

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

11 N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

2 628 107

21 N° d'enregistrement national : 88 02613

51 Int Cl<sup>4</sup> : C 07 D 323/00, 407/06; B 01 J 31/02, 39/04 //  
 (C 07 D 407/06, 317:34, 323:00) (C 07 D 407/06, 307:32,  
 323:00) (C 07 D 407/06, 303:02, 323:00) (C 07 D 407/06,  
 307:06, 323:00).

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 2 mars 1988.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la  
 demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 8 septembre 1989.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-  
 rentés :

71 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RE-  
 CHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS). — FR.

72 Inventeur(s) : Bernard Maillard ; Marie-Joséphé Bour-  
 geois ; Evelyne Montaudon ; Robert Lalande.

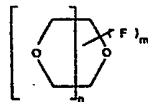
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Martin, Schimpf,  
 Warcoin et Ahner.

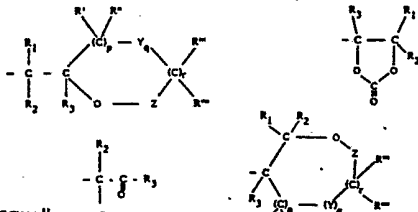
54 Ethers couronnes fonctionnalisés, leur préparation ainsi que leur application en tant qu'agents de complexation d'ions.

57 La présente invention concerne des éthers couronnes fonctionnalisés, leur procédé de préparation ainsi que leur application en tant qu'agents de complexation d'ions, en particulier de cations.

Les éthers couronnes fonctionnalisés selon l'invention répondent à la formule générale I :



dans laquelle : n = 3, 4 ou 5; m = 1, 2, 3 ou 4; les groupes F, identiques ou différents, sont choisis parmi :



dans lesquelles : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont choisis parmi H, aryle,

cyano, halogéno et les groupes R, —SOR et SO<sub>2</sub>R où R représente un groupe C<sub>1-10</sub> alcoyle, C<sub>1-10</sub> alcényle ou C<sub>1-10</sub> alcynyle, lesdits groupes étant linéaires ou ramifiés et pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy, aryloxy, alcoxycarbonyle, carbonyle, halogéno, aryle, nitrile ou un groupe organométallique de formule — M(X)<sub>3</sub> dans laquelle M = Si ou Sn et les symboles X, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle; R', R'' et R''', identiques ou différents, sont choisis parmi H, C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle, les radicaux R' et R'' d'une part et R''' et R'''' d'autre part, pouvant en outre former ensemble un groupe carbonyle;

Y est choisi parmi Si, Sn, O, SO, SO<sub>2</sub>, — N —, avec A choisi parmi H,

C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle; Z représente une liaison directe, Si, Sn, ou encore un groupe — C — ou — O — C —;

q = 0 ou 1;  
 0 ≤ p + q + r + (nombre d'atomes de la chaîne principale de Z) ≤ 4.

R 2 628 107 - A1

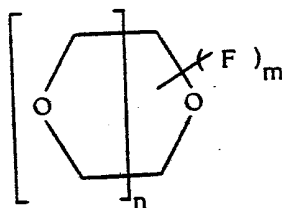
La présente invention concerne des éthers couronnes fonctionnalisés, leur procédé de préparation ainsi que leur application en tant qu'agents de complexation d'ions, en particulier de cations, ou encore de catalyseurs de transfert de phase.

5 Bien que l'intérêt et le nombre des éthers couronnes fonctionnalisés croissent de jour en jour, il n'existe pas de procédé de fonctionnalisation directe des éther couronnes, ce qui impose de sévères limitations dans la nature et le nombre des radicaux de fonctionnalisation que l'on peut envisager.

10 En effet, dans la technique antérieure, par exemple illustrée par le brevet US n° 4 474 963, il était uniquement connu de fonctionnaliser directement les éthers couronnes lors de leur cyclisation, avec la seule possibilité limitée de procéder à des dérivatisations ultérieures. Il fallait donc envisager au cas par cas, des synthèses particulières qui sont  
15 généralement difficiles à mettre en oeuvre, n'autorisent que des fonctionnalisations très restreintes et de surcroît avec de très faibles rendements. Il était donc fort utile de pouvoir disposer d'un procédé de fonctionnalisation directe qui, à partir des éthers couronnes facilement disponibles dans le commerce, puisse conduire dans de bonnes conditions à divers éthers couronnes fonctionnalisés, et en particulier à de nouveaux dérivés.

20 La présente invention concerne en particulier de nouveaux éthers couronnes fonctionnalisés répondant à la formule générale (I) :

25



dans laquelle

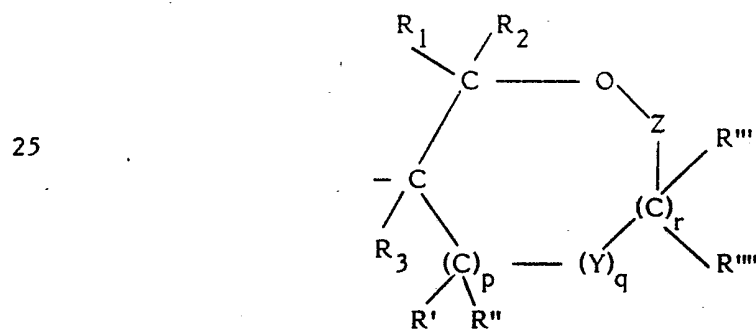
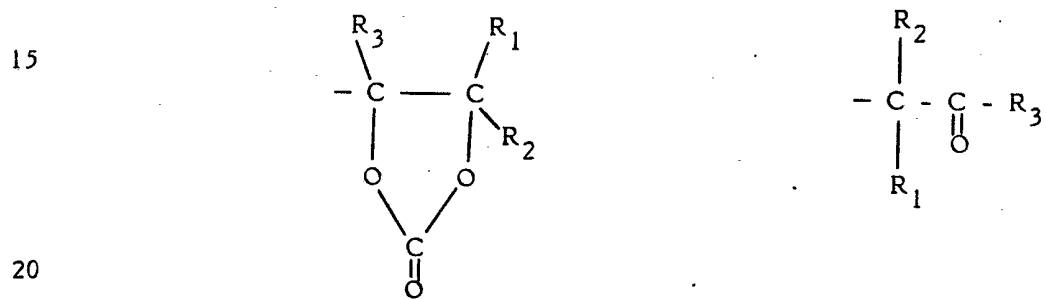
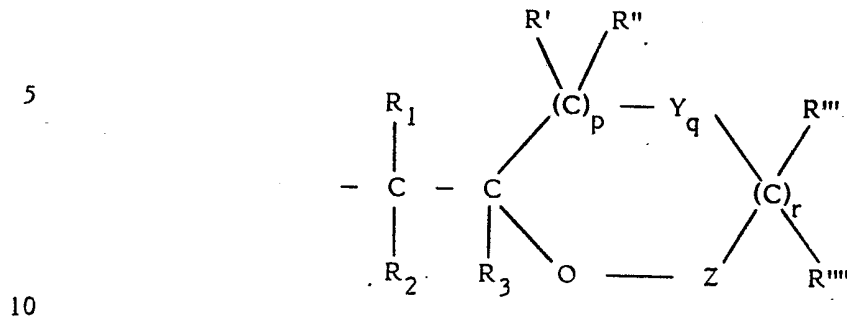
30

$n = 3, 4, 5, 6, 7$  ou  $8$

$m = 1, 2, 3$  ou  $4$

chaque liaison pénétrante dans le cycle, portant un groupe de fonctionnalisation F, peut être attachée à n'importe quel atome de carbone du cycle,

les groupes F, identiques ou différents, sont choisis parmi :



dans lesquelles :

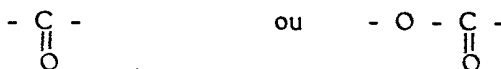
$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont choisis parmi H, aryle, cyano, halogéno et

les groupes R, -SOR et SO<sub>2</sub>R où R représente un groupe C<sub>1-10</sub> alcoyle, C<sub>1-10</sub> alcényle ou C<sub>1-10</sub> alcynyle, lesdits groupes étant linéaires ou ramifiés et pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy, aryloxy, alcoxy-carbonyle, carbonyle, halogéno, aryle, nitrile ou un groupe organo-métallique de formule -M(X)<sub>3</sub> dans laquelle M = Si ou Sn et les symboles X, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle ;

R', R'', R''' et R''', identiques ou différents, sont choisis parmi H, C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle, les radicaux R' et R'' d'une part et R''' et R'''' d'autre part, pouvant en outre former ensemble un groupe carbonyle ;

Y est choisi parmi Si, Sn, O, SO, SO<sub>2</sub>,  $\overset{\text{A}}{\underset{|}{\text{N}}}$ , avec A choisi parmi H, C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle ;

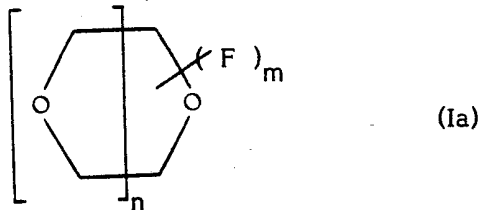
Z représente une liaison directe, Si, Sn, ou encore un groupe



q = 0 ou 1

0 ≤ p + q + r + (nombre d'atomes de la chaîne principale de Z) ≤ 4.

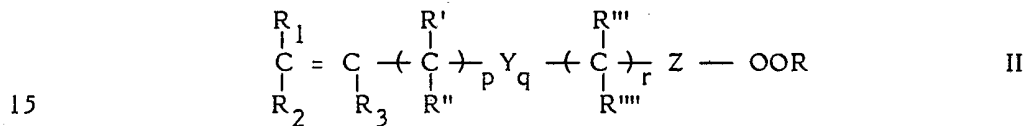
La présente invention concerne également le procédé de préparation d'un composé de formule générale (I) telle que mentionnée précédemment, qui est caractérisé en ce que l'on fait réagir un éther couronne de formule (Ia) :



dans laquelle :

m peut prendre les valeurs de 0 à 4,

10 les autres symboles ayant les significations données précédemment,  
avec un composé peroxydique insaturé de formule générale (II) :

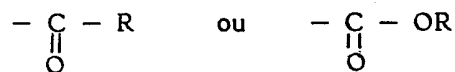


dans laquelle :

R représente

20 • un groupe  $C_{1-10}$  alcoyle,  $C_{1-10}$  alcényle ou  $C_{1-10}$  alcynyle,  
lesdits groupes étant linéaires ou ramifiés et pouvant  
éventuellement être substitués par un ou plusieurs radicaux  
choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy, aryloxy, alcoxy-  
carbonyle, carbonyle, halogéno, aryle, nitrile ou un groupe  
25 organométallique de formule  $-M(X)_3$  dans laquelle  $M = Si$  ou  
 $Sn$  et les symboles  $X$ , identiques ou différents, sont choisis  
parmi les radicaux  $C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle  
ou aryle ; ou bien

30 • un groupe acyle de formule



dans lesquelles R a la signification donnée ci-dessus,

ou encore

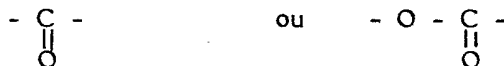
- un groupe organométallique de formule  $-M(X)_3$  dans laquelle  $M = Si$  ou  $Sn$  et les symboles  $X$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux  $C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle ou aryle ;

$R_1, R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi  $H$ , le groupe  $R$  défini ci-dessus, aryle, cyano, halogéno et les groupes  $-SOR$  et  $-SO_2R$  où  $R$  a la signification donnée ci-dessus ;

$R', R'', R'''$  et  $R''''$ , identiques ou différents, sont choisis parmi  $H$ ,  $C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle ou aryle, les radicaux  $R'$  et  $R''$  d'une part et  $R'''$  et  $R''''$  d'autre part, pouvant en outre former ensemble un groupe carbonyle ;

$Y$  est choisi parmi  $Si, Sn, O, SO, SO_2, -\overset{A}{N}-$ , avec  $A = H, C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle ou aryle ;

$Z$  représente une liaison directe,  $Si, Sn$ , ou encore un groupe



$q = 0$  ou  $1$

$0 \leq p + q + r + (\text{nombre d'atomes de la chaîne principale de } Z) \leq 4.$

Conformément à la présente invention, il est donc possible d'obtenir des éthers couronnes mono- ou polyfonctionnalisés. Les éthers couronnes fonctionnalisés peuvent en particulier être obtenus dans le cas où les produits de départ sont constitués par des éthers couronnes déjà fonctionnalisés conformément au procédé de l'invention.

Les composés peroxydiques insaturés de formule générale II sont ou bien connus, ou peuvent être aisément préparés par des méthodes en soi connues, par exemple décrites dans "Organic Peroxides D. SWERN (Wiley-Interscience)". A titre d'exemple de ces composés, on citera  
5 3-(t-butylperoxy)propène, le 3-(t-amylperoxy)propène, le 3-cumylperoxy propène, le 3-(t-butylperoxy)2-méthyl propène, le 3-(t-butylperoxy)3,3-diméthyl propène, le monoperoxycarbonate de O-isopropényl O,O-t-butyle, le monoperoxycarbonate de O-allyl O,O-t-butyle, le monoperoxycarbonate de O-isopropényl O,O-cumyle, le monoperoxycarbonate de O-méthallyl  
10 O,O-t-butyle.

Le procédé de préparation selon l'invention s'analyse en une addition radicalaire de l'éther couronne aux composés peroxydiques précédemment définis. Il faut donc initier la réaction par un processus radicalaire, c'est-à-dire qu'il faut provoquer l'arrachement d'un atome  
15 d'hydrogène porté par un carbone en alpha de l'éther couronne. Cet arrachement peut être obtenu par différents processus radicalaires classiques bien connus de l'homme de l'art, par exemple décrits dans l'ouvrage "Free-radical Chemistry Structure and Mechanism - D.C. NONHEBEL and J.C. WALTON (1974)".

A titre d'exemples particuliers de modes d'initiation radicalaire, on citera les décompositions thermique et photolytique d'amorceurs, la photosensibilisation, la radiolyse ou la décomposition catalysée par des ions métalliques, voire encore utilisation d'un système  
20 redox.

A titre d'exemples particuliers d'amorceurs, on citera le peracétate de tert.butyle, le perdicarbonate de diéthyle, le peroxyde de benzoyle, le percarbonate d'isopropényle et de tert.butyle, et le peroxyde d'allyle et de tert.butyle, le peroxydicarbonate de di-n-butyle, le peroxydicarbonate de (4-tert-butylcyclohexyl), le peroxydicarbonate de  
25 di-sec-butyle, le peroxydicarbonate de bis (2-éthylhexyl), le peroxydicarbonate de dimyristyle, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxyneodécanoate de t-amyle, le peroxyneodécanoate de tert-butyle, le peroxy-pivalate de tert-amyle, le peroxy-pivalate de t-butyle, le peroxyde de bis (3,5,5-triméthyl hexanoyl), le peroxyde de bis (2-méthylbenzoyl), le peroxyde de didécanoyle, le peroxyde de di-octanoyle, le peroxyde de  
30

dilauroyle, le peroxydiéthylacétate de tert-butyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxy isobutyrate de tert-butyle, le 1,1-bis (tert-butylperoxy), le 3,3,5-triméthylcyclohexane, le 1,1-bis (tert-butylperoxy)cyclohexane, le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle, le peroxyisopropylcarbonate de tert-butyle, le 2,2-bis (tert-butylperoxy)butane, le peroxy stéarylcarbonate de tert-butyle et le peroxyacétate de tert-butyle.

On notera à ce sujet que la température de la réaction de fonctionnalisation proprement dite n'est pas critique, mais peut varier principalement en fonction de la nature de l'amorceur utilisé.

Conformément à une autre caractéristique de la présente invention, le rapport des concentrations molaires de l'éther couronne de départ et du composé peroxydique insaturé est compris entre 0,33 et 10. Le rapport particulier retenu, tel que cela sera illustré par les exemples ci-après, aura bien sûr une incidence sur le degré de fonctionnalisation.

On notera enfin que l'éther couronne fonctionnalisé ainsi obtenu sera séparé du milieu réactionnel par tout moyen approprié, en particulier par distillation.

Les éthers couronnes fonctionnalisés, objet de la présente invention, peuvent être utilisés tout d'abord comme intermédiaire de synthèse pour la préparation d'autres éthers couronnes à fonctionnalité très particulière. Ils peuvent également être utilisés en tant que tels, en tant qu'agents de complexation des ions, et en particulier des cations. Enfin, en fonction de la nature particulière du ou des radicaux de fonctionnalisation, les éthers couronnes, objet de la présente invention, peuvent être polymérisés entre eux par exemple par polycondensation. Ils peuvent également être soumis à une réaction de réticulation, en particulier dans le cas où chaque éther couronne comporte plusieurs radicaux de fonctionnalisation.

Enfin, les éthers couronnes fonctionnalisés selon l'invention peuvent également être greffés sur un support par exemple un polystyrène, une silice ou tout autre support habituellement utilisé tel que les résines de charge de colonne de séparation.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront à la lecture des exemples particuliers donnés ci-après à simple titre d'illustration non limitatif.

### Mode opératoire général

(Les conditions et résultats particuliers sont indiqués dans les schémas et tableaux figurant plus loin dans la description).

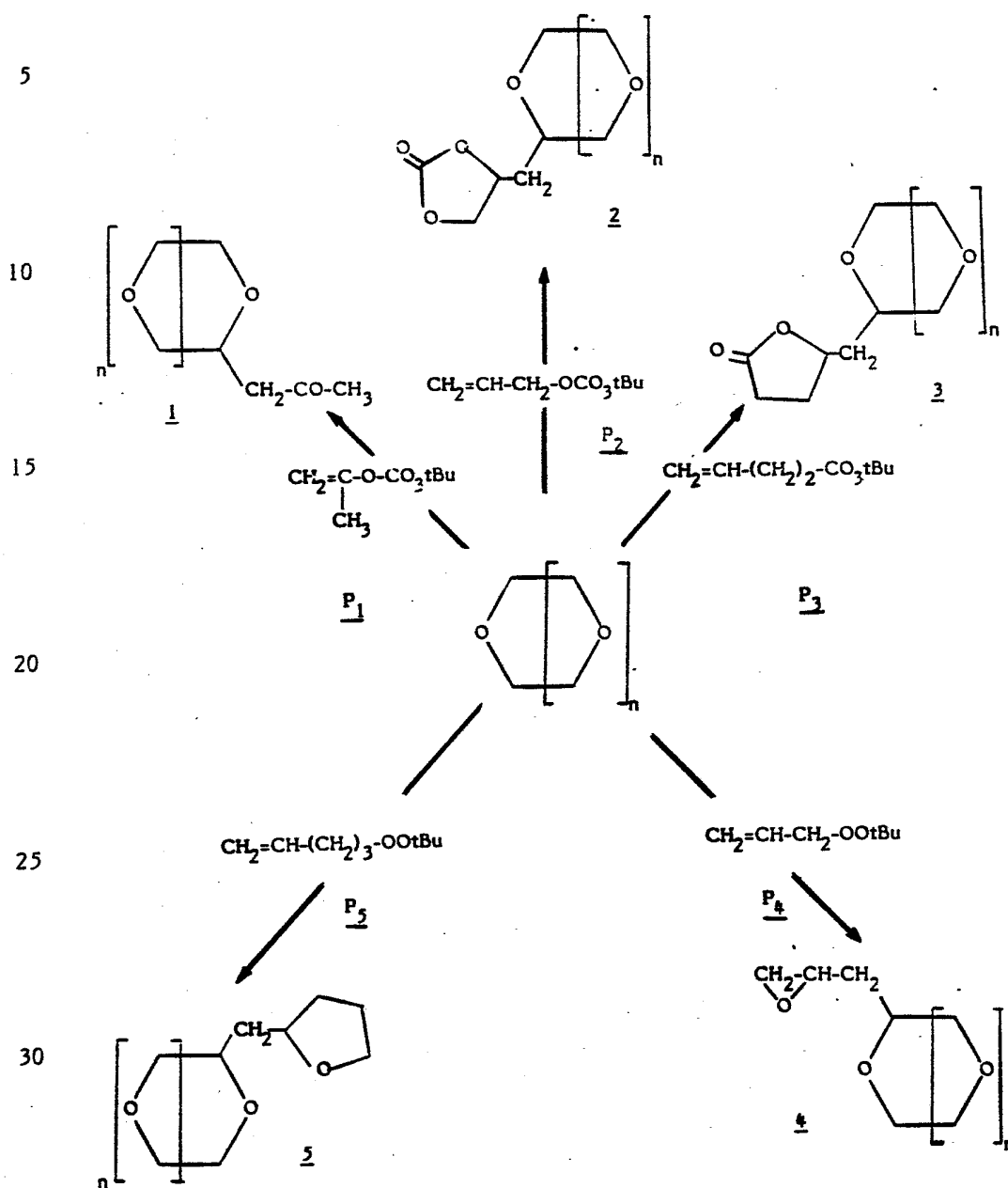
5 Le mélange réactionnel, constitué par un éther couronne et un  
dérivé peroxydique insaturé tel que défini précédemment, est chauffé sous  
atmosphère d'azote, dans un réacteur équipé d'un condenseur. Le tableau III  
ci-après précise la durée de la réaction  $t$  exprimée en heure et la  
température de réaction  $T$  exprimée en °C. L'éther couronne de départ en  
excès est alors éliminé par distillation, puis à partir du résidu, par nouvelle  
10 distillation, on sépare l'éther couronne substitué. Si nécessaire, il est  
possible de procéder à une purification complémentaire, par exemple par  
chromatographie liquide-solide ( $\text{SiO}_2$  ; solvant : diéthyléther-acétone). La  
pureté des éthers couronnes ainsi obtenus est vérifiée par chromatographie  
en phase gazeuse (3% OV-1/colonne WHP 80/100 Mesh-Intersmat<sup>®</sup> ICG  
15 112 F).

Dans chaque cas, il a également été procédé à l'analyse  
centésimale des produits obtenus. On observera que le pourcentage de  
carbones était généralement inférieur de l'ordre de 1,5% au pourcentage  
théorique calculé et celui d'hydrogène supérieur de l'ordre de 1%. Ces  
20 résultats doivent certainement être attribués à une présence d'eau (< 5%  
poids/poids).

D'autres caractéristiques physiques sont également indiquées  
dans les tableaux figurant ci-après, en particulier les résultats d'analyse de  
spectrométrie de masse ainsi que de spectre RMN.

25 Le choix des conditions particulières de réaction est  
principalement lié à la nature du composé peroxydique insaturé utilisé. En  
particulier, les conditions thermiques doivent être choisies de manière telle  
que ce dérivé peroxydique insaturé subit une décomposition spontanée la  
plus faible possible, de manière à ce que sa disparition s'effectue par un  
30 processus d'addition-réarrangement homolytique, seul processus permettant  
la fonctionnalisation du substrat. C'est ainsi qu'une température inférieure  
ou égale à environ 110°C est généralement choisie pour les peroxydes et  
une température inférieure ou égale à environ 80°C pour les peresters.

Une fois ce choix effectué la sélection de l'amorceur annexe  
sera effectuée de telle sorte qu'à la température de réaction, la  
décomposition d'environ 99% de ce dernier devra s'effectuer dans un temps  
raisonnable qui correspondra au temps de réaction.

**Schema 1** : fonctionnalisation homolytique d'éthers couronnes

a : n = 3

b : n = 4

c : n = 5

TABLEAU I : Dérivés de 12-O<sub>4</sub> éther couronne



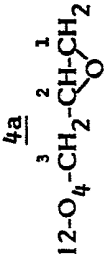
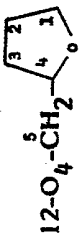
Composé	Rendement % (a)	T éb. °C/Torr	<sup>20</sup> n <sub>D</sub>	<sup>1</sup> H-RMN (CCl <sub>4</sub> /TMS) (ppm) (c)	<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>2</sub> /TMS) (ppm) (d)
$\begin{array}{c} \text{1a} \\ \text{3} \\ \text{12-O}_4\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \\ \text{2} \\ \text{1} \end{array}$	45	115/0,1	1,4710	2,1,s,3H(H <sub>1</sub> ); 2,4-2,6,m, 2H(H <sub>2</sub> ); 3,4-4,1,m, 15H (couronne)	C <sub>1</sub> :31,0 ; C <sub>3</sub> :45,8 ; CH <sub>2</sub> (couronne): 70,0-70,4-70,7-70,9-73,1 ; CH(couronne): 75,2 ; C <sub>2</sub> :207,1
$\begin{array}{c} \text{2a} \\ \text{4} \\ \text{12-O}_4\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{5} \\ \text{1} \end{array}$ 	30	170-180/0,01 (b)	1,4850	3,3-5,m	C <sub>4</sub> :35,4-36,6 ; C <sub>2</sub> et CH <sub>2</sub> (couronne): 69,2-69,8-70,0-70,3-70,5-70,8-72,6-72,9 ; C <sub>3</sub> et CH (couronne): 74,6-75,0-75,2- 75,5 ; C <sub>1</sub> : 155,2
$\begin{array}{c} \text{3a} \\ \text{5} \\ \text{12-O}_4\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{4} \\ \text{1} \end{array}$ 	38	170-180/0,01 (b)	1,4860	1,5-2,7,m,6H(H <sub>5</sub> ,H <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> ); 3,5-4,9,m,16H (couronne, H <sub>4</sub> )	C <sub>2</sub> ,C <sub>3</sub> :28,2-28,6; C <sub>5</sub> :37,4-38,5; CH <sub>2</sub> (couronne):69,4-70,3-70,6-71,4-73,0-73,5; C <sub>4</sub> et CH (couronne):75,9-76-77,8; C <sub>1</sub> :177,0

TABLEAU I (suite)

Composé	Rendement % (a)	T éb. °C/Torr	$n_D^{20}$	$^1\text{H-RMN}$ ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ) (ppm) (c)	$^{13}\text{C-RMN}$ ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) (ppm) (d)
$\text{4a}$  $12\text{-O}_4\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2$	60	110/0,05	1,4730	1,2-1,75,m, 2H( $\text{H}_3$ ); 2,2-3,m, 3H( $\text{H}_1, \text{H}_2$ ); 3,3-4, 15H(couronne)	$\text{C}_3$ :34,8-35,5; $\text{C}_1$ :46,8-47,5; $\text{C}_2$ :49,3-49,6; $\text{CH}_2$ (couronne):69,7-70,3-70,4-70,7-70,8-71,0-71,1-73,5-74; CH(couronne):77,4
$\text{5a}$  $12\text{-O}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	55	150/0,01	1,4775	1,15-2,2,m,6H( $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_5$ ); 3,25-4,3,m,18H(couronne, $\text{H}_1, \text{H}_4$ )	$\text{C}_2, \text{C}_3$ :25,6-25,7-31,74-31,85; $\text{C}_5$ :37,5-38,4; $\text{C}_1$ :67,5-67,6 ; $\text{CH}_2$ (couronne):69,6-70,3-70,4-70,5-70,6-70,8-70,9-71-73,5-74,5 ; $\text{C}_1$ et CH (couronne):75,8-76,1-77,1-77,3

(a) calculé relativement au dérivé peroxydique insaturé

(b) distillation au tube à boules

(c) spectromètre Bruker WP 60 CW. Les protons  $\text{H}_x$  sont liés au carbone numéroté X.(d) spectromètre Bruker WP 90 (22,63 MHz) (bande large  $^1\text{H}$  découplé)

TABLEAU II : 2,3-époxy propanation et acétylation d'éthers couronnes 15-O<sub>5</sub> et 18-O<sub>6</sub>

Composé	Rendement % (a)	T éb. °C/Torr	<sup>20</sup> n <sub>D</sub>	<sup>1</sup> H-RMN (CCl <sub>4</sub> /TMS) (ppm) (c)	<sup>13</sup> C-RMN (CDCl <sub>3</sub> /TMS) (ppm) (d)
<u>1b</u> 15-O <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>3</sup> -CO-CH <sub>3</sub> <sup>1</sup>	47	120-125/0,01	1,4720	2,1,s, 3H(H <sub>1</sub> ); 2,5-2,8,m, 2H(H <sub>2</sub> ); 3,4-4,1,m, 19H (couronne)	C <sub>1</sub> :30,6; C <sub>3</sub> :46,0; CH <sub>2</sub> (couronne):70,0- 70,1-70,3-70,6-70,8-72,7; CH(couronne): 75,2; C <sub>2</sub> :206,9
<u>1c</u> 18-O <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>3</sup> -CO-CH <sub>3</sub> <sup>1</sup>	30	155/0,001 (b)	1,4720	2,1,s, 3H(H <sub>1</sub> ); 2,4-2,7,m, 2H(H <sub>2</sub> ); 3,4-4,1,m,23H (couronne)	C <sub>1</sub> :30,9; C <sub>3</sub> :45,9; CH <sub>2</sub> (couronne): 69,6- 70,5-70,8-73; CH(couronne):75,1; C <sub>2</sub> :207,3
<u>4b</u> 15-O <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>3</sup> -CH <sup>2</sup> -CH <sup>1</sup> -O	55	125-130/0,1	1,4750	1,3-1,8,m, 2H(H <sub>2</sub> ); 2,25- 3,1,m, 3H(H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub> ); 3,25- 4,m, 19H (couronne)	C <sub>3</sub> :34,8-35,5; C <sub>1</sub> :46,5-47,2; C <sub>2</sub> :49,2- 49,4; CH <sub>2</sub> (couronne):69,5-70,1-70,3-70,5- 70,7-70,8-70,9-73,2-73,6; CH(couronne): 77,2
<u>4c</u> 18-O <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>3</sup> -CH <sup>2</sup> -CH <sup>1</sup> -O	50	155/0,001 (b)	1,4752	1,3-1,9,m, 2H(H <sub>2</sub> ); 2,15- 3,1,m, 3H(H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub> ); 3,3- 4,1,m, 23H (couronne)	C <sub>3</sub> :34,35-35,0; C <sub>1</sub> :46,3-46,9; C <sub>2</sub> :48,9- 49,1; CH <sub>2</sub> (couronne):68,9-69,4-70,2-70,4- 73,2-73,6; CH(couronne):76,5

(a) calculé relativement au dérivé peroxydique insaturé  
 (b) distillation au tube à boules  
 (c) spectromètre Bruker WP 60 CW. Les protons H<sub>x</sub> sont liés au carbone numéroté x  
 (d) spectromètre Bruker WP 90 (22,63 MHz) (bande large <sup>1</sup>H découplé)

TABLEAU III : Conditions des réactions de fonctionnalisation

Dérivé peroxydique insaturé $\underline{P_x}$	(a)	Initiateur	Rapport molaire $\underline{P_x}$ /Initiateur	T°C	t
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-OCO}_2\text{tBu}$	$\underline{P_1}$	perdicarbonate de diéthyle ou peroxyde de benzoyle	1 - 0,2 1 - 0,1	60 80	12 h 24 h
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OCO}_2\text{tBu}$	$\underline{P_2}$	peroxyde de benzoyle	1 - 0,1	80	24 h
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{tBu}$	$\underline{P_3}$	peroxyde de benzoyle	1 - 0,1	80	24 h
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OOtBu}$	$\underline{P_4}$	peracétate de t-butyle	1 - 0,1	110	12 h
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-OOtBu}$	$\underline{P_5}$	peracétate de t-butyle	1 - 0,5	110	12 h

(a) Rapport : éther couronne/dérivés peroxydique insaturés = 10

TABLEAU IV : Analyse élémentaire

5

	Composé	C calculé	H calculé	C trouvé	H trouvé
10	<u>1a</u>	56,88	8,68	55,71	8,64
	<u>2a</u>	52,17	7,30	52,39	7,37
	<u>3a</u>	56,92	8,08	55,42	8,18
15	<u>4a</u>	56,88	8,68	55,13	8,71
	<u>5a</u>	59,98	9,29	57,13	9,04
20	<u>1b</u>	56,50	8,75	55,49	8,74
	<u>1c</u>	56,23	8,81	55,07	8,97
	<u>4b</u>	56,50	8,75	55,17	8,80
25	<u>4c</u>	56,23	8,81	54,60	8,86

30

On indiquera en outre ci-après deux exemples supplémentaires illustrant la pluri-fonctionnalisation d'éthers couronnes.

### 1. Polyépoxydation

Une addition lente du mélange peroxydique à l'éther couronne donnant de meilleurs résultats que le chauffage direct des trois composés, on décrira ci-après ce mode opératoire:

5 L'éther couronne ( $10^{-2}$  mole) est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et protégé par un desséchant ; ce ballon est muni d'une tubulure latérale par laquelle arrive l'aiguille d'une seringue à travers un septum. Le ballon est placé dans un bain d'huile régulé à  $110^{\circ}\text{C}$  à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. Un barreau aimanté placé dans  
10 le ballon réalise l'homogénéité du milieu durant l'addition du mélange : peroxyde d'allyle et de t.butyle ( $2.10^{-2}$  mole)

et

peracétate de t.butyle ( $10^{-3}$  mole).

15 Cette addition se fait à l'aide d'un pousse-seringue ayant un débit de 0,66 ml/heure (seringue de 10 ml). Après la fin de l'addition on maintient le mélange à la même température 12 h de plus.

Une simple distillation au tube à boules permet de séparer l'éther couronne monoépoxydé, puis le diépoxydé et le triépoxydé.

### 2. Acétylation d'un éther-couronne monoépoxydé

20 Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant et protégé par un desséchant, on place l'éther-couronne monoépoxydé ( $2.10^{-2}$  mole), le percarbonate d'isopropényle et de t.butyle ( $1.10^{-2}$  mole) et le perdi-carbonate de diéthyle ( $2.10^{-3}$  mole). Le ballon est plongé dans un bain à  
25  $60^{\circ}\text{C}$  et maintenu à cette température pendant 12 heures.

Par distillation fractionnée on récupère l'éther couronne monoépoxydé qui n'a pas réagi puis l'éther couronne difonctionnel.

30 On indiquera enfin dans le tableau V ci-après les rendements en dérivés mono- di- ou triépoxydés en fonction du rapport molaire entre l'éther couronne de départ et le dérivé peroxydique insaturé.

**TABLEAU V**  
Rendement par rapport à l'éther couronne de départ consommé (mole %)

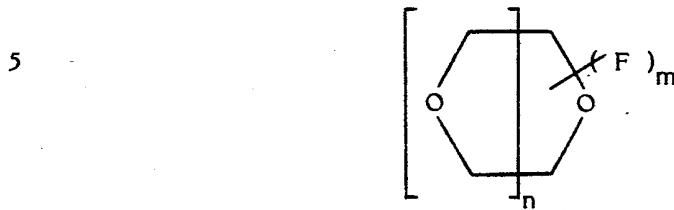
Couronne	Rapport molaire peroxyde	peracétate de t.butyle	Monoépoxyde	Diépoxyde	Triépoxyde	Rendement global par rapport au peroxyde d'allyle
12-O <sub>4</sub> 2	1	0,1	50	10	-	58
12-O <sub>4</sub> Monoépoxyde 2	1	0,1	-	60	3	51
12-O <sub>4</sub> 1	2	0,1	23	15	5	33
12-O <sub>4</sub> 1	2	0,1	30	23	10	47
12-O <sub>4</sub> 1	3	0,1	18	22	14	32

addition en 5 h

addition en 7 h

R E V E N D I C A T I O N S

1/ Ethers couronnes fonctionnalisés répondant à la formule générale (I) :



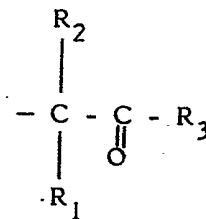
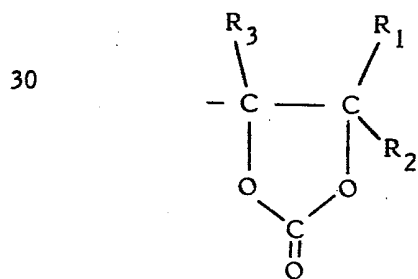
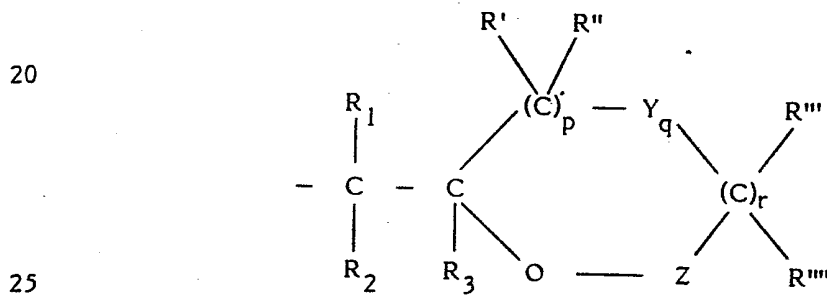
10 dans laquelle

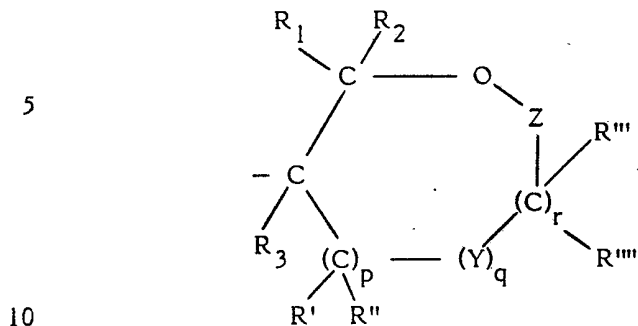
$n = 3, 4, 5, 6, 7$  ou  $8$

$m = 1, 2, 3$  ou  $4$

15 chaque liaison pénétrante dans le cycle, portant un groupe de fonctionnalisation F, peut être attachée à n'importe quel atome de carbone du cycle,

les groupes F, identiques ou différents, sont choisis parmi :





dans lesquelles :

15 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont choisis parmi H, aryle, cyano, halogéno et les groupes R, -SOR et SO<sub>2</sub>R où R, représente un groupe C<sub>1-10</sub> alcoyle, C<sub>1-10</sub> alcényle ou C<sub>1-10</sub> alcynyle, lesdits groupes étant linéaires ou ramifiés et pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy, aryloxy, alcoxycarbonyle, carbonyle, halogéno, aryle, nitrile ou un groupe organométallique de formule -M(X)<sub>3</sub> dans laquelle M = Si ou Sn et les symboles X, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle ;

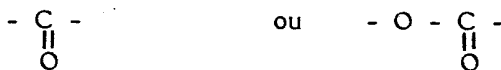
25 R', R'', R''' et R''', identiques ou différents, sont choisis parmi H, C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle, les radicaux R' et R'' d'une part et R''' et R'''' d'autre part, pouvant en outre former ensemble un groupe carbonyle ;

30

Y est choisi parmi Si, Sn, O, SO, SO<sub>2</sub>,  $\overset{\text{A}}{\text{N}}$ , avec A choisi parmi H, C<sub>1-5</sub> alcoyle, C<sub>1-5</sub> alcényle, C<sub>1-5</sub> alcynyle ou aryle ;

5

Z représente une liaison directe, Si, Sn, ou encore un groupe



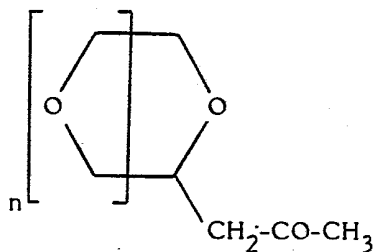
10

q = 0 ou 1

O ≤ p + q + r + (nombre d'atomes de la chaîne principale de Z) ≤ 4.

2/ Ethers couronnes fonctionnalisés selon la revendication 1, répondant à la formule générale :

15

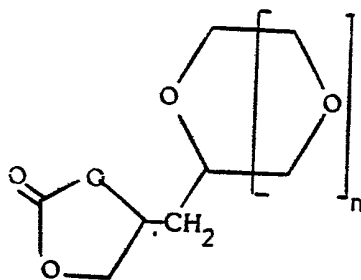


20

dans laquelle : n = 3, 4 ou 5.

3/ Ethers couronnes fonctionnalisés selon la revendication 1, répondant à la formule générale :

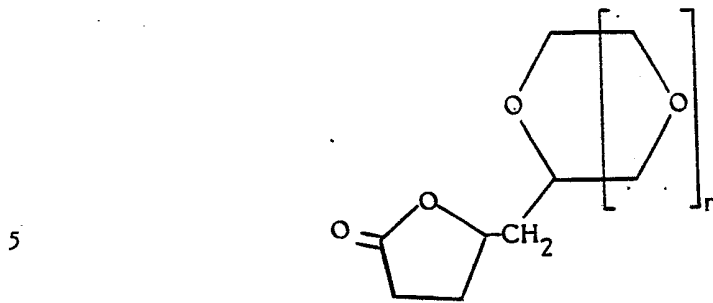
25



30

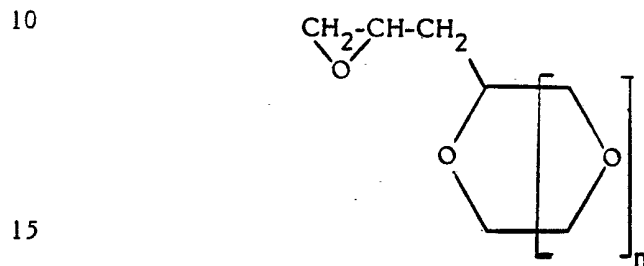
dans laquelle : n = 3, 4 ou 5.

4/ Ethers couronnes fonctionnalisés selon la revendication 1, répondant à la formule générale :



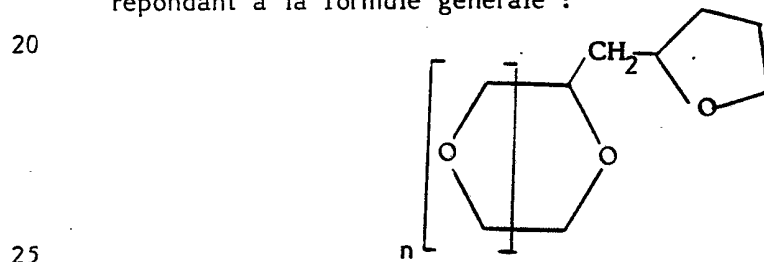
dans laquelle :  $n = 3,4$  ou  $5$ .

5/ Ethers couronnes fonctionnalisés selon la revendication 1, répondant à la formule générale :



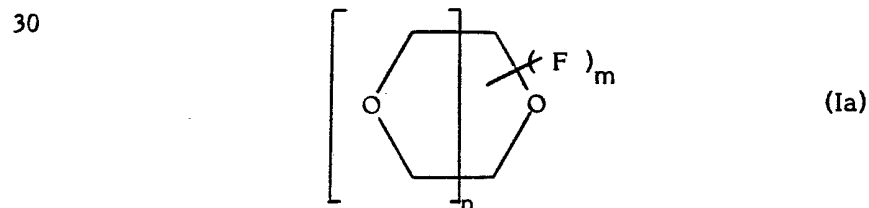
dans laquelle :  $n = 3,4$  ou  $5$ .

6/ Ethers couronnes fonctionnalisés selon la revendication 1, répondant à la formule générale :



dans laquelle :  $n = 3,4$  ou  $5$ .

7/ Procédé de préparation d'un composé de formule générale (I) tel que mentionné à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un éther couronne de formule (Ia) :

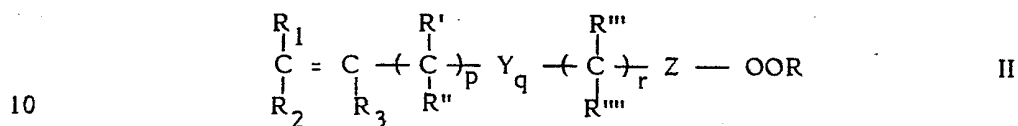


dans laquelle :

m peut prendre les valeurs de 0 à 4,

les autres symboles ayant les significations données à la  
 revendication 1,

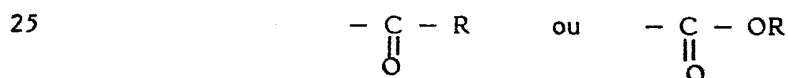
avec un composé peroxydique insaturé de formule générale (II) :



dans laquelle :

R représente

- un groupe  $C_{1-10}$  alcoyle,  $C_{1-10}$  alcényle ou  $C_{1-10}$  alcynyle, lesdits groupes étant linéaires ou ramifiés et pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy, aryloxy, alcoxy-carbonyle, carbonyle, halogéno, aryle, nitrile ou un groupe organométallique de formule  $-M(X)_3$  dans laquelle  $M = Si$  ou  $Sn$  et les symboles X, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux  $C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle ou aryle ; ou bien
- un groupe acyle de formule



dans lesquelles R a la signification donnée ci-dessus,

ou encore

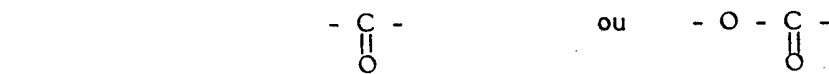
- un groupe organométallique de formule  $-M(X)_3$  dans laquelle  $M = Si$  ou  $Sn$  et les symboles X, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux  $C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle ou aryle ;

5  $R_1, R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi H, le groupe R défini ci-dessus, aryle, cyano, halogéno et les groupes  $-SOR$  et  $-SO_2R$  où R a la signification donnée ci-dessus ;

10  $R', R'', R'''$  et  $R''''$ , identiques ou différents, sont choisis parmi H,  $C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle ou aryle, les radicaux  $R'$  et  $R''$  d'une part et  $R'''$  et  $R''''$  d'autre part, pouvant en outre former ensemble un groupe carbonyle ;

15 Y est choisi parmi Si, Sn, O, SO,  $SO_2$ ,  $-\overset{A}{N}-$ , avec  $A = H, C_{1-5}$  alcoyle,  $C_{1-5}$  alcényle,  $C_{1-5}$  alcynyle ou aryle ;

Z représente une liaison directe, Si, Sn, ou encore un groupe



$q = 0$  ou  $1$

$0 \leq p + q + r + (\text{nombre d'atomes de la chaîne principale de Z}) \leq 4.$

25 8/ Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réaction est initiée par un processus radicalaire.

9/ Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que l'on ajoute au milieu réactionnel un amorceur, notamment choisi parmi le peracétate de tert.butyle, le perdicarbonate de diéthyle, le peroxyde de benzoyle, le percarbonate d'isopropényle et de tert.butyle, le  
30 peroxyde d'allyle et de tert.butyle.

10/ Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le rapport des concentrations molaires d'éthers couronnes de départ et de composés peroxydiques insaturés est compris entre 0,33 et 10.

5 11/ Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'éther couronne fonctionnalisé est séparé du milieu réactionnel par distillation.

12/ Application des composés de formule générale (I) selon la revendication 1, en tant qu'agents de complexation d'ions, en particulier le cation, ou bien en tant que catalyseur de transfert de phase.