

Copolymères à base d'aniline substituée par un groupement alkyle : synthèse d'*ortho*-alkylanilines

A. Falcou¹, A. Duchêne^{1,*} et P. Hourquebie²

¹ Laboratoire de Physico-Chimie des Interfaces et des Milieux Réactionnels,
Faculté des Sciences de Tours, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

² CEA Le Ripault, Département Matériaux, BP. 16, 37260 Monts, France

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Les *ortho*-alkylanilines sont obtenues avec des rendements convenables par une réaction de couplage de type Stille entre des *ortho*-halogénoanilines et des vinylétains.

mots-clés : *Ortho*-Alkylaniline, Réaction de type Stille, Catalyseurs au Palladium.

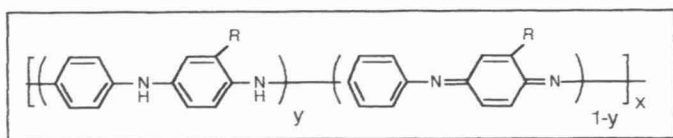
ABSTRACT

Ortho-alkylanilines are obtained in good yields by cross-coupling reaction of *ortho*-halogenoanilines with vinyltins in the presence of palladium catalysts.

key-words : *Ortho*-Alkylaniline, Cross-Coupling Reaction, Palladium Catalysts.

INTRODUCTION

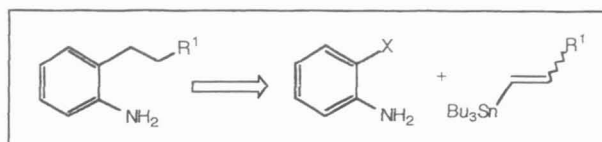
La solubilisation des polymères conducteurs est une condition nécessaire pour accroître leur aptitude à la mise en oeuvre. Une des solutions pour résoudre ce problème est de réaliser des copolymères à base d'aniline substituée par un groupement alkyle sur le cycle benzénique[1].



Afin d'étudier l'influence des groupements alkyles sur les propriétés électriques du polymère, nous avons mis au point une synthèse générale permettant d'obtenir d'une façon simple les différents monomères alkylés.

EXPÉRIMENTAL

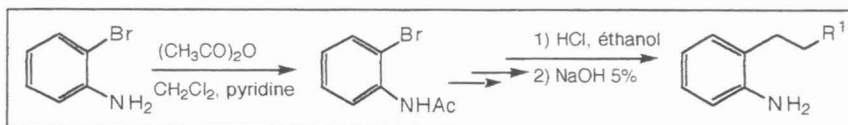
Pour la synthèse des monomères, le schéma rétrosynthétique suivant a été retenu



Les couplages directs entre la 2-bromoaniline et des organostanniques n'ont pas été décrits à ce jour. Cependant, quelques exemples isolés dans la littérature montrent que ce couplage est possible à conditions de bloquer la fonction amine des halogénoanilines[2].

Blocage-déblocage de la fonction amine

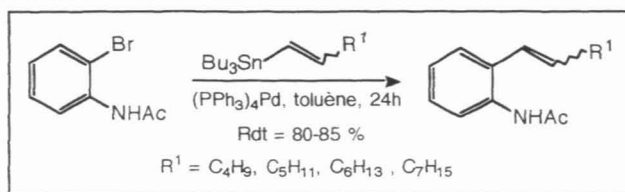
Il existe de nombreux systèmes de blocage de la fonction amine des amines aromatiques. Ces systèmes doivent permettre en contre partie un déblocage facile de la fonction amine après réaction des autres sites réactionnels. Après différents essais, étant donné les quantités importantes de matière première dont nous avons besoin pour effectuer les tests de polymérisation, nous avons choisi le système anhydride acétique, pyridine, dichlorométhane pour la protection de la fonction amine et le système HCl, éthanol, pour la déprotection.



Synthèse des vinylétains et Couplage avec la 2-bromoaniline protégée

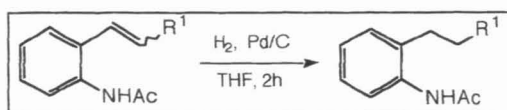
L'hydrostannation d'alcynes par l'hydrure de tributylétain en présence d'AIBN [3] conduit toujours au mélange thermodynamique de vinylétains (E/Z=85/15). Ces couplages s'effectuent dans le toluène en présence de tétrakistriphénylphosphinepalladium (0) fraîchement préparé. Dans ces conditions,

les couplages s'effectuent avec des rendements acceptables. La purification du composé obtenu s'effectue sur colonne de silice (éluant : hexane/dichlorométhane).



Hydrogénation des *ortho*-alcénylanilines

L'hydrogénation des *ortho*-alcénylanilines s'effectue de manière classique en présence de Pd/C dans le THF avec des rendements quantitatifs. Il faut noter que l'hydrogénation s'effectue dans des délais raisonnables (2 heures) à condition d'avoir les précurseurs insaturés débarrassés de toute trace de composés organostanniques[4].



Conclusion

Nous avons montré que nous pouvions obtenir avec des rendements globaux satisfaisants (30 %) des *ortho*-alkylanilines. Actuellement une étude systématique sur ces composés est menée pour déterminer l'influence de la longueur de la chaîne alkyle pour la formation de nouveaux polymères.

RÉFÉRENCES

- [1]a) Wei Y., Hariharan R., Patel S. (1990) *Macromolecules* **23**, 758-764. b) Kathirgamanathan P., Adams P. N., Quill K., Underhill A. E. (1991) *J Mater. Chem.* **1**, 141-142. c) Dhawan S. K., Trivedi D.C. (1993) *Synth. Met.* **60**, 63-66. d) Noël P., Geniès E. M., Bidan G. (1993) *Synth. Met.* **60**, 5-12. e) Conklin J. A., Huang S-C., Huang S-M., Wen T., Kaner R. B. (1995) *Macromolecules* **28**, 6522-6527.
- [2]a) Krolski M. E., Renaldo A. F., Rudisill D. E., Stille J. K. (1988) *J. Org. Chem.* **53**, 1170-1176. b) Rudisill D. E., Stille J. K. (1989) *J. Org. Chem.* **54**, 5856-5866.
- [3]Leusink A. J.; Budding H. A. (1968) *J. Organomet. Chem.* **11**, 533- 535.
- [4]Tous les composés synthétisés ont été caractérisés par RMN ¹H, ¹³C, IR et spectrométrie de masse.