrures d'étain sont dosées par réaction sur un excès de 1-iododécane dans le THF en présence d'AIBN et de dodécane (étalon interne) (Schéma 51). Si l'on considère que cette réaction est totale, le décane formé, dosé par chromatographie en phase gazeuse, indique la quantité de fonctions SnH supportées disponibles.

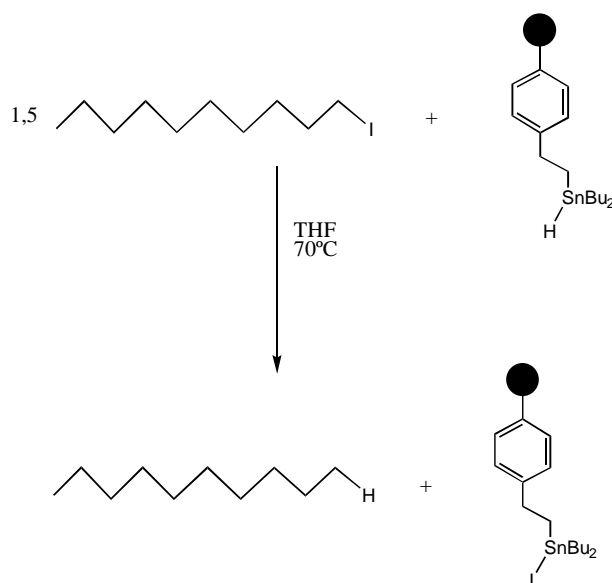


Schéma 51 : Dosage des fonctions hydrures d'étain par réduction du 1-iododécane.

L'efficacité de la réaction peut alors être mesurée à l'aide du rendement  $\rho = 100 \times (\text{taux de SnH disponible})/(\text{taux de Sn dans le polymère})$ . Le Tableau 31 montre l'influence du temps de réaction sur le rendement, à partir du polyHIPE **PH-SnCl c**.

Polymère	Taux de SnCl dans PH-SnCl c (mmol/g)	Taux de Sn disponible (mmol/g)	Temps de réaction de la réduction de PH-SnCl c (h)	$\rho$ (%)
<b>PH-SnH c(1)</b>	0,34	0,30	2	88
<b>PH-SnH c(2)</b>	0,34	0,10	12	29

Tableau 31 : Influence du temps de réaction sur la quantité de fonctions SnH disponibles

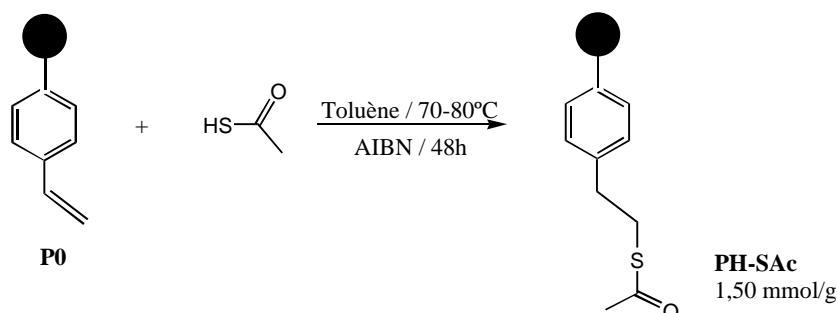
La réaction réalisée dans les mêmes conditions hormis un temps de réaction de 12 heures au lieu de 2 heures, fournit un taux de fonctions hydrure d'étain inférieur de 59%, ce qui confirme les résultats évoqués précédemment de dégradation des fonctions SnH avec le temps de chauffage.

### 2.3. Préparation de PH-SH

La préparation du polyHIPE **PH-SH** se fait en deux étapes : la fonctionnalisation du précurseur (vinyl)polystyrène polyHIPE **P0** par le groupe thioacétate ; puis la réduction du groupe thioacétate en thiol.

### 2.3.1. Synthèse de PH-SAc

L'addition radicalaire régiosélective de l'acide thioacétique sur la double liaison du (vinyl)polystyrène polyHIPE **P0** conduit à la formation, en position  $\beta$  de l'insaturation, d'une fonction thioacétate (Schéma 52).



*Schéma 52 : Addition radicalaire de type anti-Markovnikov de l'acide thioacétique sur le (vinyl)polystyrène polyHIPE.*

L'analyse centésimale de **PH-SAc** a révélé un taux de l'élément S de 1,50 mmol/g, ce qui correspond aussi à la quantité de groupement thioacétate attaché sur le support. D'autre part la présence de groupements carbonyle a été décelée par analyse infrarouge à transformée de Fourier : bande carbonyle à  $1692 \text{ cm}^{-1}$  (stretching).

### 2.3.2. Réduction du groupe thioacétate

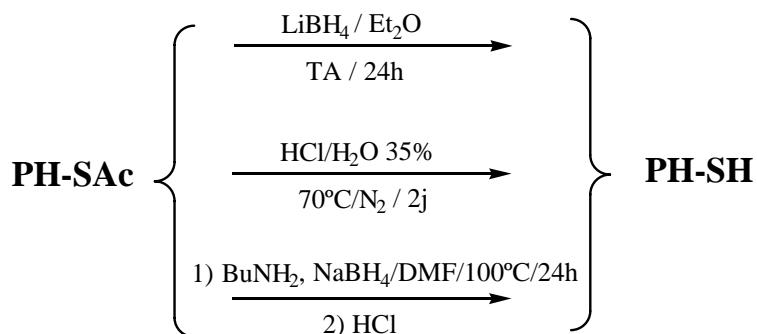
Nous avons trouvé dans la littérature trois voies possibles de transformation des fonctions thioacétate en fonctions thiol :

- Méthode 1 :  $\text{LiBH}_4$  dans le  $\text{Et}_2\text{O}$ <sup>161</sup>
- Méthode 2 :  $\text{HCl}$  dans le dioxanne<sup>88</sup>
- Méthode 3 : Aminolyse par  $\text{BuNH}_2$  dans le  $\text{DMF}$ <sup>162</sup>

Nous avons fait subir au polymère **PH-SAc** ces trois réactions afin de comparer les résultats (Schéma 53).

(161) S.Kobayashi, I.Hachiya, S.Suzuki, M.Moriwaki, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2809 (1996)



Schéma 53 : Différentes voies de transformation des groupements thioacétate du **PH-SAc**

### 2.3.3. Dosage des fonctions thiol

La présence de l'élément soufre dans **PH-SAc** rend impossible la quantification des fonctions thiol dans **PH-SH** par analyse centésimale de S. Il nous a donc fallu trouver une autre méthode de dosage. La spectroscopie IR s'est avéré être un bon moyen de quantification. Nous avons choisi comme bande IR de référence la bande vinyle du DVB non réticulé ( $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) en faisant l'hypothèse que le nombre de groupements vinyle ne varie pas au cours de la réaction de réduction. La bande caractéristique de la fonction SH ( $2500 \text{ cm}^{-1}$ ) étant trop faible, nous avons choisi de suivre l'évolution de la bande carbonyle du groupement thioacétate ( $1690 \text{ cm}^{-1}$ ) qui doit régresser au cours de la réduction. Les résultats des dosages IR correspondant aux trois méthodes sont rassemblés dans le Tableau 32.

Méthode de réduction	$I_{\text{(C=O)}} / I_{\text{(C=C)}}$ avant réduction	$I_{\text{(C=O)}} / I_{\text{(C=C)}}$ après réduction	Taux de fonctions SH estimées
Méthode 1	1,2175	1,0428	0,22 mmol/g
Méthode 2	1,2175	1,0598	0,21 mmol/g
Méthode 3	1,2175	0,9680	0,30 mmol/g

Tableau 32 : Dosage des fonctions SH selon la méthode de réduction utilisée

Les résultats obtenus sont très proches malgré toutefois un avantage pour l'aminolyse (méthode 3). Nous avons retenu arbitrairement la méthode 3 d'aminolyse des groupements thioacétate.

Nous avons effectué une deuxième méthode de dosage afin de confirmer nos résultats. Nous avons fait réagir sur **PH-SH**, issu de la méthode 3, le chlorure de trichloroacétyle, en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane (Schéma 54).

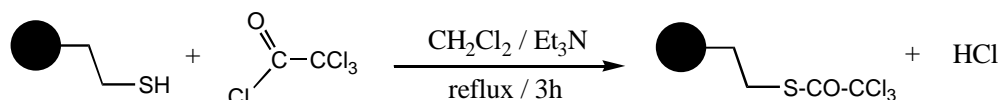


Schéma 54 : Dosage des fonctions SH par réaction avec le chlorure de trichloroacétyle.

Le polymère obtenu présente l'avantage de posséder un hétéroatome, le chlore, absent du polymère **PH-SAc**. En considérant la réaction ci-dessus comme totale, ce qui est a priori le cas étant donné la forte réactivité des chlorures d'acyle, il nous est donc possible d'évaluer le taux de groupements SH par analyse élémentaire centésimale de l'élément Cl. Le taux de chlore obtenu étant égal à 1,0 mmol/g, on peut estimer le taux de SH à 0,33 mmol /g. Ce résultat conforte le résultat du dosage par spectroscopie IR. Par la suite nous estimerons à 0,30 mmol/g le taux de fonctions thiols disponibles au sein du polymère **PH-SH**, préparé par aminolyse de **PH-SAc**.

#### 2.4. Récapitulatif

Les polymères synthétisés **PH-SnCl**, **PH-SnH** et **PH-SH** seront les trois polyHIPes fonctionnels testés, en quantités catalytiques ou stoechiométriques, dans les réductions ou cyclisations radicalaires d'halogénures d'alkyle. Leurs principales caractéristiques, à savoir la porosité (fraction volumique de pore,  $\phi$ ) et le taux de fonctionnalisation, sont rappelées dans le Tableau 33. Comme tous les polyHIPes fonctionnels de la Partie II, **PH-SH** présente une valeur  $\phi$  de 95%. Par contre il n'a pas été possible de synthétiser **PH-SnCl** et **PH-SnH** au-delà de  $\phi = 90\%$ , du fait de l'instabilité des HIPes organostanniques pour de trop grandes valeurs de  $\phi$ .

PolyHIPE	$\phi$ (%)	Taux de fonctionnalisation
<b>PH-SnCl</b>	90	0,34 mmol Sn/g
<b>PH-SnH</b>	90	0,30 mmol SnH/g
<b>PH-SH</b>	95	0,30 mmol SH/g

Tableau 33: Caractéristiques des polyHIPEs utilisés pour les réactions de réduction et cyclisation radicalaires

### 3. APPLICATION A DES REACTIONS DE REDUCTION RADICALAIRE D'HALOGENURES D'ALKYLE

#### 3.1. Réduction du 1-bromoadamantane

##### 3.1.1. Par PH-SnCl

Les hydrures d'étain ont la faculté de réduire les dérivés halogénés par voie radicalaire dans des conditions relativement douces. Cette réduction peut se faire à l'aide de quantités au moins stoechiométriques en SnH (Schéma 55).

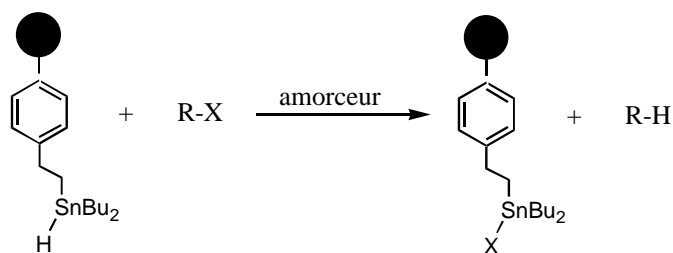


Schéma 55 : Réduction d'un dérivé halogéné à l'aide de quantités stoechiométriques d'hydrures d'étain supportés.

Le borohydrures de sodium  $\text{NaBH}_4$  ne réduit pas le 1-bromoadamantane et réduit sélectivement les fonctions chlorostanniques  $\text{SnCl}$ . La réduction peut donc se faire à l'aide de quantités catalytiques d'hydrures d'étain générés in situ par l'agent réducteur  $\text{NaBH}_4$  (Schéma 56).

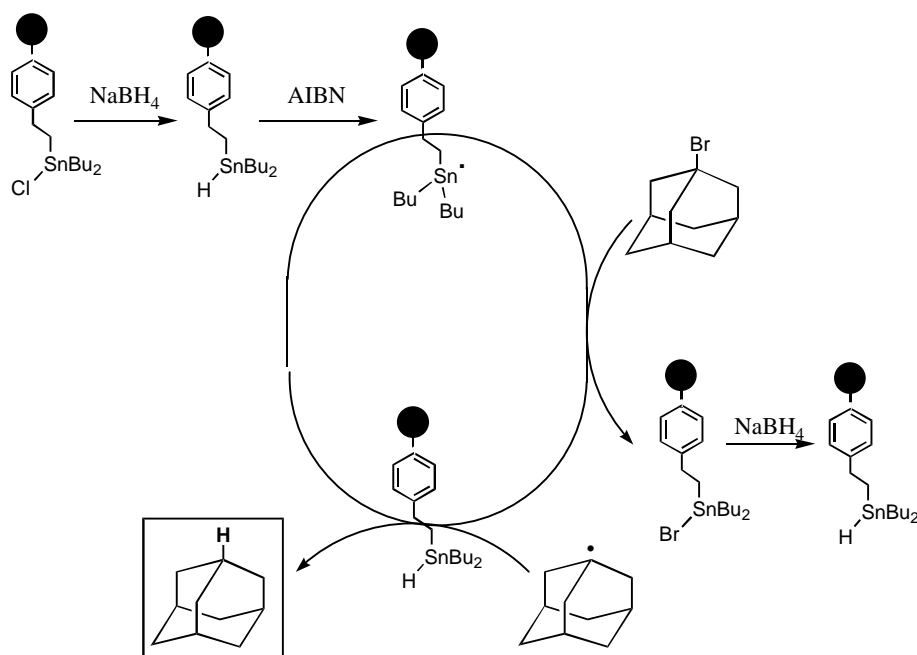


Schéma 56 : Réduction du 1-bromoadamantane à l'aide de quantités catalytiques d'halogénures d'étain supportés.

$\text{NaBH}_4$  réduit sélectivement les fonctions halogénostanniques  $\text{SnCl}$  en hydrures d'étain  $\text{SnH}$ . Ces hydrures d'étain réagissent avec un radical issu de la décomposition thermique de l'AIBN pour former un radical stannyle. Un transfert d'halogène s'opère alors entre le 1-bromoadamantane et le radical stannyle, conduisant à la formation d'un radical alkyle et d'un halogénotriorganoétain supporté. Celui-ci est à nouveau réduit par  $\text{NaBH}_4$  en hydrure d'étain. Un transfert d'hydrogène s'opère alors entre l'hydrure d'étain supporté et le radical alkyle, engendrant l'adamantane et régénérant le radical stannyle.

La méthode catalytique est avantageuse pour plusieurs raisons :

- ❶ Elle nécessite peu de support fonctionnel. En plus de l'intérêt économique, il s'agit aussi d'un gain de temps ; la préparation du support **PH-SnCl** s'avère en effet relativement longue du fait de la synthèse préalable du monomère organostannique (**A**).
- ❷ Les fonctions hydrures d'étain sont régénérées in situ par  $\text{NaBH}_4$ , ce qui évite leur dégradation (cf. 2.2.3.)

Nous avons mis à réagir le 1-bromoadamantane (1 éq.) avec une quantité catalytique de chlorure d'étain supporté **PH-SnCl** (0,1 éq.) en présence de  $\text{NaBH}_4$  (2 éq.), d'AIBN (0,05 éq.) et de dodécane (1 éq., étalon interne) dans le GLYME à  $90^\circ\text{C}$ , sous agitation suspendue. Nous avons choisi le GLYME d'une part parce que la quantité de  $\text{NaBH}_4$  à solubiliser est

faible (environ 0,2g pour 100 g de solvant) et d'autre part pour son faible point d'ébullition ( $E_{760}=85^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.1.2. Par le couple $\text{Et}_3\text{SiH} / \text{PH-SH}$

Nous avons testé l'aptitude de **PH-SH** comme donneur d'hydrogène en quantité catalytique dans la réaction de réduction du 1-bromoadamantane par le triéthylsilane.

Nous avons mis à réagir le 1-bromoadamantane (1 éq.), l'agent réducteur triéthylsilane (2 éq.), le catalyseur thiol (0,02 éq.) supporté sur polyHIPE, en présence d'amorceur radicalaire DLP (0,02 éq.) et de décane (1éq., étalon interne). La réaction est effectuée dans le cyclohexane à  $90^{\circ}\text{C}$ , sous agitation suspendue.

Nous avons réalisé cette réaction avec et sans catalyseur thiol supporté, puis avec un thiol non supporté, le dodécane-thiol. Il nous sera ainsi possible de mettre en évidence le rôle et l'efficacité de **PH-SH**.

### 3.1.3. Résultats expérimentaux

La formation de l'adamantane au cours du temps est suivie par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats de la réduction du 1-bromoadamantane obtenus sont rassemblés dans le Tableau 34.

Entrée n°	Catalyseur	Eq./BrAd	Agent réducteur	Eq./BrAd	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temps de réaction (h)	Conversion (%)
1	Aucun	-	$\text{NaBH}_4$	2	90	1	5
2	$\text{Bu}_3\text{SnCl}$	0,1	$\text{NaBH}_4$	2	90	1	100
3	$\text{PH-SnCl c}$	0,1	$\text{NaBH}_4$	2	90	1	75
4	Aucun	-	$\text{Et}_3\text{SiH}$	2	90	1	0
5	$\text{C}_{12}\text{-SH}$	0,02	$\text{Et}_3\text{SiH}$	2	90	1	100
6	<b>PH-SH</b>	0,02	$\text{Et}_3\text{SiH}$	2	90	1	70

Tableau 34 : Résultats de la réduction radicalaire du 1-bromoadamantane (noté BrAd) en adamantane.

### 3.1.4. Interprétation des résultats

Les entrées 1 et 4 montrent bien que les agents réducteurs  $\text{NaBH}_4$  et  $\text{Et}_3\text{SiH}$  ne réduisent pas directement le 1-bromoadamantane, et qu'il est donc indispensable d'utiliser soit un hydrure d'étain, soit un thiol. Les entrées 2 et 3 prouvent que la fonction hydrure d'étain est générée et régénérée in situ et qu'à cet égard la fonction  $\text{SnCl}$  joue le rôle de catalyseur. Le chlorure d'étain supporté **PH-SnCl** présente un taux de conversion de 75% au bout d'une heure (entrée 3), inférieur à celui de  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (entrée 2). Cependant, nous constatons que le taux de conversion obtenu avec **PH-SnCl** est similaire à celui obtenu avec des billes macroporeuses organostanniques, préparées en présence de porogène et 20% de DVB. En se reportant au Tableau 27, présentant les résultats de réduction radicalaire du 1-bromoadamantane par ces billes, les taux de conversion obtenus au bout d'une heure sont de 60-70% avec le porogène décane et de 75% avec le 2-éthyl hexanol. Du point de vue de l'activité des fonctions organostanniques, la structure polyHIPE n'apporte donc pas d'amélioration par rapport aux billes macroporeuses, préparées par Chemin<sup>141</sup>. Quant au couple  $\text{Et}_3\text{SiH}$  / thiol, les résultats obtenus sur support sont inférieures de 30% à ceux obtenus en solution (entrées 5 et 6). Cependant le thiol supporté **PH-SH** conduit au même taux de conversion que celui obtenu pour **PH-SnCl**, malgré son utilisation en plus petite quantité (0,02 éq. pour **PH-SH** contre 0,1 éq. pour **PH-SnCl**).

Globalement nous constatons que la réactivité des fonctions supportées est un peu moins élevée qu'en solution, à même 'concentration'. Ce phénomène peut s'expliquer d'une part par la diffusion plus lente des radicaux et des réactifs en jeu à travers la structure poreuse du polyHIPE, et d'autre part par le fait que, les fonctions  $\text{SnH}$  et  $\text{SH}$  étant immobilisées, il n'y a qu'une espèce chimique qui diffuse au lieu de deux en solution.

### 3.2. Autres réductions d'halogénures d'alkyle par $\text{Et}_3\text{SiH}$ / PH-SH

Afin d'examiner plus largement les capacités de réduction par voie radicalaire du triéthylsilane en présence de thiol supporté, nous avons également étudié les réductions du chlorobenzène, du bromobenzène et du 1-iododécane.

Ces réductions ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que la réduction du 1-bromoadamantane. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 35.

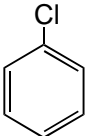
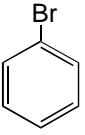

R-X	Catalyseur	Eq./ RX	Agent réducteur	Eq./ RX	Temps de réaction (h)	T (°C)	R-X (%)	R-H (%)
	Aucun	-	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	98	2
	C <sub>12</sub> -SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	97	3
	PH-SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	95	5
	Aucun	-	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	100	0
	C <sub>12</sub> -SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	35	65
	PH-SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	50	50
	Aucun	-	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	99,5	0,5
	C <sub>12</sub> -SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	70	30
	PH-SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	1	90	70	30

Tableau 35 : Résultats des réductions radicalaires d'halogénures d'alkyle par le triéthylsilane en présence de **PH-SH**.

Ces résultats montrent encore que, quel que soit l'halogénure d'alkyle étudié, les réductions radicalaires se font mieux en milieu homogène qu'hétérogène. La réduction du 1-iododécane n'est que de 30% au bout d'une heure malgré le caractère de bon groupe partant de l'élément iode. Ce faible taux de conversion peut s'expliquer par la formation d'un radical alkyle primaire, moins stable qu'un radical secondaire ou tertiaire. Les résultats obtenus avec le bromobenzène sont proches de ceux du 1-bromoadamantane. Par contre la réduction du chlorobenzène est quasiment nulle aussi bien en milieu homogène qu'hétérogène, ce qui peut s'expliquer par le fait que le chlore est un moins bon groupe partant que le brome. Le rendement de la réduction est donc fortement lié à la nature de l'halogène, à son caractère de groupe partant et à la nature du radical alkyle formé.

#### **4. APPLICATION A DES REACTIONS DE CYCLISATION RADICALAIRE D'HALOGENURES D'ALKYLE INSATURES**

La plupart des molécules intéressantes pour l'industrie pharmaceutique ou cosmétique, qu'elles soient naturelles ou artificielles, sont constituées d'un ou plusieurs cycles ou hétérocycles. Ces molécules possèdent une structure souvent complexe et nécessitent une voie de synthèse compatible avec l'ensemble des groupements fonctionnels qui les composent.

Pour cette raison, les cyclisations ioniques sont à proscrire car elles requièrent de nombreuses étapes de protection et de déprotection des fonctions. Par contre les cyclisations radicalaires, connues pour leur bonne stéréospécificité, permettent d'obtenir très rapidement une molécule complexe avec la stéréochimie souhaitée tout en évitant les étapes de protection/déprotection. Les cyclisations radicalaires sont donc le plus souvent choisies pour synthétiser les molécules cycliques ou polycycliques.

Le principe général de la cyclisation radicalaire est un mécanisme en chaîne qui se décompose en trois grandes étapes :

- ❶ création d'un radical par un amorceur
- ❷ addition sur une double (ou triple) liaison
- ❸ transfert d'hydrogène

Chacune de ces étapes met en présence plusieurs réactifs et radicaux. Des réactions de compétition peuvent alors s'installer et générer des espèces prédominantes. En modifiant les conditions de réaction et les proportions de réactifs utilisés, il semble possible d'agir sur les proportions et les rendements des produits formés.

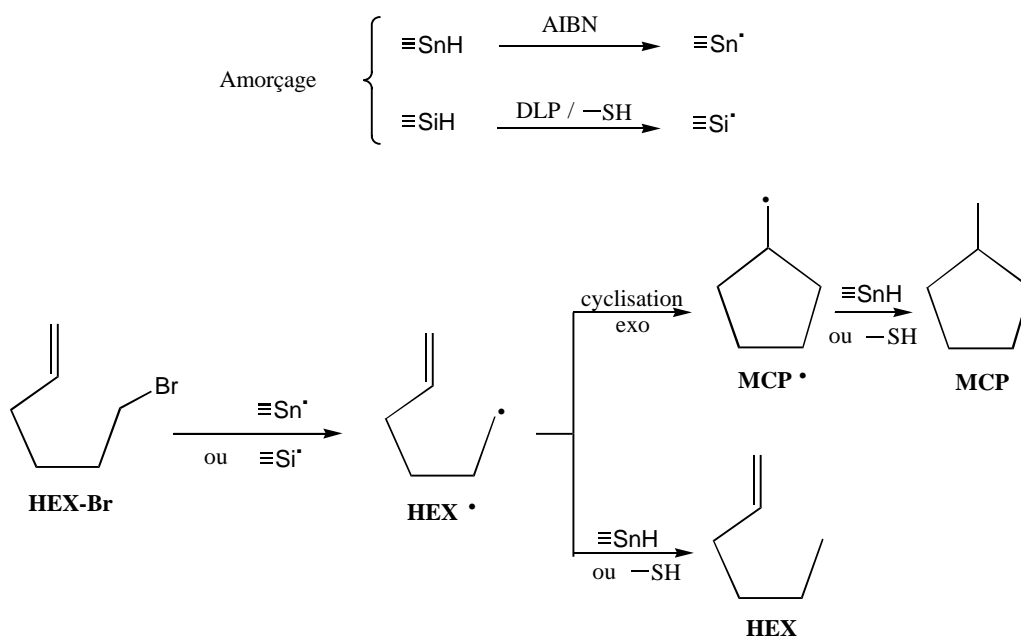
Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la nature du catalyseur, de l'agent réducteur et des proportions relatives des réactifs sur le taux global de conversion ainsi que sur le rapport [produit cyclisé]/[produit réduit]. L'étude portera sur deux dérivés bromés insaturés : le 6-bromohex 1-ène et le 1-allyloxy 2-bromobenzène.

## **4.1. Cyclisation radicalaire du 6-bromohex 1-ène**

### **4.1.1. Généralités**

La réduction par réaction radicalaire du 6-bromohex 1-ène conduit à deux produits majoritaires : un produit issu de la cyclisation, le méthylcyclopentane (noté **MCP**) et un produit de réduction, l'hexène (noté **HEX**). Le Schéma 57 illustre le mécanisme radicalaire de formation de ces deux produits à l'aide des agents réducteurs hydrure d'étain et triéthylsilane.





*Schéma 57 : Réduction et cyclisation radicalaires du 6-bromohex 1-ène en présence de SnH/AIBN ou en présence de SiH/DLP/SH.*

Un amorceur est nécessaire pour générer des radicaux. Dans le cas de l'utilisation d'un hydrure d'étain, supporté ou non, l'amorceur choisi est l'AIBN conduisant par transfert d'hydrogène à un radical stannyle. En ce qui concerne l'utilisation d'un silane et d'un thiol, l'AIBN s'étant montré inefficace pour la création de radicaux thiyles<sup>146</sup> nécessaires à la génération de radicaux silyles, l'amorceur utilisé est le DLP. Les radicaux stannyles ou silyles ainsi créés, peuvent arracher l'atome de brome sur le 6-bromohex 1-ène, noté **HEX-Br**, conduisant au radical alkyle **HEX •**. En présence d'une source d'hydrogène (SnH ou SH), ce radical peut ensuite faire l'objet d'un transfert d'hydrogène, conduisant à l'hexène **HEX**. Mais ce radical peut également donner lieu à une cyclisation, dite exo, pour former le radical **MCP •** qui, après transfert d'hydrogène par SnH ou SH, conduit au méthylcyclopentane **MCP**. La cyclisation du radical **HEX •** en endo, qui conduit après transfert d'hydrogène au cyclohexane **CH**, existe de façon très minoritaire du fait d'interactions orbitales défavorables dans l'état de transition<sup>163</sup>.

(163) A.L.J.Beckwith, C.H.Schiesser, *Tetrahedron*, **41**, 3925 (1985)

#### 4.1.2. Utilisation de PH-SnH

Le 6-bromohex 1-ène étant directement réduit par  $\text{NaBH}_4$ , il n'est pas possible de régénérer les fonctions hydrures d'étain. Nous ne pouvons donc pas utiliser le polyHIPE **PH-SnCl** en quantités catalytiques. La réduction de **HEX-Br** se fait à l'aide de quantités au moins stoechiométriques de fonctions hydrures d'étain supportées (Schéma 58).

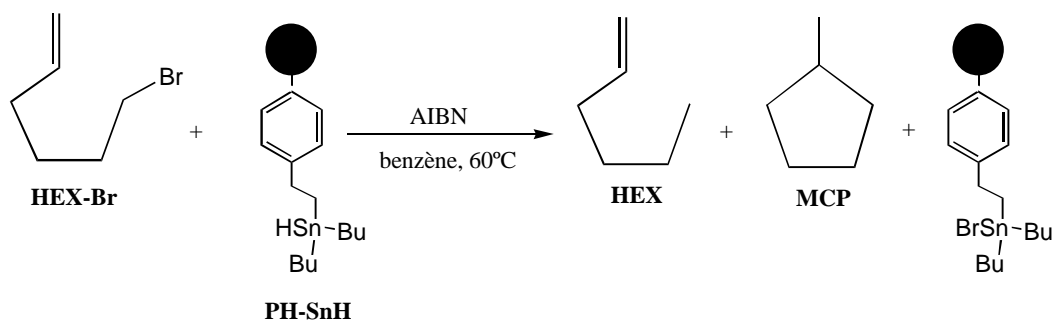


Schéma 58 : Réduction et cyclisation radicalaires du 6-bromohex 1-ène par **PH-SnH**.

Nous avons défini le terme 'concentration en fonctions SnH' comme étant la quantité en millimoles de fonctions hydrures d'étain supportées, présentes dans le volume du milieu réactionnel (volumes cumulés du solvant, des réactifs et du polymère). Dans nos conditions expérimentales, la concentration en SnH est de 25 mmol/L (0,15 mmol SnH dans 6mL).

La conversion du 6-bromohex 1-ène est de 50% en une heure et de 90% en deux heures. La réactivité des hydrures d'étain supportés est inférieure à celle de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  pour lequel la conversion est totale au bout d'une heure. Cette différence de réactivité entre SnH supporté et SnH en solution peut s'expliquer par les degrés de mobilité de ces fonctions. En effet, les hydrures d'étain supportés ont une mobilité restreinte par la matrice polymère à laquelle ils sont attachés, alors que les hydrures en solution sont libres de se déplacer dans le milieu réactionnel. En milieu hétérogène, le 6-bromohex 1-ène doit se déplacer à l'intérieur de la structure poreuse du polyHIPE avant d'atteindre le site réactif, en l'occurrence le radical stannyle. La vitesse de diffusion des réactifs au sein du polymère se présente donc comme un facteur limitant de la vitesse de réaction. Cette différence de mobilité affecte aussi la proportion des produits de réaction. En effet, la formation de **MCP** est d'autant plus importante que la probabilité de rencontre entre le radical **HEX**· et une fonction SnH est faible. Cette probabilité de rencontre diffère selon que SnH est en solution ou supporté. En solution, la répartition des SnH est isotrope alors que sur support, elle est restreinte par le rayon de parcours du bras espaceur liant l'atome d'étain au squelette polystyrène. Une étude

cinétique de cyclisation radicalaire du 6-bromohex 1-ène par  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  réalisée au laboratoire<sup>145</sup>, a montré que les proportions relatives de produit de réduction directe et de cycle à cinq chaînons sont gouvernées par la relation suivante :

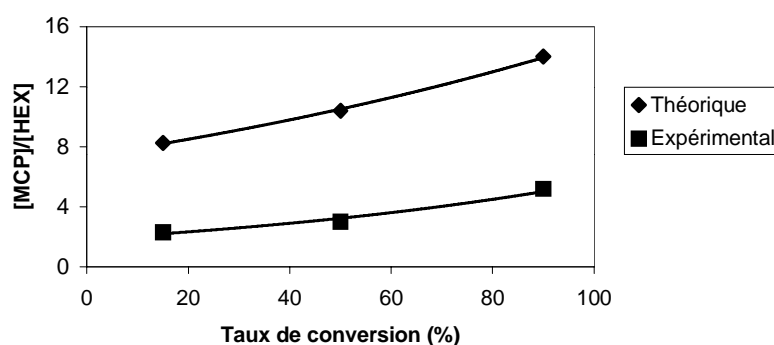
$$\frac{d[\text{MCP}]}{d[\text{HEX}]} = \frac{kc_{\text{exo}}}{k_{\text{H}}[\text{Bu}_3\text{SnH}]} \quad (\text{éq.13})$$

Où  $kc_{\text{exo}}$  est la constante de vitesse de formation du radical **MCP**· à partir de **HEX**· et  $k_{\text{H}}$  est la constante de formation de **HEX** à partir de **HEX**·. A 60°C, le rapport  $kc_{\text{exo}}/k_{\text{H}}$  est de 0,19 mol/L. En intégrant l'équation (13) on obtient les expressions de la concentration en MCP et en HEX en fonction du temps :

$$[\text{MCP}] = \frac{kc_{\text{exo}}}{k_{\text{H}}} \times \left[ \ln \left( \frac{kc_{\text{exo}}}{k_{\text{H}}} + [\text{Bu}_3\text{SnH}]_0 \right) - \ln \left( \frac{kc_{\text{exo}}}{k_{\text{H}}} + [\text{Bu}_3\text{SnH}] \right) \right] \quad (\text{éq.14})$$

$$[\text{HEX}] = \frac{kc_{\text{exo}}}{k_{\text{H}}} \times \left[ \ln \left( \frac{kc_{\text{exo}}}{k_{\text{H}}} + [\text{Bu}_3\text{SnH}] \right) - \ln \left( \frac{kc_{\text{exo}}}{k_{\text{H}}} + [\text{Bu}_3\text{SnH}]_0 \right) \right] + [\text{Bu}_3\text{SnH}]_0 - [\text{Bu}_3\text{SnH}] \quad (\text{éq.15})$$

Dans le but de vérifier si les rapports  $[\text{MCP}]/[\text{HEX}]$  obtenus expérimentalement, dans le cas de l'hydruce d'étain supporté, satisfont les équations (14) et (15), nous avons représenté graphiquement les rapports expérimentaux et théoriques (c'est-à-dire calculés à partir des équations (14) et (15)) en fonction du taux de conversion (Graphique 7).



Graphique 7 : Evolution du rapport  $[\text{MCP}]/[\text{HEX}]$  en fonction du taux de conversion du 6-bromohex 1-ène ( $[\text{SnH}]=25 \text{ mmol/L}$ )

Bien que la courbe de tendance du rapport [MCP]/[HEX] mesuré suive celle du rapport calculé, le rapport diffère d'un facteur environ trois ce qui signifie que la probabilité de rencontre entre **HEX**· et SnH est plus élevée dans le cas des SnH supportés qu'en solution. Ce résultat a priori surprenant peut s'expliquer par le fait que les radicaux **HEX**· sont formés à proximité des fonctions supportées et que, leur durée de vie étant courte, le transfert d'hydrogène se fait à l'intérieur du polymère. La concentration en SnH, vue par les radicaux, correspond donc aux entités SnH présentes dans le volume occupé par le solvant dans les pores du polyHIPE et non pas le volume total du milieu réactionnel. Cette concentration dite 'apparente', due au polyHIPE, est par conséquent supérieure à la concentration réelle en solution.

#### 4.1.3. Utilisation de PH-SH

Les travaux de Roberts *et al.*<sup>146</sup> ont montré que la cyclisation du 6-bromohex 1-ène par le couple Et<sub>3</sub>SiH/thiol est largement ralentie par l'addition du thiol sur la double liaison terminale du composé bromé insaturé. Il a été également montré que cette addition est réversible<sup>164</sup>. Afin de défavoriser cette addition du catalyseur thiol sur le produit à réduire, nous avons tenté de déplacer l'équilibre dans le sens de la non-addition en augmentant la concentration en triéthylsilane, à concentration fixe de thiol supporté. Ainsi le radical thiyle serait plus consommé par le triéthylsilane que par le produit insaturé. Nous avons donc réalisé la réduction d'un équivalent de 6-bromohex 1-ène, à 70°C dans le n-heptane, par 0,05 équivalent de thiol supporté (**PH-SH**), 0,05 équivalent d'amorceur radicalaire DLP et une quantité variable de triéthylsilane (2, 10, 20, 40, 100 et 200 équivalents). Nous avons également réalisé cette étude avec le dodécane-thiol, au lieu du thiol supporté **PH-SH**, et en absence de thiol, afin de mettre en évidence le rôle du catalyseur thiol et l'impact sur la réactivité de l'emploi d'un thiol supporté ou non supporté. Les résultats de ces réactions au bout de 6 heures sont rassemblés dans le Tableau 36.

---

(164) K.Griesbaum, *Angew.Chem.Intern.*, **9**, 4 (1970)

Catalyseur	Eq./ <b>HEX-Br</b>	Agent réducteur	Eq./ <b>HEX-Br</b>	Temps de réaction	T (°C)	<b>HEX-Br</b> (%)	<b>MCP</b> (%)	<b>HEX</b> (%)
-	0	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	100	0	0
C <sub>12</sub> -SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	99	1	0
C <sub>12</sub> -SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	99	1	0
PH-SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	100	0	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	100	0	0
-	0	Et <sub>3</sub> SiH	10	6h	70	96	4	0
C <sub>12</sub> -SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	10	6h	70	85	14	1
C <sub>12</sub> -SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	10	6h	70	82	17	1
PH-SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	10	6h	70	98	2	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	10	6h	70	96	4	0
-	0	Et <sub>3</sub> SiH	20	6h	70	95	5	0
C <sub>12</sub> -SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	20	6h	70	82	18	0
C <sub>12</sub> -SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	20	6h	70	43	57	0
PH-SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	20	6h	70	92	8	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	20	6h	70	45	55	0
-	0	Et <sub>3</sub> SiH	40	6h	70	83	17	0
C <sub>12</sub> -SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	40	6h	70	44	52	4
C <sub>12</sub> -SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	40	6h	70	0	100	0
PH-SH	0,02	Et <sub>3</sub> SiH	40	6h	70	38	40	22
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	40	6h	70	14	80	6
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	100	6h	70	0	100	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	200	6h	70	0	100	0

Tableau 36 : Résultats de la cyclisation radicalaire du 6-bromohex 1-ène par Et<sub>3</sub>SiH en présence de thiol et de DLP (solvant : n-heptane)

Ces résultats montrent que la réduction du 6-bromohex 1-ène n'est effective qu'en présence d'un thiol supporté ou non supporté. En absence de thiol, le taux de conversion est de 0% avec 2 équivalents de triéthylsilane, 4% avec 10 équivalents, 5% avec 20 équivalents et 17% avec 40 équivalents. Le triéthylsilane seul n'est donc pas capable de réduire efficacement le produit bromé, ce qui confirme les résultats de Roberts *et al.* en ce qui

concerne la difficulté d'arracher un atome d'hydrogène au triéthylsilane. Par contre en présence de thiol et 40 équivalents de triéthylsilane, les taux de conversion s'échelonnent de 40% à 100% selon le thiol utilisé (supporté ou non) et selon la quantité catalytique (0,02 ou 0,05 équivalent). Le thiol joue donc bien le rôle de médiateur d'atome d'hydrogène.

En présence de thiol, les taux de conversions ne dépassent pas 15% pour des quantités de triéthylsilane inférieures ou égales à 10 équivalents de 6-bromohex 1-ène. Ce n'est qu'à partir de 20 équivalents de triéthylsilane que l'équilibre (6) est déplacé dans le sens de la non-addition des radicaux thiyles sur la double liaison du 6-bromohex 1-ène, favorisant ainsi la réaction de ces radicaux thiyles avec le triéthylsilane.

Les résultats obtenus avec le thiol en milieu homogène, en l'occurrence le dodécane-thiol, sont toujours supérieurs à ceux du thiol supporté. Ceci confirme à nouveau la différence de vitesse de réaction entre les milieux homogènes et hétérogènes, du fait de la plus faible vitesse de diffusion des réactifs au sein des polyHIPes qu'en solution.

On constate que la quantité de catalyseur thiol utilisé est un paramètre majeur du taux de conversion. Pour 20 équivalents de triéthylsilane, le taux de conversion passe de 8% avec 0,02 équivalent de **PH-SH** à 55% avec 0,05 équivalent de **PH-SH**. Pour 40 équivalents de triéthylsilane, le taux de conversion passe de 40% avec 0,02 équivalent de **PH-SH** à 80% avec 0,05 équivalent. Ceci prouve à nouveau le rôle essentiel des fonctions thiols dans le mécanisme de réduction radicalaire et de transfert d'hydrogène.

En ce qui concerne les proportions de produits obtenus, à savoir **MCP** et **HEX**, la réduction radicalaire du 6-bromohex 1-ène par le couple  $\text{Et}_3\text{SiH}$ /thiol présente une excellente chimiosélectivité. En effet, dans la plupart des cas de figures, le produit formé est exclusivement le produit cyclisé **MCP**.

Afin de confirmer les résultats de la chromatographie en phase gazeuse révélant la formation exclusive du **MCP**, nous avons couplé cette chromatographie à la spectrométrie de masse. Notre étude a porté sur un échantillon prélevé dans le mélange réactionnel correspondant à 10 équivalents de  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , 0,05 équivalent de **PH-SH** et au bout de 6 heures de réaction à 70°C. La spectrométrie de masse permet d'identifier précisément les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel à partir d'une banque de données. Le Tableau 37 regroupe les identifications des espèces chimiques présentes dans l'échantillon, par ordre de temps de rétention croissant.

Entrée n°	m/z	Produits proposés par la banque de données
1	72	Iso-pentane ; n-pentane
2	74	Ethyl éther
3	58	Acétone
4	86	n-hexane ; 3-méthylpentane
5	84	Méthylcyclopentane
6	118	Chloroforme
7	72	THF
8	100 ; 114	2-méthylhexane ; 3-méthylheptane
9	100 ; 128	3-méthylhexane ; 3,4-diméthylheptane
10	114	2,3-diméthylhexane ; 2,3,4-triméthylpentane
11	126	3,4,5-triméthylhex 1-ène ; 2,4-diméthylhept 1-ène
12	100	n-heptane

Tableau 37 : Résultats du couplage GC/MS de l'échantillon {1 éq. HEX-Br, 10 éq. Et<sub>3</sub>SiH, 0,05 éq. PH-SH, 10 mL n-heptane, 0,05 éq. DLP, 70°C, 6 heures}

Le solvant n-heptane utilisé n'étant pas pur et le seuil de détection de la technique GC/MS étant très bas, de nombreux hydrocarbures provenant du solvant ont pu ainsi être détectés et identifiés (entrées 1, 4, 8, 9, 10, 11). L'éthyl éther détecté (entrée 2) est le solvant de rinçage de la seringue d'injection chromatographique. L'acétone, le chloroforme et le THF (entrées 3, 6 et 7) sont les solvants utilisés pour la synthèse et la purification du support **PH-SH**. Le méthylcyclopentane **MCP** est détecté (entrée 5) à un temps de rétention de 2 minutes. Par contre, bien que le seuil de détection de la GC/MS soit faible, aucune trace d'hexène, ni de cyclohexane n'est détectée. Le **MCP** est donc bien le seul produit de réduction formé dans les conditions de la réaction étudiée.

#### 4.1.4. Conclusion

Comme nous l'avons déjà constaté dans le cas de la réduction du 1-bromoadamantane, les taux de conversion du 6-bromohex 1-ène obtenus en milieu hétérogène sont inférieurs à ceux obtenus en milieu homogène.

En ce qui concerne l'utilisation de l'hydrure d'étain en tant qu'agent réducteur, des taux de conversion élevés sont très vite atteints. La proportion relative de produit cyclisé est plus importante en milieu homogène qu'hétérogène. La réduction par les hydrures d'étain supportés sur polyHIPE produit en effet une part relative de **MCP** par rapport à **HEX** au maximum égale à 85%, alors qu'elle peut atteindre 95% avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

Dans le cas du couple silane/thiol, les vitesses de réactions sont plus lentes que celles obtenues avec les hydrures d'étain. Par contre la chimiosélectivité est meilleure car le produit cyclisé est le seul produit formé. L'inconvénient de cette méthode est la nécessité d'utiliser une grande quantité de silane qui rend la manipulation coûteuse.

Globalement, il apparaît qu'il est préférable d'utiliser le couple silane/thiol plutôt que l'hydrure d'étain pour au moins deux raisons : la chimiosélectivité et l'emploi de quantités catalytiques de thiol.

## 4.2. Cyclisation radicalaire du 1-allyloxy 2-bromobenzène

### 4.2.1. Généralités

Le schéma réactionnel (Schéma 59) est similaire à celui de la cyclisation du 6-bromohex 1-ène (Schéma 57).

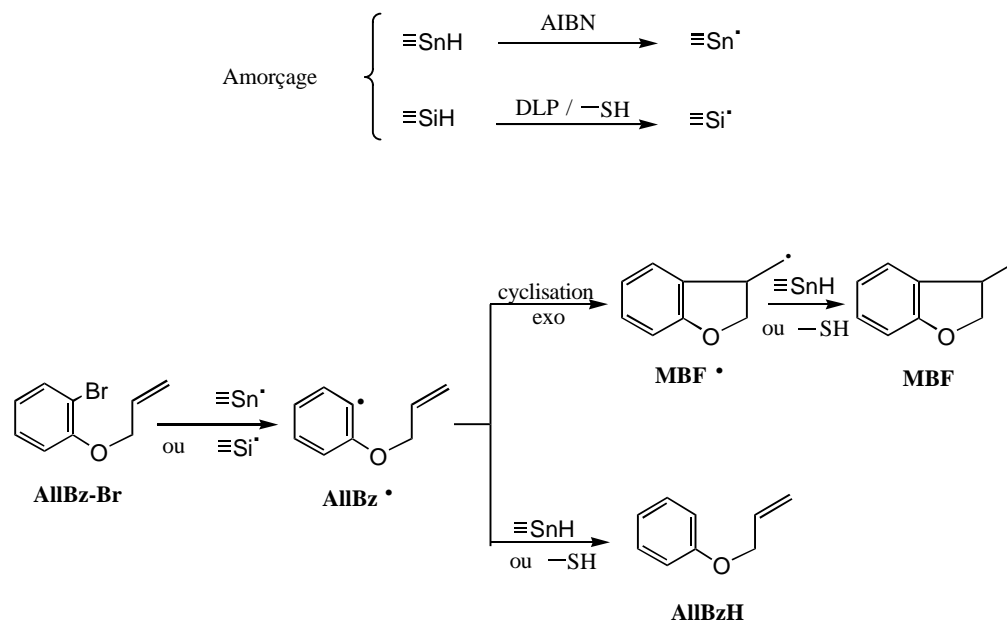


Schéma 59 : Réduction et cyclisation radicalaires du 1-allyloxy 2-bromobenzène en présence de  $\text{SnH/AIBN}$  ou en présence de  $\text{SiH/DLP/SH}$ .



La cyclisation radicalaire en endo est quasi inexistante et seul le produit cyclique à cinq chaînons (**MBF**), provenant de la cyclisation exo, est détecté dans nos conditions d'analyse. Nous nous sommes donc intéressés à la formation de ce produit cyclique et du produit de réduction (**AIBzH**). L'étude du 1-allyloxy 2-bromobenzène présente cependant une différence significative avec celle du 6-bromohex 1-ène. Le radical formé **AIBz**·, avant la cyclisation et le transfert d'hydrogène, est un radical aryle alors que **HEX**· est un radical alkyle. La constante de vitesse de cyclisation est beaucoup plus grande que lors de l'étude du 6-bromohex 1-ène. D'après la littérature<sup>165</sup>, l'expression du rapport  $k_{c_{exo}}/k_H$  est :

$$\log\left(\frac{k_{c_{exo}}}{k_H}\right) = (2,06 \pm 0,04) - (1,47 \pm 0,05) \times (218,70/T) \quad (\text{éq.16})$$

A 80°C, le rapport  $k_{c_{exo}}/k_H$  est égal à 14 mol/L alors qu'il n'est que de 0,25 mol/L (à 80°C) dans le cas du 6-bromohex 1-ène. Ceci signifie que, pour un taux de conversion donné, le rapport **MBF/AIBzH** est environ 60 fois supérieur au rapport **MCP/HEX**. De plus ce rapport est théoriquement indépendant du taux de conversion si on considère que toutes les fonctions SnH sont immédiatement régénérées. L'équation 13 établie pour la réduction du 6-bromohex 1-ène devient dans le cas présent :

$$\frac{[\text{MBF}]}{[\text{AIBzH}]} = \frac{k_{c_{exo}}}{k_H [\text{SnCl}]_0} \quad (\text{éq.17})$$

Où  $[\text{SnCl}]_0$  représente la concentration initiale de fonctions chlorure d'étain.

#### 4.2.2. Utilisation de PH-SnH

Le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$ , en tant qu'agent réducteur, ne réduit pas directement **AIBzBr**. Ceci nous permet donc d'utiliser les fonctions hydrures d'étain supportées en quantités catalytiques (10% mol./**AIBzBr**), générées in situ par réduction des fonctions chlorures d'étain par  $\text{NaBH}_4$ . L'utilisation de  $\text{NaBH}_4$  impose l'emploi du solvant GLYME afin d'obtenir une bonne solubilisation de cet agent réducteur (Schéma 60). La concentration initiale en SnCl supporté est de 6,7 mmol/L.

(165) A.N.Abeywickrema, A.L.J.Beckwith, S.Gerba, *J.Org.Chem.*, **52**, 4072 (1987)

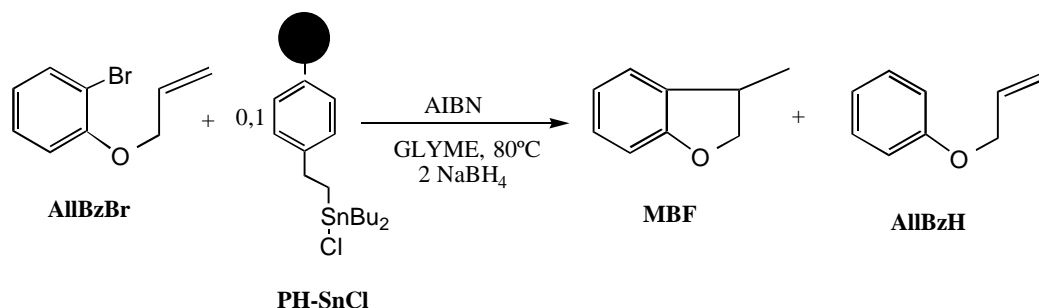


Schéma 60 : Utilisation de chlorures d'étain supportés pour la cyclisation catalytique du 1-allyloxy 2-bromobenzène.

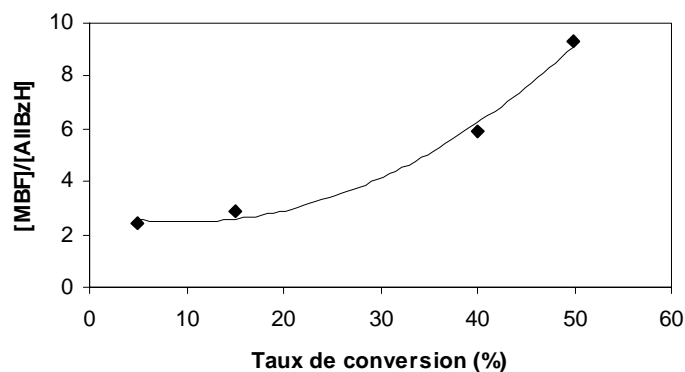
La formation des produits de la réaction **MBF** et **AllBzH** est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats de la réduction, ainsi que ceux obtenus avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , sont rassemblés dans le Tableau 38.

Polymère	Taux de SnCl	Eq./ AllBzBr	Conversion du 1-allyloxy 2-bromobenzène au bout de : (rapport [MBF]/[AllBzH])				
			2 h	3 h	4 h	8 h	10 h
<b>PH-SnCl</b>	0,34 mmol/g	0,1	0 %	5 % (70/30)	14 % (74/26)	40 % (86/14)	50 % (90/10)
$\text{Bu}_3\text{SnH}$ (0,1 mol/L)		1	100 % (98/2)	-	-	-	-

Tableau 38 : Cinétique de disparition du 1-allyloxy 2-bromobenzène à 80°C.

Avec les hydrures d'étain supportés, le taux de conversion est de 50% au bout de dix heures. La réaction sur support est donc moins rapide et moins performante qu'avec  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  pour lequel la réaction est totale au bout de deux heures. Comme dans le cas du 6-bromohex 1-ène, la différence peut s'expliquer par le fait que la vitesse de réaction est limitée par la vitesse de diffusion des réactifs en solution à l'intérieur du polyHIPE. Cette vitesse de diffusion est d'autant plus importante qu'elle est également un facteur limitant de la régénération des fonctions SnH par  $\text{NaBH}_4$ .

Nous avons suivi par chromatographie gazeuse le rapport [MBF]/[AllBzH] en fonction du taux de conversion (Graphique 8).



Graphique 8 : Evolution du rapport  $[MBF]/[AllBzH]$  en fonction du taux de conversion du 1-allyloxy 2-bromobenzène ( $[SnH]=6,7 \text{ mmol/L}$ )

Ce graphique nous fournit deux informations importantes :

- ❶ tout d'abord les rapports  $[MBF]/[AllBzH]$  compris entre 2 et 10 sont nettement inférieurs à ce qui était prévu par l'équation 17. Le rapport effectivement attendu pour une concentration en SnH de 6,7 mmol/L est de l'ordre de 2000, en supposant que tous les SnCl sont réduits en SnH et régénérés. Ceci signifie que la probabilité de rencontre du radical  $AllBz \cdot$  avec une fonction SnH supportée est supérieure à celle avec une fonction SnH en solution. Ce phénomène a déjà été constaté dans le cas de l'étude du 6-bromohex 1-ène. Nous retiendrons donc la même explication basée sur une concentration 'apparente' en SnH au sein du polyHIPE, supérieure à celle en milieu homogène.
- ❷ les rapports augmentent en fonction du taux de conversion. La concentration en SnH à un instant  $t$  de la réaction est donc inférieure à celle à l'instant  $t-\delta t$ . Soit les fonctions SnH ne sont pas complètement régénérées, soit il y a une perte d'étain supporté au cours de la réaction. En ce qui concerne la perte d'étain, il a été montré que dans le cas d'atome d'étain homobenzilylique, il peut y avoir transfert d'hydrogène entre les radicaux  $R \cdot$  créés à proximité, et le polymère, conduisant ainsi à la libération d'un radical benzylique<sup>166</sup>. Ce radical peut ensuite se réarranger et conduire à la libération d'un radical chlorodibutylstannyle par réaction de  $\beta$ -élimination (Schéma 61).

(166) J.E.Baldwin, D.R.Kelly, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 682 (1985)

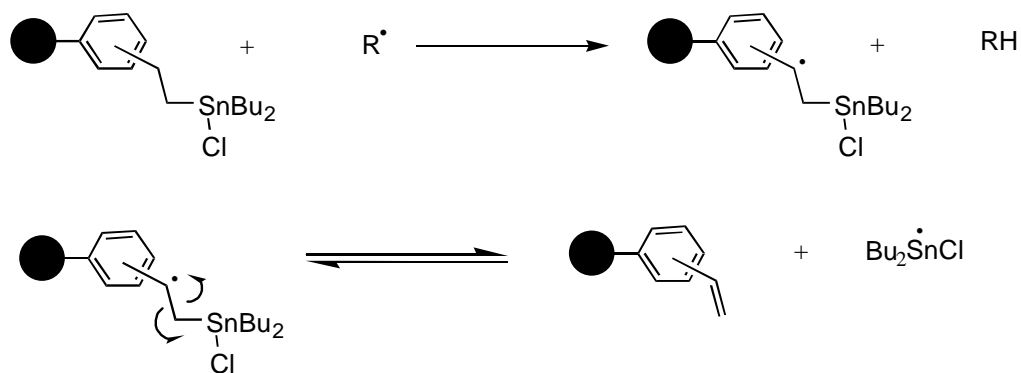


Schéma 61 : Réaction de rétrohydrostannation en présence de radicaux

Afin de vérifier si cette réaction de rétrohydrostannation a lieu dans notre cas, nous avons récupéré le polymère organostannique après 10 heures de réaction, puis nous l'avons lavé puis séché. L'analyse centésimale de l'élément Sn sur ce polymère a montré un taux de Sn de seulement 0,05 mmol/g alors qu'il était de 0,30 mmol/g initialement. Il y a donc une perte catastrophique d'environ 80% d'étain par rétrohydrostannation. Ceci explique l'augmentation significative de la proportion du produit cyclisé par rapport à celle du produit de réduction.

#### 4.2.3. Utilisation de PH-SH

Nous avons réalisé la réduction radicalaire du 1-allyloxy 2-bromobenzène par le couple  $\text{Et}_3\text{SiH}$  / **PH-SH** dans le n-heptane, à 70°C en présence de l'amorceur radicalaire DLP.

Toutes les réactions ont été réalisées en présence d'une quantité catalytique (0,05 éq.) de thiol supporté (**PH-SH**) ou en solution (n-dodécane-thiol), et avec des quantités variables de triéthylsilane afin de défavoriser l'addition des thiols sur la double liaison du **AIBzBr** (cf équilibre 6).

La formation des produits de réaction formés **MBF** et **AIBzH** est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 39.

Catalyseur	Eq./ <b>AllBzBr</b>	Agent réducteur	Eq./ <b>AllBzBr</b>	Temps de réaction	T (°C)	<b>AllBzBr</b> (%)	<b>MBF</b> (%)	<b>AllBzH</b> (%)
-	0	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	100	0	0
C <sub>12</sub> -SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	95	5	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	2	6h	70	90	10	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	25	6h	70	60	40	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	50	6h	70	25	75	0
-	0	Et <sub>3</sub> SiH	75	6h	70	85	15	0
C <sub>12</sub> -SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	75	6h	70	0	100	0
PH-SH	0,05	Et <sub>3</sub> SiH	75	6h	70	0	100	0

Tableau 39 : Résultats de la cyclisation radicalaire du 1-allyloxy 2-bromobenzène par Et<sub>3</sub>SiH en présence de thiol et de DLP (solvant : n-heptane)

Comme dans le cas du 6-bromohex 1-ène, le taux de conversion augmente régulièrement avec la concentration en Et<sub>3</sub>SiH, à concentration fixe en thiol et en réactif bromé. Ainsi la réaction est totale pour 75 équivalents de silane, au bout de six heures, avec une excellente chimiosélectivité pour le produit cyclique. D'autre part cette étude montre bien le rôle essentiel des thiols en tant que médiateur d'atome hydrogène. En effet, en présence de 75 équivalents de silane et en absence de thiol, le taux de conversion n'est que de 15% au bout de six heures.

#### 4.2.4. Conclusion

En ce qui concerne l'utilisation de l'hydruire d'étain supporté comme agent réducteur, la réaction est lente et les taux de conversion atteints sont faibles (50%). Un mélange de deux produits de réaction est obtenu : le produit cyclisé à cinq chaînons et le produit de réduction. Par contre l'utilisation du couple silane/thiol, avec un excès de silane, peut conduire à une réaction totale au bout de six heures seulement. Mais le principal avantage réside surtout dans l'excellente chimiosélectivité de cette méthode puisque, quelle que soit la concentration en silane, seul le produit cyclisé est formé. Ce résultat est d'un intérêt considérable pour les applications pharmaceutiques, car les techniques de séparation de produits de nature similaire sont souvent longues et coûteuses.

## **5. CONCLUSION**

Dans cette partie, nous avons tout d'abord montré, à l'aide de la réaction test de réduction du 1-bromoadamantane en adamantane, que les hydrures d'étain supportés sur polyHIPE ont une activité similaire à celle des hydrures d'étain supportés sur les billes de Chemin *et al*<sup>145</sup>. Par contre le relargage d'étain sur polyHIPE est encore plus important que sur les billes puisque nous avons pu observer une perte de 80% après 10 heures de réaction à 80°C. Les polyHIPEs organostanniques n'apportent donc pas d'amélioration par rapport aux billes organostanniques. Nous avons malgré tout utilisé ces polyHIPEs dans des réactions de cyclisation radicalaires pour lesquelles un mélange de deux produits a été obtenu : le produit réduit et celui cyclisé.

Dans un second temps, nos efforts se sont portés vers un autre système, moins toxique que le système à base d'étain. La littérature ayant montré l'efficacité particulière de l'agent réducteur triéthylsilane en présence de thiol, nous avons préparé un thiol supporté sur polyHIPE, l'intérêt étant d'éliminer les odeurs nauséabondes et les vapeurs toxiques du thiol en solution. Dans les applications de réductions radicalaires d'halogénures d'alkyle saturés, le couple silane/thiol supporté a conduit à des taux de conversion peu inférieurs à ceux obtenus en solution, et ceci dans des temps de réaction d'une heure seulement. Dans le cas de la cyclisation radicalaire de composés halogénés insaturés, les réactions ont nécessité l'emploi de large excès de silane afin d'éviter l'addition du thiol sur le double liaison du produit à réduire. Ceci peut présenter un inconvénient lorsque le point d'ébullition du triéthylsilane (Eb = 107-108°C à pression atmosphérique) est proche de ceux des produits formés. Dans ce cas il est possible de substituer le triéthylsilane par d'autres silanes tout aussi efficaces. L'intérêt principal d'utiliser le système silane/thiol est sa chimiosélectivité. En effet et contrairement au système étain, les réactions de réduction radicalaires ont conduit exclusivement à la formation des produits cyclisés.

Cette étude nous a donc permis d'élaborer un système catalytique supporté pour les réactions de réduction et cyclisation radicalaires. Le thiol supporté présente à la fois les avantages de la chimie supportée (facilité de séparation, élimination des odeurs) et ceux de la catalyse chimiosélective en présence de triéthylsilane (faible quantité de thiol requise, formation de produits cycliques à haute valeur ajoutée).

## **CONCLUSION GENERALE**





Nous avons synthétisé, au cours de ce travail, des polymères ultraporeux, interconnectés et porteurs de fonctions diverses. Ces polymères préparés par polymérisation d'émulsions inverses hautement concentrées (HIPEs), sont connus sous le nom de polyHIPEs. Nous les avons utilisés pour l'extraction sélective de composés en solution et pour des réactions de réduction et cyclisation radicalaires.

Pour la fonctionnalisation des supports polyHIPEs, nous avons eu recours à deux méthodes : soit la modification chimique d'un polyHIPE précurseur préalablement défini, soit la copolymérisation de monomères fonctionnels. Dans la plupart des cas, la copolymérisation n'est pas favorable à la formation et la stabilité des HIPEs. Nous avons donc élaboré un polyHIPE précurseur, baptisé (vinyl)polystyrène polyHIPE et noté **P0**, de fraction volumique poreuse 95% et porteur d'environ 3,0 mmol/g de groupements vinyliques pendants. La présence de ces groupements permet l'incorporation de fonctions chimiques par addition de petites molécules. Les différentes études structurales réalisées sur **P0** ont mis en évidence les caractéristiques suivantes :

- les pores de grande dimension (5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$ ) sont connectés les uns aux autres par des ouvertures de l'ordre du micron.
- l'écoulement à travers le polyHIPE est contrôlé par la taille des ouvertures dont la distribution est d'ailleurs relativement étroite.
- l'écoulement peut représenter plusieurs millilitres par minute sous une faible pression.
- la densité est très faible ( $< 0,1 \text{ g/cm}^3$ ) et la surface spécifique n'est que de quelques dizaines de  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ces caractéristiques nous ont conforté dans l'idée d'utiliser les polyHIPEs sous forme de colonne par circulation de fluides à travers la structure poreuse. D'autre part la stabilité thermique de **P0** s'est révélée suffisante pour nos températures d'utilisation, inférieures à 150°C.

Nous avons aussi tenté de contrôler la taille des cellules des polyHIPEs et la polydispersité de ces cellules. L'intérêt était entre autres de synthétiser un polyHIPE avec des pores de petite dimension, afin d'augmenter la surface spécifique. Dans un premier temps, nous avons fabriqué deux émulsions inverses, hautement concentrées, polydisperses mais de formulations et de propriétés rhéologiques différentes. Puis nous avons soumis ces émulsions à un cisaillement intense et homogène dans une cellule de type Couette. Nous avons ainsi obtenu deux HIPEs ayant des tailles moyennes de gouttes de 0,5  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ . Leur

polymérisation par voie thermique à 60°C a conduit à deux polymères. Le HIPE à 0,5 µm n'a pas conduit à une structure polyHIPE mais à un agrégat de particules de polymère du fait d'une trop concentration de tensioactif liée à la formulation. Le HIPE à 5 µm a, quant à lui, aboutit à un polyHIPE dont l'observation au microscope électronique à balayage n'a pas montré d'amélioration significative de la polydispersité par rapport à un polyHIPE 'non calibré'. L'apport de chaleur lors de la polymérisation semble avoir affecté la distribution de taille du HIPE. A l'heure actuelle, il nous semble difficile d'obtenir un polyHIPE bien calibré. Néanmoins il nous est apparu que les polyHIPEs possèdent une taille caractéristique des trous entre pores adjacents, de l'ordre de 1,5 µm, et que la taille de ces trous gouvernent la vitesse d'écoulement à travers la structure. Il est en effet probable que la taille des cellules n'est que peu d'influence sur les propriétés macroscopiques d'écoulement.

L'addition radicalaire de thiols fonctionnels sur les groupements vinylbenzène de **P0** a conduit exclusivement à des isomères β du fait de la régiosélectivité des thiols. Les fonctions greffées de façon covalente sont ainsi stabilisées par la présence d'un espaceur diméthylène placé entre elles et les noyaux aromatiques de **P0**. Nous avons effectué les fonctionnalisations sur des colonnes et sur des dés de polyHIPEs, sachant que la diffusion des thiols y est différente. Les taux de conversion, calculés par analyse élémentaire du soufre, se sont révélés similaires dans les deux cas (en colonne et en dés). Nous avons ainsi pu avoir accès à une large gamme de polyHIPEs fonctionnels avec des taux de conversion satisfaisants (en moyenne 43%), les meilleurs taux étant obtenus pour des thiols peu encombrants et présentant une bonne solubilité dans le solvant utilisé. Cependant, la fonctionnalisation par les thiols de billes commerciales de type Amberlite, dans les mêmes conditions opératoires, a donné des taux de conversion nettement supérieurs à ceux des polyHIPEs. Cette différence significative met en cause la faible surface spécifique des polyHIPEs.

Les polyHIPEs fonctionnels obtenus ont pu être modifiés chimiquement afin d'élargir la gamme de fonctions utiles dans des applications diverses : extraction sélective, ligand de métaux de transition supporté, amorceur radicalaire supporté.

L'étude de l'extraction sélective par les polyHIPEs fonctionnels a fourni des résultats très prometteurs, notamment sur colonne. En effet, nous avons pu extraire jusqu'à 0,60 millimol d'isocyanate par gramme de polyHIPE aminé et inversement 0,30 millimol d'amine par gramme de polyHIPE porteur de fonctions isocyanate.

En ce qui concerne l'étude des réactions de réduction et de cyclisation radicalaires sur support polyHIPE, nous avons eu deux approches.

La première consistait à synthétiser un polyHIPE organostannique en nous appuyant sur les travaux de Chemin *et al.*<sup>141</sup>. Pour cela, nous avons copolymérisé un HIPE constitué d'un monomère chlorostannique, de styrène et de DVB. La réaction test de réduction du 1-bromoadamantane en adamantane, a conduit à une activité du polyHIPE porteur de fonctions stanniques similaire à celle des hydrures d'étain supportés sur les billes de Chemin *et al.*<sup>141</sup>. La cyclisation d'halogénures d'alkyle insaturés par ce polyHIPE a, par ailleurs, conduit à un mélange de produit réduit et de produit cyclisé. Le point faible du polyHIPE organostannique est un relargage important d'étain au cours des réactions, ce qui n'apporte pas d'amélioration par rapport aux billes de Chemin.

La deuxième approche a consisté à employer un autre système de réduction sur support. Le triéthylsilane est un autre agent réducteur très efficace mais qui nécessite la présence d'un donneur d'hydrogène, étant donné l'énergie de liaison trop élevée de Si-H. La fonction thiol S-H étant capable de libérer des atomes d'hydrogène, nous avons préparé un thiol supporté sur polyHIPE par modification chimique de **P0**. L'intérêt de travailler sur support plutôt qu'en solution est d'éliminer les odeurs nauséabondes et les vapeurs toxiques des thiols en solution. Dans les applications de réductions radicalaires d'halogénures d'alkyle saturés (bromoadamantane, bromobenzène, chlorobenzène, 1-iododécane), le couple silane/thiol supporté a conduit à des taux de conversion élevés et atteints très rapidement. Dans le cas de la cyclisation radicalaire de composés halogénés insaturés (6-bromohex 1-ène, 1-allyloxybromobenzène), les réactions, en présence d'un excès de silane, ont conduit à la formation de 100% de produit cyclisé et à de bons rendements. Malheureusement ces bons résultats ont un coût car le triéthylsilane est un produit cher.

La comparaison des deux approches a montré que le duo silane / thiol supporté sur polyHIPE est meilleur que le polyHIPE organostannique car il est chimiosélectif et ne pollue pas les produits de réaction. Cependant, en vue d'applications industrielles pharmaceutiques, il est nécessaire de substituer le triéthylsilane par un silane aussi efficace mais de moindre coût.

Notre étude des polyHIPEs a mis en évidence une méthode simple et efficace de fonctionnalisation, tout en tirant profit de leur structure poreuse particulière. Les différentes applications entreprises sur les polyHIPEs fonctionnels ont fourni de bons résultats qui en font des supports compétitifs dans le domaine de la chimie supportée. Cependant certaines améliorations peuvent être apportées. Par exemple, la densité de fonctions supportées peut être accrue en augmentant la surface spécifique, soit en ajoutant des agents porogènes, soit en

diminuant la taille moyenne des cellules. Il serait également intéressant de fabriquer des polyHIPEs plus souples afin de les rendre moins cassants : l'incorporation de monomères de type acrylate, méthacrylate ou encore de butadiène, devrait conférer au matériau une souplesse caractéristique des élastomères.

A l'heure actuelle, deux thématiques sont en cours d'étude au laboratoire : la synthèse de billes de polyHIPE afin de faciliter la mise en œuvre des applications, et la polymérisation radicalaire contrôlée sur polyHIPE (ATRP, radicaux nitroxydes) afin de disposer de chaînes de polymères fonctionnels à l'intérieur des pores.

## **PARTIE EXPERIMENTALE**



## **Techniques expérimentales**

### **1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

#### **1.1. RMN du proton $^1\text{H}$**

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 250 fonctionnant à 250 MHz.

Le chloroforme deutérié a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm avec le tétraméthylsilane comme référence.

Les abréviations suivantes ont été employées pour la multiplicité des signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), dd (doublet dédoublé), m (multiplet).

#### **1.2. RMN du carbone $^{13}\text{C}$ à l'état liquide**

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 250 fonctionnant à 62,9 MHz.

Le solvant et la référence utilisés sont identiques à ceux employés en RMN  $^1\text{H}$ .

#### **1.3. RMN du carbone $^{13}\text{C}$ à l'état solide**

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  haute résolution, à l'état solide, ont été enregistrés sur un appareil JEOL GSX-270, fonctionnant à 67,8 MHz avec polarisation croisée et angle magique pour le noyau  $^{13}\text{C}$ .

Le pic de référence est le pic de l'adamantane de plus haut champ, situé à 29,5 ppm par rapport au triméthylsilane (TMS).

Tous les spectres de RMN du solide ont été enregistrés au *Tokyo Institute of Technology* (Tokyo, Japon).

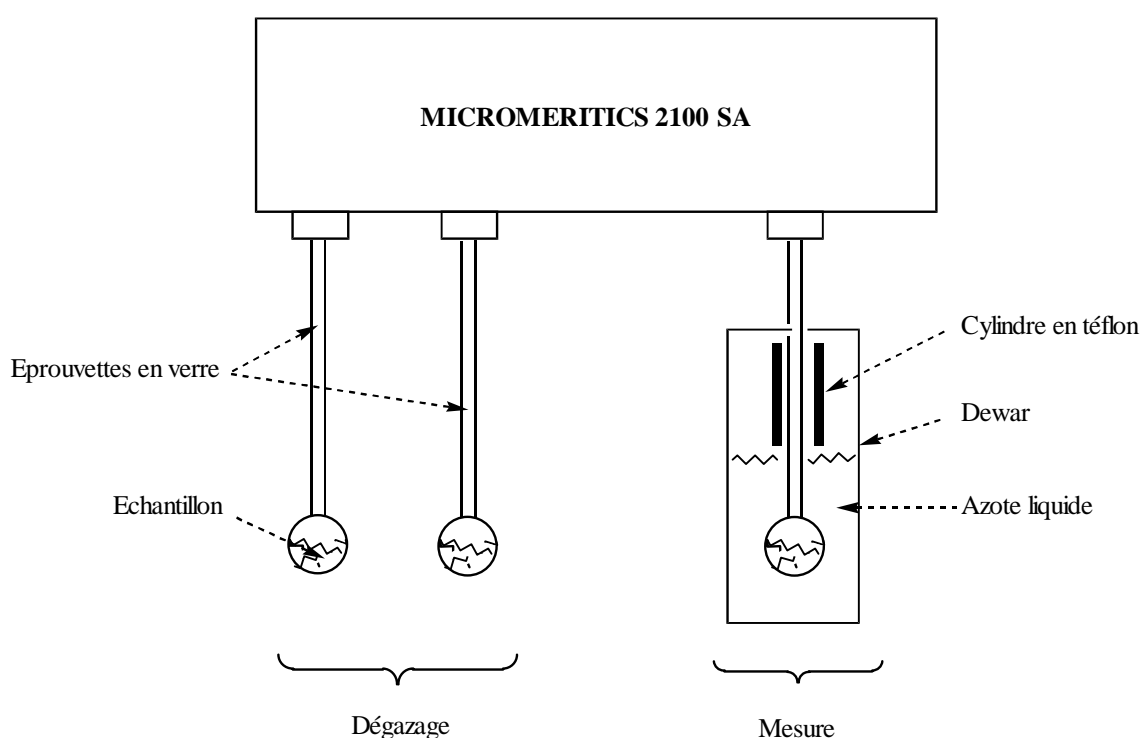
### **2. Spectrométrie infrarouge (IR)**

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER 680 à transformée de Fourier. Les échantillons liquides ont été analysés sous forme de film entre

deux plaques de chlorure de sodium. Les échantillons solides ont été analysés en pastilles de KBr.

### 3. Mesure de surface spécifique par adsorption d'azote

Les mesures de surface spécifiques ont été réalisées au Laboratoire des Composés ThermoStructuraux (L.C.T.S.) à Pessac, France (33) sur un appareil Micromeritics ASAP 2010 V4, utilisant le logiciel Micromeritics 2100 SA (voir schéma ci-dessous).



*Appareil de mesure d'adsorption/désorption d'azote*

Les échantillons sont dégazés avant toute analyse pendant 24 heures à 100°C jusqu'à ce que la pression à l'intérieur des éprouvettes atteigne 2  $\mu\text{m}$  de mercure. Environ 500 mg de solide sont nécessaires à l'analyse mais pour des surfaces spécifiques faibles, il est parfois utile d'employer une masse plus importante d'échantillon afin d'obtenir une meilleure précision de mesure. L'adsorption d'azote est effectuée à la température de l'azote liquide (77,4 Kelvin à pression atmosphérique). Pour avoir une température homogène dans toute l'éprouvette de mesure, on utilise un cylindre en téflon et le Dewar est recouvert d'un couvercle isolant.



#### **4. Porosimétrie par intrusion de mercure**

Les mesures de volume poreux ont été réalisées sur un porosimètre par intrusion de mercure de marque Micromeritics dans un laboratoire de l'E.G.I.D. à l'Université Bordeaux III.

#### **5. Microscopie électronique à balayage**

Les images de microscopie électronique à balayage ont été obtenues au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (C.R.E.M.E.M.) à Talence, France (33), sur un appareil JEOL 840 ME.

#### **6. Chromatographies**

##### **6.1. Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)**

Les chromatogrammes ont été réalisés sur des appareils VARIAN STAR 3400, équipés d'une colonne capillaire DB-5 MS (colonne apolaire) (30 m x 0,25 mm, film 0,10 µm), d'une colonne capillaire DB-5 (colonne apolaire) (30 m x 0,25 mm, film 0,25 µm) ou encore d'une colonne DB-WAX (colonne polaire) (30 m x 0,25 mm, film 0,25 µm). Le gaz vecteur utilisé est N<sub>2</sub>, la température de l'injecteur a été fixée à 200°C et celle du détecteur de flamme à 220°C.

##### **6.2. Chromatographie liquide sur colonne de silice**

Les produits ont été purifiés en utilisant un gel de silice SDS 200-400 mesch (proportions : 10 g de silice pour un gramme de produit à purifier).

#### **7. Analyse ThermoGravimétrique Couplée à un Spectromètre de masse**

L'étude ATG/SM effectuée sur les polyHIPEs utilise un appareil NETZSCH STA 409 couplé à un appareil de spectrométrie de masse à quadripôle ThermoStar Balzers Instruments.

## **8. Etude de la granulométrie des émulsions par diffusion dynamique de la lumière**

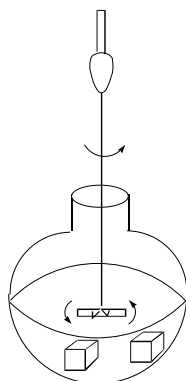
Afin d'évaluer la taille des gouttes d'une émulsion donnée, nous avons utilisé un granulomètre MALVERN Mastersizer. La grandeur mesurée est l'intensité moyenne diffusée par les particules browniennes. Cette grandeur, grâce à la théorie de Mie, nous permet de déterminer le diamètre moyen des gouttes. Le granulomètre nous fournit également la polydispersité correspondant au rapport de l'écart type sur le diamètre moyen.

## **9. Analyses centésimales**

Les analyses centésimales ont été effectuées au service central d'analyse élémentaire du C.N.R.S. à Vernaison, France (69).

## **10. Système d'agitation suspendue**

Afin de ne pas dégrader le polyHIPE par abrasion mécanique, nous avons utilisé un système d'agitation magnétique dont le barreau aimanté est suspendu à un fil, relié à un émerillon, permettant ainsi la libre rotation du fil (schéma ci-dessous). Ce système appelé *agitation suspendue* permet d'éviter le contact direct du barreau magnétique avec les cubes de polymère.



*Système d'agitation magnétique avec barreau suspendu*

## **Partie I : Synthèse et Caractérisation d'un Précurseur : le (vinyl)polystyrène polyHIPE**

### **I.1. Méthode de préparation du (vinyl)polystyrène polyHIPE**

La phase aqueuse est préparée en solubilisant 1,5% en poids (15 g/L) de sel NaCl et 1,5‰ en poids (1,5 g/L) d'amorceur persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$ , dans un volume  $V_{aq}$  mL d'eau distillée.

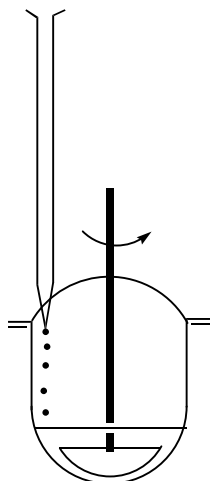
La phase organique de volume  $V_{org}$ , est constituée d'une solution commerciale de divinylbenzène (Aldrich, [1321-74-0]) à laquelle est ajoutée 20% en poids d'agent émulsifiant, le monooléate de sorbitan (Aldrich, [1338-43-8] (Span<sup>®</sup>80)).

La phase continue est placée dans le réacteur représenté schématiquement dans la Figure ci-dessous. La phase aqueuse, introduite dans la burette, est dispersée goutte à goutte dans la phase organique par agitation mécanique, à l'aide d'une pale reliée par une tige à un moteur tournant à environ 300 tours par minute. La solution aqueuse est insérée lentement afin d'obtenir une émulsion homogène sans traces d'eau en excès. A la fin de l'incorporation, l'émulsion est agitée pendant une quinzaine de minutes supplémentaires.

L'émulsion inverse hautement concentrée (HIPE) ainsi obtenue est versée dans une bouteille en polyéthylène, puis placée dans un bain d'huile à 60°C pendant 10 heures. La bouteille est alors retirée du bain, découpée afin de retirer le bloc de polymère. Ce bloc est divisé en petits dés d'environ 5 mm de côté, puis extrait au Soxhlet par l'acétone pendant 48 heures. Le polymère est séché sous vide à 60°C pendant 48 heures.

La porosité du polymère obtenu est caractérisé par  $\phi = V_{aq}/(V_{aq}+V_{org})$

En choisissant  $V_{org}=5$  mL, les polyHIPEs **P0a**, **P0b**, **P0c** sont obtenus pour des volumes d'eau incorporée respectivement 65 mL, 100 mL et 150 mL.



*Réacteur d'émulsification équipé d'une burette et d'un système d'agitation mécanique*

## **I.2. Calibration du (vinyl)polystyrène polyHIPE**

### **I.2.1. Préparation des prémélanges**

#### ***α.) Préparation de PM1***

La phase aqueuse est préparée en solubilisant 1080 mg (15 g/L) de sel NaCl et 108 mg (1,5 g/L) d'amorceur persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$ , dans 72 mL d'eau distillée.

La phase organique est constituée de 15 g de monooléate de sorbitan (Aldrich, [1338-43-8] (Span<sup>®</sup>80)).

La phase continue est placée dans un pot en plastique. La phase aqueuse est dispersée goutte à goutte dans le Span 80 par agitation mécanique, à l'aide d'une hélice Groschopp Viersen FRG reliée à un moteur électrique. La solution aqueuse est insérée lentement afin d'obtenir une émulsion homogène, sans traces d'eau. A la fin de l'incorporation de l'eau, l'agitation est prolongée 15 minutes. La fraction volumique en goutte d'eau du prémélange PM1 est de 82% environ.

#### ***β) Préparation de PM2***

La phase aqueuse est préparée en solubilisant 1,35 g (15 g/L) de sel NaCl et 135 mg (1,5 g/L) d'amorceur persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$ , dans 90 mL d'eau distillée.

La phase organique est constituée de 10 mL (9,10g) d'une solution commerciale de divinylbenzène (Aldrich, [1321-74-0]) et de 20% en poids (1,82 g) d'agent émulsifiant, le monooléate de sorbitan (Aldrich, [1338-43-8] (Span<sup>®</sup> 80)).

La phase continue est placée dans un pot en plastique. La phase aqueuse est dispersée goutte à goutte dans la phase continue par agitation mécanique, à l'aide d'une hélice Groschopp Viersen FRG reliée à un moteur électrique. A la fin de l'incorporation de l'eau, l'agitation est prolongée 15 minutes. Le prémélange PM2 obtenu possède une fraction volumique en eau de 90%.

### **I.2.2. Préparation des émulsions monodisperses**

#### ***α) Préparation de E1***

Le prémélange PM1 est placé dans la seringue du Couette puis soumise à un cisaillement de  $2100 \text{ s}^{-1}$  pendant 10 secondes. L'émulsion recueillie est constituée exclusivement dans sa phase externe de Span 80, et sa fraction volumique en phase interne est de 82% environ. 30 g de cette émulsion, composée approximativement de 25 g d'eau et de 5 g de Span 80, sont dilués dans 25 g de solution commerciale de DVB de sorte que la phase externe soit composée d'environ 80% en poids de DVB et de 20% en poids de Span 80. L'émulsion est homogénéisée par une agitation très douce à l'hélice. La fraction volumique en eau est alors de 47%. L'émulsion est ensuite placée dans une centrifugeuse (Sigma 3K30) à 10000 tr/min pendant 20 minutes. 26,5 g de phase surnageante composée de DVB/Span 80, théoriquement en proportion massique 80/20, sont extraits de l'émulsion. La concentration de l'émulsion E1 résultante est alors de 90%.

#### ***β) Préparation de E2***

Le prémélange PM2 est placé dans la seringue du Couette puis soumise à un cisaillement de  $4200 \text{ s}^{-1}$  pendant 10 secondes. L'émulsion E2 recueillie est utilisée telle quelle pour la polymérisation.

## Partie II : Fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE et Applications

### II.1. Fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE P0-b

#### II.1.1. Bromation par HBr

##### $\alpha$ ). En batch P1-a

Des petits cubes de (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0** ( $\phi \approx 0,95$ ) [3,0 mmol C=C/g (1,0 g, 3,0 mmol C=C)] sont placés en suspension dans 10 mL de toluène. Le mélange est dégazé pour permettre l'imprégnation du liquide dans la structure poreuse du polymère. Les cubes gonflés sont mécaniquement agités sous un courant d'azote. Le bromure de lithium anhydre (0,5g, 6,0 mmol), le chlorotriméthylsilane (0,7 mL, 6,7 mmol), l'eau (0,06 mL, 3 mmol) et l'AIBN (Fluka, 0,1 g, 0,6 mmol) sont ajoutés, et la mélange est agité à 70°C pendant 24 heures. La suspension est alors filtrée et le polymère lavé plusieurs fois à l'acétonitrile chaud, puis l'éther. Le polymère est séché sous vide pendant 48 heures.

- Analyse infrarouge : 1261,7  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{PsCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), bande absente à 1180,0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{PsCHBrCH}_3$ )
- Analyse centésimale : Br, 2,25 mmol/g.

##### $\beta$ ) En colonne P1-b

Le (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0** ( $\phi \approx 0,95$ ) [3,0 mmol C=C/g (2,0 g, 6,0 mmol C=C)] est préalablement gonflé par écoulement de toluène à travers la structure poreuse. Une solution de bromure de lithium anhydre (1,0g, 12 mmol), de chlorotriméthylsilane (1,40 mL, 13,4 mmol), d'eau (0,12 mL, 6 mmol) et d'AIBN (Fluka, 0,2 g, 1,2 mmol) dans 20 mL de toluène est forcée, sous faible pression, à imprégner le monolithe. La colonne est chauffée à 70°C pendant 48 heures, puis lavée plusieurs fois à l'acétonitrile chaud et l'éther. Le polymère est séché sous vide pendant 48 heures.

- Analyse infrarouge : 1262,8  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{PsCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), bande à 1172,3  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{PsCHBrCH}_3$ ).
- Analyse centésimale : Br, 0,95 mmol/g.

### II.1.2. Hydroboration par $BH_3$ -THF / Hydrolyse

#### $\alpha$ ) En batch P2-a

Des petits cubes de (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0** ( $\phi \approx 0,95$ ) [3,0 mmol C=C/g (1,5 g, 4,5 mmol C=C),  $X_{VB} = 41,0 \pm 7,0$  %] sont placés dans un ballon bicol purgé à l'azote. On injecte lentement une solution 1,0M de  $BH_3$  dans le THF (20 mL, 20 mmol). La réaction exothermique est refroidie en plongeant le ballon dans un bain eau/glacé. Le polymère en suspension est agité mécaniquement pendant 24 heures à température ambiante. Ensuite on hydrolyse en ajoutant l'eau distillée (6 mL, 333 mmol), suivi de l'addition d'une solution aqueuse NaOH 3M (15 mL, 45 mmol). Après une agitation de 5 minutes, une solution aqueuse 50% en poids de  $H_2O_2$  (6 mL, 90 mmol) est lentement introduite, en agitant pendant 4 heures. La suspension est filtrée et le polymère récolté est lavé à l'eau et l'acétone plusieurs fois, avant d'être extrait au Soxhlet par l'acétone. Le polymère est séché sous vide toute une nuit.

- Analyse infrarouge FT-IR (KBr) : 3500  $cm^{-1}$  (-OH), bande faible à 1180  $cm^{-1}$  (-CHOH- $CH_3$ ), forte bande à 1047,2  $cm^{-1}$  (- $CH_2OH$ ).  $X_{VB} = 18,5$  %, soit 1,7 mmol/g de fonctions OH.

#### $\beta$ ) En colonne P2-b

Une colonne de (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0** ( $\phi \approx 0,95$ ) [3,0 mmol C=C/g (2,0 g, 6,0 mmol C=C),  $X_{VB} = 41,0 \pm 7,0$  %] est imprégnée par circulation d'une solution  $BH_3$ -THF 1M. Une solution  $BH_3$ -THF 1M (24 mL, 24 mmol) est ensuite maintenue dans le monolithe. Après 24 heures, 8 mL d' $H_2O$  (444 mmol) sont forcés à pénétrer dans le polymère par une dépression créée au bas de la colonne à l'aide d'une trompe à eau. Une solution de NaOH 3M (20 mL, 60 mmol) est alors ajoutée à température ambiante. Après 30 minutes, une solution aqueuse d' $H_2O_2$  50% (8 mL, 120 mmol) est introduite lentement à travers la structure poreuse. On laisse réagir pendant 48 heures. Le polymère P2b est alors lavé plusieurs fois à l'eau, acétone, puis séché sous vide toute une nuit.

- Analyse infrarouge FT-IR (KBr) : 3500  $cm^{-1}$  (-OH), bande faible à 1180  $cm^{-1}$  (-CHOH- $CH_3$ ), forte bande à 1046,3  $cm^{-1}$  (- $CH_2OH$ ).  $X_{VB} = 32,5$  %, soit 0,7 mmol/g de fonctions OH.

**II.1.3. Addition radicalaire de thiols**

Lors des réactions d'addition radicalaire de thiols, de petites quantités d'AIBN sont régulièrement ajoutées afin d'entretenir le mécanisme de réaction en chaîne.

 **$\alpha$ ) Formule chimique des thiols utilisés**

Nom	Formule
Acide 3-mercaptopropionique	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H
Méthylthioglycolate	HS-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
4-aminothiophénol	HS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>
2-aminoéthanethiol	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>
3-mercaptopropyltriéthoxysilane	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si-(O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
Mercaptoéthanol	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
3-chloro 1-propanethiol	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl
Acide thioacétique	HS-CO-CH <sub>3</sub>
1-octanethiol	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>
1-dodécylmercaptan	HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>
1,3-propanedithiol	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SH

 **$\beta$ ) Réaction en batch**

Des petits cubes de (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0** ( $\phi \approx 0,95$ ) [3,0 mmol C=C/g (1,0 g, 3,0 mmol C=C),  $X_{VB} = 41,0 \pm 7,0$  %] sont placés dans un ballon bicol purgé à l'azote. On injecte 20 mL de solvant et le bicol est successivement plongé dans l'azote liquide, puis dégazé, trois fois. Le bicol est alors équipé d'un réfrigérant et d'un barreau d'agitation aimanté. 5 équivalents de thiols (15 mmol) sont alors ajoutés à la suspension, ainsi que l'amorceur AIBN (0,03 mmol, 5 mg). La suspension est portée à 70°C pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. Le polymère résultant est isolé par simple filtration, puis purifié par extraction de Soxhlet par l'acétone pendant 48 heures. Le polymère purifié est séché sous vide à 60°C pendant plusieurs jours. L'analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée sur chaque échantillon, à l'aide d'une pastille contenant 1 mg de polymère pour 100 mg de KBr anhydre. La capacité fonctionnelle est déterminée par analyse élémentaire de l'élément S.



### *γ) Réaction en écoulement*

Une colonne de (vinyl)polystyrène PolyHIPE **P0** ( $\phi \approx 0,95$ ) [3,0 mmol C=C/g (2,0 g, 6,0 mmol C=C),  $X_{VB} = 41,0 \pm 7,0$  %] est imprégnée du solvant par circulation sous faible pression. Une solution de thiol dans ce solvant (5 équivalents, 30 mmol) contenant l'amorceur AIBN (0,06 mmol, 10 mg) est introduite dans la structure poreuse du monolithe. La circulation du mélange réactionnelle se fait alors par gravité. Dans le même temps la colonne est portée à 70°C. La solution de thiol récoltée dans le ballon, situé à la base de la colonne, est réintroduite en haut de la colonne. Après 48 heures de réaction, la colonne est purgée plusieurs fois avec le solvant, puis l'acétone. La colonne est alors séchée à l'étuve, à 60°C pendant plusieurs jours. Les échantillons de polymère sont ensuite analysés par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire de l'élément S.

### *δ) Réaction sur des billes Amberlite*

1,0 g de billes Amberlite XAD-4 (Rohm & Haas, lot n° 62165 AU) [2,60 mmol C=C/g] sont placés dans un ballon bicol contenant 20 mL de toluène. Le ballon est plongé dans l'azote liquide, puis dégazé pour permettre l'imprégnation du liquide dans la structure poreuse du polymère. Cette opération est renouvelée trois fois. Les billes solvatées sont magnétiquement agitées sous un courant d'azote. 5 équivalents de thiol (13,0 mmol) et l'amorceur AIBN (0,03 mmol, 5 mg) sont ajoutés à la suspension. Le ballon est alors équipé d'un réfrigérant et placé dans un bain d'huile à 70°C. La réaction se déroule pendant 48 heures. Les billes sont ensuite isolées par filtration, purifiées par extraction de Soxhlet par l'acétone pendant 48 heures, puis séchées sous vide, à 60°C pendant plusieurs jours.

## **II.2. Modification chimique des polyHIPEs organiques fonctionnels**

### **II.2.1. Synthèse du tris(aminoéthyl)amine polyHIPE P14**

#### *α) En batch P14-a*

Des petits cubes de polyHIPE chloré **P9** ( $\phi \approx 0,95$ ) [0,86 mmol Cl/g (1,00 g, 0,86 mmol Cl)] sont placés dans un ballon bicol. On injecte 40 mL de solvant DMF et le bicol est

successivement plongé dans l'azote liquide, puis dégazé. Cette opération de congélation / dégazage est réalisée trois fois. Le bicol est alors équipé d'un réfrigérant et d'un barreau d'agitation aimanté. 30 équivalents de tris(aminoéthyl)amine (28 mmol, 20 mL) sont alors ajoutés à la suspension. Le ballon est placé dans un bain d'huile porté à 65°C pendant 48 heures sous atmosphère d'azote. Après retour à la température ambiante, le polymère résultant est isolé par filtration, puis purifié par extraction de Soxhlet par l'acétone pendant 48 heures. Le polymère purifié est séché sous vide à 50°C pendant 48 heures. L'analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée en préparant une pastille contenant 1 mg de polymère pour 100 mg de KBr anhydre. La capacité fonctionnelle est déterminée par analyse élémentaire de l'élément S et N : S, 0,98 mmol/g ; N, 1,08 mmol/g.

### *β) En écoulement P14-b*

La colonne de polyHIPE chloré **P9** ( $\phi \approx 0,95$ ) [1,06 mmol Cl/g (2,0 g, 2,12 mmol Cl)] est imprégnée du solvant DMF par circulation sous faible pression. Une solution de tris(aminoéthyl)amine (30 équivalents, 40 mL, 56 mmol) dans le DMF (40 mL) est introduite dans la structure poreuse du monolithe. La circulation du mélange réactionnelle se fait alors par gravité. Dans le même temps la colonne est portée à 70°C. Le mélange réactionnelle récolté dans le ballon, situé à la base de la colonne, est réintroduite en haut de la colonne. Après 96 heures de réaction à 70°C, la colonne est purgé plusieurs fois avec le solvant, puis l'acétone. La colonne est alors séchée à l'étuve, à 60°C pendant plusieurs jours. Un échantillon de polymère est ensuite analysé par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire de l'élément S et N : S, 1,24 mmol/g ; N, 1,73 mmol/g.

### *II.2.2. Synthèse du polyHIPE-isocyanate P15*

Des petits cubes de polyHIPE chloré **P6** ( $\phi \approx 0,95$ ) [1,10 mmol N/g (0,70 g, 0,40 mmol NH<sub>2</sub>)] sont placés dans un ballon bicol. On injecte 10 mL de dichlorométhane et le bicol est successivement plongé dans l'azote liquide, puis dégazé. Cette opération de congélation / dégazage est réalisée trois fois. Le bicol est alors équipé d'un réfrigérant et d'un barreau d'agitation aimanté. Le polymère est traité par le triphosgène (208 mg, 0,70 mmol) en présence de tripropylamine (250 mg, 1,75 mmol). Le mélange est agité magnétiquement à température ambiante pendant 10 heures. Le polymère résultant est isolé par filtration, puis

lavé au dichlorométhane, chloroforme, éther et tétrahydrofurane afin d'extraire les réactifs en excès. Le polymère est ensuite purifié par extraction de Soxhlet par l'acétone pendant 48 heures. Le polymère purifié est séché sous vide à 40°C pendant 48 heures. L'analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée en préparant une pastille contenant 1 mg de polymère pour 100 mg de KBr anhydre.

### **II.2.3. Synthèse du polyHIPE-SO<sub>3</sub>H P16**

Des petits cubes de polyHIPE thioacétique **P10** ( $\phi \approx 0,95$ ) [1,54 mmol S/g (0,10 g, 0,15 mmol -SCOCH<sub>3</sub>)] sont placés dans un ballon bicol contenant 20 mL de toluène. Une solution froide d'acide peracétique dans l'acide acétique (39% en poids, 3,0g, 15,5 mmol) est lentement introduite dans le ballon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures. Le polymère marron-jaune obtenu est isolé, puis lavé au toluène et à l'éther avant d'être séché sous vide à 75°C pendant 24 heures. L'analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée en préparant une pastille contenant 1 mg de polymère pour 100 mg de KBr anhydre.

Dosage des fonctions sulfoniques : 100 mg de polyHIPE sulfoné **P16** sont dosés par une solution aqueuse basique de KOH à la concentration  $2,2 \times 10^{-3} \text{M}$ , en présence de phénolphthaléine (0,2% dans l'éthanol), et sous agitation vigoureuse. Le taux de fonctions -SO<sub>3</sub>H a été ainsi quantifié à 0,70 mmol/g.

### **II.2.4. Synthèse des polyHIPEs-amide P17 / P18 / P19**

#### **$\alpha$ ) Condensation P6 / Acide hexanoïque : P17**

Des cubes de polyHIPE aminé **P6** ( $\phi \approx 0,95$ ) [1,10 mmol N/g (0,05 g, 0,055 mmol NH<sub>2</sub>)] sont placés dans un ballon bicol contenant 20 mL de dichlorométhane. Le ballon est successivement plongé dans l'azote liquide, puis dégazé. Cette opération de congélation / dégazage est réalisée trois fois. Le ballon est alors équipé d'un réfrigérant et d'un barreau d'agitation aimanté. Sont alors ajoutés dans le ballon l'acide hexanoïque (9,0 mg, 0,076 mmol), le pentan 1-ol (5,3 mg, 0,060 mmol, étalon interne) ainsi que le dicyclohexylcarbodiimide (11,3 mg, 0,055 mmol). Le mélange est porté à 80°C. Un précipité de N,N'-dicyclohexyl urée est très rapidement observé et augmente en quantité au cours de la réaction. La cinétique de la réaction est réalisée par chromatographie en phase gazeuse, en

suivant la disparition de l'acide hexanoïque. En fin de réaction, le polyHIPE **P17** obtenu est isolé, lavé plusieurs fois au dichlorométhane, puis séché sous vide à 60°C pendant 48 heures. L'analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée en préparant une pastille contenant 1 mg de polymère pour 100 mg de KBr anhydre.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : Carbowax

Programme de température : de 50°C (palier de 3 minutes) à 250°C, à 15°C/min

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Pentan 1-ol : 4,3 min

Acide hexanoïque : 9,5 min

#### *β) Condensation P5 / Acide hexanoïque : P18*

Des cubes de polyHIPE aminé **P5** ( $\phi \approx 0,95$ ) [0,40 mmol N/g (0,10 g, 0,040 mmol NH<sub>2</sub>)] sont placés dans un ballon bicol contenant 20 mL de dichlorométhane. Le ballon est successivement plongé dans l'azote liquide, puis dégazé. Cette opération de congélation / dégazage est réalisée trois fois. Le ballon est alors équipé d'un réfrigérant et d'un barreau d'agitation aimanté. Sont alors ajoutés dans le ballon l'acide hexanoïque (4,8 mg, 0,041 mmol), le pentan 1-ol (25,2 mg, 0,285 mmol, étalon interne) ainsi que le dicyclohexylcarbodiimide (8,0 mg, 0,04 mmol). Le mélange est porté à 80°C. Un précipité de N,N'-dicyclohexyl urée est très rapidement observé et augmente en quantité au cours de la réaction. La cinétique de la réaction est réalisée par chromatographie en phase gazeuse, en suivant la disparition de l'acide hexanoïque. En fin de réaction, le polyHIPE **P18** obtenu est isolé, lavé plusieurs fois au dichlorométhane, puis séché sous vide à 60°C pendant 48 heures. L'analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée en préparant une pastille contenant 1 mg de polymère pour 100 mg de KBr anhydre.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les mêmes conditions que **P17**.

#### *γ) Condensation P14 / Acide hexanoïque : P19*

Des cubes de polyHIPE aminé **P14-a** ( $\phi \approx 0,95$ ) [0,54 mmol NH<sub>2</sub>/g (0,05 g, 0,027 mmol NH<sub>2</sub>)] sont placés dans un ballon bicol contenant 20 mL de dichlorométhane. Le ballon est

successivement plongé dans l'azote liquide, puis dégazé. Cette opération de congélation / dégazage est réalisée trois fois. Le ballon est alors équipé d'un réfrigérant et d'un barreau d'agitation aimanté. Sont alors ajoutés dans le ballon l'acide hexanoïque (12,1 mg, 0,103 mmol), le pentan 1-ol (29,1 mg, 0,33 mmol, étalon interne) ainsi que le dicyclohexylcarbodiimide (7,5 mg, 0,038 mmol). Le mélange est porté à 80°C. Un précipité de N,N'-dicyclohexyl urée est très rapidement observé et augmente en quantité au cours de la réaction. La cinétique de la réaction est réalisée par chromatographie en phase gazeuse, en suivant la disparition de l'acide hexanoïque. En fin de réaction, le polyHIPE **P19** obtenu est isolé, lavé plusieurs fois au dichlorométhane, puis séché sous vide à 60°C pendant 48 heures. L'analyse par spectroscopie infrarouge est réalisée en préparant une pastille contenant 1 mg de polymère pour 100 mg de KBr anhydre.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les mêmes conditions que **P17**.

#### **II.2.5. Synthèse du polyHIPE-TEMPO P20**

Une solution d'ascorbate de sodium (4 g, 20 mmol) dans l'eau (50 mL) est versée sous agitation vigoureuse dans une solution de TEMPO (1,6 g, 10,0 mmol) dans l'éther éthylique (40 mL). L'agitation est maintenue jusqu'à ce que la couleur rouge foncée devienne orange clair, voire jaune. La phase étherée est séparée et séchée sur MgSO<sub>4</sub> après avoir extrait la phase aqueuse avec l'éther éthylique. L'éther est évaporé à l'évaporateur rotatif, sans chauffer, pour conduire à une huile de couleur orange. L'huile est dissoute dans le DMF anhydre (20 mL), puis versée goutte-à-goutte dans un ballon sous atmosphère d'azote, contenant NaH (suspension à 60% dans une huile minérale, 0,5 g, 12,5 mmol) et du DMF anhydre (30 mL). Après que le mélange ait été agité pendant une trentaine de minutes à température ambiante, le polyHIPE **P9-a** [0,86 mmol Cl/g (3,0 g, 2,5 mmol Cl)] est ajouté en petits dés. On agite pendant 16 heures à température ambiante. Le ballon est alors placé dans un bain eau/glace. Le polymère obtenu **P20** est isolé par filtration, lavé successivement au DMF, H<sub>2</sub>O, MeOH et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Il est ensuite séché sous vide à température ambiante.

Analyse élémentaire : Cl, 0,4 mmol/g ; N, 0,5 mmol/g

#### **II.2.6. Polymérisation du bromostyrène sur le polyHIPE-TEMPO**

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, on place le polyHIPE-TEMPO **P20** (500 mg, 0,25 mmol TEMPO) dans 10 mL de toluène. Après dégazages successifs, le 4-bromostyrène

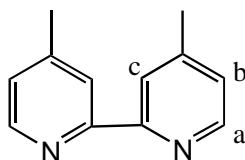
est ajouté (25 g, 136,6 mmol). Le mélange est porté à 130°C sous atmosphère d'argon, pendant 3 heures. Après retour à la température ambiante, du dichlorométhane est versé dans le ballon afin de solubiliser les oligomères en solution. La suspension est filtrée, lavée à l'aide de dichlorométhane et de méthanol. Le polyHIPE est séché sous pression réduite. Un échantillon de ce polymère est soumis à une analyse élémentaire de l'élément Br.

Analyse élémentaire : N, 0,50 mmol/g ; Br, 2,94 mmol/g.

### **II.2.7. Synthèse du polyHIPE-bipyridine P21**

#### **$\alpha$ Préparation du réactif 4-(bromoéthyl)-4'-méthyl 2,2'-bipyridine<sup>127,128</sup>**

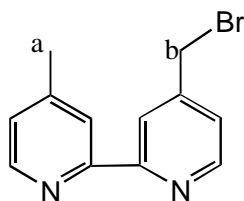
50 mL de 4-picoline, distillée dans KOH, sont placés dans un ballon contenant 2,25 g de Pd/C 5% sous argon. Le ballon est porté à reflux (160°C) pendant 70 heures. 20 mL de benzène sont alors ajoutés et le reflux est prolongé pendant 30 autres minutes. La solution à 160°C est filtrée sous vide et des cristaux blancs de 4,4'-diméthyl 2,2'-bipyridine apparaissent. Ces cristaux sont recristallisés dans l'acétate d'éthyle. Rendement : 0,46 g/g de 5% Pd/C (Littérature : 2g/g de 5% Pd/C).



*4,4'-diméthyl 2,2'-bipyridine*

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ (ppm) : 2,33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 6,95 (d, 2Ha) ; 8,06 (s, 2Hc) ; 8,30 (d, 2Hb).

La 4,4'-diméthyl 2,2'-bipyridine (2,0 g, 10,8 mmol), le N-bromosuccinimide (2,0 g, 11,2 mmol) et l'AIBN (50 mg) sont placés dans un ballon contenant 40 mL de CCl<sub>4</sub>. Le ballon est porté à reflux pendant deux heures, sous atmosphère d'argon. Après retour à la température ambiante, le produit est filtré puis séché. Rendement de la 4-(bromoéthyl)-4'-méthyl 2,2'-bipyridine: 64%.



*4-(bromoéthyl)-4'-méthyl 2,2'-bipyridine*

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm})$  : 2,15 (s, 3Ha,  $\text{CH}_3$ ) ; 2,67 (s, 2Hb,  $\text{CH}_2$ ) ; 6,95 (d, 2H) ; 8,06 (s, 2H) ; 8,30 (d, 2H).

*$\beta$ ) Substitution nucléophile de 4-(bromoéthyl)-4'-méthyl 2,2'-bipyridine*

*sur P8*

Des cubes de polyHIPE **P8-a** ( $\phi \approx 0,95$ ) [1,90 mmol S/g (0,24 g, 0,46 mmol OH)] sont placés dans un ballon bicol de 100 mL. Une solution de KOH est préparée en dissolvant 52 mg de KOH dans 50 mL de dioxane 1,4. Cette solution est versée dans le ballon contenant le polyHIPE. Le mélange est porté à 70°C pendant 24 heures, en agitant doucement. Au bout de 24 heures, 4 équivalents de 4-(bromoéthyl)-4'-méthyl 2,2'-bipyridine synthétisé (473 mg, 1,80 mmol) sont ajoutés à la solution en maintenant la température à 70°C. La réaction est prolongée 24 heures. Le polymère résultant **P21** est isolé par filtration, puis purifié par extraction au Soxhlet par l'acétone pendant 48 heures. Le polymère purifié est séché.

FT-IR (KBr) : 1384,0  $\text{cm}^{-1}$  (C=N), 1346  $\text{cm}^{-1}$  C=N)

Analyse élémentaire : N, 0,90 mmol/g ; S, 1,35 mmol/g

**II.3. Extraction sélective par les polyHIPEs fonctionnels**

Les polyHIPEs aminés **P5**, **P6** et **P14** ont été utilisés en colonne pour extraire les isocyanates. La solution d'isocyanate DMPI 2,6 est préparée dans le toluène en présence d'un étalon interne, le décane. Celle de HexNCO est préparée dans le tétrachlorure de carbone. Ces solutions sont forcés à imprégner les colonnes de polyHIPEs, par application d'une faible pression. De retour à pression atmosphérique, les solutions d'isocyanates circulent dans la structure du polyHIPE par gravité. Les extractions se déroulent à température ambiante, pendant 24 heures. Au bout de 24 heures, les solutions d'isocyanates sont récupérées en

purgeant les colonnes, puis analysées par chromatographie (cas du DMPI 2,6 ) ou spectroscopie (cas de HexNCO).

Le polyHIPE-isocyanate **P15** est utilisé sous forme de dés, placés dans un ballon. Une solution de 2-chlorobenzyl amine dans le tétrachlorure de carbone est alors introduite dans le ballon. La suspension est lentement agitée à l'aide d'un barreau suspendu, à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite la solution d'amine est prélevée pour une analyse spectroscopique.

Les quantités en polymère, produits et solvant utilisés pour les différentes extractions, sont répertoriées dans le Tableau suivant.

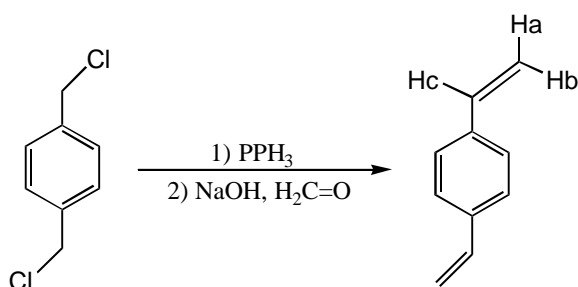
PolyHIPE Extracteur	Masse de polyHIPE	Espèce à extraire	Etalon interne	Solvant
<b>P5-b</b>	600 mg en colonne	DMPI 2,6 60 mg; 0,41 mmol	Décane 61 mg; 0,43 mmol	Toluène 40 mL
	200 mg en colonne	HexNCO 7,6 mg; 0,06 mmol	-	CCl <sub>4</sub> 10 mL
<b>P6-b</b>	400 mg en colonne	DMPI 2,6 69 mg; 0,47 mmol	Décane 60 mg; 0,42 mmol	Toluène 40 mL
	200 mg en colonne	HexNCO 7,6 mg; 0,06 mmol	-	CCl <sub>4</sub> 10 mL
<b>P14-b</b>	200 mg en colonne	DMPI 2,6 62 mg; 0,44 mmol	Décane 58 mg; 0,41 mmol	Toluène 40 mL
	200 mg en colonne	HexNCO 7,6 mg; 0,06 mmol	-	CCl <sub>4</sub> 10 mL
<b>P15-a</b>	300 mg en dés	2-chlorobenzyl amine 12 mg; 0,08 mmol	-	CCl <sub>4</sub> 10 mL



## Partie III : Applications de PolyHIPEs Fonctionnels aux Réactions de Réduction et Cyclisation Radicalaires

### III.1. Synthèse des monomères

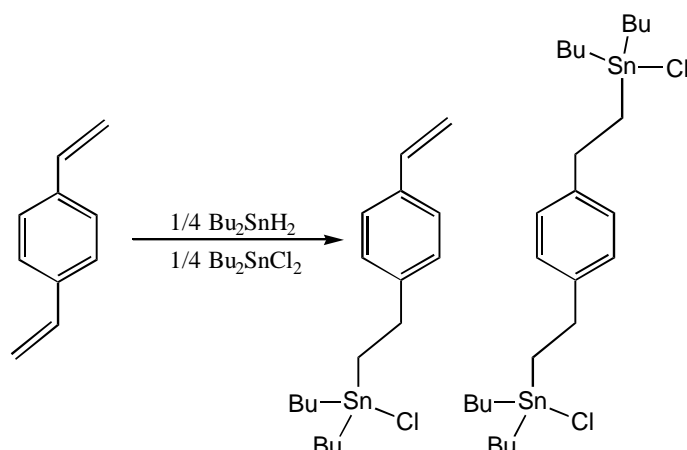
#### III.1.1. Synthèse du *para*-divinylbenzène (*p*-DVB)



Une solution de  $\alpha,\alpha'$ -dichloro-*p*-xylène (20 g, 114 mmol) et de triphénylphosphine (66 g, 252 mmol), dissous dans 300 mL de diméthylformamide (DMF), est chauffée à reflux sous agitation magnétique dans un ballon de 500 mL pendant trois heures. On laisse le mélange refroidir à température ambiante puis le précipité obtenu est filtré, lavé avec du DMF, et séché sous vide à 60°C pour donner 77 g (96% de rendement) de 1,4-bis(chlorure de triphénylphosphonium)xylène. Le sel de phosphonium est alors mis en suspension dans 400 mL d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37% (3,60 mol), puis on ajoute goutte à goutte 200 mL de soude à 12,5 mol/L (2,50 mol), de façon à ce que la température de la solution ne dépasse pas 40°C. On laisse agiter pendant trois heures, puis le précipité blanc formé est filtré et lavé avec de l'éther de pétrole. Le filtrat est extrait à l'éther de pétrole (3x50 mL), lavé à neutralité avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, puis séché sur MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé sous vide pour donner 14 g (94% de rendement) de *p*-DVB sous forme d'une huile incolore qui cristallise quand elle est stockée à 5°C.

F = 25-28°C.

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ (ppm) : 5,3 (d, 2H,  $J_{\text{H-H cis}} = 11\text{Hz}$ , Ha) ; 5,8 (d, 2H,  $J_{\text{H-H trans}} = 18\text{Hz}$ , Hb) ; 6,7 (dd, 2H,  $J_{\text{H-H trans}} = 18\text{Hz}$ ,  $J_{\text{H-H cis}} = 11\text{Hz}$ , Hc) ; 7,4 (s, 4H, H aromatiques).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ (ppm) : 113,8 (C vinylique) ; 126,4 (C aromatique) ; 136,5 (C aromatique) ; 137,2 (C vinylique).

III.1.2. Synthèse du chlorure de dibutyl[2-(4-vinyl)phényl]éthylétain (A) $\alpha$ ) Synthèse de l'hydrure de dibutylétain ( $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ )

Dans un tricol de 500 mL, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 11,1 g (294 mmol) de  $\text{NaBH}_4$  et on purge le montage avec  $\text{N}_2$ . On ajoute 200 mL d' $\text{H}_2\text{O}$ , le ballon est refroidit avec un bain eau-glace et une solution de  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  (18 g, 59 mmol) dissous dans 200 mL de diéthyléther est ajoutée goutte à goutte pendant 45 min sous agitation. Après l'addition, la solution est agitée 15 min supplémentaires à température ambiante puis les deux phases sont séparées. La phase organique est lavée avec 2x50 mL d'eau, séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , puis concentrée sous vide pour conduire à 10,7 g (77% de rendement) de  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ , sous forme d'une huile jaune pâle utilisée telle quelle pour l'hydrostannation.

- IR :  $\nu_{\text{Sn-H}} = 1820 \text{ cm}^{-1}$ .

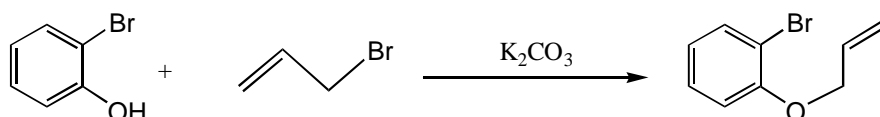
 $\beta$ ) Hydrostannation

Dans un bicol de 100 mL, on place 18,2 g (140 mmol) de p-divinylbenzène, et 10,5 g (34 mmol) de  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  et le montage est purgé avec  $\text{N}_2$ . L'hydrure de dibutylétain (8,1 g, 34 mmol) est ajouté goutte à goutte et la solution est agitée une nuit à température ambiante. Le mélange obtenu est purifié par chromatographie sur silice (éluant : éther de pétrole). On récupère 26 g (99% de rendement) d'un mélange de produits issus de la mono et de la di-

addition (90% de mono-addition et 10% de di-addition, estimés d'après la RMN  $^1\text{H}$ ). Ce mélange est ensuite utilisé tel quel lors des polymérisations.

- RMN  $^1\text{H}$  (produit majoritaire) ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm})$  : 0,8-1,8 (m, 20H, H aliphatiques) ; 3,0 (t, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 8\text{Hz}$ ,  $J_{\text{H-Sn}} = 75\text{Hz}$ , Ph- $\underline{\text{CH}_2}$ -) ; 5,2 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10\text{Hz}$ , Ha) ; 5,7 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 18\text{Hz}$ , Hb) ; 6,7 (dd, 1H,  $J_{\text{trans}} = 18\text{Hz}$ ,  $J_{\text{cis}} = 10\text{Hz}$ , Hc) ; 7,2 (d, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 9\text{Hz}$ , H aromatiques) ; 7,4 (d, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 9\text{Hz}$ , H aromatiques).
- RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm})$  : 13,6 ( $\text{CH}_3$ ) ; 15,3 ( $-\underline{\text{CH}_2}$ -SnBu $_2$ ,  $J_{\text{C-Sn}}$  non mesurable) ; 19,7 ( $-\underline{\text{CH}_2}$ -Sn,  $J_{\text{C-Sn}} = 189\text{Hz}$ ) ; 26,8 ( $\text{CH}_3$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - ,  $J_{\text{C-Sn}} = 32\text{Hz}$ ) ; 27,8 ( $-\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2$ -Sn,  $J_{\text{C-Sn}} = 13\text{Hz}$ ) ; 31,3 (Ph- $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2$ -Sn,  $J_{\text{C-Sn}} = 15\text{Hz}$ ) ; 113,3 (C vinylique) ; 126,6 (C aromatique,  $J_{\text{C-Sn}} = 32\text{Hz}$ ) ; 128,0 ; 135,8 ; 136,5 ; 142,1 (3C aromatiques et 1C vinylique).

### III.1.3. Synthèse du 1-allyloxy-2-bromobenzène



Dans un ballon de 100 mL, on place 5,0 g de 2-bromophénol (28,9 mmol), 3,5 g de bromure d'allyle (28,9 mmol), 6,0 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (43,4 mmol), et 25 mL d'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 10 heures. Après avoir laissé refroidir, on rajoute 50 mL d'eau et 50 mL de dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite avec 2x15 mL de dichlorométhane, la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis concentrée sous vide pour donner 5,3 g (86% de rendement) de 1-allyloxy-2-bromobenzène, sous forme d'une huile orange utilisée sans autre purification.

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm})$  : 4,6 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 5,3-5,6 (m, 2H, H vinyliques) ; 6,1 (m, 1H, H vinylique) ; 6,7-7,6 (m, 4H, H aromatiques).
- RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm})$  : 69,6 (O- $\text{CH}_2$ ) ; 112,3 ; 113,6 ; 117,7 ; 122,1 ; 128,5 ; 132,7 ; 133,5 et 155,0 (C aromatiques et vinyliques).

## III.2. Synthèse des polymères

### III.2.1. Synthèse de PH-SnCl

Les polyHIPEs de type PH-SnCl sont préparés selon la procédure générale décrite précédemment. La phase continue est formée de trois monomères : le monomère organostannique (A), le styrène et le DVB. La composition de la phase organique et la fraction volumique en eau incorporée diffèrent selon le support PH-SnCl préparé. Ces informations sont rassemblées dans le Tableau suivant.

PolyHIPE	n <sup>a</sup> Monomère (A) (m <sup>b</sup> )	n Styrène (m)	n DVB (m)	Volume d'eau (fraction vol.φ)	Taux de SnCl <sup>c</sup> (mmol/g)
PH-SnCl a	2,5 mmol (1,20g)	31,0 mmol (3,25g)	9,0 mmol (1,25g)	50 mL (φ=90%)	0,30
PH-SnCl b	3,6 mmol (1,70g)	27,6 mmol (2,90g)	7,7 mmol (1,00g)	100 mL (φ=93%)	0,35
PH-SnCl c	7,2 mmol (3,40g)	55,3 mmol (5,75g)	15,4 mmol (2,00g)	100 mL (φ=90%)	0,34

<sup>a</sup> nombre de mole

<sup>b</sup> masse

<sup>c</sup> déterminé par analyse élémentaire de l'étain

### III.2.2. Synthèse de PH-SnH

Dans un ballon bicol de 25 mL, on place **PH-SnCl c** (140 mg, 0,05 mmol) en suspension dans 15 mL de DIGLYME distillé sur Na. Le montage est dégazé trois fois, puis mis sous argon. On ajoute 20 équivalents de NaBH<sub>4</sub> (48,2 mg, 1,00 mmol) dissous dans un minimum de DIGLYME. On place le ballon dans un bain d'huile à 70°C. Une première réaction est réalisée pendant deux heures sous agitation, puis une seconde pendant 12 heures, conduisant respectivement aux polymères **PH-SnH c(1)** et **PH-SnH c(2)**. Les polymères sont filtrés, lavés abondamment à l'eau, EtOH et Et<sub>2</sub>O, puis immédiatement utilisés.

#### Dosage des fonctions SnH par réduction du 1-iododécane

Dans un ballon bicol de 25 mL, on place les polymères **PH-SnH c(1)** et **(2)** (140 mg, taux de SnH inconnu) en suspension dans 15 mL de THF. Le montage est dégazé trois fois, puis mis sous argon. On ajoute un équivalent de 1-iododécane (13,8 mg, 0,05 mmol) en présence d'un

équivalent de dodécane (8,5 mg, 0,05 mmol, étalon interne) et d'AIBN (0,05 éq). On place le ballon dans un bain d'huile à 70°C. On laisse réagir toute une nuit à 70°C. Le taux de décane formé par réduction du 1-iododécane est suivi par chromatographie gazeuse.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5 MS

Programme de température : de 95°C à 170°C, à 10°C/min

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Décane : 2,5 min

Dodécane : 4,0 min

Iododécane : 6,0 min

### III.2.3. Synthèse de PH-SAc

On place le (vinyl)polystyrène polyHIPE **PH-VP** (500 mg, 1,5 mmol vinyl) dans 10 mL de toluène. On dégaze trois fois. On ajoute 5 équivalents d'acide thioacétique (570 mg, 7,5 mmol) en présence d'AIBN (1% mol/vinyl, 5 mg). On chauffe à 80°C sous azote pendant 48 heures. De l'AIBN est régulièrement ajouté, en petites quantités, pendant la réaction. Le polyHIPE obtenu **PH-SAc** est extrait au Soxhlet par l'acétone pendant 48 heures. Le polymère est alors séché.

Analyse élémentaire : S, 1,50 mmol/g.

FT-IR (KBr) : bande C=O à 1690 cm<sup>-1</sup>

### III.2.4. Réduction des groupements thioacétates de PH-SAc

#### *α) Réduction par LiBH<sub>4</sub> dans Et<sub>2</sub>O*

On place le polymère **PH-SAc** (300 mg, 0,50 mmol thioacétate) dans 30 mL d'une solution de LiBH<sub>4</sub> (195 mg, 9,00 mmol) dans l'éther. On dégaze trois fois le mélange, puis on laisse réagir à TA pendant 24 heures. Le polymère est ensuite lavé à l'éther puis séché.

*β) Réduction par HCl/H<sub>2</sub>O*

On place le polymère **PH-SAc** (200 mg, 0,31 mmol thioacétate) dans 12 mL de 1,4-dioxane et 8 mL d'une solution aqueuse de HCl 35%. On dégaze trois fois le mélange, puis on laisse réagir, sous N<sub>2</sub>, à 70°C pendant 2 jours. Le mélange est ensuite filtré, le polymère extrait à l'acétone puis séché.

*γ) Réduction par BuNH<sub>2</sub> dans DMF*

On place le polymère **PH-SAc** (250 mg, 0,40 mmol thioacétate) dans 10 mL de DMF. On ajoute la butylamine (276 mg, 3,75 mmol) et le borotétrahydruure de sodium (2,0 mg). Le mélange est dégazé puis placé dans un schlenk. On laisse réagir à 100°C pendant 24 heures. La solution est alors versée dans un grand volume d'acide chlorhydrique 1M. On filtre et on lave à l'eau suivie du méthanol. On sèche sous pression réduite.

*δ) Dosage des fonctions SH de PH-SH*

On place le polymère **PH-SH** (300 mg, *estimation* : 0,15 mmol SH) dans une solution de dichlorométhane contenant du chlorure de trichloroacétyle (273 mg, 1,50 mmol) et de la triéthylamine (151 mg, 1,50 mmol). La suspension est dégazée puis laissée à réagir à 50°C (reflux) pendant 3 heures. Elle est ensuite filtrée, puis le polymère résultant est extrait au Soxhlet par le dichlorométhane. Le polymère est séché.

**III.3. Réactions de réduction radicalaire**

**III.3.1. Réduction du 1-bromoadamantane**

*α) Par PH-SnCl*

La réduction radicalaire du 1-bromoadamantane a été réalisée avec trois supports **PH-SnCl** différents notés **a**, **b** et **c**. Nous indiquons ici la procédure générale utilisée pour chacun des supports.

Dans un ballon tricol de 50 mL, on place **PH-SnCl** découpé en dés (environ 5mm de côté) (0,1 équivalent) dans 15 mL de GLYME. On ajoute le 1-bromoadamantane (1

équivalent) et le dodécane (1 équivalent, étalon interne). Le tricol est refroidi à l'aide d'azote liquide, puis quand le mélange est gelé, on dégaze. On laisse reposer jusqu'à température ambiante, puis l'expérience est renouvelée deux fois. On purge ensuite à l'argon. On ajoute le  $\text{NaBH}_4$  (2 équivalents) et l'AIBN (0,05 équivalent). Le tricol est placé dans un bain d'huile à  $90^\circ\text{C}$ , avec le système d'agitation suspendue et sous atmosphère d'argon. Le taux d'adamantane formé par réduction du 1-bromoadamantane est suivi par chromatographie gazeuse.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5 MS

Programme de température : de  $95^\circ\text{C}$  à  $160^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Adamantane : 3,2 min

Dodécane : 4,0 min

Bromoadamantane : 6,2 min

### $\beta$ ) Par le couple $\text{Et}_3\text{SiH} / \text{PH-SH}$

On place le 1-bromoadamantane (540 mg, 2,5 mmol) dans 20 mL de cyclohexane. On ajoute le triéthylsilane (580 mg, 5 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), le décane (355 mg, 2,5 mmol, étalon interne) et **PH-SH** (166 mg, 0,05 mmol SH). Le mélange est agité magnétiquement et porté à reflux ( $90^\circ\text{C}$ ) pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux d'adamantane formé par réduction du 1-bromoadamantane est suivi par chromatographie gazeuse.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5

Programme de température : de  $95^\circ\text{C}$  à  $180^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Triéthylsilane : 1,5 min

Adamantane : 2,8 min

Décane : 2,2 min

Bromoadamantane : 5,1 min

*γ) Par Et<sub>3</sub>SiH sans PH-SH*

On place le 1-bromoadamantane (540 mg, 2,5 mmol) dans 20 mL de cyclohexane. On ajoute le triéthylsilane (580 mg, 5 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), le décane (355 mg, 2,5 mmol, étalon interne). Le mélange est agité magnétiquement et porté à reflux (90°C) pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux d'adamantane formé par réduction du 1-bromoadamantane est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en β).

*δ) Par Et<sub>3</sub>SiH / dodécane-thiol*

On place le 1-bromoadamantane (540 mg, 2,5 mmol) dans 20 mL de cyclohexane. On ajoute le triéthylsilane (580 mg, 5 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), le décane (355 mg, 2,5 mmol, étalon interne) et le dodécane-thiol (10 mg, 0,05 mmol SH/g). Le mélange est agité magnétiquement et porté à reflux (90°C) pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux d'adamantane formé par réduction du 1-bromoadamantane est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en β).

**III.3.2. Réduction du chlorobenzène**

*α) Par le couple Et<sub>3</sub>SiH / PH-SH*

On place le chlorobenzène (112,5 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), l'octane (114 mg, 1,0 mmol, étalon interne) et **PH-SH** (65 mg, 0,02 mmol SH). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de benzène formé par réduction du chlorobenzène est suivi par chromatographie gazeuse.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5

Programme de température : de 90°C à 115°C, à 5°C/min

Pression : 10 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :



Benzène : 2,9 min

Octane : 3,5 min

Chlorobenzène : 3,9 min

#### *β) Par Et<sub>3</sub>SiH sans PH-SH*

On place le chlorobenzène (112,5 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), l'octane (114 mg, 1,0 mmol, étalon interne). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de benzène formé par réduction du chlorobenzène est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en α).

#### *γ) Par Et<sub>3</sub>SiH / dodécane-thiol*

On place le chlorobenzène (112,5 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), l'octane (114 mg, 1,0 mmol, étalon interne) et le dodécane-thiol (4 mg, 0,02 mmol SH). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de benzène formé par réduction du chlorobenzène est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en α).

### **III.3.3. Réduction du bromobenzène**

#### *α) Par le couple Et<sub>3</sub>SiH / PH-SH*

On place le bromobenzène (157 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), le décane (142 mg, 1,0 mmol, étalon interne) et **PH-SH** (65 mg, 0,02 mmol SH). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de benzène formé par réduction du bromobenzène est suivi par chromatographie gazeuse.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5

Programme de température : de 90°C à 180°C, à 10°C/min

Pression : 10 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Benzène : 2,1 min

Bromobenzène : 3,1 min

Décane : 3,5 min

#### *β) Par Et<sub>3</sub>SiH sans PH-SH*

On place le bromobenzène (157 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), le décane (142 mg, 1,0 mmol, étalon interne). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de benzène formé par réduction du bromobenzène est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en α).

#### *γ) Par Et<sub>3</sub>SiH / dodécane-thiol*

On place le bromobenzène (157 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), le décane (142 mg, 1,0 mmol, étalon interne) et le dodécane-thiol (4 mg, 0,02 mmol). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de benzène formé par réduction du bromobenzène est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en α).

### **III.3.4. Réduction du 1-iododécane**

#### *α) Par le couple Et<sub>3</sub>SiH / PH-SH*

On place le 1-iododécane (268 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de cyclohexane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), l'octane (114 mg, 1,0 mmol, étalon interne) et **PH-SH** (65 mg, 0,02 mmol SH). Le mélange est agité magnétiquement et

porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de décane formé par réduction du 1-iododécane est suivi par chromatographie gazeuse.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5

Programme de température : de 90°C à 200°C, à 10°C/min

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Octane : 1,6 min

Décane : 2,5 min

Iododécane : 7,5 min

#### *β) Par Et<sub>3</sub>SiH sans PH-SH*

On place le 1-iododécane (268 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de cyclohexane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), l'octane (114 mg, 1,0 mmol, étalon interne). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de décane formé par réduction du 1-iododécane est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en α).

#### *γ) Par Et<sub>3</sub>SiH / dodécane-thiol*

On place le 1-iododécane (268 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de cyclohexane. On ajoute le triéthylsilane (232 mg, 2 mmol), le DLP (20 mg, 0,05 mmol), l'octane (114 mg, 1,0 mmol, étalon interne) et le dodécane-thiol (4 mg, 0,02 mmol). Le mélange est agité magnétiquement et porté à 90°C pendant une heure, sous atmosphère d'argon. Le taux de décane formé par réduction du 1-iododécane est suivi par chromatographie gazeuse.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en α).

### III.4. Réactions de cyclisation radicalaire

#### III.4.1. Cyclisation de HEX-Br

##### $\alpha$ ) Par PH-SnH

Dans un ballon tricol, on place 1 équivalent de 6-bromohex 1-ène (25,5 mg, 0,15 mmol) dans 6 mL de benzène contenant 1 équivalent d'octane (étalon interne, 17,5 mg, 0,15 mmol) et 0,05 équivalent d'AIBN. La solution est dégazée et mise sous argon. On prélève un peu de la solution pour l'analyse chromatographique, puis on ajoute 1 équivalent d'hydrure d'étain de **PH-SnH** (500 mg, 0,15 mmol). Le ballon est placé dans un bain thermostaté à 60°C. La formation de méthylcyclopentane et d'hexène est suivie par CPG en prélevant périodiquement à l'aide d'une seringue 0,05 mL de la solution.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5

Programme de température : de 50°C à 250°C, à 15°C/min avec un palier de 3 minutes à 50°C.

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Hexène : 1,8 min

Méthylcyclopentane : 2,3 min

Octane : 4,3 min

6-bromohex 1-ène : 6,4 min

##### $\beta$ ) Par Et<sub>3</sub>SiH / PH-SH

Dans un schlenk, on place 1 équivalent de 6-bromohex 1-ène (165 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane contenant 1 équivalent d'octane (étalon interne, 114 mg, 1,0 mmol) et 0,05 équivalent de DLP (20 mg). La solution est dégazée et mise sous argon. On prélève un peu de la solution pour l'analyse chromatographique, puis on ajoute 0,02 (respectivement 0,05) équivalent de fonction SH de **PH-SH** (65 mg, 0,02 mmol (resp. 162 mg, 0,05 mmol)) et 2 (resp. 10, 20, 40, 100, 200) équivalents de triéthylsilane (232 mg (resp. 1160, 2320, 4640, 11600, 23200 mg), 2 mmol (resp. 10, 20, 40, 100, 200 mmol)). Le schlenk est placé dans un

bain thermostaté à 70°C. La formation de méthylcyclopentane et d'hexène est suivie par CPG en prélevant périodiquement à l'aide d'une seringue 0,05 mL de la solution.

Mêmes conditions chromatographiques en phase gazeuse qu'en  $\alpha$ ).

Les conditions chromatographiques du couplage GC/MS sont les suivantes : colonne DB-5 ; programme de température de 35°C à 310°C, avec un palier de 5 minutes à 35°C ; vitesse de chauffage : 8°C/min ; pression gaz vecteur : 10 Psi.

#### $\gamma$ ) Par $Et_3SiH$ / dodécane-thiol

Dans un schlenk, on place 1 équivalent de 6-bromohex 1-ène (165 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane contenant 1 équivalent d'octane (étalon interne, 114 mg, 1,0 mmol) et 0,05 équivalent de DLP (20 mg). La solution est dégazée et mise sous argon. On prélève un peu de la solution pour l'analyse chromatographique, puis on ajoute 0,02 (respectivement 0,05) équivalent de fonction SH de dodécane-thiol (4 mg, 0,02 mmol (resp. 10 mg, 0,05 mmol)) et 2 (resp. 40) équivalents de triéthylsilane (232 mg (resp. 4640 mg), 2 mmol (resp. 40 mmol)). Le schlenk est placé dans un bain thermostaté à 70°C. La formation de méthylcyclopentane et d'hexène est suivie par CPG en prélevant périodiquement à l'aide d'une seringue 0,05 mL de la solution.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en  $\alpha$ ).

#### $\delta$ ) Par $Et_3SiH$ sans thiol

Dans un schlenk, on place 1 équivalent de 6-bromohex 1-ène (165 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane contenant 1 équivalent d'octane (étalon interne, 114 mg, 1,0 mmol) et 0,05 équivalent de DLP (20 mg). La solution est dégazée et mise sous argon. On prélève un peu de la solution pour l'analyse chromatographique, puis on ajoute 2 (resp. 10, 20, 40) équivalents de triéthylsilane (232 mg (resp. 1160, 2320, 4640 mg), 2 mmol (resp. 10, 20, 40 mmol)). Le schlenk est placé dans un bain thermostaté à 70°C. La formation de méthylcyclopentane et d'hexène est suivie par CPG en prélevant périodiquement à l'aide d'une seringue 0,05 mL de la solution.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en  $\alpha$ ).

### III.4.2. Cyclisation de AllBzBr

#### $\alpha$ ) Par PH-SnCl

Dans un ballon tricol de 50 mL, on place 0,1 équivalent **PH-SnCl** découpé en dés (environ 5mm de côté) (300 mg, 0,1 mmol SnCl) dans 15 mL de GLYME. On ajoute 1 équivalent de 1-allyloxy 2-bromobenzène (215 mg, 1,0 mmol) et 1 équivalent de décane (142 mg, 1,0 mmol, étalon interne). Le tricol est refroidi à l'aide d'azote liquide, puis quand le mélange est gelé, on dégaze. On laisse reposer jusqu'à température ambiante, puis l'expérience est renouvelée deux fois. On purge ensuite à l'argon. On ajoute 2 équivalents de NaBH<sub>4</sub> (75,5 mg, 2,0 mmol) et 0,05 équivalent d'AIBN. Le tricol est placé dans un bain d'huile à 80°C, avec le système d'agitation suspendue et sous atmosphère d'argon. La formation des produits **AllBzH** et **MBF** est suivie par chromatographie gazeuse.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5MS

Programme de température : de 50°C à 110°C, à 8°C/min, puis de 110°C à 160°C, à 15°C/min.

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

AIBN : 3,9 ; 4,7 ; 6,4 min

Décane : 4,2 min

AllBzH : 5,5 min

MBF : 6,1 min

AllBzBr : 9,7 min

#### $\beta$ ) Par Et<sub>3</sub>SiH / PH-SH

Dans un schlenk, on place 1 équivalent de 1-allyloxy 2-bromobenzène (213 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane contenant 1 équivalent d'octane (étalon interne, 114 mg, 1,0 mmol) et 0,05 équivalent de DLP (20 mg). La solution est dégazée et mise sous argon. On prélève un peu de la solution pour l'analyse chromatographique, puis on ajoute 0,05 équivalent de fonction SH de **PH-SH** (162 mg, 0,05 mmol) et 2 (resp. 25, 50, 75) équivalents de triéthylsilane (232 mg (resp. 2900, 5800, 8700 mg), 2 mmol (resp. 25, 50, 75 mmol)). Le schlenk est placé dans un bain thermostaté à 70°C. La formation du 2,3-dihydro 3-

méthylbenzofurane et du allyloxybenzène est suivie par CPG en prélevant périodiquement à l'aide d'une seringue 0,05 mL de la solution.

Les chromatogrammes sont obtenus dans les conditions suivantes :

Colonne : DB-5

Programme de température : de 55°C à 110°C, à 8°C/min, puis de 110°C à 200°C, à 15°C/min.

Pression : 15 Psi.

Les temps de réaction sont les suivants :

Allyloxybenzène : 5,5 min

2,3-dihydro 3-méthylbenzofurane : 6,1 min

Octane : 4,3 min

1-allyloxy 2-bromobenzène : 10,0 min

#### *γ) Par Et<sub>3</sub>SiH / dodécane-thiol*

Dans un schlenk, on place 1 équivalent de 1-allyloxy 2-bromobenzène (213 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane contenant 1 équivalent d'octane (étalon interne, 114 mg, 1,0 mmol) et 0,05 équivalent de DLP (20 mg). La solution est dégazée et mise sous argon. On prélève un peu de la solution pour l'analyse chromatographique, puis on ajoute 0,05 équivalent de fonction SH de dodécane-thiol (9 mg) et 2 (resp.75) équivalents de triéthylsilane (232 mg (resp.8700 mg), 2 mmol (resp.75 mmol)). Le schlenk est placé dans un bain thermostaté à 70°C. La formation du 2,3-dihydro 3-méthylbenzofurane et du allyloxybenzène est suivie par CPG en prélevant périodiquement à l'aide d'une seringue 0,05 mL de la solution.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en β).

#### *δ) Par Et<sub>3</sub>SiH sans thiol*

Dans un schlenk, on place 1 équivalent de 1-allyloxy 2-bromobenzène (213 mg, 1,0 mmol) dans 10 mL de n-heptane contenant 1 équivalent d'octane (étalon interne, 114 mg, 1,0 mmol) et 0,05 équivalent de DLP (20 mg). La solution est dégazée et mise sous argon. On prélève un peu de la solution pour l'analyse chromatographique, puis on ajoute 2 (resp.75) équivalents de triéthylsilane (232 mg (resp.8700 mg), 2 mmol (resp.75 mmol)). Le schlenk est

placé dans un bain thermostaté à 70°C. La formation du 2,3-dihydro 3-méthylbenzofurane et du allyloxybenzène est suivie par CPG en prélevant périodiquement à l'aide d'une seringue 0,05 mL de la solution.

Mêmes conditions chromatographiques qu'en  $\beta$ ).



## **BIBLIOGRAPHIE**



- (1) S.J.Shuttleworth, S.M.Allin, P.K.Sharma, *Synthesis*, 1217 (1997)
- (2) P.Hodge dans : *Synthesis and separations using functional polymers*, chap.2, D.C.Sherrington, P.Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1988)
- (3) D.C.Sherrington dans : *Polymer supported reactions in organic synthesis*, chap.1, P.Hodge, D.C.Sherrington (Eds), Wiley, Chichester (1980)
- (4) W.T.Ford dans : *Polymeric reagents and catalysts*, W.T.Ford (Ed.), A.C.S. Symposium Series, Washington, 308 (1986)
- (5) J.M.Burlitch, R.C.Winterton, *J.Am.Chem.Soc.*, **97**, 5605 (1975)
- (6) M.E.Wilson, J.A.Wilson, M.J.Kurth, *Macromolecules*, **30**, 3340 (1997)
- (7) R.L.Albright, *React.Polym.*, **4**, 155 (1986)
- (8) K.Smith dans : *Solid supports and catalysts in organic synthesis*, Ellis Horwood (Ed.) (1992)
- (9) P.E.Garrou, B.C.Gates dans : *Synthesis and separations using functional polymers*, chap.3, D.C.Sherrington, P.Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1988)
- (10) A.Guyot, M.Bartholin, *Prog.Polym.Sci.*, **8**, 277 (1982)
- (11) D.C.Sherrington, *Brit.Polym.J.*, **16**, 164 (1984)
- (12) A.Guyot dans : *Synthesis and separations using functional polymers*, chap.1, D.C.Sherrington, P.Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1988)
- (13) T.R.E.Kressman, J.R.Millar, D.G.Smith, *J.Chem.Soc.*, 218 (1963)
- (14) T.R.E.Kressman, J.R.Millar, D.G.Smith, *J.Chem.Soc.*, 304 (1965)
- (15) K.Dusek, W.Heitz, J.Malinsky, J.Seidl, *Adv.Polym.Sci.*, **5**, 113 (1967)
- (16) J.Kiefer, J.L.Hedrick, J.G.Hilborn, *Adv.Poly.Sci.*, 135 (1999)
- (17) K.J.Lissant dans : *Emulsions and Emulsions Technology*, Part.1, Ch.1, Marcel Dekker, New York (1974)
- (18) E.C.Peters, F.Svec, J.M.J.Fréchet, *Adv.Mater.*, **11**, 14 (1999)
- (19) D.Barby, Z.Haq, *Eur.Pat.* 0,060,138 (Unilever, 1982)
- (20) W.R.Even, D.P.Gregory, *MRS Bulletin*, 29 (1994)
- (21) Z.Haq, *US.Pat.*4,536,521 (1985)
- (22) K.Jones, B.Loithian, A.Martin, G.Taylor, Z.Haq, *US.Pat.* 4,611,014 (1986)
- (23) K.Shinoda, S.Friberg dans : *Emulsions and Solubilisation*, Wiley & Sons, New York (1986)
- (24) E.S.R.Gopal dans : *Principles of Emulsion Formation, Emulsion Science*, P.Sherman (Ed.), Academic Press, London (1968)
- (25) D.J.Shaw dans *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, chap.10, 4<sup>th</sup> ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford (1992)
- (26) R.J.Hunter dans : *Foundations of Colloid Science*, Oxford : Clarendon (1991)
- (27) D.Rogez, S.Marti, J.Nervo, G.Riess, *Makrom.Chem.*, **176**, 1393 (1975)
- (28) S.Marti, J.Nervo, J.Periard, G.Riess, *Coll.Polym.Sci.*, **253**, 220 (1975)
- (29) W.D.Bancroft, *J.Phys.Chem.*, **17**, 501 (1913)
- (30) W.D.Bancroft, *J.Phys.Chem.*, **19**, 275 (1915)
- (31) W.C.Griffin, *J.Soc.Cosmetic Chem*, **1**, 311 (1949)
- (32) D.H.Smith, *J.Coll.Interf.Sci.*, **108**, 471 (1985)
- (33) J.Boyd, C.Parkinson, P.Sherman, *J.Coll.Interf.Sci.*, **41**, 359 (1972)
- (34) O.Mondain-Monval, F.Léal-Calderon, J.Bibette, *J.Phys.II*, **6**, 1313 (1996)
- (35) B.Bergensstand, P.M.Claesson dans : *Food Emulsions*, 2<sup>nd</sup> ed., K.Larsson, S.E.Friberg (Eds.), Marcel Dekker, New York (1990)
- (36) J.A.Kitchener, P.R.Musselwhite dans : *The Theory of Stability of Emulsions, Emulsion Science*, P.Sherman (Ed.), Academic Press, London (1968)
- (37) A.Vrij, *Pure & Applied Chem.*, **48**, 471 (1976)
- (38) I.M.Lifshitz, *Sov.Phys.*, **2**, 73 (1956)

- (39) C.Wagner, B.Bunsenges, *Phys.Chem.*, **65**, 581 (1961)
- (40) B.V.Derjaguin, L.Landau, *Acta Phys.Chim. USSR*, **14**, 633 (1941)
- (41) E.J.W.Verwey, J.Th.G.Overbeek dans : *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier (1948)
- (42) P.Omarjee-Rivière, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux I (2000)
- (43) H.M.Princen, *J.Coll.Interf.Sci.*, **134**, 188 (1990)
- (44) T.G.Mason, J.Bibette, *Phys.Rev.Lett.*, **77**, 3481 (1996)
- (45) C.Mabille, V.Schmitt, Ph.Gorria, F.Leal Calderon, V.Faye, B.Deminière, J.Bibette, *Langmuir*, **16**, 422 (2000)
- (46) G.I.Taylor, *Proc.R.Soc.London A*, **146**, 501 (1934)
- (47) K.J.Lissant, K.G.Maylan, *J.Coll.Interf.Sci.*, **42**, 201 (1973)
- (48) K.J.Lissant, *J.Coll.Interf.Sci.*, **22**, 462 (1966)
- (49) K.J.Lissant, *J.Soc.Cos.Chem.*, **21**, 141 (1970)
- (50) H.M.Princen, *J.Coll.Interf.Sci.*, **71**, 55 (1979)
- (51) H.M.Princen, *J.Coll.Interf.Sci.*, **91**, 160 (1983)
- (52) H.H.Chen, E.Ruckenstein, *J.Coll.Interf.Sci.*, **138**, 473 (1990)
- (53) H.H.Chen, E.Ruckenstein, *J.Coll.Interf.Sci.*, **145**, 260 (1991)
- (54) C.Solans, R.Pons, S.Zhu, H.T.Davis, D.F.Evans, K.Nakamura, H.Kunieda, *Langmuir*, **9**, 1479 (1993)
- (55) H.Kunieda, N.Yano, C.Solans, *Coll.Surf.*, **36**, 313 (1989)
- (56) J.Kizling, B.Kronberg, *Coll.Surf.*, **50**, 131 (1990)
- (57) M.P.Aronso, M.F.Petko, *J.Coll.Interf.Sci.*, **159**, 134 (1993)
- (58) V.Rajagopalan, C.Solans, H.Kunieda, *Coll.Polym.Sci.*, **272**, 1166 (1994)
- (59) S.Ganguly, V.Krishna Mohan, V.C.Jyothi Bhasu, E.Mathews, K.S.Adisheshaiah, A.S.Kumar, *Coll.Surf.*, **65**, 243 (1992)
- (60) J.M.Williams, *Langmuir*, **4**, 44 (1988)
- (61) A.Barbetta, N.R.Cameron, S.J.Cooper, *Chem.Commun.*, 221 (2000)
- (62) N.R.Cameron, *Thesis*, University of Strathclyde, Glasgow (1995)
- (63) J.M.Williams, D.A.Wroblewski, *Langmuir*, **4**, 656 (1988)
- (64) J.M.Williams, A.J.Gray, M.H.Wilkerson, *Langmuir*, **6**, 437 (1990)
- (65) J.R.Millar, D.G.Smith, W.E.Marr, T.R.E.Kressman, *J.Chem.Soc.*, 218 (1963)
- (66) T.G.Mason, J.Bibette, *Langmuir*, **13**, 4600 (1997)
- (67) P.Hainey, I.M.Huxham, B.Rowatt, D.C.Sherrington, L.Tetley, *Macromolecules*, **24**, 117 (1991)
- (68) N.R.Cameron, A.Barbetta, *J.Mater.Chem.*, **10**, 2466 (2000)
- (69) N.R.Cameron, D.C.Sherrington, *Macromolecules*, **30**, 5860 (1997)
- (70) M.A.Hoisington, J.R.Duke, P.G.Apen, *Polymer*, **38**, 3347 (1997)
- (71) *Polymeric reagents and catalysts* ; Ford, W.T., Ed. ; American Chemical Society : Washington, DC (1986)
- (72) *Syntheses and separations using functional polymers* ; Sherrington, D.C., Hodge, P., Eds ; Wiley : New York, (1988)
- (73) A.Akelah, D.C.Sherrington, *Polymer*, **24**, 1369 (1983)
- (74) A.Guyot, *React.Polym.*, **10**, 113 (1989)
- (75) T.Brunelet, M.Bartholin, A.Guyot, *Angew.Makromol.Chem.*, **106**, 79 (1982)
- (76) N.R.Cameron, D.C.Sherrington, I.Ando, H.Kurosu, *J.Mater.Chem.*, **6**, 719 (1996)
- (77) P.W.Small, D.C.Sherrington, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, **21**, 1589 (1989)
- (78) J.R.Millar, D.G.Smith, W.E.Marr, T.R.E.Kressman, *J.Chem.Soc.*, 218 (1963)
- (79) P.Hodge, B.J.Hunt, I.H.Shakhshier, *Polymer*, **26**, 1701 (1985)
- (80) B.Masci, *J.Org.Chem.*, **50**, 4081 (1985)
- (81) B.Masci, *Tetrahedron*, **45**, 2719 (1989)

- (82) J.M.Stewart, D.J.Young, dans : *Solid Phase Peptide Synthesis*, 2<sup>nd</sup> ed., Pierce Chemical Co., 56 (1984)
- (83) R.Ashardy, E.Atherton, D.L.J.Clive, R.C.Sheppard, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1*, 529 (1981)
- (84) W.S.Hancock, D.J.Prescott, R.P.Vagelos, G.R.Marshall, *J.Org.Chem.*, **38**, 774 (1973)
- (85) R.B.Merrifield, *J.Am.Chem.Soc.*, **85**, 2149 (1963)
- (86) K.W.Pepper, H.M.Paisley, M.A.Young, *J.Chem.Soc.*, 4097 (1953)
- (87) R.P.Pinnell, G.D.Khune, N.A.Khatri, S.L.Manatt, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3511 (1984)
- (88) G.D.Darling, J.M.J.Fréchet dans : *Chemical Reactions on Polymers*, Vol.364, Chap.2, J.L.Benham, J.F.Kinstle Eds, ACS, Washington (1988)
- (89) G.D.Darling, J.M.J.Fréchet, *J.Org.Chem.*, **51**, 2270 (1986)
- (90) B.R.Stranix, J.P.Gao, R.Barghi, J.Salha, G.D.Darling, *J.Org.Chem.*, **62**, 8987 (1997)
- (91) K.L.Hubbard, J.A.Finch, G.D.Darling, *React.Funct.Polym.*, **36**, 1 (1998) ; *ibid*, **36**, 17 (1998) ; *ibid*, **39**, 207 (1999) ; *ibid*, **40**, 61 (1999) ; *ibid*, **42**, 279 (1999)
- (92) B.R.Stranix, G.D.Darling, *J.Org.Chem.*, **62**, 9001 (1997)
- (93) A.K.Nyhus, S.Hagen, A.Berge, *J.Polym.Sci., Part.A*, **38**, 1366 (2000)
- (94) C.Sylvain, A.Wagner, C.Mioskowski *Tetrahedron Lett.*, **30**, 9679 (1998)
- (95) P.Hodge dans : *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* ; H.F.Mark Ed. ; John Wiley & Sons ; Toronto, **12**, 622 (1988)
- (96) M.Bartholin, G.Boissier, J.Dubois, *Makromol.Chem.*, 2075 (1981)
- (97) J.Potter-Boumendil dans : *Microscopie électronique : Principes et méthodes de préparation*, Ed.INSERM (1989)
- (98) S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller, *J.Am.Chem.Soc.*, **60**, 309 (1938)
- (99) K.S.V.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquérol, T.Siemieniewska, *Pure & Appl.Chem.*, **4**, 603 (1985)
- (100) E.Guyon, J.P.Hulin, L.Petit dans : *Hydrodynamique physique*, InterEditions/Editions du C.N.R.S. (1991)
- (101) C.Viklund, F.Svec, J.M.J.Fréchet, K.Irgum, *Chem.Mater.*, **8**, 744 (1996)
- (102) J.Bibette, T.G.Mason, *French Patent 9604736, PCT SR97/00690* (1996)
- (103) F.Leal Calderon, B.Gerhardi, A.Espert, F.Brossard, V.Alard, J.F.Tranchant, T.Stora, J.Bibette, *Langmuir*, **12**, 872 (1996)
- (104) G.D.Darling, J.M.J.Fréchet dans : *Chemical Reactions on Polymers*, Benham & Kinstle Eds., ACS, Washington, Vol.364 (1988)
- (105) M.C.Faber, H.J.Van de Berg, G.Challa, U.K.Pandit, *React.Polym.* **11**, 117 (1988)
- (106) F.W.Stacey, J.F.Harris Jr, *Org.React.*, **13**, 150 (1963)
- (107) M.Srebnik, T.E.Cole, H.C.Brown, *J.Org.Chem.*, **55**, 5051 (1990)
- (108) K.Peter C.Vollhardt dans : *Organic Chemistry*, W.H.Freeman and Company, New York, 477 (1987)
- (109) A.Pelter, K.Smith, H.C.Brown dans : *Borane Reagents*, A.R.Katritzky, O.Meth-Cohen, C.W.Rees Eds, Academic Press, London, (1988)
- (110) H.C.Brown, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 4708 (1960)
- (111) T.Posner, *Ber.Deutsch.Chem.*, **38**, 646 (1905)
- (112) M.S.Kharasch, A.T.Read, F.R.Mayo, *Chem.and Ind.*, **57**, 752 (1938)
- (113) F.Romani, E.Passaglia, M.Aglietto, G.Ruggeri, *Macromol.Chem.Phys.*, **200**, 524 (1999)
- (114) R.J.Booth, J.C.Hodges, *J.Am.Chem.Soc.*, **119**, 4882 (1997)
- (115) M.Bodanszky, dans : *The practice of peptide synthesis*, Springer-Verlag, 21 (1984)
- (116) J.C.Hodges, L.S.Harikrishnan, S.Ault-Justus, *J.Comb.Chem.*, **2**, 80 (2000)
- (117) O.W.Webster, *Science*, **251**, 887 (1994)
- (118) J.M.J.Fréchet, *Science*, **263**, 1710 (1994)

- (119) M.Szwarc dans : *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience, New York (1968)
- (120) H.L.Hsieh, R.P.Quirk dans : *Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, New York (1996)
- (121) J.P.Kennedy, B.Ivan dans : *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering. Theory and Practice*, Hanser, Munich (1992)
- (122) K.Matyjaszewski dans : *Cationic Polymerizations : Mechanisms, Synthesis and Applications*, Marcel Dekker, New York (1996)
- (123) M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto, T.Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995)
- (124) T.E.Patten, K.Matyjaszewski, *Acc.Chem.Res.*, **32**, 895 (1999)
- (125) K.Matyjaszewski, *Chem.Eur.J.*, **5**, 11 (1999)
- (126) J.S.Wang, K.Matyjaszewski, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 5614 (1995)
- (127) P.K.Ghosh, T.G.Spiro, *J.Am.Chem.Soc.*, **102**, 5543 (1980)
- (128) S.Gould, G.F.Strouse, T.J.Meyer, B.P.Sullivan, *Inorg.Chem.*, **30**, 2942 (1991)
- (129) S.W.Kaldor, M.G.Siegel, J.E.Fritz, B.A.Dressman, P.J.Hahn, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7193 (1996)
- (130) J.C.Hodges, *Synlett*, **1**, 152 (1999)
- (131) S.Maeda dans : *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead compounds*, S.Patai (Ed.), Wiley (1995)
- (132) P.J.Smith dans : *Chemistry of Tin*, Second Edition, Blackie Academic and Professional, London (1997)
- (133) W.P.Neumann dans : *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London (1970)
- (134) M.Pereyre, J.P.Quintard, A.Rahm dans : *Tin in Organic Synthesis*, Butterwords, London (1987)
- (135) W.P.Neumann, *Synthesis*, 665 (1987)
- (136) D.P.Curran, C.P.Jasperse, T.L.Fevig, *Chem.Rev.* **91**, 1237 (1991)
- (137) M.Regitz, B.Giese dans : *C-Radikale*, Houben-Weyl : *Methoden der Organischen Chemie*, Vol.E 19a, Thieme, Stuttgart (1989)
- (138) P.J.Smith, *Int.Tin Res.Inst.*, 538 (1978)
- (139) P.J.Craig dans : *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel (Eds), Pergamon Press (1982)
- (140) M.Bragadin, D.Martin, *J.Inorg.Biochem.*, **68**, 75 (1997)
- (141) A.Chemin, H.Deleuze, B.Maillard, *Eur.Polym.J.*, **34**, 1395 (1998)
- (142) A.Chemin, H.Deleuze, B.Maillard, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1*, 137 (1999)
- (143) H.Deleuze, D.C.Sherrington, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1*, **2**, 2217 (1995)
- (144) E.J.Correy, J.W.Suggs, *J.Org.Chem.*, **40**, 2554 (1975)
- (145) A.Chemin, *Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I*, Partie III (1999)
- (146) S.J.Cole, J.N.Kirwan, B.P.Roberts, C.R.Willis, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.1*, 103 (1991)
- (147) J.N.Kirwan, B.P.Roberts, C.R.Willis, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5093 (1990)
- (148) R.P.Allen, B.P.Roberts, C.R.Willis, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1387 (1989)
- (149) D.P.Curran, *Synthesis*, 417 (1988)
- (150) P.Pike, S.Hershberger, J.Hershberger, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6289 (1985)
- (151) C.Sivertz, W.Andrews, W.Elsdon, K.Graham, *J.Polym.Sci.*, **19**, 587 (1956)
- (152) C.Walling, W.Helmreich, *J.Am.Chem.Soc.*, **81**, 1144 (1959)
- (153) C.Chatgililoglu, K.U.Ingold, J.C.Scaiano, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, 5223 (1982)
- (154) C.Chatgililoglu, K.U.Ingold, J.C.Scaiano, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 3292 (1983)
- (155) W.P.Neumann, U.Gerick, M.Gerlach, R.Vieler, V.Weintrett, *Synthesis*, 448 (1990)
- (156) B.L.Miller, J.W.Hershberger, *J.Polym.Sci.*, **25**, 219 (1987)

- (157) A.G.Davies dans : *Organotin Chemistry* Wiley-VCH, Chap.13, p.194 (1997)
- (158) E.J.Corey, J.W.Suggs, *J.Org.Chem.*, **40**, 2554 (1975)
- (159) H.McAlonan, P.J.Stevenson, *Organometallics*, **14**, 4021 (1975)
- (160) Gmelin dans : *Handbuch der Anorganischen Chemie* Vol.8, Ser.vol.33, 40 (1976)
- (161) S.Kobayashi, I.Hachiya, S.Suzuki, M.Moriwaki, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2809 (1996)
- (162) N.Kihara, C.Kanno, T.Fukutomi, *J.Polym. Chem., Part.A*, **35**, 1443 (1997)
- (163) A.L.J.Beckwith, C.H.Schiesser, *Tetrahedron*, **41**, 3925 (1985)
- (164) K.Griesbaum, *Angew.Chem.Intern.*, **9**, 4 (1970)
- (165) A.N.Abeywickrema, A.L.J.Beckwith, S.Gerba, *J.Org.Chem.*, **52**, 4072 (1987)
- (166) J.E.Baldwin, D.R.Kelly, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 682 (1985)

## RESUME

Des supports polymères insolubles, à haute porosité et à cellules ouvertes, appelés polyHIPEs, ont été préparés par polymérisation d'émulsions inverses hautement concentrées (HIPEs). Un polyHIPE précurseur, le (vinyl)polystyrène polyHIPE, a été synthétisé puis caractérisé dans le but d'être fonctionnalisé sous forme de colonne ou de petits dés. Ce précurseur, porteur d'un grand nombre de groupements vinylbenzyle, permet l'addition de petites molécules fonctionnelles, en particulier l'addition régiosélective par voie radicalaire de thiols fonctionnels. Un polyHIPE stannique a également été préparé par copolymérisation de monomères chlorostanniques. Les polyHIPEs fonctionnels se sont révélés efficaces pour l'extraction sélective d'espèces chimiques en solution et pour des réductions et cyclisations radicalaires. Le contrôle de la taille et de la polydispersité des cellules a été étudié.

## MOTS CLES

HIPE

PolyHIPE

Fonctionnalisation

Addition radicalaire de thiols

Extraction sélective

Réduction radicalaire

Cyclisation radicalaire

Calibration