

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

UTILISATION DES FORMATES DE MÉTAUX COMPLEXÉS POUR
L'OBTENTION DE PARTICULES MÉTALLIQUES DANS DES POLYMÈRES

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE DE
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR

ALEXANDRE LEMIRE

AVRIL 2007

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je désire premièrement remercier M. Roland Côté, mon directeur de recherche, qui m'a guidé et conseillé tout au long de ce projet. Également, le soutien financier qu'il m'a apporté a permis la réalisation de ce projet et la poursuite de mes études.

J'aimerais remercier aussi M^{me} Agnès Lejeune pour la prise de micrographies au microscope électronique, ainsi que M. Jocelyn Bouchard pour son appui lors de la manipulation de divers appareils de spectroscopie.

J'offre également mes remerciements à Josée Provencher-Mandeville et à ma famille pour leur soutien et leurs encouragements au cours des dernières années.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS	x
RÉSUMÉ.....	xi
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.2 Formation du contraste au MET.....	2
1.3 Préparation d'échantillons biologiques pour l'observation par microscopie électronique.....	3
1.4 Colorants utilisés en microscopie électronique par microscopie électronique	3
1.5 Préparation de polymères pour la microscopie électronique.....	5
1.6 Préparation de polymères incorporant des formates ou des particules métalliques.....	7
1.7 Effet du réseau cristallin sur le contraste en MET.....	7
1.8 Complexes éthylènediamine-métal : le cas du cuivre	8
1.9 Polymérisation à l'aide d'un complexe	9
CHAPITRE II	
SYNTHÈSE	12
2.1 Synthèse de polymères organométalliques.....	12
2.1.1 Polyamides	12

2.1.2	Addition d'un amine à l'acide acrylique ou à un acrylate.....	14
2.1.3	Synthèse de polyamides contenant des amines tertiaires	18
2.1.4	Synthèse de complexes de métaux de transition à partir de composés contenant des amines tertiaires.....	20
2.1.5	Synthèse de polyamides en utilisant un complexe de métal comme réactif	23
2.1.6	Synthèse de polyuréées en utilisant un complexe de métal comme réactif	25
2.1.7	Synthèse de polyuréthanes en utilisant un complexe de métal comme catalyseur.....	27
2.1.8	Synthèse d'époxydes organométalliques en utilisant un complexe de métal comme réactif.....	29
2.2	Formates de complexes éthylènediamine-métal.....	32
2.2.1	Formate de triséthylènediaminenickel(II)	32
2.2.2	Formate de biséthylènediaminecuivre(II)	38
2.2.3	Formate de triséthylènediaminezinc(II)	42
2.3	Micrographies MET des structures	45
2.3.1	Micrographies de polyuréthanes contenant des particules de métaux.....	45
2.3.2	Micrographies de la cellulose contenant des particules de cuivre	52
CHAPITRE III		
PARTIE EXPÉRIMENTALE		63
3.1	Remarques générales	63
3.2	Protocoles expérimentaux pour le projet de synthèse de polymères organométalliques.....	66
CHAPITRE IV		
SPECTRES		91
CHAPITRE V		
CONCLUSION		118
5.1	Réactions entre des esters contenant des amines tertiaires et l'éthylènediamine libre ou complexée.....	118

5.2	Polymérisations entre les complexes de métaux de transition et des composés bifonctionnels	119
5.3	Conclusion sur la synthèse des formates de métaux.....	120
5.4	Conclusion sur les micrographies MET du polyuréthane et de la cellulose.....	122
	BIBLIOGRAPHIE.....	124

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Réduction d'un métal de transition divalent	7
Figure 1.2 Énergies de liaison pour les complexes d'eau, d'ammoniaque et d'éthylènediamine liés à des métaux de transition (valeurs en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	9
Figure 1.3 Mécanisme proposé pour l'échange de l'éthylènediamine sur l'ion de nickel(II)	11
Figure 2.1 Synthèse de nylon 6,6	13
Figure 2.2 Exemple de synthèse d'un polyamide en présence d'un sel de métal de transition	13
Figure 2.3 Synthèse d'un sel de pyridinium	14
Figure 2.4 Addition de la pyridine sur l'acide acrylique	14
Figure 2.5 Synthèse du 3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle	16
Figure 2.6 Synthèse de 3-[{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle	17
Figure 2.7 Synthèse du poly (iminocarbonyléthylènepipérazine-1,4-diyléthylèncarbonyliminoéthylène)	19
Figure 2.8 Synthèse du poly (iminocarbonyléthylènepipérazine-1,4-diyléthylèncarbonyliminoéthylène) complexé à un atome de nickel par les amines tertiaires	21
Figure 2.9 Synthèse de nitrate de tris{3-[{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle}nickel(II)	21
Figure 2.10 Synthèse de bis(éthylènediamine)mono{3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle}nickel(II)	23
Figure 2.11 Synthèse de poly (téréphtalamide d'éthylène) dans le méthanol	24

Figure 2.12 Synthèse de poly (téréphtalamide d'éthylène) dans l'éthylène glycol.....	25
Figure 2.13 Synthèse de poly (iminocarbonylimino-1,4-phénylèneiminocarbonyliminoéthylène) avec une dispersion de particules de cuivre	26
Figure 2.14 Synthèse de poly (iminocarbonyliminohexane-1,6-diyliminocarbonyliminoéthylène) avec une dispersion de particules de cuivre	27
Figure 2.15 Synthèse du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène]	28
Figure 2.16 Synthèse de produits d'addition du formate de triséthylènediaminenickel(II) et du glycidol.	30
Figure 2.17 Synthèse de produits d'addition de l'éthylènediamine et du glycidol.....	31
Figure 2.18 Synthèse du formate de triséthylènediaminenickel(II) avec échange de contre-ion	33
Figure 2.19 Synthèse du formate de nickel.	34
Figure 2.20 Micrographie MEB des particules de nickel métallique obtenues à partir du formate de nickel dihydraté, grossissement x2 500	35
Figure 2.21 Synthèse du formate de triséthylènediaminenickel(II).....	36
Figure 2.22 Synthèse du formate de cuivre dihydraté	38
Figure 2.23 Micrographie MEB des particules de cuivre métallique obtenues à partir du formate de cuivre dihydraté, grossissement x10 000	39
Figure 2.24 Synthèse du formate de biséthylènediaminecuivre(II).....	40
Figure 2.25 Micrographie MEB des particules de cuivre métallique obtenues à partir du formate de biséthylènediaminecuivre(II), grossissement x10 000	42
Figure 2.26 Synthèse du formate de zinc dihydraté	43
Figure 2.27 Synthèse du formate de triséthylènediaminezinc(II).....	44
Figure 2.28 Micrographie MET du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène] chauffé sous atmosphère inerte à 130°C pendant 8h avec une dispersion de particules de cuivre	46

Figure 2.29	Micrographie MET du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène], chauffé sous atmosphère inerte à 130°C pendant 8h avec une dispersion de particules de cuivre	48
Figure 2.30	Micrographie MET du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène] synthétisé sans complexe, chauffé sous atmosphère inerte à 130°C pendant 8h	49
Figure 2.31	Modélisation par ChemDraw 7.0 de l'acide [3-(2-Hydroxy-éthoxycarbonylamino)-4-méthyl-phényl]-carbamique et à laquelle a été appliqué une minimisation énergétique MM2	51
Figure 2.32	Micrographie de la cellulose de type 20 chauffée sous atmosphère inerte pendant 5h10 à 150 °C.....	53
Figure 2.33	Micrographie de la cellulose de type 20 non chauffée.....	54
Figure 2.34	a) Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans le méthanol et chauffée 3h37 à 130 °C sous atmosphère inerte b) Micrographie de la cellulose de type 20 non chauffée.....	55
Figure 2.35	Modélisation de trois unités répétitives de cellulose auxquelles a été appliqué une minimisation énergétique MM2 dans ChemDraw 7.0	57
Figure 2.36	Comparaison d'une micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre (à gauche) avec une micrographie du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène] synthétisé sans complexe (à droite)	58
Figure 2.37	Schéma des micelles de cellulose (d'après J. Mering et M. Oberlin, 1959).....	59
Figure 2.38	Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans le méthanol et chauffée 3h37 à 130 °C.....	60
Figure 2.39	Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans l'eau et chauffé 3h37 à 130 °C.....	61
Figure 2.40	Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans l'eau et chauffé 3h37 à 130 °C.....	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1. Abréviations des multiplicités des signaux en RMN	64
Tableau 3.2. Bandes observées en spectroscopie UV-visible pour des complexes du nickel et du tris[3-{{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle]nickel(II)	72
Tableau 3.3. Bandes observées en spectroscopie UV-visible pour les complexes issus de l'éthylènediamine et du formate de nickel	85
Tableau 3.4. Bandes observées en spectroscopie UV-visible pour les complexes issus de l'éthylènediamine et du formate de cuivre	88

LISTE DES ABRÉVIATIONS

°C	Degré Celsius
µm	Micromètre
COSY	Spectroscopie de corrélation homonucléaire (Correlated Spectroscopy)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfert (Augmentation sans déformation par transfert de polarisation)
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
DMF	Diméthylformamide
en	Éthylènediamine
g	Gramme
IR	Infrarouge
MET	Microscopie électronique de transmission
MEB	Microscopie électronique à balayage
MHz	Mégahertz
mL	Millilitre
M. M.	Masse molaire (en gramme par mole)
mmol	Millimole
nm	Nanomètre
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMN ¹ H	Résonance magnétique nucléaire de proton
RMN ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire de carbone
ppm	Partie par million
UV	Ultraviolet

RÉSUMÉ

La microscopie électronique est une technique d'observation qui a la particularité de fournir une image à fort grossissement de plusieurs types de matériaux. Les types de matériaux qui nous intéressent dans ce projet sont les polymères organiques, qu'ils soient de synthèse ou naturels. Nous avons émis l'hypothèse que la dispersion de particules de métaux de transition au travers de ces polymères permettrait d'augmenter leur contraste lors de l'observation par microscopie électronique à transmission.

Le projet portera en partie sur les tentatives de synthèse de polyamides, de polyurées et de polyuréthanes. Également, nous présenterons la préparation de complexes entre des diamines et des métaux de transition possédant des contre-ions formates. Ces formates peuvent être utilisés pour disperser des particules de métaux de transition au travers d'un polymère puisque les formates de certains métaux peuvent être chauffés pour obtenir directement le métal réduit. Nous avons également tenté d'utiliser des complexes contenant une diamine comme réactifs de polymérisation.

De plus, nous avons observé par microscopie électronique à transmission un polyuréthane contenant une dispersion de particules de cuivre. Le polyuréthane contenait des agrégats de particules métalliques de tailles différentes, mais le contraste de sa structure n'était pas modifié. La cellulose a également été imprégnée par du formate de biséthylènediaminecuivre(II) dissout dans un solvant avant de réduire le complexe en particules métalliques par chauffage. Le contraste de la cellulose a effectivement été modifié et des détails sur sa structure ont été obtenus. Ces détails n'auraient pas pu être obtenus en observant de la cellulose non modifiée.

MOTS-CLÉS

AMINE, CELLULOSE, CHIMIE, COMPLEXE, CUIVRE, ÉTHYLÈNEDIAMINE,
NICKEL, ORGANOMÉTALLIQUE, POLYMÈRE, POLYURÉTHANE,
SYNTHÈSE, ZINC

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Problématique

La structure de surface des polymères peut être observée via la microscopie électronique à balayage (MEB)¹. En microscopie électronique de transmission (MET), la formation de l'image dépend principalement des mécanismes de déflexion des électrons, soit la dispersion et la diffraction². La microscopie électronique à transmission^{3,4} permet d'observer la structure interne du polymère, plus spécifiquement les crevasses ainsi que les zones cristallines et amorphes. Lorsque la substance observée au MET est très peu contrastée, comme par exemple dans un polymère amorphe constitué seulement d'atomes de carbone, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène, il est alors nécessaire d'altérer l'échantillon pour obtenir une meilleure caractérisation. L'incorporation de métaux de transition dans des polymères d'origine naturelle ou synthétique devrait permettre de révéler des éléments de structure. En effet, l'interaction entre le faisceau d'électron et les noyaux lourds est très différente de l'interaction avec les noyaux légers du polymère. Nous avons émis l'hypothèse qu'il serait possible d'accentuer les détails structurels d'un polymère en incorporant dans ce dernier des métaux de transition, à la manière dont les échantillons biologiques sont préparés en microscopie électronique à transmission.

1.2 Formation du contraste au MET

Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un échantillon amorphe en MET, plusieurs phénomènes physiques peuvent se produire. Les deux plus importants sont la dispersion et la diffraction. La dispersion des électrons est principalement due à l'interaction de la charge des électrons avec le champ de Coulomb du noyau atomique. Aucun transfert d'énergie important n'a lieu lors de la dispersion, puisque le noyau atomique est beaucoup plus massif que l'électron et ne change pas de position. La dispersion est donc de type élastique. Des interactions de type non élastiques avec transferts d'énergie existent également, elles se produisent lorsqu'un électron est suffisamment ralenti pour ne plus pouvoir quitter l'échantillon, et donc ne peut pas être capté. L'électron est donc absorbé et une quantité de chaleur est libérée dans l'échantillon. La haute énergie des électrons utilisés combinée à la petite épaisseur de l'échantillon rend ce phénomène beaucoup moins fréquent que la dispersion. Néanmoins, il a une certaine importance car il explique le réchauffement de l'échantillon lorsque celui-ci est observé au MET.

Le nombre d'électrons dispersés augmente lorsque : la masse des noyaux atomiques de l'échantillon augmente, l'épaisseur de l'échantillon augmente, la densité de l'échantillon augmente, l'angle d'ouverture diminue et/ou l'énergie des électrons diminue⁵. Ainsi, sans modifier l'échantillon, le rétrécissement de l'angle d'ouverture et l'utilisation d'un voltage plus bas sont les façons les plus simples d'augmenter le contraste.

1.3 Préparation d'échantillons biologiques pour l'observation par microscopie électronique

La fixation et la coloration des échantillons biologiques sont des étapes très importantes. L'observation d'échantillons vivants est impossible par microscopie électronique, à cause du vide maintenu et du faisceau d'électron utilisé. La fixation se fait habituellement à l'aide d'aldéhydes (comme par exemple le formaldéhyde et le glutaraldéhyde) où le protoplasme colloïdal d'une cellule est transformé en un réseau polymérique stable. La phase de déshydratation de la cellule se fait en remplaçant l'eau par un monomère de type époxyde ou acrylate, qui est ensuite polymérisé. Ensuite, une étape de coloration à l'aide de métaux lourds peut être effectuée pour augmenter le contraste.

1.4 Colorants utilisés en microscopie électronique par microscopie électronique

Une propriété commune à un grand nombre de colorants dans la microscopie électronique à transmission est la possession d'un nombre atomique élevé. L'argent peut servir d'agent de contraste en raison de son nombre atomique et il est normalement utilisé pour colorer la surface de cellules, l'appareil de Golgi, les acides nucléiques et la lame basale. L'argent possède aussi l'avantage d'être utile comme colorant en microscopie optique. Il faut éviter d'utiliser le tétr oxyde d'osmium (comme fixateur) et l'argent simultanément pour éviter la formation de larges agrégats de particules ainsi qu'une coloration uniforme et non-spécifique des membranes de la cellule. L'usage d'un autre fixateur, comme le glutaraldéhyde, est conseillé^{6,7}.

Les colloïdes d'or possèdent un grand nombre d'applications en tant que colorants grâce à la masse élevée de l'atome d'or. Ils peuvent être utilisés pour repérer des macromolécules cellulaires précises dans un échantillon. L'utilisation de plusieurs tailles de particules d'or permet de marquer de multiples endroits sur une cellule avec des colloïdes d'or. La taille des particules peut être contrôlée en utilisant des méthodes de préparation précises comme la réduction par phosphore blanc, la réduction par citrate de sodium et la réduction par acide tannique. En plus de leur large éventail d'applications, l'avantage principal des colloïdes d'or est qu'ils n'interfèrent pas avec l'activité biologique de la majorité des macromolécules cellulaires. Cependant, un désavantage des colloïdes d'or est que les particules les plus petites ne peuvent être observées au microscope électronique sans utiliser un traitement additionnel (comme utiliser un mélange d'or et d'argent)⁸.

Un autre colorant largement utilisé est le tétroxyde d'osmium. Il a l'avantage de servir à la fois de fixateur et de colorant. Il aide également à minimiser l'effet du faisceau d'électrons sur le spécimen observé. Le tétroxyde d'osmium se lie de préférence aux protéines et aux lipides insaturés. Une fois inséré dans le spécimen, le tétroxyde d'osmium est réduit en dioxyde d'osmium par les doubles liaisons carbone-carbone des lipides insaturés et devient insoluble dans les solvants lipidiques et visible à l'œil nu. Il est également possible de combiner le tétroxyde d'osmium avec d'autres composés comme le ferrocyanide ou l'iode pour cibler des parties différentes de la cellule. Le tétroxyde d'osmium est cependant extrêmement toxique; il est donc important de le manipuler avec le plus grand soin^{9,10}.

Le fer peut aussi être utilisé pour augmenter le contraste en microscopie électronique même si sa masse atomique est relativement petite pour un colorant de

microscopie électronique. L'avantage du fer est qu'il révèle des types de macromolécules spécifiques (notamment les polysaccharides, les glycosaminoglycans et les glycoprotéines). Il est utilisé en autres sous la forme de chlorure, d'oxyde et de sulfate dépendamment de la zone de la cellule que l'on souhaite révéler. Tout comme pour les colloïdes d'or, les colloïdes d'oxyde de fer peuvent cibler des zones spécifiques d'une cellule en fonction de leur taille^{11,12}.

Également, plusieurs types de sels métalliques peuvent être utilisés comme colorants une fois la fixation faite : des sels d'argent, d'acétate d'uranyle, de nitrate de lanthane et de nitrate de thallium. Des colorants qui ne possèdent pas d'atomes lourds existent aussi, ce sont habituellement des molécules organiques, comme le réactif de *Schiff* (une fuschine basique rendue incolore à l'aide d'acide sulfureux)¹³.

1.5 Préparation de polymères pour la microscopie électronique

L'observation des polymères a l'avantage que ceux-ci sont beaucoup moins affectés par la présence de vacuum puisqu'ils ne contiennent normalement aucune partie volatile. Ils sont cependant affectés par le faisceau d'électron qui les traversent et celui-ci risque d'endommager le polymère, ce qui peut causer un problème pour les polymères moins résistants. Un élément important à retenir pour comprendre les techniques de préparation de polymères est qu'il est impossible d'observer la totalité d'une fibre de macromolécules. En effet, celle-ci dépasse normalement la taille du faisceau d'observation qui sera dirigé sur elle.

Il s'ensuit donc que les fibres polymériques sont typiquement modifiées pour pouvoir être observées par microscopie électronique. Trois méthodes typiques existent : soit une réplique de l'échantillon est créée pour être observée en surface, soit les agrégats de fibres sont dispersés en de plus petites composantes ou soit des coupes de l'échantillon sont faites. La création d'une réplique typique implique de tremper l'échantillon désiré dans une substance polymérisable et ensuite de polymériser celle-ci, avant de la couper au microtome et de l'observer. Alternativement, il est possible d'effectuer des préparations additionnelles sur la réplique comme le bombardement ionique, l'application d'un champ électrique, le polissage, etc. La dispersion des fibres se fait classiquement au bain à ultrasons, mais cette technique entraîne des modifications indésirables de l'échantillon telles que des bris de liaisons et/ou l'oxydation du polymère.

Historiquement, la coloration des coupes est une technique qui s'applique essentiellement aux échantillons biologiques. Cependant, quelques exemples existent aussi pour les polymères. Une technique connue est d'ailleurs la coloration sélective des coupes de polymère à l'aide de sels de thallium (un colorant qui est également utilisé pour les échantillons biologiques)¹⁴. Cette technique est également utilisée avec les fibres de cellulose pour améliorer le contraste des zones désordonnées de ces fibres qui peuvent être plus facilement affectées par les réactifs (l'iode peut également être utilisé).

1.6 Préparation de polymères incorporant des formates ou des particules métalliques

Les formates métalliques solubles peuvent être incorporés dans la structure du polymère lors de la réaction de polymérisation. Également, les formates de métaux de transition (comme le cuivre ou le nickel) peuvent être réduits en particules métalliques si le contraste n'est pas suffisant avec le formate lorsque l'échantillon est observé au MET. La réaction de réduction se déroule habituellement comme suit :



Figure 1.1 Réduction d'un métal de transition divalent

Les formates permettent également d'obtenir des matériaux composites polymère-métal avec des propriétés intéressantes. Le premier obstacle à l'obtention d'un réseau de particules métalliques généré sur ou dans un polymère est le peu de solubilité des formates des métaux de transition dans la plupart des solvants favorables à la polymérisation (DMF, DMSO, éthylène glycol, etc.). Cette faible solubilité peut être contournée par la complexation du formate avec une diamine qui sera incorporée par la suite dans la chaîne du polymère (dans ce cas-ci, l'éthylènediamine), ce qui permet d'altérer la solubilité du formate et du même coup d'insérer un des réactifs dans le mélange réactionnel.

1.7 Effet du réseau cristallin sur le contraste en MET

La réduction du métal de transition contenu dans un polymère résulte en l'établissement d'un réseau cristallin de particules métalliques. Ce type de réseau est important car il est relié à un mécanisme physique qui influence le contraste : la diffraction. Le phénomène est dû à l'agencement périodique des atomes à l'intérieur

du réseau cristallin. Des différences de distance du trajet parcouru par les électrons surviennent lorsqu'un faisceau d'électron traverse un réseau cristallin possédant des centres de dispersion voisins, et ces écarts mènent à des différences de phase. Il y a interférence constructive maximale quand la différence de phase entre deux fronts d'onde est égale à exactement une longueur d'onde. Ce type d'interférence est nommé la diffraction de Bragg.

Pour les réseaux cristallins possédant un espacement de réseau plus petit que 0,4 nm, la diffraction de Bragg ne résulte pas automatiquement en une image, mais elle diminue l'intensité du faisceau d'électrons principal. Cette différence d'intensité sera perçue lors de l'observation ce qui donne à la diffraction un effet similaire à la dispersion sur le contraste.

1.8 Complexes éthylènediamine-métal : le cas du cuivre

De nombreux articles traitant des complexes éthylènediamine-métal ont été rédigés, mais l'anion formate a rarement été utilisé comme contre-ion dans ceux-ci¹⁵. Des hypothèses sur la formation de complexes ioniques formés à partir du chlorure de cuivre(II) et de l'éthylènediamine étaient déjà formulées en 1937¹⁶. Il était proposé à cette date que le seul complexe formé entre le cuivre(II) et l'éthylènediamine était l'ion $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. Lorsque le cuivre est en excès, la structure $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{CuCl}_4$ a été postulée pour le complexe bleu obtenu.

Bien qu'une étude¹⁷ confirmait la présence d'un seul type d'ion, c'est-à-dire le $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, par spectrométrie photométrique, d'autres études ont cependant mis en

doute cette hypothèse¹⁸. Une autre étude¹⁹ observa une variation vers les longueurs d'onde plus courtes dans des solutions de chlorure de cuivre(II) auxquelles était ajoutée une concentration grandissante d'éthylènediamine. Cette étude conclut ensuite que les complexes $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ étaient tous deux présents et qu'ils possédaient des différences de valeurs de longueurs d'onde d'absorption importantes lorsqu'ils étaient observés dans l'eau.

1.9 Polymérisation à l'aide d'un complexe

Un obstacle important à la polymérisation désirée est le fait qu'un des réactifs destiné à réagir est complexé avec un métal. L'éthylènediamine doit d'abord se libérer de l'atome de métal avant de pouvoir réagir, ce qui nuit fortement à la polymérisation.

M^{+z}	Cu^+	Ag^+	Mn^{+2}	Fe^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Co^{+3}
$B(M^{+z} - \text{OH}_2)$	103.2	87.1	182.5	185.4	189.7	196.8	204.9	212.0	185.6	384.4
$B(M^{+z} - \text{NH}_3)$	128.0	106.6			196.4	197.3	213.5	218.9	191.7	389.3
$B(M^{+z} - \text{en}/2)$			186.1	200.9	206.6	213.9		219.8	200.8	

Figure 1.2 Énergies de liaison pour les complexes d'eau, d'ammoniaque et d'éthylènediamine liés à des métaux de transition (valeurs en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)²⁰

Le tableau ci-dessus illustre les énergies de liaisons entre divers métaux et l'eau, l'ammoniaque et l'éthylènediamine. L'énergie de liaison pour l'éthylènediamine doit être multipliée par deux pour représenter le ligand complet. Une observation intéressante est que, pour le cobalt, le nickel, le zinc et le cadmium, l'énergie de liaison entre un ligand NH_3 et ces métaux se compare à la moitié de l'énergie de liaison entre l'éthylènediamine et ces métaux. L'énergie de liaison entre le cuivre et un ligand NH_3 est de 213,5 kJ/mol. Il est donc possible d'estimer l'énergie

de liaison entre le cuivre et un des deux NH_2 d'un ligand éthylènediamine comme étant similaire à l'énergie de liaison entre le cuivre et NH_3 , soit autour de 215 kJ/mol.

Le lien entre le carbone et l'iode, un lien plutôt faible, a une énergie de liaison de 238 kJ/mol, ce qui est une énergie comparable à celle estimée entre le cuivre et le NH_2 de l'éthylènediamine. Il est donc possible que la chaleur puisse briser ce lien et permettre à l'éthylènediamine de réagir partiellement avec un autre réactif, comme le diisocyanate. Cela pourrait éventuellement mener à une polymérisation, même si elle est lente²¹.

Une autre étude suggère d'ailleurs que le $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ se dissocie en $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$ à des températures dépassant 100°C dans le DMSO. Cela confirme la possibilité que le formate de biséthylènediaminecuivre(II) puisse libérer des molécules d'éthylènediamine qui pourraient participer à une polymérisation. La même étude suggère d'ailleurs que le $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ se dissocierait en petites quantités dans le DMSO (le taux de dissociation augmenterait à des températures plus élevées). Le formate de triséthylènediaminenickel(II) pourrait donc lui aussi libérer des molécules d'éthylènediamine qui pourraient participer à une polymérisation²².

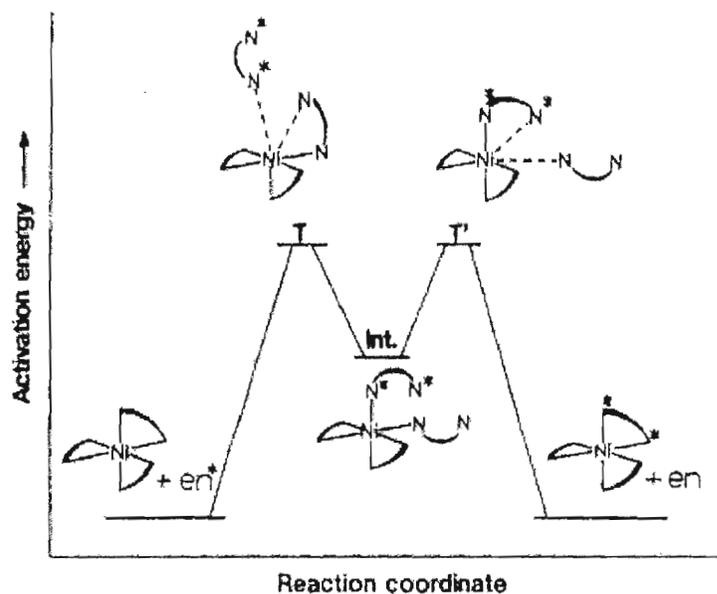


Figure 1.3 Mécanisme proposé pour l'échange de l'éthylènediamine sur l'ion de nickel(II)²³

Le tableau ci-dessus provient d'une étude qui suggère l'échange d'une molécule d'éthylènediamine complète pour une autre dans le formate de triséthylènediaminenickel(II). La constante d'échange à 25°C est estimée à $k = 19,6 \text{ s}^{-1}$ dans l'éthylènediamine, $k = 3,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ dans l'eau et $k = 3,8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ dans le DMF. Cela montre que le complexe peut effectivement libérer des molécules d'éthylènediamine.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE

2.1 Synthèse de polymères organométalliques

Notre premier objectif était la synthèse de polymères organométalliques. Pour ce faire, plusieurs tentatives de polymérisation ont été réalisées. Tous les polymères furent préparés par polymérisation de condensation, initiée la plupart du temps par chauffage. Dans tous les cas, l'éthylènediamine était l'un des deux réactifs.

2.1.1 Polyamides

Nous avons tenté de synthétiser un polyamide organométallique. Une procédure standard pour la synthèse de polyamides est la condensation d'une diamine sur un diester. Voici un exemple :

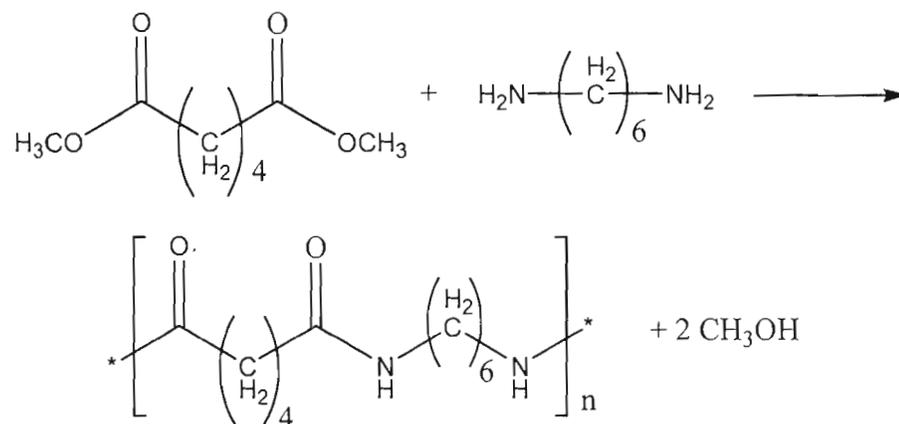


Figure 2.1 Synthèse de nylon 6,6

Nous avons tenté d'effectuer une réaction similaire avec l'éthylènediamine complexée à un cation de métal comme le cuivre ou le nickel. Par exemple :

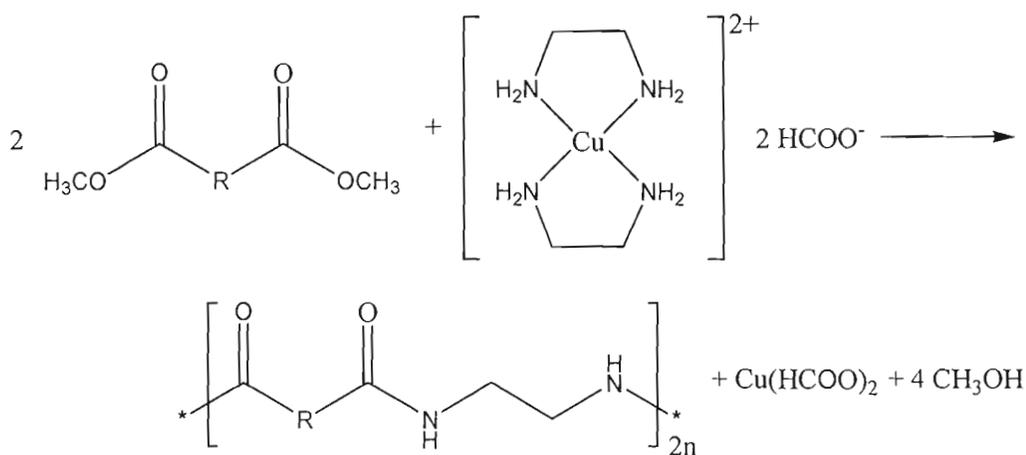


Figure 2.2 Exemple de synthèse d'un polyamide en présence d'un sel de métal de transition

2.1.2 Addition d'un amine à l'acide acrylique ou à un acrylate

Nous avons observé que les amines aliphatiques et aromatiques s'additionnaient à la partie oléfinique de l'acide acrylique et ses esters. Cette voie de synthèse a été explorée dans le but de créer des diesters contenant une amine tertiaire, qui pourraient par la suite être utilisés pour la synthèse de polyamides. Nous avons observé la réaction pour la première fois en tentant de créer un acrylate de pyridinium. Nous croyons que l'addition de la pyridine à l'acide formerait le sel suivant :

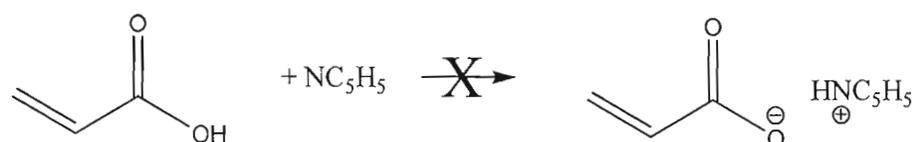


Figure 2.3 Synthèse d'un sel de pyridinium

Cependant, un zwitterion a été obtenu via une addition de Michael de la pyridine à la partie oléfinique de l'acide acrylique:

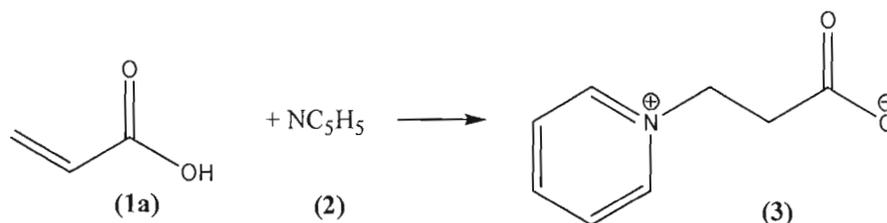


Figure 2.4 Addition de la pyridine sur l'acide acrylique

Le déroulement de la réaction a été suivi par RMN ¹H. La formation du sel n'est pas quantitative lorsque la réaction est effectuée sans solvant (addition d'un équivalent de pyridine à un équivalent d'acide acrylique). La réaction s'arrête après la transformation de 57 % des réactifs de départ. Le produit d'addition montre les pics caractéristiques d'une amine ayant réagi sur le carbone terminal de l'acide acrylique. Trois pics correspondant aux 5 hydrogènes du cycle aromatique sont observés à 8,71

δ ppm (doublet), 8,37 δ ppm (triplet de triplet) et 7,89 δ ppm (triplet). Il est également possible d'apercevoir un triplet situé à 2,57 δ ppm, ce triplet correspond au CH_2 voisin du carbonyle sur le produit d'addition.

Le triplet correspondant au CH_2 lié à l'azote est situé à 4,12 δ ppm. Les pics correspondant aux hydrogènes de la pyridine protonnée sont également observés sur le spectre à 8,53 δ ppm (multiplet), 8,20 δ ppm (triplet) et 7,71 δ ppm (triplet) et ceux de l'acide acrylique déprotonné sont visibles sous la forme de trois formations de pics à 5,92 δ ppm (doublet), 5,90 δ ppm (doublet) et 5,50 δ ppm (doublet de doublet). La RMN ^{13}C montre deux signaux à 58,8 et 38,0 δ ppm qui correspondent aux deux carbones méthyléniques situés entre l'amine et le carbonyle du produit d'addition. On voit aussi deux pics situés à 176,8 et 174,3 δ ppm, qui correspondent respectivement au carbonyle du produit d'addition et au carbonyle de l'acide acrylique déprotonné. La présence du produit d'addition et des produits de départ est donc confirmée.

Il est possible d'établir le pourcentage de transformation des réactifs en utilisant les rapports d'intégrations entre le pic correspondant au CH_2 adjacent à la fonction acide avec la somme de l'intégration de deux des pics correspondant à deux des protons oléfiniques de l'acide acrylique de départ. Après une journée, la réaction est complète à 57%. Ce pourcentage n'a pas changé après 2 jours. Cependant, le pourcentage de transformation peut être augmenté à 83 % en diluant le mélange dans du D_2O et en le laissant ensuite réagir pendant une journée. Cela indique que la réaction est fortement influencée par la présence d'eau.

La pipérazine s'additionne à l'acrylate de méthyle de façon similaire. La présence de méthanol favorise la réaction. La pipérazine est dissoute dans le méthanol et la solution résultante est ajoutée goutte à goutte à l'acrylate de méthyle à froid. La récupération se fait par distillation azeotropique du méthanol par le benzène. Le rendement est de 101 %. Des synthèses similaires peuvent être trouvées dans la littérature^{24,25}

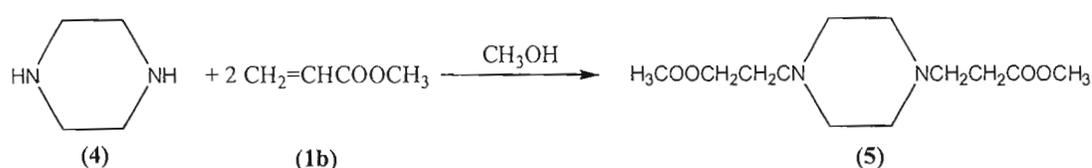


Figure 2.5 Synthèse du 3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle

La caractérisation a été faite par RMN ¹H, RMN ¹³C, DEPT et infrarouge. Un singulet est observé à 3,64 δ ppm avec une intégration correspondant à 6 hydrogènes caractérisant les méthyles des esters du produit d'addition. Un triplet est aussi observé à 2,66 δ ppm avec une intégration correspondant à 4 hydrogènes qui caractérise les méthylènes adjacents aux amines tertiaires. Finalement, un multiplet à 2,46 δ ppm avec une intégration équivalent à 12 hydrogènes correspond à deux groupements d'hydrogènes distincts, soit les 4 méthylènes situés sur le cycle aliphatique et les 2 méthylènes adjacents aux fonctions esters. Le spectre montre également un pic correspondant au déplacement chimique du benzène à 7,36 δ ppm. Le rapport d'intégration de ce pic avec un nombre d'hydrogènes équivalent du produit d'addition indique qu'il y a 4 % de benzène dans le mélange.

La RMN ¹³C montre un signal à 173,0 δ ppm correspondant définitivement à un carbone situé sur un carbonyle. Le DEPT confirme la présence d'un méthyle et de

trois méthylènes distincts ce qui correspond au nombre de carbones distincts sur le produit d'addition. L'infrarouge présente la bande d'absorption de l'élongation C-H asymétrique du méthylène à 2940 cm^{-1} et la bande d'absorption de l'élongation C=O de l'ester à 1735 cm^{-1} . La structure du produit d'addition est donc confirmée.

Un autre produit d'addition entre une diamine et un acrylate a été préparé. Un équivalent d'éthylènediamine dilué dans le méthanol a été ajouté à 4 équivalents d'acrylate de méthyle. Le produit est purifié par distillation au benzène. Le rendement obtenu est de 88 %. Une synthèse similaire existe déjà dans la littérature où l'éthylènediamine est mise en présence d'un excès d'acrylate de méthyle²⁶.

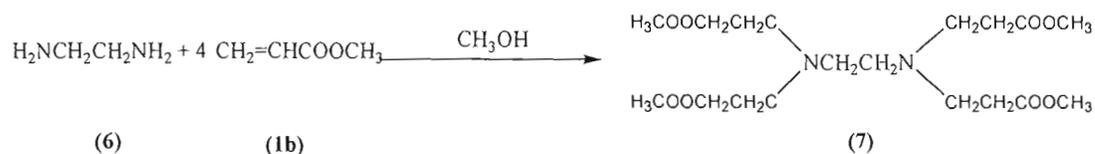


Figure 2.6 Synthèse de 3-[[2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl]-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle

La structure du produit d'addition a été confirmée par spectroscopie infrarouge, RMN ^1H et RMN ^{13}C . En infrarouge, on observe une bande forte à 1737 cm^{-1} provenant de l'élongation C=O, la bande est présente à un nombre d'onde caractéristique aux esters. Nous observons d'autres bandes fortes propres à l'élongation d'un carbonyle à 1209 et 1173 cm^{-1} . On note qu'il n'y a pas de bande correspondant à un alcène terminal qui se retrouverait normalement à 1640 cm^{-1} , ce qui confirme la disparition du produit initial. En RMN ^1H , le composé présente un singulet à $3,63\text{ }\delta$ ppm, qui possède une intégration équivalant à 12 hydrogènes. Ce pic correspond aux méthyles des quatre esters du produit d'addition. Le triplet à $2,73\text{ }\delta$ ppm, qui possède une intégration correspondant à 8 hydrogènes, représente les

méthylènes liés aux amines tertiaires sur le produit d'addition. Cela confirme l'addition de l'éthylènediamine sur l'acrylate. Les deux méthylènes liés aux carbonyles des esters sont visibles à 2,40 δ ppm, juste à côté du singulet correspondant aux méthylènes situés entre les deux amines tertiaires. En RMN ^{13}C , nous pouvons confirmer la présence du carbone de l'ester à 173,1 δ ppm. Les trois pics correspondant aux méthylènes de la molécule sont également présents, celui qui est deux fois moins intense (à 52,4 δ ppm) correspond aux méthylènes situés entre les deux fonctions amines puisqu'ils sont deux fois moins nombreux que les autres méthylènes. Le méthyle des fonctions esters est à 32,6 δ ppm. Les différentes fonctions de la molécule sont donc toutes confirmées par caractérisation RMN et IR.

2.1.3 Synthèse de polyamides contenant des amines tertiaires

Les diesters contenant des amines tertiaires ont été synthétisés avec succès. Il est maintenant possible de tenter la polymérisation des diesters avec l'éthylènediamine pour synthétiser des polyamides. Éventuellement, ces polyamides seront complexés à des cations de métaux de transition.

Le 3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle a d'abord été ajouté à une quantité équimolaire d'éthylènediamine. La polymérisation est faite par chauffage, qui est maintenu jusqu'à solidification de la solution. La synthèse de ce polyamide est connue²⁷.

polymère. Ce rapport indique qu'il y a environ 4 unités de monomère pour chaque paire de groupements terminaux méthyle. Il est important de mentionner que puisque le polymère n'est que partiellement soluble dans le solvant RMN (du CD₃OD) utilisé pour le diluer, seulement les plus petites chaînes polymériques ont pu être observées par cette méthode. La présence de CH₃OH est également confirmée par spectroscopie infrarouge et par RMN ¹H. Pour un produit plus pur, il serait utile d'effectuer une chromatographie à perméation de gel qui permettrait de séparer les impuretés du polymère.

2.1.4 Synthèse de complexes de métaux de transition à partir de composés contenant des amines tertiaires

Un polyamide contenant une amine tertiaire a effectivement été synthétisé, notre objectif est maintenant d'y complexer un métal de transition. Le nitrate de nickel a premièrement été utilisé comme métal pour la complexation, puisque sa capacité à se complexer sur des amines est connue²⁸. Du nitrate de nickel dissous dans le méthanol a été ajouté au polyamide ci-dessous. Le nitrate de nickel a été laissé à réagir 3h avant d'enlever le méthanol par distillation azéotropique au benzène.

Les produits résultants ont été observés par spectroscopie UV-visible afin de mesurer le déplacement des bandes d'absorption en fonction du nombre d'équivalents. Seulement un faible déplacement de 20 nm a été observé entre une solution contenant 1 équivalent de produit et une solution contenant 3 équivalents. Le faible déplacement de la bande d'absorption du produit d'addition et le nickel rend difficile la confirmation d'une addition entre ces deux produits (excepté pour la première addition puisqu'il y a changement de couleur). Cependant, un test fait en ajoutant deux équivalents d'éthylènediamine à la solution contenant un équivalent de 3-[[2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl]-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle a grandement modifié la longueur d'onde d'absorption en déplacement la bande de 40 nm. Cela suggère que l'éthylènediamine s'additionne beaucoup plus facilement sur le nitrate de nickel, probablement à cause de l'absence d'encombrement stérique.

Une complexation avec deux molécules d'éthylènediamine et une amine tertiaire sur un métal de transition a été faite puisqu'il a été déterminé que l'encombrement stérique jouait un rôle majeur dans la complexation d'un dérivé de l'éthylènediamine avec le nickel. Un équivalent de 3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle et deux équivalents d'éthylènediamine, tous dilués dans le méthanol, ont été ajoutés à du nitrate de nickel, lui aussi dissous dans le méthanol. Une solution aqueuse de formate de potassium a ensuite été ajoutée au mélange réactionnel. Le produit a été précipité par lavage au méthanol. Aucun rendement n'a été obtenu pour des raisons décrites plus loin.

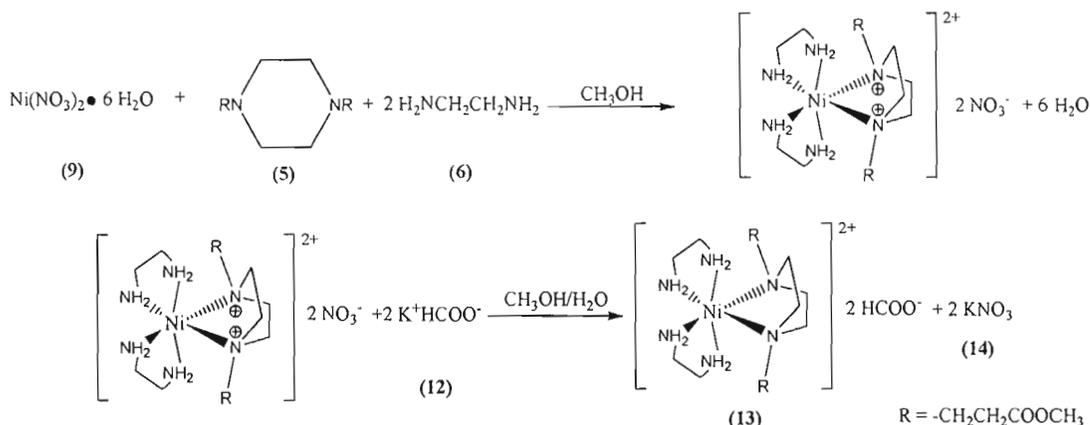


Figure 2.10 Synthèse de bis(éthylènediamine)mono{3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle}nickel(II)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a révélé que le seul composé présent dans le précipité était le nitrate de potassium, reconnaissable par sa forte bande à 1383 cm^{-1} et sa bande plus faible à 839 cm^{-1} . Une autre voie de synthèse a été envisagée où il serait plus simple d'obtenir le produit désiré.

2.1.5 Synthèse de polyamides en utilisant un complexe de métal comme réactif

Une voie de synthèse a été envisagée où l'éthylènediamine serait introduite dans le mélange de polymérisation via un complexe de métal de transition plutôt que les voies synthétiques où le métal de transition était ajouté à l'amine tertiaire après la polymérisation. Le formate de cuivre sera utilisé à cause de la facilité de sa préparation et de sa purification. Le chauffage lors de la polymérisation permet du même coup de réaliser la polymérisation et de réduire le formate de cuivre en cuivre métallique, ce qui résulte en un polymère organométallique.

La première polymérisation tentée dans cette voie de synthèse consiste en l'ajout de deux équivalents de téréphthalate de diméthyle dissous dans le méthanol à du formate de biséthylènediaminecuivre(II). La polymérisation se fait par chauffage et la purification par distillation à la décaline. Aucun rendement n'a été obtenu pour les raisons décrites ci-dessous.

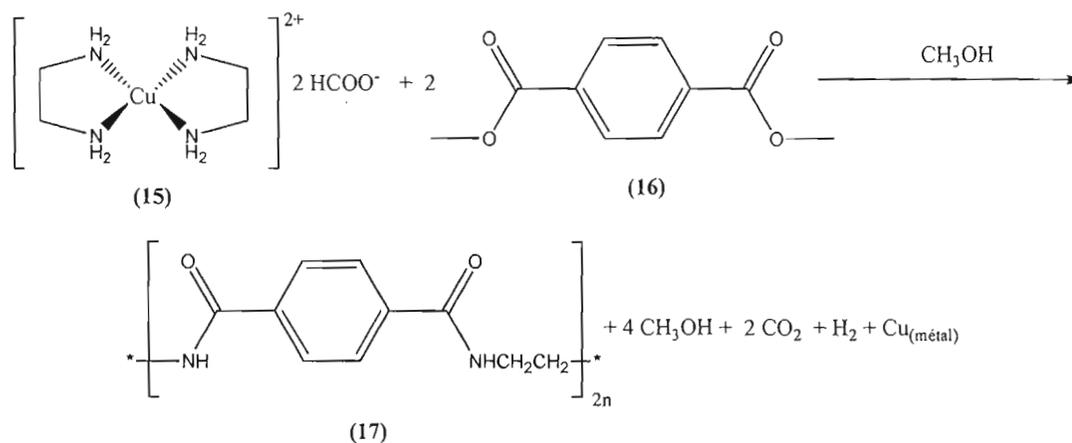


Figure 2.11 Synthèse de poly (téréphthalamide d'éthylène) dans le méthanol

Aucun polymère n'a été obtenu, cependant, un solide blanc a été récupéré au-dessus du mélange réactionnel. Une analyse RMN révèle que le solide est le téréphthalate de diméthyle (avec des traces de décaline et de benzène). On observe un singulet correspondant au déplacement chimique des protons directement fixés sur l'anneau benzénique à 8,089 δ ppm et un autre singulet situé à 3,935 δ ppm correspondant aux hydrogènes fixés sur les méthyles des esters. Également, des traces de cuivre métallique sont visibles sur les parois du contenant réactionnel. Ces traces indiquent que le formate s'est réduit en cuivre métallique avant qu'une polymérisation n'ait lieu.

L'éthylène glycol est utilisé comme solvant puisqu'il peut dissoudre le formate de cuivre complexé ainsi que le diester et qu'il permet de chauffer à une température plus élevée que le méthanol. La réaction est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, l'eau est enlevée du mélange réactionnel par distillation au benzène en présence d'éthylène glycol. Aucun rendement n'a été obtenu pour les raisons décrites plus bas.

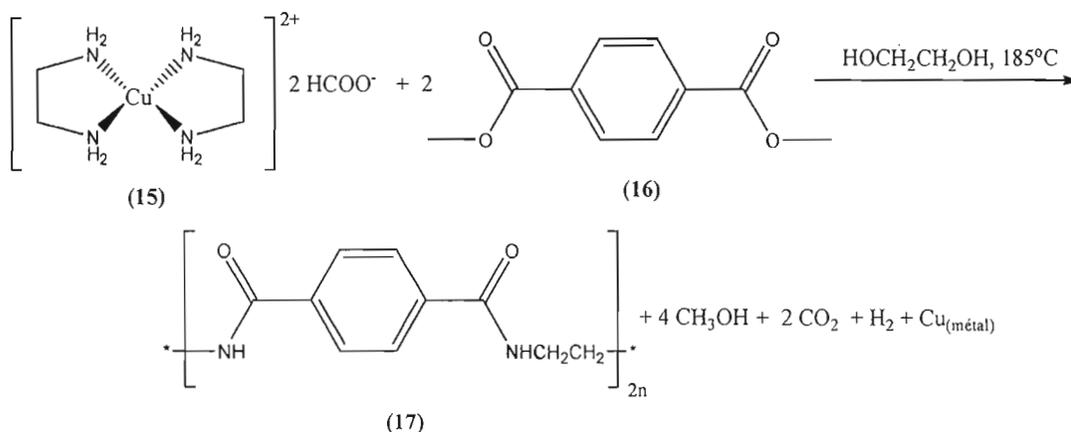


Figure 2.12 Synthèse de poly (téréphthalamide d'éthylène) dans l'éthylène glycol

Après le chauffage aucun polymère solide n'est visible. Également, le cuivre métallique est réduit et précipite avant que la polymérisation n'ait lieu.

2.1.6 Synthèse de polyurées en utilisant un complexe de métal comme réactif

La synthèse de polyuréthane a été envisagée suite à la difficulté de polymériser le téréphthalate de diméthyle. Les isocyanates sont reconnus pour être beaucoup plus réactifs que les esters avec les amines, donc la réaction de condensation devrait être plus facile avec l'éthylènediamine même si elle est complexée à un métal de transition.

Le premier isocyanate utilisé est le 1,4-diisocyanatobenzène, qui donnerait hypothétiquement des polymères très résistants et rigides. Le formate de biséthylènediaminecuivre(II) et le 1,4-diisocyanatobenzène sont donc chauffés ensemble dans le DMSO.

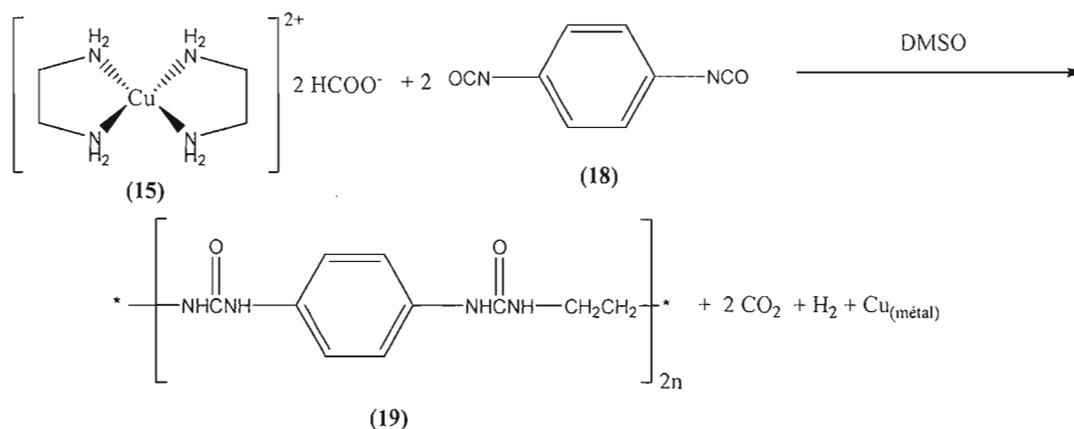


Figure 2.13 Synthèse de poly (iminocarbonylimino-1,4-phénylèneiminocarbonyliminoéthylène) avec une dispersion de particules de cuivre

Aucune polymérisation n'a eu lieu sous chauffage. Le DMSO a cependant pris une teinte mauve, ce qui suggère que le formate est passé partiellement en solution. La faible solubilité des réactifs dans le DMSO, même à chaud, nous a amené à considérer d'autres diisocyanates pour la polymérisation.

Le 1,6-diisocyanatohexane a donc été utilisé comme réactif car c'est un liquide soluble dans le DMSO. Le formate de biséthylènediaminecuivre(II) est ajouté au diisocyanate et au DMSO. La réaction se déroule à température de la pièce. Plusieurs exemples de la préparation du poly (iminocarbonyliminohexane-1,6-

diyliminocarbonyliminoéthylène) à partir du 1,6-diisocyanatohexane et de l'éthylènediamine existent dans la littérature^{29,30}

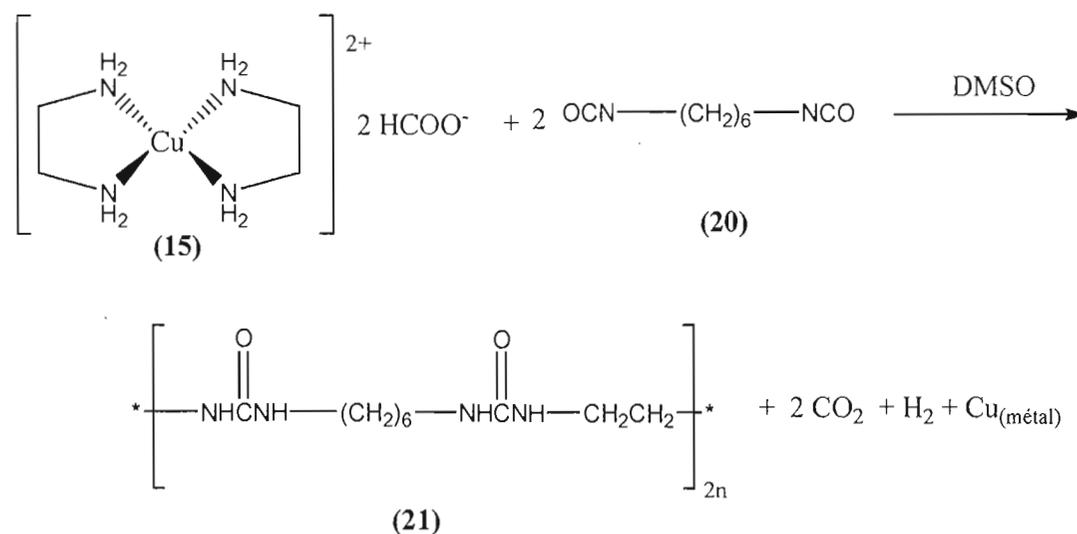


Figure 2.14 Synthèse de poly (iminocarbonyliminohexane-1,6-diyliminocarbonyliminoéthylène) avec une dispersion de particules de cuivre

La polymérisation s'effectue en trente minutes et donne une substance gélatineuse. La réaction entre le diisocyanate et l'éthylènediamine complexée est beaucoup plus lente que la réaction entre le diisocyanate et l'éthylènediamine pur dans le DMSO (cette dernière donne un solide et se déroule en quelques secondes). Cela nous amène à croire que le formate de biséthylènediaminecuivre(II) ne réagit pas avec le diisocyanate comme l'éthylènediamine.

2.1.7 Synthèse de polyuréthanes en utilisant un complexe de métal comme catalyseur

Il semble que les ligands éthylènediamine du formate de biséthylènediaminecuivre(II) sont trop fortement liés au métal pour réagir de façon

satisfaisante avec le diisocyanate. Nous avons envisagé de faire réagir l'éthylène glycol avec le tolylène-2,4-diisocyanate en présence de formate de biséthylènediaminecuivre(II). Il y a une possibilité de compétition entre le diol et le complexe de cuivre pour l'addition sur le diisocyanate. Ainsi, même si le formate ne réagit presque pas, il sera quand même dispersé dans le polymère.

Plusieurs réactions ont été faites avec l'éthylène glycol, le tolylène-2,4-diisocyanate et le formate de biséthylènediaminecuivre(II). Les premières réactions contenant du diisocyanate étaient trop exothermiques et rapides pour être contrôlables. Les réactifs ont donc été dissous dans le DMF et refroidis avant d'être mélangés dans le but de ralentir la réaction. Un exemple de la synthèse de ce polyuréthane existe dans la littérature, mais elle se déroule en absence de formate de métal et le toluène est utilisé comme solvant ³¹.

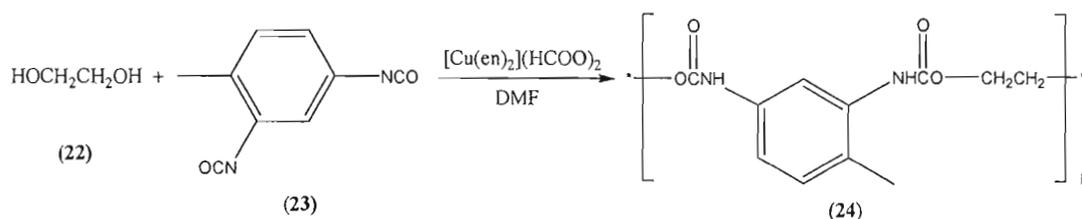


Figure 2.15 Synthèse du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène]

Le polymère résultant possède une apparence et des propriétés mécaniques radicalement différentes de celles du polyuréthane préparé en absence de formate de biséthylènediaminecuivre(II). En présence de formate de biséthylènediaminecuivre(II) le polymère prend une coloration violette très foncée et il est beaucoup plus cassant

que lorsqu'il est préparé en absence de formate. La comparaison des vitesses de réaction avec et sans formate de biséthylènediaminecuivre(II) a confirmé que le formate accélèrait la réaction par un facteur plus grand que 100. Cela suggère que le formate de biséthylènediaminecuivre(II) agit comme catalyseur dans la formation de polyuréthanes.

2.1.8 Synthèse d'époxydes organométalliques en utilisant un complexe de métal comme réactif

Les époxydes ont été considérés comme réactifs de polymérisation puisque la faible réactivité des complexes éthylènediamine-métal ne devrait pas être un obstacle à la polymérisation des époxydes. Les époxydes polymérisent entre eux en présence d'amines tertiaires³². Cela devrait permettre d'obtenir une dispersion de formate de métal ou de particules métalliques dans un polyépoxyde.

Le formate de triséthylènediaminenickel(II) a été mélangé à six équivalents de glycidol. Comme dans le cas du complexe de cuivre, l'atome de nickel du formate de triséthylènediaminenickel(II) possède des électrons non pairés dans sa configuration électronique, ce qui rend les spectres RMN difficiles à interpréter. Le mélange est fortement agité dans le but de faire passer le complexe en solution ou d'obtenir une bonne dispersion du complexe, mais la viscosité du glycidol rend l'agitation difficile sans l'addition d'un co-solvant.

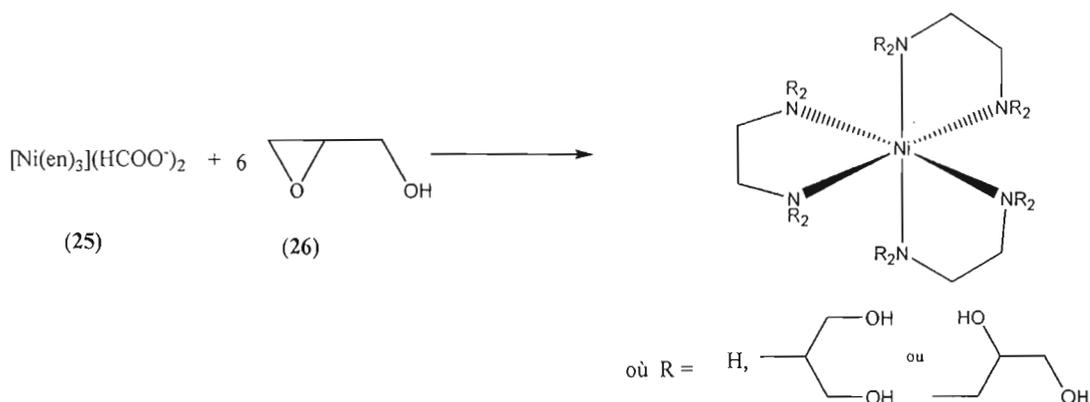


Figure 2.16 Synthèse de produits d'addition du formate de triséthylènediaminenickel(II) et du glycidol

Plusieurs produits d'addition sont possibles pour cette réaction, en premier, à cause des deux sites de substitutions possibles sur le glycidol et, en second, parce que chaque éthylènediamine peut réagir avec une à quatre molécules de glycidol. Le spectre RMN ^1H du produit présente peu de pics aisément identifiables, les multiplicités ne peuvent pas être évaluées à cause du paramagnétisme du nickel complexé qui élargit les pics RMN. L'hydrogène appartenant au formate est visible sous la forme d'un singulet à 8,21 δ ppm. Les multiplets situés entre 4 et 3 δ ppm peuvent appartenir aux hydrogènes en α d'une fonction hydroxyle sur le glycidol ou ses produits d'additions. L'ensemble de pics situé autour de 2,8 δ ppm correspond probablement aux hydrogènes situés sur des carbones liés à l'azote et positionnés en β des hydroxyles sur le produit d'addition. Il peut également correspondre aux hydrogènes du méthylène du cycle éther du glycidol. Un important multiplet (avec une intégration équivalente à environ celle de la proportion des méthylènes situés sur l'éthylènediamine dans le produit de départ) est visible à 1,52 δ ppm, et correspond probablement aux méthylènes situés entre les deux fonctions amines des divers produits d'addition de l'éthylènediamine. Le spectre RMN ^{13}C possède un signal trop faible (à cause de la faible solubilité du produit et de sa viscosité) pour permettre de

voir le signal correspondant au carbone du formate. Il est cependant possible de voir les pics correspondant aux carbones des méthylènes et des méthynes du produit d'addition et du glycidol de départ entre 82 et 60 δ ppm.

Le manque de clarté des spectres RMN ^1H et ^{13}C de l'expérience précédente nous a incité à faire une synthèse similaire en remplaçant le formate de triséthylènediaminonickel(II) avec de l'éthylènediamine. L'éthylènediamine est mis en présence de 4 équivalents de glycidol. La réaction a lieu dans le méthanol deutéré (pour ne pas à avoir à diluer le solvant lors de la prise des spectres RMN).

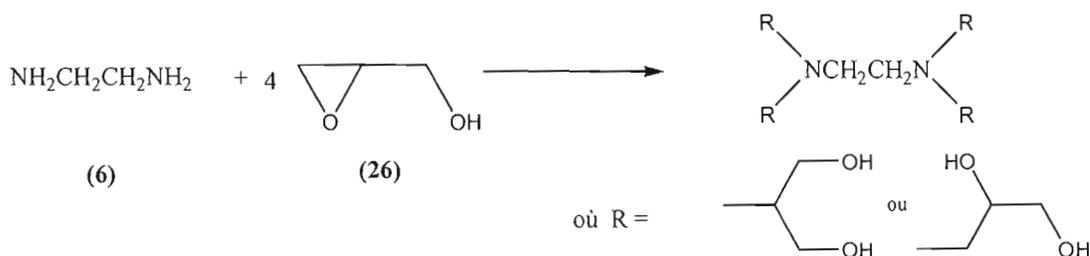


Figure 2.17 Synthèse de produits d'addition de l'éthylènediamine et du glycidol.

La comparaison du spectre RMN ^1H des produits obtenus avec celui du glycidol montre immédiatement que le glycidol s'est additionné presque en totalité, puisque les pics du méthyne du glycidol, habituellement situés autour de 3,05 δ ppm, sont absents sur le spectre du produit d'addition. Quatre multiplets sont cependant visibles et correspondent tous à un groupe spécifique de protons ayant des déplacements similaires. Les deux multiplets à 3,76 δ ppm et 3,52 δ ppm représente des méthynes et des méthylènes situés en α des hydroxyles. Les multiplets situés à 2,72 δ ppm et 2,58 δ ppm ont un déplacement chimique qui correspond à celui attendu pour les méthynes ou les méthylènes en β des fonctions hydroxyles. Ces deux multiplets peuvent également représenter des hydrogènes situés entre les deux

fonctions amines sur les produits d'addition possibles. Le spectre RMN ^{13}C montre que les pics caractéristiques du glycidol sont absents. Si le glycidol était présent, il y aurait trois pics intenses à 62,4, 52,3 et 43,8 δ ppm. L'ensemble de pics autour de 70 et 65 δ ppm correspond aux carbones en α des hydroxyles et donc plus déblindés. Quant à eux, les pics à 58 et 53 δ ppm correspondent aux carbones en α des fonctions amines, et donc moins déblindés.

2.2 Formates de complexes éthylènediamine-métal

Il était nécessaire de synthétiser des complexes métalliques dans le but d'effectuer des polymérisations impliquant des diamines liées à des métaux de transitions. Les trois métaux de transition utilisés sont le nickel, le cuivre et le zinc. Le zinc a été utilisé parce qu'il ne possède que des électrons paires (il est donc diamagnétique), ce qui signifie qu'il n'interfère pas avec la prise des spectres RMN.

2.2.1 Formate de triséthylènediaminenickel(II)

Notre première approche consistait à synthétiser le complexe de nickel en premier et d'échanger l'anion nitrate initial par l'anion formate dans une deuxième étape. Par exemple, l'éthylènediamine est ajouté au nitrate de nickel en présence de méthanol. Du formate de potassium dilué dans l'eau est ensuite ajouté pour échanger le contre-ion. Un rendement en produit brut de 67,8 % est obtenu, mais l'analyse des spectres met en doute la pureté du produit.

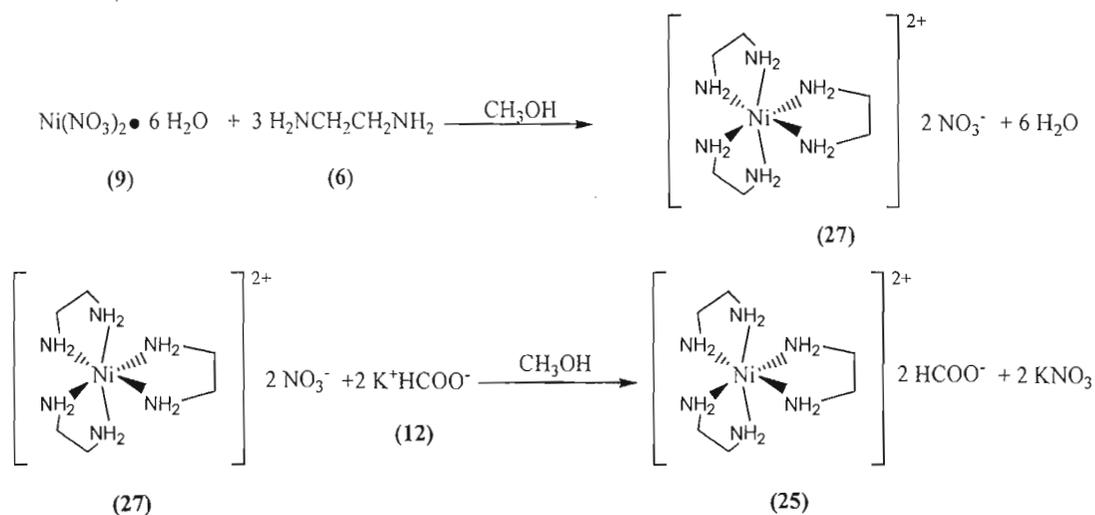


Figure 2.18 Synthèse du formate de triséthylènediaminenickel(II) avec échange de contre-ion

Le produit a l'apparence d'aiguilles violettes mélangées de manière hétérogène à une fine poudre blanche. La coloration violette indique que le nitrate de nickel a bien été complexé, mais elle n'indique pas si le contre-ion formate est en place. La caractérisation par spectroscopie infrarouge révèle la présence des bandes ammonium. Les quatre bandes fortes correspondant aux élongations N-H, situées entre 3500 et 3200 cm^{-1} , révèlent la présence d'une fonction amine. Les bandes des élongations asymétriques et symétriques du méthylène sont visibles à 2966 et 2894 cm^{-1} , respectivement. Cependant, la bande forte de l'élongation symétrique N-O, située à 1388 cm^{-1} , et la bande de l'élongation des liens π , située à 830 cm^{-1} , révèlent la présence du contre-ion nitrate dans la substance. L'absence du contre-ion formate est déductible par le fait qu'il n'y a aucune bande large et intense dans la région 1550-1650 cm^{-1} , ce qui correspondrait à une élongation C=O d'un formate. Il est donc clair que le formate de triséthylènediaminenickel(II) n'a pas été synthétisé. Une voie de synthèse où le complexe est préparé directement à partir du formate de nickel a été envisagée pour synthétiser le complexe désiré.

Le formate de nickel est donc préparé à partir de nitrate de nickel, qui est mis en présence de deux équivalents d'hydroxyde de potassium en milieu aqueux. L'hydroxyde ou oxyde obtenu est filtré et lavé à l'eau avant d'être mis dans une solution aqueuse d'acide formique (85 %). Le formate de nickel(II) est précipité par addition dans l'acétone. Le rendement est de 65 %. Des synthèses similaires existent dans la littérature, mais le formate de nickel est habituellement préparé à partir de carbonates^{33,34}.

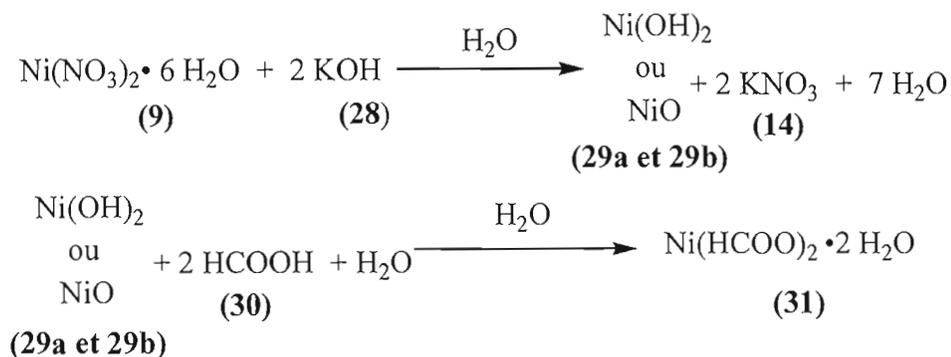


Figure 2.19 Synthèse du formate de nickel

Le produit obtenu est caractérisé par spectroscopie infrarouge, absorption atomique et mesure du poids restant après chauffage sous atmosphère inerte. La spectroscopie infrarouge révèle la présence d'eau dans la molécule par la présence d'une bande forte à 3365 cm⁻¹. Une bande large correspondant à l'élongation asymétrique du lien C=O du formate est visible à 1578 cm⁻¹, son équivalent d'élongation symétrique est située à 1388 cm⁻¹. L'analyse par absorption atomique indique que le pourcentage de nickel présent dans l'échantillon est de 31,2 %, alors que le pourcentage de nickel théorique dans le formate de nickel dihydraté est de 31,8 %. Le dégagement gazeux s'est produit autour de 160 °C, ce qui est en accord avec la littérature (qui prévoit un formate de nickel dihydraté)³⁵. Également, la mesure du

poids de nickel métallique restant après chauffage sous atmosphère inerte révèle un pourcentage de nickel de 31,6 % présent dans l'échantillon. Les deux mesures sont raisonnablement proches du pourcentage attendu, les déviations peuvent être expliquées par le fait qu'une partie de l'échantillon est possiblement hydraté. Le fait que le nickel soit réduit lors du chauffage indique que le formate est bien présent.

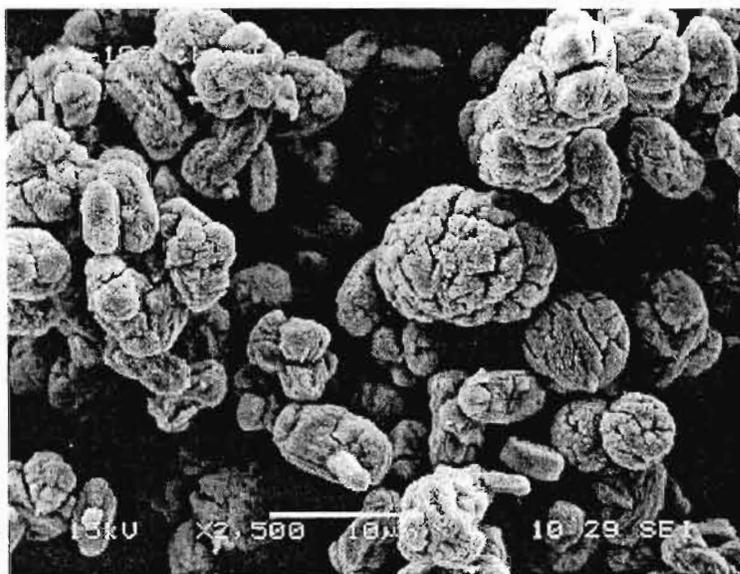


Figure 2.20 Micrographie MEB des particules de nickel métallique obtenues à partir du formate de nickel dihydraté, grossissement x2 500

Le formate de nickel a été chauffé à 350 °C sous atmosphère inerte pour réduire l'ion nickel en nickel métallique. Le formate de nickel a formé des particules ovoïdes possédant des tailles entre 4 et 12 microns. Les particules ont une surface fissurée, potentiellement à cause des conditions de réduction.

La préparation réussie du formate de nickel permet de synthétiser le complexe de triséthylènediaminenickel(II). Celui-ci est simplement synthétisé en faisant réagir

trois équivalents d'éthylènediamine avec le formate de nickel dihydraté en utilisant le méthanol comme solvant. La précipitation du produit se fait par addition de la solution méthanolique à de l'acétone. Le rendement du produit est de 70 %. Une synthèse similaire existe dans la littérature, mais elle se déroule cependant dans l'eau déminéralisée et la récupération se fait par réfrigération simple³⁶.

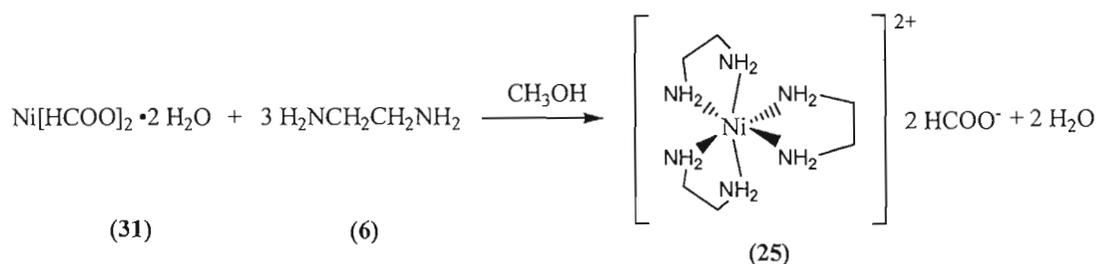


Figure 2.21 Synthèse du formate de triséthylènediaminenickel(II)

La caractérisation du formate complexé s'est faite par spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge, absorption atomique et mesure du poids restant après chauffage sous atmosphère inerte. La spectroscopie UV-visible révèle un déplacement de 620 à 568 nm de la bande d'absorption du visible lorsqu'on passe de 1 à 2 équivalent d'éthylènediamine en solution aqueuse. Finalement, le déplacement se poursuit, mais de façon moins importante, lorsqu'on passe de 2 à 3 équivalents d'éthylènediamine. La bande se déplace alors de 568 à 545 nm. Cela suggère donc que l'addition sur le métal se poursuit entre 2 et 3 équivalents, et donc qu'il est possible d'ajouter 3 molécules d'éthylènediamine au nickel.

La spectroscopie infrarouge révèle les groupes fonctionnels du complexe. Les bandes correspondant aux élongations N-H sont visibles à 3478, 3339, 3288 et 3176 cm^{-1} . Les élongations asymétriques et symétriques des méthylènes sont à 2960 et 2884 cm^{-1} , respectivement. Il y a une large bande à 1603 cm^{-1} , assez intense, qui

correspond à l'élongation C=O d'un formate. La déformation dans le plan et de cisaillement des amines du complexe se voient à 1634 et à 1358 cm^{-1} respectivement (ce qui ressemble au spectre IR du formate de triséthylènediaminenickel(II) d'une autre étude³⁷). Une faible bande à 497 cm^{-1} correspond à la déformation annulaire du cycle formé par le ligand bidentate éthylènediamine et le nickel (une étude confirme la position de ce type de bande sur les spectres IR des complexes métal-éthylènediamine³⁸).

Le pourcentage de nickel dans le produit a également été déterminé par spectroscopie d'absorption atomique et par mesure du poids restant après chauffage sous atmosphère inerte. Les pourcentages de nickel obtenus sont de 21,0 et 19,6 % pour chaque méthode respectivement. La différence entre les deux résultats peut être expliquée par l'oxydation partielle du nickel lors de la réduction par chauffage. Cette oxydation pourrait être due à des impuretés dans le gaz inerte utilisé (l'argon). En effet, la présence d'oxyde de nickel à travers le nickel métallique augmenterait le poids obtenu, ce qui pourrait fausser le résultat. Le pourcentage théorique de nickel contenu dans l'échantillon devrait être de 17,8 %, ce qui est significativement plus bas que les pourcentages obtenus. Il serait possible qu'une partie du produit soit du formate de biséthylènediaminenickel(II), car une étude³⁹ suggère des ratios molaires de 8 :2 et 9 :1 entre l'éthylènediamine et le nickel pour obtenir un complexe comportant trois molécules d'éthylènediamine (il est à noter que la réaction se fait en milieu aqueux et à partir de sulfate de nickel dans l'étude). Le formate de biséthylènediaminenickel(II) contient 23,6% de nickel, ce qui place le pourcentage trouvé environ entre celui attendu pour le complexe contenant trois molécules d'éthylènediamine et celui attendu pour le complexe possédant deux molécules d'éthylènediamine. Il est important de noter que le formate de triséthylènediaminenickel(II) est considéré comme très hygroscopique⁴⁰. Une étude

prévoit même un taux d'hydratation moyen de 14% pour le sulfate de triséthylènediaminenickel(II) dans l'eau⁴¹. Cela suggère donc qu'il y a possiblement encore plus de formate de biséthylènediaminenickel(II) que prévu.

2.2.2 Formate de biséthylènediaminecuivre(II)

Le formate de biséthylènediaminecuivre(II) a été choisi puisque la littérature décrivait déjà la préparation de complexes similaires et qu'il donne une structure plan carré⁴², ce qui est un complément intéressant à la structure octaédrique du formate de triséthylenediaminenickel(II)⁴³.

Du formate de cuivre est préparé en mettant l'oxyde de cuivre en présence d'acide formique en milieu aqueux. Le produit est extrait par filtration et précipité dans l'acétone. Le rendement est de 53 %. La littérature décrit des synthèses similaires⁴⁴.

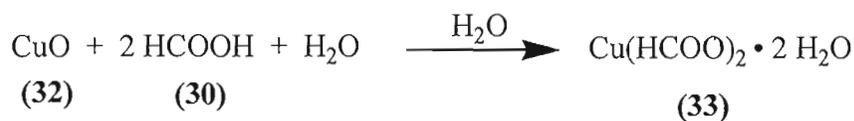


Figure 2.22 Synthèse du formate de cuivre dihydraté

Le formate de cuivre dihydraté a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, absorption atomique et mesure du poids du cuivre métallique après réduction par chauffage sous atmosphère inerte. Le spectre infrarouge présente l'élongation H-O de l'eau à 3380 cm⁻¹ et l'élongation C-H du formate à 2909 cm⁻¹. Les élongations asymétriques et symétriques des liens entre le carbone et les deux oxygènes du formate sont visibles à 1583 et 1337 cm⁻¹, respectivement. Le pourcentage de cuivre a

été mesuré par spectroscopie d'absorption atomique comme étant de 34,2 %. Le pourcentage déterminé par mesure du poids du cuivre métallique après réduction par chauffage sous atmosphère inerte est de 33,6 %. La comparaison des deux mesures précédentes avec le pourcentage de cuivre réel du formate de cuivre dihydraté, c'est-à-dire 33,5 %, montre que les pourcentages obtenus expérimentalement sont raisonnablement proches de ceux attendus.

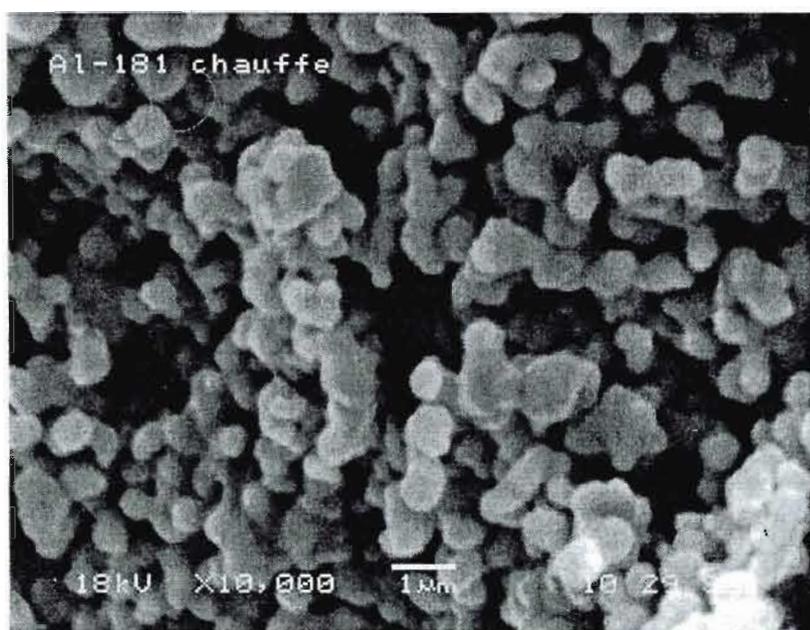


Figure 2.23 Micrographie MEB des particules de cuivre métallique obtenues à partir du formate de cuivre dihydraté, grossissement x10 000

Le chauffage sous atmosphère inerte du formate de cuivre dihydraté a résulté en une fine poudre constituée de particules de cuivre métallique. Les micrographies MEB de cette poudre révèlent la présence de petites particules de cuivre plus ou moins sphériques d'environ 1 micron de diamètre, ce qui est beaucoup plus petit que les particules de nickel obtenues.

Maintenant que le formate de cuivre dihydraté est obtenu, il est possible de l'utiliser pour la synthèse de formate de biséthylènediaminecuivre(II). De l'éthylènediamine est ajouté lentement à du formate de cuivre dihydraté dispersé dans une solution de méthanol. L'éthylènediamine est présent en excès pour éviter la formation de formate d'éthylènediaminecuivre(II) (produit de l'addition simple). La réaction se déroule rapidement et le produit est récupéré par précipitation dans l'acétone. Le rendement est de 65 %.

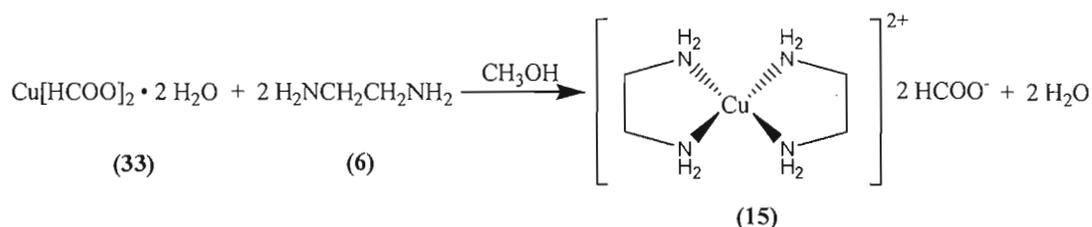


Figure 2.24 Synthèse du formate de biséthylènediaminecuivre(II)

Le formate de biséthylènediaminecuivre(II) a été caractérisé par les méthodes suivantes : spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge, absorption atomique et mesure du pourcentage de cuivre métallique dans un échantillon chauffé sous atmosphère inerte. La spectroscopie UV-visible montre deux bandes, à 337 et à 563 nm lorsqu'un seul équivalent d'éthylènediamine est utilisé en solution aqueuse. La bande située à 337 nm disparaît et celle à 563 nm se déplace légèrement vers 559 nm lorsqu'on ajoute un deuxième équivalent d'éthylènediamine. La bande située à 559 nm reste stable lorsqu'on rajoute un troisième équivalent d'éthylènediamine. Il n'y a donc plus de changement dans le spectre UV-visible après l'ajout de deux équivalents d'éthylènediamine. Cela montre que le complexe de cuivre a deux ligands, ce qui est confirmé dans la littérature⁴⁵.

Les bandes correspondant aux élongations N-H des amines sont visibles sur spectre infrarouge entre 3400 et 3100 cm^{-1} . Les élongations asymétriques et symétriques des méthylènes des ligands éthylènediamine sont visibles à 2966 et 2889 cm^{-1} . L'importante élongation C=O du formate apparaît sous la forme d'une bande intense à 1588 cm^{-1} . Les déformations dans le plan et de cisaillement des liens N-H des amines sont quant à elles observées à 1634 et à 1383 cm^{-1} respectivement. Un faible pic à 482 cm^{-1} correspond à la déformation annulaire des cycles formés par les ligands bidentates éthylènediamine avec l'atome de cuivre. Les groupes fonctionnels propres au produit sont donc identifiés.

Les analyses par spectroscopie d'absorption atomique et par mesure du poids de cuivre métallique restant après chauffage du formate sous atmosphère inerte permettent de trouver le pourcentage de cuivre dans l'échantillon. Les pourcentages trouvés sont de 24,0 % par absorption atomique et 23,9 % par chauffage. Pour le formate de biséthylènediaminecuivre(II), le pourcentage devrait être de 23,2 %. Il y a donc un écart d'environ 0,8 % entre les mesures expérimentales et le résultat attendu. Cet écart est possiblement dû à une petite partie de formate de cuivre monosubstitué en éthylènediamine présent dans l'échantillon ou à un problème d'oxydation similaire à celui décrit dans la section sur le formate de nickel.

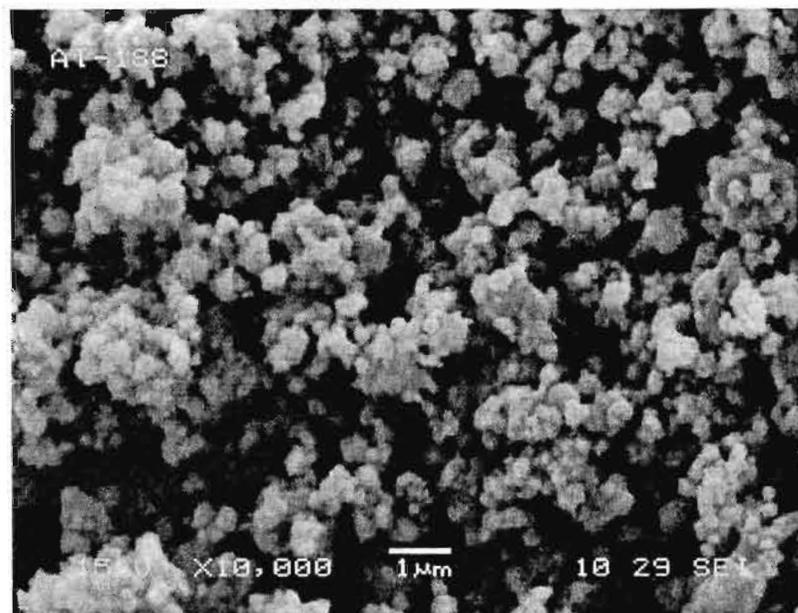


Figure 2.25 Micrographie MEB des particules de cuivre métallique obtenues à partir du formate de biséthylènediaminecuivre(II), grossissement x10 000

Le formate de biséthylènediaminecuivre(II) réduit par chauffage sous atmosphère inerte donne des particules de cuivre métallique plutôt semblables à celles obtenues avec le formate de cuivre simple. La taille est plus petite qu'un micron et la forme est encore une fois plutôt sphérique.

2.2.3 Formate de triséthylènediaminezinc(II)

Du formate de triséthylènediaminezinc(II) a aussi été préparé. La raison principale de la synthèse est que l'état diamagnétique du zinc n'interférera pas avec la spectroscopie RMN comme le font le cuivre et le nickel (qui possèdent respectivement un et deux électrons non pairés). Cela pourrait permettre d'obtenir des polymères organométalliques pouvant être analysés par RMN.

Il est encore nécessaire de synthétiser un formate du métal avant de pouvoir faire le complexe contenant de l'éthylènediamine. La synthèse est similaire à celle du formate de cuivre dihydraté et consiste à ajouter de l'oxyde de zinc à une solution aqueuse d'acide formique. Le produit est précipité par addition dans l'acétone. Le rendement est de 95 % car le produit réagit beaucoup plus facilement avec l'acide formique que le cuivre ou le nickel. Une synthèse à partir du carbonate de zinc existe dans la littérature⁴⁶.

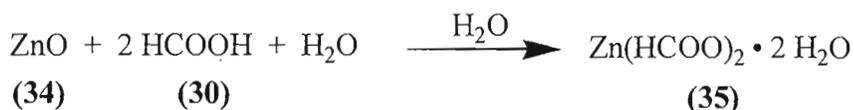


Figure 2.26 Synthèse du formate de zinc dihydraté

La caractérisation du formate de zinc obtenu s'est faite par spectroscopie infrarouge, RMN ¹H, RMN ¹³C et absorption atomique. Il a été impossible de prendre la mesure du poids de zinc métallique restant après réduction par chauffage sous atmosphère inerte car le zinc n'est pas réduit par l'anion formate lors du chauffage. La spectroscopie infrarouge montre la présence de l'élongation O-H de l'eau à 3365 cm⁻¹ et l'élongation C-H du formate à 2899 cm⁻¹. On voit à 1583 et 1337 cm⁻¹ les bandes d'élongations asymétriques et symétriques, respectivement, des élongations O-C=O. Le spectre RMN ¹H ne montre qu'un singulet à 8,21 δ ppm correspondant au proton de l'ion formate. En RMN ¹³C, le seul signal visible est celui du carbone du formate, situé à 171,3 δ ppm. Le pourcentage de zinc métallique dans le formate de zinc dihydraté, déterminé par absorption atomique, est de 35,6 %. Cela est significativement plus haut que le pourcentage de zinc supposé être présent dans le formate de zinc dihydraté, soit 34,2 %. La différence entre les deux valeurs peut être attribuée au fait que l'échantillon observé en absorption atomique était très dilué et

une faible bande à 513 cm^{-1} correspond à la déformation annulaire des anneaux formés par les ligands éthylènediamines et le zinc.

Le spectre RMN ^1H est très simple, et montre un singulet à $2,74\ \delta$ ppm appartenant aux méthylènes de l'éthylènediamine et un autre singulet à $8,552\ \delta$ ppm qui appartient à l'hydrogène lié au contre-ion formate. La RMN ^{13}C révèle la présence du carbonyle du formate à $169\ \delta$ ppm et les carbones des méthylènes des ligands éthylènediamine à $40,0\ \delta$ ppm. L'intégration correspondant aux hydrogènes des méthylènes des ligands éthylènediamines est 7,3 fois plus grande que celle des hydrogènes du formate, alors que cette intégration ne devrait être que seulement 6 fois plus grande. Cela suggère la présence d'un excès d'éthylènediamine dans l'échantillon. L'analyse par absorption atomique indique aussi un pourcentage de métal de 17,9 % dans le produit, alors que celui-ci devrait être de 19,5 %. L'échantillon a d'ailleurs pris une couleur jaunâtre quelques jours après sa synthèse, ce qui indique possiblement une oxydation de l'éthylènediamine en excès.

2.3 Micrographies MET des structures

2.3.1 Micrographies de polyuréthanes contenant des particules de métaux

Le poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyl-oxoéthylène] synthétisé en présence de formate de biséthylènediaminecuivre(II) a été observé par microscopie MET afin d'obtenir un aperçu de sa structure et de la dispersion des particules de métal. Le polymère est lavé plusieurs fois à l'aide d'acétone, afin d'éliminer les produits solubles, et il est ensuite chauffé à une

température contrôlée pour éviter l'agglomération des particules métalliques dû à la liquéfaction partielle du polymère.

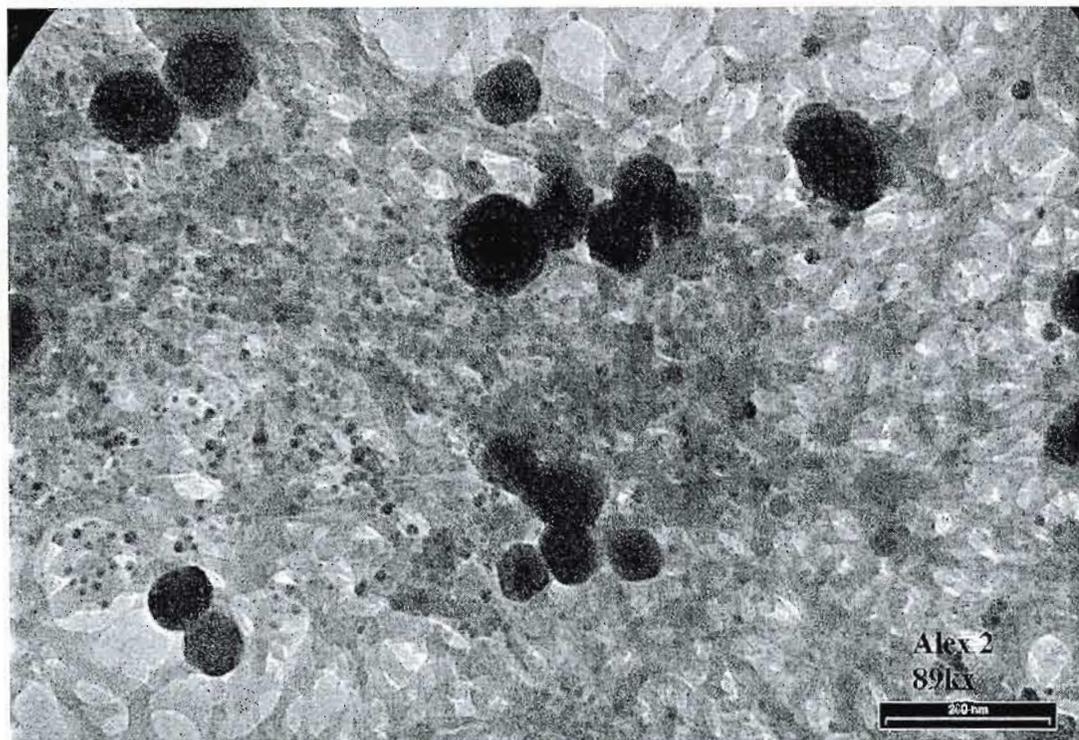


Figure 2.28 Micrographie MET du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène] chauffé sous atmosphère inerte à 130°C pendant 8h avec une dispersion de particules de cuivre

L'objectif initial de cette expérience était de lier le cuivre au polymère directement en établissant une réaction de compétition entre le formate de biséthylènediaminecuivre(II) et l'éthylène glycol. Cependant, les micrographies MET montrent que les particules de cuivre sont dispersées en agrégats au lieu d'être incorporées dans le polymère (via l'éthylènediamine). Le polymère obtenu est de type amorphe et est composé d'un ensemble de filaments formant une structure spongieuse. La structure spongieuse est expliquée par l'évaporation des solvants et de la formation du CO₂ lors de la réduction du cuivre. Cela confère au polymère des

propriétés mécaniques différentes que lorsque le même polyuréthane est formé en absence de complexe. Il est alors beaucoup plus cassant et s'effrite plus facilement que lorsqu'il est synthétisé en présence du complexe de cuivre, qui catalyse la polymérisation du glycidol et du diisocyanate.

Les agrégats de particules de cuivre ont deux plages de tailles distinctes. Premièrement, il y a des gros agrégats possédant une taille entre 60 et 120 nm qui se retrouvent habituellement en groupe de 2 à 5 agrégats. Deuxièmement, il y a des plus petites particules, possédant des tailles entre 8 et 15 nm, qui sont dispersées à travers le polymère (bien qu'elles soient absentes dans certaines zones).

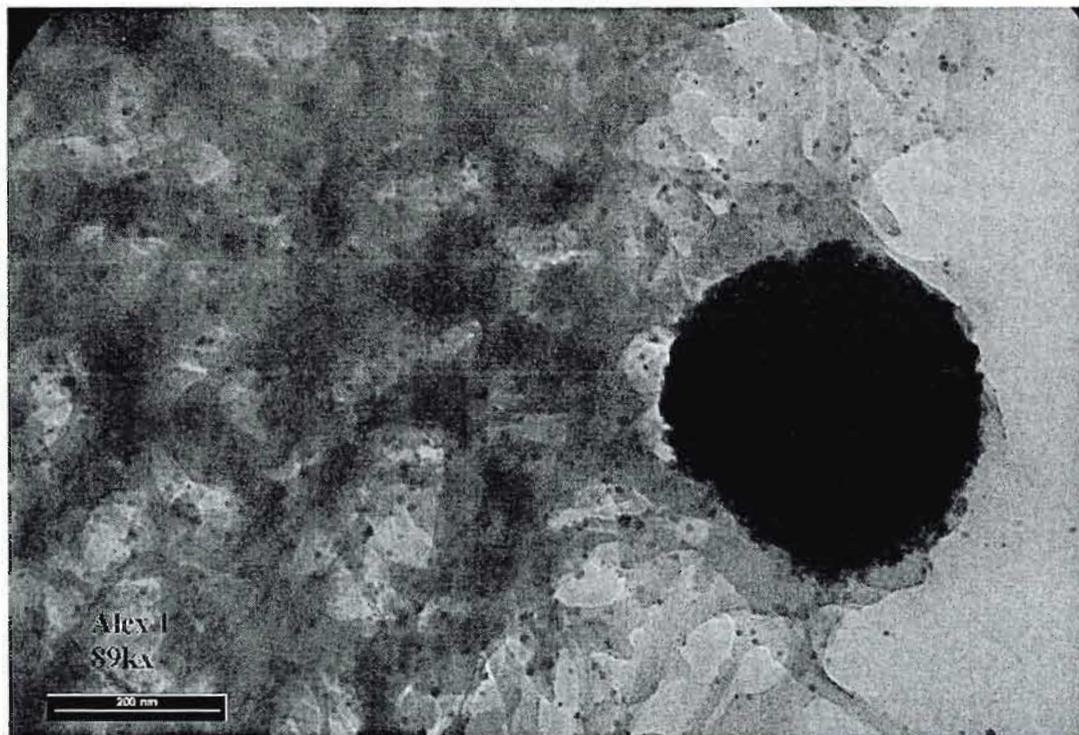


Figure 2.29 Micrographie MET du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène], chauffé sous atmosphère inerte à 130°C pendant 8h avec une dispersion de particules de cuivre

La grande différence de taille entre les deux types de particules suggère un mécanisme de formation différent. Une possibilité est que les gros agrégats de particules soient formés à partir des particules de cuivre provenant du complexe non solubilisé dans la matrice polymérique naissante. En effet, la quantité de complexe dissout dans le mélange réactionnel diminue rapidement lorsque les molécules d'éthylène glycol (principal solvant du formate de cuivre) sont impliquées dans la polymérisation. Il se forme donc des zones de complexe précipité dans la matrice polymérique qui sont transformées en agrégats de particules de cuivre lors du chauffage.

Les plus petites particules peuvent être expliquées par le fait que les chaînes alcool terminales du polymère peuvent encore solubiliser le formate de biséthylènediaminecuivre(II) lors de la formation du polyuréthane. Également, le DMF présent dans le mélange polymérique peut solubiliser le formate jusqu'à ce que le solvant soit enlevé par lavage à l'acétone.

Il est également possible que le formate de biséthylènediaminecuivre(II) ne se soit pas réduit en totalité lors du chauffage à basse température (130 °C), malgré le temps de chauffage plutôt long (8h).

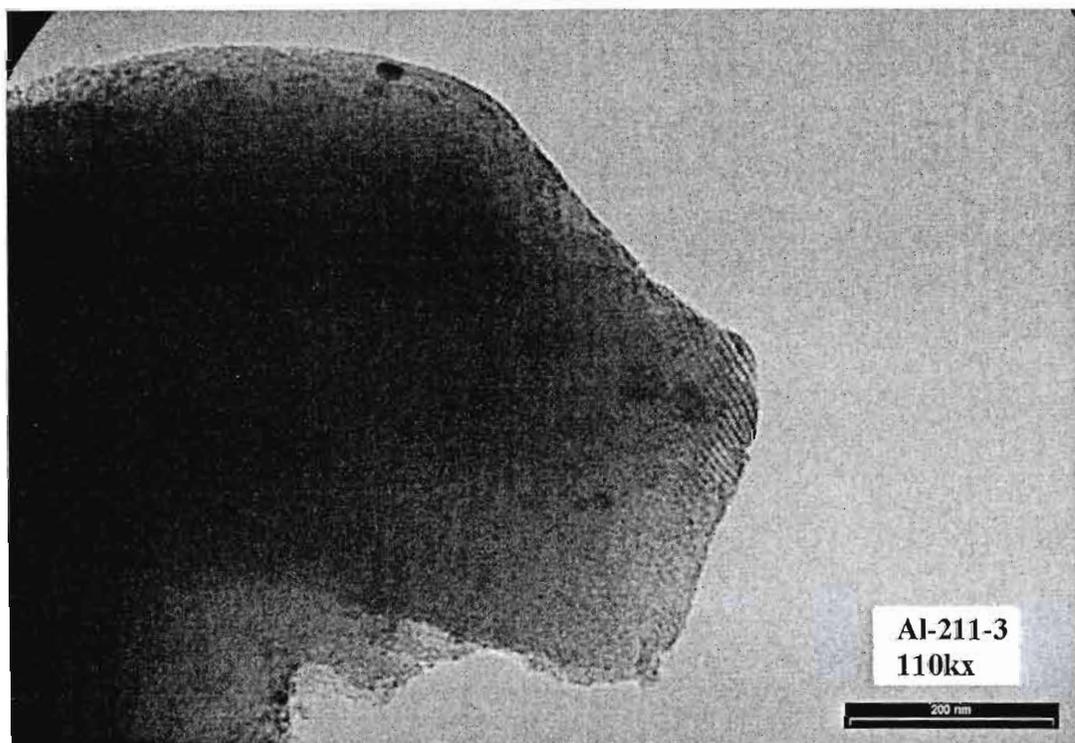


Figure 2.30 Micrographie MET du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène] synthétisé sans complexe, chauffé sous atmosphère inerte à 130°C pendant 8h

Pour fin de comparaisons, un échantillon de polyuréthane synthétisé en absence du complexe de cuivre a été observé par microscopie électronique à transmission. Cet échantillon possède une structure cristalline beaucoup plus ordonnée que lorsque le polyuréthane est synthétisé en présence du complexe catalyseur. La vitesse de réaction beaucoup plus lente permet le développement de chaîne carbonées ordonnées ce qui donne lieu à un ensemble visible de stries observables au MET. Chaque strie est espacée de sa voisine d'une distance d'environ 9 nm. Il est possible d'avancer l'hypothèse que les stries ne proviennent pas d'un motif de diffraction, mais d'un patron régulier dans la structure du polymère. La ou les causes des stries peuvent être multiples, comme par exemple des plans de fibres parallèles, mais n'a pas de lien avec les mailles cristallines du polymère. La certitude principale est que les stries proviennent d'une structure cristalline du polymère. Pour obtenir d'avantage d'informations, il serait nécessaire d'obtenir un monocristal du polymère pour faire l'analyse par microscopie à rayons X et obtenir la structure du cristal.

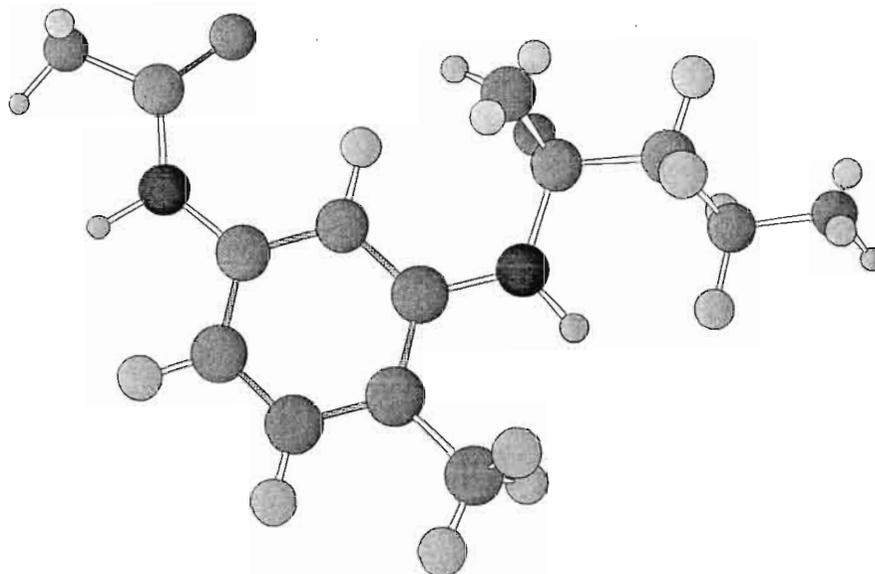


Figure 2.31 Modélisation par ChemDraw 7.0 de l'acide [3-(2-Hydroxy-éthoxycarbonylamino)-4-méthyl-phényl]-carbamique et à laquelle a été appliquée une minimisation énergétique MM2

Une modélisation de l'acide [3-(2-Hydroxy-éthoxycarbonylamino)-4-méthyl-phényl]-carbamique, faite avec le logiciel ChemDraw 7.0, sur laquelle a été appliquée une minimisation énergétique MM2 a été utilisée comme approximation de l'unité répétitive du polyuréthane. La distance de l'oxygène portant le proton de la fonction acide à l'oxygène de l'alcool situé à l'autre bout de la molécule est de 1,051 nm selon cette modélisation, cela permet de supposer qu'une strie serait constituée de 8-9 unités répétitives. Bien sûr, cela n'est qu'une hypothèse et ne prend pas en compte les effets stériques dus à la proximité avec d'autres unités répétitives ainsi que les torsions que les unités répétitives subiraient dans un polymère cristallin ordonné.

2.3.2 Micrographies de la cellulose contenant des particules de cuivre

Les expériences précédentes nous permettent de conclure que le formate de biséthylènediaminecuivre(II) ne libère pas facilement ses ligands pour leur permettre de participer à la polymérisation. Aussi, le complexe affecte grandement la vitesse de formation du polyuréthane. Nous nous sommes intéressés à la dispersion et à la réduction des complexes de métaux de transition dans un polymère naturel comme la cellulose afin de contourner les problèmes liés à la réactivité des monomères. Du formate de biséthylènediaminecuivre(II) en solution a été ajouté à de la cellulose avant chauffage afin de vérifier si la présence de particules de cuivre pouvait aider à révéler des détails de structure de la cellulose. La cellulose a été imprégnée par le complexe dissout soit dans l'eau soit dans le méthanol. Un échantillon de cellulose n'ayant subi aucune modification a été également observé par MET pour fin de comparaisons.

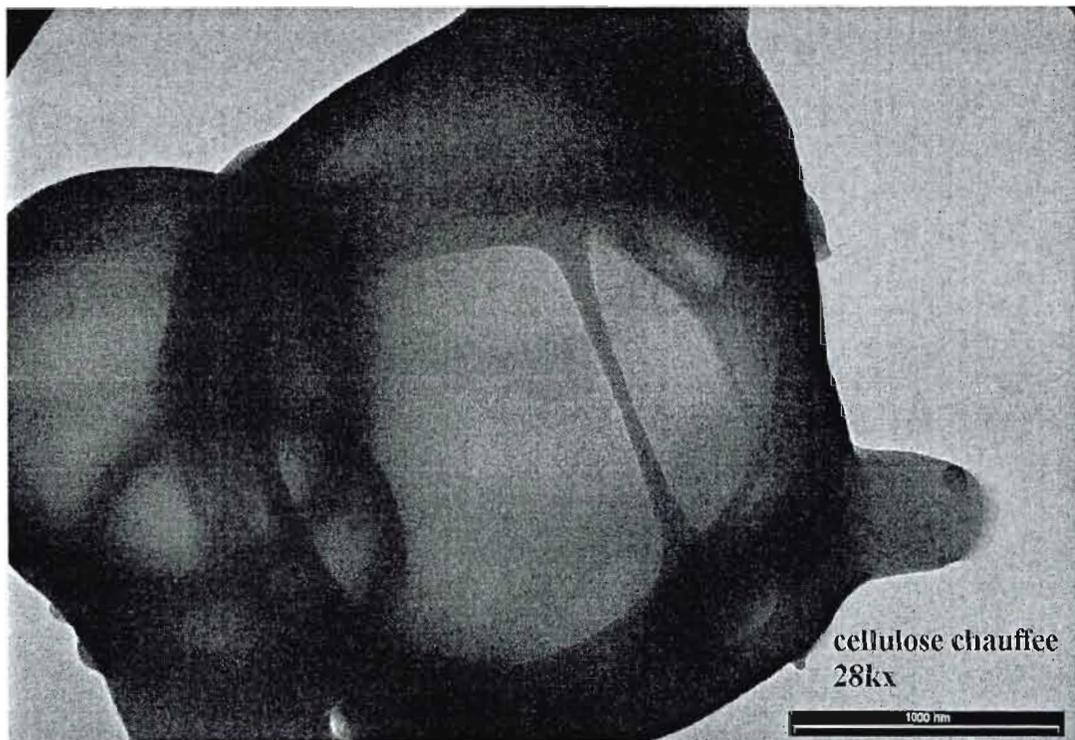


Figure 2.32 Micrographie de la cellulose de type 20 chauffée sous atmosphère inerte pendant 5h10 à 150 °C

La cellulose de type 20 ne contenant pas de complexe de cuivre et chauffée sous atmosphère inerte pendant 5h10 ne présente pas de motifs de diffraction réguliers. Ainsi, cette cellulose ne possède pas de structure cristalline régulière de dimension importante. Cette micrographie sera comparée à celle de la cellulose non chauffée.

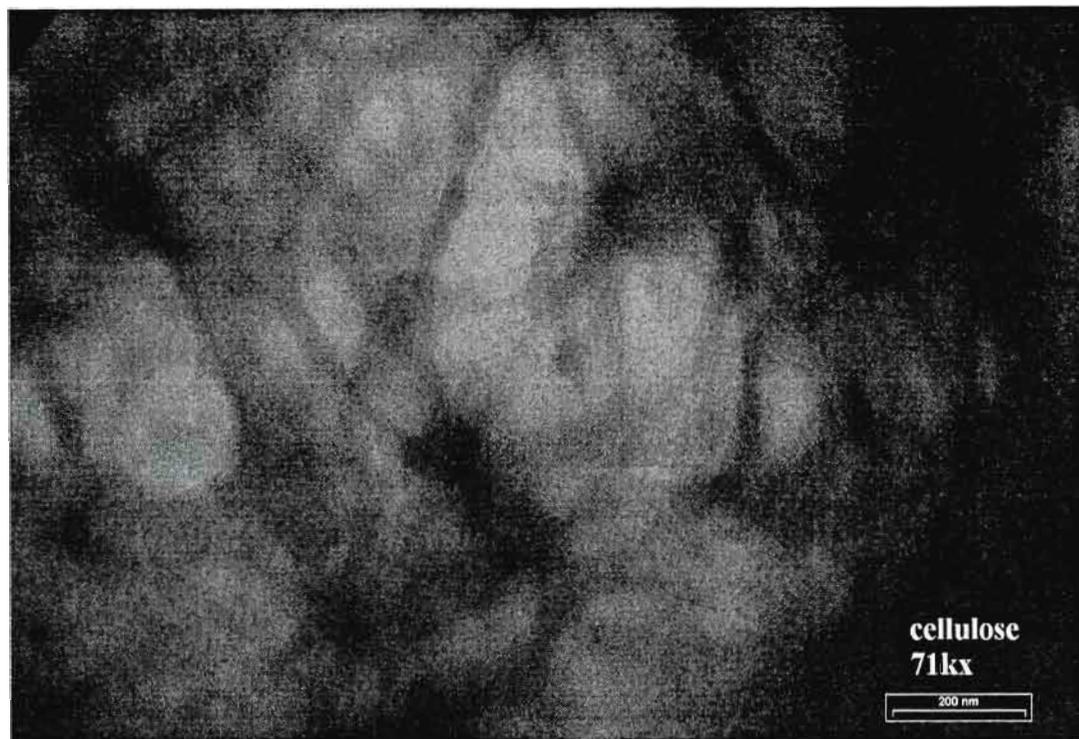


Figure 2.33 Micrographie de la cellulose de type 20 non chauffée

Cette micrographie ne présente aucun motif de diffraction régulier et la structure de la cellulose semble moins amorphe que pour celle de la cellulose chauffée.

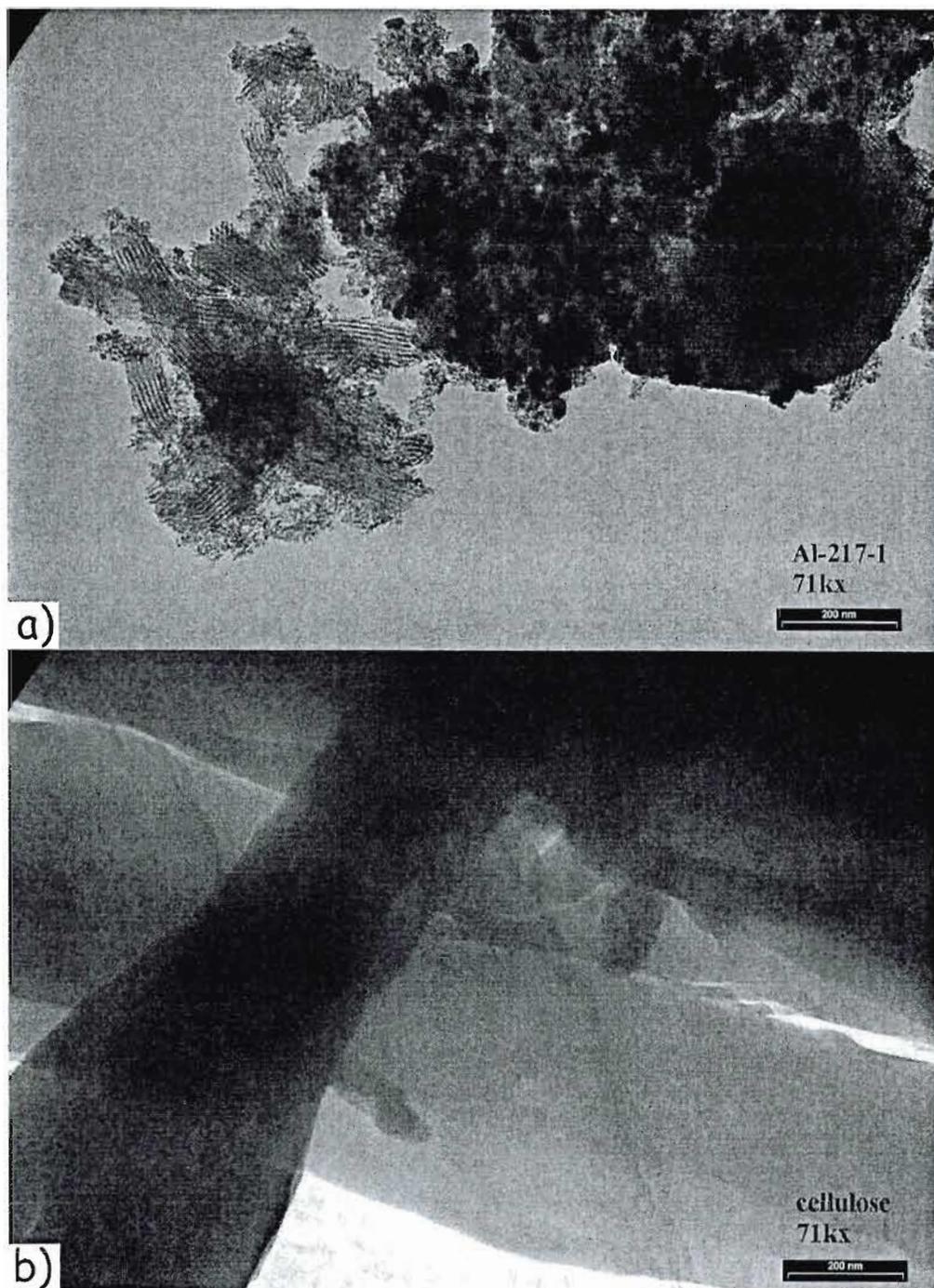


Figure 2.34 a) Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans le méthanol et chauffée 3h37 à 130 °C sous atmosphère inerte b) Micrographie de la cellulose de type 20 non chauffée

L'échantillon de cellulose chauffée et imprégnée de particules de cuivre (par dissolution du complexe de cuivre dans le méthanol) montre des motifs de diffraction qui ne sont pas visibles sur la cellulose seule. La cellulose chauffée est également recouverte d'agrégats de particules de cuivre de tailles variant entre 20 et 40 nm qui dévient fortement les électrons.

Plusieurs stries de diffraction sont visibles à gauche de la micrographie. La périodicité de ces stries est de 6,9 nm. La micrographie de la cellulose seule ne présente pas ces stries de diffraction (Fig. 2.34b). Il est possible de conclure que ces stries sont dues à la présence soit du cuivre métallique soit du formate de biséthylènediaminecuivre(II). L'un ou l'autre de ces deux composés serait dispersé de façon régulière dans les fibres de cellulose. Puisque que le cuivre est un atome relativement lourd lorsqu'il est comparé aux atomes communs de la cellulose, il est possible qu'il fasse ressortir les détails structurels de la cellulose.

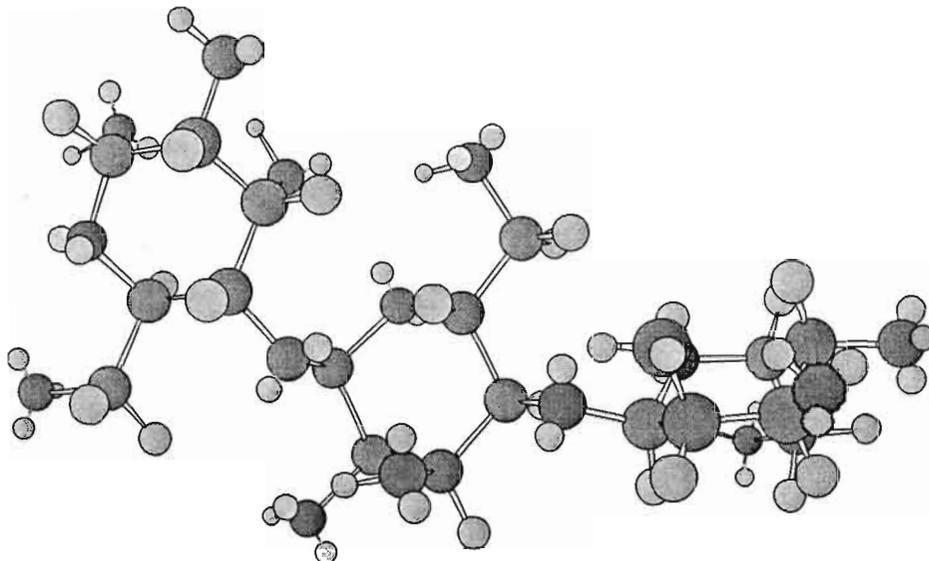


Figure 2.35 Modélisation de trois unités répétitives de cellulose auxquelles a été appliqué une minimisation énergétique MM2 dans ChemDraw 7.0

Trois unités répétitives de cellulose furent modélisées en utilisant le logiciel ChemDraw 7.0 (les fonctions terminales de la modélisation sont des alcools) et une minimisation énergétique MM2 a été appliquée. La longueur de l'unité répétitive du milieu (d'un éther à l'autre) est de 0,439 nm, ce qui permet de croire que les stries observées par MET seraient formées par environ 10 unités répétitives (puisqu'elles ont 4,3 nm de largeur). Encore une fois, ceci n'est qu'une hypothèse et ne tiens pas en compte l'angle ou les restrictions stériques des unités répétitives du polymère.

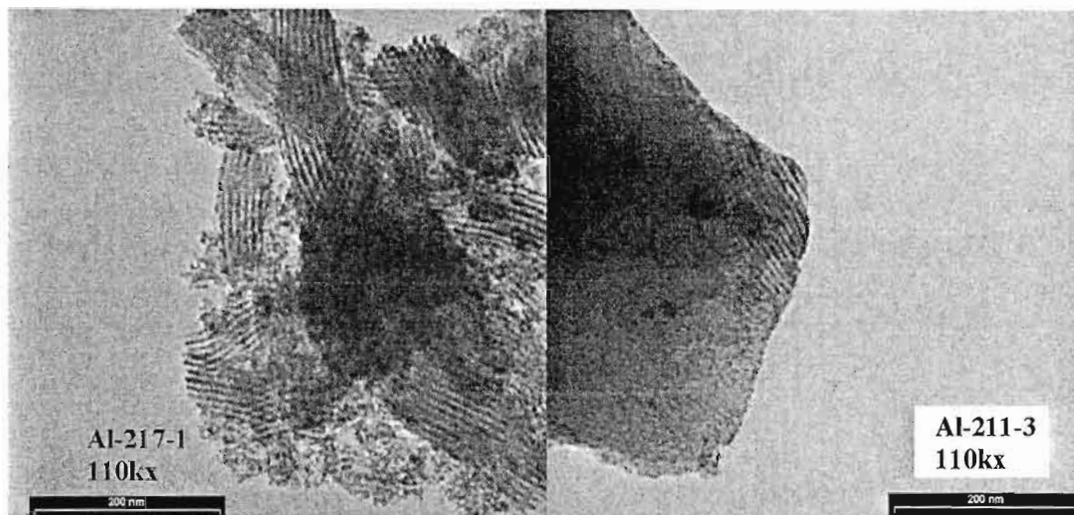


Figure 2.36 Comparaison d'une micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre (à gauche) avec une micrographie du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxyéthylène] synthétisé sans complexe (à droite)

Une comparaison de la cellulose mentionnée ci-dessus avec le poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxyéthylène] synthétisé en absence de complexe montre que les stries présentes sur la cellulose possèdent un meilleur contraste que les stries du polyuréthane. Cela peut être dû aux propriétés ainsi qu'aux dimensions des fibres de cellulose et à la présence de cuivre dans la cellulose.

Une comparaison avec une étude⁴⁸ faite sur la cellulose mercerisée montre l'existence de sections claires et sombres lorsqu'une fibre est observée au MET. La périodicité des zones claires et sombres est habituellement entre 10 et 20 nm. Cette alternance serait due, selon eux, au fait que les agents colorants (ils ont utilisé des sels d'iode et de thallium) s'adsorbent de préférence dans les zones moins ordonnées

des fibres, donnant lieu à des zones sombres. Les zones sombres désordonnées seraient séparées par des micelles ordonnées ayant une périodicité plus ou moins reproductible. L'apparence de zones désordonnées serait attribuable au fait que les fibres sont constituées de paquets de feuillets parallèles. Certaines conditions, comme un séchage, peuvent amener une partie des feuillets à se coller entre eux et à établir des liens hydrogènes latéraux. Ces ponts hydrogènes amènent des torsions à l'intérieur des ensembles de feuillets et cela fait disparaître leur périodicité. Le feuillet devient alors désordonné et un site d'adsorption préférentiel pour les colorants. La figure ci-dessous illustre le concept :

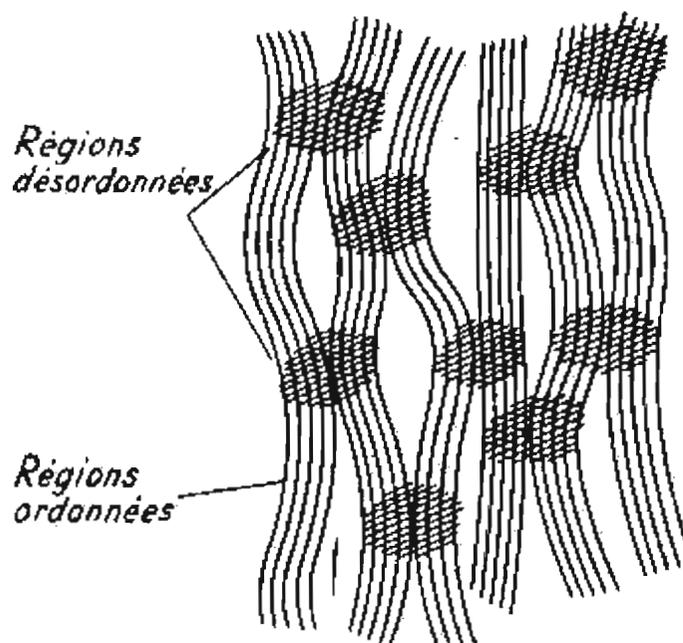


Figure 2.37 Schéma des micelles de cellulose (d'après J. Mering et M. Oberlin, 1959)⁴⁹

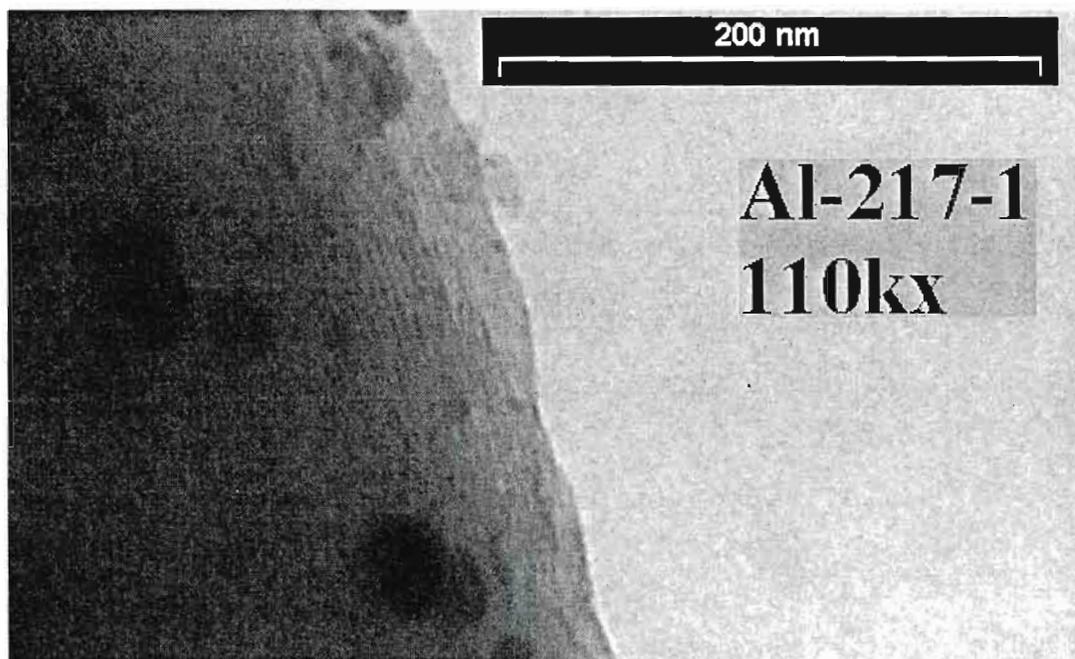


Figure 2.38 Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans le méthanol et chauffée 3h37 à 130 °C

La figure ci-dessus montre une série de stries présente dans une section de cellulose (assez grande pour contenir des agrégats de métaux lourds). La périodicité de ces stries est de 3,5 nm, ce qui est plus petit que pour les stries ayant une périodicité de 6,9 nm décrites plus haut. Il est probable que la différence de périodicité soit due à des conditions d'observation différentes (comme une différence dans l'angle incident du faisceau d'électrons par exemple).



Figure 2.39 Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans l'eau et chauffée 3h37 à 130 °C

L'imprégnation de la cellulose par le même complexe de cuivre dissout dans l'eau donne des résultats différents de ceux observés précédemment. La cellulose avait encore une couleur mauve (couleur du formate de biséthylènediaminecuivre(II)) même après le chauffage. La figure ci-dessus ressemble fortement à de la micrographie par MET de la cellulose chauffée en absence de formate de biséthylènediaminecuivre(II). Également, on remarque qu'il y a une absence d'agrégats opaques, cela indique l'absence de particules de cuivre réduites (contrairement à l'imprégnation dans le méthanol). Un agrandissement d'une autre zone révèle cependant des détails intéressants (voir ci-dessous).

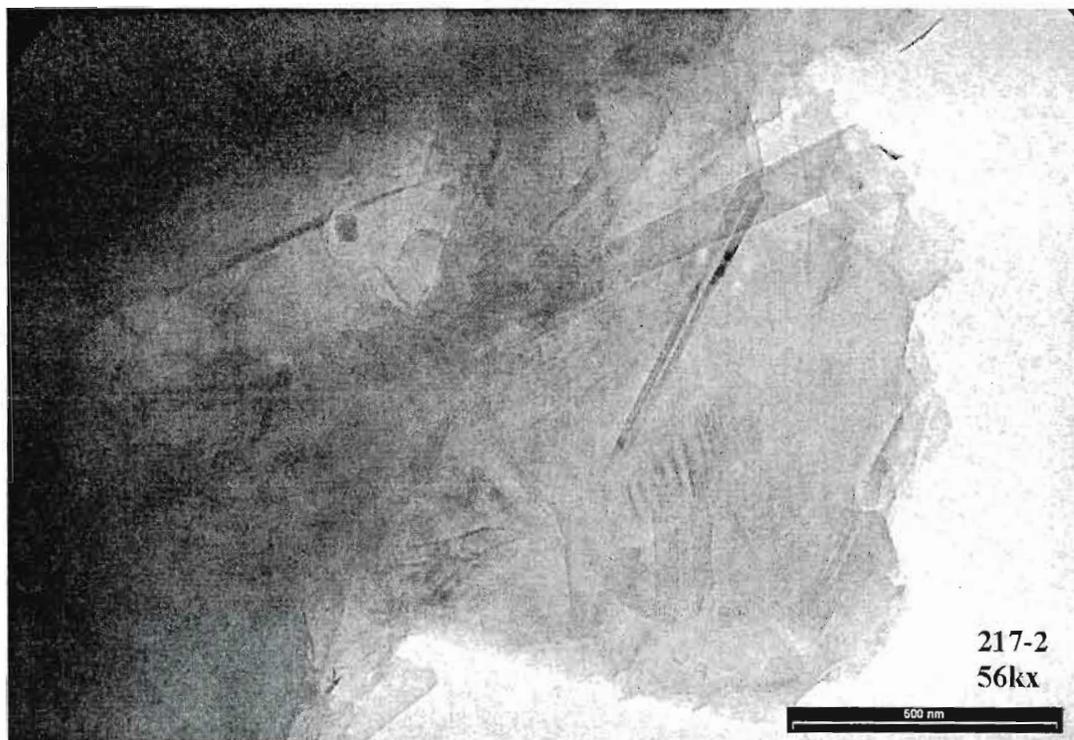


Figure 2.40 Micrographie de la cellulose de type 20 imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans l'eau et chauffé 3h37 à 130 °C

Encore une fois, la présence du complexe de cuivre fait ressortir des détails qui ne sont pas visibles dans la cellulose seule. On remarque des zones de contrastes différents probablement générés par des concentrations différentes en cuivre. La formation de stries ordonnées semble être unique à la dissolution du formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans le méthanol lors du traitement.

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Remarques générales

Sept techniques spectroscopiques ont été utilisées pour caractériser les produits : l'infrarouge, l'UV-visible, l'absorption atomique, RMN ^1H , COSY, RMN ^{13}C et DEPT

Tous les spectres infrarouges ont été pris sur un appareil Nicolet Impact 420. Les composés solides ont été observés en dispersant une partie de l'échantillon dans une pastille de bromure de potassium. Pour les composés liquides, l'observation s'est faite par dépôt entre deux fenêtres circulaires de chlorure de sodium. Les nombres d'ondes observés vont de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les spectres UV-visibles ont été pris dans le méthanol ou l'eau déminéralisée. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2C. Les longueurs d'onde observées vont de 200 à 900 nm, cependant des interférences bloquent habituellement les mesures en dessous de 300 nm.

Les mesures faites par spectroscopie d'absorption atomique ont été réalisées sur un appareil Perkin Elmer AAnalyst 100. Les mesures ont été basées sur une série de 5 standards dilués à partir d'un standard Aldrich. Pour chaque élément, une lampe Lumina™ Lamp de l'élément approprié a été utilisée. Pour le nickel, la longueur d'onde utilisée était de 341,5 nm avec une plage d'observation entre 14,7 et 58,7 ppm. Le cuivre a été observé à une longueur d'onde de 217,9 nm et entre 15 et 60 ppm. Le zinc lui a été observé entre 0,4 et 1,6 ppm (car aucune meilleure plage de concentrations n'était disponible) et à une longueur d'onde de 213,9 nm. Tous les coefficients de corrélation obtenus pour l'établissement des courbes de standard sont plus élevés que 0,99.

Les spectres RMN ^1H ont été pris à l'aide d'un appareil de résonance magnétique nucléaire Varian de 200 MHz. Les solvants deutérés utilisés pour donner le signal de référence et diluer les échantillons ont été le D_2O , le CDCl_3 et le CD_3OD . Les solvants deutérés proviennent de Aldrich. Les spectres RMN ^1H mesuraient des déplacements chimiques entre 0 et 14 ppm. Les signaux observés sont abrégés de la façon suivante :

Tableau 3.1. Abréviations des multiplicités des signaux en RMN

Multiplet	m	Deux singulets	2s
Singulet	s	Doublet de doublet	2d
Doublet	d	Triplet de triplet	3t
Triplet	t	Déplacement	δ

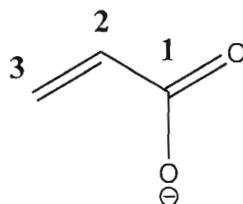
Le chauffage sous atmosphère inerte s'est déroulé à l'aide d'un four Thermolyne 79300 Tube Furnace et sous un flux d'argon. La température est typiquement augmentée par intervalles de 10 °C, l'intervalle a été diminué au-dessus de 120°C ou lorsque l'échantillon observé risquait de déborder en dehors de sa coupole. Tous les échantillons ont été maintenus sous un flux d'argon pour prévenir les réactions secondaires avec l'air ambiant.

3.2 Protocoles expérimentaux pour le projet de synthèse de polymères organométalliques

Synthèse du 3-pyridinium-propionate

L'acide acrylique (2,10 mL, 29,7 mmol) 96,1 % est ajouté à la pyridine (2,40 mL, 29,7 mmol) et le mélange résultant est maintenu sous agitation dans un bain d'eau et de glace. Le mélange sera analysé par RMN ^1H après un jour d'agitation, deux jours d'agitation et un jour dans le D_2O . Les spectres RMN ^1H montrent que le produit d'addition est formé avec un rendement de 57% dans le mélange après une journée. Il est également présent à 57 % dans le mélange après deux journées, mais le rendement augmente à 83 % après une journée dans le D_2O .

Anion acrylate

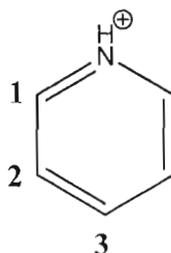


M.M. = 71,06

RMN- ^1H (D_2O , δ ppm) : 5,92 (1 H, d, $J = 7,9$ Hz, 3-CH en *trans*), 5,90 (1 H, d, $J = 4,1$ Hz, 3-CH en *cis*), 5,50 (1 H, 2d, $J = 7,9$ et 4,1 Hz, 2-CH en *gem*)

RMN- ^{13}C (D_2O , δ ppm) : 174,3 (1-C), 127,9 (3-C), 126,9 (2-C)

Ion pyridinium

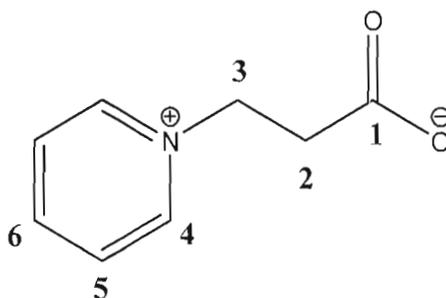


M.M. = 80,10

RMN-¹H (D₂O, δ ppm) : 8,53 (2 H, m, 1-CH), 8,20 (1 H, t, J = 7,8 Hz, 3-CH), 7,71 (2 H, t, J = 6,2 Hz, 2-CH)

RMN-¹³C (D₂O, δ ppm) : 145,2 (3-C), 142,7 (1-C), 132,6 (2-C)

3-pyridinium-propionate



M.M. = 151,16

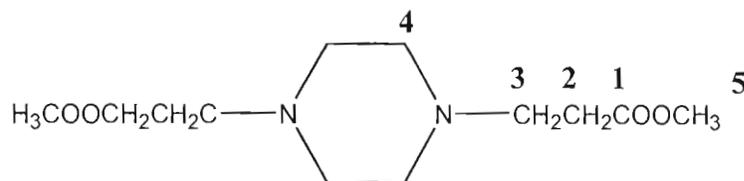
RMN-¹H et COSY (D₂O, δ ppm) : 8,71 (2 H, d, J = 5,6 Hz, 4-CH), 8,34 (1 H, 3t, J = 7,8 et 1,4 Hz, 6-CH), 7,89 (2 H, t, J = 7,2 Hz, 5-CH), 4,64 (2 H, t, J = 3,2 Hz, 3-CH₂), 2,76 (2 H, t, J = 3,4 Hz, 2-CH₂)

RMN-¹³C et DEPT (D₂O, δ ppm) : 176,8 (1-C), 145,8 (4-C), 144,6 (6-C), 128,2 (5-C), 58,8 (3-C), 38,0 (2-C)

Synthèse du 3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle

L'acrylate de méthyle (5,0 mL, 55 mmol) est mis sous agitation et refroidi à 0°C pendant 15 min et de la pipérazine (2,3921 g, 27,77 mmol), en solution dans 3,15 mL de méthanol, est ajoutée goutte à goutte à l'acrylate de méthyle. La solution est laissée à réagir pendant 12 h et le produit final est récupéré par distillation azéotropique au benzène. Le rendement final est 100 %, et le dépasse même un peu, à cause du benzène résiduel identifié par RMN ¹H.

3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle



M.M. = 258,32

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}) : 2940 (CH_2), 1735 ($\text{C}=\text{O}$ ester), 1207 ($\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ ester)

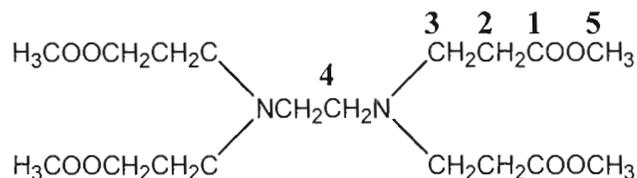
RMN-¹H (CDCl_3 , δ ppm) : 3,64 (6 H, s, 5- CH_3), 2,66 (4 H, t, $J = 7,0$ Hz, 3- CH_2), 2,46 (4 H, m, 2- CH_2), 2,46 (8 H, m, 4- CH_2)

RMN-¹³C et DEPT (CDCl_3 , δ ppm) : 173,0 (1-C), 53,6 (3-C), 52,9 (4-C), 51,7 (5-C), 32,1 (2-C)

Synthèse du 3-[[2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl]-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle

L'éthylènediamine (0,93 mL, 14 mmol) est lentement dissout dans 3,15 mL de méthanol. La solution résultante est ensuite ajoutée à l'acrylate de méthyle (5,00 mL, 55,5 mmol). La réaction est maintenue sous agitation pendant 12 h. Le produit est ensuite purifié par distillation au benzène. Un liquide orangé (4,94 g) est obtenu avec un rendement de 88 %.

3-[[2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl]-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle



M.M. = 404,46

IR (NaCl, ν_{\max} , cm^{-1}) : 2838 (CH_2 élongation symétrique), 1737 ($\text{C}=\text{O}$ ester), 1440 ($\delta_s \text{CH}_2$), 1209 ($\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ ester), 1173 ($\text{O}-\text{C}-\text{C}$ ester)

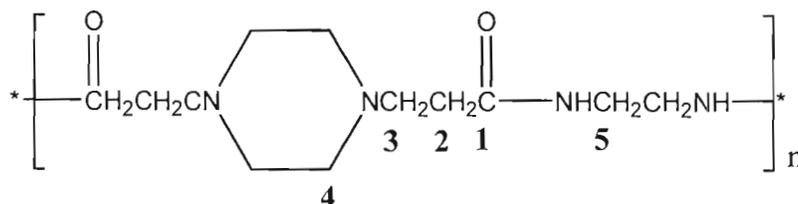
RMN- ^1H (CDCl_3 , δ ppm) : 3,63 (12 H, s, 5- CH_3), 2,73 (8 H, t, $J = 7,2$ Hz, 3- CH_2), 2,46 (4 H, s, 4-CH), 2,40 (8 H, t, $J = 7,2$ Hz, 2- CH_2)

RMN- ^{13}C et DEPT (CDCl_3 , δ ppm) : 173,1 (1-C), 52,4 (4-C), 51,7 (5-C), 49,9 (3-C), 32,8 (2-C)

Synthèse du poly (iminocarbonyléthylène-pipérazine-1,4-yléthylèncarbonyliminoéthylène)

L'éthylènediamine (0,93 mL, 14 mmol) a été mis en présence d'une quantité équimolaire de 3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle (3,5848 g, 13,88 mmol). Le produit a été chauffé à 110°C à reflux pendant 6 heures avant d'arriver à une solidification de la solution. Un solide jaune (3,46 g) est obtenu, ce qui résulte en un rendement de 98 %. Le solide est partiellement soluble dans le méthanol deutéré et le spectre RMN ¹H de la partie soluble est présenté ci-dessous.

Poly (iminocarbonyléthylènepipérazine-1,4-diyléthylèncarbonyliminoéthylène)



IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}) : 3288 (N-H), 2935 (CH_2 élongation asymétrique) 1650 (C=O amide), 1562 ($\delta_{\text{angulaire}}$ N-H amide), 1470 (δ_s CH_2)

RMN-¹H (CD_3OD , δ ppm) : 3,28 (4 H, m, 5- CH_2), 2,66 (4 H, m, 3- CH_2), 2,52 (4 H, m, 4-CH), 2,38 (4 H, m, 2- CH_2)

Synthèse du poly (iminocarbonyléthylènepipérazine-1,4-diyléthylèncarbonyliminoéthylène) complexé à un atome de nickel par l'amine tertiaire

Le poly (iminocarbonyléthylènepipérazine-1,4-diyléthylèncarbonyliminoéthylène) (0,4999 g, 1,966 mmol) est mis en présence du nitrate de nickel hexahydraté (1,1432 g, 3,932 mmol), en solution dans 2 mL de méthanol. Ensuite, 3 mL de méthanol sont ajoutés à la solution que nous laissons réagir 3h à 25°C. Le méthanol est ensuite évaporé par distillation au benzène. Un solide hétérogène est obtenu.

Le mélange réactionnel garde la même couleur verte que la solution méthanolique de nitrate de nickel, ce qui signifie que le nitrate de nickel ne s'est pas complexé avec les amines et donc qu'il ne s'est pas lié au polymère. Le produit de complexation désiré n'a donc pas été obtenu.

Synthèse du nitrate de tris{3-[{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle}nickel(II)

Le 3-[{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle (0,6003 g, 1,484 mmol) est ajouté à une solution d'eau déminéralisée (0,50 mL) et de nitrate de nickel (0,4317 g, 1,484 mmol). Une autre solution est préparée de manière similaire en ajoutant une quantité différente de 3-[{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle (0,6006, 1,485 mmol) et de nitrate de nickel (0,2158, 0,742 mmol). Une dernière solution avec un rapport stoechiométrique de trois pour un entre le 3-[{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle (0,6002, 1,484 mmol) et le nitrate de nickel (0,1432 g, 0,492 mmol). Une partie de chacune de ces trois solutions était ensuite diluée dans environ 3 mL de méthanol avant d'être observée par spectroscopie UV-visible.

Tableau 3.2. Bandes observées en spectroscopie UV-visible pour des complexes du nickel et du tris[3-[{2-[Bis-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-éthyl}-(2-méthoxycarbonyl-éthyl)-amino]-propanoate de méthyle]nickel(II)

Nombre d'équivalents de $C_2H_4N_2(CH_2CH_2COOCH_3)_4$ ajoutés	Position des bandes observables		
1	387,2	637,1	761,7
2	381,0	621,8	767,8
3	378,8	617,2	768,5

Synthèse du bis(éthylènediamine)mono{3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle}nickel(II)

Le nitrate de nickel (1,000 g, 3,439 mmol) a été dissout dans 1,0 mL de méthanol avant d'ajouter le 3-[4-(2-Méthoxycarbonyl-éthyl)-pipérazin-1-yl]-propanoate de méthyle (0,8883 g, 3,439 mmol), lui aussi dissous dans un mL de méthanol. La réaction est laissée à réagir 30 min à 25°C avant d'ajouter l'éthylènediamine (0,46 mL, 6,9 mmol), dilué dans 1,8 mL de méthanol. Du méthanol (1 mL) a été ajouté à la solution pour dissoudre le précipité formé lors de l'addition d'éthylènediamine. Du formate de potassium (1,18 mL, 6,98 mmol) 50 % (p/v) en solution dans l'eau est ajouté au mélange pour échanger les ions nitrates par des ions formates. Le précipité formé est lavé au méthanol, la spectroscopie infrarouge confirme que le précipité obtenu est du nitrate de potassium.

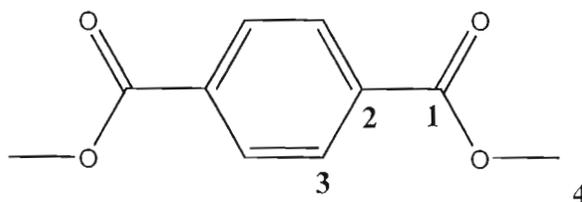
KNO₃

IR (KBr, ν_{\max} , cm⁻¹) : 1383 (N-O), 839 (liens π N-O)

Synthèse du poly (téréphthalamide d'éthylène) dans le méthanol

Le téréphthalate de diméthyle (1,43 g, 7,36 mmol) est dissout dans 70 mL de méthanol chaud avant d'être ajouté au formate de biséthylènediaminecuivre(II) (1,01 g, 3,69 mmol). Le mélange est chauffé 6h à 110 °C. Ensuite, le solvant de réaction est éliminé par distillation du toluène et de la décàline. Un produit blanc est obtenu (1,10 g). La RMN ^1H montre que c'est le téréphthalate de diméthyle, et non le polymère désiré qui est obtenu.

Téréphthalate de diméthyle :



M. M. : 273,78

RMN- ^1H (CDCl_3 , δ ppm) : 8,09 (4 H, s, 3-CH), 3,94 (6 H, s, 4- CH_3)

Synthèse du poly (téréphtalamide d'éthylène) dans l'éthylène glycol

Du téréphtalate de diméthyle (0,71 g, 3,7 mmol) et du formate de biséthylènediaminecuivre(II) (0,50 g, 1,8 mmol) sont déposés au fond d'un ballon lié à un montage de distillation. 15 mL de méthanol sont ensuite ajoutés et amenés à ébullition. Une solution homogène se forme et le méthanol est distillé pour favoriser la réaction de polymérisation. Quand la moitié du méthanol est distillé, 20 mL de benzène sont ajoutés. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à ce que le benzène pur distille (vérifiable à l'aide de la température à l'intérieur du montage). Du toluène (40 mL) est ajouté et amené à ébullition également. Deux phases liquides sont observées mais il ne semble pas y avoir formation de polymère dans la phase liquide contenant le formate de cuivre complexé. Le toluène est distillé et remplacé progressivement par de l'éthylène glycol afin d'augmenter la température de réaction. La polymérisation n'a pas eu lieu et le cuivre métallique a visiblement précipité sur les parois du ballon.

Synthèse du poly (iminocarbonyimino-1,4-phénylèneiminocarbonyliminoéthylène)

Du $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{HCOO})_2$ (0,50 g, 1,8 mmol) est déposé au fond d'un ballon avec du 1,4-diisocyanatobenzène (0,58 g, 3,6 mmol). Les produits sont ensuite partiellement dissous dans 25 mL de DMSO. Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température de la pièce. Le changement de couleur du DMSO vers le bleu indique qu'une partie du cuivre s'est solubilisée, mais l'absence de produit solide laisse croire qu'il n'y a pas de réaction entre le formate de cuivre complexé et le diisocyanate.

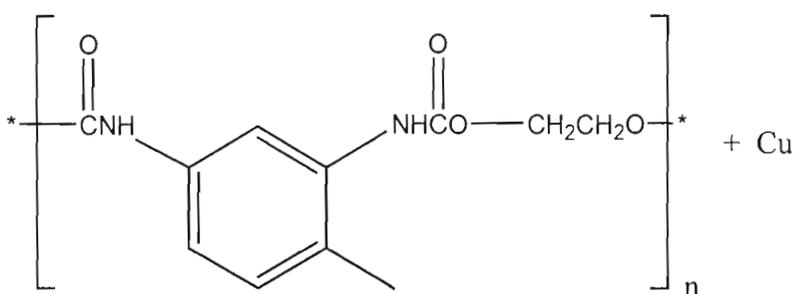
Synthèse de poly (iminocarbonyliminohexane-1,6-diyliminocarbonyliminoéthylène)

Du formate de biséthylènediaminecuivre(II) (0,60 g, 2,2 mmol) est partiellement dissout dans 2 mL de DMSO avant d'ajouter le 1,6-diisocyanatohexane (0,71 mL, 4,3 mmol). Le mélange réactionnel se solidifie en environ 30 minutes, mais la majorité du formate n'est pas passée en solution. L'addition de DMSO ne permet pas de dissoudre complètement le formate de biséthylènediaminecuivre(II). L'addition de diisocyanate réduit la solubilité du formate de cuivre complexé dans le DMSO.

Synthèse du poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène) iminocarbonyloxoéthylène]] avec une dispersion de particules de cuivre métallique

Du formate de biséthylènediaminecuivre(II) (0,50 g, 1,8 mmol) est dissout dans un mélange d'éthylène glycol (1,00 mL, 17,9 mmol) et de DMF (1,0 mL). Ensuite, une solution de tolylène-2,4-diisocyanate (2,55 mL, 17,9 mmol) et de DMF (1,0 mL) est ajoutée. La réaction se fait à froid dans un bain de glace et sous agitation. La polymérisation a lieu presque instantanément. Un échantillon de 1,16 g du polymère est lavé à l'aide de 3 aliquots de 10 mL d'acétone. Le polymère est laissé dans l'acétone pendant 8 h pour chaque lavage. Le polymère est ensuite chauffé au four sous atmosphère inerte pendant 8 h à 130°C.

Poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène]] avec une dispersion de particules de cuivre.



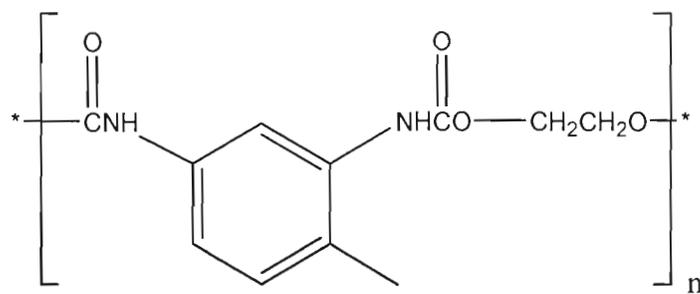
M.M. d'une unité répétitive : 236,22

Le polymère a été observé par microscopie électronique à transmission, les micrographies sont disponibles dans le chapitre « Synthèse ».

Synthèse du poly (oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)
iminocarbonyloxoéthylène)

La synthèse du polyuréthane sans formate de cuivre complexé est réalisée en diluant le tolylène-2,4-diisocyanate (2,55 mL, 17,9 mmol) avec 0,4 mL de DMF. Le mélange résultant est ajouté à une solution d'éthylène glycol (1,00 mL, 17,9 mmol) dans 0,4 mL de DMF. La réaction se fait à froid dans un bain de glace et sous agitation. La solution devient de plus en plus visqueuse et un polymère solide se forme après environ 1h10.

Poly [oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène]



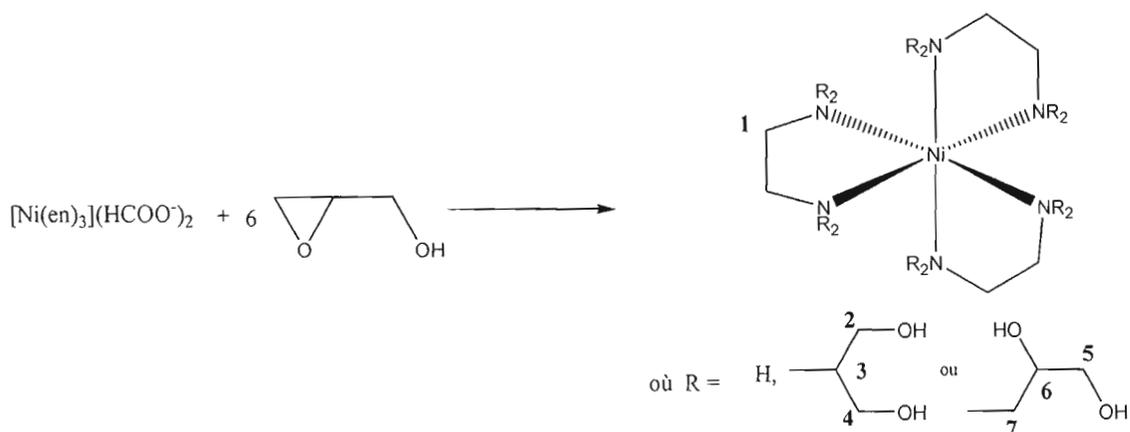
M.M. d'une unité répétitive : 236,22

Le polymère a été observé par microscopie électronique à transmission, les micrographies sont disponibles dans le chapitre « Synthèse ».

Synthèse des produits d'addition du formate de triséthylènediamin nickel(II) et du glycidol

Du formate de triséthylènediamin nickel(II) (0,1 g, 0,31 mmol) est ajouté à du glycidol (0,126 mL, 1,82 mmol). La solution résultante est agitée pendant 12 h à température de la pièce. Un aliquot de la solution est observé par RMN ^1H et ^{13}C pour déterminer la progression de la réaction.

Produits d'addition possibles du glycidol



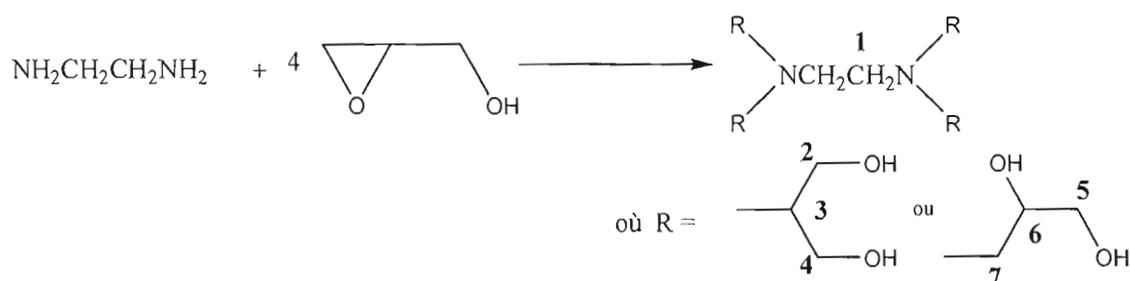
RMN- ^1H (CDCl_3 , δ ppm) : 4-3 (? H, m, 3- CH_2 , 4- CH_2 , 6-CH ou 7- CH_2), ~2,8 (? H, m, 2- CH_2 ou 5- CH_2), 1,52 (? H, m, 1- CH_2)

RMN- ^{13}C et DEPT (CD_3OD , δ ppm) : 82-60 (1-C, 2-C, 3-C, 4-C, 5-C, 6-C ou 7-C)

Synthèse des produits d'addition de l'éthylènediamine et du glycidol

De l'éthylènediamine (0,230 mL, 3,43 mmol) est ajouté à du glycidol (0,949 mL, 13,7 mmol). Le solvant de réaction est 1,126 mL de CD₃OD. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une journée avant d'observer ses spectres RMN ¹H et ¹³C.

Produits d'addition de l'éthylènediamine et du glycidol.



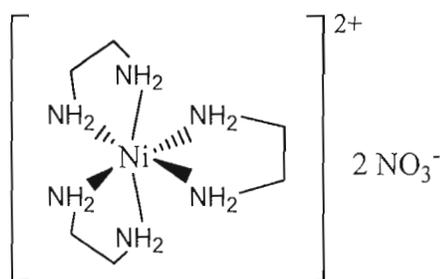
RMN-¹H (CD₃OD, δ ppm) : 3,76 (? H, m, 3-CH₂, 4-CH₂, 7-CH₂), 3,52 (? H, m, 6-CH), 2,72-2,58 (? H, m, 1-CH₂, 2-CH₂, 5-CH₂)

RMN-¹³C et DEPT (CD₃OD, δ ppm) : 70-65 (3-C, 4-C, 6-C ou 7-C), 58-53 (1-C, 2-C, 5-C)

Synthèse du formate de triséthylènediamin nickel(II) par échange de contre-ion

Du nitrate de nickel hexahydraté (20,03 g, 68,9 mmol) est premièrement dissous dans 40 mL de méthanol. Dans un autre contenant, de l'éthylènediamine (13,8 mL, 206,6 mmol) est dilué dans 40 mL de méthanol avant d'être ajouté au nitrate de nickel. Une fois la solution résultante refroidie, le formate de potassium en solution dans l'eau (23,20 mL, 69,0 mmol) 50 % (p/v) est ajouté à la solution. La solution est ensuite évaporée sous vide pour enlever le méthanol, puis rincée à l'acétone pour enlever le maximum d'impuretés. Finalement, la solution est refroidie à -10°C pour recristalliser le produit. Un ensemble hétérogène d'aiguilles violettes mélangées à une fine poudre blanche a été obtenu (15,4 g). La caractérisation a montré que le contre-ion nitrate est encore présent.

Nitrate de triséthylènediamin nickel(II)



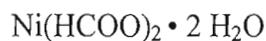
M. M. : 363,00

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) : 3500-3200 (ν N-H), 2966 (ν_{as} CH₂), 2894 (ν_{sym} CH₂), 1634 ($\delta_{\text{dans le plan}}$ NH₂), 1388 (ν_{sym} N-O), 1025 (ν C-N), 518 ($\delta_{\text{balancement}}$ NH₂), 497 (δ annulaire)

Préparation du formate de nickel dihydraté

Le nitrate de nickel hexahydraté (10,00 g, 34,39 mmol) est tout d'abord dissout dans de l'eau déminéralisée avant d'ajouter goutte à goutte une solution d'hydroxyde de potassium (4,58 g, 68,8 mmol) dissoute dans 10 mL d'eau déminéralisée. Le précipité d'hydroxyde de nickel est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. Le précipité est ensuite mis en suspension dans 50 mL d'eau déminéralisée fraîche et de l'acide formique (2,70 mL, 68,8 mmol) est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation pendant 48 h. La solution est ensuite filtrée et une quantité d'hydroxyde de nickel ayant refusé de réagir est recueilli dans le papier filtre alors que le formate de nickel en solution passe au travers. Le filtrat obtenu est ajouté goutte à goutte dans 250 mL d'acétone pour faire précipiter le formate de nickel. Une deuxième fraction de formate de nickel est obtenu en additionnant de l'acide formique et de l'eau à l'hydroxyde de nickel filtré. Le rendement combiné est de 65 %.

Formate de nickel dihydraté



IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) : 3365 (ν O-H), 1578 (ν_{as} C=O), 1388 (ν_{s} C=O)

% de Ni théorique: 31,8 %

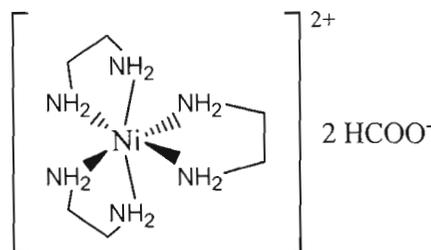
% de Ni selon A. A. : 31,2 %

% de Ni après chauffage sous atmosphère inerte : 31,6 %

Synthèse du formate de triséthylènediaminenickel(II)

Du méthanol (8 mL) est ajouté à du formate de nickel dihydraté (7,88 g, 42,7 mmol). La solution est ensuite agitée et refroidie dans un bain d'eau et de glace. Une solution d'éthylènediamine (8,57 mL 128 mmol), diluée avec environ 10 mL de méthanol, est ajoutée goutte à goutte, à la solution de formate. La réaction se produit en quelques minutes et tout le formate passe en solution. Le complexe est précipité par addition dans l'acétone. Le rendement en produit de réaction est de 70 %.

Formate de triséthylènediaminenickel(II)



M. M. : 329,03

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) : 3500-3176 (ν N-H), 2960 (ν_{as} CH₂), 2884 (ν_{sym} CH₂), 1634 ($\delta_{\text{dans le plan}}$ N-H), 1603 (ν C=O formate), 1358 ($\Delta_{\text{cisaillement}}$ NH₂), 1030 (ν C-N), 528 ($\delta_{\text{balancement}}$ NH₂), 497 (δ annulaire)

% de Ni théorique: 17,8 %

% de Ni selon A. A. : 21,0 %

% de Ni après chauffage sous atmosphère inerte : 19,6 %

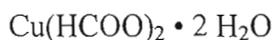
Tableau 3.3. Bandes observées en spectroscopie UV-visible pour les complexes issus de l'éthylènediamine et du formate de nickel

Nombre d'équivalents de $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ajoutés	Première bande observée	Deuxième bande observée
1	373,4	620,3
2	354,3	567,5
3	342,8	544,6

Préparation du formate de cuivre

L'acide formique (9,90 mL, 252 mmol) est ajouté à une solution de CuO (10,00 g, 125,7 mmol) dispersé dans 100 mL d'eau déminéralisée. La solution est laissée sous agitation pendant deux jours avant de filtrer son contenu (un précipité noir est recueilli dans le papier filtre). Le filtrat est ensuite ajouté goutte à goutte dans de l'acétone, ce qui permet de précipiter le formate de cuivre. Une deuxième fraction de formate de cuivre est obtenue en ajoutant de l'acide formique (3,00 mL, 76,4 mmol) ainsi que 50 mL d'eau déminéralisée au précipité noir restant dans le papier filtre, la solution résultante est agitée pendant 8h. La solution a ensuite été traitée de la même manière que précédemment. Le rendement combiné est de 53 %.

Formate de cuivre



M. M. : 189,62

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) : 3380 (ν O-H), 1583 (ν_{as} C=O), 1337 (ν_{s} C=O)

% de Cu théorique: 33,5 %

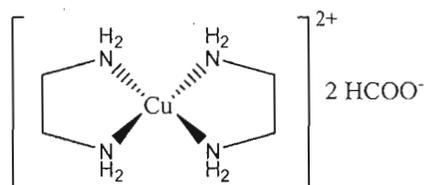
% de Cu selon A. A. : 34,2 %

% de Cu après chauffage sous atmosphère inerte : 33,6 %

Synthèse du formate de biséthylènediaminecuivre(II)

Le formate de cuivre hydraté (10,00 g, 44,32 mmol) est dispersé dans 20 mL de méthanol et la solution résultante est mise sous agitation avant d'y ajouter une solution d'éthylènediamine (8,75 mL, 130 mmol, diluée dans 8,75 mL de méthanol). L'éthylènediamine est présent en excès pour empêcher la formation de formate d'éthylènediaminecuivre(II). La réaction est maintenue à basse température à l'aide d'un bain de glace et l'addition de l'éthylènediamine se fait goutte à goutte. Le complexe est récupéré par précipitation dans l'acétone et le rendement est de 65 %.

Formate de biséthylènediaminecuivre(II)



M. M. : 329,03

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}) : 3400-3100 (ν N-H), 2966 (ν_{as} CH₂), 2889 (ν_{sym} CH₂), 1634 ($\delta_{\text{dans le plan}}$ N-H), 1588 (ν C=O formate), 1383 ($\Delta_{\text{cisaillement}}$ NH₂), 1050 (ν C-N), 528 ($\delta_{\text{balancement}}$ NH₂), 482 (δ annulaire)

% de Cu théorique: 23,2 %

% de Cu selon A. A. : 24,0 %

% de Cu après chauffage sous atmosphère inerte : 23,9 %

Tableau 3.4. Bandes observées en spectroscopie UV-visible pour les complexes issus de l'éthylènediamine et du formate de cuivre

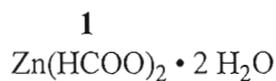
Nombre d'équivalents de $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ajoutés	Position de la bande
1	563*
2	559,4
3	559,7

* : Une autre bande d'absorption est également visible à 337,1 nm pour ce nombre d'équivalent seulement. Un précipité bleu était également visible dans le fond de la solution, suggérant la présence du produit de simple addition.

Synthèse du formate de zinc dihydraté

L'oxyde de zinc (5,00 g, 61,4 mmol) est dispersé dans de l'acide formique (4,85 mL, 124 mmol) dilué dans 100 mL d'eau déminéralisée. La solution est laissée à réagir pendant une journée. Le produit est précipité par addition dans l'acétone et le rendement est de 95 %.

Formate de zinc



M. M.: 191,45

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) : 3380 (ν O-H), 1583 (ν_{as} C=O), 1337 (ν_{s} C=O)

RMN- ^1H (D_2O , δ ppm) : 8,21 (2 H, s, 1-CH)

RMN- ^{13}C et DEPT (D_2O , δ ppm) : 171,3 (1-C)

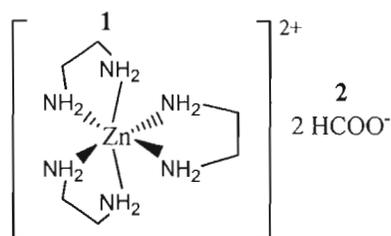
% de Zn théorique: 34,2 %

% de Zn selon A. A. : 35,6 %

Synthèse du formate de triséthylènediaminezinc(II)

Deux solutions sont préparées séparément : la première consiste en du formate de zinc dihydraté (2,00 g, 5,22 mmol) dilué dans 4,0 mL de méthanol et la deuxième est de l'éthylènediamine (2,10 mL, 15,7 mmol) dilué dans 2,1 mL de méthanol. La solution diluée d'éthylènediamine a été ajoutée goutte à goutte à la solution de zinc, le formate de zinc est passé en solution après quelques secondes d'agitation. Un refroidissement est maintenu à l'aide d'un bain d'eau et de glace pour prévenir l'emballement de la réaction. Le produit est précipité en ajoutant la solution de formate de zinc complexé à de l'acétate d'éthyle. Le rendement est de 89 %.

Formate de triséthylènediaminezinc(II)



IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) : 3500-3100 (ν N-H), 2945 (ν_{as} CH₂), 2884 (ν_{sym} CH₂), 1629 ($\delta_{\text{dans le plan}}$ N-H), 1603 (ν C=O formate), 1352 ($\Delta_{\text{cisaillement}}$ NH₂), 1015 (ν C-N), 641 ($\delta_{\text{balancement}}$ NH₂), 513 (δ annulaire)

RMN-¹H (D₂O, δ ppm) : 8,55 (2 H, s, 2-CH), 2,74 (12 H, s, 1-CH₂)

RMN-¹³C et DEPT (D₂O, δ ppm) : 169 (2-C), 40,0 (1-C)

% de Zn théorique: 19,5 %

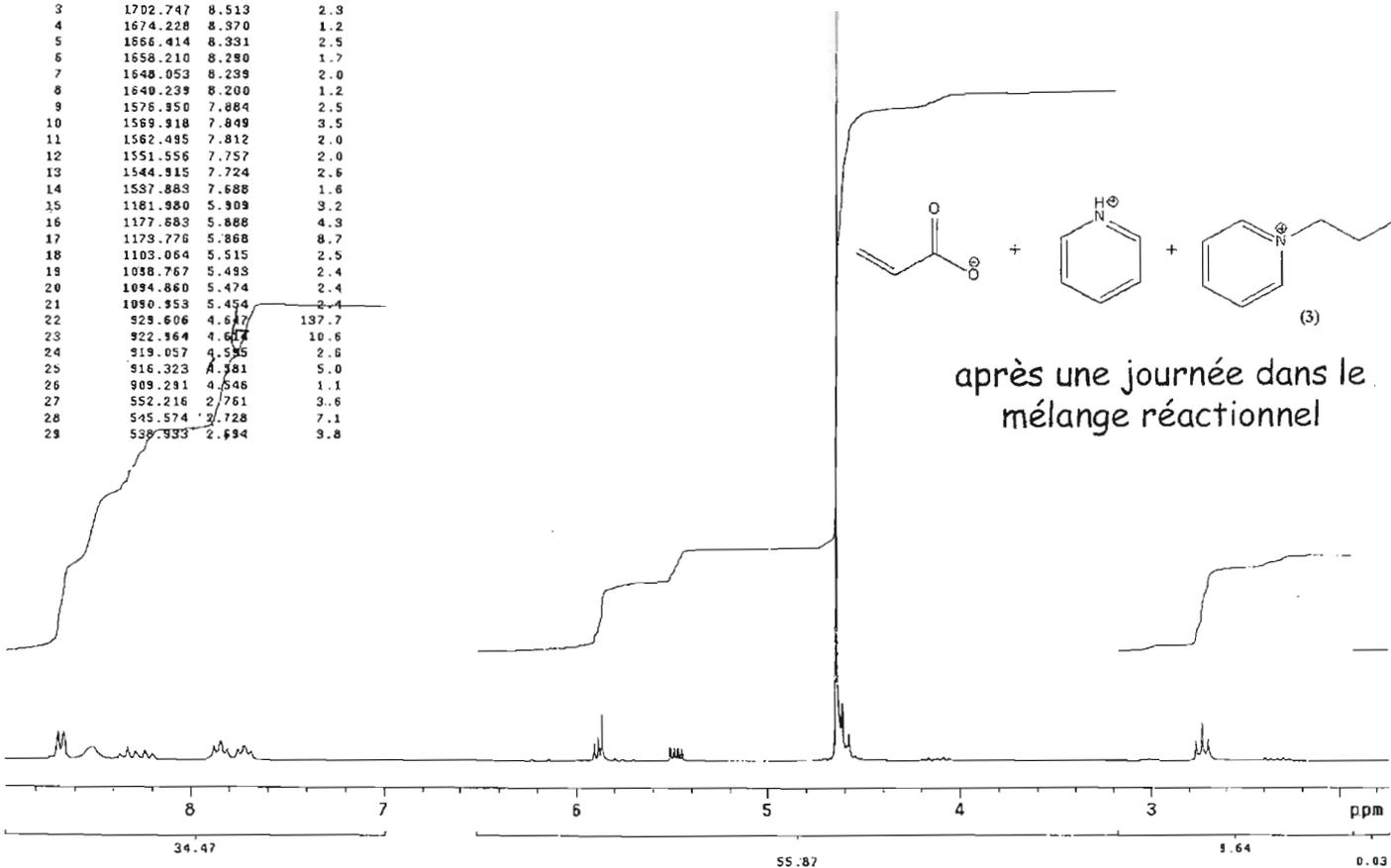
% de Zn selon A. A. : 17,9 %

CHAPITRE IV

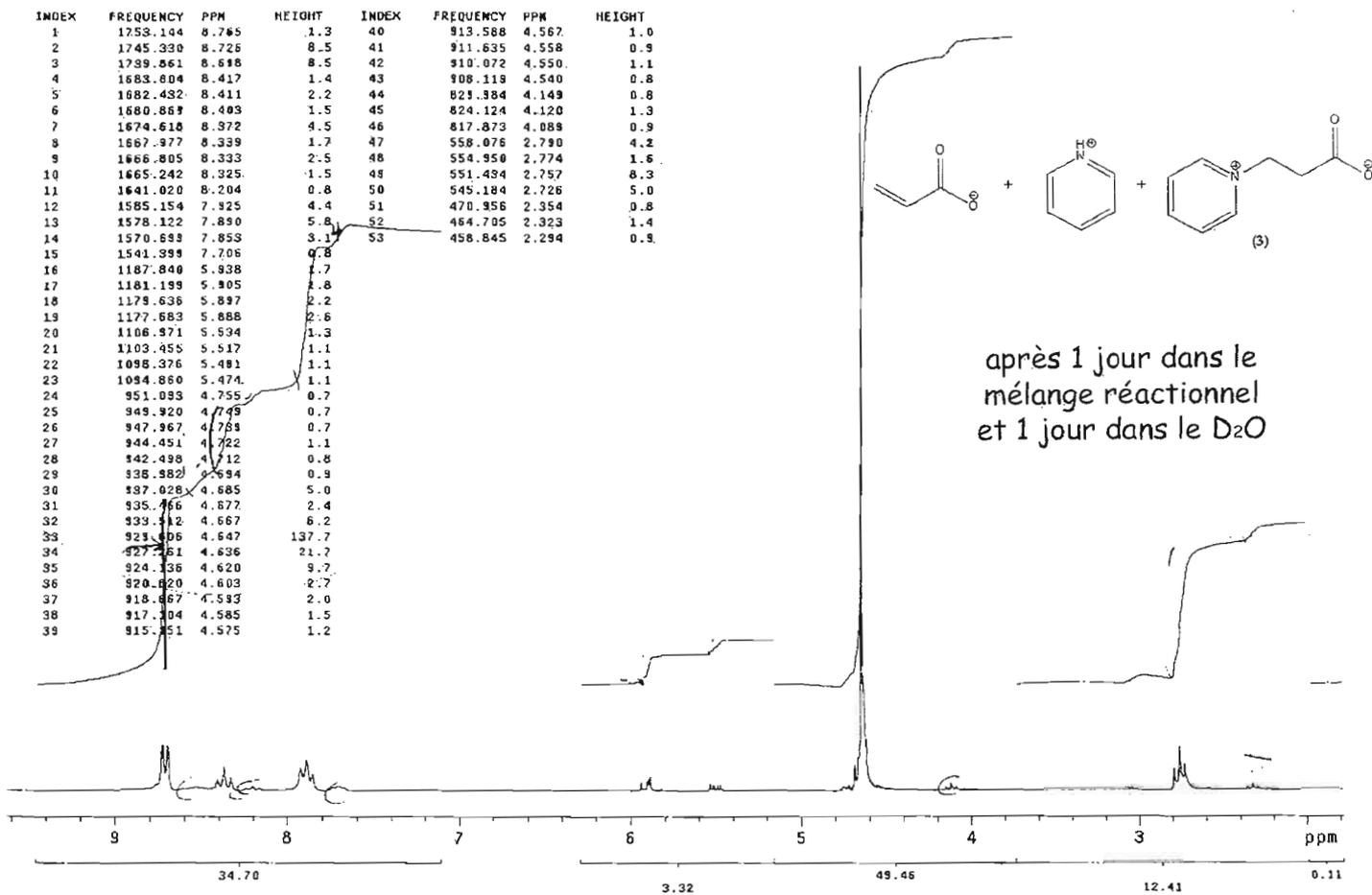
SPECTRES

Les pages suivantes contiennent les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C dans l'ordre que les produits ont été mentionnés dans le texte.

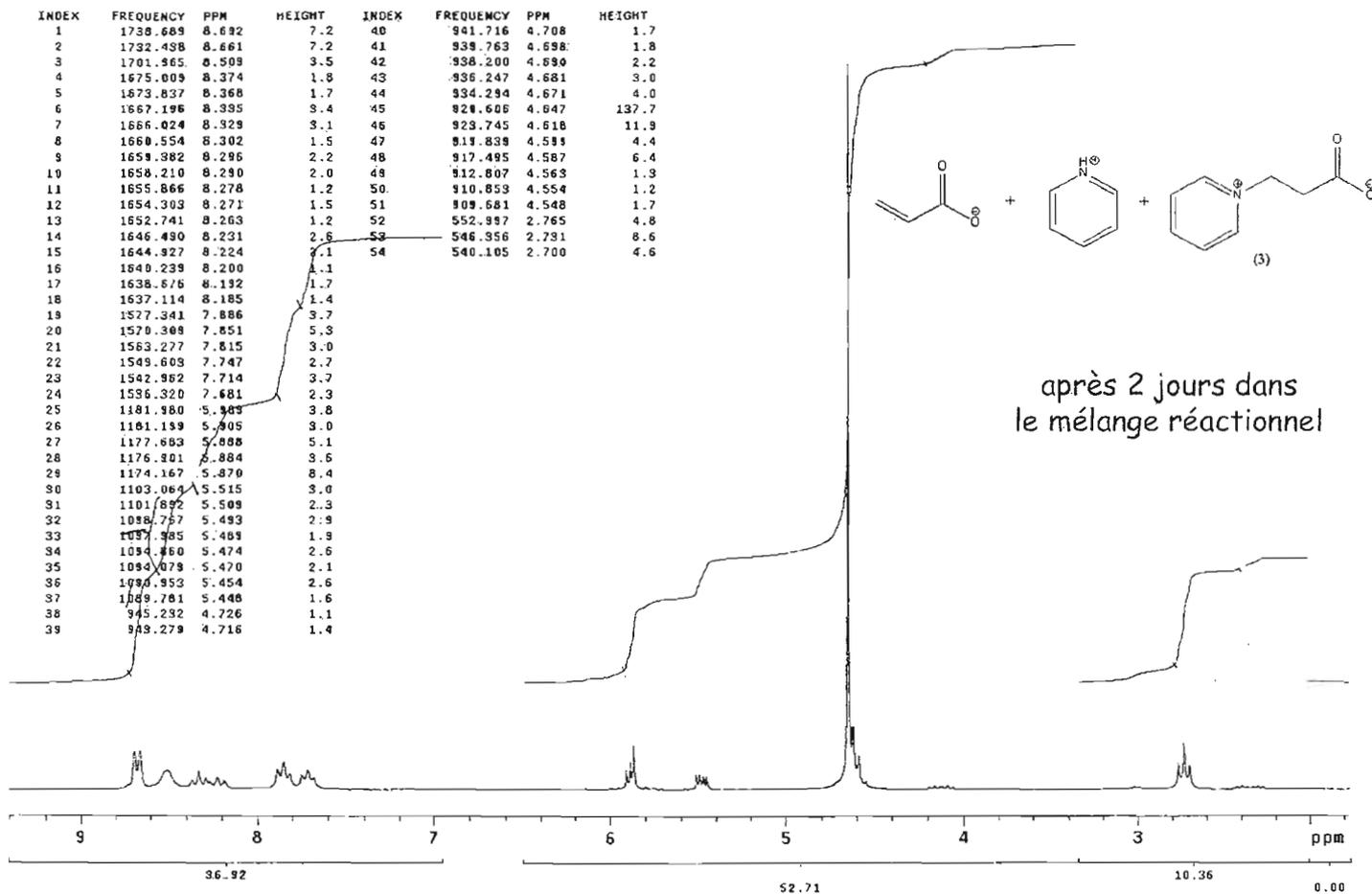
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1737.907	8.688	5.1
2	1732.498	8.661	5.2
3	1702.747	8.513	2.3
4	1674.228	8.370	1.2
5	1666.414	8.331	2.5
6	1658.210	8.290	1.7
7	1648.053	8.239	2.0
8	1640.239	8.200	1.2
9	1576.350	7.884	2.5
10	1569.918	7.849	3.5
11	1562.485	7.812	2.0
12	1551.556	7.757	2.0
13	1544.915	7.724	2.6
14	1537.883	7.688	1.6
15	1181.980	5.909	3.2
16	1177.683	5.888	4.3
17	1173.776	5.868	8.7
18	1103.064	5.515	2.5
19	1038.767	5.483	2.4
20	1094.860	5.474	2.4
21	1090.553	5.454	2.4
22	923.606	4.647	137.7
23	922.164	4.647	10.6
24	919.057	4.585	2.6
25	916.323	4.581	5.0
26	909.281	4.546	1.1
27	552.216	2.761	3.6
28	545.574	2.728	7.1
29	538.933	2.694	3.8



PULSE SEQUENCE Relax delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.954 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE H1, 200.0243625	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-119-1J-0Jtube Archive directory: /#xpor Sample directory: AL-119- File: PROTON Pulse Sequence: s2pul SANYAL:RANterature
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

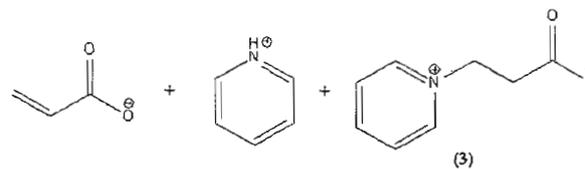


PULSE SEQUENCE	OBSERVE	HI, 200.0243625	DATA PROCESSING	AL-119-1J-1dtube
Relax delay 1.000 sec			PT size 16384	Archive directory: /expor
Pulse 45.0 degrees			Total time 1 minutes	Sample directory: AL-119-
Acq. time 1.994 sec				File: PROTON
Width 3200.0 Hz				Pulse Sequence: e2pul
32 repetitions				REMARK: 119020000

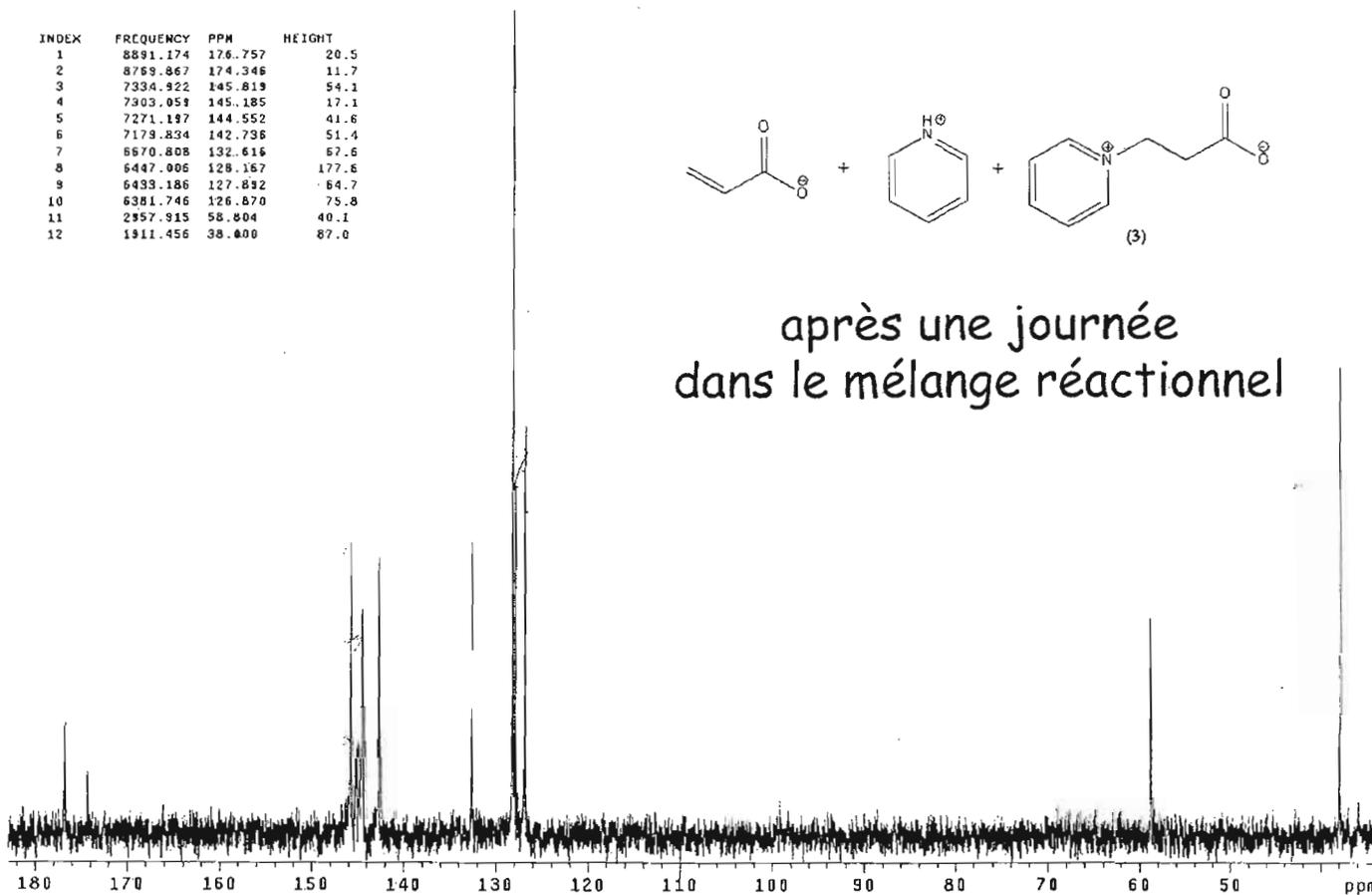


PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.994 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE M1, 200.0243825	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-118-2J-0Tube Archive directory: /expor Sample directory: AL-118- File: PROTON Pulse Sequence: s2pu1 DATE: 11/11/84
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------	----------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	8891.174	176.757	20.5
2	8769.867	174.346	11.7
3	7334.922	145.819	54.1
4	7303.059	145.185	17.1
5	7271.197	144.552	41.6
6	7179.834	142.736	51.4
7	6670.808	132.616	67.6
8	6447.006	128.167	177.6
9	6433.186	127.892	64.7
10	6381.746	126.870	75.8
11	2957.915	58.804	40.1
12	1911.456	38.800	87.0

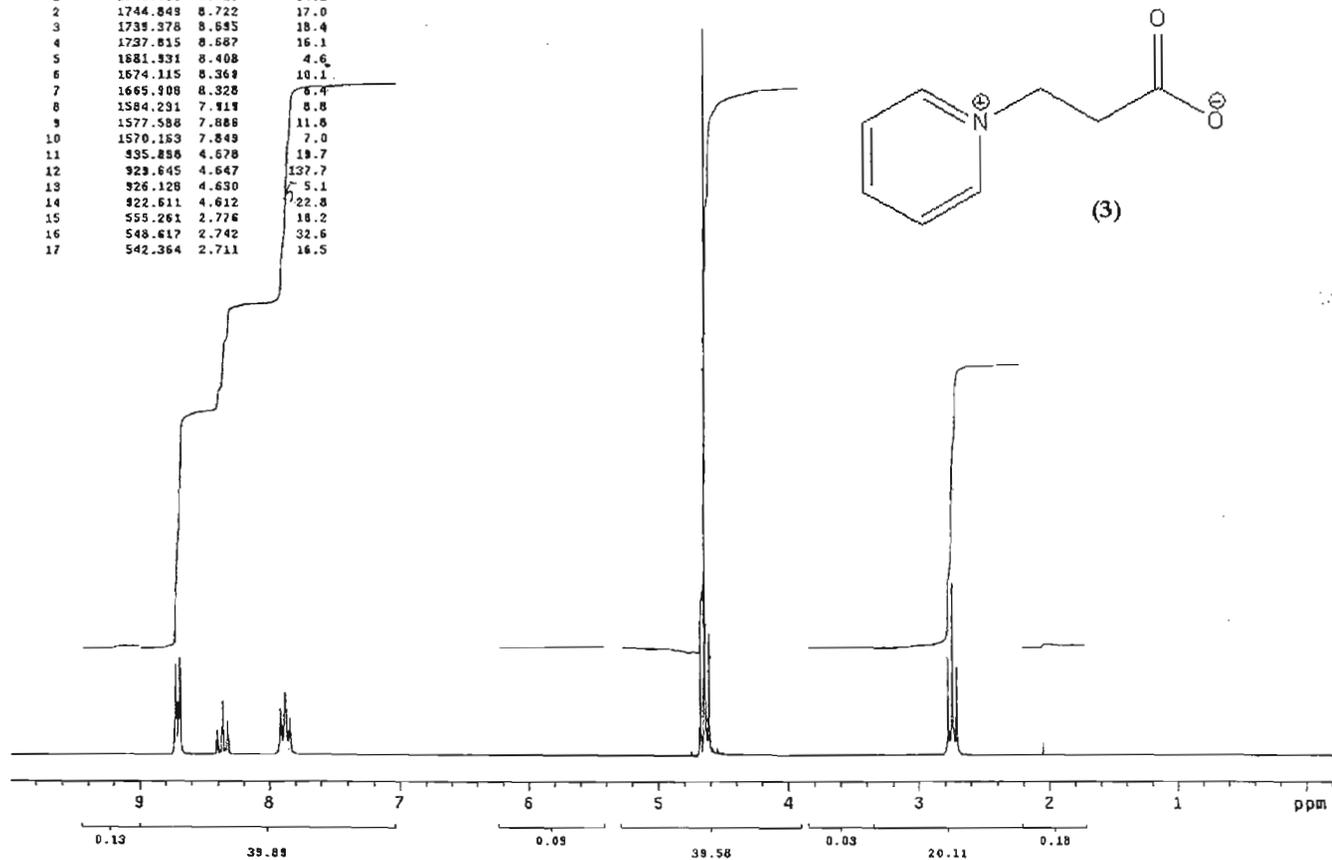


après une journée
dans le mélange réactionnel



PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 38.0 degrees Acq. time 1.498 sec Width 32578.8 Hz 258 repetitions	OBSERVE C13, 50.3016414 DECOUPLE H1, 200.0471628 Power 36 dB continuously on WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 65536 Total time 14 minutes	AL-sel amine no7 reprise Archive directory: /expor Sample directory: AL-sela File: CARBON Pulse Sequence: s2pul Solvent: s20acetone
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1746.022	8.728	14.1
2	1744.848	8.722	17.0
3	1739.378	8.695	18.4
4	1737.815	8.687	16.1
5	1681.931	8.408	4.6
6	1674.115	8.369	10.1
7	1665.908	8.328	8.4
8	1584.231	7.811	8.8
9	1577.588	7.808	11.8
10	1570.163	7.849	7.0
11	935.898	4.678	19.7
12	929.645	4.647	137.7
13	926.128	4.630	5.1
14	922.611	4.612	22.8
15	555.261	2.776	18.2
16	548.617	2.742	32.6
17	542.364	2.711	16.5



PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.994 sec Width 3201.0 HZ 32 repetitions	OBSERVE N1, 200.0461856	DATA PROCESSING FT size 16364 Total time 1 minutes	AL 60 SOLIDE Archive directory: /expbr Sample directory: AL-60-4 File: PROTON Pulse Sequence: s2pv1 Solvent: H2O
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

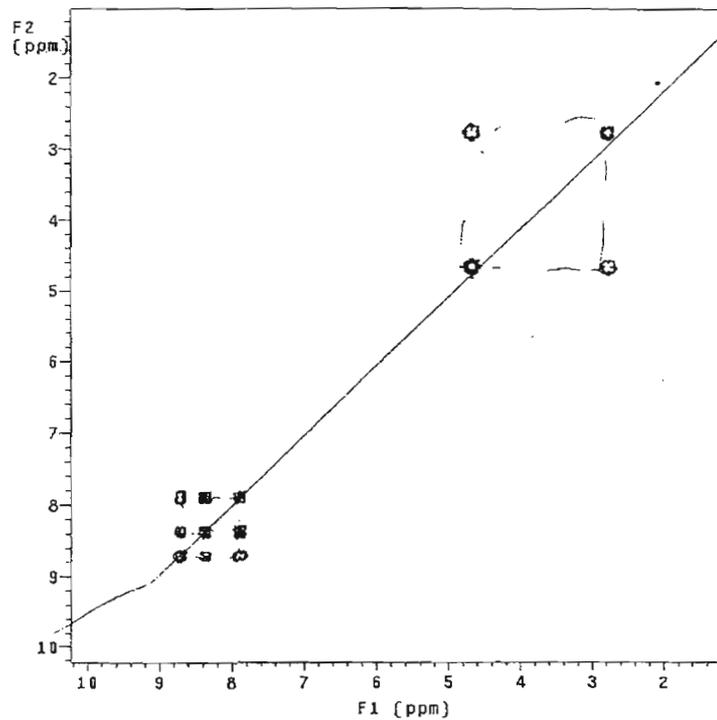
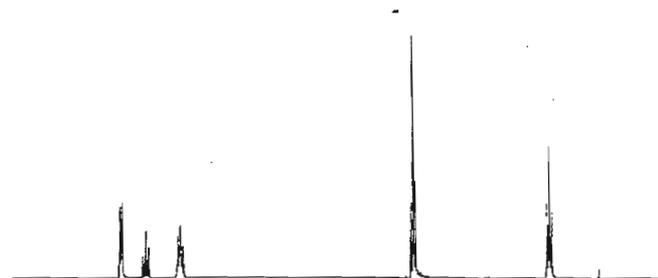
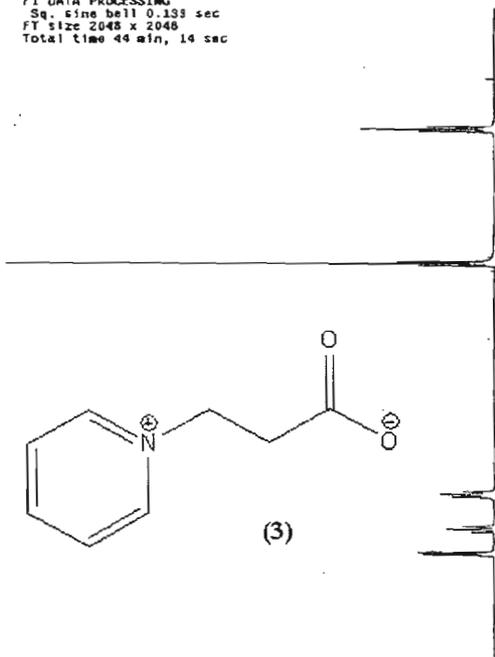
AL 60 SOLIDE

Archive directory: /export/home/routine/vnarsys/data
Sample directory: AL-60-solid_060ac2004-14:57:40
File: COSY

Pulse Sequence: COSY

Solvent: D2O
Ambient temperature
Mercury-200 "rnm"

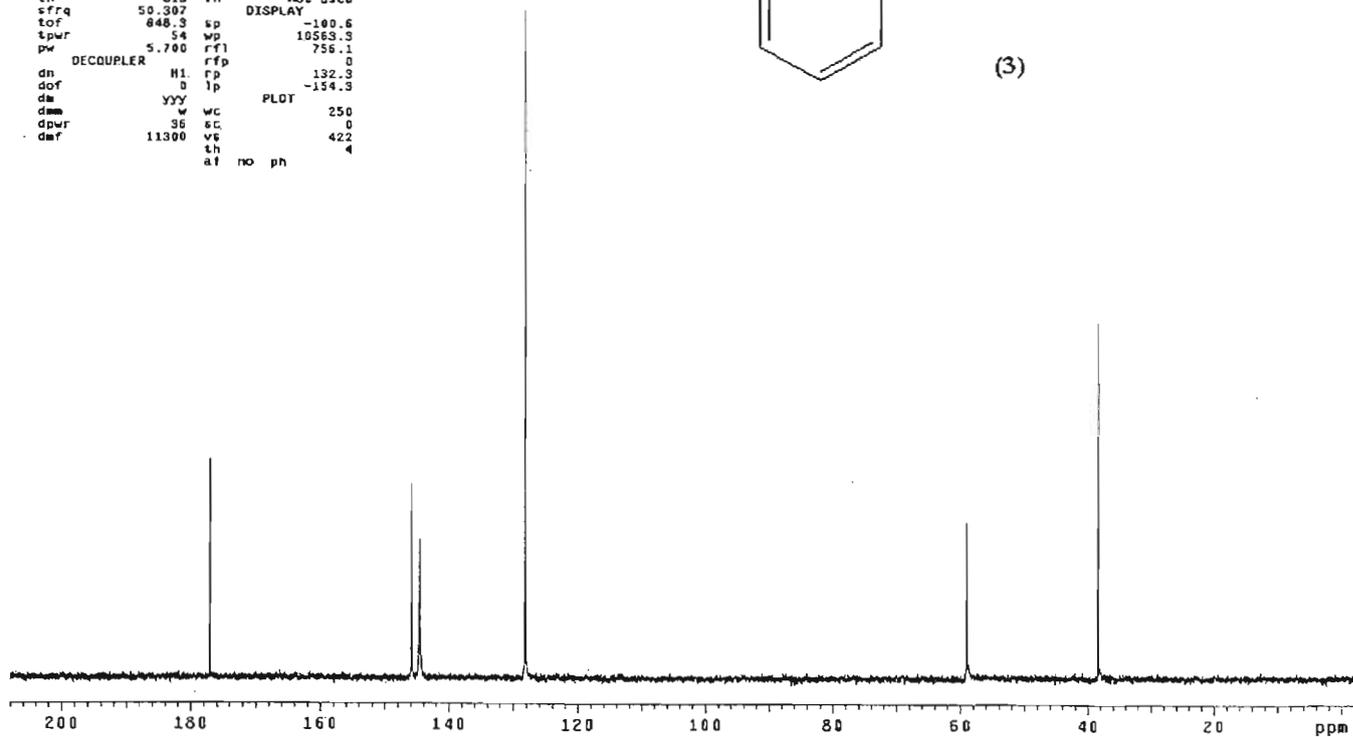
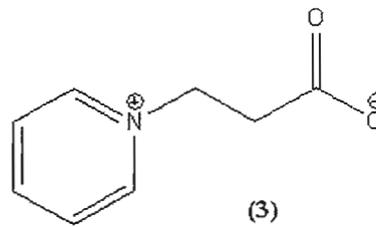
Relax. delay 1.000 sec
Acq. time 0.133 sec
Width 1840.3 Hz
ZD Width 1840.3 Hz
3 repetitions
256 increments
OBSERVE H1, 200.0461856 MHz
DATA PROCESSING
Sq. sine bell 0.070 sec
F1 DATA PROCESSING
Sq. sine bell 0.133 sec
FT size 2048 x 2048
Total time 49 min, 14 sec

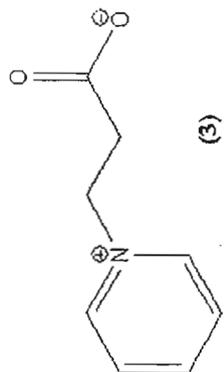


AL 60 SOLIDE

expl s2pu1

SAMPLE		SPECIAL	
date	Dec 6 2004	temp	not used
solvent	D2O	gain	not used
file		cpin	not used
ACQUISITION		het	0.008
sw	12578.6	pw30	17.100
at	1.488	atfa	20.000
nu	37888	FLAGS	
fb	7000	l1	n
bs	84	ln	n
d1	5.000	dp	y
nt	2000	hs	nn
ct	2000	PROCESSING	
TRANSMITTER		lb	1.00
tn	C13	fn	not used
sfrq	50.307	DISPLAY	
tof	848.3	sp	-100.6
tpwr	54	wp	10563.3
pw	5.700	rfl	756.1
DECOUPLER		rfp	0
dn	H1	rp	132.3
dof	0	lp	-154.3
dm	YYY	PLOT	
dmm	w	wc	250
dpwr	36	sc	0
dwr	11300	vs	422
af		th	4
af	no	ph	





CH3 carbons



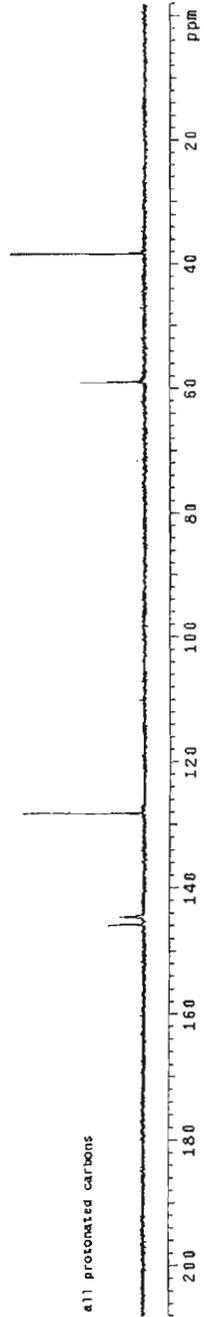
CH2 carbons



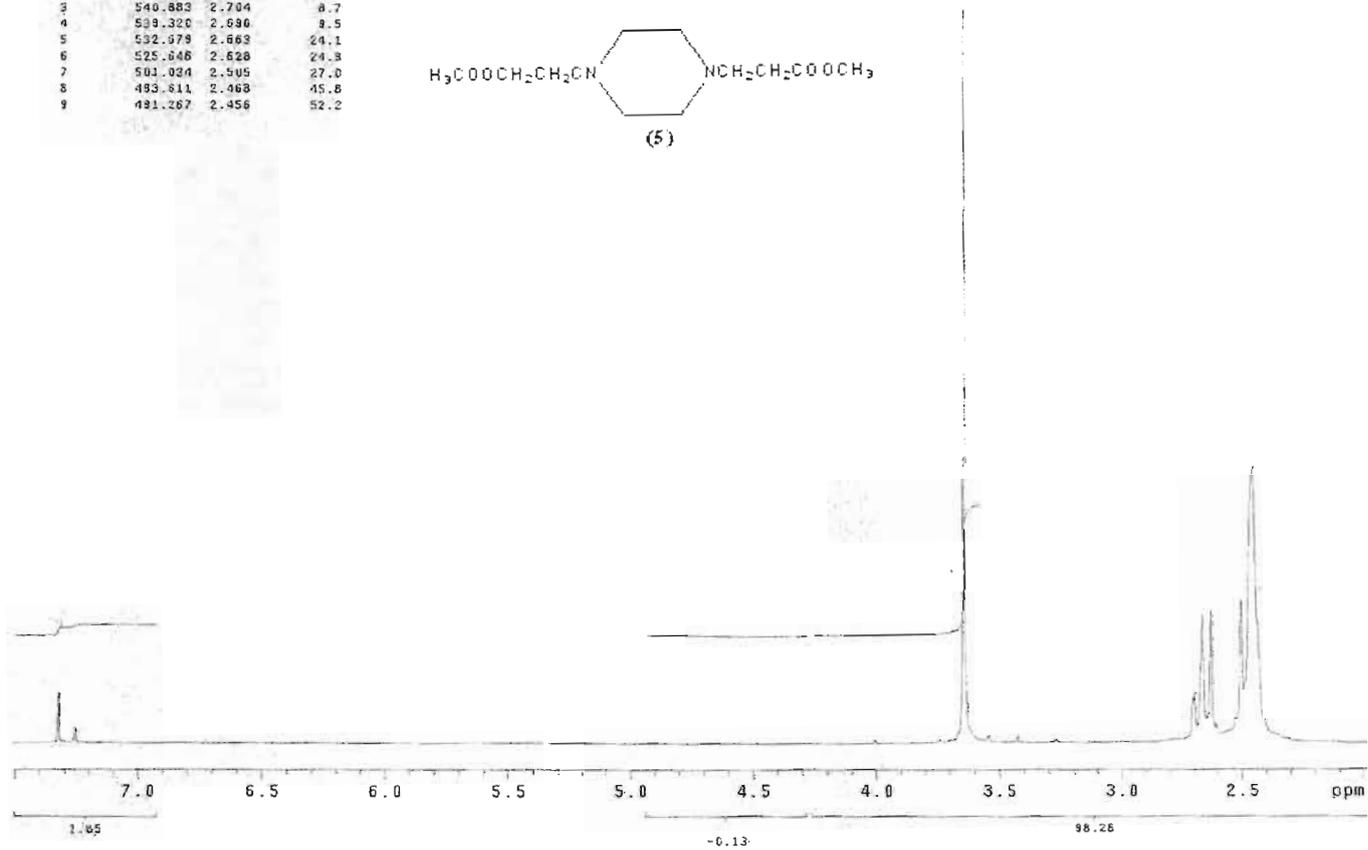
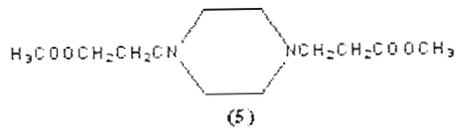
CH carbons



all protonated carbons



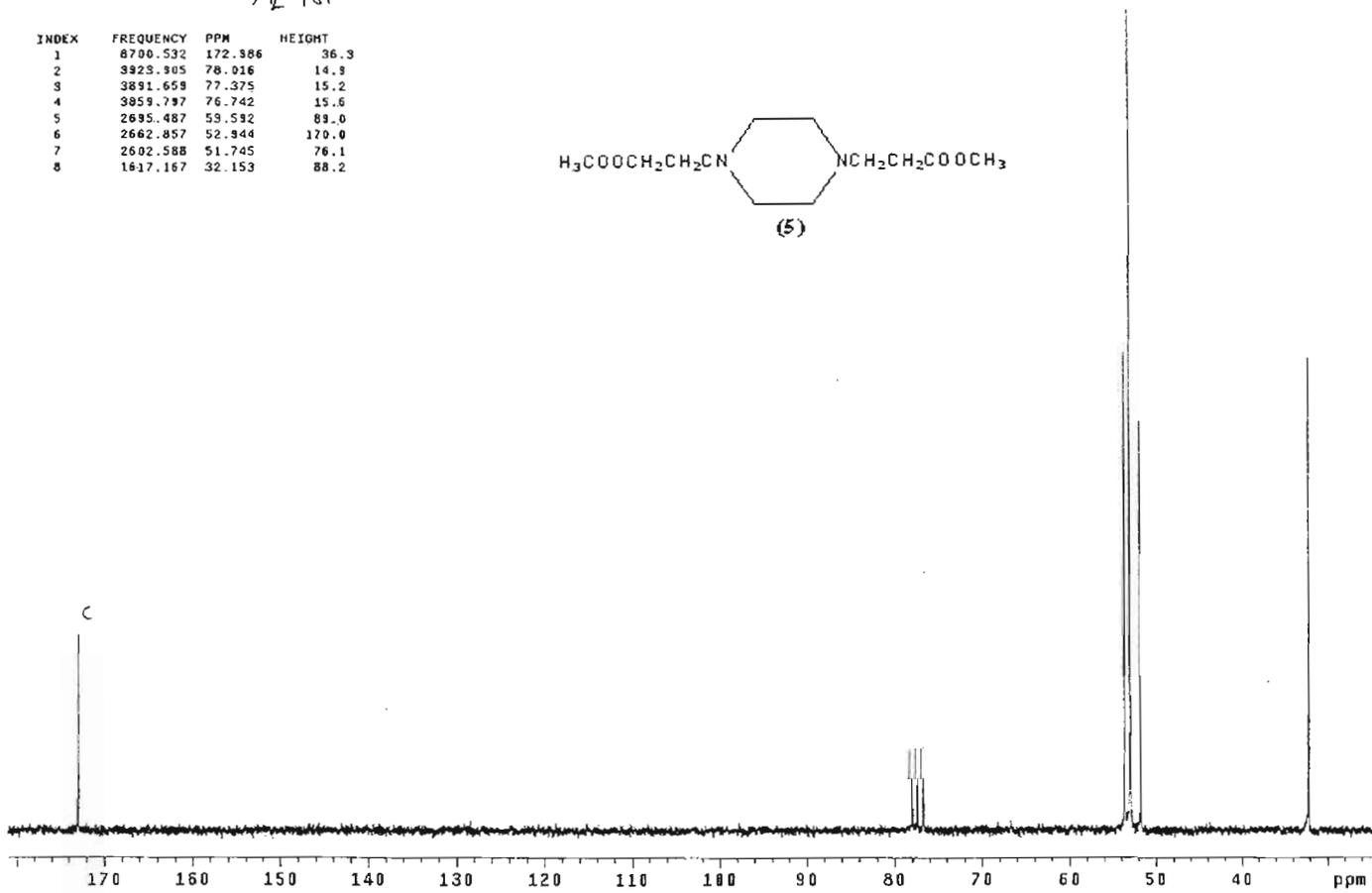
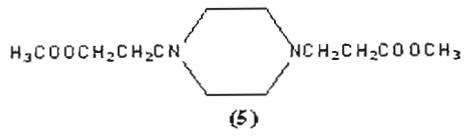
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1465.214	7.325	3.4
2	728.406	3.642	137.7
3	540.883	2.704	8.7
4	539.320	2.696	8.5
5	532.378	2.663	24.1
6	525.648	2.628	24.8
7	501.034	2.505	27.0
8	483.311	2.468	45.8
9	481.267	2.456	52.2



PULSE SEQUENCE	OBSERVE	HI_200.0236484	DATA PROCESSING	AL-169-dist
Relax. delay 1.000 sec			FT size 18384	Archive directory: /axpor
Pulse 05.0 degree			Total time 1 minutes	Sample directory: AL-169-
Acq. time 1.334 sec				File: PROTON
Width 3200.0 Hz				Pulse sequence: s2pu1
32 repetitions				SOURCE: c2003p1

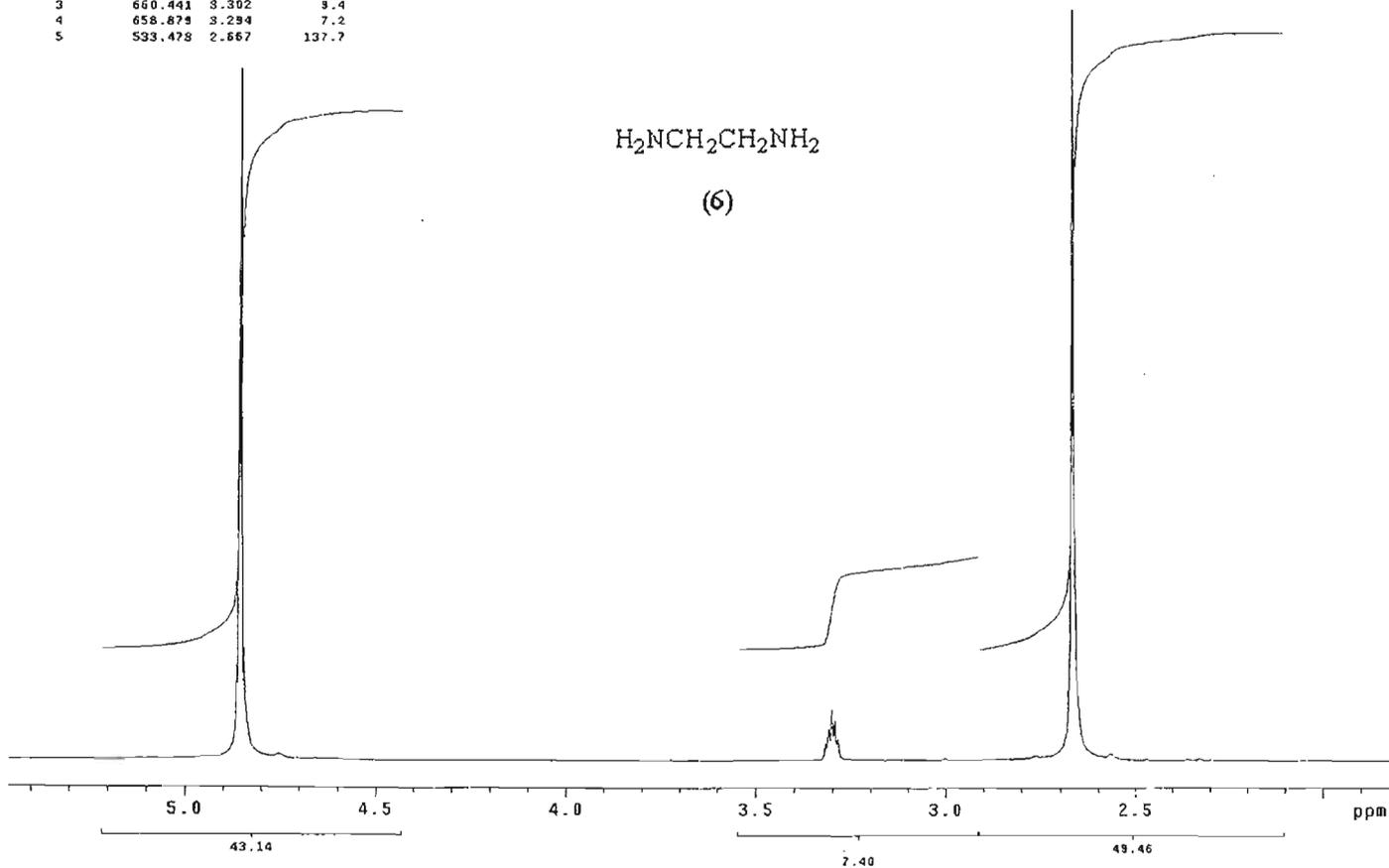
AL 101

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	8700.532	172.386	36.3
2	3923.905	78.016	14.8
3	3891.658	77.375	15.2
4	3859.797	76.742	15.6
5	2695.487	59.592	89.0
6	2662.857	52.944	170.0
7	2602.588	51.745	76.1
8	1617.167	32.153	88.2



PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.438 sec Width 12578.6 Hz 64 repetitions	OBSERVE C13, 50.2360247 DECOUPLE H1, 200.0249046 Power 36 dB continuously on WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 65536 Total time 9 minutes	AL-169-solid Archive directory: /expor Sample directory: AL-169- File: CARBON Pulse Sequence: s2pul Solvent: CDCl3
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

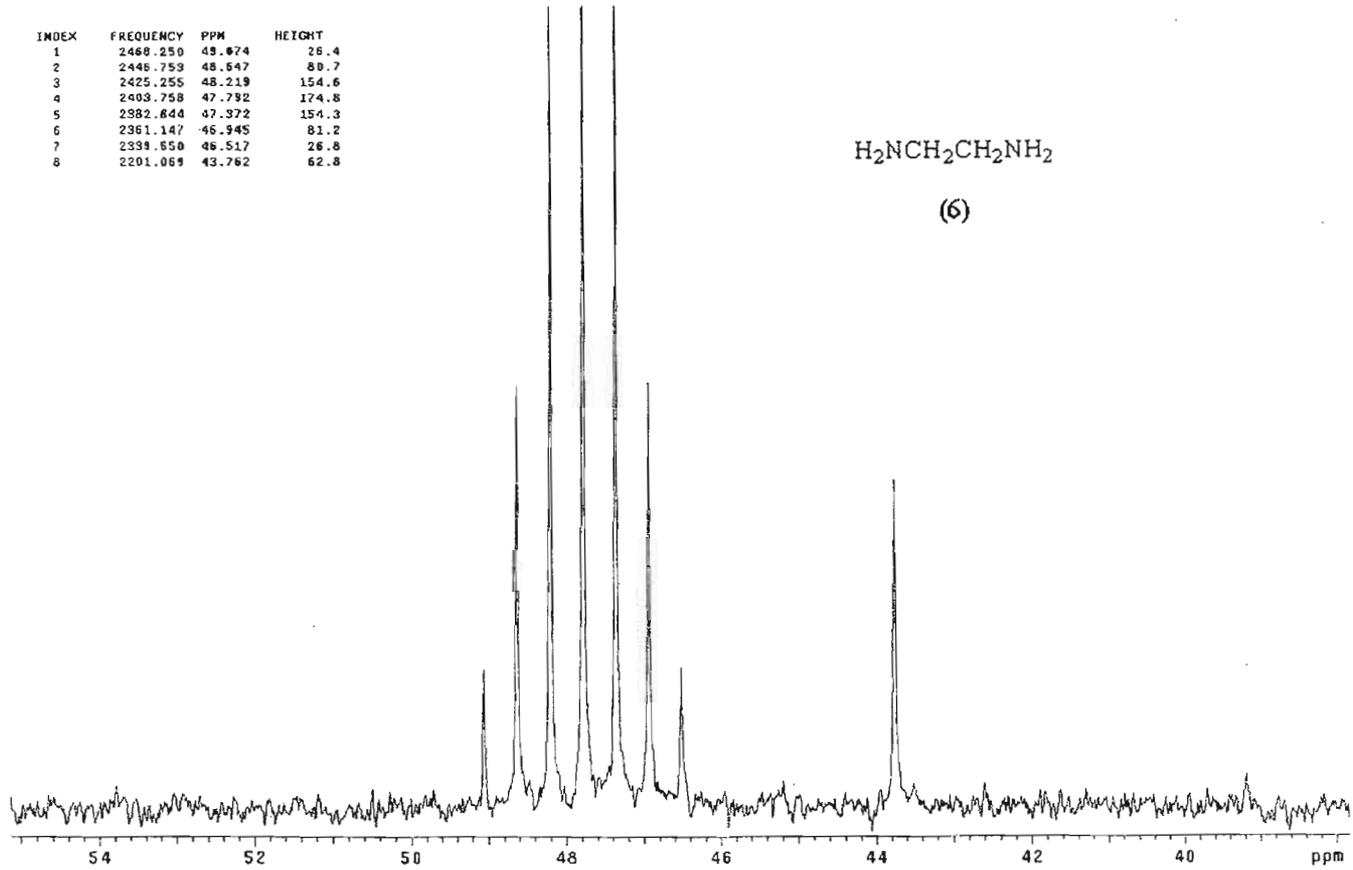
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	971.417	4.856	126.5
2	662.995	3.312	5.8
3	660.441	3.302	3.4
4	658.879	3.294	7.2
5	593.478	2.667	137.7



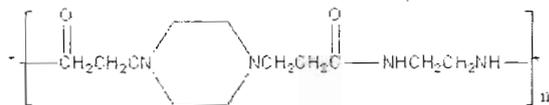
PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.994 sec Width 3200.0 HZ 32 repetitions	OBSERVE H1, 200.0246365	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-200-2-ethylenediamine Archive directory: /expor Sample directory: AL-200- File: PROTON Pulse Sequence: s2pul Solvent: D2O
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------	----------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2460.250	48.074	26.4
2	2446.753	48.647	80.7
3	2425.255	48.219	154.6
4	2403.758	47.792	174.8
5	2382.844	47.372	154.3
6	2361.147	46.945	81.2
7	2339.650	46.517	26.8
8	2201.069	43.762	62.8

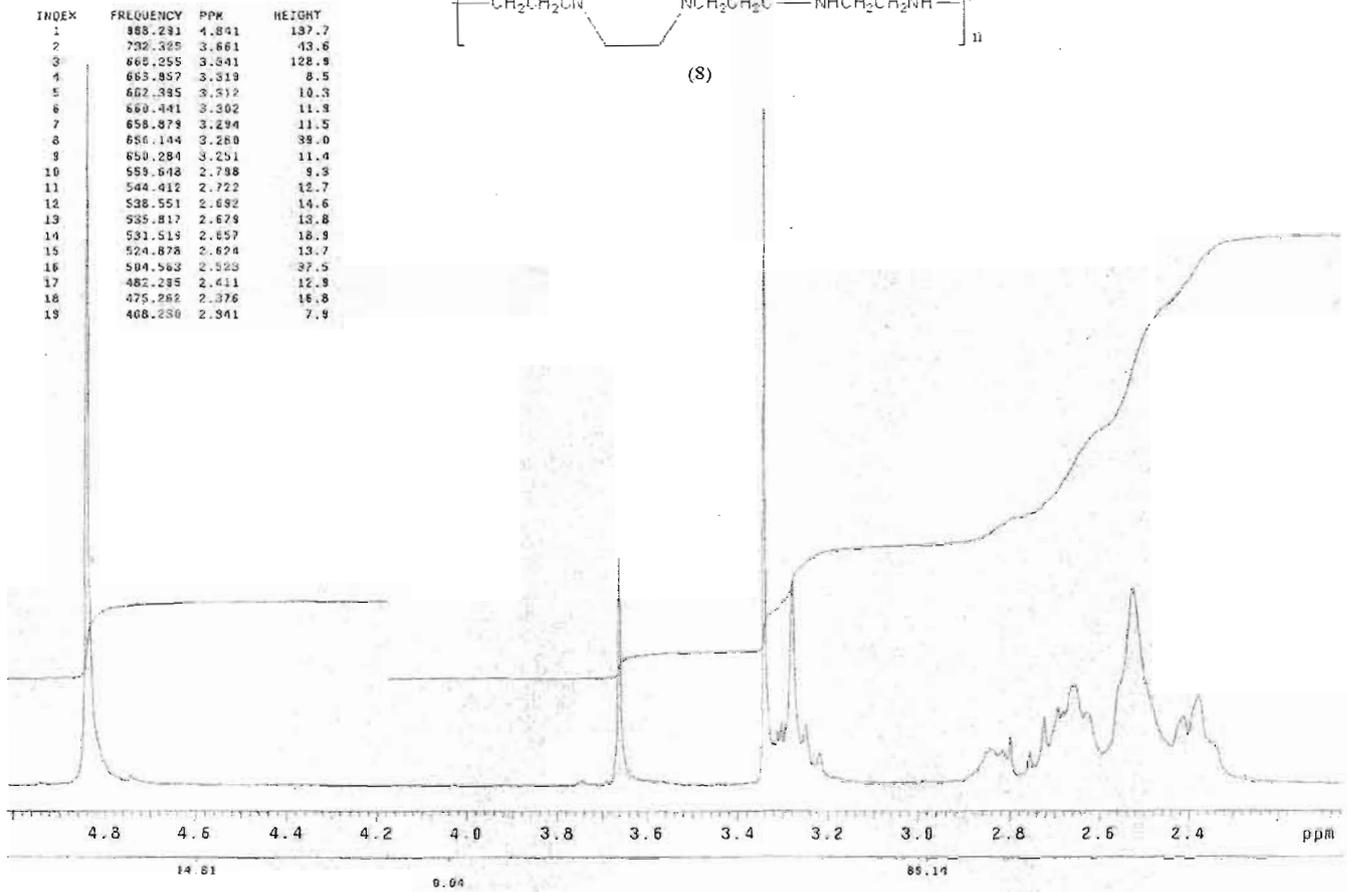
H₂NCH₂CH₂NH₂
(6)



PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.498 sec Width 12578.6 Hz 256 repetitions	OBSERVE C13, S0.2362228 DECOUPLE W1, 200.0256927 Power 36 dB continuously on WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 65536 Total time 14 minutes	AL-200-2-ethylenediamine Archive directory: /expor Sample directory: AL-200- File: CARBON Pulse Sequence: s2pu1 Solvent: DMSO-d6
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

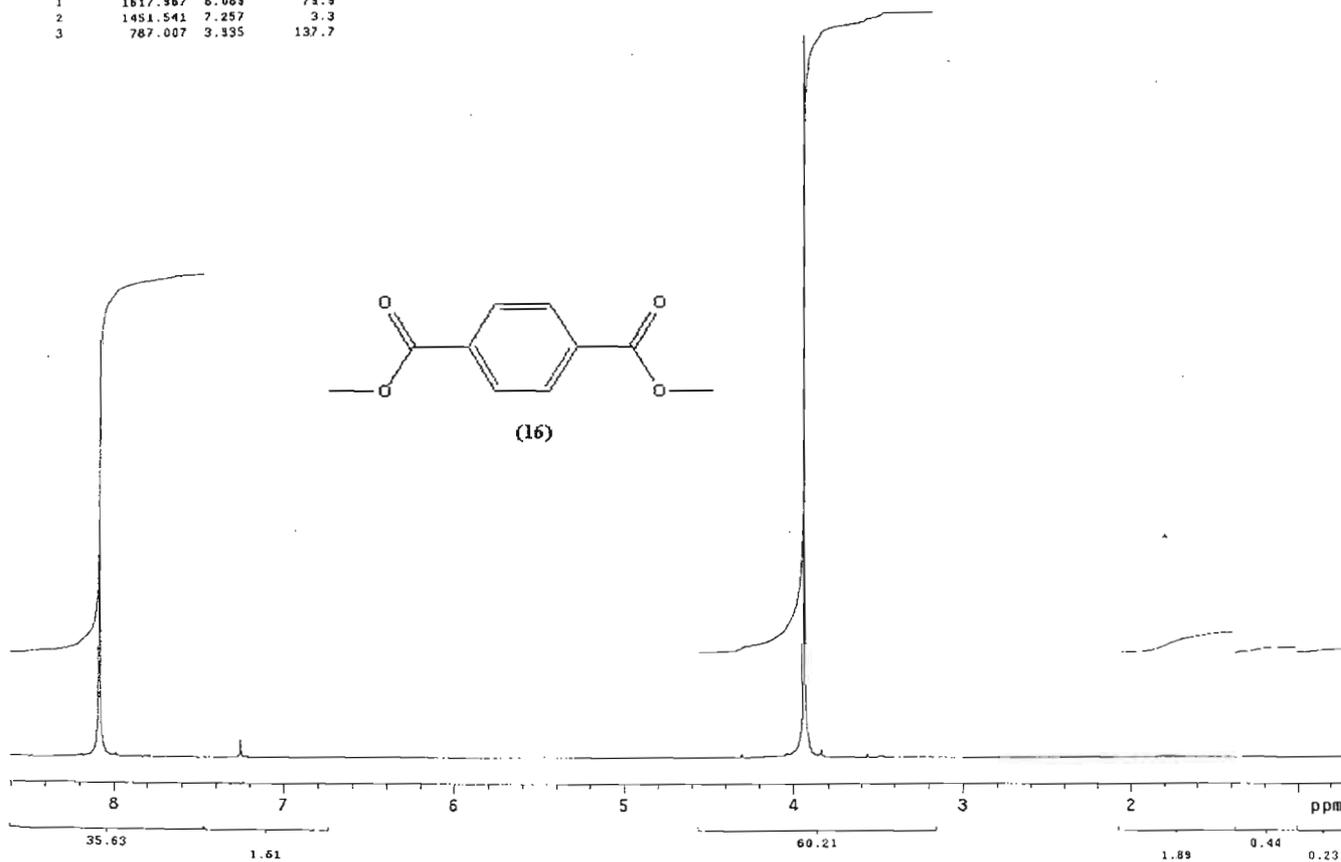


(S)



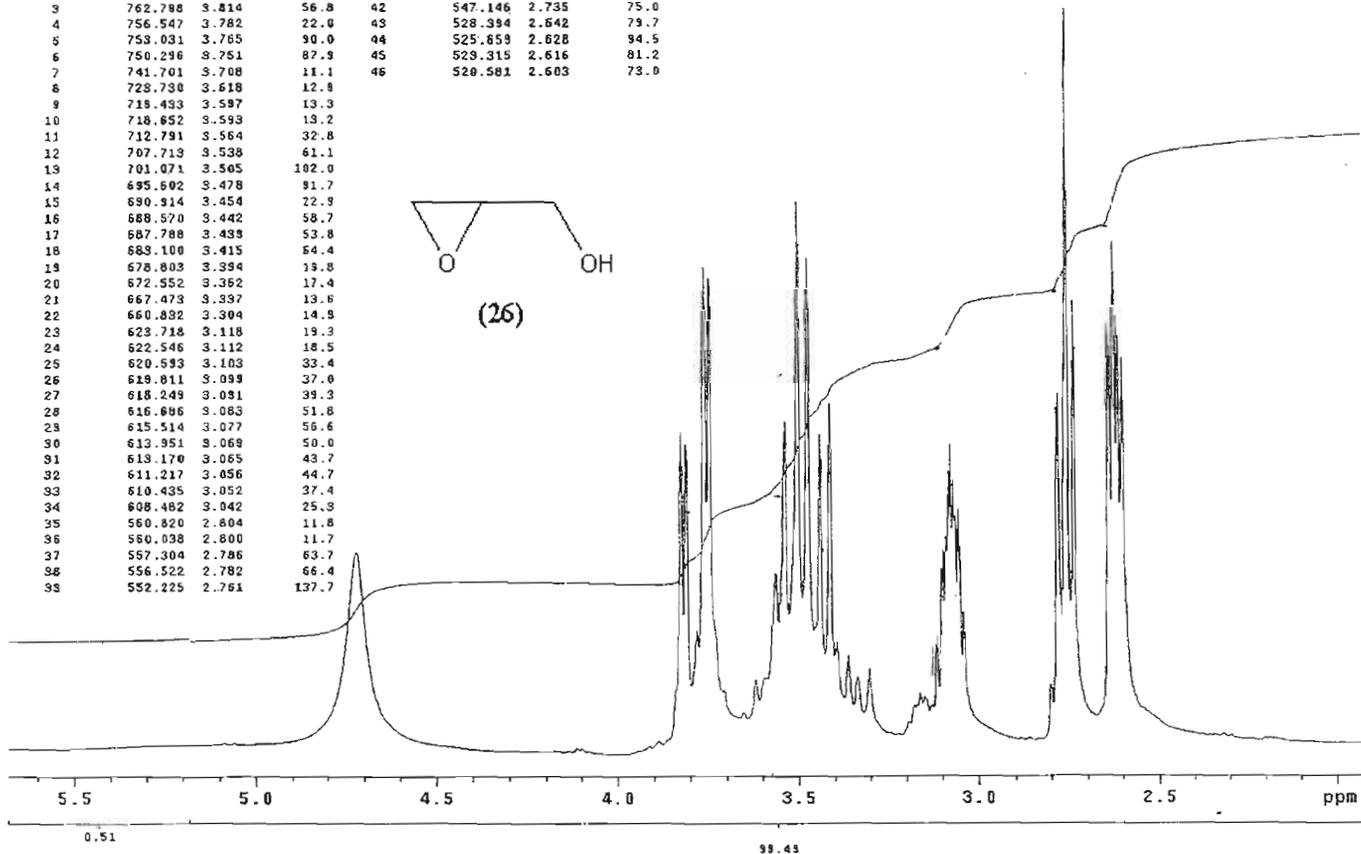
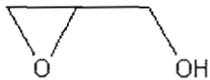
PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulsed 45.0 degrees Acq. time 1.594 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE H1, 200.0246385	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-152-c0h-110C Archive directory: /user Sample directory: AL-152- File: PROTON Pulse sequence: c2pnl Acquisition:
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------	----------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1617.967	8.069	79.9
2	1451.541	7.257	3.3
3	787.007	3.335	137.7

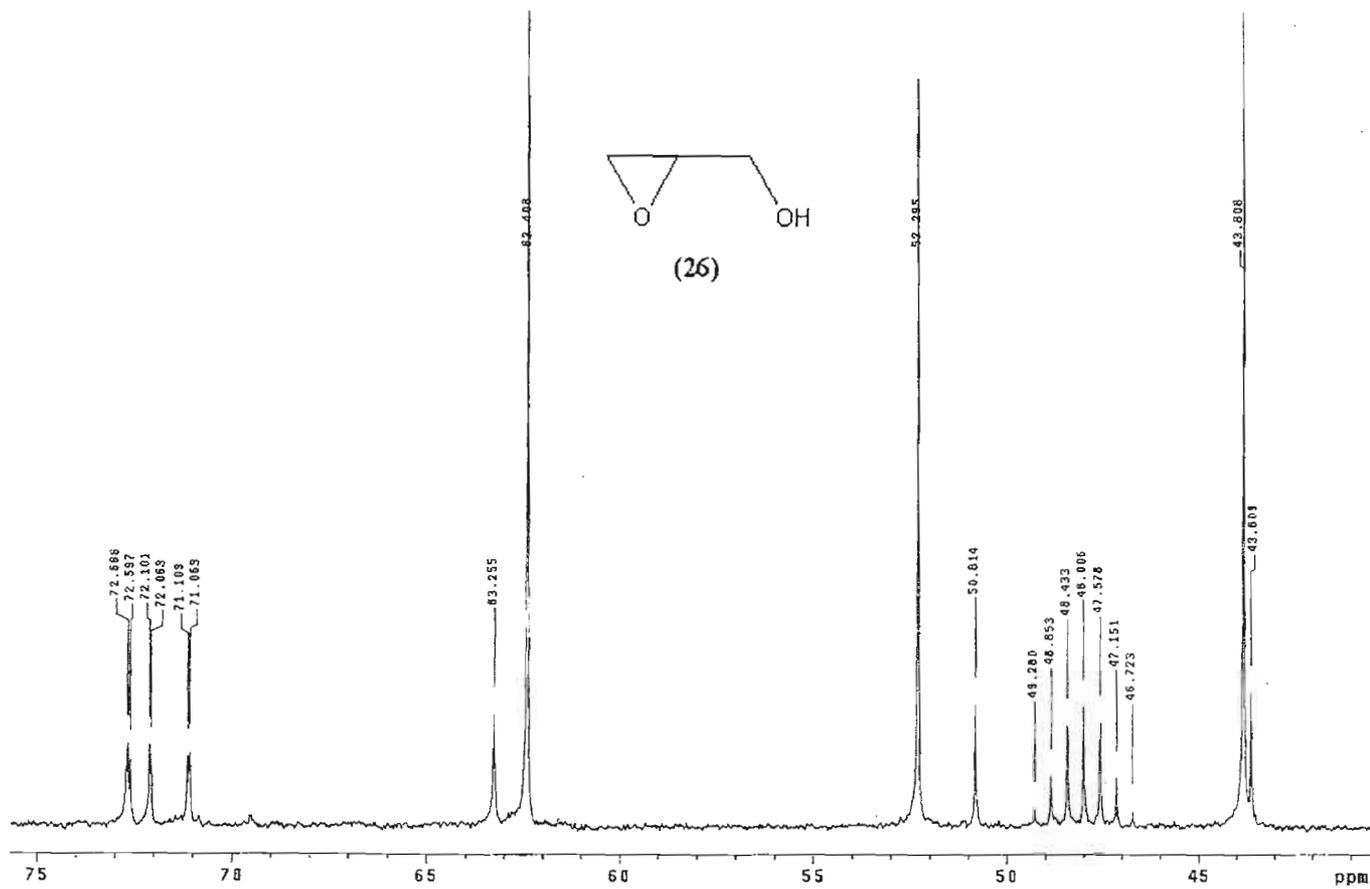


PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.994 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE H1, 200.0238484	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-184-produit_blan Archive directory: /excor Sample directory: AL-184- File: PROTON Pulse Sequence: s2pul SEQUENCE: s2pul
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	844.851	4.724	36.6	40	551.444	2.757	103.7
2	765.532	3.827	59.3	41	547.828	2.789	83.5
3	762.788	3.814	56.8	42	547.146	2.735	75.0
4	756.547	3.782	22.0	43	528.394	2.642	79.7
5	753.031	3.765	90.0	44	525.659	2.628	94.5
6	750.296	3.751	87.9	45	529.315	2.616	81.2
7	741.701	3.708	11.1	46	520.581	2.603	73.0
8	728.730	3.618	12.8				
9	718.493	3.597	13.3				
10	718.652	3.593	13.2				
11	712.791	3.564	32.8				
12	707.719	3.538	61.1				
13	701.071	3.505	102.0				
14	695.602	3.478	91.7				
15	690.314	3.454	22.9				
16	688.570	3.442	58.7				
17	687.788	3.439	53.8				
18	689.100	3.415	64.4				
19	678.803	3.394	19.8				
20	672.552	3.362	17.4				
21	667.479	3.337	13.6				
22	660.892	3.304	14.9				
23	623.718	3.118	19.3				
24	622.546	3.112	18.5				
25	620.593	3.103	33.4				
26	619.811	3.099	37.0				
27	618.249	3.091	39.3				
28	616.686	3.083	51.8				
29	615.514	3.077	56.6				
30	613.951	3.069	50.0				
31	613.170	3.065	43.7				
32	611.217	3.056	44.7				
33	610.435	3.052	37.4				
34	608.482	3.042	25.3				
35	560.320	2.804	11.8				
36	560.038	2.800	11.7				
37	557.304	2.786	63.7				
38	556.522	2.782	66.4				
39	552.225	2.761	137.7				

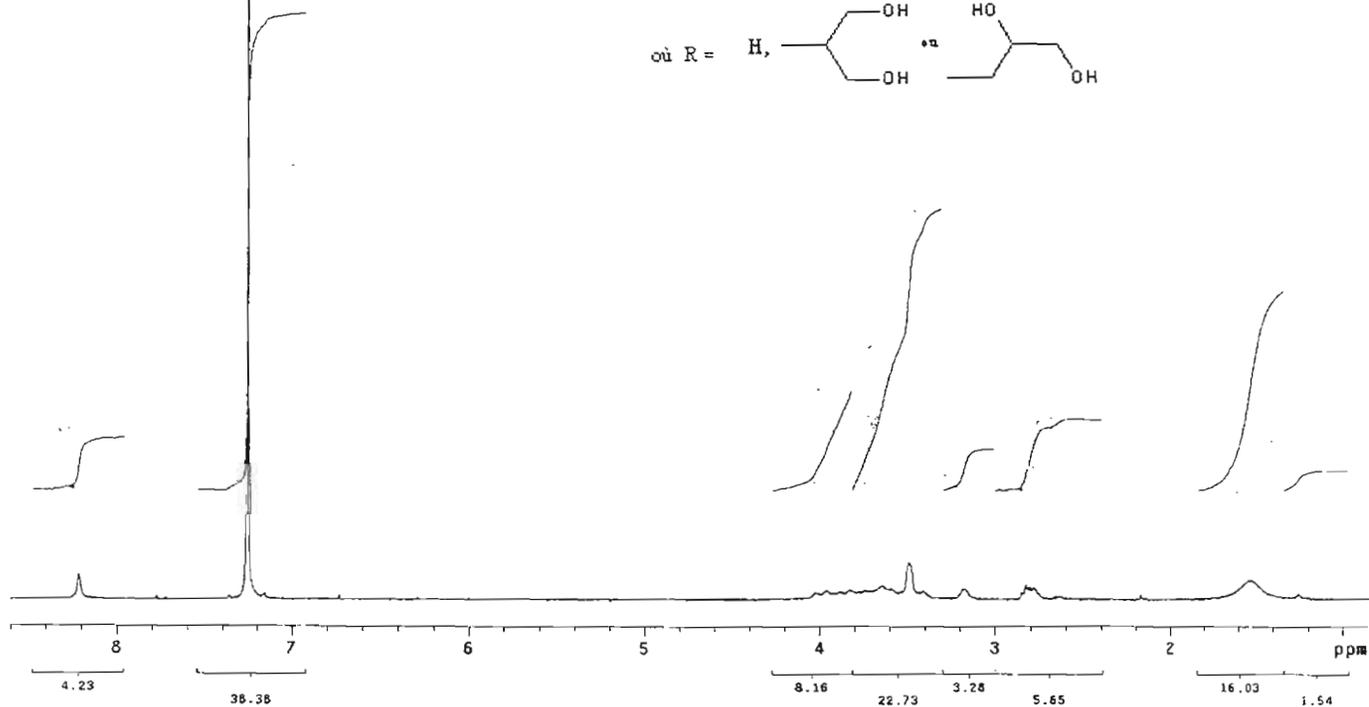
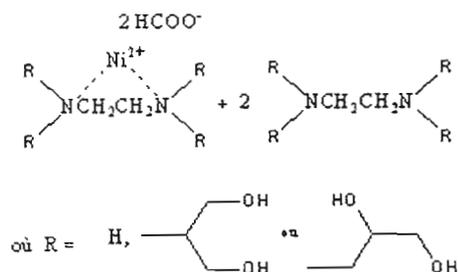


PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.534 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE H1, 200.0246365	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-200-2-glycidol Archive directory: /expor Sample directory: AL-200- File: PROTON Pulse Sequence: t2pu1 Solvent: CD3OD
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



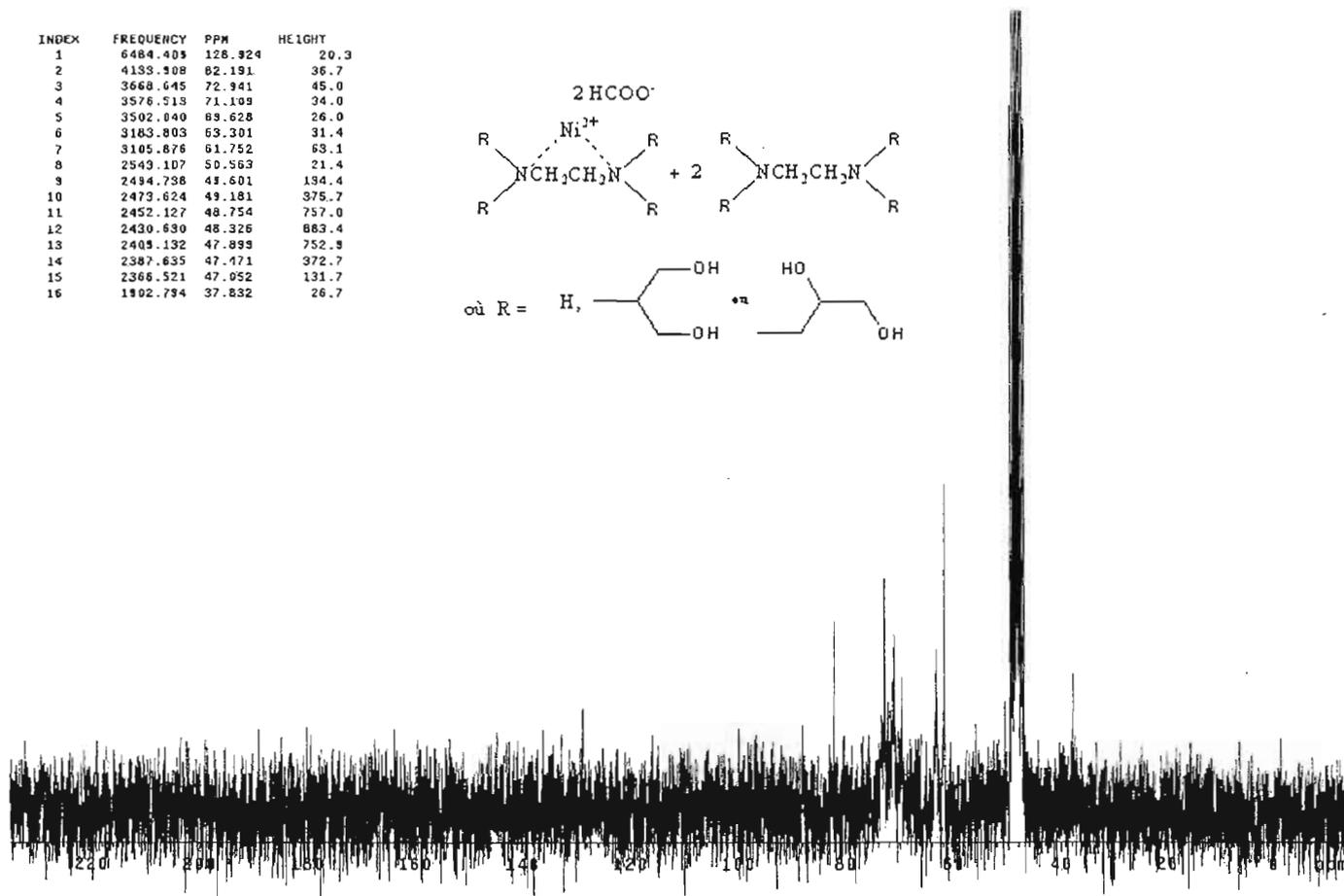
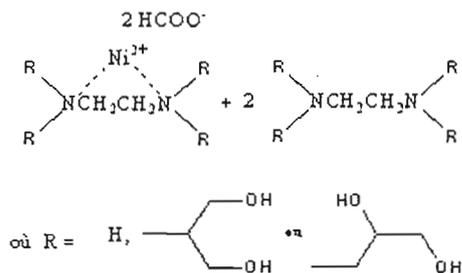
PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.458 sec Width 12578.6 Hz 256 repetitions	OBSERVE C13, 50.2562228 DECOUPLE H1, 200.0256927 Power 36 dB continuously On WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 85536 Total time 14 minutes	AL-200-2-glycidol Archive directory: /expor Sample directory: AL-200- File: CARBON Pulse sequence: s2pu1 Solvent: CDCl3
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1643.752	8.218	4.5
2	1451.531	7.253	137.7
3	791.304	3.956	1.8
4	765.520	3.827	1.9
5	728.795	3.644	2.6
6	697.933	3.489	6.9
7	636.598	3.183	2.0
8	565.495	2.827	2.7
9	560.807	2.804	2.4
10	555.728	2.779	2.1
11	305.307	1.526	3.8



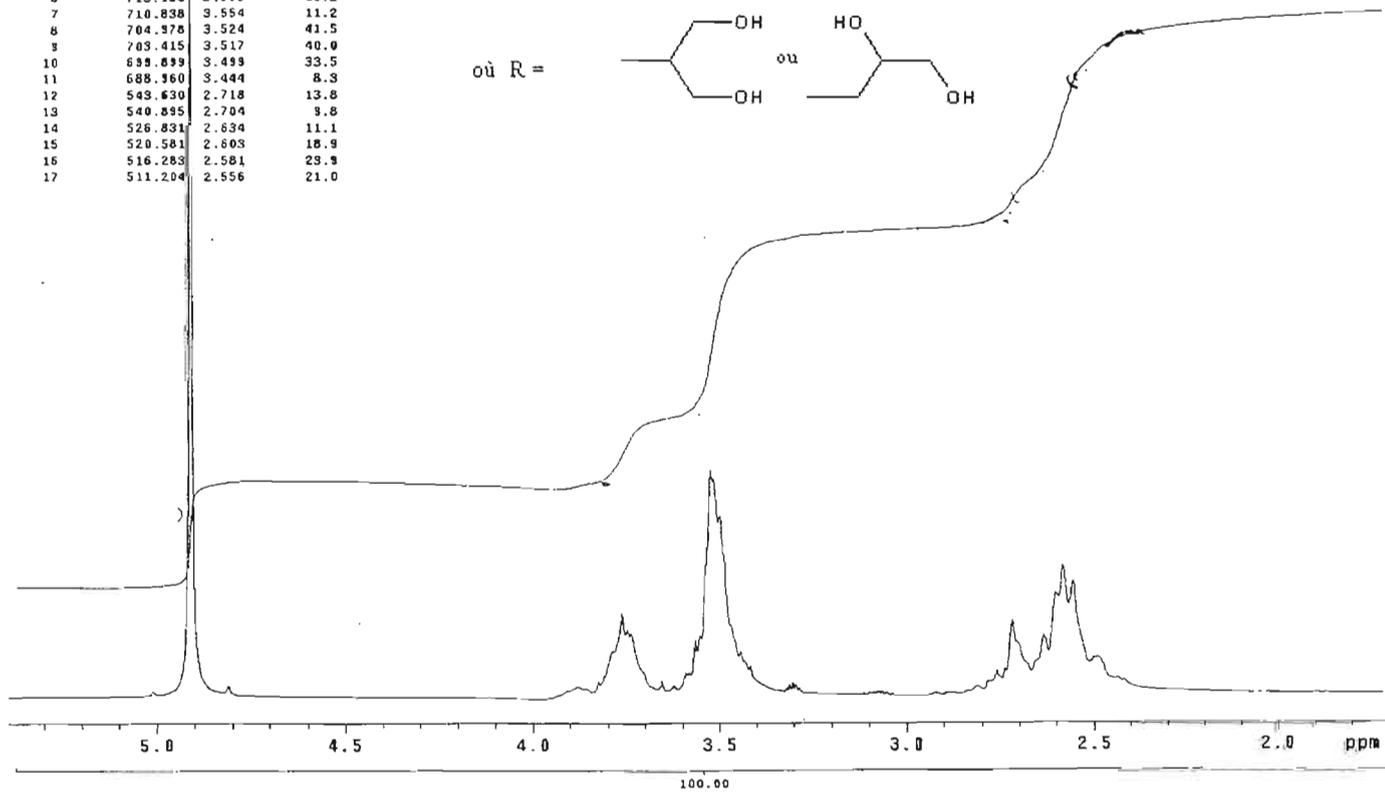
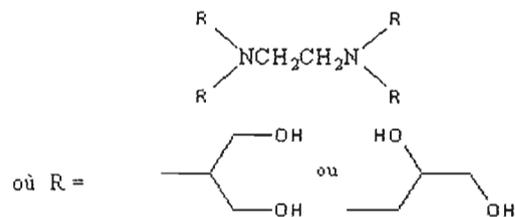
PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.384 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE H1, 200.0238484	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-198_CDC13 Archive directory: /expor Sample directory: AL-198 File: PROTON Pulse Sequence: t2pul REVERSE: CAC2ature
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	6484.405	128.924	20.3
2	4159.908	82.191	36.7
3	3668.645	72.941	45.0
4	3576.519	71.109	34.0
5	3502.040	69.628	26.0
6	3183.803	63.301	31.4
7	3105.876	61.752	69.1
8	2549.107	50.563	21.4
9	2494.798	49.601	194.4
10	2473.624	49.181	375.7
11	2452.127	48.754	757.0
12	2430.630	48.326	883.4
13	2409.132	47.899	752.9
14	2387.635	47.471	372.7
15	2366.521	47.052	131.7
16	1902.794	37.832	26.7



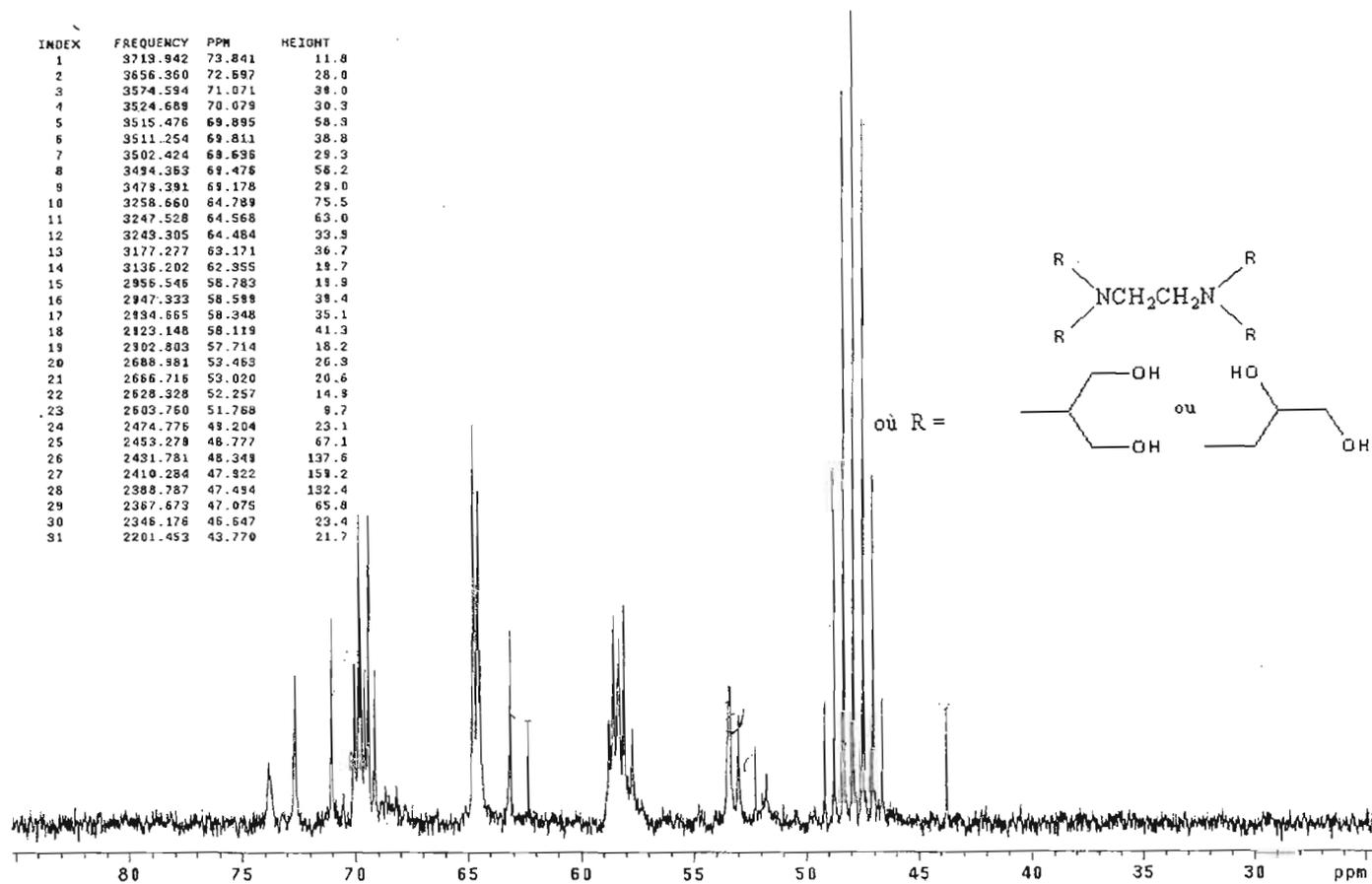
PULSE SEQUENCE	OBSERVE C13, 50.2362228	DATA PROCESSING	AL-198-C030D
Relax. delay 2.000 sec	DECOUPLE H1, 200.0256927	Line broadening 1.0 Hz	Archive directory: /expor
Pulse 45.0 degrees	Power 36 db	FT size 65536	Sample directory: AL-198-
Acq. time 1.438 sec	Continuously on	Total time 14 minutes	File: CARBON
Width 12578.6 Hz	WALTZ-16 modulated		Pulse Sequence: e2pu1
256 repetitions			SEATANI:CARBON

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	982.356	4.911	137.7
2	757.719	3.786	8.3
3	752.640	3.763	19.2
4	749.515	3.747	12.3
5	747.561	3.737	11.6
6	713.182	3.565	10.2
7	710.838	3.554	11.2
8	704.976	3.524	41.5
9	703.415	3.517	40.0
10	699.699	3.499	33.5
11	688.160	3.444	8.3
12	543.630	2.718	13.8
13	540.695	2.704	9.8
14	526.831	2.634	11.1
15	520.581	2.603	18.9
16	516.283	2.581	29.9
17	511.204	2.556	21.0



PULSE SEQUENCE	OBSERVE	H1, 200.0246365	DATA PROCESSING	AL-200-2-1jour-plusconc
Relax. delay 1.000 sec			FT size 16384	Archive directory: /expor
Pulse 45.0 degrees			Total time 1 minutes	Sample directory: AL-200-
Acq. time 1.994 sec				File: PROTON
Width 3200.0 Hz				Pulse Sequence: e2pul
32 repetitions				NAME: 6088Pature

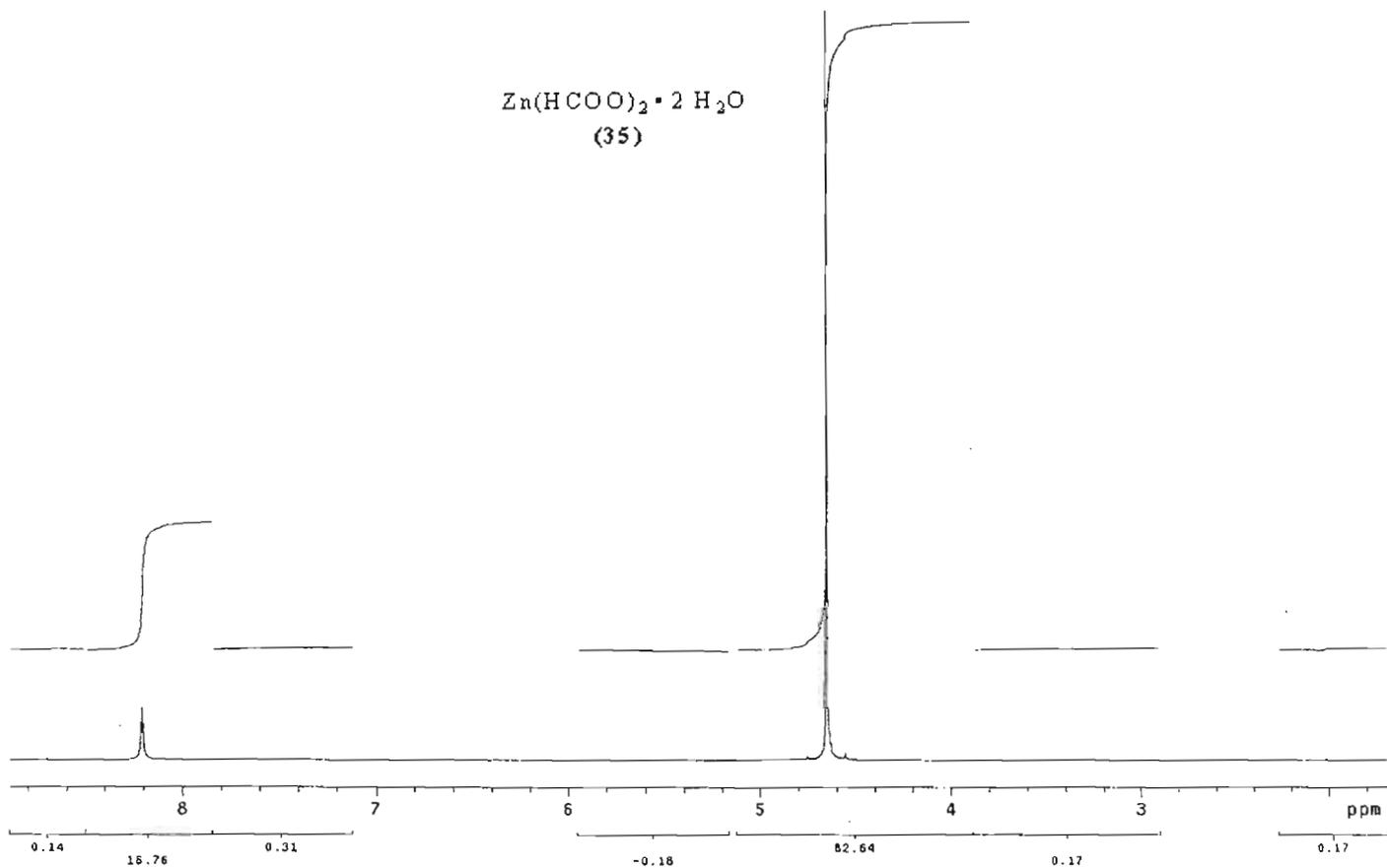
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	3713.942	73.841	11.8
2	3656.360	72.897	28.0
3	3574.594	71.071	38.0
4	3524.688	70.079	30.3
5	3515.476	69.895	58.3
6	3511.254	69.811	38.8
7	3502.424	69.636	29.3
8	3494.353	69.476	58.2
9	3478.391	69.178	29.0
10	3258.660	64.789	75.5
11	3247.528	64.568	63.0
12	3243.305	64.484	33.8
13	3177.277	63.171	36.7
14	3136.202	62.355	18.7
15	2956.546	58.783	13.9
16	2947.323	58.588	38.4
17	2934.665	58.348	35.1
18	2923.148	58.119	41.3
19	2902.803	57.714	18.2
20	2688.981	53.463	26.3
21	2666.716	53.020	20.6
22	2628.328	52.257	14.8
23	2603.760	51.768	9.7
24	2474.776	49.204	23.1
25	2453.279	48.777	67.1
26	2431.781	48.349	137.6
27	2410.284	47.822	151.2
28	2388.787	47.494	192.4
29	2367.673	47.075	65.8
30	2346.176	46.647	23.4
31	2201.453	43.770	21.7



PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.498 sec Width 12578.5 Hz 256 repetitions	OBSERVE C13, 50.2962228 DECOUPLE H1, 200.0256927 Power 36 dB continuously on WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 65536 Total time 14 minutes	AL-280-2-1jour-plurconc Archive directory: /expor Sample directory: AL-280- File: CARBON Pulse Sequence: s2pul Analyst: r6280p@uca
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

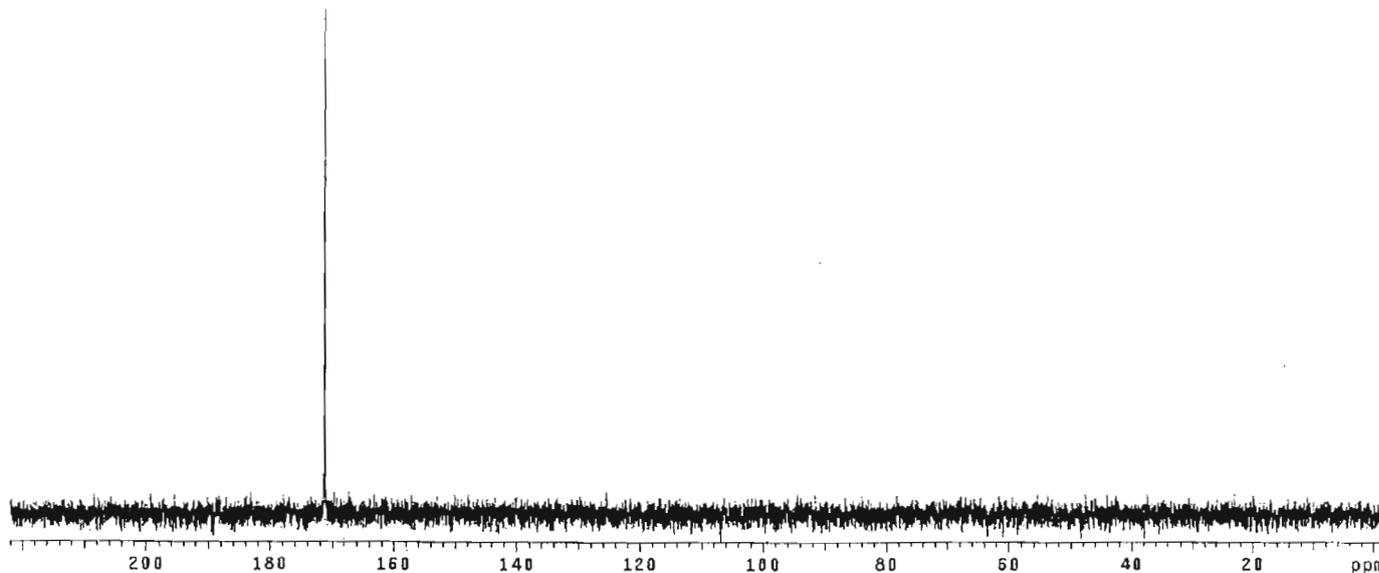
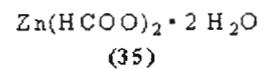
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1642.132	8.210	9.6
2	530.778	4.653	137.7

Zn(HCOO)₂ · 2 H₂O
(35)



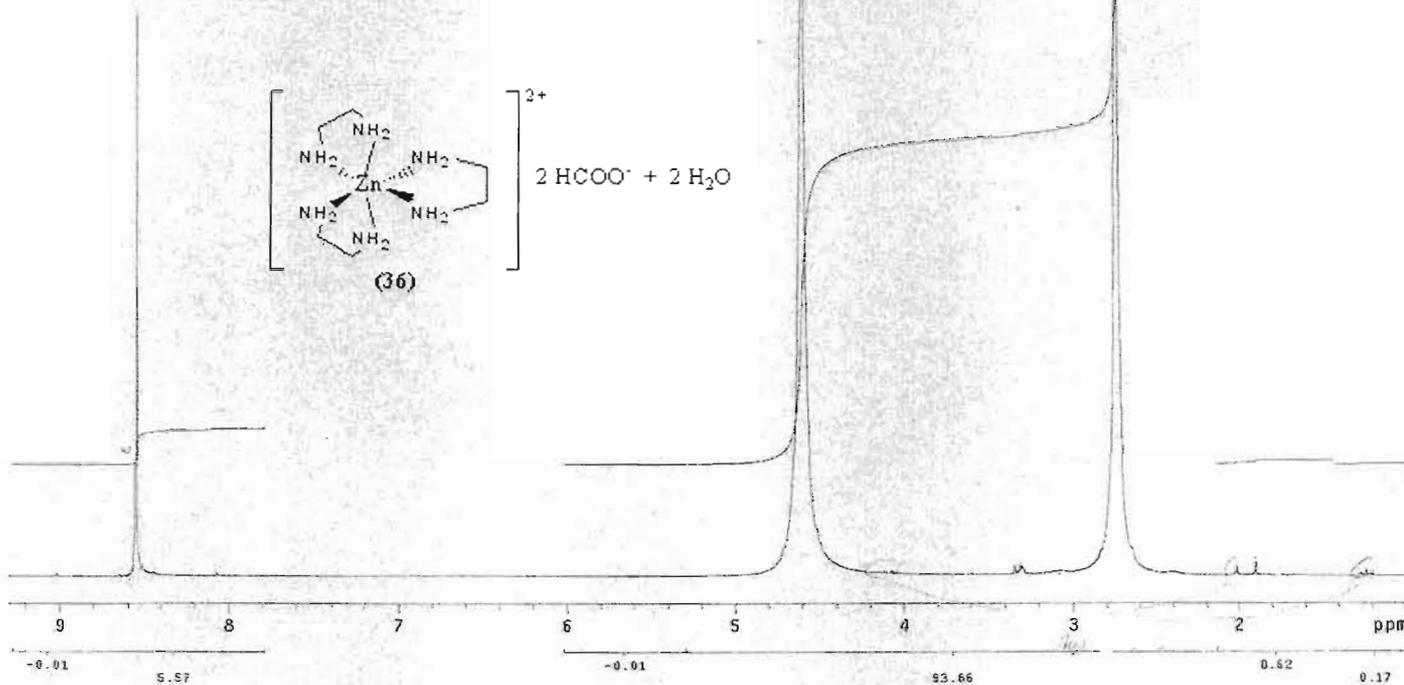
PULSE SEQUENCE Relax. delay 1.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.334 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE H1, 200.0243625	DATA PROCESSING FT size 16384 Total time 1 minutes	AL-204-020 Archive directory: /expor Sample directory: AL-204- File: PROT0M Pulse Sequence: s2pul Solvent: Water
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	8614.176	171.269	53.3



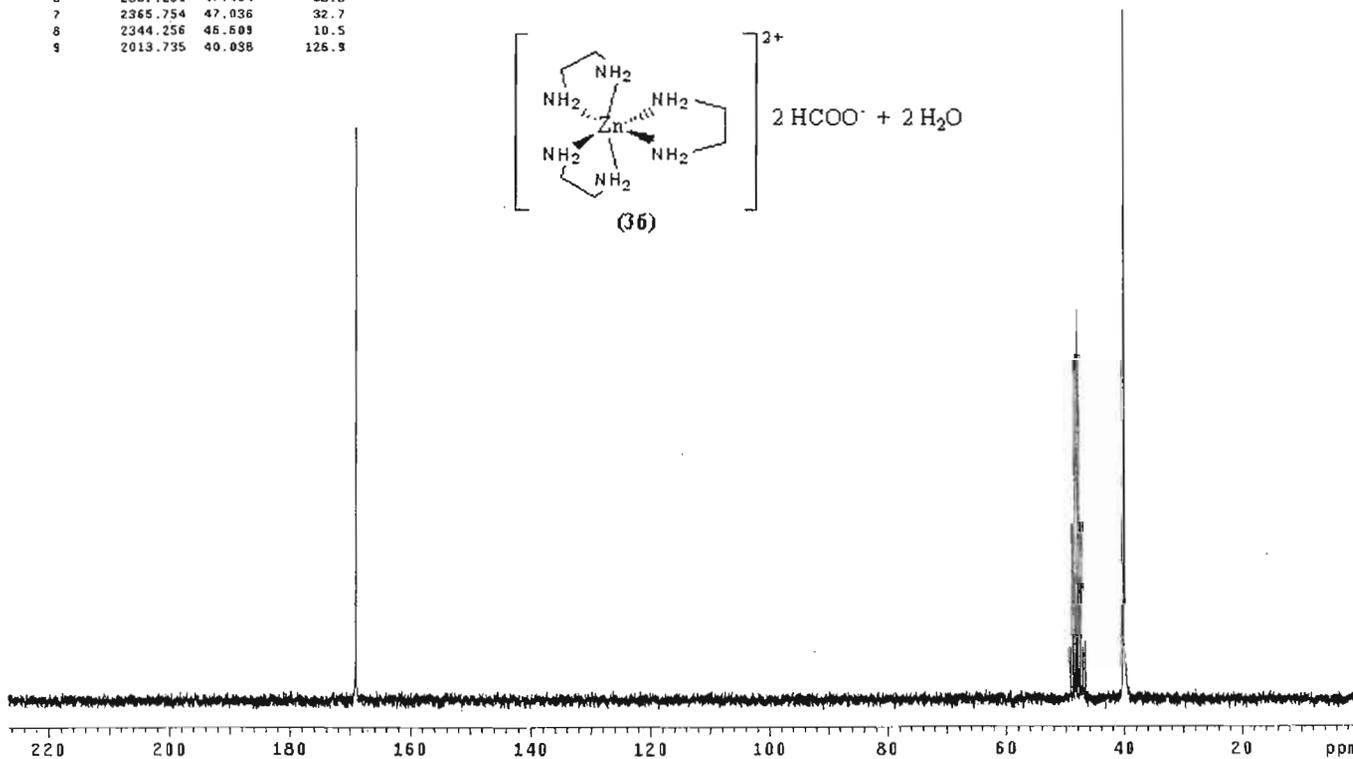
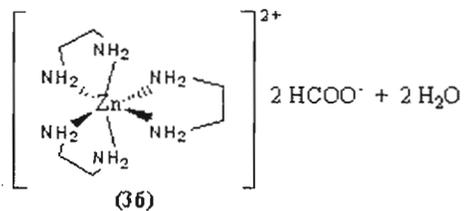
PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 65.0 degrees Acq. time 1.418 sec Width 12570.6 Hz 256 repetitions	OBSERVE C13, 50.2861539 DECOUPLE H1, 200.0254187 Power 36 dB continuously on WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 85536 Total time 14 minutes	AL-204-D20 Archive directory: /expor Sample directory: AL-204- File: CARBON Pulse Sequence: s2pul Temperature:
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1714.476	8.571	1.8
2	1714.570	8.552	102.5
3	1707.053	8.524	4.0
4	1705.537	8.517	1.6
5	921.801	4.608	124.5
6	868.645	3.343	1.9
7	862.335	3.312	1.8
8	860.832	3.304	2.3
9	655.259	3.286	1.6
10	547.928	2.739	137.7
11	402.868	2.015	2.5
12	378.548	1.898	3.8



PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.954 sec Width 3200.0 Hz 32 repetitions	OBSERVE M1, 200.0245365	DATA PROCESSING FI size 15388 Total time 1 minutes	AL-208 Archive directory: /expor Sample directory: AL-208_ File: PRGTON Pulse Sequence: s2pul SPPYINT:G000Pature
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	8506.308	159.124	105.4
2	2472.856	49.166	9.8
3	2451.359	48.738	32.6
4	2429.862	48.311	63.8
5	2408.364	47.884	72.0
6	2387.251	47.454	63.5
7	2365.754	47.036	32.7
8	2344.256	46.608	10.5
9	2013.735	40.036	126.9



PULSE SEQUENCE Relax. delay 2.000 sec Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.498 sec Width 12578.6 Hz 256 repetitions	OBSERVE C13, 50.2962228 DECOUPLE H1, 200.9256927 Power 36 dB continuously on WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 65536 Total time 14 minutes	AL-208 Archive directory: /expor Sample directory: AL-208_ File: CARBON Pulse Sequence: s2pul Solvent: CD3OD-d4
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

CHAPITRE V

CONCLUSION

5.1 Réactions entre des esters contenant des amines tertiaires et l'éthylènediamine libre ou complexée

Les diesters et tétraesters contenant des amines tertiaires ont été synthétisés avec succès, comme le démontre leur spectres infrarouges, RMN ^1H , RMN ^{13}C et DEPT. La synthèse de polyamides avec ces esters fonctionne lorsque la diamine n'est pas complexée, comme le montre l'apparence du produit et ses spectres IR et RMN ^1H . Cependant, la polymérisation ne fonctionne pas lorsque la diamine est complexée à un métal de transition. Aussi, la complexation du nickel avec les esters de diamines tertiaires, libres ou incorporés dans un polymère, n'est pas quantitative. Cela est probablement dû à un encombrement stérique important. Un tétraester contenant une amine tertiaire a été complexé au nickel, mais la spectroscopie UV-visible a démontré que seulement un équivalent s'ajoutait et que l'éthylènediamine simple déplaçait la diamine tertiaire.

5.2 Polymérisations entre les complexes de métaux de transition et des composés bifonctionnels

La polymérisation entre le complexe de biséthylènediaminecuivre(II) et le téréphtalate de méthyle n'a pas fonctionné. L'augmentation de la température de chauffage ne permet pas de réaliser la polymérisation et résulte en la réduction du formate de cuivre complexé en cuivre métallique.

La synthèse d'une polyurée à partir du formate de biséthylènediaminecuivre(II) et du diisocyanate de phényle n'a pas fonctionné, à cause de la faible solubilité des deux réactifs dans le DMSO. Également, la tentative de polymérisation du formate de biséthylènediaminecuivre(II) avec le 1,6-diisocyanatohexane a montré que l'éthylènediamine complexée au cuivre réagissait beaucoup plus lentement que l'éthylènediamine pure.

La polymérisation entre l'éthylène glycol et le tolyène-2,4-diisocyanate en présence de formate de biséthylènediaminecuivre(II) a fourni un polymère beaucoup plus cassant et coloré que lorsque le même polyuréthane est synthétisé en absence de complexe. Également, il a été observé que le complexe de cuivre accélérât de beaucoup la réaction entre le glycol et le diisocyanate. Cette réaction permet donc d'atteindre un premier objectif, soit l'obtention d'un polymère contenant une dispersion de particules de métal de transition.

La polymérisation entre le formate de triséthylènediaminenickel(II) et le glycidol a donné un mélange de produits. La réaction d'addition sur l'époxyde n'est

pas complète puisque des pics appartenant au glycidol sont observés en RMN. Le complexe de nickel n'était pas en solution mais seulement dispersé dans le mélange réactionnel. Nous concluons donc que l'éthylènediamine complexée au nickel ne réagit que peu avec le glycidol. Une réaction a été faite entre l'éthylènediamine pure et le glycidol afin de confirmer que l'éthylènediamine pure réagit beaucoup plus facilement, et il a été possible de voir en spectroscopie RMN que le glycidol n'était plus présent dans le mélange réactionnel après la réaction. Il est important de mentionner que le paramagnétisme du formate de triséthylènediaminenickel(II) était responsable d'un élargissement des pics en RMN ce qui rendait l'analyse des spectres beaucoup plus difficile.

5.3 Conclusion sur la synthèse des formates de métaux

Un objectif important à atteindre était la synthèse de formates de métaux de transition, qui peuvent être dispersés dans un polymère et ensuite réduits en particules métalliques. Les formates de cuivre, de nickel et de zinc ont tous été synthétisés avec succès et le pourcentage de métal présent a été déterminé par absorption atomique et par chauffage sous atmosphère inerte. Les pourcentages de métaux déterminés expérimentalement dans les formates sont tous raisonnablement proches des valeurs théoriques attendues. La spectroscopie infrarouge a également montré la présence des bons groupes fonctionnels. Les formates de cuivre et de nickel se réduisent par chauffage comme prévu, alors que celui de zinc peut être observé par RMN.

Les formates de métaux de transitions ont été utilisés pour obtenir des complexes éthylènediamine-métal. Le formate de triséthylènediaminenickel(II) obtenu de cette manière présentait les bons groupes fonctionnels par RMN ^1H et ^{13}C

et la spectroscopie UV-visible a confirmé que la position des bandes se modifiait jusqu'à l'addition de trois équivalents. Cependant, les pourcentages de métaux trouvés par absorption atomique et chauffage sous atmosphère inerte sont plus élevés que ceux attendus. Cette différence peut être expliquée par l'oxydation du nickel métallique lors du chauffage au four et par la présence partielle de formate de biséthylènediaminenickel(II) dans le sel. Ce dernier possède un pourcentage de nickel plus élevé.

Le formate de biséthylènediaminecuivre(II) a été synthétisé et ses groupes fonctionnels ont été identifiés par spectroscopie IR. Les pourcentages de cuivre trouvés par absorption atomique et chauffage sous atmosphère inerte sont légèrement plus élevés que le pourcentage attendu, et peuvent être expliqués par la présence du complexe monosubstitué ou par de l'oxydation du métal lors du chauffage au four comme dans le cas du nickel. Le formate de triséthylènediaminezinc(II) a également été synthétisé puis caractérisé. Ses groupes fonctionnels ont été observés par spectroscopie IR et son spectre RMN ^1H indique des pics attribuables au formate et à l'éthylènediamine, mais le rapport des intégrations a montré que l'éthylènediamine était présent en excès dans le complexe. Le pourcentage de zinc trouvé par absorption atomique confirme d'ailleurs cette hypothèse car il est beaucoup plus bas que celui attendu.

Tous les complexes de formates bénéficieraient définitivement d'une étude thermogravimétrique en fonction du temps sous atmosphère inerte. Une telle expérience pourrait permettre de déterminer la température à laquelle la déshydratation a lieu ainsi que la masse perdue à ce moment. Également, l'étude permettrait d'obtenir la température précise où la réduction a lieu.

5.4 Conclusion sur les micrographies MET du polyuréthane et de la cellulose

L'observation au MET du poly[oxocarbonylimino(4-méthyl-1,3-phénylène)iminocarbonyloxoéthylène] polymérisé en présence de formate de biséthylènediaminecuivre(II), révèle deux types de tailles de particules dispersées dans le polymère amorphe. Le premier type est un ensemble de cristaux qui possèdent des tailles entre 60 et 120 nm. Le deuxième est une dispersion de plus petites particules qui ont des tailles entre 8 et 15 nm. Ces différences de tailles sont causées par des mécanismes de précipitation différents : les plus grosses particules sont probablement exclues de la matrice polymérique lors de sa formation alors que les plus petites particules restent solubilisées dans le DMF ou dans les chaînes terminales alcools lors de la formation du polymère. La comparaison avec le polyuréthane polymérisé en absence de complexe éthylènediamine-cuivre montre que celui-ci possède une structure cristalline avec un réseau de stries visible au MET, chaque strie a une taille d'environ 9 nm.

La cellulose de type 20 μm imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) via le méthanol conduit à un ensemble de particules de cuivre réduites en surface. Un autre élément intéressant est la présence de motifs de diffraction présents dans la cellulose imprégnée de complexe de cuivre. Ces stries ont une périodicité de 6,9 nm et sont possiblement générées par le cuivre provenant de l'infiltration du formate de biséthylènediaminecuivre(II) dans la cellulose. Cette procédure permet de faire ressortir les détails structurels de la cellulose. Les micrographies MET de la même cellulose, chauffée sous atmosphère inerte en absence de formate de biséthylènediaminecuivre(II), ne présentent aucune stries similaires à celles observées pour la cellulose imprégnée avec le complexe

éthylènediamine-cuivre. La cellulose a également été imprégnée de formate de biséthylènediaminecuivre(II) dissout dans l'eau puis ensuite chauffée, mais les micrographies résultantes présentent des motifs de diffraction très différents.

BIBLIOGRAPHIE

1. Richard M. Holsworth, *Polymer Characterization*, American Chemical Society, Washington D. C., 1983, p. 364.
2. Heimendahl, Manfred von., *Electron microscopy of materials, an introduction*, Academic Press Inc., London, 1970, p. 14.
3. Richard M. Holsworth, *Polymer Characterization*, American Chemical Society, Washington D. C., 1983, p. 401.
4. Michel Fontanille et Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, 2002, p. 114.
5. Manfred von Heimendahl, *Electron microscopy of materials, an introduction*, Academic Press Inc., London, 1970, p. 19.
6. C. Magnan, *Traité de microscopie électronique*, Hermann, 1966, p. 837.

-
7. M. A. Hayat, *Stains and Cytochemical Methods*, Plenum Press, New York, É-U, 1993, p.318.
8. Ibid., p. 106-123.
9. C. Magnan, *Traité de microscopie électronique*, Hermann, 1966, p. 847.
10. M. A. Hayat, *Stains and Cytochemical Methods*, Plenum Press, New York, É-U, 1993, p. 260.
11. C. Magnan, *Traité de microscopie électronique*, Hermann, 1966, p. 837.
12. M. A. Hayat, *Stains and Cytochemical Methods*, Plenum Press, New York, É-U, 1993, p. 184-185.
13. C. Magnan, *Traité de microscopie électronique*, Hermann, 1966, p. 847.

-
14. *Ibid.*, p. 556.
15. Yu. T. Ryabova et A. S. Chirkov, *Thermal decomposition of copper and nickel ethylenediamine complexes with formation of highly dispersed metals*, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, Inst. Kolloidn. Khim. Vody., 59 (8), 1993, p. 792-795.
16. F. W. Chattaway et H. D. K. Drew, *The chelation of diamines with cupric salts*, Journal of Chemical Society, 1937, p. 947-948.
17. F. P. Bowden, *Kinetics of the electrodeposition of hydrogen and oxygen*, Proceedings of the Royal Society (London), A126, 1929, p. 107-125.
18. P. Job, *Formation and stability of inorganic complexes in solution*, Annali di Chimica Applicata, 9 (10), 1928, p. 113-203.
19. Hans B. Jonassen et T. H. Dexter, *Inorganic Complex Compounds Containing Polydentate Groups. I. The Complex Ions Formed Between Copper(II) Ions and Ethylenediamine*, Journal of the American Chemical Society, 71, 1949, p. 1553-1556.

-
20. C. Glidewell, *Metal-ligand coordinate bond energy terms in complexes of ammonia and 1,2-diaminoethane*, *Journal of Coordination Chemistry*, 6 (3), 1977, p. 189-192.
21. Peter Atkins et Loretta Jones, *Chimie. Molécules, matière, métamorphoses*, 3^{ème} édition, 1998, DeBoeck Université, p. 318.
22. Charles L. Watkins et Gerald S. Viggie, *An Investigation of Ethylenediamine Complexes of Copper(II) and Nickel(II) in Solution of Dimethyl Sulfoxide*, *The Journal of Physical Chemistry*, 80 (1), 1976, p. 83-88.
23. Sayo Soyama et al., *Variable-Temperature and -Pressure Multinuclear Magnetic Resonance Study of Solvent Exchange at the Tris(ethylenediamine)nickel(II) Ion in Ethylenediamine*, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, p. 536-538.
24. Misao Sumoto, *Dimethyl piperazine-N,N'-di- β -propionate*, JP 40013879 19650702, Bureau of Industrial Technics, Japan, 1965.

-
25. Giuseppe Cantatore, *Diesters containing the piperazine ring*, *Annali di Chimica*, Rome, Italy, 54 (5), 1964, p. 549-551.
26. Mark R. Johnson, *Kinetics of Reversible Endothermic Elimination Reactions: β -Amino Carboxylic Esters and Amides*, *Journal of Organic Chemistry*, 51, 1986, p. 833-837.
27. Misao Sumoto et Tesshyo Isozaki, *Synthesis of some polyamides and polyureas containing the piperazine ring*, *Kogyo Kagaku Zasshi*, Osaka, Japan, 68 (10), 1965, p. 1989-1994.
28. Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, É.-U., 1978, p. 207.
29. Hildegard Schnoering et Bernd. Klinksiek, *Polyurethane powder*, DE 74-2404538 19740131, Ger. Offen., Allemagne, 1975.
30. Sung Ik Kim et Sun Geon Kim, *Preparation of polyurea fine particles using aerosol reactor*, *Hwahak Konghak*, Corée du Sud, 31 (6), 1993, p. 723-734.

-
31. Takami Hikita et al., *Synthesis and characterization of ordered polyurethanes from tolylene 2,4- diisocyanate and ethylene glycol*, High Performance Polymers, 2001, 13 (2), p. S247-S255.
32. Michel Fontanille et Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, 2002, p. 564-565.
33. James Kendall et Howard Adler, *Compound Formation and Solubility in Systems of the Type, Formic Acid: Metal Formate*, 43, 1921, p. 1470-1481.
34. Franz Wittka, *Nickel formate*, CH 151955 19301115, Suisse, 1930.
35. Fernand Caujolle, *Thermal decomposition of nickel and cobalt formates*, Compt. Rend., 204, 1939, p. 445-447.
36. Roger E. Cramer et James T. Huneke, *Anion Dependence of Ring Conformational Equilibria of the Tris(ethylenediamine)nickel(II) Cation. 2. Effect of Anion Base Strength in Aqueous Solution*, Inorganic Chemistry, 17 (1), 1978, p. 64-67.

-
37. Ahmed Y. Ali-Mohamed, *Diaqua bis-ethylenediamine and tetra aquaethylenediamine nickel(II) sulfate complexes*, *Transition Metal Chemistry*, 27, 2002, p. 861-863.
38. K. Krishnan et Robert A. Plane, *Raman and Infrared Spectra of Complexes of Ethylenediamine with Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II)*, *Inorganic Chemistry*, 5 (5), 1966, p. 855.
39. Ahmed Y. Ali-Mohamed, *Diaqua bis-ethylenediamine and tetra aquaethylenediamine nickel(II) sulfate complexes*, *Transition Metal Chemistry*, 27, 2002, p. 861-863.
40. Roger E. Cramer et James T. Huneke, *Anion Dependence of Ring Conformational Equilibria of the Tris(ethylenediamine)nickel(II) Cation. 2. Effect of Anion Base Strength in Aqueous Solution*, *Inorganic Chemistry*, 17 (1), 1978, p. 64-67.
41. Michio Mashima et al., *Hydration number and heat of dissolution in water of tris(ethylenediamine) complexes or several sulfates at infinite dilution*, *Nippon Kagaku Kaishi*,(6), 1975, p. 963-967.

-
42. Charles L. Walkins and Gerald S. Viggie, *An Investigation of Ethylenediamine Complexes of Copper(II) and Nickel(II) In Solutions of Dimethyl Sulfoxide*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 80, No. 1, 1976, p. 83-88.
43. Sayo Soyama et al., *Variable-Temperature and -Pressure Multinuclear Magnetic Resonance Study of Solvent Exchange at the Tris(ethylenediamine)nickel(II) Ion In Ethylenediamine*, Inorg. Chem., American Chemical Society, 31, 1992, p. 536-538.
44. James Kendall et Howard Adler, *Compound Formation and Solubility in Systems of the Type, Formic Acid: Metal Formate*, Journal of the American Chemical Society, 43, 1921, p. 1470-1481.
45. Hans B. Jonassen et T. H. Dexter, *Inorganic Complex Compounds Containing Polydentate Groups. I. The Complex Ions Formed Between Copper(II) Ions and Ethylenediamine*, Journal of the American Chemical Society, 71, 1949, p. 1553-1556.

-
46. James Kendall et Howard Adler, *Compound Formation and Solubility in Systems of the Type, Formic Acid: Metal Formate*, Journal of the American Chemical Society, 43, 1921, p. 1470-1481.
47. Makoto Aihara et Makiko Yamamoto, *Stability constants of ethylenediamine complexes with copper(II), cadmium(II) and zinc(II) in N,N-dimethylformamide*, Seikatsu Kagaku, 13 (1), 1981, p. 59-64.
48. C. Magnan, *Traité de microscopie électronique*, Hermann, 1966, p. 561.
49. *Ibid.*, p. 563.