



Année Universitaire : 2016-2017

**Master Sciences et Techniques : CMBA
Chimie des Molécules Bio Actives**



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Synthèse et caractérisation de nouveaux diols pour
matériaux organiques**

Présenté par:

EL HADJAOUI Mustapha

Encadré par:

- | | |
|-------------------------|---|
| ✓ Pr. Najim ITTOUBANE | Faculté des Sciences, Meknès |
| ✓ Pr. Elhoussine ALILOU | Faculté des Sciences et Techniques, Fès |

Soutenu Le 14 juin 2017 devant le jury composé de:

- | | |
|-----------------------|---|
| - Abdessalam MELLIANI | Faculté des Sciences et Techniques, Fès |
| - Khadija MOUGHAMIR | Faculté des Sciences et Techniques, Fès |
| - Elhoussine ALILOU | Faculté des Sciences et Techniques, Fès |
| - Najim ITTOUBANE | Faculté des Sciences, Meknès |

Stage effectué au laboratoire de la société SALIDOR



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A ma très chère mère Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher père Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A tous les membres de ma famille, petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection

A mes chères ami (e)s.

A mes chers collègues.



Remerciement :

Louange à Allah, Seigneur de l'Univers. Que la miséricorde et la paix soient sur notre Prophète Muhammad, sur sa famille et tous ses compagnons.

*Au terme de ce travail, j'adresse mes remerciements les plus sincères à mon professeur **Najim ITTOUBANE** pour tout le temps qu'il m'a consacré et de m'avoir encadré et soutenu tout au long de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont également à monsieur **Elhoussine ALILOU** pour son encadrement et ses conseils et ses encouragements au long de ce travail.*

*Je remercie les membres du jury, **abdessallam MELLIANI**, **khadija MOUGHAMIR**, d'avoir accepté de juger mon mémoire de fin d'études*

Ils ont sacrifié de leur temps pour donner la valeur à mon modeste travail qui ne serait qu'une simple dissertation sans leur contribution dont je mesure la qualité et l'efficacité.

Je pense à ma famille mes amis qui m'ont apportés un soutien important, non seulement sur le plan sentimental, mais également par l'encouragement dont j'avais besoin pour mener à bien ce travail



Liste des schémas

Schéma 1: synthèse de 1,2-éthanediol	3
Schéma 2: synthèse de 1,3-propanediol	4
Schéma 3: synthèse de 1,3-propanediol	4
Schéma 4 : synthèse de 1,3-propandiol.....	5
Schéma 5 : synthèse de 1,4-butanediol	5
Schéma 6 : synthèses des monomères de L-arabinitol et de xylitol.....	6
Schéma 7 : L-arabinitol et xylitol	7
Schéma 8 : synthèse de 2,3-4,5-di-O-méthylène-galactitol	7
Schéma 9 : synthèse de di-isopropyle -2,3-Di-O-benzyl-1-thréitol.....	8
Schéma 10 : synthèse de 2,3-O-cyclohexylidene-L-thréitol	9
Schéma 11 : décrit les étapes des différents produits obtenus	10
Schéma 12 : hydrodégadabilité des co-polyesters	11
Schéma 13 : synthèse de polycarbonate.....	11
Schéma 14 : poly (téréphtalate de 1.4-butanediol) et poly (téréphtalate d'éthylèneglycol)	12
Schéma 15 : synthèse de polyuréthane	13
Schéma 16 : polytriméthylène téréphtalate	14
Schéma 17 : polyuréthane à base de L-arabinitol	15
Schéma 18 : synthèse de co-polyester.....	16
Schéma 19 : co-polyester à base de 2,3-4,5-di-O-méthylène-galactarat.....	17
Schéma 20 : polycondensation du diméthyl 2,3-O-isopropylidène-L-tartrate avec divers.....	17
Schéma 21 : polycondensation du 2,3-Oisopropylidène-L-thréitol	17
Schéma 22 : copolyesters(PBS) dans lesquelles unité butylène ou succinate, a été remplacé	19
Schéma 23 : synthèse de co-polyester.....	20
Schéma 24 : synthèse de tartrate de diéthyle	22
Schéma 25 : synthèse Le phényle malonate d'isopropyle	25
Schéma 26 : synthèse de 2-benzylidènemalonate	28
Schéma 27 : synthèse de dibromoadipate de méthyle.....	31
Schéma 28 : synthèse de dicyanoadipate de diéthyl	33



Liste des figures

Figure 1: spectre RMN ^1H Du composé 2	23
Figure 2 : specter RMN ^{13}C du composé 2	24
Figure 3 : spectre RMN 2D du composé 2.....	25
Figure 4 : spectre RMN ^1H du composé 4	26
Figure 5 : spectre RMN ^{13}C du composé 4	27
Figure 6 : spectre RMN ^1H du composé 8	29
Figure 7 : spectre RMN ^{13}C du composé 8	30
Figure 8 : spectre RMN ^1H du composé 12	31
Figure 9 : spectre RMN ^{13}C du composé 12	32
Figure 10 : spectre RMN ^1H du composé 14A et 14B.....	33
Figure 11 : spectre RMN ^{13}C du composé 14A et 14B.....	34



ABREVIATIONS

DCM : dichlorométhane

LiAlH₄ : Tétrahydroaluminat de lithium

THF : tétrahydrofurane

PES : poly (éthylène succinate)

PBS : poly(butylène succinate)

PU : polyurethane

PEG : polyéthylène glyco

CCM : chromatographie sur couche mince

RMN : Résonance magnétique nucléaire

DMSO : diméthylsulfoxyde

CDCl₃ : chloroforme déutérée

PET : poly (éthylène téréphtalate)

PDO : poly (propandiol)

H₂SO₄ : acide sulfurique

NaH : hydrure de sodium

T_g : température de transition vitreuse

BHET ; bis(2-hydroxyéthyl)teréphtalate

BHESI ; bis (2-hydroxyéthyl) 5-sulfosophtalate

PETSI : de poly (éthylène téréphtalate-co-5-sodiosulfosophtalate)

Tert but O,k : tertbutanolate de potassium



Table des matières

INTRODUCTION.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographie	2
I. Quelques exemples de synthèse des molécules diols rapportés dans la littérature	3
I.1. Les diols classiques	3
I.1.1. Synthèse de 1,2-éthane diol	3
I.1.2. Synthèse de polyéthylène glycol.....	3
I.1.3. Synthèse 1,3-propanediol.....	3
I.1.3.1. Réduction du glycérol.....	3
I.1.3.2. Hydroformylation de l'oxyde d'éthylène	4
I.1.3.3. Conversion de l'acroléine en 1,3 propandiol ^[3]	5
I.1.4. Synthèse de 1,4-butanediol	5
II. Synthèse des diols développés.....	6
II.1. Synthèse de monomères de L-arabinitol et de xylitol.....	6
II.2. Synthèse de 2,3-4,5-di-O-méthylène-galactitol.....	7
II.3. Synthèse de diisopropyle -2,3-Di-O-benzyl-l-thréitol.....	8
II.4. Synthèse de 2,3-O-cyclohexylidene-L-thréitol.....	9
II.5. Synthèse de Poly (éthylène téréphtalate-co-éthylène 5-sodiosulfoisophtalate).....	9
III. Applications des diols classiques.....	11
III.1. POLY CARBONATES.....	11
III.2. Polyéthylènetéréphtalates (PET)	12
III.2.1. Polyesters thermoplastiques PET et PBT	12
III.3. Les poly éthylène glycols	13
III.4. Les polyuréthanes	13
III.5. Les polyesters.....	13
IV. Applications des diols développés aux matériaux organiques	14
IV.1. L-arabinitol et de xylitol.....	14
IV.1.1. Application en polyuréthane	14
IV.1.2. Application en polyester.....	15
IV.2. 2,3 :4,5-di-O-méthylène-galactitol.....	16
IV.3. diméthyl 2,3-O-isopropylidène-L-tartrate et 2,3-O-isopropylidène-L-thréitol	17
Chapitre 2 : Résultats et discussions	21
I. Préparation de tartrate de diéthyle 1.	22



II.	Synthèse de phényle malonate d'isopropyle 4.....	25
I.	Préparation de 2-benzylidène diéthylemalonate 8	27
II.	Synthèse de diester de dibromoadipate de diméthyle 12.....	30
III.	Synthèse de dicyanoadipate de diéthyle (14A et 14B).....	32
Chapitre 3 : Matériels et méthodes		35
I.	Produits utilisés.....	36
II.	Techniques d'analyses :	36
II.1.	Chromatographie sur couche mince (CCM)	36
II.2.	Chromatographie sur colonne.....	36
II.3.	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	37
II.4.	Point de fusion :	37
III.	Procéder de synthèse.....	38
III.1.	Préparation de tartrate de diéthyle 1	38
III.2.	Synthèse de phényle malonate d'isopropyle 2.	38
III.3.	Préparation de benzyltriphenylphosphine.....	38
III.4.	Synthèse de 2-benzylidène diéthylemalonate.....	39
III.5.	Synthèse de diméthyl-dibromoadipate.....	39
III.6.	Synthèse de dicyanodiéthyleadipate.....	40
Conclusion et perspectives.....		41
References.....		42



INTRODUCTION

Les diols sont des molécules organiques simples portant deux groupements alcools (OH) primaires, tels que le 1,2-éthanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol et le polyéthylène glycol. Ces molécules sont incontournables dans la préparation de plusieurs matériaux organiques, tels que les polyesters, polyuréthanes, et les polycarbonates...etc.

En effet, le 1,2-éthanediol ou éthylène glycol est un co-monomère indispensable dans la préparation de poly (éthylène téréphtalate) (PET), est une matière plastique utilisée presque essentiellement dans l'emballage, notamment pour fabriquer des bouteilles, mais transformée également sous forme de fibre textile. Il fait partie de la famille des polyesters thermoplastiques (saturés) parmi lesquels on trouve le (PBT).

Il est aussi monomère pour la préparation de polyéthylène glycol, produit utilisé dans un grand nombre d'industrie (médicale, cosmétique...).

Le 1,3-propanediol, est un co-monomère pour la préparation de poly (triméthylène téréphtalate) (PTT), matériau utilisé pour fabriquer des fibres de tapis.

Le 1,4-butanediol, est un co-monomère pour la préparation de poly (butylène téréphtalate) (PBT), matériau organique surtout utilisé surtout pour la réalisation des engrenages, des composantes électriques et électroniques, les articles de sport ainsi que les appareils médicaux et électroménagers.

A coté de ces diols classiques, plusieurs travaux de recherche rapportent la synthèse et l'utilisation de nouveaux diols dans la préparation des matériaux organiques dans l'espoir de doter ces derniers de nouvelles propriétés telle que la biodégradabilité.

De notre part, nous avons tenté dans ce travail de préparer de nouveaux diols susceptibles d'apporter certaines propriétés au matériau organique classique après leur introduction aux différents pourcentages dans les diols classiques.

La première partie de ce travail est réservée à la synthèse bibliographique qui portera sur les différentes méthodes de synthèse des diols classiques et modifiés ainsi que leurs applications. La deuxième partie présentera la préparation des différentes molécules diesters capables de se transformer en une étape à de nouvelles molécules diol.



Chapitre1 : Synthèse bibliographique

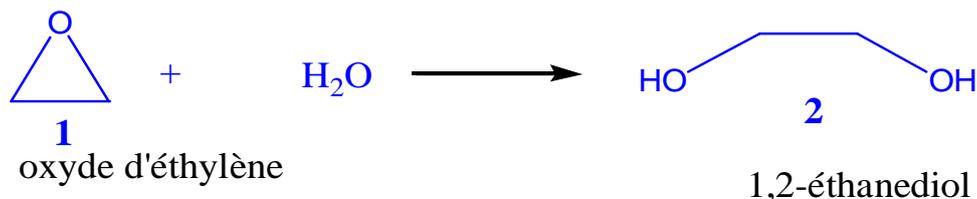


I. Quelques exemples de synthèse des molécules diols rapportés dans la littérature

I.1. Les diols classiques

I.1.1. Synthèse de 1,2-éthane diol

L'éthylène glycol est synthétisé par réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'eau.

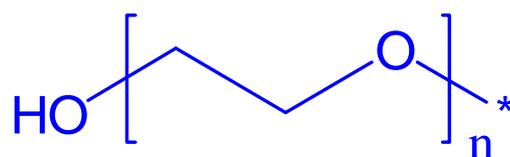


Cette réaction peut se faire soit en milieu acide ou basique, le rendement de la réaction peut atteindre 90%.

I.1.2. Synthèse de polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol est synthétisé par réaction de l'oxyde d'éthylène avec de l'eau, de l'éthylène glycol ou des oligomères de l'éthylène glycol. Cette réaction est amorcée par des catalyseurs acides ou basiques.

Il s'agit d'une polymérisation en chaîne par addition anionique ou cationique en fonction du catalyseur utilisé.



I.1.3. Synthèse de 1,3-propanediol.

I.1.3.1. Réduction du glycérol

Le glycérol pourrait être utilisé pour synthétiser le 1,3-propanediol (DOP) par désoxygénation sélective de l'alcool secondaire à l'aide de catalyseurs organométalliques.

Cette désoxygénation peut se produire par voie de déshydratation / hydrogénation ou par la réduction d'un intermédiaire cationique. Plusieurs stratégies axées sur les réactions sélectives de désoxygénation ont été rapportées ^[1] Kraus, George ont signalé un des premières stratégies pour la désoxygénation du glycérol à l'aide de catalyseurs organométalliques hétérogènes au palladium ou au platine.



Bien qu'ils aient obtenu l'acroléine comme premier produit de la réaction, ils ont également produit le 1,3-propanediol comme produit mineur.

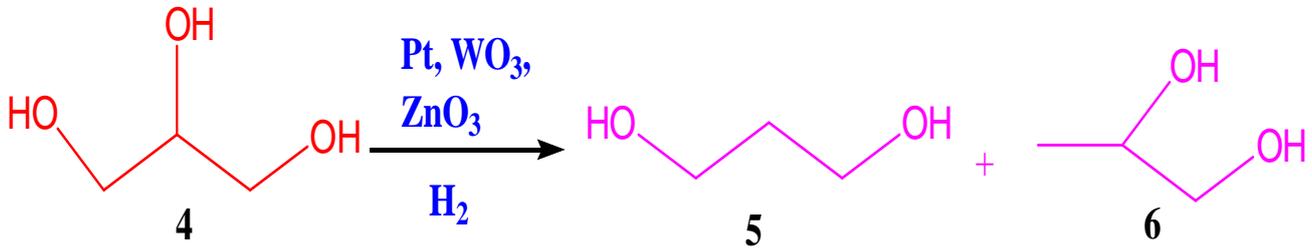


Schéma 2: synthèse de 1,3-propanediol

I.1.3.2. Hydroformylation de l'oxyde d'éthylène

L'hydroformylation de l'oxyde d'éthylène pour produire le 1,3-propanediol implique un processus en deux étapes.

Cette approche ^[2] de la synthèse de PDO a été largement étudiée par des scientifiques J.-P. Lange.

Dans la première étape, l'oxyde d'éthylène réagit avec le monoxyde de carbone et un catalyseur organométallique à base du cobalt pour produire un hydroxy aldéhyde.

Dans la deuxième étape, l'hydroxy-aldéhyde est réduit à un diol par hydrogénation.

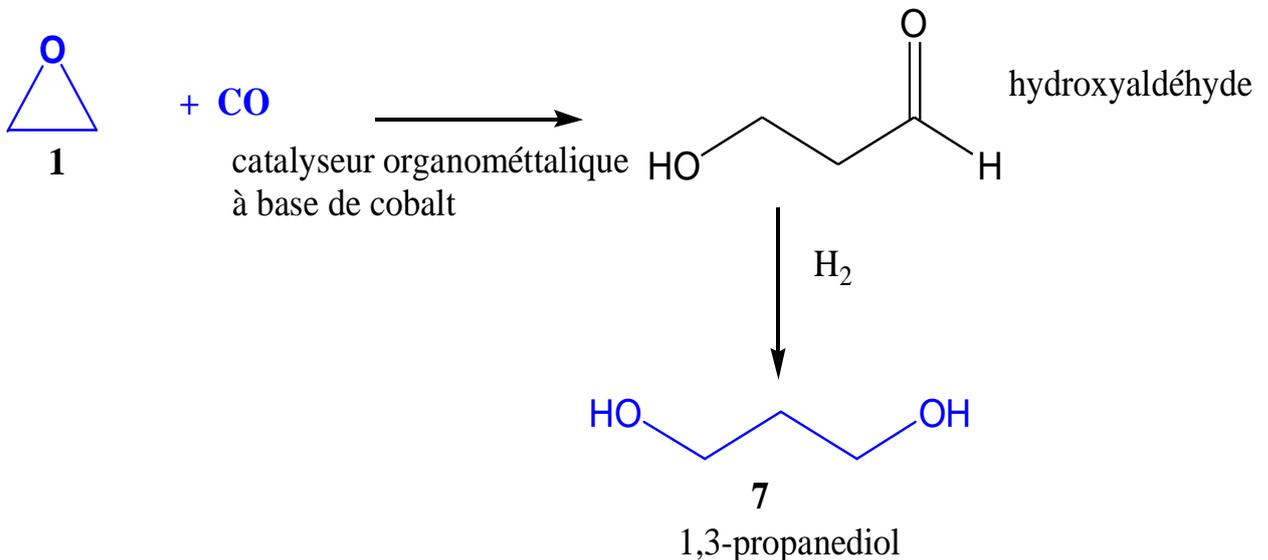


Schéma 3: synthèse de 1,3-propanediol

L'un des catalyseurs organométalliques réussis est un catalyseur de cobalt homogène qui entraîne l'ouverture du cycle de l'oxyde d'éthylène suivi d'une insertion de monoxyde de carbone pour former l'hydroxy-aldéhyde à trois atomes de carbone.



I.1.3.3. Conversion de l'acroléine en 1,3-propandiol ^[3]

La synthèse de 1,3-propanediol à partir de l'acroléine se fait en deux étapes selon la réaction décrite au schéma 4.

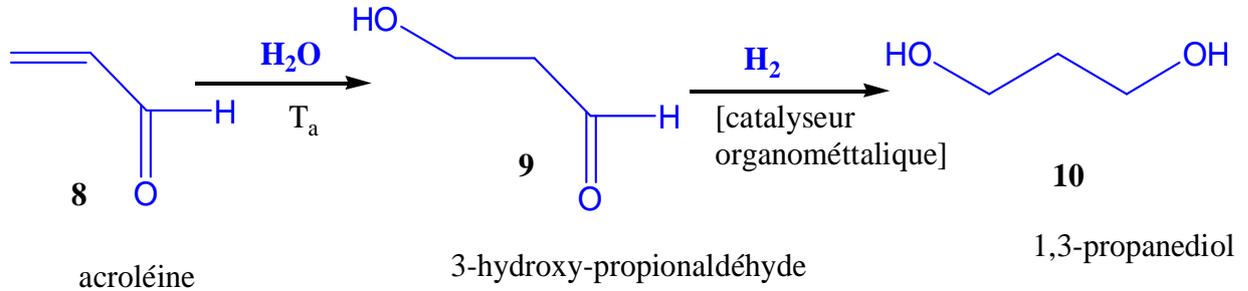


Schéma 4 : synthèse de 1,3-propandiol

I.1.4. Synthèse de 1,4-butanediol

Le 1,4-butanediol et le 1-butanol, qui s'obtiennent par hydrogénation et hydrogénolyse d'acide succinique.

Le 1,4-butanediol est le produit chimique le plus attractif de la série des dérivés de l'acide succinique en raison de son utilisation dans l'industrie des polymères à l'échelle mondiale.

Comme on le verra plus loin, l'état actuel de la technique est basé sur l'utilisation de métaux nobles ou critiques pour favoriser l'hydrogénation de l'acide succinique et, par conséquent, la découverte de catalyseurs alternatifs à base de métaux abondants et abordables sera très importante [4].

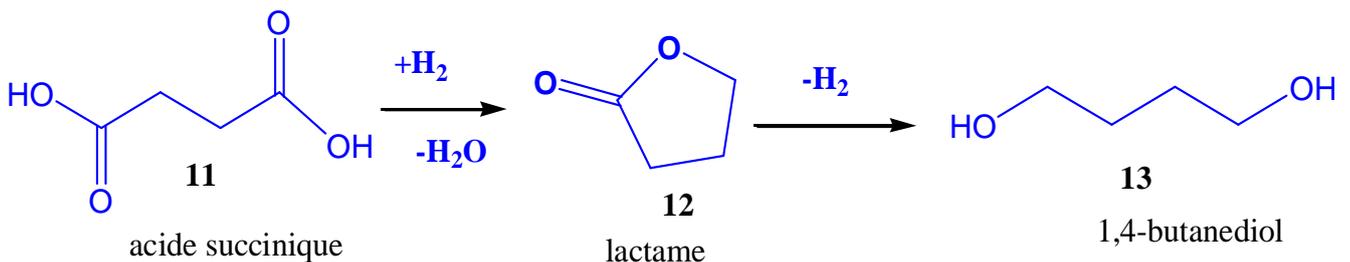


Schéma 5 : synthèse de 1,4-butanediol



II. Synthèse des diols développés

II.1. Synthèse de monomères de L-arabinitol et de xylitol.

La préparation de 1,5-diol à partir de L-arabinose et D-xylose s'effectue en trois étapes, Garcian-Martin et al ^[5], ont obtenu le benzyl-β-L-arabinopyranoside (**14A**) et le benzyl α-D-xylopyranoside (**14X**) par la synthèse classique du glycoside ^[6].

Une méthylation supplémentaire avec de l'iodure de méthyle et de l'hydroxyde de potassium dans le diméthylsulfoxyde a donné respectivement les composés **15A** et **15X**. L'hydrogénolyse du groupe O-benzyleglycoside de **14A** et **15X** a donné les tri-O-méthylepyranosides **16A** et **16X**, avec des bons rendements.

La réduction de **16A** et **16X** avec le borohydrure de sodium a donné les 1,5-diols **17A** et **17X** avec des excellents rendements.

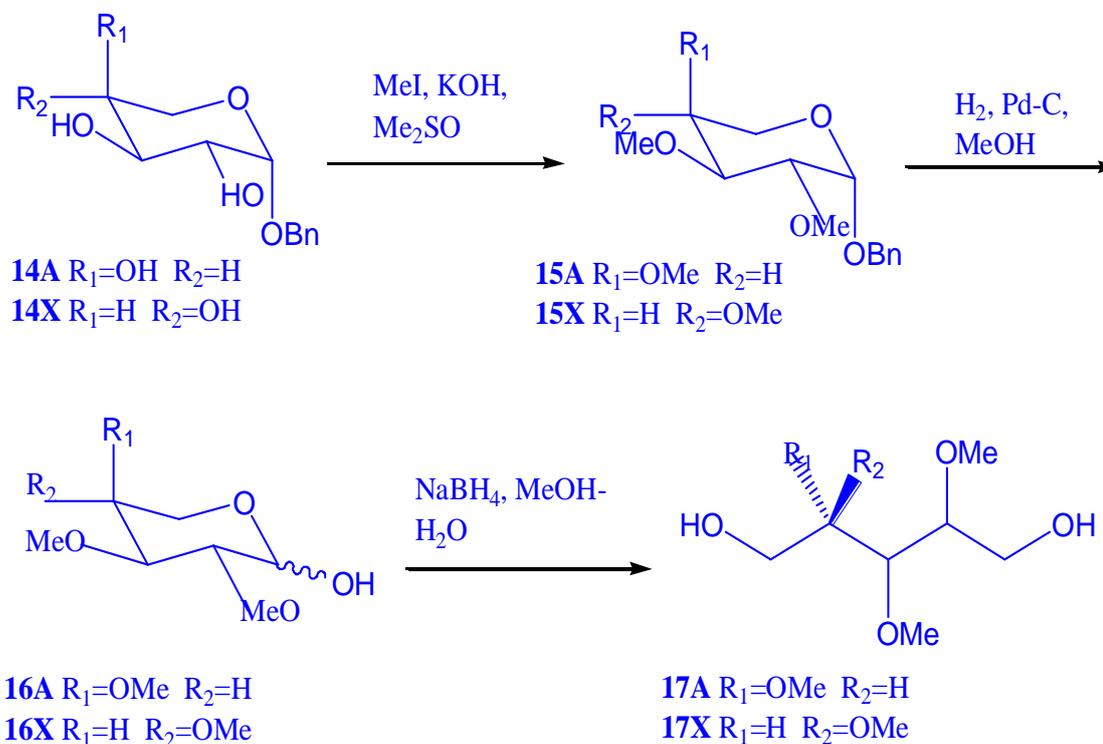
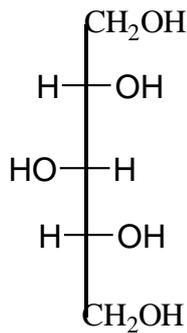
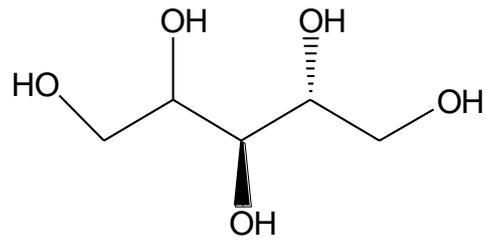


Schéma 6 : synthèses des monomères de L-arabinitol et de xylitol



xylitol



L-arabinitol

Schéma 7 : L-arabinitol et xylitol

II.2. Synthèse de 2,3-4,5-di-O-méthylène-galactitol

La synthèse a été faite en milieu acide en présence de formaldéhyde, bien que trois diacétals isomères constitutionnellement puissent être obtenus en principe à partir de la méthylation catalysée par un acide du galactarate de diméthyle deux composés **19** et **20** ont été isolé, à la fois sous forme de composés cristallins.

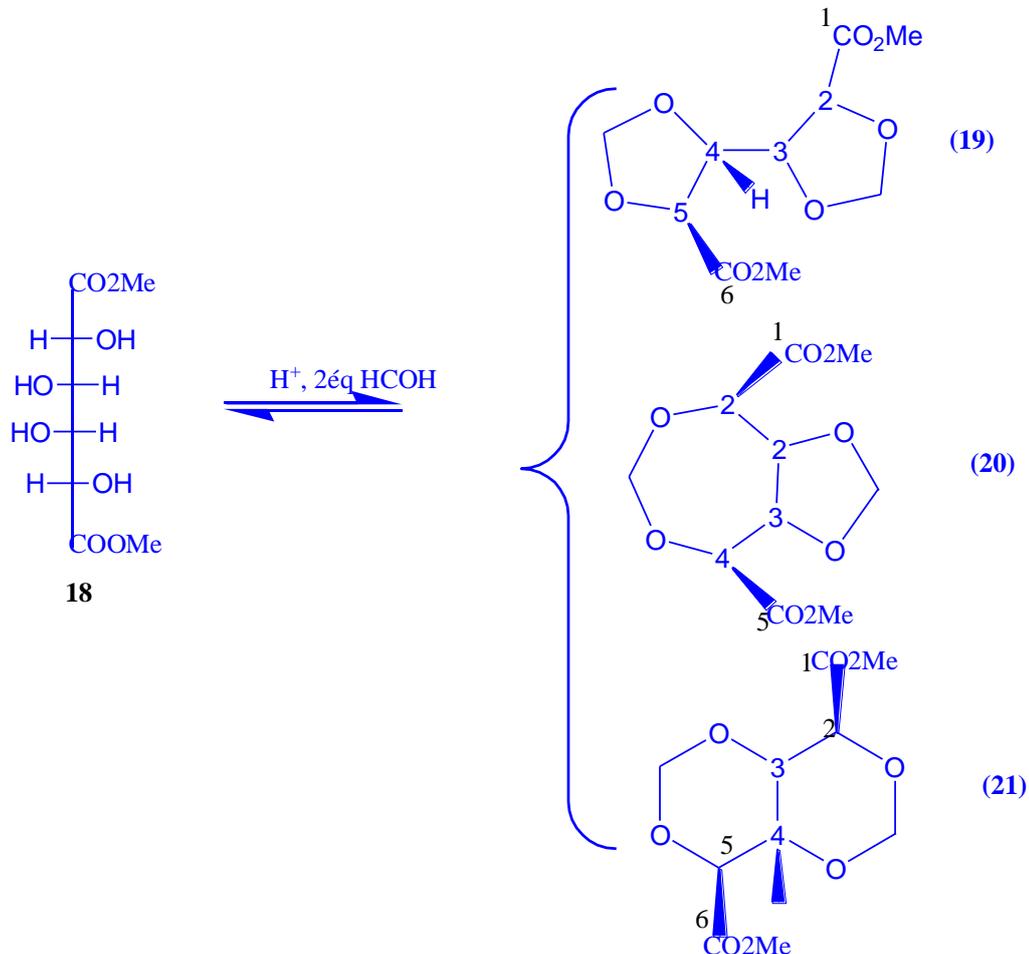
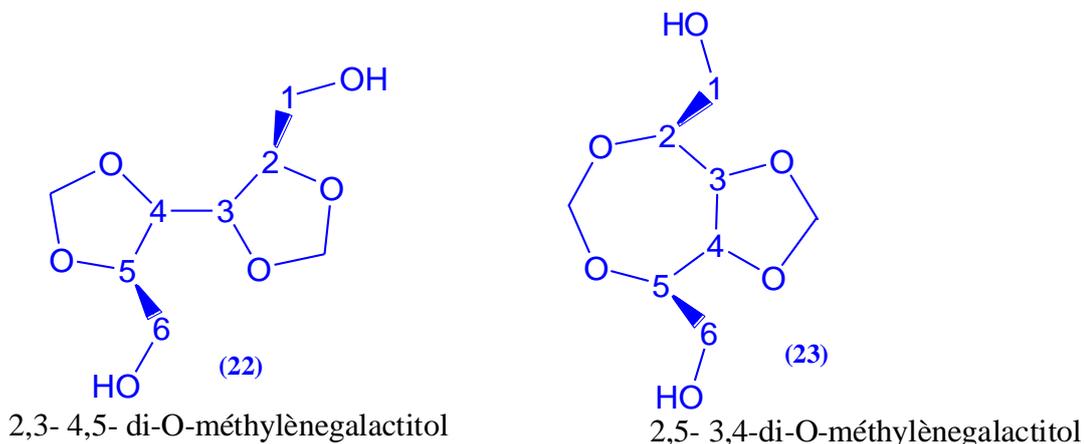


Schéma 8 : synthèse de 2,3-4,5-di-O-méthylène-galactitol



Aucun galactarate de diméthyl 2,4-3,5-di-o-méthylène (**21**) n'a été détecté dans des conditions réactionnelles de contrôle thermodynamique.

La réduction des diacétals (**19**) et (**20**) avec de l'hydruure de lithium et d'aluminium conduit à l'obtention des produits (**22**) et (**23**) respectivement ^[7].



II.3. Synthèse de diisopropyle -2,3-Di-O-benzyl-1-threitol.

La synthèse de ce diol à base des carbohydrates, commence par l'estérification de l'acide tartrique par l'isoprpanol en milieu acide, le produit obtenu est soumis à une réaction de benzylation en présence de NaH dans le THF, et le 8-crown-6.

Ensuite la réduction de Di-isopropyl-2,3-di(O-benzyl)-L-tartrate **26**, par LiAlH₄ dans le THF conduit au composé **27** selon le schéma 9 suivante ^[8].

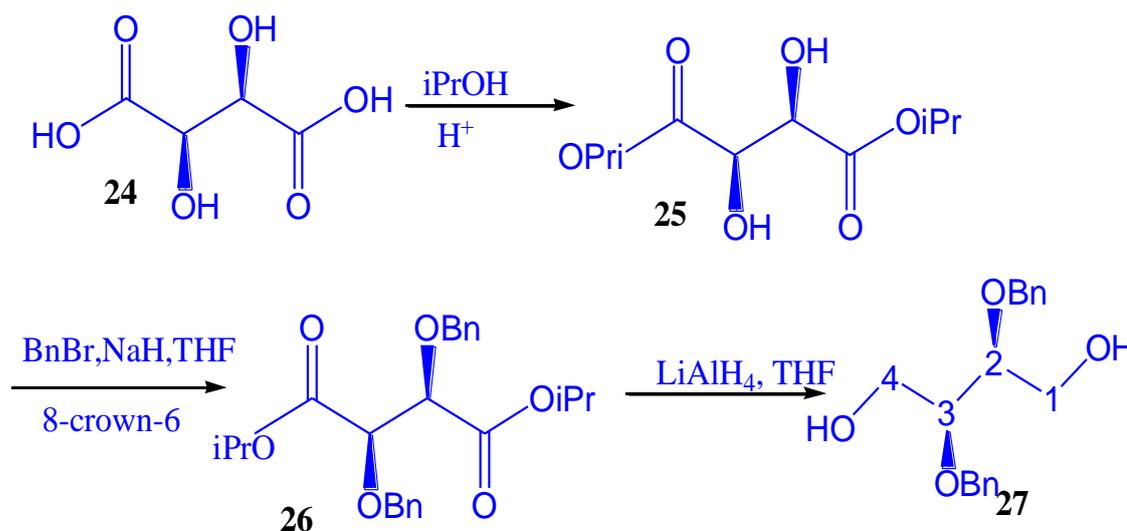


Schéma 9 : synthèse de di-isopropyle -2,3-Di-O-benzyl-1-threitol



II.4. Synthèse de 2,3-O-cyclohexylidene-L-thréitol

La synthèse de 2,3-O-cyclohexylidene-L-thréitol par la méthode de Chattopadhyay, Angshuman et al ^[9] commence par l'estérification de l'acide tartrique dans l'éthanol pour l'obtention de composé (28). La céto-lisation de ces dernières dans le cyclohexanone donne le produit (29) et avec un bon rendement. La réduction de composé (29) avec LiAlH_4 et sans purification permet l'obtention du composé désiré (30).

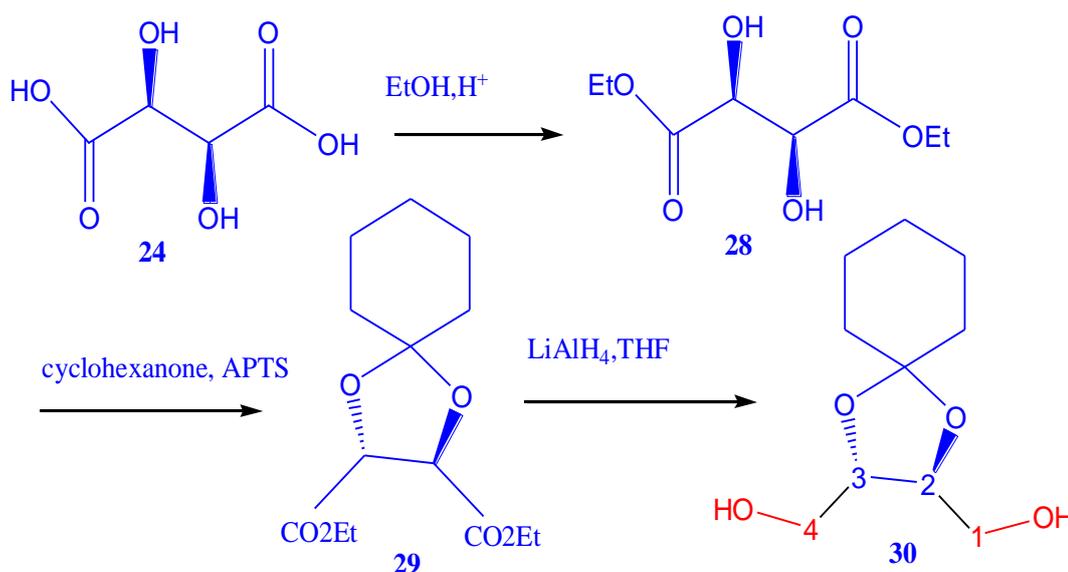


Schéma 10 : synthèse de 2,3-O-cyclohexylidene-L-thréitol

II.5. Synthèse de Poly (éthylène téréphtalate-co-éthylène 5-sodiosulfoisophtalate)

Le poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) modifié avec des groupes ioniques constitue une approche très efficace pour modifier significativement les propriétés chimiques et physiques du polymère parent sur une large gamme ^[10].

Le sulfonate de sodium contenant des ionomères de PET, c'est-à-dire des polymères contenant de petites quantités (1-5% en moles) d'unités sulfonées, sont connus depuis longtemps et ont d'abord été commercialisés par DuPont sous forme de fibres textiles avec une coloration améliorée pour les colorants cationique ^[11]. D'autre part, une étude de la littérature sur les copolymères de PET sulfonés a révélé un certain nombre de rapports portant sur l'influence de la sulfonation sur la stabilité hydrolytique du PET ^[12].

Gaona, oscar, et al ^[13] ont fait rapport sur les copolymères de poly (éthylène téréphtalate-co-5-sodiosulfoisophtalate), (PETS), de leurs préparations, leurs hydrodégradabilités dans des conditions acides.



La transestérification de deux monomères, le diméthyle téréphtalate (DMT) et le diméthyle 5-sodiosulfoisophtalate (Na-DMSI) par l'éthylène glycol (EG), conduit à l'obtention de deux diols différents ; le bis (2-hydroxyéthyl)terephthalate (BHET) (**33**) et le sel de sodium de bis (2-hydroxyéthyl) 5-sulfoisophtalate (BHESI) (**34**), accompagnée par la réaction de polycondensation donnant le polymère souhaité (le composé **35**).

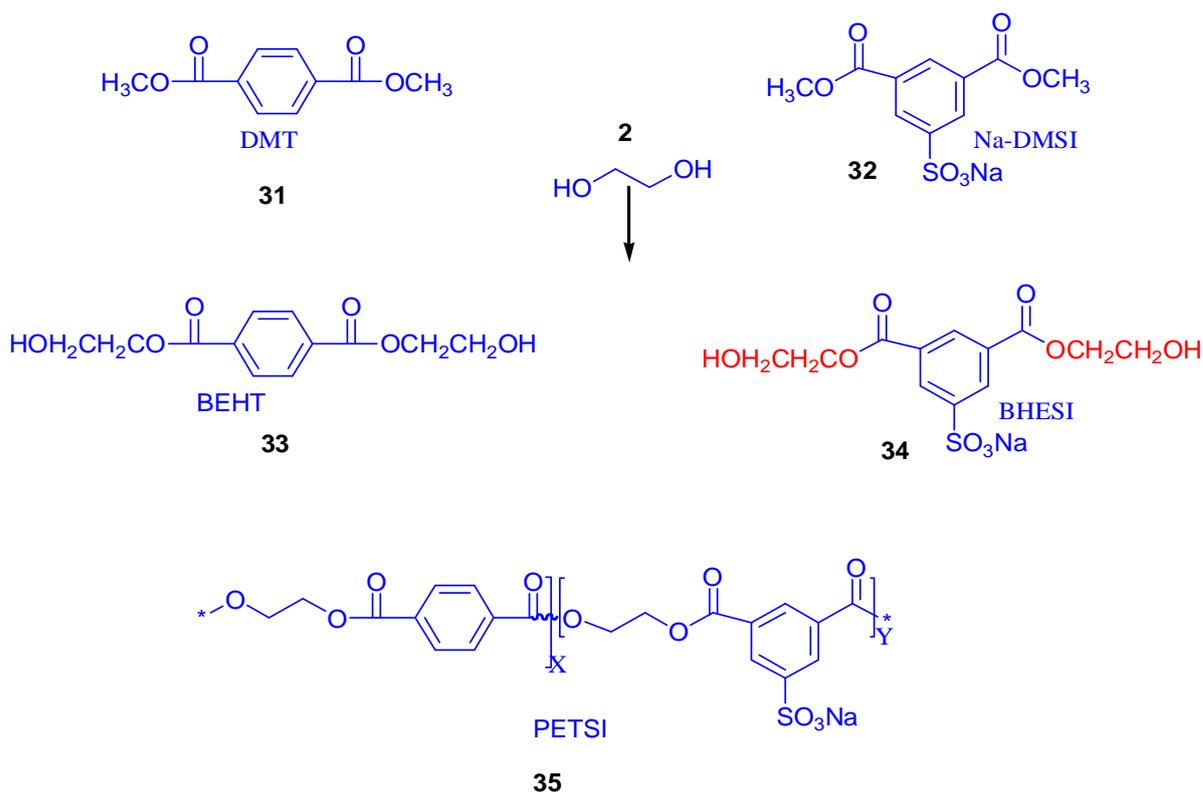


Schéma 11 : décrit les étapes des différents produits obtenus

Les copolyesters avec plus de 20% en moles d'unités 5-sodiosulfoisophtaliques étaient amorphes et facilement solubles dans l'eau. L'hydrodégradabilité des copolyesters était très élevée par rapport au poly (téréphtalate d'éthylène) et augmentée avec la teneur en unités sulfonées.

Il a été démontré que la susceptibilité à l'hydrolyse acide de ces copolymères est principalement due à la présence des groupes sulfonate de sodium, l'influence des unités oligo (éthylène glycol) à cet égard étant notable mais limitée (schéma 12).

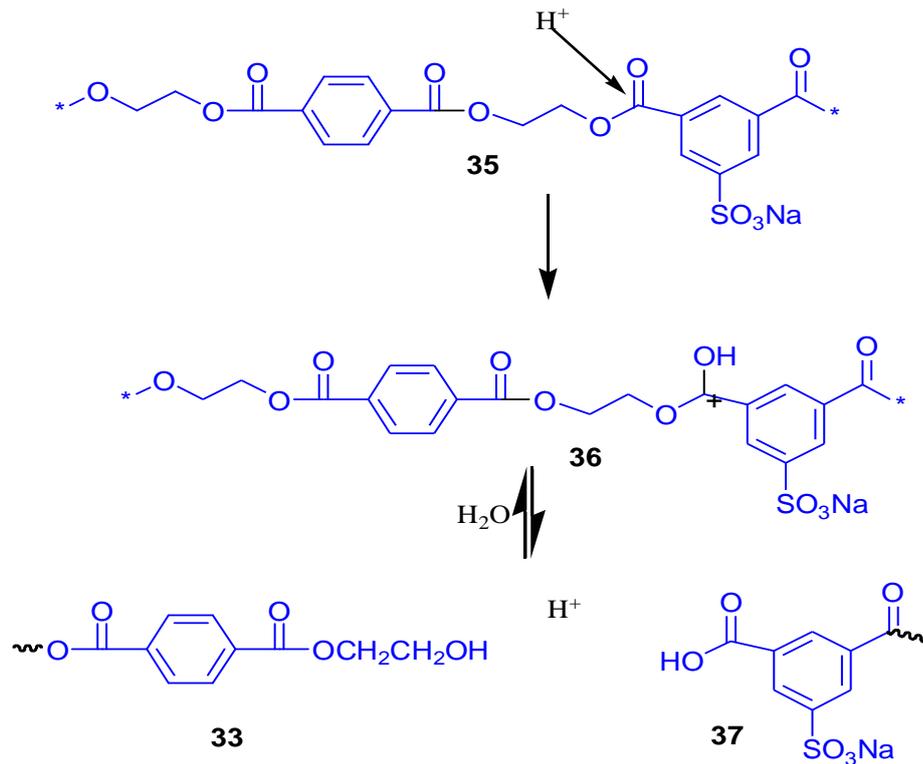


Schéma 12 : hydrodégadabilité des co-polyesters

III. Applications des diols classiques

Les diols classiques, ont une variété d'application dans plusieurs domaines, parmi lesquels, on cite l'industrie des matériaux plastiques à savoir :

III.1. POLY CARBONATES

Le polycarbonate, ou spécifiquement le polycarbonate de bisphénol A, est un plastique transparent utilisé pour fabriquer des fenêtres antidéflagrantes, des lentilles de lunettes légères et autres, selon la réaction décrite dans le schéma.

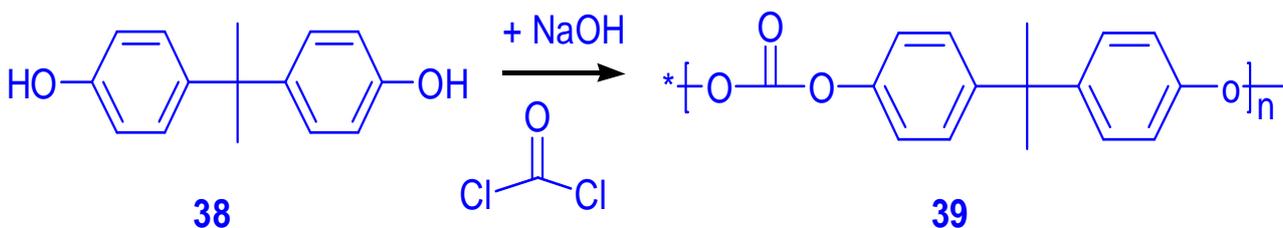


Schéma 13 : synthèse de polycarbonate



III.2. Polyéthylènetéréphthalates (PET)

Le Polyéthylène Téréphthalate (PET) est une matière plastique utilisée presque essentiellement dans l'emballage, notamment pour fabriquer des bouteilles, il est transformé également sous forme de fibres textiles. Il fait partie de la famille des polyesters thermoplastiques (saturés) parmi lesquels on trouve le PBT.

III.2.1. Polyesters thermoplastiques PET et PBT

Les polyesters thermoplastiques couramment moulés par injection sont en nombre de deux :

- **PBT** : poly (téréphthalate de 1.4-butanediol)
- **PET** : poly (téréphthalate d'éthylèneglycol).

La structure chimique générale des PBT et PET est la suivante :

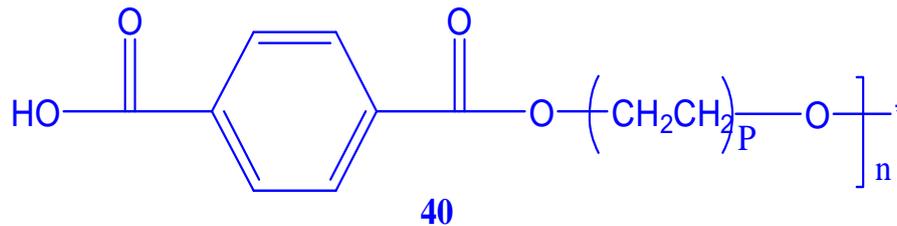


Schéma 14 : poly (téréphthalate de 1.4-butanediol) et poly (téréphthalate d'éthylèneglycol)

- PBT : $p = 2$,
- PET : $p = 1$.

Parmi les polyesters thermoplastiques saturés, seuls les **polyéthylènetéréphthalates** ou **PET** sont utilisés pour la fabrication de films et feuilles. Sont concernées par cette application deux familles de produits :

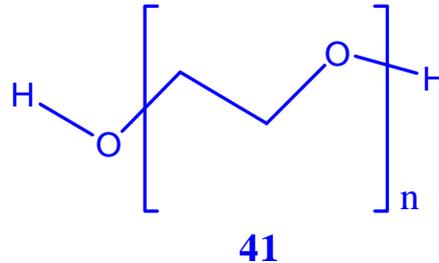
- les **homopolymères** d'acide téréphthalique et d'éthylèneglycol (PET) ;
- les **copolymères** fabriqués à partir de deux acides avec un diol, ou d'un seul acide avec deux diols.

Les films obtenus, ont différentes épaisseurs, à partir de ces polymères, par extrusion ou thermoformage, possèdent d'excellentes propriétés thermomécaniques, optiques, électriques et une bonne résistance chimique.



III.3. Les poly éthylène glycols

On appelle PEG pour Poly (Ethylène Glycol) des polyéthers linéaires de masse moléculaire < 20 000 g.mol⁻¹ synthétisés à partir de monomère d'oxyde d'éthylène, leur formule chimique générale H-(CH₂-CH₂-O)_n-OH et de structure.



Le PEG est utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie. Il sert par exemple comme épaississant ou gélifiant à la base de nombreux produits cosmétiques (savons liquides, crèmes hydratantes, shampoings, etc.) et paramédicaux (gels hydroalcooliques, lubrifiants intimes, etc.). Il est également utilisé comme solvant dans les encres pour imprimantes ou pour fabriquer des billes de paint-ball, ou bien comme additif alimentaire.

III.4. Les polyuréthanes

C'est en 1937, au sein de l'I.G. Farben industrie en Allemagne, que le Dr. Otto Bayer a réalisé la synthèse du premier polyuréthane. Il a fait réagir directement le 1,4-butanediol sur l'hexaméthylène diisocyanate en absence de solvant.

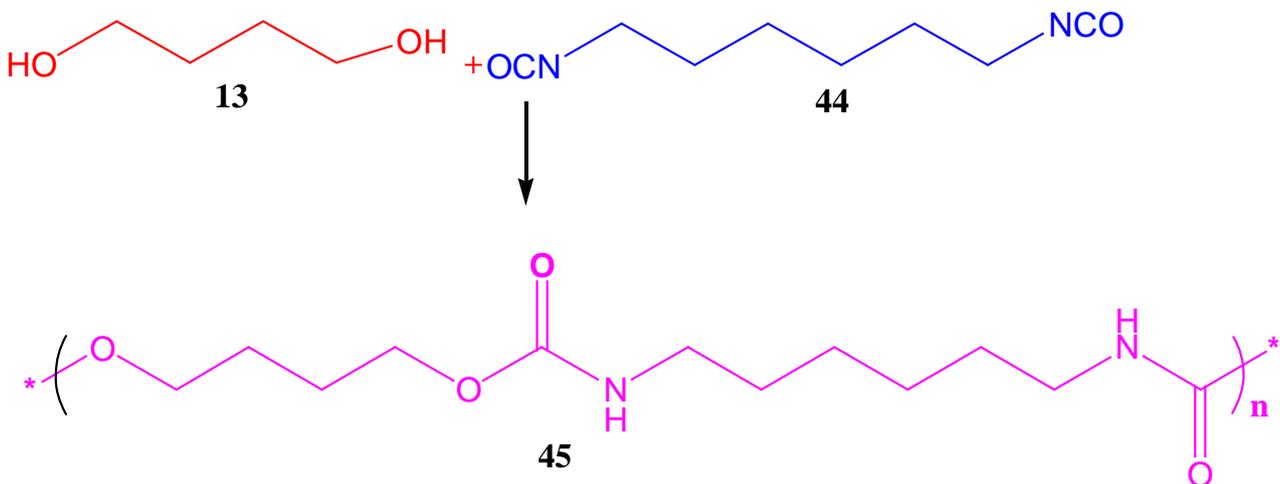


Schéma 15 : synthèse de polyuréthane

III.5. Les polyesters

Le 1,3-propanediol est avant tout utilisé comme « bloc de construction » dans la production de polymères comme le polytriméthylène téréphtalate est un polymère de type polyester synthétisé pour la première fois est breveté en 1941. Similaire au polytéréphtalate d'éthylène (PET), le PTT est utilisée pour fabriquer des fibres de tapis. Il est aussi utilisé dans de nombreux produits industriels,



comme des matériaux composites, des adhésifs, des films de pelliculage, des revêtements, des empreintes de moulage, des polyesters aliphatiques ou des copolyesters. Il est aussi utilisé comme solvant, antigel et peinture sur bois.

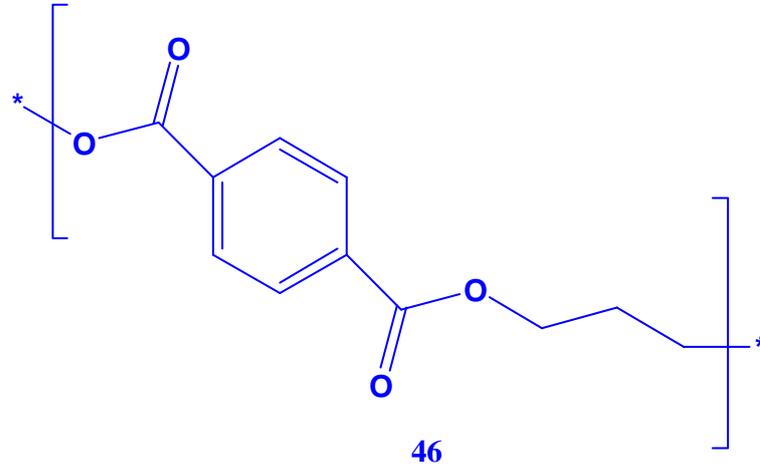


Schéma 16 : polytriméthylène téréphtalate

IV. Applications des diols développés aux matériaux organiques

IV.1. L-arabinitol et de xylitol

IV.1.1. Application en polyuréthane

Le thréitol, l'arabinitol et le xylitol portant les groupes hydroxy secondaires protégé sous forme d'éthers méthyliques ont été utilisés. Des polymères régio-régulaires ou non régioréguliers (selon la configuration de l'alditol).

Tous ces polyuréthanes étaient amorphes avec une Tg hautement dépendante de la nature aliphatique ou aromatique du diisocyanate utilisé, mais aussi selon la structure chimique de la fraction alditol.

Les polyuréthanes obtenus à partir de thréitol n'ont pas montré d'amélioration significative de la dégradabilité hydrolytique par rapport aux polyuréthanes obtenus à partir du 1,4-butane diol.

À l'inverse, le polyuréthane préparé à partir de xylitol s'est révélé être presque entièrement hydrolysé en 1 mois lorsqu'il a été incubé dans l'eau soit à 80 ° C et à pH 7,4 ou à 37 ° C et pH=10.

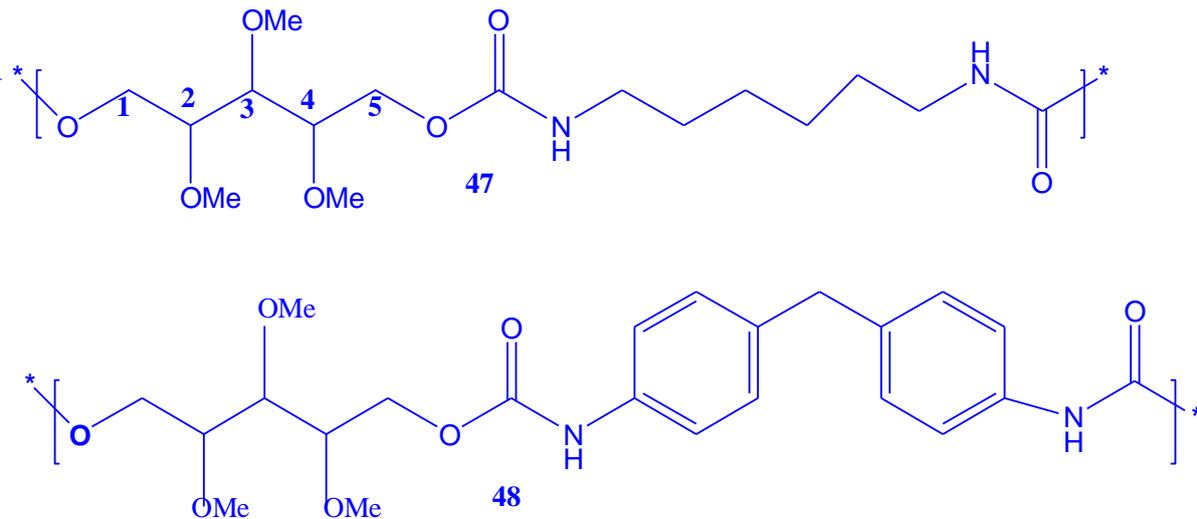


Schéma 17 : polyuréthane à base de L-arabinitol

IV.1.2. Application en polyester

Les co-polyesters ont été obtenus par réaction de polycondensation dans la masse fondue de mélanges de 1,4-diols et de 2, 3,4-tri-O-méthyl-L-arabinitol ou de 2,3,4-tri-O méthylxylitol avec du téréphtalate de diméthyle.

Les co-polyesters contenant jusqu'à 30% d'unités dérivées d'alditol se sont révélés cristallins et adoptent la même structure cristalline que le homopolyester poly (téréphtalate de butylène).

La cristallisation a été déprimée par copolymérisation, alors que la dégradabilité hydrolytique a été significativement améliorée par la présence d'unités d'alditol. Aucune différence significative dans la structure ou les propriétés n'a été observée entre les séries de copolyester, L-arabinitol et le xylitol [14].

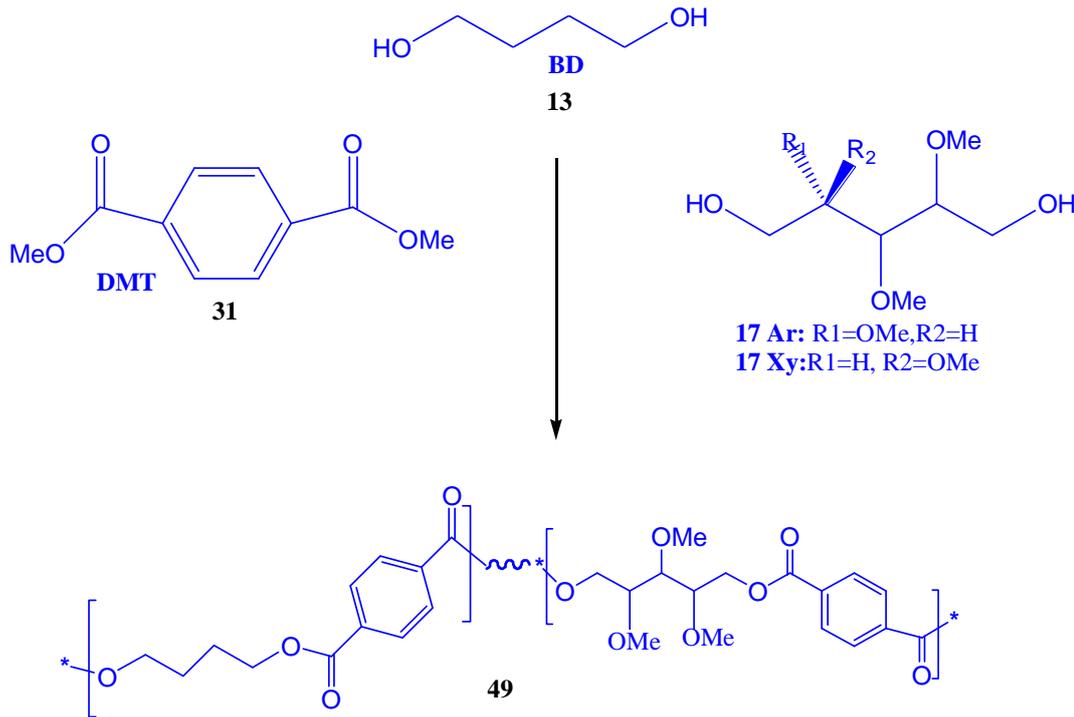


Schéma 18 : synthèse de co-polyester

IV.2. 2,3 :4,5-di-O-méthylène-galactitol

Les copolyesters de (PBT) dans lesquels les unités de téréphtalate ont été remplacés par le 2,3- 4,5-di-O-méthylène-galactarate de diméthyle semblent être sensibles à une action enzymatique montrant une dégradabilité significative dans des conditions physiologiques en présence de lipases. Lorsque les polyesters ont été incubés à 80 ° C dans un milieu acide, la dégradation s'est produite si rapidement et aucun échantillon n'est resté après l'incubation pendant quelques semaines.

À l'inverse, les analogues de PBT basés sur le 2,3 : 4,5-di-O-méthylène-galactitol n'ont pas été dégradés dans des conditions physiologiques avec ou sans le concours des enzymes, bien qu'ils aient présenté une hydrodégradabilité améliorée à PBT lorsqu'ils ont été incubés à 80 ° C dans le milieu acide.

Dans tous les cas, la dégradation a été effectuée par fractionnement du groupe ester, faiblement associé à la fraction de sucre et sans modification de la structure diacétale. La conclusion exceptionnelle découlant de cette étude est que l'incorporation des unités 2,3: 4,5-di-Ométhylène-galactitol dans PBT conduit à des copolyesters à hydrodégradabilité contrôlée. L'incorporation de 2,3 :4,5-di-O-méthylène est une option appropriée pour obtenir des copolyesters PBT rapidement biodégradables [15].

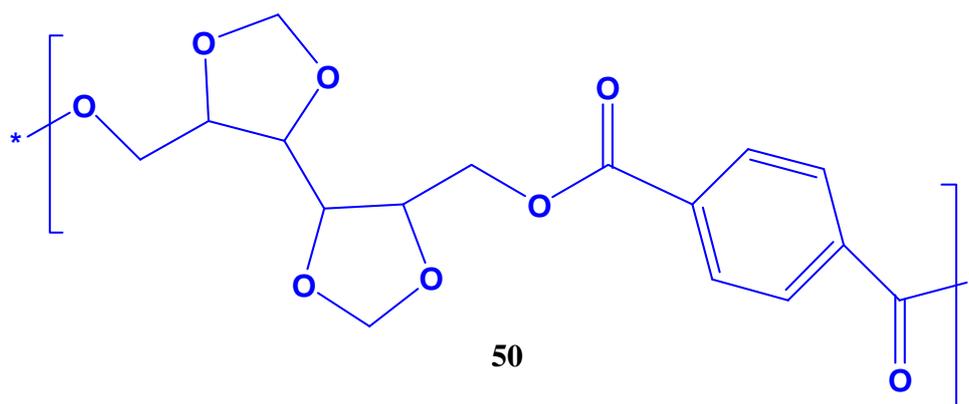


Schéma 19 : co-polyester à base de 2,3-4,5-di-O-méthylène-galactarat

IV.3. diméthyl 2,3-O-isopropylidène-L-tartrate et 2,3-O-isopropylidène-L-thréitol

Une série de polyesters aliphatiques à base d'acide tartrique et de ses dérivés ont été synthétisés à partir de l'acide L-tartarique naturel.

Les polyesters ont été synthétisés par des procédés de polycondensation en vrac et en solution. Deux types de polyesters ont été synthétisés et caractérisés ; le premier par polycondensation du diméthyl 2,3-O-isopropylidène-L-tartrate avec divers alcanediols et le second par réaction de 2,3-O-isopropylidène-L-thréitol avec divers chlorures de diacide. La déprotection catalysée par un acide de groupes isopropylidène a donné des polyesters bien définis ayant des groupes fonctionnels hydroxyle répartis régulièrement au long de la chaîne polymère [16].

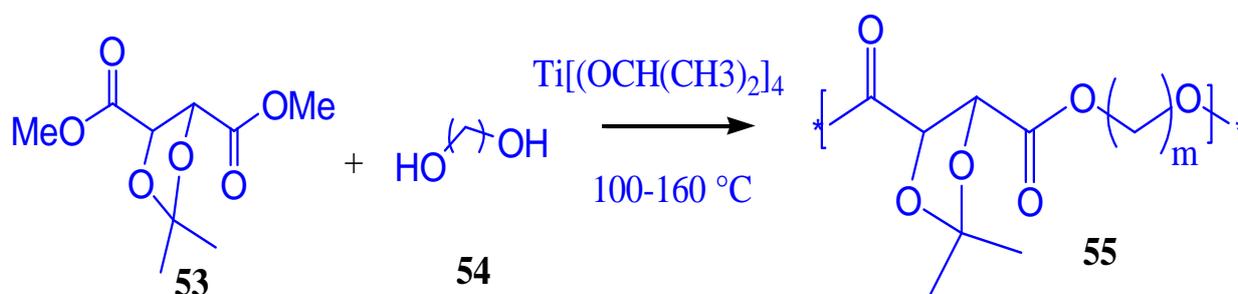


Schéma 20 : polycondensation du diméthyl 2,3-O-isopropylidène-L-tartrate avec divers alcanediols

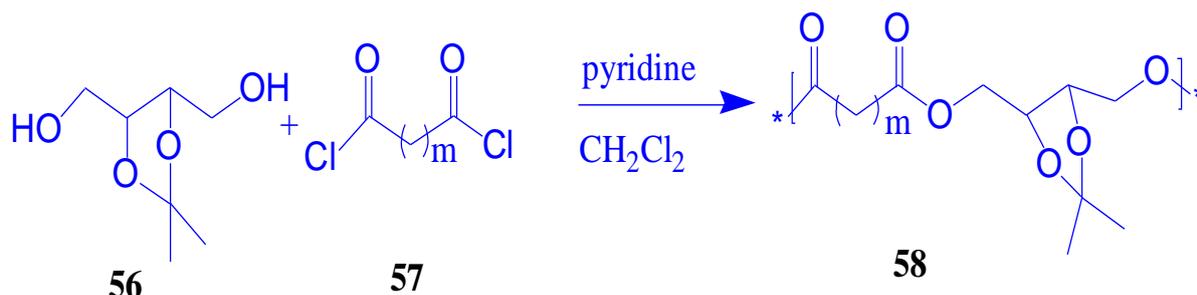


Schéma 21 : polycondensation du 2,3-Oisopropylidène-L-thréitol



Les deux acétals cycliques, le 2,3-di-O-méthylène-L-thréitol et le 2,3-di-O-méthylène-L-tartrate de diméthyle, ont été utilisés pour la synthèse de deux séries de copolyesters(PBS) différentes dans les quelles l'unité butylène ou succinate, a été remplacé.

Des réactions de polycondensation ont été effectuées dans la masse fondue obtenant des polymères avec des poids moléculaires satisfaisants.

Les copolyesters ont été préparés avec des teneurs en unités à base d'acide tartrique sur toute la gamme de composition et tous ont eu une microstructure chimique aléatoire.

Les propriétés physiques des nouveaux copolyesters varient largement en fonction non seulement de leur composition, mais aussi du type d'unité qui a été remplacé.

Ils ont montré une transition vitreuse plus élevée (T_g), une température de fusion inférieure (T_f) et une cristallinité inférieure par rapport au homopolyester(PBS) principal.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la présence des unités d'acétal cycliques rigides dans la chaîne (PBS) a provoqué une augmentation de l'allongement à la rupture et aussi une réduction du module élastique et de la résistance à la traction du polyester.

L'hydrolyse de co-polyester à augmenté lors de la copolymérisation par les lipases ^[17].

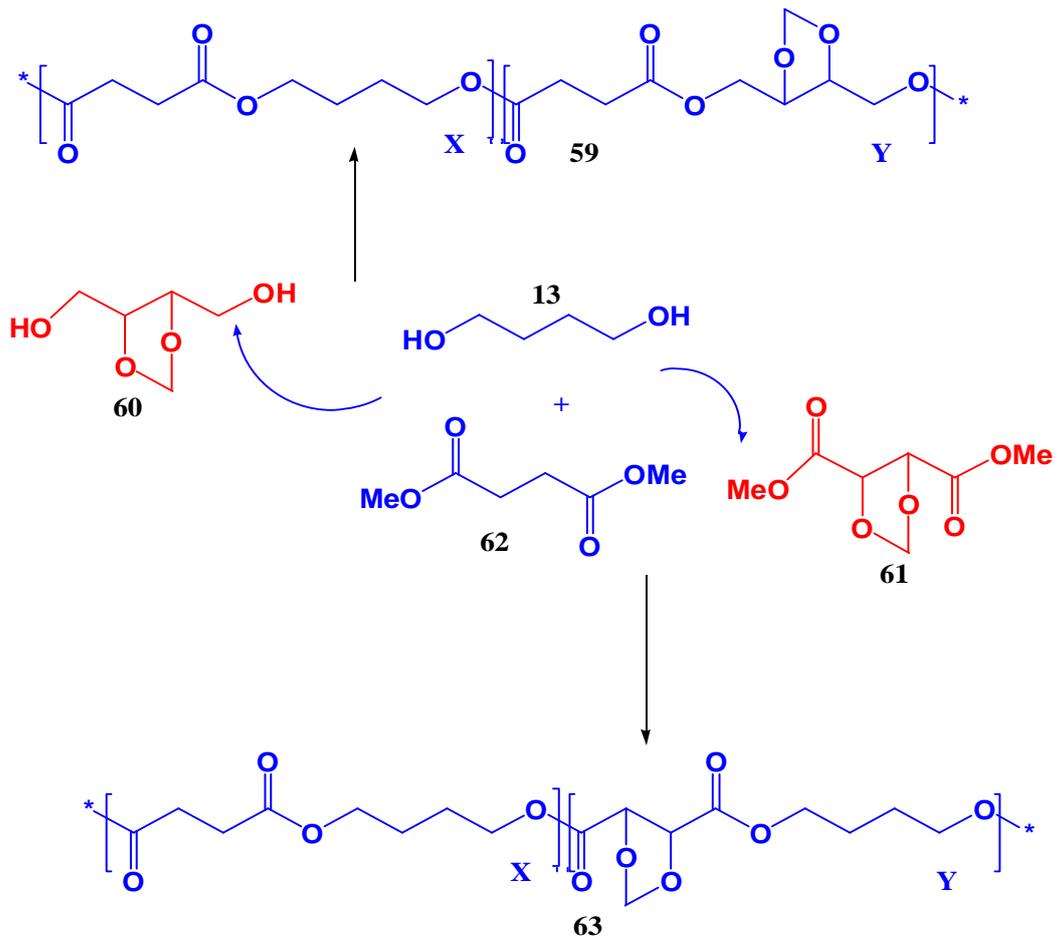


Schéma 22 : copolyesters(PBS) dans lesquelles unité butylène ou succinate, a été remplacé

L'acétal cyclique de L-tartrate de diméthyle est utilisé aussi comme co-monomère de téréphtalate de diméthyle (DMT) dans la polycondensation avec 1,6-hexanediol (HD) ^[18].

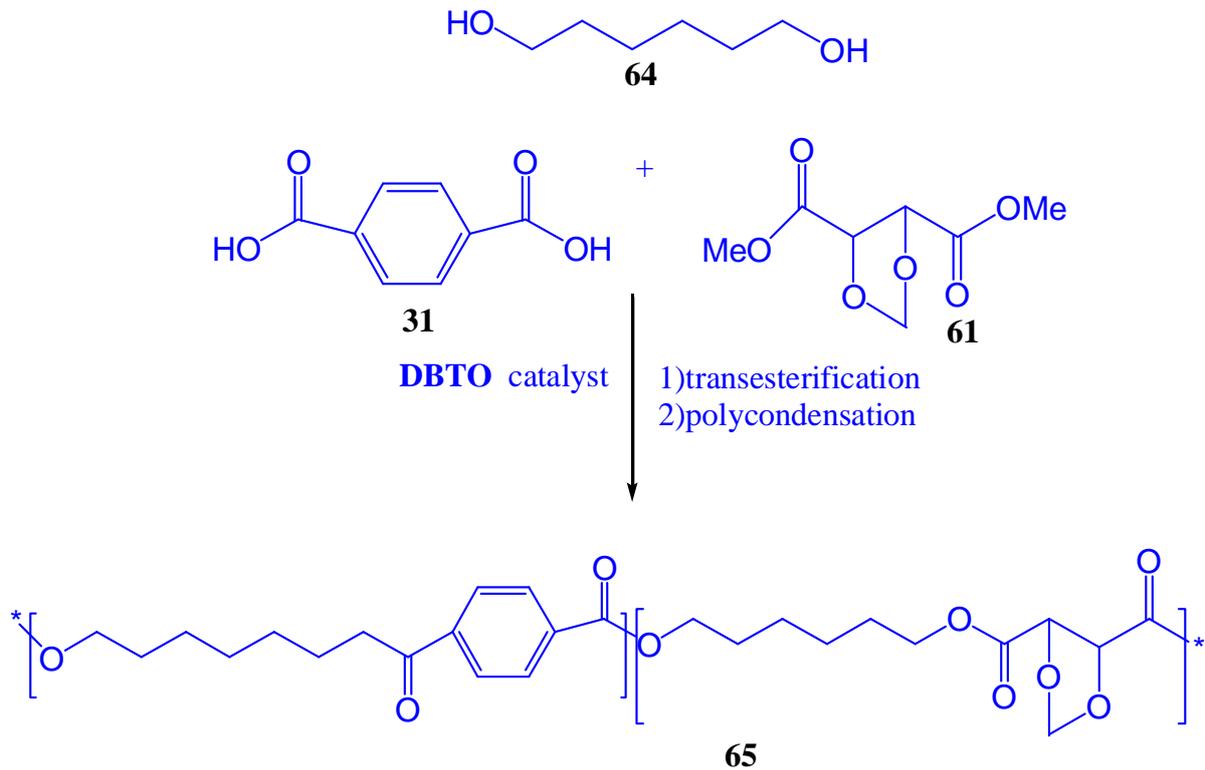


Schéma 23 : synthèse de co-polyester

Le copolyester a présenté une hydrodégradabilité significative lorsqu'il a été incubé dans un tampon aqueux et également une certaine biodégradabilité lorsqu'il a été soumis à l'action des lipases du pancréas porcin.



Chapitre 2 : Résultats et discussions



Les diols peuvent être obtenus facilement via des réactions de réduction des diester, ainsi nous avons préparé une série de diester à partir des molécules simples.

I. Préparation de tartrate de diéthyle 1.

Le diester tartrate de diéthyle **2** a été obtenu à partir de l'acide tartrique dans l'éthanol en présence de l'acide sulfurique (schéma 24), la réaction se fait à reflux pendant 3h avec un rendement de 74%.

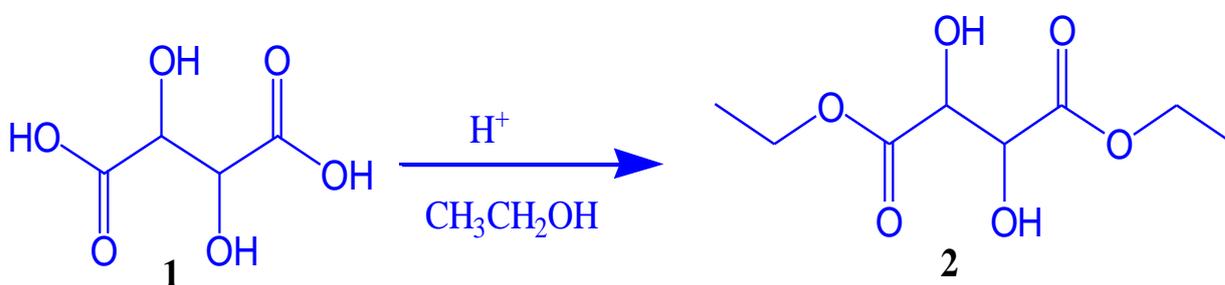


Schéma 24 : synthèse de tartrate de diéthyle



En revanche le remplacement de l'éthanol par le méthanol n'a pas donné lieu au diester malgré plusieurs tentatives.

Le tartrate **2** a été analysé par la résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H , ^{13}C et double dimension, (figure 1, figure 2, figure 3).

Le spectre RMN ^1H montre un triplet à 1.2ppm attribué aux groupements CH_3 de l'éthyle, un quadruplet à 4.15 ppm relatif aux protons CH_2 de l'éthyle, un multiplet à 4.45ppm correspond aux protons CH-OH .

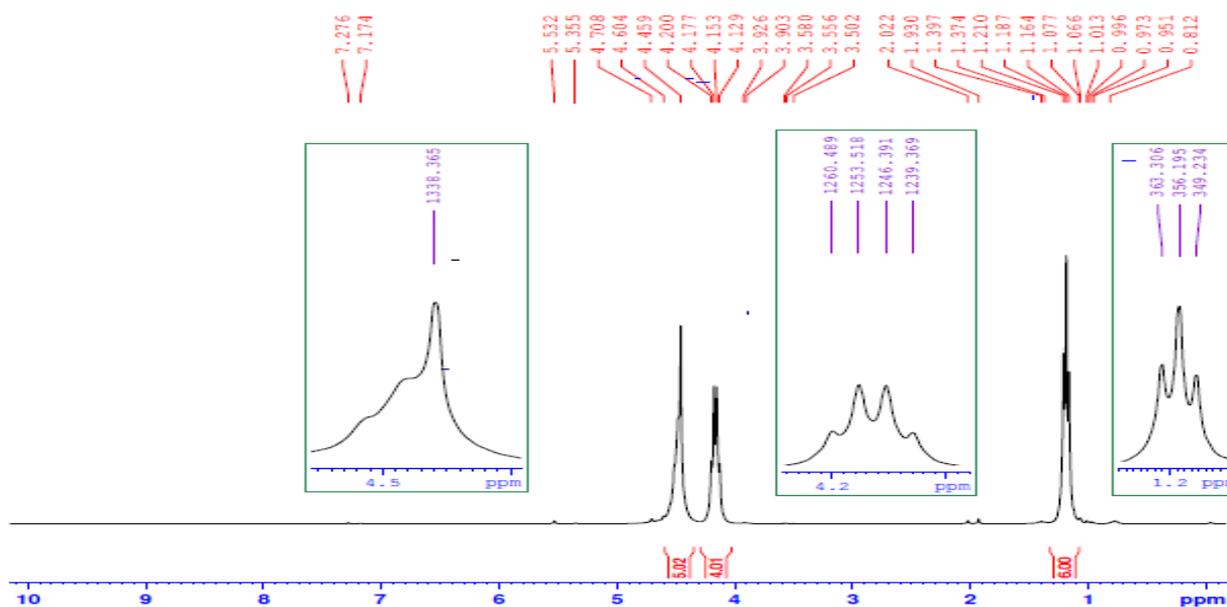


Figure 1: spectre RMN ^1H Du composé **2**



L'analyse du spectre RMN ^{13}C avec la technique DEPT 135, montre les 4 pics correspondant aux 8 carbones qui renferment la molécule.

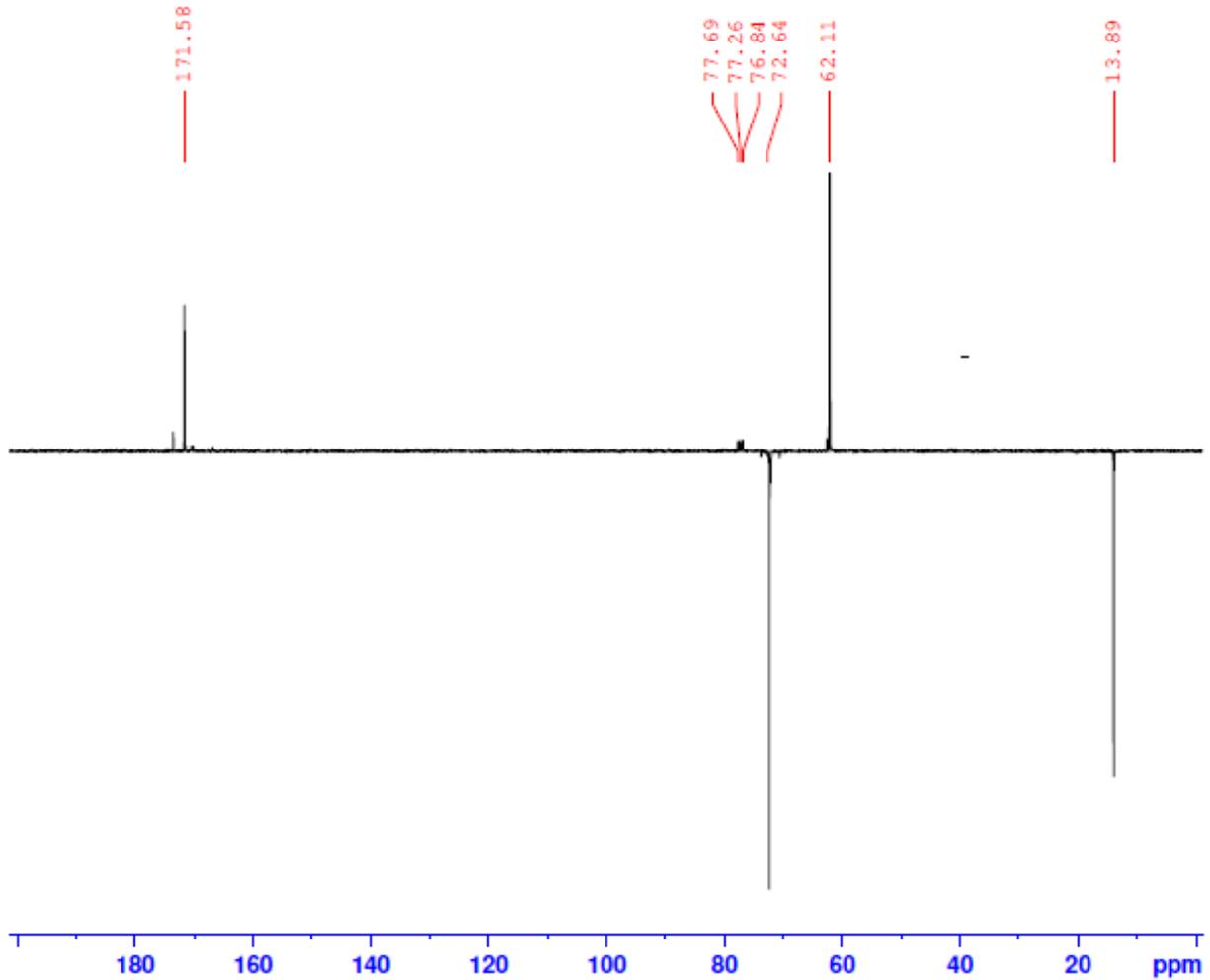


Figure 2 : specter RMN ^{13}C du composé 2

Le spectre RMN double dimension (2D) confirme la structure de tartrate de diéthyle.

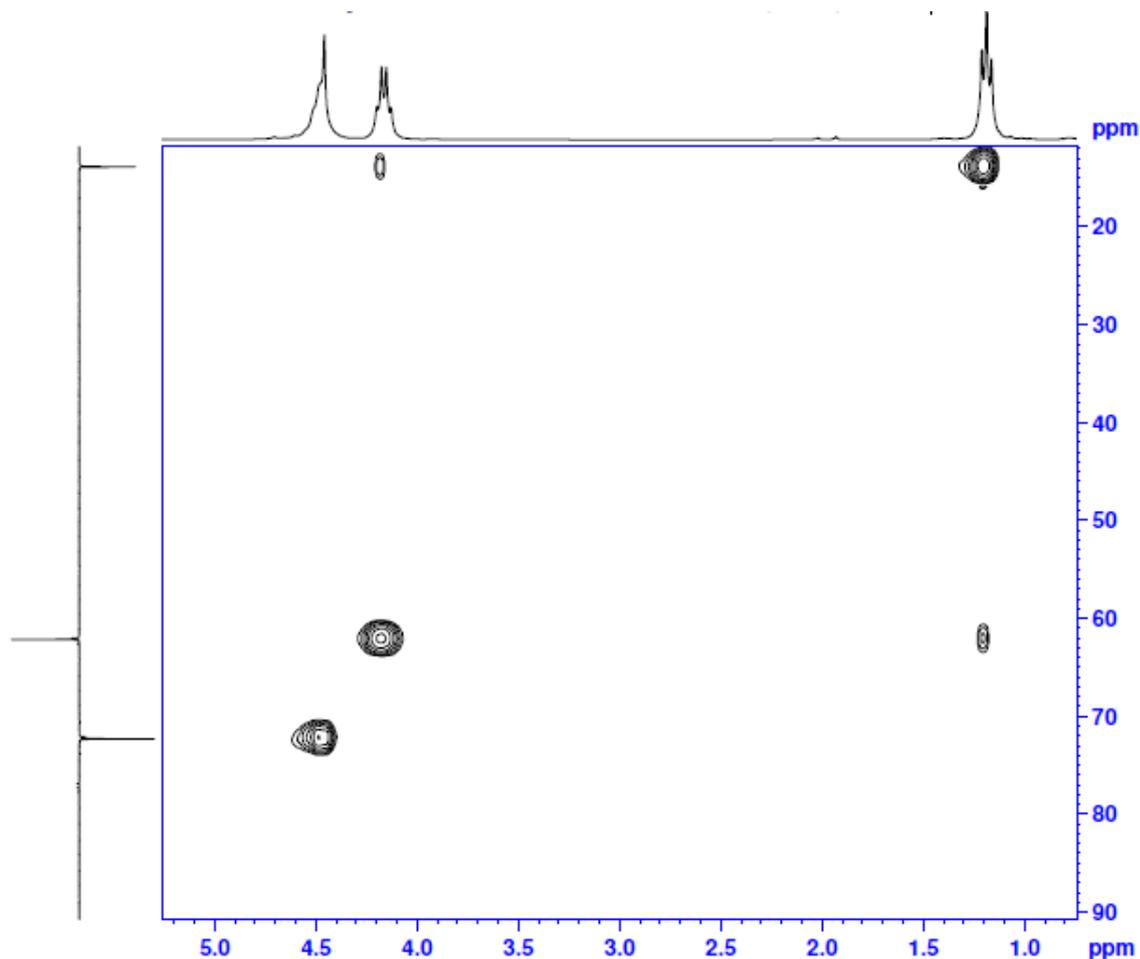


Figure 3 : spectre RMN 2D du composé 2

II. Synthèse de phényle malonate d'isopropyle 4.

L'estérification de l'acide phényle malonique avec l'éthanol et le méthanol n'a pas eu lieu malgré plusieurs essais, le remplacement de ces alcools par l'alcool propane-2-ol en présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4) génère l'ester correspondant avec un rendement de 65% (Schéma 25),

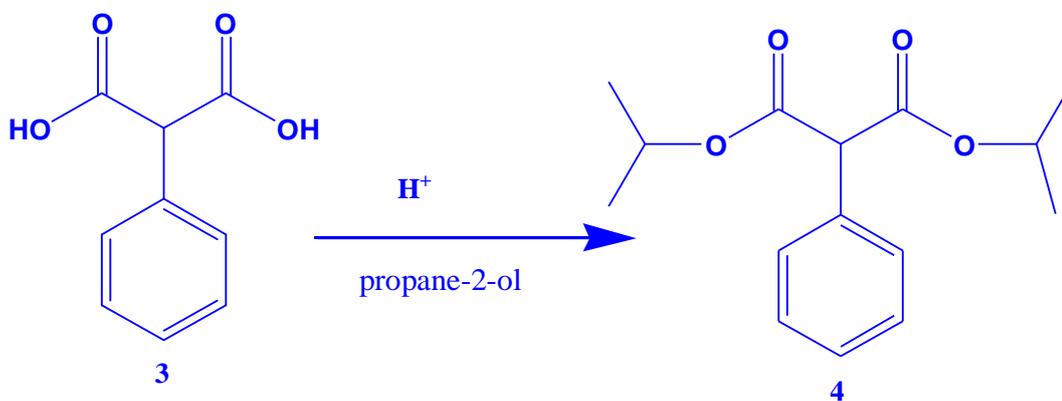


Schéma 25 : synthèse Le phényle malonate d'isopropyle

Le phényle malonate d'isopropyle a été analysé par Résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H , ^{13}C . (Figure 4, figure 5).

Le spectre RMN ^1H présente un massif à 1.77ppm qui correspond aux protons de 4CH₃, un singlet à 3.49ppm attribué au proton porté par les deux carbones entre les deux esters, un multiplet à 5ppm relatif aux deux protons porté par les deux carbones des deux groupements isopropyle lié à -O-, un massif à 7.25 ppm qui correspond aux protons de noyaux aromatique.

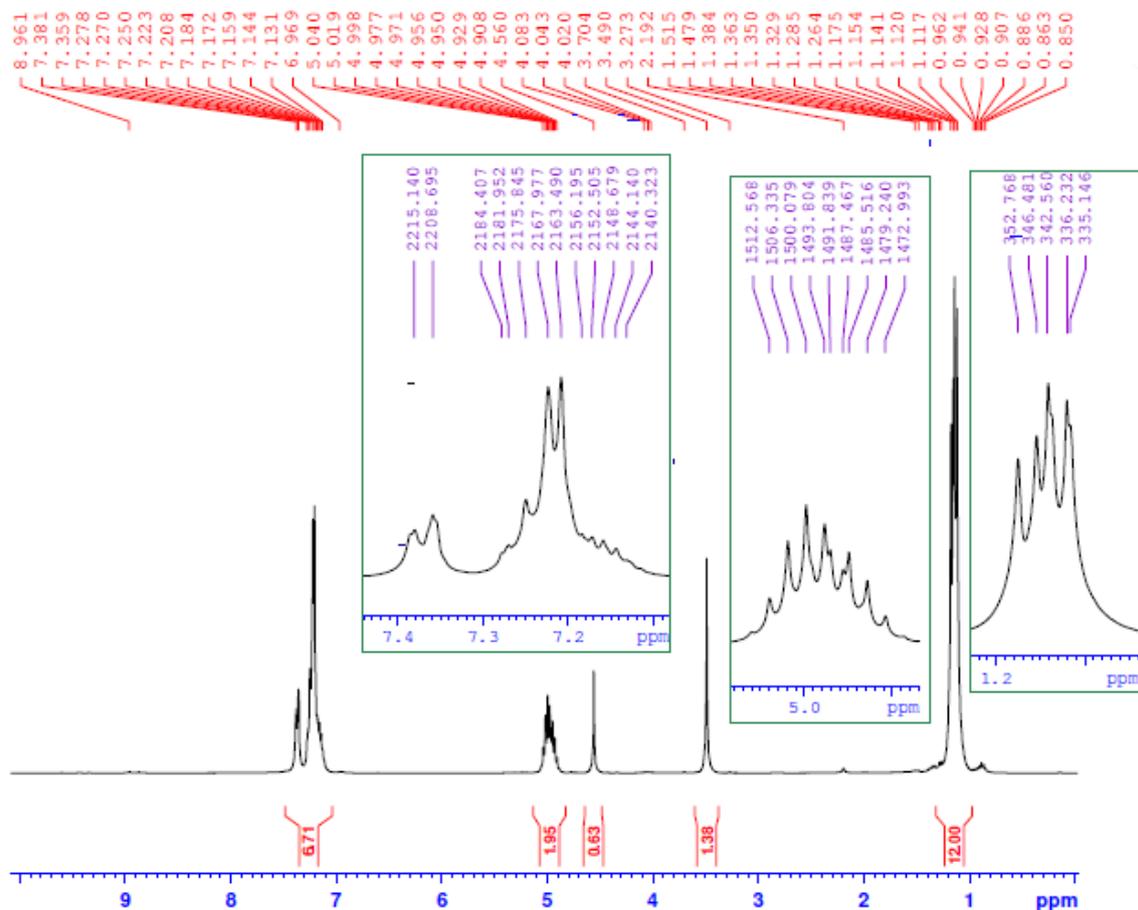


Figure 4 : spectre RMN ^1H du composé 4

L'analyse du spectre RMN ^{13}C , montre les signaux donnant les protons aliphatique à 21.34 ppm et 68.23 ppm, correspondants aux 4(CH₃) et 2(CH), il y a aussi apparition d'autres signaux a savoir les carbones de phényle entre **126-129 ppm** et les carbones quaternaires à **133.20 ppm** et **167.39 ppm** (COO).

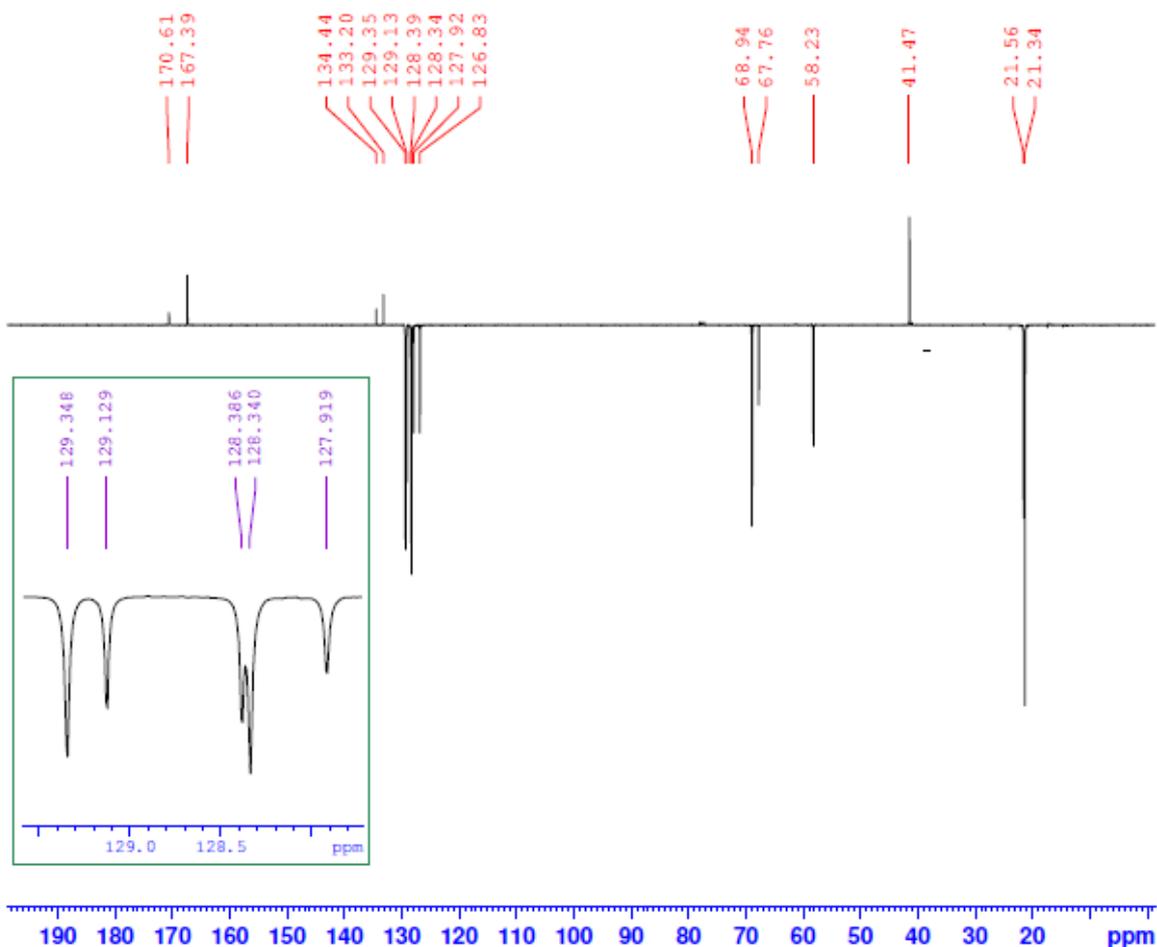


Figure 5 : spectre RMN ^{13}C du composé 4

I. Préparation de 2-benzylidène diéthylemalonate 8

Le 2-benzylidène diéthylemalonate **8** a été obtenu suite à une réaction de Wittig entre le chlorure de benzyl, triphényl phosphine et le cétomalonate de diéthyle, (schéma 26), en présence d'une base encombrée et le dichlorométhane.

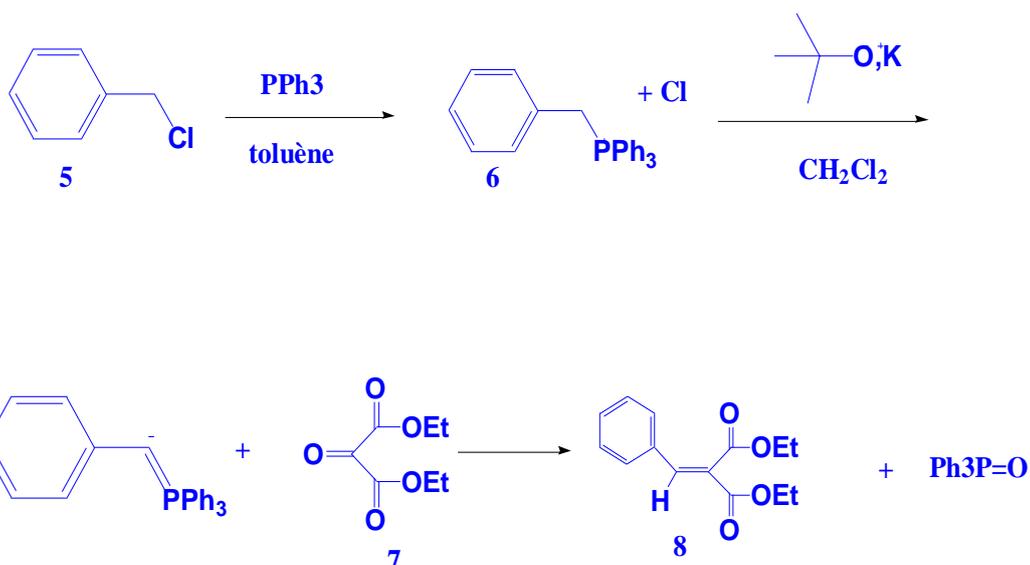


Schéma 26 : synthèse de 2-benzylidènemalonate

Le produit **8** a été purifié par chromatographie sur colonne gel de silice, le produit obtenu est un liquide jaune avec un rendement de 30%, et analysé ensuite par Résonance magnétique nucléaire (RMN ¹H, ¹³C dans CDCl₃ à 300 MHz).

Le spectre RMN ¹H, montre des signaux relatifs aux protons des 2(CH₃) et 2 (CH₂) de l'éthyle, et les protons des 5(CH) relatifs au noyau aromatique. Présence d'un singlet à 7.72 ppm qui correspond au proton éthylénique du diester **8**.

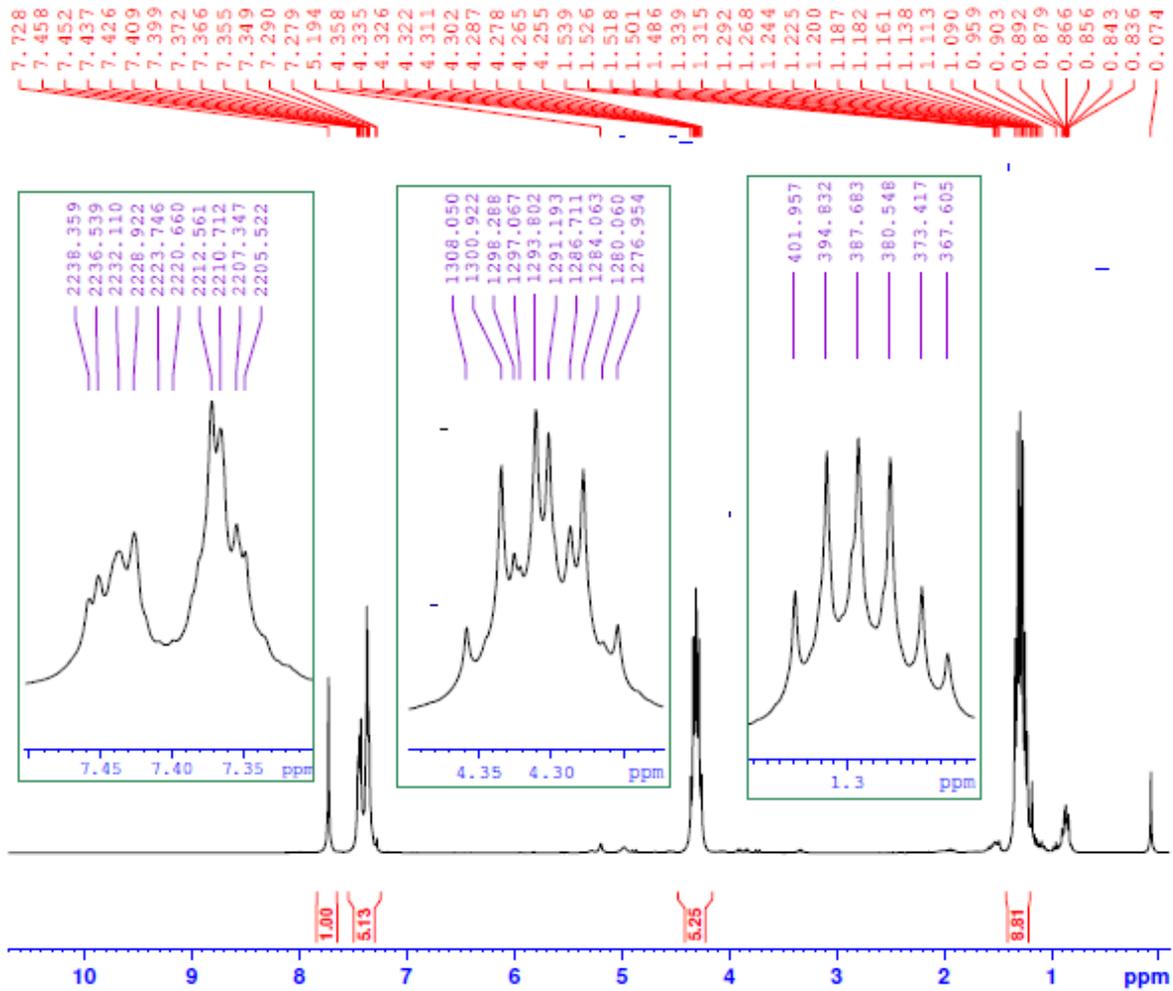


Figure 6 : spectre RMN ^1H du composé 8

Le spectre RMN de ^{13}C ci-dessous affiche des pics qui correspondent aux différents carbones de la molécule de diester ; deux pics à 13.85 ppm et à 14.11 ppm relatifs aux carbones de deux CH_3 de l'éthyle, deux pics à 61.63 ppm et à 61.67 ppm attribués aux carbones de deux CH_2 de l'éthyle, et les CH de noyaux aromatiques vers 129.42 ppm, le pic à 142.11 ppm relatif au CH de la



double liaison, les pics à 164 et 166 ppm qui correspondent aux carbones quaternaires de diest

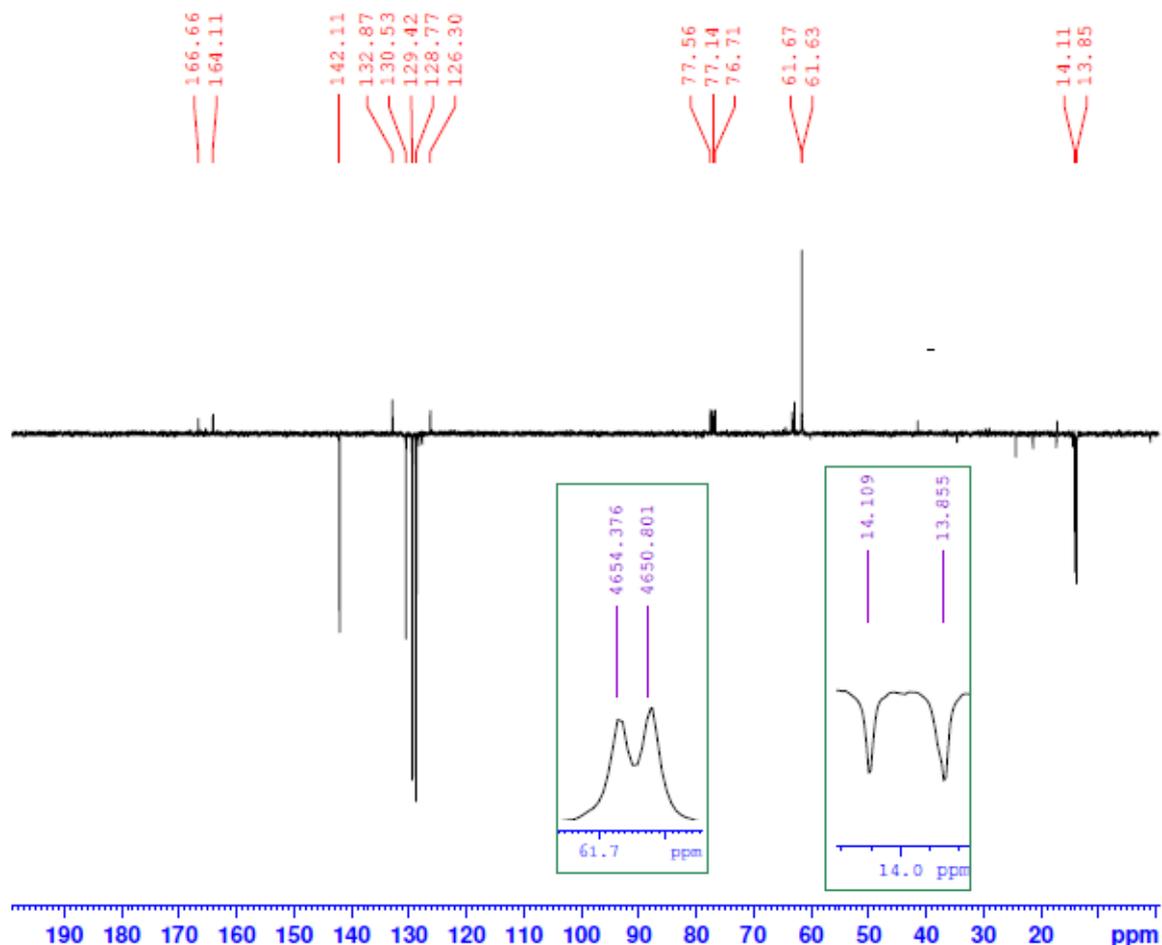


Figure 7 : spectre RMN ^{13}C du composé 8

II. Synthèse de diester de dibromoadipate de diméthyle 12.

L'acide adipique est transformé en chlorure d'acide par action de chlorure de thionyle. La bromation du produit résultant suivie d'une méthanolyse permet de régénérer le 1,5 dibromodiméthyladipate. Le brut de cette réaction est constitué du racémique (\pm) trans et du méso-cis. Ce dernier est isolé facilement par précipitation dans le méthanol avec un rendement de 60% et sa température de fusion est de 74 C° .

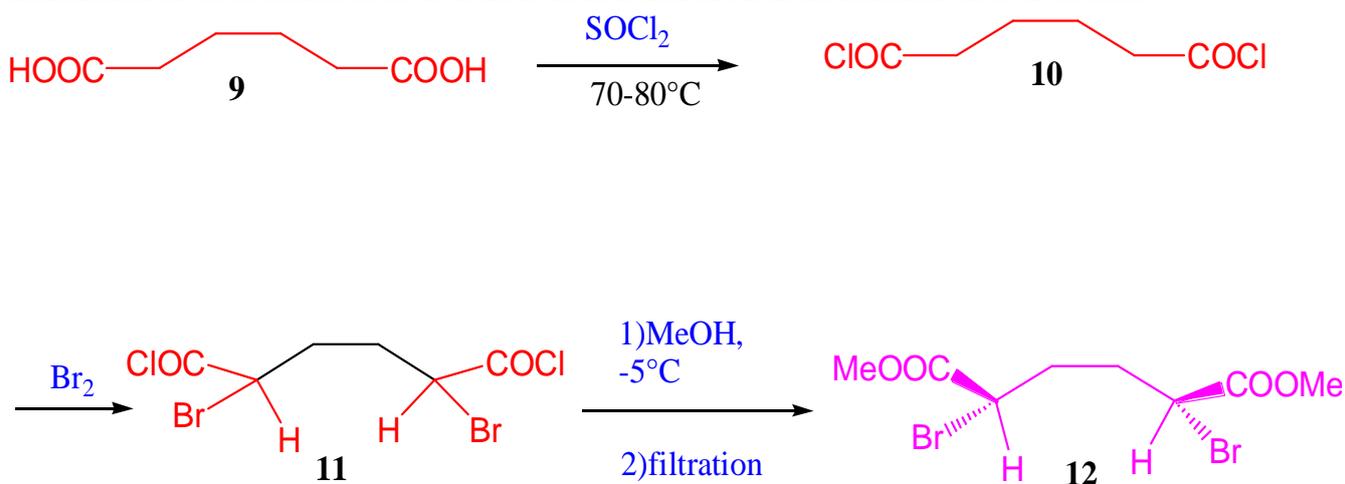


Schéma 27 : synthèse de dibromoadipate de méthyle

Le produit **12** est analysé par résonance magnétique nucléaire RMN ¹H, ¹³C dans le CDCl₃ à 300 MHz.

Le spectre RMN ¹H présente un massif à 2.30-2.5ppm attribué aux protons CH₂, un singlet à 3.78 ppm relatif aux deux OCH₃, un multiplet à 4.25ppm correspond aux deux protons portés par le carbone qui porte les deux bromes.

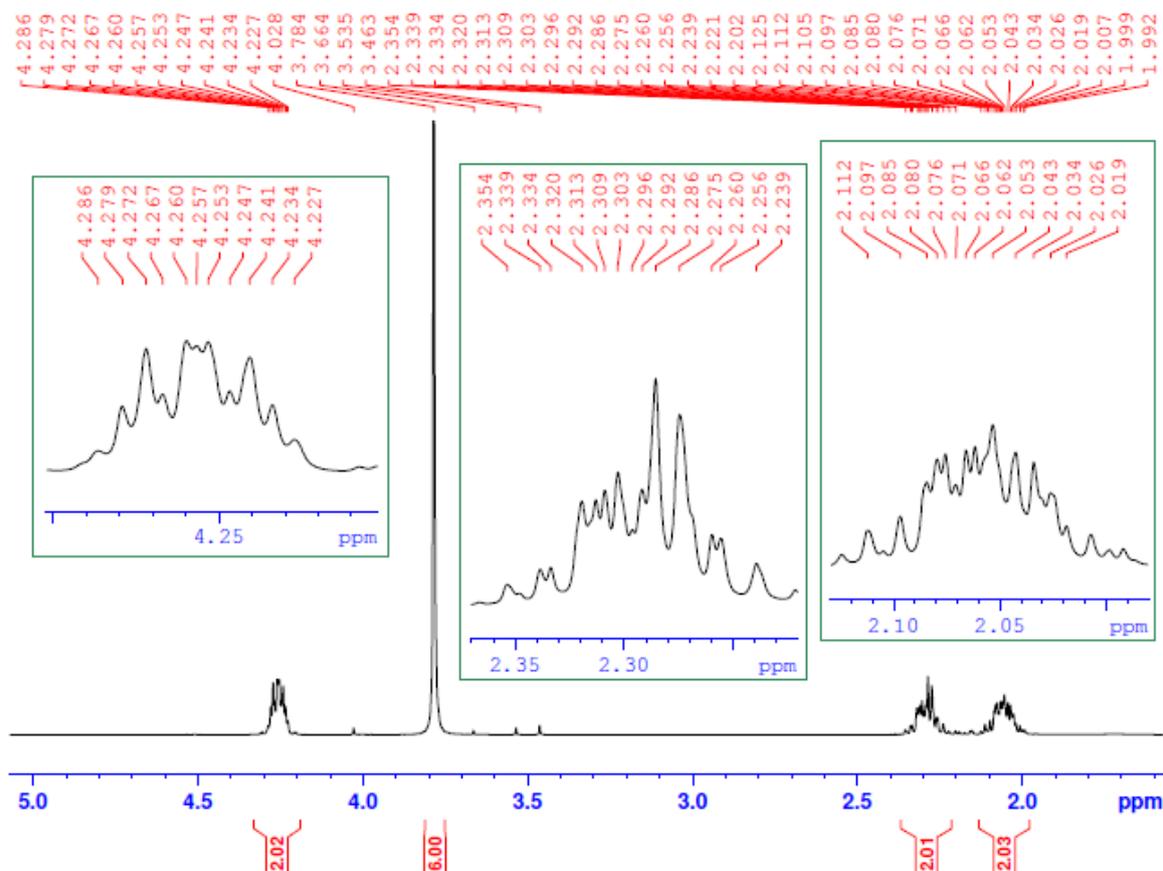


Figure 8 : spectre RMN ¹H du composé **12**



Pour confirmer les résultats donnés par l'analyse du produit **12** par RMN ^1H , on fait l'analyse spectrale de notre produit par RMN ^{13}C , on constate un pic à 32.41ppm relatif aux deux 2CH_2 et un pic à 44.25ppm relatif aux groupements méthoxy, OCH_3 , le pic à 53.22ppm attribué aux deux (CH) lié à l'halogène (Br.), le pic à 169.41 relatif au diester.

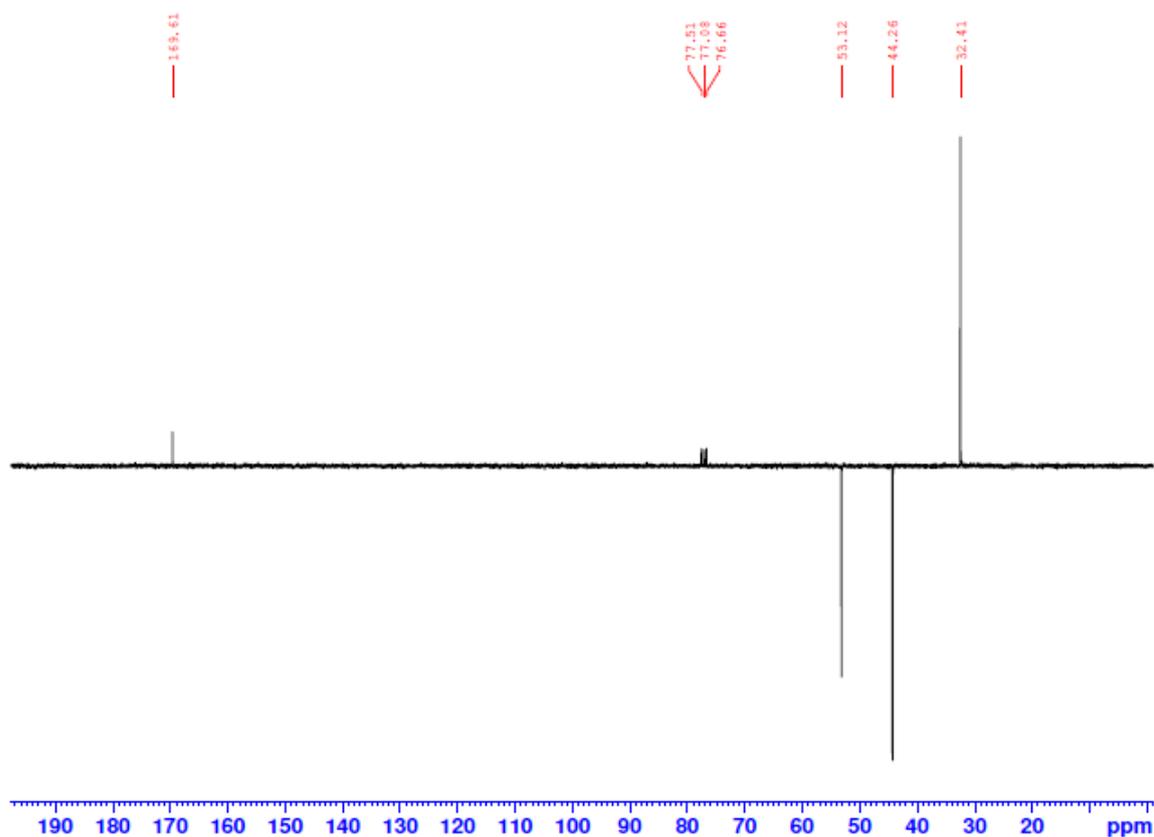


Figure 9 : spectre RMN ^{13}C du composé **12**

III. Synthèse de dicyanoadipate de diéthyle (**14A** et **14B**).

La synthèse de dicyanoadipate de diéthyle est réalisée à partir de deux équivalents de KCN et du dibromoadipate dans l'éthanol, pendant 2h, le produit obtenu est un liquide incolore avec un rendement de 70%.

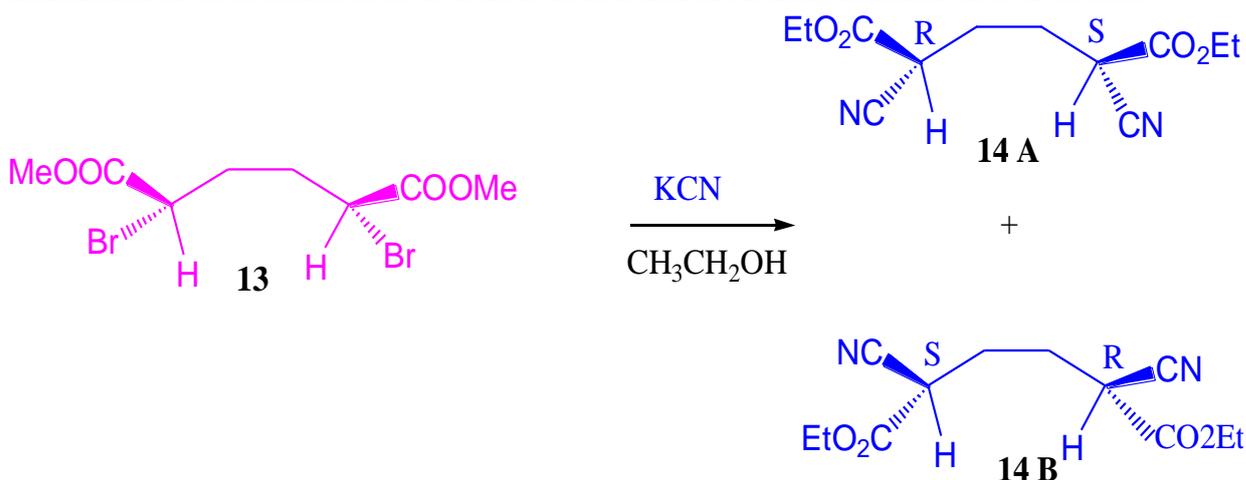


Schéma 28 : synthèse de dicyanoadipate de diéthyl

Le produit obtenu est analysé par la technique spectroscopique : Résonance magnétique nucléaire ¹H, ¹³C .

L'analyse de spectre RMN ¹H montre un massif à 1.3ppm relatif aux quatre protons CH₃ de l'éthyle, un massif à 4.3ppm relatif à quatre protons OCH₂ de l'éthyle, un multiplet à 3.75 ppm correspond aux deux protons portés par les deux carbones liés au dibrome, un massif à 2.5ppm qui correspond aux quatre protons de CH₂.

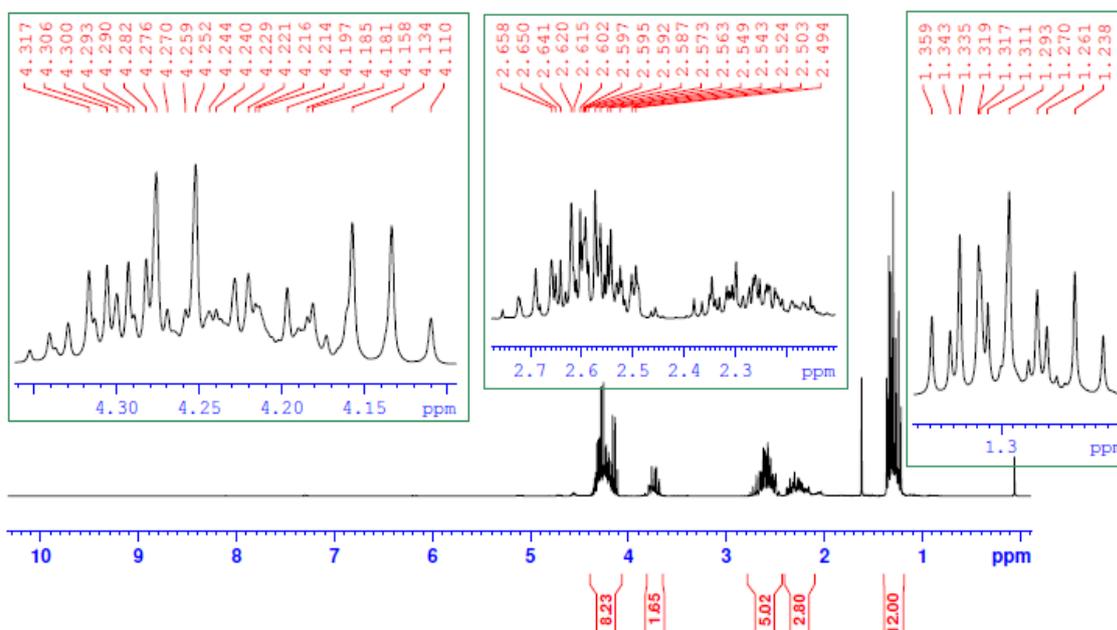


Figure 10 : spectre RMN ¹H du composé **14A** et **14B**

L'analyse du spectre RMN ¹³C est un peu compliqué à cause de la présence de deux carbones asymétrique ,il y'a apparition des pics significatif, deux pics à 117 et 118 ppm relatif aux deux CN , deux pics à 13 et 14 ppm correspond aux deux CH₃ de l'éthyle, quatre pics à 61-63 ppm relatif aux



OCH₂ de l'éthyle, les deux pics à 43 et 45 ppm correspondent aux carbones qui portent le brome , deux pics à 167et 169 ppm relatifs aux diester.

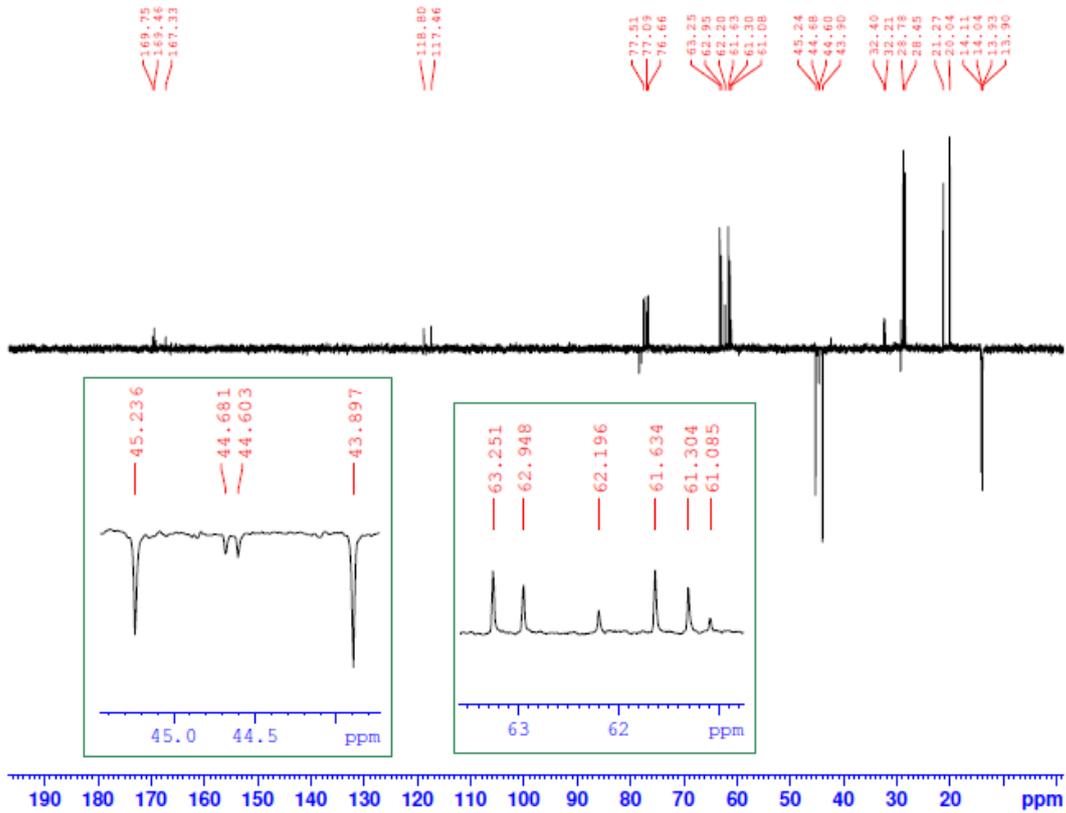


Figure 11 : spectre RMN ¹³C du composé 14A et 14B



Chapitre 3 : Matériels et méthodes



I. Produits utilisés.

✓ Principe réactif :

Les réactifs utilisés au cours de ce travail sont : l'acide tartrique, acide phenyl malonique, acide adipique, chlorure de benzyle, triphenyl phosphine, brome, cétomalonate, tertbutanolate de potassium, cyanure de potassium.

✓ Catalyseur ;

Le catalyseur utilisé est : l'acide sulfurique

✓ Desséchants :

Plusieurs agents desséchants ont été utilisés, pour les produits synthétisés, tels que : le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium anhydre.

✓ Solvants :

Les solvants utilisés sont : l'éther, l'éther de pétrole, l'éthanol, iso propanol, dichlorométhane, hexane, acétate d'éthyle, méthanol, toluène.

II. Techniques d'analyses :

L'identification et la caractérisation des différents produits préparés sont effectuées à l'aide des méthodes d'analyses suivantes :

II.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

- **Définition** : la chromatographie sur couche mince est une technique d'identification, couramment utilisée pour suivre des réactions chimiques.

Elle comprend :

Une phase stationnaire : une couche mince de matériel (usuellement du gel de silice, de l'oxyde d'aluminium ou de cellulose).

Une phase mobile ou éluant : un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés à identifier au long de la phase stationnaire.

- **Principe** : lorsque la phase sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace selon leur polarité vis-à-vis la phase mobile.

II.2. Chromatographie sur colonne.

Elle utilise une phase stationnaire introduite dans une colonne de verre. C'est une technique très largement utilisée notamment lors des réactions en chimie organique, pour séparer et purifier



les différents constituants d'un mélange. Elle fut découverte en 1906 par le botaniste russe Tswett, qui montra que l'on pouvait séparer des colorants végétaux en faisant passer leur solution dans l'éther de pétrole à travers une colonne remplie de carbonate de calcium.

La réalisation d'une colonne impose de respecter certaines règles qui permettront une séparation efficace.

On place tout d'abord un morceau de coton au fond de la colonne que l'on recouvre d'éluant, afin d'éliminer l'air emprisonné dans le coton. On rajoute un demi-centimètre de sable environ au dessus du coton, afin que la phase stationnaire ne puisse pas s'échapper de la colonne. On considérera ici que le sable n'a pas de propriétés adsorbants.

Enfin, on remplit la colonne avec la phase stationnaire en réalisant une suspension de silice dans le premier éluant qui est l'eau salée. Le gel ainsi formé est introduit dans la colonne grâce à l'entonnoir. On rince avec l'éluant et on le laisse s'écouler.

Une fois la colonne remplie, on rajoute un demi-centimètre de sable en tête de colonne au dessus de la surface de silice, après s'être assuré que cette dernière était plane. Cette couche permet de réaliser des dépôts et d'ajouter de l'éluant sans perturber la surface de silice, ce qui empêcherait une bonne séparation. On s'assure régulièrement de ne pas assécher la phase stationnaire, en vérifiant qu'il reste toujours de l'éluant au niveau du sable ^[19].

II.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

- **Définition :** La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique d'analyse appliquée aux particules ou ensembles de particules atomiques qui ont un spin non nul.
- **Principe :** L'échantillon à analyser est mis en solution dans un solvant deutérium généralement ; DMSO, CDCl₃, à 300 MHz.
- **RMN ¹H :** la RMN ¹H peut être relativement rapide et permet une analyse quantitative aisée. grâce à l'interprétation, de la nature des massifs obtenu et à la connaissance empirique des déplacements chimiques des protons présents dans chaque groupement fonctionnels.
- **RMN ¹³C :** la RMN ¹³C permet de retrouver tous les carbones de la molécule, grâce à la connaissance empirique des déplacements chimique des carbones faisant partie de divers groupements fonctionnels.

II.4. Point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide des tubes capillaires sur un appareil avec un four électrique.



III. Procéder de synthèse

III.1. Préparation de tartrate de diéthyle 1

Mode opératoire :

Dans un ballon Bicol on met 5g de l'acide tartrique et on ajoute 20 ml de l'éthanol ;agitation avec chauffage jusqu'à solubilisation totale de l'acide tartrique dans l'éthanol (car l'acide n'est pas soluble dans l'éthanol à froid) puis on ajoute quelques gouttes de l'acide sulfurique à l'aide d'une pipete pasteur le mélange est agité et chauffé légèrement (100°C) pendant 3h, la réaction a été suivie par la chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant un éluant composé de 70% éther et 30% éther de pétrole, le rendement de la réaction vaut 74%.

• RMN ^1H (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$:

1.2 ppm (t, 6H, 2(CH₃), $J^3=7.11\text{Hz}$) ; 4.16 ppm (q, 4H, 2(CH₂), $J^3=6.9\text{Hz}$) ; 4.45 ppm (s, 2H, 2(CH)) ; 4.6 ppm (s, 2H, 2(OH)).

• RMN ^{13}C (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 13.89 ppm 2(CH₃), 62.11 ppm 2(CH₂), 72.64 ppm 2(CH), 171.58 ppm 2(COO).

III.2. Synthèse de phényle malonate d'isopropyle 2.

Mode opératoire ;

Dans un ballon de 100 ml on met 4g de l'acide phenylmalonate, puis on ajoute un excès de l'isopropanol et quelques gouttes de l'acide sulfurique. Le mélange est agité et chauffé légèrement pendant 4h à T=100°C. La réaction est suivie par la chromatographie sur couche mince, puis le mélange est filtré par un flash colonne. Eluant utilisé est (70/30 ;Ep/E).on obtient un produit avec un rendement de 65%.

• RMN ^1H (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$:

0.9 ppm(d, 12H, 4(CH₃)) ; 5.04 ppm(m, 2H, 2(CH)) ; 4.55 ppm(s, 1H, CH) ; 7.2 ppm(5H, CH_{Ar}).

• RMN ^{13}C (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 21.34 ppm 4(CH₃), 58.23 ppm (CH), 68.94 ppm 2(CH), 126-129 ppm 5(CH_{Ar}), 133.20 ppm Cq (Ar), 167.39 ppm (COO).

III.3. Préparation de benzyltriphenylphosphine

Mode opératoire :

Dans un ballon de 100ml on met 3g (0.011 mol) detriphenylphosphine et 1.44g (0.011mol) de chlorure de benzyle tout est dilué dans 6 ml de CH₂Cl₂ (DCM), le mélange est agité et porté a



reflux pendant 3h à $T=70^{\circ}\text{C}$, à la fin de la réaction il y'a apparition d'un précipité blanc, le mélange est filtré sous vide est lavé plusieurs fois par DCM puis par l'éther. la réaction à un rendement de 60%.

III.4. Synthèse de 2-benzylidene diéthylemalonate.

✚ Mode opératoire ;

Dans un ballon de 50ml on met 0.73g (2.43mmol) de benzyltriphenylphosphine et 0.27g (2.43mmol) de tertbutylate de potassium dans 10 ml de CH_2Cl_2 , puis on ajoute 0.42g (2.43mmol) de diéthylcétomalonate le mélange est agité et chauffé pendant 2h à $T=50^{\circ}\text{C}$, on arrête la réaction puis on ajoute 6 ml de l'eau, le mélange est transvasé dans une ampoule à décanter, La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium anhydre, puis filtration et évaporation de CH_2Cl_2 par rot à vapeur. Le résidu est traité par l'éther puis chromatographié sur colonne de gel de silice ;(Eluant : E/Ep. ; 70/30). Le produit obtenu avec un rendement de 30%

• RMN ^1H (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$:

1.3 ppm (2t,6H,2(CH_3)) ; 4.4 ppm (2q, 4H,2(CH_2)) ; 7.35 ppm (d, 2H(Ar) ; 7.36 ppm (d, 2H(Ar) ; 7.45 ppm (d.d, 1H (Ar)) ; 7.8 ppm (s,1H, ($\text{CH}=\text{)$)).

• RMN ^{13}C (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$.

13.85ppm, 14.11ppm 2(CH_3); 61.63 ppm, 61.67 ppm 2(CH_2); 126.3ppm (C_q,Ar); 132.87ppm ($\text{C}_q,\text{C}=\text{C}$);128.77ppm, 129.42ppm,130.53ppm (CH,Ar); 142.11ppm ($\text{CH}=\text{C}$);164.11ppm,166.66ppm 2(COO).

III.5. Synthèse de diméthyl-dibromoadipate

✚ Mode opératoire:

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, on place 10g (0.068mol) de l'acide adipique et 20g (12.2ml, 0.168mol) de chlorure de thionyle. Le mélange est agité et chauffé légèrement ($70-80^{\circ}\text{C}$) pendant 3 heures. L'excès de chlorure de thionyl est évaporé sous pression réduite, et le chlorure d'acide résultant est placé à nouveau dans un bicol équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome contenant 25g (8.05ml, 0.156mol) de brome sec. Le brome est alors ajouté goutte à goutte pendant 2h à 80°C . après addition complète, le mélange réactionnel est transvasé dans une ampoule à brome puis ajouté lentement à 50 ml de méthanol à froid (-5°C), la solution est agité ensuite à 20°C pendant 12h. Le diméthyl-dibromoadipate, précipite alors par refroidissement de la solution méthanolique. Après filtration, le solide est lavé plusieurs fois avec le méthanol froid, puis recristallisé dans le méthanol.



On obtient un rendement de 60% et $T_f=75^\circ\text{C}$.

- **Spectre RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz)**

1.98-2.1 ppm (2H, m); 2.2-2.32(2H, m); 3.78ppm (6H, s); 4.18-4.28 ppm (2H, m).

- **Spectre RMN ^{13}C , (CDCl₃, 300MHz).**

32.41ppm (2CH₂); 44.26ppm(2CH₃O); 53.12 ppm(2CH); 169.61ppm (2COO).

III.6. Synthèse de dicyanodiéthyleadipate.

Mode opératoire ;

Dans un ballon de 100 ml on met 0.2 g (3.07mmol) de KCN et 0.5 g (1.5mmol) de dibromoadipate, puis on ajoute 15 ml de l'éthanol absolu, le mélange est agité et chauffé légèrement pendant 2h, on suit la réaction par la chromatographie sur couche mince, on constate la disparition du produit de départ avec apparition d'un nouveau produit, on évapore l'éthanol à sec on trouve un rendement de 70% puis on l'analyse par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , dans le CDCl₃ à 300 MHz.

- **Spectre RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz) :**

1.2-1.4 ppm(4CH₃, 12H, m); 2.1-2.4 ppm(4CH₂, 8H, m); 3.7ppm (4CH, 4H, m); 4.15-4.3 ppm (4CH₂O, 8H, m).

- **Spectre RMN ^{13}C (CDCl₃, 300MHz):**

13.9-14.04ppm (CH₃); 61.8-63.25 ppm(CH₂O); 20-21.27ppm(CH₂); 43.9-45.12ppm(CH); 117.46-118.8ppm(CN); 167-169ppm(COO).



Conclusion et perspectives.

La recherche menée dans le cadre de ce stage concerne la synthèse des diols fonctionnels qui pourraient avoir de nouvelles applications dans les matériaux plastiques.

Nous présenterons, après une mise au point bibliographique sur la synthèse des diols classiques et développés et leurs applications.

Dans ce travail, notre but était de réaliser les réactions de synthèse des nouveaux diester avec des bons rendements, pour effectuer des réactions d'oléfinatation et d'allylation, ces dernières seront soumises à des réactions de réduction.

Les différents produits ont été synthétisés avec des rendements satisfaisants et purifiés par chromatographie sur colonne puis caractérisés par voie spectroscopique : Résonance Magnétique Nucléaire (^1H et ^{13}C).



References

- [1] Kraus, George A. "Synthetic Methods for the Preparation of 1, 3-Propanediol." *CLEAN–Soil, Air, Water* 36.8 (2008): 648-651.
- [2] Lange, Process and catalyst system for preparing a 1,3-diol by thehydrogenation of a 3-hydroxyaldehyde, (2001), 19 pp.
- [3] Tsunoda, K. Nomura, Process for producing 1,3-propanediolthrough acrolein hydration and hydroxypropanal hydrogenationand active hydration catalysts for use in the process, , (2002), 35.
- [4] Carnahan, J. E., et al. "Ruthenium-catalyzed hydrogenation of acids to alcohols." *Journal of the American Chemical Society* 77.14 (1955): 3766-3768
- [5] Gracia Garcia-Martin, Maria, et al. "Synthesis of L-arabinitol and xylitol monomers for the preparation of polyamides. Preparation of an L-arabinitol-based polyamide." *Carbohydrate research* (2001),333.2 : 95-103
- [6] Ballou, Clinton E., Saul Roseman, and Karl Paul Link. "Reductive Cleavage of Benzyl Glycosides for Relating Anomeric Configurations. Preparation of Some New Benzyl Pentosides1." *Journal of the American Chemical Society* 73.3 (1951): 1140-1144.
- [7] BURDEN, IAN J., and J. STODDART. "ISOMERISM IN BICYCLIC DIACETALS PART 2, BICYCLIC METHYLENE DIACETALS IN THE GALACTO, ARABINO, AND RIBO SERIES." *Chemischer Informationsdienst* (1975). 6.25
- [8] Marín, Romina, et al. "Hydroxylated linear polyurethanes derived from sugar alditols." *Macromolecular Chemistry and Physics* 210.6 (2009): 486-494
- [9] Chattopadhyay, Angshuman, and Bhaskar Dhotare. "Facile approach towards the synthesis of homochiral functionalised alcohols from 4-O-[(tert)-butyldimethylsilyl]-2, 3-O-cyclohexylidene-l-threose of (l)-(+)-tartaric acid origin." *Tetrahedron: Asymmetry* 9.15 (1998): 2715-2723.
- [10] Gaona, Oscar, et al. "Preparation and hydrolytic degradation of sulfonated poly (ethylene terephthalate) copolymers." *Polymer* 44.24 (2003): 7281-7289.



- [11] Timm, Debra A., and You-Lo Hsieh. "The microstructure and macrostructure of sulfonated poly (ethylene terephthalate) fibers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 31.12 (1993): 1873-1883
- [12] Datye, Keshav V., and Bharat H. Palan. "Effect of alkali on filaments of poly (ethylene terephthalate) and its copolyesters." *Journal of applied polymer science* 38.8 (1989): 1447-1468.
- [13] Gaona, Oscar, et al. "Preparation and hydrolytic degradation of sulfonated poly (ethylene terephthalate) copolymers." *Polymer* 44.24 (2003): 7281-7289
- [14] Alla, Abdelilah, et al. "Poly (butylene terephthalate) copolyesters derived from L-arabinitol and xylitol." *Macromolecules* 39.4 (2006): 1410-1416
- [15] Lavilla, C., and S. Muñoz-Guerra. "Biodegradation and hydrolytic degradation of poly (butylene terephthalate) copolyesters containing cyclic sugar units." *Polymer degradation and stability* 97.9 (2012): 1762-1771.
- [16]] Dhamaniya, Sunil, and Josemon Jacob. "Synthesis and characterization of polyesters based on tartaric acid derivatives." *Polymer* 51.23 (2010): 5392-5399.
- [17] Zakharova, Elena, et al. "Modification of properties of poly (butylene succinate) by copolymerization with tartaric acid-based monomers." *European polymer journal* 61 (2014): 263-273.
- [18] Japu, Cristina, et al. "Bio-based poly (hexamethylene terephthalate) copolyesters containing cyclic acetalized tartrate units." *Polymer* 54.6 (2013): 1573-1582.
- [19] E .Florent « Fiche sur la technique de la chromatographie sur colonne » chimie expérimentale, (2002).



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques



Nom et prénom: EL HADJAOUI Mustapha

Année Universitaire : 2016/2017

Titre: synthèse et caractérisation de nouveaux diols pour matériaux organiques

Résumé

Notre objectif est la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules diols pour matériaux organiques.

La première partie de ce travail est un rappel bibliographique sur les diols classiques et les diols développés et leurs applications en matériaux plastiques.

Dans la deuxième partie, nous avons réalisé la synthèse des différentes molécules diester à savoir ; L-tartrate de diéthyle, phénylmalonate d'isopropyle, 2-benzylidène diéthylmalonate, diméthyle-dibromoadipate méso, dicyanoadipate de diéthyle. Ces molécules sont capables de se transformer en une étape à de nouvelles molécules diols.

Les différents produits ont été synthétisés avec des bons rendements et ont été caractérisés par voie spectroscopique : Résonance Magnétique Nucléaire (^1H et ^{13}C).

Mots clés: RMN, 2-benzylidène diéthylmalonate, L-tartrate d'éthyle, matériaux organiques, diols développés.