

## Condensation du cyclopentadiénure de sodium sur des dérivés halogénoaromatiques

O. Mzani, H. Ben Romdhane<sup>\*</sup>, M. Baklouti

*Unité de Recherche : Synthèse et Analyse de Matériaux,  
École Nationale d'Ingénieurs de Tunis,  
Département de Génie Industriel, BP 37, Le Belvédère, 1002 Tunis, Tunisie*

(Reçu le 3 Avril 2003, accepté le 6 Juin 2003)

**RÉSUMÉ:** La réaction du cyclopentadiénure de sodium a été étudiée sur trois dérivés aromatiques : le 4-chloro-diphénylsulfone, le 4-fluorobenzophénone et le 4-chloro-trifluorotoluène. Bien que tous ces substrats ne contiennent pas d'hydrogènes mobiles, la réaction conduit à des mélanges de diènes di et trisubstitués et à des dimères obtenus par réaction de Diels-Alder qui ont été identifiés par couplage chromatographie en phase gazeuse/ spectrométrie de masse (GC-MS) et par spectrométrie de masse par émission ionique secondaire (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry LSIMS). Une interprétation mécanistique a été proposée pour chaque cas.

**Mots clés:** biscyclopentadiènes, cyclopentadiénure, substitution nucléophile aromatique.

**ABSTRACT:** The reaction of sodium cyclopentadienide was studied with three mono-halogenated models: 4-chloro-diphenylsulfone, 4-fluorobenzophenone and 4-chloro-trifluorotoluene. In spite of the absence of mobile hydrogen atoms in their structures, the reaction of these substrates with cyclopentadienide carbanion leads to a mixture of dienes di or trisubstituted and some of their dimers obtained by Diels-Alder reaction which are identified by Gas Chromatographic/MS coupling (GC-MS) and Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry (LSIMS). A mechanistic interpretation was proposed for each case.

**Key words:** biscyclopentadienes, cyclopentadienide, nucleophilic aromatic substitution.

### INTRODUCTION

Les polyimides représentent une classe de polymères de haute performance. Ils ont été développés depuis le début des années soixante dix et grâce à leur excellente stabilité thermique, leurs hautes performances mécaniques et leurs propriétés électriques et optiques, ils continuent à être étudiés et utilisés, trente années plus tard, dans beaucoup de domaines comme celui de l'électronique, l'aérospatial, la perméation gazeuse [1-3] et plus récemment en tant que membranes dans les piles à combustibles [4].

Cependant, bien que l'obtention de systèmes linéaires thermoplastiques par polycondensation de dianhydrides d'acide tétracarboxylique avec des diamines soit la réaction la plus utilisée [3], elle présente des inconvénients dont nous pourrions citer:

- la toxicité des diamines aromatiques,
- la purification difficile des dianhydrides,
- l'instabilité des polyamides acides intermédiaires,
- le dégagement de volatils, conduisant à des matériaux poreux indésirables, surtout dans le domaine des matrices de composites, quand la polycondensation (ou la cyclisation) a lieu pendant la mise en forme.

De plus, quand la mise en forme de ces systèmes linéaires intervient après la polymérisation, elle nécessite des températures élevées, supérieures à leur transition vitreuse et de hautes pressions en raison de leur viscosité importante à l'état fondu.

<sup>\*</sup> correspondant : tel : 21671874700 poste 519 ; fax : 21671885008 ; e-mail : hatem.benromdhane@fst.rnu.tn



Pour pallier ces différents inconvénients, la cycloaddition de Diels-Alder (D.A.) est considérée comme une alternative intéressante à la polycondensation [5]. En plus des réactions d'allongement de chaîne conduisant à des polymères linéaires [6-8], la réaction de Diels-Alder peut-être également envisagée dans des réactions de réticulation [8,9]. Cette réaction consiste alors à faire réagir des bisdiénophiles comme les bismaléimides, dont la chimie est bien connue et a fait l'objet de plusieurs travaux [10,11] avec des bisdiènes qui peuvent être de nature diverses [12-16].

Parmi ces bisdiènes nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux biscyclopentadiènes qui sont des diènes potentiellement intéressants mais qui ont été très peu étudiés dans la synthèse des polyimides [17].

Dans un travail récent [18], nous avons montré que les monomères bis-1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényles peuvent être obtenus à partir du 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiénure de sodium et l' $\alpha,\alpha'$ -dibromométhaxylène avec des rendements satisfaisants.

En revanche, avec le même substrat, l'emploi du cyclopentadiénure non méthylé conduit toujours à des mélanges d'oligomères linéaires et ramifiés [19]. Ces oligomères se forment selon deux mécanismes: un premier, prévisible, consistant en une dimérisation par réaction de Diels-Alder des groupements cyclopentadiényles terminaux ou pendants et un deuxième mécanisme, mis en évidence pour la première fois, qui est une polysubstitution anionique. Ce dernier mécanisme confirmé sur un substrat mono-halogéné, le bromure de benzyle, se produit avec une participation du méthylène benzylique [20].

Dans ce travail nous étudions la réaction du cyclopentadiénure de sodium sur trois substrats: le 4-chlorodiphénylsulfone, le 4-fluorobenzophénone et le 4-chloro-trifluorotoluène, dont l'halogène est directement lié au noyau aromatique, donc exempts d'hydrogènes mobiles benzyliques. Ces derniers contribueraient à la naissance de nouveaux carbanions in situ qui seraient responsables de la formation d'oligomères indésirables.

Les produits obtenus sont caractérisés essentiellement par couplage GC-MS et par spectrométrie de masse LSIMS.

## **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

Le cyclopentadiénure de sodium (CpNa) en solution dans le THF (2,0 M), le 4-chlorodiphénylsulfone, le 4-fluorobenzophénone, le 4-chlorotrifluorotoluène et le DMF sont fournis par Aldrich. Tous les substrats sont recristallisés dans le méthanol avant leur utilisation. Le DMF est distillé sur  $\text{CaCl}_2$  puis conservé sur tamis moléculaire.

### **Conditions générales de la réaction**

4ml (7,65 mmol) d'une solution de CpNa dans le THF (2,0 M) sont ajoutés à travers un septum à l'aide d'une seringue à 6,95 mmol de substrat halogéné dissous dans 20 ml de DMF. Le mélange est maintenu sous agitation sous une atmosphère d'azote pendant trois heures à 120°C.

A la fin de la réaction et après refroidissement du mélange réactionnel 50 ml de  $\text{CHCl}_3$  y sont ajoutés. Le mélange est ensuite lavé avec 3x50 ml d'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  puis à l'eau jusqu'à un pH neutre. La phase organique est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre puis évaporée.

Le produit final se présente sous forme d'un mélange visqueux. Ce dernier est dissous dans un volume minimum de chloroforme puis précipité dans le méthanol. Le solide récupéré est filtré, séché sous vide puis analysé.

### **Chromatographie d'exclusion stérique**

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil WATERS équipé d'une double détection : UV et indice de réfraction. Trois colonnes disposées en série sont utilisées ( $\mu\text{Styragel HR0,5}$  +  $\mu\text{Styragel HT3}$  +  $\mu\text{Styragel } 10^3 \text{ \AA}$ ). De tel système permet de séparer des masses variant de 50 jusqu'à 10.000  $\text{g.mol}^{-1}$ . L'éluant étant le THF (1ml/min).

10 $\mu\text{l}$  d'échantillon préparé à des concentrations de 1 à 3% dans le THF sont injectés à travers un filtre Millipore.

### **Couplage GC-MS**

Le chromatographe utilisé est un HP5890 série II couplé à un détecteur de masse 5970 MSD.

Injecteur: 250°C

Détecteur: 280°C

Ionisation par impact électronique-Energie d'ionisation: 70 eV

Colonne diphényle (50%) - diméthylsiloxane (50%) (DB17 de J & W), de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre, 0,25 microns d'épaisseur de film.

Pression en tête: 12 psi

Gaz vecteur: Helium

Four: 40°C - 290°C (10°C/min) (15min)

Échantillons en solution dans le dichlorométhane (concentrations variant de 7 à 12 mg/ml) sont injectés à raison de 2 µl à chaque fois.

### **Spectrométrie de masse LSIMS**

Les analyses par LSIMS ont été réalisées sur un spectromètre de masse ZAB2-SEQVG de FISIONS instruments utilisant le mode d'accumulation MCA (Multi Channel Accumulation). Le domaine des masses détectées se situe entre 250 et 2000 unités de masse atomique avec un temps de scan de 15s.

La préparation de l'échantillon consiste d'abord à placer une large goutte de matrice (alcool meta-nitrobenzylique) sur la cible. 3 µl de solution contenant le produit ( 5mg/30 µl de THF) sont ensuite déposés sur la matrice. La cible est introduite dans la chambre d'ionisation où un vide de 10<sup>-8</sup> mbar est établi. La cible est bombardée par des ions de Cs<sup>+</sup> accélérés à 35 kV.

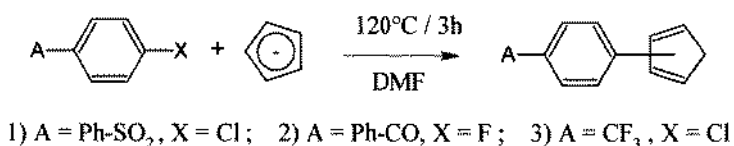
### **Spectrométrie de masse par impact électronique**

L'appareillage utilisé est le même que celui de la LSIMS. Le mode d'ionisation est l'impact électronique.

Le courant d'ionisation est de 70 eV et la température de la source est maintenue à 200 °C.

## **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

La réaction du cyclopentadiénure de sodium a été effectuée sur trois molécules aromatiques monohalogénées : le 4-chlorodiphénylsulfone (4-CDPS : substrat 1), le 4-fluorobenzophénone (4-FBP : substrat 2) et le 4-chlorotrifluorotoluène (4-CTFT : substrat 3). (Figure 1).



**Figure 1** : Schéma théorique de la synthèse des mono-diènes cyclopentadiénylés

Pour ces différents essais, l'avancement de la réaction a été suivi qualitativement par chromatographie sur couche mince (CCM) et par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Après traitement des mélanges réactionnels, les produits obtenus à partir de ces trois substrats ont été analysés par couplage GC-MS et par spectrométrie de masse LSIMS.

### **RÉACTION AVEC LE SUBSTRAT 1** : le 4-chlorodiphénylsulfone (4-CDPS)

La condensation du 4-CDPS avec le Cp<sup>⊖</sup> a été effectuée avec des rapports molaires (Cp<sup>⊖</sup>/ Cl) de 1,1; 2,2 et 3,3 (Tableau I). Dans tous les cas, le suivi par CCM montre la formation simultanée de plusieurs produits avec un faible rendement à côté du produit de départ.

Indépendamment de la proportion de chacun des produits formés dans les mélanges, le rapport Cp<sup>⊖</sup>/ Cl = 3,3 donnerait un meilleur rendement.



**Tableau I :** rapports molaires utilisés et rendements en produits bruts obtenus dans les essais effectués avec le substrat 1.

| Essai | Rapport molaire<br>$C_p^{\ominus}/Cl$ | Rendement en<br>produit brut |
|-------|---------------------------------------|------------------------------|
| 1     | 1,1                                   | 10 %                         |
| 2     | 2,2                                   | 13 %                         |
| 3     | 3,3                                   | 45 %                         |

### Analyse par couplage GC-MS

L'analyse par couplage GC-MS effectuée sur les produits issus des essais 1, 2 et 3 donne des chromatogrammes similaires. Ces chromatogrammes présentent un seul pic d'intensité élevée dont le spectre de masse correspond à la structure attendue, celle du 4-cyclopentadiényldiphénylsulfone de rapport  $m/z=282$ .

Cependant, une telle analyse ne peut pas rendre compte des différents autres produits formés au cours de la réaction et qui sont détectés par CCM et par CES. Des composés de masses élevées ne seraient pas assez volatils pour être détectés par chromatographie en phase gazeuse, celle-ci étant limitée à des masses de 450 uma.

### Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (CES)

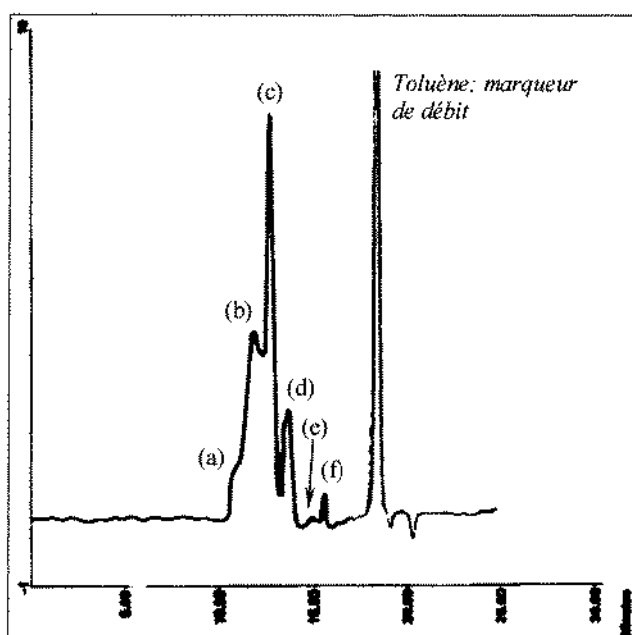
La CES a été réalisée sur les produits issus des trois essais 1, 2 et 3 après leur précipitation dans le méthanol.

Pour chacun de ces trois essais, on note la présence d'une famille de quatre pics correspondant à des temps de rétention  $t_R=10,5$  min (a);  $t_R=11$  min (b);  $t_R=13$  min (c);  $t_R=14$  min (d).

A titre d'exemple nous présentons dans la Figure 2 le chromatogramme de l'essai 3.

Les petits signaux sortant vers 15 min (e) et (f) sont attribués respectivement au cyclopentadiène (CPD) dimère et monomère.

Cette analyse qualitative montre qu'au cours de ces différents essais il se forme au moins quatre produits.



**Figure 2 :** chromatogramme d'exclusion stérique de l'essai 3 effectué avec le substrat 1

### Analyse par spectrométrie de masse LSIMS:

Les produits issus des essais 1,2 et 3 ont été également analysés par spectrométrie de masse LSIMS. Les résultats concernant ces essais sont rassemblés dans le Tableau II et à titre d'exemple nous présentons dans la Figure 3 le spectre obtenu avec l'essai 3.

Pour les trois analyses, on note d'une part l'absence du 4-CDPS résiduel qui a dû être éliminé lors du traitement du mélange réactionnel et d'autre part la présence de quatre produits principaux déjà observés par CES.

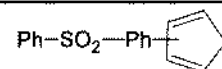
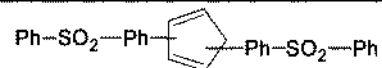

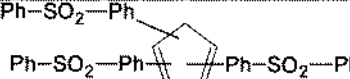
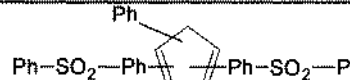
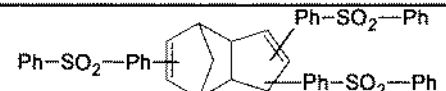
Outre le pic (c) attribué au cycloadduit de masse =565 et qui serait formé par cycloaddition de DA entre deux molécules de 4-cyclopentadiénylphénylsulfone, la LSIMS fait apparaître trois autres produits (a), (b) et (d). Ces derniers ne diffèrent entre eux que par  $\pm 216$  uma impliquant une fixation successive du groupement  $\text{ph-SO}_2\text{-ph-}$  sur le cyclopentadiène.

Quant au pic (d') de masse 575 ( $\text{MH}^+$ ) ou 574 ( $\text{M}^+$ ) il pourrait être attribué à un fragment de (d) formé dans les conditions de spectrométrie LSIMS.

Le pic (e) peut être attribué au cycloadduit de masse =781 qui serait formé par DA entre (b) de masse 498 et (a) de masse =282.

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus par CES et l'hypothèse postulant la formation des composés secondaires par condensation après échange de protons avec la 4-CDPS est vérifiée.

**Tableau II :** Caractérisation des produits issus de la condensation du substrat 1 avec le CpNa par spectrométrie de masse LSIMS.

| Ion | Détection dans l'essai | Masse observée de $\text{MH}^{\oplus}$ le plus intense | Masse calculée | Structure proposée  |
|-----|------------------------|--|----------------|---|
| a   | 1-2-3                  | 282.9  | 282.3          |  |
| b   | 1-2-3                  | 499.1  | 498.0          |   |
| c   | 1-3                    | 565.0  | 564.7          |  |
| d   | 1-3                    | 715.0  | 714.8          |   |
| d'  | 1-2-3                  | 575.2  | 574.7          |   |
| e   | 1                      | 781.0  | 780.1          |   |

### Proposition d'un mécanisme réactionnel

La formation des différents composés détectés par spectrométrie LSIMS peut s'expliquer par les mécanismes proposés dans la Figure 4.

La première étape est une substitution nucléophile de l'atome de chlore du 4-CDPS par le carbanion cyclopentadiénure.

L'étape suivante consiste probablement en un transfert de proton par un échange acido-basique entre le produit substitué ( $M=282$ ) et CpNa. Ceci serait dû à l'acidité accrue des hydrogènes du cyclopentadiène substitué par rapport au cyclopentadiène lui même.

Le carbanion qui en résulte, bien que stabilisé par conjugaison, peut provoquer une nouvelle substitution anionique conduisant ainsi au cyclopentadiène disubstitué de masse  $M=498$ .

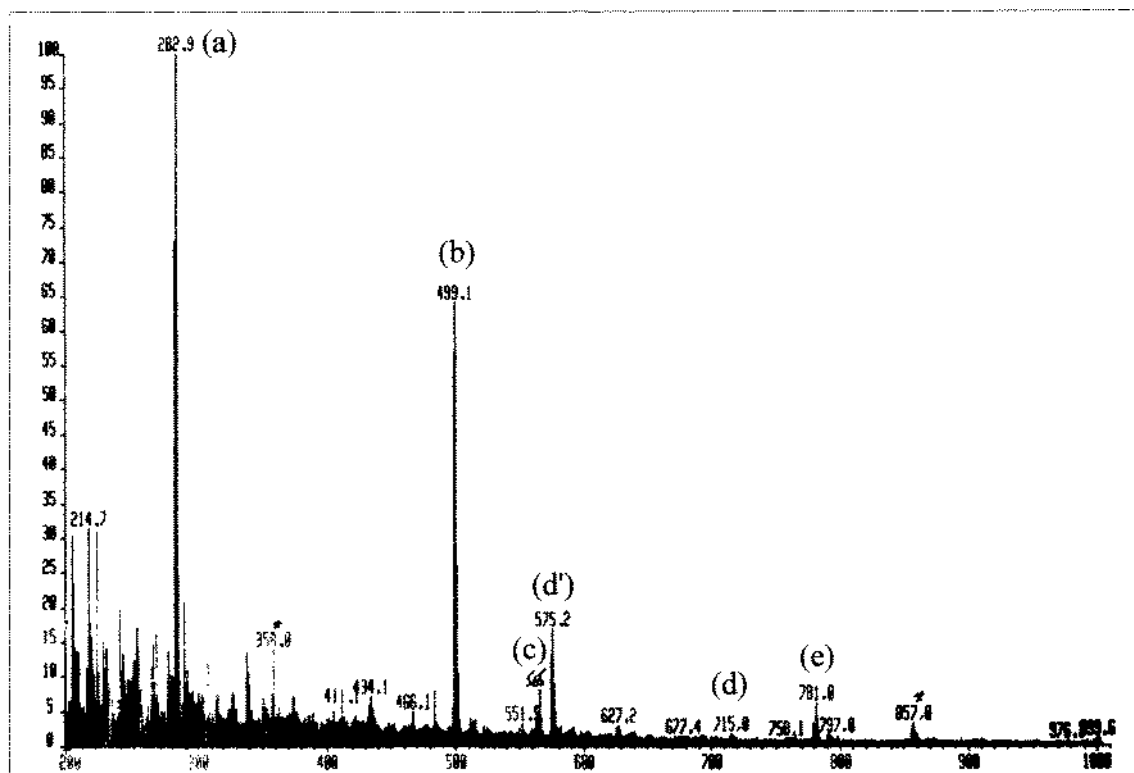


Figure 3 : spectre de masse LSIMS de l'essai 3 effectué avec le substrat 1

Enfin, le même mécanisme peut se répéter pour conduire au troisième composé de masse  $M=714$ . Cette polysubstitution anionique ne peut expliquer à elle seule la formation de tous les composés détectés par spectrométrie LSIMS, et une dimérisation par cycloaddition de DA du produit de masse 282 doit être considérée.

#### RÉACTION AVEC LE SUBSTRAT 2 : le 4-fluorobenzophénone (4-FBP)

Ce modèle a été choisi pour comparer la réactivité du fluor avec celle du chlore ( substrat 1 ) vis-à-vis de  $Cp^{\ominus}$ . L'activation par le groupement cétone en para de l'halogène est supposée similaire à celle du groupement sulfone.

Des travaux récents effectués dans le cadre de la synthèse de nouveaux poly(aryl éther cétone)s [21] montrent que lors de la polycondensation du (4-chloro-3-trifluorométhyl) phénylhydroquinone (I) avec le 4,4'-difluorobenzophénone (II), la substitution nucléophile des atomes de fluor peut se faire en présence de  $K_2CO_3$  de tétraméthylènesulfone (TMS) dans le toluène (Figure 5). Après un reflux de 2 heures, le toluène est évaporé et la température du système est augmentée jusqu'à  $220^{\circ}C$  pendant 4h pour compléter la polymérisation.

D'après la réaction décrite on remarque que :

- Les fluors sont de bon nucléofuges pouvant être facilement substitués par les phénolates.
- Dans des conditions assez "draconiennes" (milieu basique, température élevée) le groupe cétone du composé (II) n'est pas réduit.
- Le chlore du composé (I) ne participe pas à cette substitution.
- Les fluors du groupement  $-CF_3$  restent inertes vis à vis des phénolates même à température élevée.

Compte tenu de tous ces fait expérimentaux nous avons choisi de tester la réactivité du 4-FBP. Les différents essais réalisés avec le 4-FBP ont été conduits en faisant varier plusieurs paramètres : Température, durée de réaction et rapport molaire.

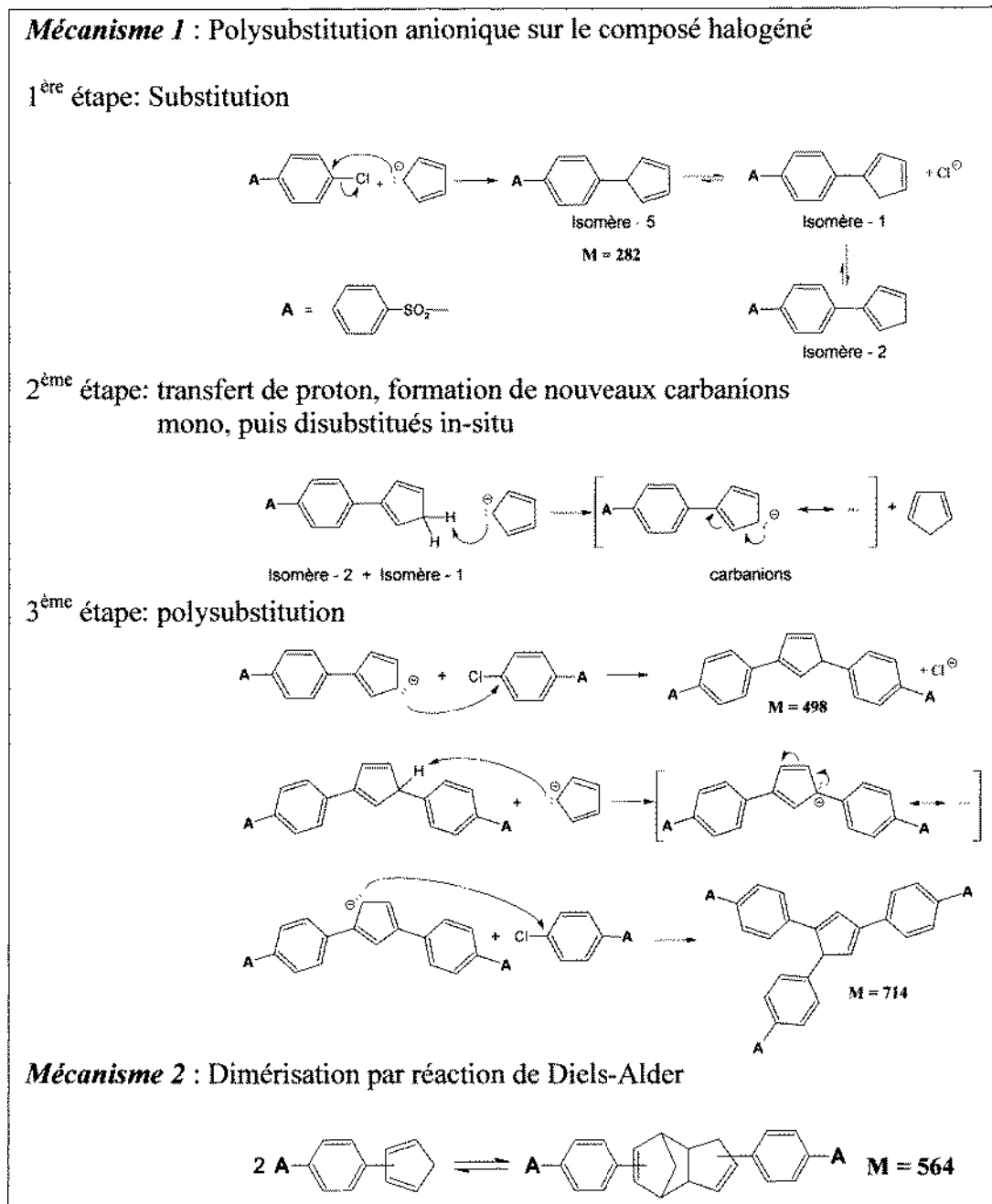


Figure 4 : mécanismes mis en jeu dans la réaction du 4-CDPS avec le cyclopentadiénure.

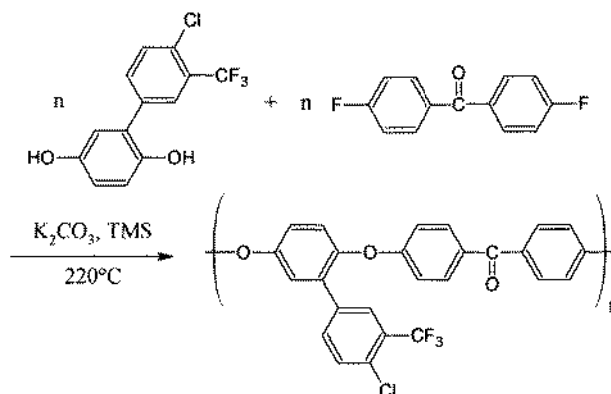


Figure 5 : Synthèse de poly(aryl éther cétone)s [21]



Le meilleur rendement en produit brut (47 %) a été obtenu en opérant dans le DMF à 120°C pendant 3 heures et en utilisant un rapport molaire  $Cp^{\ominus}/F = 1,1$ . C'est sur ce mélange que les analyses ont été effectuées.

Comme avec le substrat 1, les suivis par CCM et par CES montrent que depuis le début de la réaction, il se forme simultanément plusieurs composés. Le produit de départ est toujours présent même après 3 heures de réaction.

#### Analyse par couplage GC-MS:

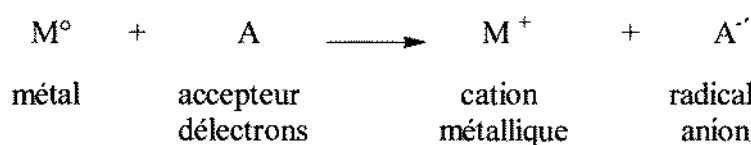
Les résultats de l'analyse par couplage GC/MS de cet essai sont rassemblés dans le Tableau III.

Tableau III : résultats de l'analyse par couplage GC-MS de l'essai effectué avec le substrat 2

| $t_R$ du pic observé en GC (min) | Masse de l'ion moléculaire observé en SM | Structure proposée |
|----------------------------------|--|--------------------|
| 17,2                             | 200                                      |                    |
| 21,3                             | 248                                      |                    |
| 25,9                             | 246                                      |                    |

Le chromatogramme obtenu montre trois pics principaux de temps de rétention  $t_R=17,2$  ; 21,3 et 25,9 min correspondant respectivement au produit de départ  $m/z=200$ , un nouveau produit formé par la substitution du fluor accompagnée d'une réduction de la fonction cétone en alcool  $m/z=248$  et enfin le produit recherché c'est à dire le cyclopentadiénylbenzophénone de rapport  $m/z=246$ .

La réduction de la fonction cétone en présence d'un métal a fait l'objet de plusieurs travaux remontant au début des années 1950 (réaction de Bouveault et Blanc [22]). Parmi les mécanismes qui sont maintenant bien connus, la réduction des cétones est possible grâce à l'emploi de métaux alcalins dissous dans un milieu protique [23]. Au cours de cette réduction un électron est transféré du métal à la molécule que l'on réduit selon la réaction suivante:



Dans notre cas, du sodium métal résiduel provenant de la solution de  $Cp^{\ominus}Na^{\oplus}$  pourrait induire une telle réduction pour donner l'alcool correspondant. Etant donné que le solvant utilisé est le DMF (solvant aprotique) le radical anion serait protonné par un échange avec le cyclopentadiène formé in-situ (Figure 6).

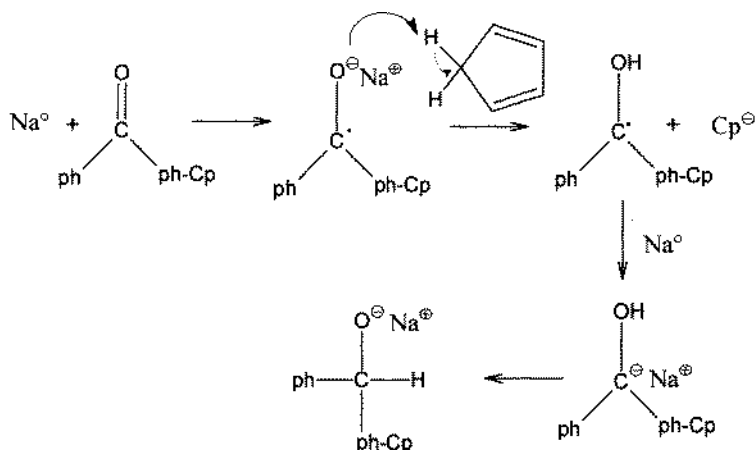
La réduction du groupement cétone aurait lieu après la substitution du fluor par le  $Cp^{\ominus}$ , l'alcool formé n'aura pas un effet activant pour la substitution nucléophile aromatique comme l'avait le groupement cétone.

#### Analyse par spectrométrie de masse LSIMS:

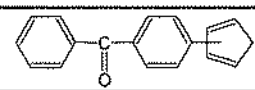
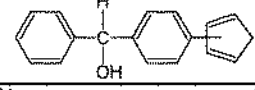
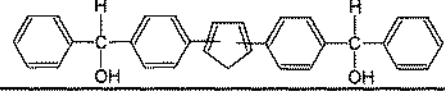
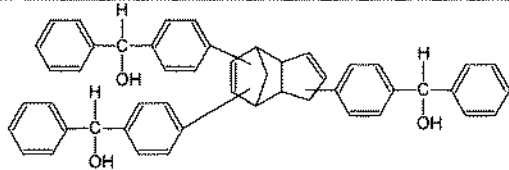
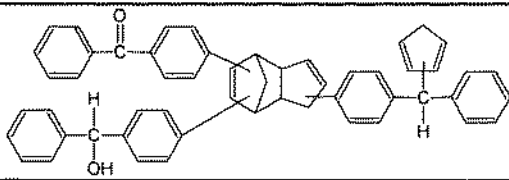
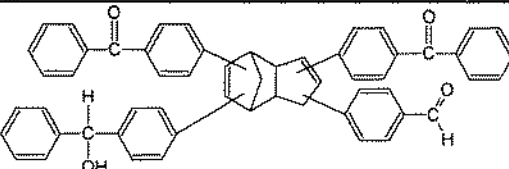
Afin de détecter aussi bien les composés de faibles masses que ceux possédant des masses plus élevées, nous avons procédé à l'analyse de l'essai effectué avec le substrat 2 par spectrométrie de masse LSIMS. Rappelons que cette technique présente l'avantage de ne pas provoquer (ou très peu) la fragmentation des ions moléculaires issus de la matrice.

Le spectre LSIMS et les résultats de cette analyse sont présentés respectivement dans la Figure 7 et le Tableau IV.




**Figure 6** : Mécanisme d'obtention du produit de masse M=248

**Tableau IV** : Caractérisation des produits issus de la condensation du 4-FBP avec le CpNa par spectrométrie de masse LSIMS.

| Ion | Masse observée de $MH^{\oplus}$ ou de l'ion moléculaire le plus intense | Masse calculée | Structure proposée  |
|-----|---|----------------|---|
| a   | 246,8   | 246,3          |   |
| b   | 248,8   | 248,3          |  |
| c   | 431,2   | 430,5          |   |
| d   | 678,2   | 678,3          |   |
| e   | 724,1   | 724,3          |   |
| f   | 779,1   | 779,3          |   |

Comme nous pouvons le constater sur le spectre, nous retrouvons le produit recherché (a) de masse M=246 ainsi que son homologue réduit (b) de masse M=248, qui ont été tous les deux déjà observés par couplage GC/MS.

Le produit de départ se trouvant à la limite de la détection (M=200) ne pourra pas être observé dans ces conditions. Par ailleurs, on note également la présence de l'ion le plus abondant correspondant à une masse de  $(430 + H)^{\oplus}$ . Celle-ci est attribuée au composé (c) dont la structure rappelle celle de l'ion (b) détecté dans les essais 1, 2 et 3 effectués avec le substrat 1.

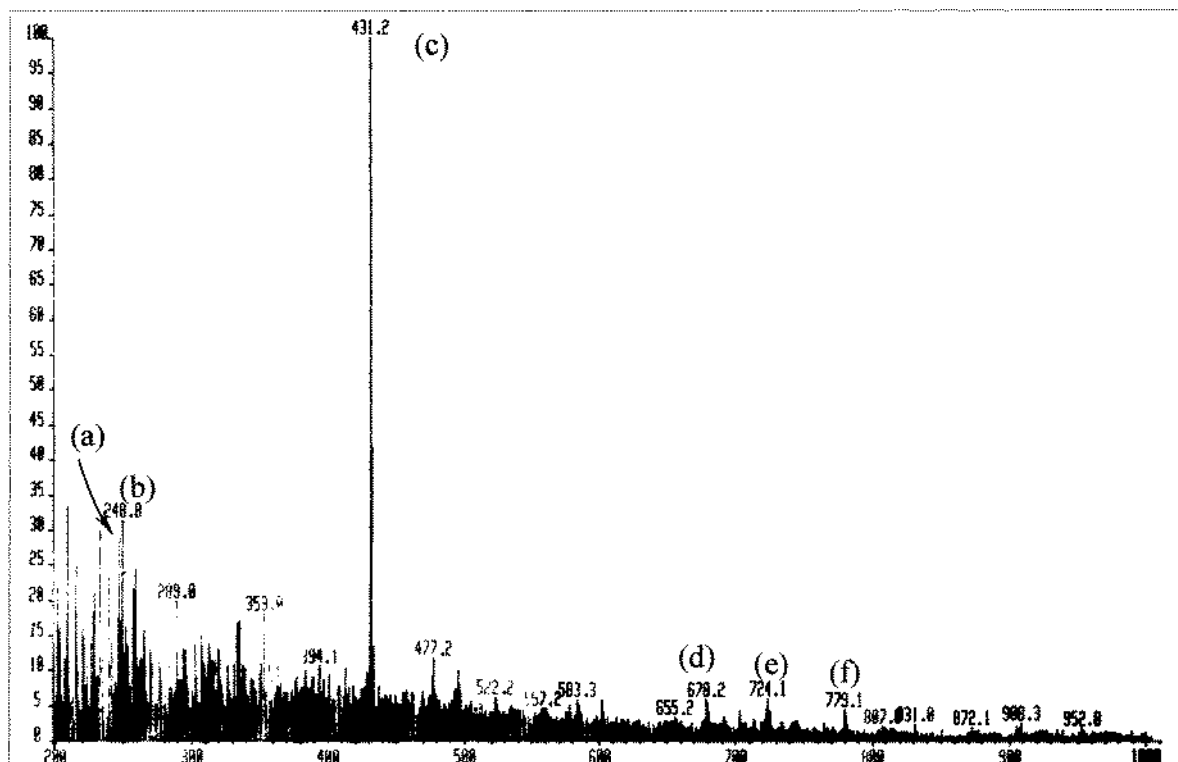


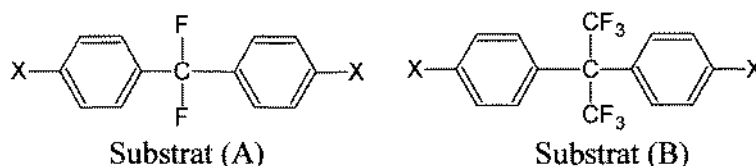
Figure 7 : spectre de masse LSIMS de l'essai 47 effectué avec le substrat

La réduction de la fonction cétone pourrait aussi se produire après la deuxième substitution soit sur (a) soit sur (b). Une cycloaddition de Diels-Alder ayant lieu entre les cyclopentadiényles des différentes espèces présentes, peut rendre compte des produits (d), (e) et du fragment (f). Ces deux derniers seraient formés au cours de l'analyse.

On remarque que l'on n'observe pas de produit trisubstitué sur le cyclopentadiène analogue au produit (d) du tableau III. Cela est probablement dû à une plus faible activation du cyclopentadiène disubstitué par les groupes benzhydrols.

#### RÉACTION AVEC LE SUBSTRAT 3 : le 4-chlorotrifluorotoluène (4-CTFT)

L'emploi de ce modèle avait pour but de comparer la réactivité du chlore lorsqu'il est activé en para par un groupement trifluorométhyle (-CF<sub>3</sub>) par rapport au groupement sulfone. Dans ce cas, la préparation de monomères Biscyclopentadiényles, qui est à l'origine de tous ces travaux sur des substrats monofonctionnels, pourra être envisagée par réaction du cyclopentadiénure de sodium avec des substrats du type (A) ou (B).



Grâce aux fortes énergies de liaisons C-F, de telles structures ont été utilisées dans la préparation de polyimides thermostables [24-26].

Partant du fait que la substitution nucléophile aliphatique des atomes de fluor du groupement -CF<sub>2</sub> ou -CF<sub>3</sub> ne sera pas compétitive à la substitution aromatique des halogènes fluor ou chlore fixés en position 4 sur le phényle [21], l'emploi de tels substrats avec le Cp- peut être envisageable.

L'essai effectué avec le 4-CTFT a été conduit de la même manière que ceux réalisés avec les substrats précédents: le meilleur rendement en produit brut (13 %) a été obtenu en opérant dans le DMF à 120°C pendant 3 heures et en utilisant un rapport molaire  $Cp^{\ominus}/Cl = 1,1$ .

Au cours de la dernière étape du traitement du mélange réactionnel, c'est à dire lors de la concentration de la solution finale pour procéder par la suite à une précipitation dans le méthanol, une fraction insoluble est apparue à côté du mélange visqueux habituellement obtenu. Les tentatives de solubilisation de cette fraction insoluble dans le THF, le chloroforme, le DMF ou le DMSO ont échoué. De ce fait les analyses par GC/MS, Spectrométrie de masse (Impact électronique) et LSIMS ont été effectuées sur la fraction soluble. Cette dernière, une fois précipitée dans le méthanol, devient elle même faiblement soluble dans le chloroforme pour être caractérisée. Une filtration préalable était souvent nécessaire.

Comme dans le cas des substrats précédents, le suivi de cet essai par CCM et CES indique la formation de plusieurs composés. Le produit de départ est présent après trois heures de réaction.

### Analyse par GC-MS

Le passage de la fraction soluble dans le dichlorométhane de l'essai effectué avec le 4-CTFT en couplage GC/MS montre également un seul pic dont le spectre de masse prouve sans ambiguïté qu'il s'agit du produit ciblé (Figure 8).

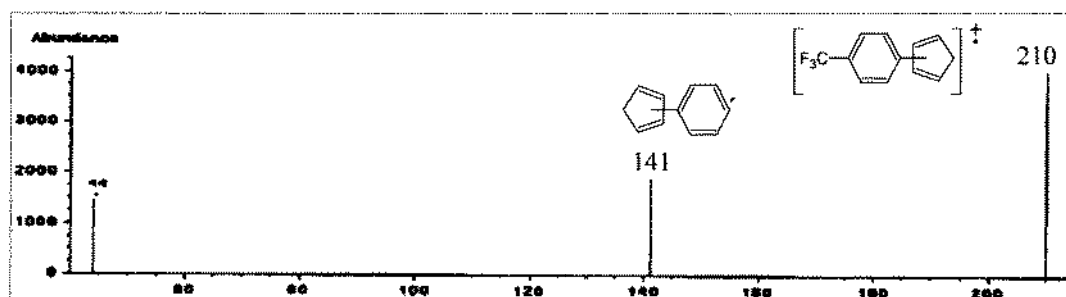


Figure 8: spectre de masse du produit correspondant au seul pic détecté par chromatographie en phase gaz de l'essai effectué avec le substrat 3

### Analyse par spectrométrie de masse (Impact électronique et LSIMS):

Le dépouillement du spectre de masse impact électronique (Figure 9) révèle l'existence du produit principal (a) de rapport  $m/z = 210$ . Cependant, bien qu'il soit à l'état de trace, l'ion correspondant à  $m/z = 256$  correspond à un nouveau composé (b) détecté seulement par cette technique. Ce composé serait issu de la substitution de l'un des trois fluorures du groupement trifluorométhyle par  $Cp^{\ominus}$  en plus de la substitution nucléophile aromatique.

Nous avons procédé également à l'analyse du mélange issu de cet essai par LSIMS. A part les pics correspondant à la matrice nous n'avons pas détecté d'autres signaux significatifs. Ceci n'exclut pas le fait que des composés ramifiés similaires à ceux observés avec les autres modèles soient présents mais ils pouvaient être éliminés lors des filtrations effectuées avant analyse.

## CONCLUSION

Les analyses par CCM, CES, GC-MS et par spectrométrie de masse (Impact électronique et LSIMS) des produits issus de l'action du cyclopentadiénure de sodium sur le 4-chlorodiphénylsulfone, le 4-fluorobenzophénone et le 4-chlorotrifluorotoluène (respectivement substrats 1, 2 et 3) montrent la formation de plusieurs composés secondaires à côté des produits ciblés.

Avec les substrats 1 et 2, en plus de la dimérisation par Diels-Alder des Cyclopentadiényles (Cp), nous avons mis en évidence un mécanisme de polysubstitution anionique qui a lieu par réaction du Cp fixé après échange de protons avec le réactif  $Cp^{\ominus}$ .

La dimérisation par Diels-Alder et la polysubstitution par les groupes cyclopentadiényles fixés ont conduit à une variété de composés de masse molaire élevée. Leur mise en évidence a nécessité le



recours à des techniques peu utilisées en Chimie organique comme la spectrométrie de masse LSIMS.

Avec le substrat 3, en plus de la substitution nucléophile aromatique du chlore, le  $\text{Cp}^\ominus$  peut également substituer un des 3 fluors du groupement  $-\text{CF}_3$  dans les conditions opératoires utilisées.

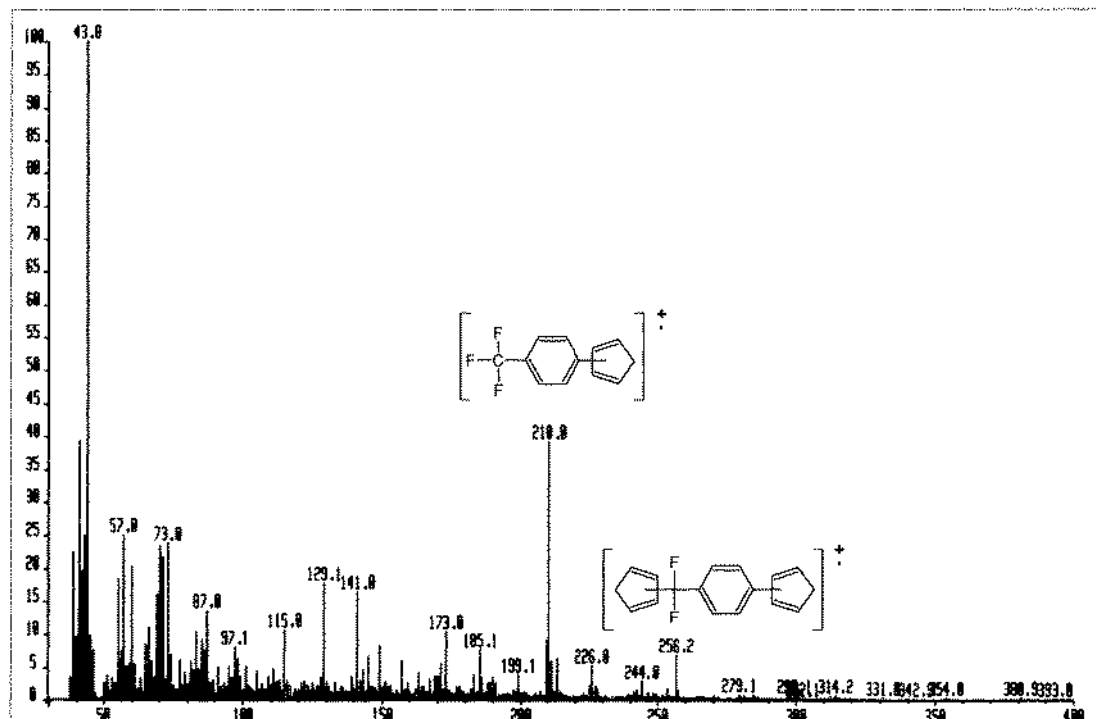


Figure 9. Spectre de masse (impact électronique) de l'essai effectué avec le 4-CTFT

### Remerciements :

Nous remercions Madame M.F. Grenier-Loustalot, Directeur du Laboratoire du Service Central d'Analyse du CNRS en France et ses collaborateurs responsables de la GC-MS et de la LSIMS pour l'aide qu'ils nous ont assurée à analyser nos produits.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. K. Ghosh, K. L. Mittal, *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1996, p. 7
- [2] P. E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1980
- [3] D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimides*, Ed. Blakie, Glasgow, 1990
- [4] C. Genies, "Synthèse et caractérisation de polyimides sulfonés, nouveaux matériaux utilisables comme membrane de pile à combustible  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ", Thèse de l'Université Claude Bernard- Lyon I, 1999.
- [5] W. J. Bailey, *Kinet. Mech. Polym.*, 1972, 3, 279.
- [6] H. Stenzenberger, *Polyimides and other High-Temperature polymers*, Ed. J. M Abadie et B. Sillion, Elsevier Sc. Publ. B. V. Amsterdam, 1991, p 215.
- [7] J. G. Smith Jr et R. M. Ottenbrite, *Contemporary Topics in polymer Science*, 7th. J. C. Salamone et J. Riffle, Plenum press, New York, 1992, p 83.
- [8] L. P. Engle et K. B. Wagener, *J. M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1993, C 33(3), 239.
- [9] J. P Kennedy et K. F. Castner, *J. Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 2055.
- [10] S. C. Lin et E. M. Pearce "High performance thermosets". *Chemistry, proprieties, application*, Ed. Hanser, New York, 1993, p13.
- [11] D. Landman., *Dev. Reeinf, Plast*, 1986, 5, 39.



- [12] N. Kottner, E. Klemm, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.*, **1995**, 39, 254.
- [13] G. Alhakimi, E. Klemm, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **1995**, 33, 1133.
- [14] R. A. Rynthz, R. T. Kohl, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Prepr.*, **1983**, 24(2), 322.
- [15] M. Kuhrau, R. Stadler, *Polym. Int.*, **1993**, 31, 71.
- [16] L. S. Tan, E. J. Soloski, F. E. Arnold, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **1987**, 56, 650.
- [17] J. K. Stille et S. Plummer, *J. Org. Chem.*, **1961**, 2, 4026.
- [18] H. Ben Romdhane, M. Baklouti, M. R. Chaabouni, M. F. Grenier-Loustalot, F. Delolme et B. Sillion, *Polymer*, **2002**, 43, 255.
- [19] H. Ben Romdhane, M. R. Chaabouni, M. F. Grenier-Loustalot, F. Delolme, P. Mison et B. Sillion, *Polymer*, **2000**, 41, 3183.
- [20] H. Ben Romdhane, M. R. Chaabouni, M. F. Grenier-Loustalot, F. Delolme, P. Mison et B. Sillion, *Polymer*, **2000**, 41, 1633.
- [21] B. Lin, W. Hu, Y. Jui, Ch. Chem, Z. Jiang, W. Zhang et Z. Wu. *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **2001**, 42(1), 494.
- [22] N. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson N. A. Label et C. L. Stevens, *Chimie organique Vol II*, Ed. Mc Graw-Hill, **1985**, p 515
- [23] J. Mathieu, R. Panico, J. Will-Raval, *L'aménagement Fonctionnel en Chimie Organique*, Eds. Hermann, Paris, **1977**, p 211
- [24] H. Zhon, K. Xie, S. Zhang et S. Yang, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **2001**, 42(1), 527.
- [25] D. Ayala, A. Elozano, J. De Abajo et J. G. De la Campa. *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 805.
- [26] Ch. Yang, Sh. Y. Tang, *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 455.

