

**ETUDE DE LA REACTION DE DETERBUTYLATION  
DU *p*-TER-BUTYLCALIX(4)ARENE EN MILIEU HETEROGENE  
EN PRESENCE DE  $\text{NiSO}_4/\gamma\text{Al}_2\text{SO}_3$**

**B.YAO\*, J. BASSUS\*\*, R.LAMARTINE\*\***

*\*Institut National Polytechnique Houphouët Boigny,  
Laboratoire d'Etude Technologique et de Procédé ; B.P. 1093 Yamoussoukro. Côte d'Ivoire*

*\*\* Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de chimie Industrielle.  
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, FRANCE.*

(Reçu le 23/03/2000 - Révisé le 21/11/2000)

---

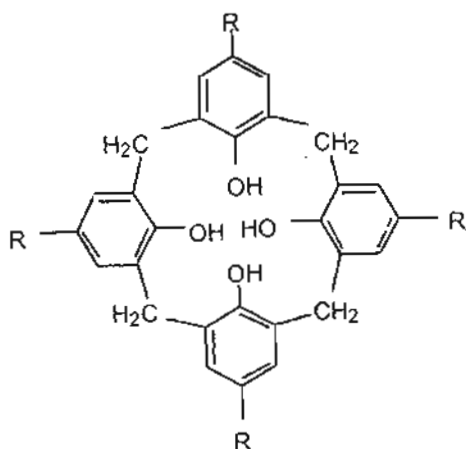
**Summary :** We describe the behaviour of *p*-tert-Butyl-calix(4)arene in heterogeneous system. A limitation phenomenon appears when the reaction is carried out at solid state. This phenomenon decreases when the mixture is finely powdered and disappears when the reaction occurs in solution. In this last case, a yield of about 65 % is obtained.

**Key Words :** Calixarene, deterbutylation, solid state reaction

---

## I - INTRODUCTION

Les calixarènes sont des composés polyphénoliques cycliques présentant une cavité. Du fait de cette caractéristique, ces molécules présentent un intérêt particulier dans le domaine de la chimie supramoléculaire. C'est en 1942 que Zinke et Ziegler ont mis en évidence la première structure tétramérique par condensation du formaldéhyde et des phénols paraalkylés en présence de solution de soude aqueuse [1-2].



**Figure 1 :** Structure tétramérique cyclique d'après Zinke et Ziegler

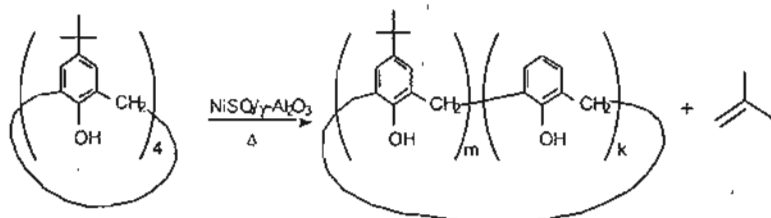
Les études de fonctionnalisation de ces molécules se sont essentiellement inspirées de celles effectuées sur les phénols, ce qui a permis la synthèse d'un grand nombre de produits dérivés des calixarènes de base. Cependant, malgré une littérature importante attestant des efforts de recherche réalisés, il subsiste des points insuffisamment explorés tels que les alkylations et les désalkylations à l'état solide ou en phase liquide sur la partie aromatique de ces molécules par catalyse hétérogène. Cela est très certainement dû aux problèmes de sélectivité et de purification qui surgissent lorsqu'on entreprend de telles réactions [3]. Or, la conduite de ces réactions en milieu complètement ou partiellement hétérogène dans le cas des calixarènes par exemple peut présenter un grand intérêt compte tenu de la faible solubilité de ces macrocycles dans les solvants organiques usuels. Ce travail présente l'étude de ces systèmes dans ces conditions.

Le catalyseur utilisé, sulfate de Nickel supporté sur alumine- $\gamma$  ( $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) peut être considéré comme un catalyseur de type Friedel et Crafts si l'on se réfère à la définition qu'en donne G. Olah [4].

En effet, cet auteur regroupe sous le nom de catalyseurs de Friedel et Crafts, les acides protoniques ou les acides de Lewis avec ou sans co-catalyseur.

## II - REACTION DE L'ETAT SOLIDE ORGANIQUE

### 2.1 - Equation de la réaction



$m + k = 4$ ,  $m$  et  $k$  sont des entiers naturels

$m = 0$ ,  $k = 4$  : calix[4]arène 1

$m = 1$ ,  $k = 3$  : calix[4]arène tridèterbutylé 2

$m = 2$ ,  $k = 2$  : calix[4]arène bidèterbutylé 3

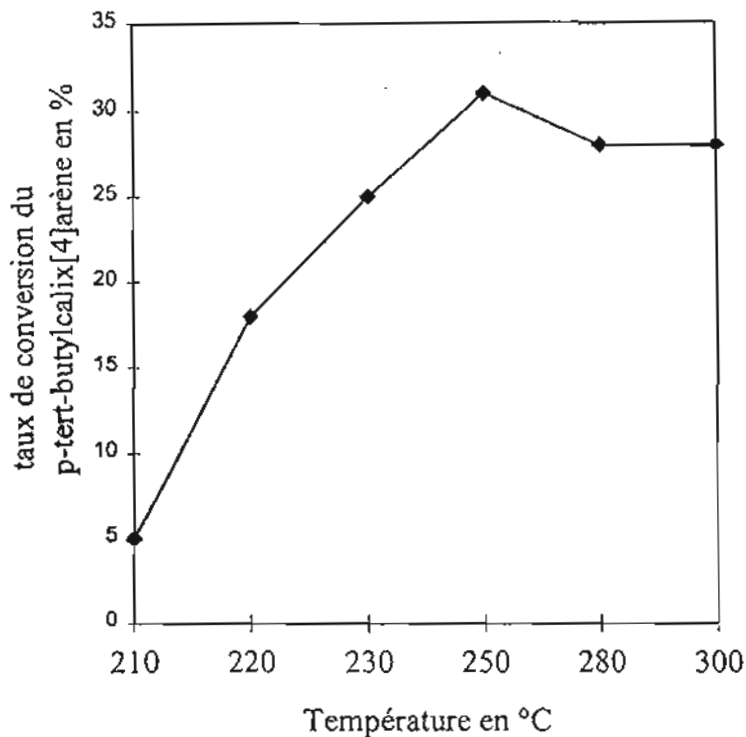
$m = 3$ ,  $k = 1$  : calix[4]arène tridèterbutylé 4

$m = 4$ ,  $k = 0$  : p-tert-butylcalix[4]arène 5

**Figure 2** : Equation de la réaction

### 2.2 - Résultats et discussions

Dans un premier temps, l'influence de la température sur le taux de conversion est étudiée en fixant le rapport massique catalyseur/calixarène à 3. La figure 3 donne une représentation graphique des résultats obtenus.



**Figure 3 :** Evolution de la réaction en fonction de la température après 3 heures de réaction.

Cette courbe indique que le catalyseur n'est véritablement actif qu'au delà de 210 °C. Il est à noter aussi que le taux de conversion du produit de départ 5 augmente avec la température, ce qui est en accord avec l'endothermicité de la réaction de déterbutylation. La température de conversion optimale est de 250 °C. On constate cependant une stabilisation de ce taux de conversion à partir de 250 °C. Ce fait laisse entrevoir une possible superposition d'un autre phénomène qui pourrait être une limitation diffusionnelle, phénomène classique dans le cas des réactions mettant en œuvre des réactifs solides. Cette limitation peut se situer à deux niveaux.

D'une part, si l'on considère un grain de calixarène, seules les parties en contact avec les grains de catalyseur sont transformées. Ces parties transformées formeraient une couche de cendre adhérente en surface qui empêcherait l'accessibilité des sites catalytiques aux parties intérieures non transformées. D'autre part, la limitation peut se situer au niveau de la diffusion du co-produit fluide formé (isobutène) vers l'extérieur.

Sans entrer dans une étude technique de ce type de modèle qui nécessiterait la connaissance des dimensions des particules, de la cinétique etc., il est possible par des tests simples de vérifier les hypothèses émises. Par exemple, le mélange ayant déjà réagi pendant trois heures lors d'un essai noté essai 1 est de nouveau broyé puis soumis à une nouvelle réaction notée essai 2. Les résultats illustrés par la figure 4 montrent que pour l'essai 1, le produit majoritaire est le p-tert-butyl-calix[4]arène 5 tandis que pour l'essai 2, le produit majoritaire est le calix[4]arène 1.

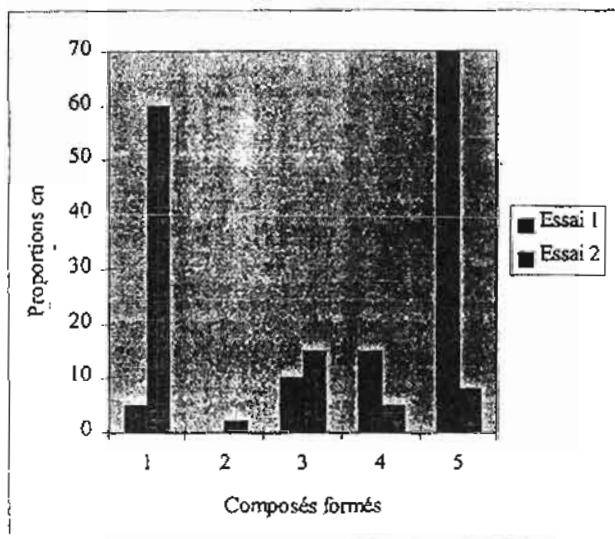
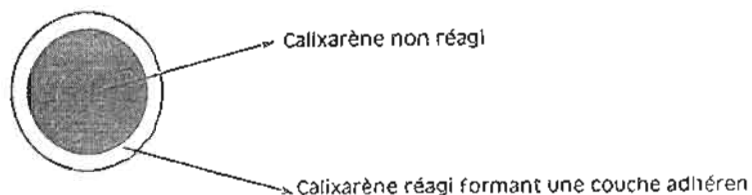


Figure 4 : Comparaison des résultats des essais 1 et 2

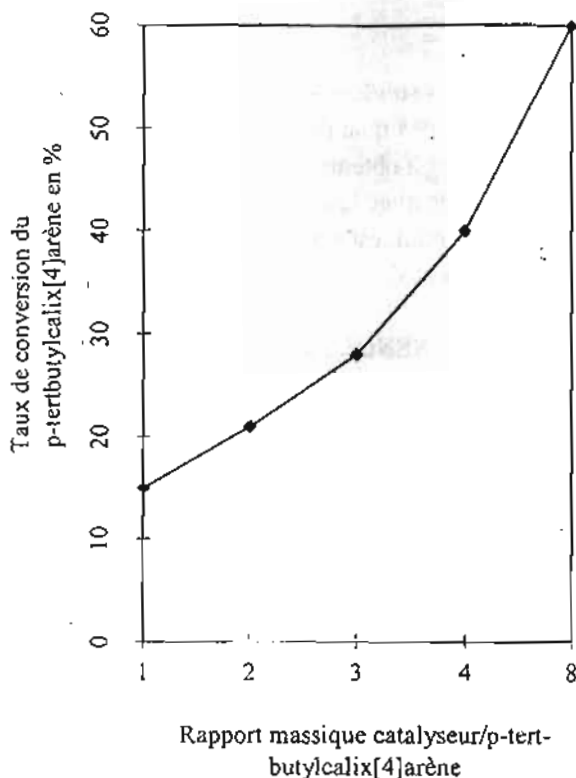
Ce résultat confirme que nous avons bien un problème de limitation due au fait qu'il y a formation d'une couche adhérente autour de la particule de calixarène comme le montre la figure 5.



**Figure 5 :** Grain de calixarène au cours de la réaction

Dans un deuxième temps, compte tenu du fait que les taux de conversion de 5 obtenus ne dépassaient pas 30%, nous avons envisagé de faire varier le rapport massique catalyseur/calixarène afin de voir si cela permettait d'obtenir des résultats meilleurs.

Pour ce faire, la température de la réaction et le débit de circulation d'azote sont respectivement fixés à 250 °C et 15 mL/min. Il faut souligner qu'une telle démarche peut se justifier puisqu'il est bien connu que dans une réaction solide-solide, le nombre de contacts catalyseur-substrat est un élément important. On peut penser en effet qu'une augmentation de la quantité de catalyseur peut contribuer à l'amélioration de ces contacts et partant, du taux de conversion de 5. La figure 6 rend compte des résultats expérimentaux obtenus.



**Figure 6 :** Evolution de la réaction en fonction du rapport massique (température = 250 °C; temps de réaction = 3h)

L'examen de ces résultats montre qu'effectivement, le taux de conversion du p-tert-butylcalix[4]arène augmente avec le rapport massique catalyseur/calixarène, ce qui confirme l'hypothèse d'une réaction solide-solide.

Ainsi, compte tenu de tous ces résultats, il est possible de dire que pour pouvoir mener de façon optimale la déterbutylation, il faut disposer d'un système d'agitation et de broyage interne au réacteur. Ainsi, dans la limite de notre système, il est possible de retenir que la déter-

butylation a lieu partiellement à l'état solide. Ce résultat peut présenter en soi un intérêt dans la mesure où des quantités non négligeables de produits monodébutylés, difficiles à obtenir dans le cas de la déterbutylation classique en phase liquide avec le chlorure d'aluminium se forment. On sait, en effet, que ce produit est nécessaire pour réaliser la monofonctionnalisation des calixarènes.

### III - REACTION EN PRESENCE DE SOLVANT

Théoriquement, la réaction en solution devrait conduire à une transformation plus importante compte tenu du fait que nous avons la possibilité d'agiter le mélange réactionnel et donc d'améliorer les contacts et les transferts de chaleur. En outre, que ce soit dans le cas d'une réaction en phase gazeuse<sup>[5]</sup> ou à l'état solide, il a été montré que le catalyseur n'est actif qu'à des températures supérieures à 200 °C. Il est donc intéressant de voir si c'est le cas en solution. Pour ce faire, la réaction est effectuée dans le 1,2,4-triméthylbenzène ( $\theta_{cb}$  168 °C) et dans la tétraline ( $\theta_{cb}$  209 °C). Comme on peut le constater, ces deux solvants possèdent un noyau benzénique, ce qui leur permet de jouer le rôle d'accepteur du groupe tertio-butyle. En effet, lorsque la déterbutylation du p-tert-butylcalix[4]arène se réalise, il est important que le groupe tertio-butyle qui se détache trouve un accepteur afin d'éviter soit une réalkylation du calix[4]arène obtenu et de limiter ainsi le rendement de déterbutylation, soit la formation de polyisobutène dans le milieu pouvant inhiber l'efficacité du catalyseur. Des travaux réalisés dans le dichloro-1,2-éthane montrent en effet que la réaction de déterbutylation n'a pas lieu si ce solvant est utilisé seul, tandis qu'elle a lieu de façon quasi-quantitative, en présence de phénol<sup>[6]</sup>.



### 3. 1 - Equation de la réaction

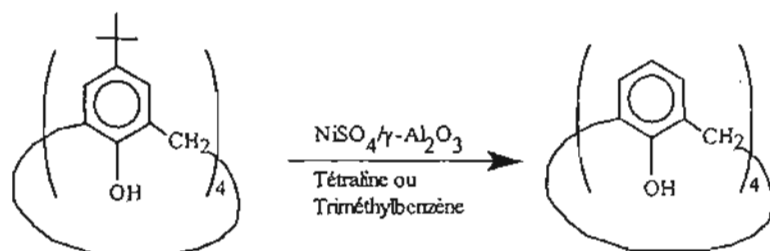


Figure 7 : Equation de la réaction

### 3. 2 - Résultats et discussion

La juxtaposition de deux spectres RMN à titre d'exemple (Figure 8) montre qu'il n'y a pratiquement pas de transformation dans le 1,2,4-triméthylbenzène alors qu'une transformation totale dans la tétraline avec un rendement de 65% en produit pur isolé est observée. Il est donc indispensable de conduire la réaction à des températures supérieures à 200 °C. Les résultats obtenus dans la tétraline confirment le fait qu'en solution, de meilleurs contacts catalyseur-calixarène et des meilleurs transferts de chaleur ont lieu.

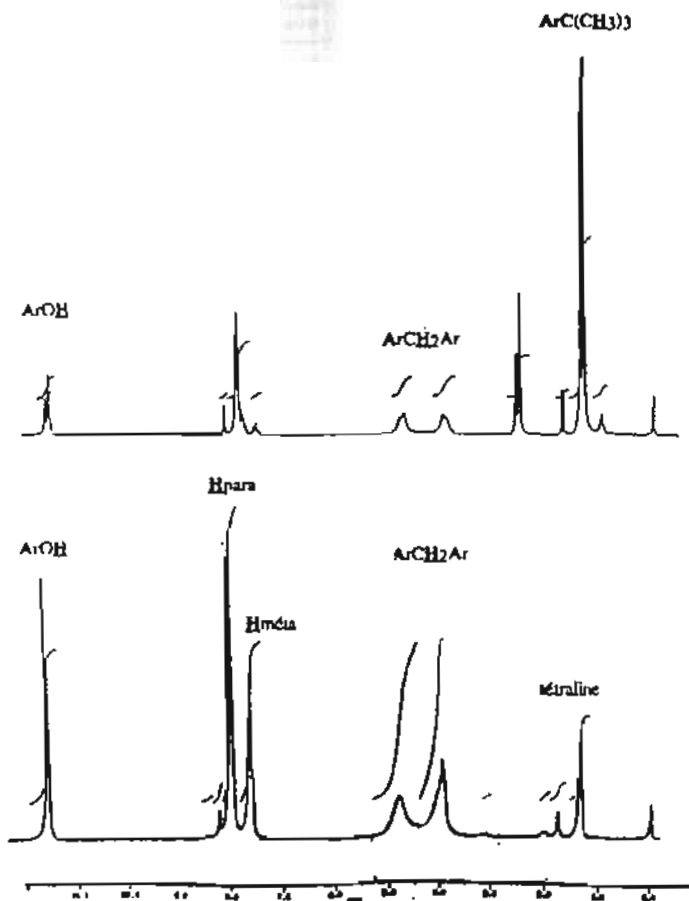


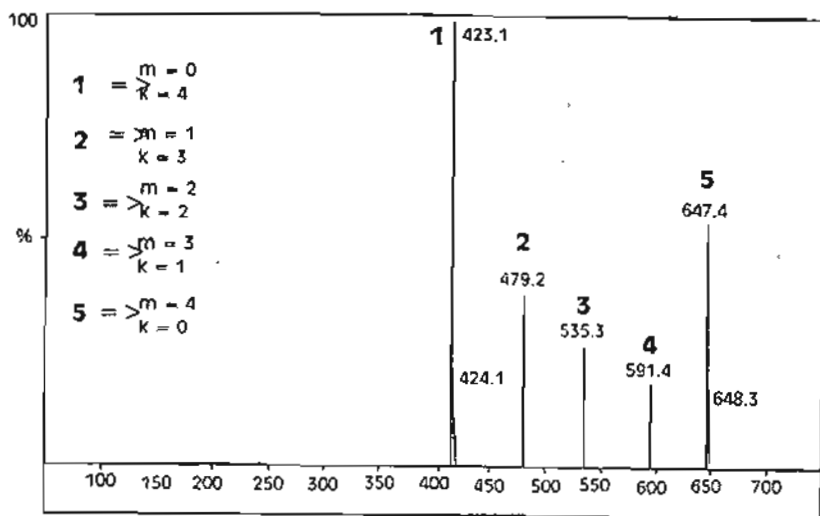
Figure 8 : Spectre RMN de la réaction dans le triméthylbenzène et dans la tétraline

#### IV - PROCEDURES EXPERIMENTALES

##### 4. 1 - réaction en phase solide

Le mélange du p-tert-butylcalix[4]arène et du catalyseur (rapport massique catalyseur/p-tert-butylcalix[4]arène = 3) est broyé au mortier

de façon à obtenir une poudre fine. Cette poudre est disposée dans un réacteur tubulaire. L'ensemble du dispositif est chauffé dans un four à régulation électronique sous un balayage d'azote avec un débit fixe de 15 mL/min. Au bout de 3 h de réaction, le chauffage est arrêté et le dispositif refroidi. Les produits organiques présents dans le mélange réactionnel sont ensuite extraits par percolation au chloroforme puis au toluène à l'aide d'un soxhlet. Les solvants organiques sont ensuite évaporés à pression réduite et le produit brut ainsi obtenu est analysé par chromatographie liquide haute performance (CLHP)<sup>[7]</sup>. Le taux de conversion prend en compte l'ensemble des produits de déterbutylation partielle et totale. La présence de l'ensemble de ces produits est confirmé par analyse MS électrospray dont un exemple est donné par la figure 9.



**Figure 9** - *Spectre de masse électrospray du produit obtenu pour un rapport massique catalyseur/calixarène = 8*

#### **4. 2 - Réaction en phase liquide**

Dans un tricol, on dispose 15 mL de solvant (1,2,4-triméthylbenzène ou tétraline), 1g de p-tert-butylcalix[4]arène et 3g de catalyseur sous atmosphère d'azote. Le mélange est porté à ébullition sous agitation pendant 5 heures. La phase organique est ensuite séparée du catalyseur solide par filtration sur papier filtre. Le solvant est évaporé à pression réduite. Le résidu est ensuite traité à l'éther éthylique et le précipité blanc obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange chloroforme-méthanol.

### **V - CONCLUSION**

Cette étude a montré que le catalyseur  $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permet d'effectuer la déterbutylation du p-tert-butylcalix[4]arène aussi bien à l'état solide qu'en solution. Dans le premier cas des problèmes de limitations diffusionnelles observés ne permettent pas de réaliser la réaction de façon satisfaisante. L'élimination de ces phénomènes de limitation par la conduite de la réaction en solution permet d'obtenir une transformation totale à condition d'utiliser un solvant susceptible de s'alkyler et dont la température d'ébullition est supérieure à 200 °C.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - ZINKE A., ZIEGLER E., BER., (1944), 77, 264.
- [2] - ZINKE A., ZIGEUNER G., HÖSSINGER K., HOGGMANN G., MONATSH., (1948), 77, 438.
- [3] - GUTSCHE C.D., CALIXARENES, J. FRASER STODDART, University of Sheffield, U.K.,1989, p 135.
- [4] - OLAH G. A., *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Interscience London, Edition 1963, Vol 1, New York.
- [5] - YAO B., BASSUS J., LAMARTINE R. GAUVRIT J-Y., LANTÉRI P., LONGERAY R., Bull. Soc. Chim. Fr, (1996), 133, 477.
- [6] - B. YAO, J. BASSUS, R. LAMARTINE, *Anales de Quimica Int. Ed* 1998, 94, 65.
- [7] - F. VOCANSON, Thèse présentée à l'Université Claude Bernard Lyon I, 1994.