



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39651 A1** (51) Cl. internationale : **B01J 27/00; B01J 31/06; B01J 27/14**
- (43) Date de publication : **31.07.2018**

-
- (21) N° Dépôt : **39651**
- (22) Date de Dépôt : **30.12.2016**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE IBN TOFAIL, Campus universitaire B.P 242 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **ELAADAD HALIMA ; BENZEKRI ZAKARIA ; CHAHINE ABDELKRIM ; BOUKHRIS SAID**
- (74) Mandataire : **IGOZAL MOHAMMED**

-
- (54) Titre : **NOUVEAU FILM CATALYSEUR HETEROGENE A BASE DE POLYSTYRENE-PHOSPHATE, UTILISABLE POUR LA REACTION DE KNOEVENAGEL**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau film catalyseur hétérogène solide à base de polystyrène et du triméthyl phosphate. Il s'agit d'une composition essentiellement homogène, stable, active, sous forme de film de diamètre micrométrique. La procédure de synthèse nécessite entre 20 à 60 minutes et s'effectue en seulement trois étapes, avec un isolement facile du film. Cette synthèse se fait à moindre coût et permet un gain d'énergie en comparaison à d'autres catalyseurs décrit dans l'état de la technique antérieur. Le présent film de polystyrène élaborés, possède un fort pouvoir catalytique dans la réaction de Knoevenagel: la vitesse de la réaction est grande, la réaction peut se faire avec ou sans solvant tout en récupérant des produits finaux de haute pureté. Le film catalyseur est facile à récupérer et peut être réutilisé jusqu'à cinq fois dans des réactions similaires de Knoevenagel.

**Nouveau film catalyseur hétérogène à base de polystyrène-phosphate,
utilisable pour la réaction de Knoevenagel**

Abrégé

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau film catalyseur hétérogène solide à base de polystyrène et du triméthyl phosphate. Il s'agit d'une composition essentiellement homogène, stable, active, sous forme de film de diamètre micrométrique. La procédure de synthèse nécessite entre 20 à 60 minutes et s'effectue en seulement trois étapes, avec un isolement facile du film. Cette synthèse se fait à moindre coût et permet un gain d'énergie en comparaison à d'autres catalyseurs décrit dans l'état de la technique antérieur. Le présent film de polystyrène élaborés, possède un fort pouvoir catalytique dans la réaction de Knoevenagel : la vitesse de la réaction est grande, la réaction peut se faire avec ou sans solvant tout en récupérant des produits finaux de haute pureté. Le film catalyseur est facile à récupérer et peut être réutilisé jusqu'à cinq fois dans des réactions similaires de Knoevenagel.

Mots clés : Film catalyseur hétérogène, polystyrène, triméthyl phosphate, réaction de Knoevenagel.

Description

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine de la catalyse hétérogène solide praticable dans la réaction de condensation de Knoevenagel.

Etat de la technique antérieur

Le terme « catalyse » est largement exploité dans tous les domaines de la chimie, et plus précisément dans l'industrie chimique. Le chimiste Suédois Jöns Jacob Berzelius (**J.J.Berzelius, *the formation of organic bodies*, Edinburgh New Philosophical Journal. 21(1836), 223-128**) a proposé le mot *catalyse* en 1835 pour décrire l'amélioration du déroulement des réactions chimiques. D'une façon générale, le terme catalyse rassemble l'ensemble des effets chimiques produits par des substances appelées « catalyseurs ». Les catalyseurs modifient la vitesse de la transformation d'une molécule en diminuant la barrière d'activation de cette dernière « la cinétique catalytique » (**É.Bordes-Richard, *la catalyse hétérogène*, l'actualité chimique. 392(2015), 39-40**). On parle alors d'activité catalytique, qui permet de réduire le nombre d'étapes de la synthèse, d'abaisser énormément l'énergie d'activation, en apportant ainsi un net gain en énergie, en temps et en coût de synthèse.

Un catalyseur peut être homogène ou hétérogène. Il est dit homogène s'il appartient à la même phase que les réactifs, à l'encontre du catalyseur hétérogène qui lui ne fait pas partie de la même phase. La catalyse hétérogène reste la pierre angulaire de l'industrie chimique. En effet, les procédés actuels sont basés à 80 % sur la catalyse hétérogène, à 17 % sur la catalyse homogène et à 3 % sur la biocatalyse (**B.Coq, J.M.Basset, P.Caullet, et al. *Matériaux catalytiques et catalyse hétérogène*, l'actualité chimique. 338-339(2010), 64-73**). À l'inverse des catalyseurs hétérogènes, les catalyseurs homogènes sont alors moins attractifs de point de vue économique puisqu'ils ne peuvent pas être récupérés et réutilisés. C'est pour cette raison que l'utilisation d'un catalyseur hétérogène est recommandée, car il présente plusieurs avantages à la fois environnementaux et synthétiques.

En 1913 **Haber et Bosch** (**É.Bordes-Richard, *la catalyse hétérogène*, l'actualité chimique. 392 (2015), 39-40**) ont adopté le premier catalyseur hétérogène à base de fer, utilisé pour la synthèse industrielle de l'ammoniac NH_3 .

La découverte d'excellents pouvoirs catalytiques chez les polymères a donné une nouvelle voie dans le domaine des polymères (**Z.Yunlei, P.Jianming, C.Yao, S.Weidong,**

Y.Yongsheng, Y.Longbao, *HIPES template : Towards the synthesis of polymeric catalysts with adjustable porous structure, acid–base strength and wettability for biomass energy conversation, Chemical Engineering Journal* 283(2016) 956–970. En effet, cette découverte a permis le développement d'une nouvelle classe de matériaux : les polymères catalyseurs. Ces catalyseurs présentent une grande capacité à augmenter la vitesse de transformation et de séparation des produits synthétisés, améliorent la sélectivité de la réaction et sont facilement utilisables dans l'industrie. En plus, les catalyseurs à base de polymères améliorent la stabilité des réactions, sont non toxiques et non corrosifs et facilement recyclables **(S.Ley, I.Baxendale, R.Bream, P.Jackson, A.Leach, D.Longbottom, S.Taylor, *Multi-step organic synthesis using solid-supported reagents and scavengers : a new paradigm in chemical library generation, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions1, 23 (2000) 3815-4195).***

Dans l'industrie de la chimie fine, de nombreuses réactions nécessitent la mise en œuvre de catalyseurs. À titre d'exemples, on peut citer les réactions de saponification, de transestérification, d'aldolisation, de cétolisation, les réactions de Michael ou encore les réactions de condensations de Knoevenagel.

De façon plus large, la condensation de Knoevenagel est une réaction de synthèse organique importante. Il s'agit d'une condensation par déshydratation d'un composé carbonyle avec un composé de méthylène actif. Cette réaction permet la synthèse des composés carbonyles insaturés, qui mène à la production directe d'un grand nombre de composés utiles dans l'industrie, l'agriculture, la médecine et les sciences biologiques **(A.Franconetti, P.Domínguez-Rodríguez, D.Lara-García, R.Prado-Gotor, F.Cabrera-Escribano, *Native and modified chitosan-based hydrogels as green heterogeneous organocatalysts for imine-mediated Knoevenagel condensation. Applied Catalysis A : General.* 517(2016) 176–186).** Une telle réaction utilise généralement comme catalyseur un acide de Lewis ou une base homogène, dans un solvant organique et avec chauffage.

Les inventeurs ont confirmé que ces réactions, très utilisées en chimie fine et notamment pour créer des liaisons carbone-carbone et augmenter la longueur des chaînes carbonées, ont besoins de catalyseurs fournissant d'excellents rendements et réalisées en des temps très courts.

Dans les réactions de Knoevenagel, les catalyseurs les plus employés sont typiquement des bases liquides fortes telles que : les solutions d'hydroxydes, d'hydrures ou d'alcoxydes métalliques utilisées dans le cadre d'une catalyse homogène. L'inconvénient majeur de tels

catalyseurs est que leur utilisation à l'échelle industrielle conduit à une production non négligeable d'effluents salins qui influent sur l'environnement, et nécessitent des traitements ultérieurs qui se traduisent surtout en termes de coûts d'exploitation élevés.

D'autre part, les catalyseurs liquides basiques sont utilisés avec succès dans la réaction de condensation Knoevenagel (V.R.Hangarge, Dilip V. Jarikote, Murlidhar S. Shingare, *Knoevenagel condensation reactions in an ionic liquid*, *Green Chemistry*, 4(2002) 266-268) et (D.Z.Xu, Y.Liu, S.Shi, Y.Wang, *A simple, efficient and green procedure for Knoevenagel condensation catalyzed by [C₄dabco][BF₄] ionic liquid in water*, *Green Chemistry*, 12(2010) 514-517). Mais cela ne résout pas les problèmes de la catalyse, qui concernent la séparation des produits, la sélectivité et la réutilisation des catalyseurs. Pour pallier à ce problème, de nombreux efforts ont été réalisés durant ces dernières années afin de remplacer les catalyseurs liquides basiques par des catalyseurs solides hétérogènes qui montrent l'avantage de ne pas mener à la formation de sels décrits précédemment.

Ainsi, pour éviter les problèmes de dissolution du composé actif et de perte d'activité au cours du temps, on s'est tourné plus récemment vers l'utilisation de composés solides possédant en outre des propriétés catalytique fortes de façon intrinsèque.

Le brevet **CN104084230B** concerne un procédé de préparation d'un catalyseur solide à base d'oxyde de graphène et d'ammoniaque utilisé pour la réaction de Knoevenagel.

L'invention **WO2001066246A1** présente l'utilisation d'un solide de structure hydrotalcite intégrant des ions fluorures pour la catalyse basique de réactions de Michaël ou de Knoevenagel.

Il existe également des catalyseurs hétérogènes utilisés pour la réaction de Knoevenagel qui ont besoins de beaucoup de temps et plusieurs étapes pour se former, à titre de comparaison : l'oxyde de graphène **CN104084230B** nécessite plus de 8h de préparation avec une procédure en neuf étapes. Également le brevet **CN103936536A** présente un catalyseur hétérogène sous forme d'un matériau microporeux Cu-HKUST en présence d'un liquide ionique, élaboré en huit étapes en une durée de plus de 13h.

Exposé de l'invention

La présente invention concerne la synthèse d'un nouveau film catalyseur hétérogène à base de polystyrène-phosphate présentant de nombreux avantages par rapport aux catalyseurs cités dans l'état antérieur.

La synthèse a été réalisée en trois étapes :

1- Les solutions mixtes de polystyrène et de l'alcoxyde triméthyl phosphate ont été préparées dans le chloroforme, avec différentes concentrations, à la température ambiante sous l'agitation pour une durée de 15 à 30 min. Quatre échantillons ont été préparés F₀ (film de Ps), F₁, F₂ et F₃ (films de Ps-TMP) avec des rapports massiques TMP/Ps de 0 ; 0.6 ; 1.2 et 2.4 respectivement. Les solutions étaient claires, stables et homogènes.

2- Les films à base de Polystyrène-Phosphate (Ps-TMP) ont été élaborés sur des substrats en verre, en utilisant la technique du Doctor Blade (**figure 1**). L'étape 2 est réalisée dans une durée comprise entre 5 et 30 mn.

3- Les films ont été séchés dans l'étuve à 60 °C et stockés dans des conditions ambiantes.

La synthèse de ces films a montré un niveau très élevé de reproductibilité.

Les films synthétisés ont été caractérisés de la façon suivante : L'épaisseur des films en polystyrène a été mesurée à l'aide d'un micromètre. La structure, et la composition des films ont été étudiées en utilisant la densité (d), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la résonance magnétique nucléaire (RMN), et la spectrométrie de masse (SM). Les propriétés morphologiques ont été analysées à l'aide du microscope polarisant (MP). Pour étudier la nature des films en polystyrène, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (XRD). La décomposition thermique de ces films a été suivie par les techniques thermogravimétriques ATD /ATG.

Les résultats de cette série d'expérimentations sont les suivants :

- L'épaisseur du film obtenu est comprise entre 238 et 240 μm .
- La densité du film est mesurée à l'aide d'un pycnomètre. Cette densité diminue avec l'addition de triméthyl phosphate (TMP) (**tableau.1**). Cette diminution est due au fait que l'architecture moléculaire des films est devenue plus ordonné suite à la création de nouvelles liaisons entre le polystyrène et le TMP, ce qui augmente l'espace entre les chaînes principales des films.
- Les analyses spectroscopiques FTIR et RMN ont montré l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui caractérisent les interactions réalisées.

Pour le FTIR, tous les films en polystyrène montrent des bandes relatives aux vibrations des liaisons C=C du cycle aromatique entre 1475-1625 cm^{-1} . Les bandes observées à 760 cm^{-1} sont associées aux vibrations de déformation des liaisons aromatiques =C-H et C=C

du polystyrène. D'autres bandes d'absorption observées dans les films F_1 , F_2 et F_3 non observées dans le polystyrène (F_0) sont situées à 1279 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} , 848 cm^{-1} et 450 cm^{-1} . Elles sont attribuées respectivement aux modes de vibrations de $\text{P}=\text{O}$, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$, $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ et aux modes de déformation $\delta(\text{PO}_4^{3-})$. La présence de ces bandes indique que le triméthyl phosphate est intégré dans le polystyrène.

Les résultats de la RMN de ^1H , ^{13}C et ^{31}P des films à base de polystyrène (F_0) et $\text{P}_S\text{-TMP}$ (F_1 , F_2 et F_3) sont présentés dans le **tableau 2**.

Dans le spectre RMN ^1H du film en Ps (F_0), on repère des déplacements chimiques faibles entre 0,85-0,90 ppm qui correspondent aux protons des groupements méthyle CH_3 de polystyrène. Après ajout du TMP (F_1 , F_2 et F_3), ces groupements disparaissent au profit des protons ^1H des groupements méthyle de phosphate situés entre 3,73 à 3,77 ppm. De même, le carbone associé au méthyle CH_3 dans le film Ps (F_0) disparaît dans le spectre RMN ^{13}C pour les films F_1 , F_2 et F_3 . Dans la RMN de ^{31}P , les groupements phosphate PO_4 sont clairement désignés par un pic intense situé à environ 2,24 ppm.

- La masse moléculaire des films en polystyrène a été déterminée par électropulvérisation/ionisation-spectrométrie de masse (ESI-MS). Les valeurs moyennes obtenues pour la masse moléculaire sont calculées avec un écart-type (**tableau.3**).

- La morphologie des films en polystyrène a été suivie par le microscope polarisant. Les images ont été prises dans des conditions ambiantes. La surface des films en P_S a montré que les chaînes moléculaires sont disposées de manière aléatoire et désordonnée (**Figure.2**). Après l'insertion de TMP dans la matrice de polystyrène, la structure moléculaire est devenue plus ordonnée et agencée (**Figure.3**). Ce changement révèle la création de nouvelles liaisons chimiques entre le polystyrène et le TMP. Sur **la figure 3**, une de ces liaisons est indiquée par un cercle.

- Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) ne montrent aucune raie de diffraction, ce qui confirme la nature amorphe des films catalyseurs (**figure.4**).

- La décomposition thermique des films a été réalisée par des analyses thermogravimétriques ATD/ATG, dans le but de déterminer l'influence du phosphate dans le comportement thermique du polystyrène. Le film en Ps (F_0) est dégradé totalement à une température entre 303.0 °C et 425.1 °C et la perte de masse totale correspondante est de 98.7 % à 412 °C . La décomposition thermique est accompagnée de phénomènes énergétiques principalement endothermiques. Pour les films de $\text{P}_S\text{-TMP}$ (F_1), la dégradation est effectuée avec une perte de

masse totale de 96,7 % à 424,1 °C. Pour, les films de Ps-TMP (F₂) et (F₃), la dégradation est retardée jusqu'à 440.3 °C pour les films de Ps-TMP (F₂) (98.6 %) et 435.1 °C pour les films (F₃) (97.8 %).

L'effet catalytique du film synthétisé a été testé dans plusieurs types de réaction. Dans ce brevet la réaction de condensation de Knoevenagel est donnée comme exemple.

Dans un premier temps, la condensation de Knoevenagel est réalisée dans l'éthanol à température ambiante en absence et en présence de 0.01 g du catalyseur. Nous avons choisi comme réaction modèle la condensation du benzaldéhyde-**1a** (1 mmole) avec le malononitrile (1 mmole) (**figure.5**). Le rendement obtenu de l'alcène **3a** est de 8 % en absence du catalyseur, de 65 % avec le film F₀, de 90 % avec le film F₁, de 77 % avec le film F₂ et de 75 % avec le film F₃ (**Tableau.4**). Le temps de la réaction (sous agitation à température ambiante) est de 60 minutes. Il ressort de cette étude que le meilleur rendement de synthèse est obtenu avec le film catalytique **F₁**, ce qui indique que c'est le film catalytique le mieux adapté parmi ceux que nous avons testé pour réaliser cette réaction.

Afin de chercher les conditions optimales de la réaction, nous avons étudié l'influence des différents paramètres qui contrôlent l'évolution de la réaction à savoir : le solvant, la masse et la régénération du catalyseur (le nombre de fois d'utilisation du catalyseur) :

- **Effet du solvant** : De façon préférentielle, en se basant sur le fait que les solvants peuvent influencer le déroulement d'une transformation chimique et altérer l'activité du film catalytique **F₁**, nous avons étudié l'effet de différents solvants sur la condensation de Knoevenagel. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 5**. L'activité catalytique du film catalyseur **F₁** a été remarquablement influencée par les solvants. La réaction dans le solvant EtOH a donné le meilleur rendement (90 %), tandis que la réaction dans les solvants MeOH, Butanol, Isopropanol et en absence du solvant a fourni des rendements de 85 %, 80 %, 78 % et 80 % respectivement. Aucune corrélation claire entre la polarité du solvant et l'activité catalytique n'a été observée. Ce résultat peut être attribué à des interactions spécifiques entre le solvant et l'état de transition, d'une part, et entre les solvants possédants un ou plusieurs hétéroatomes, d'autre part.

-**Effet de la masse en absence du solvant** : L'idéal serait l'utilisation de ce catalyseur dans les conditions les plus écologiques, à savoir les réactions sans solvants. Pour ce faire et afin de déterminer une éventuelle influence de la masse du catalyseur, nous avons effectué la condensation du malononitrile avec le benzaldéhyde (sans solvant) en utilisant différentes

masses du film catalyseur F_1 . Les rendements obtenus, après 60 minutes de la réaction à température ambiante, sont représentés sur la **figure 6**.

Conformément à nos prévisions, la **figure 6** montre clairement que le rendement de la réaction dépend de la masse de catalyseur F_1 . L'activité catalytique du film a été remarquablement influencée par la quantité du catalyseur : un rendement de 81 % pour une masse de 0.12 mol %, de 83 % pour 0.14 mol % et un rendement de 84% pour 0.17 mol %. Donc la masse optimal du catalyseur F_1 est de 0.17 mol % (0.018 g).

-Etude de la régénération du catalyseur : L'étude de la régénération d'un nouveau catalyseur est une étape importante en catalyse. Pour cela, la réutilisation de notre catalyseur F_1 dans la réaction de Knoevenagel est étudiée dans les conditions optimales (F1 avec une masse de 0.018g, sans solvant). Les résultats sont représentés sur la **figure.7**. Le présent catalyseur peut être utilisée jusqu'à cinq fois en gardant son efficacité et sa productivité.

- Etude de l'activité catalytique du film F_1 pour la synthèse d'autres alcènes : Nous avons défini précédemment les conditions optimales pour la catalyse de la réaction de Knoevenagel (la réaction du benzaldéhyde avec le malononitrile). Pour tester l'activité catalytique du catalyseur F_1 , nous avons étudié sa capacité catalytique pour la synthèse d'autres alcènes. Le procédé consiste à réaliser la condensation des méthylènes activés **2** sur les aldéhydes **1** en fonction du temps afin de déterminer le temps idéal pour la formation de chaque alcène (**figure.8**). Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau.6**. D'après ces résultats, nous constatons que : Les temps de la réaction varient en fonction de la nature des aldéhydes aromatiques. Le film catalyseur F_1 a bien montré qu'il est un bon catalyseur de la condensation de Knoevenagel des aldéhydes aromatiques avec le malononitrile. Les rendements obtenus sont supérieurs à 84 % (84 % pour $R = C_6H_5$, 94% pour $R = 4-ClC_6H_4$, 95 % pour $R = 2,4-Cl_2C_6H_3$, 96 % pour $R = 4-MeC_6H_4$, 94 % pour $R = 4-NO_2C_6H_4$ et 94 % pour $R = 2,3-(Ome)_2C_6H_3$).

Ainsi, les films catalyseurs synthétisés sont testés sur la réaction de Knoevenagel avec des rendements qui dépassent 84 %. En outre ces films présentent plusieurs avantages : l'état solide les rend facilement réutilisables. La composition ne contient pas de produits toxiques. L'absence de solvant dans les réactions catalysées respecte l'environnement. Les caractéristiques du nouveau catalyseur (rendement, masse, temps de réaction, régénération, absence de solvant, facilité de l'isolement) le rend facilement utilisables dans l'industrie.

Revendications :

1- Synthèse d'un film catalyseur hétérogène solide à base de polystyrène et du triméthyl phosphate.

2- Film catalyseur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que sa synthèse est réalisée en trois étapes seules :

- préparation d'une solution (F₁) mixte de polystyrène et de l'alcoxyde triméthyl phosphate avec un rapport massique TMP/Ps de 0.6, à la température ambiante, sous l'agitation et pour une durée de 20 min. La solution obtenue est claire, stable et homogène.

- la solution (F₁) est étalée sur un substrat en verre en utilisant la technique du Doctor Blade.

- les films sont séchés durant 15 mn à l'étuve à 60°C et stockés dans des conditions ambiantes.

3- Film catalyseur selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que :

- l'épaisseur du film obtenu est comprise entre 238 et 240 µm.

- la densité du film est de 1.5044.

- les analyses spectroscopiques (FTIR et RMN) et morphologiques (MP) indiquent l'incorporation du triméthyl phosphate dans la matrice de polystyrène.

- la masse moléculaire du film obtenu est de 10573 g/mol.

- le film catalyseur est amorphe selon le spectre de diffraction des rayons X.

- la dégradation du film catalyseur obtenu est effectuée avec une perte de masse totale de 96,7 % à 424,1°C.

4- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 3, caractérisé par le fait que son utilisation dans des réactions de catalyse : la condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde-1a (1 mmole) avec le malononitrile (1 mmole) donnant comme produit final l'alcène 3a, offre des rendements de 8 % en absence du catalyseur et de 90 % en présence du film catalyseur (F1) pour un temps de réactions de 60 mn.

5- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 4, caractérisé par le fait que la réaction de condensation du benzaldéhyde-1a (1mmole) avec le malononitrile, peut se faire avec ou sans solvant avec les performances suivantes :

- Solvant EtOH 90 %

- Solvant MeOH 85 %

- Solvant Butanol 80 %

- Solvant Isopropanol 78 %

- Sans solvant 80 %

6- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 5 caractérisé par le fait que la réaction de condensation du benzaldéhyde-**1a** (1mmole) avec le malononitrile, sans solvant, donne les meilleurs rendements pour les masses du film catalyseur **F₁** de 0.12 mol % (rendement de 81 %), 0.14 mol % (rendement de 83 %) et 0.17 mol % (rendement de 84% : rendement optimal).

7- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 6, caractérisé par le fait que la régénération du nouveau catalyseur, dans les conditions optimales (masse de 0.17 mol % et sans solvant) peut être réalisée jusqu'à cinq fois en gardant son efficacité et sa productivité.

8- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 3, caractérisé par le fait que son utilisation dans d'autres réactions de condensation de Knoevenagel du méthylènes activés **2** (1 mmole) avec aldéhydes **1** (1 mmole) donne des rendements supérieurs à 84 % (84 % pour R=C₆H₅, 94 % pour R=4-ClC₆H₄, 95 % pour R=2,4-Cl₂C₆H₃, 96 % pour R=4-MeC₆H₄, 94 % pour R=4-NO₂C₆H₄ et 94 % pour R=2,3-(Ome)₂C₆H₃).

9- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 8, caractérisé par le fait que la composition des films catalyseurs ne contient pas de produits toxiques. L'absence de solvant dans les réactions catalyse respecte l'environnement. Les caractéristiques du nouveau catalyseur (rendement, masse, temps de réaction, régénération, absence de solvant, facilité de l'isolement) le rend facilement utilisables dans l'industrie.

Liste des tableaux :**Tableau.1** : Densité des films en Ps (F₀) et Ps-TMP (F₁, F₂, et F₃)

Films en polystyrène	Densité
F ₀	1.6848
F ₁	1.5044
F ₂	1.3003
F ₃	1.2636

Tableau.2 : Résultats RMN ¹H, ¹³C, ³¹P des films en Ps (F₀) et Ps-TMP (F₁, F₂ et F₃)

RMN δ (ppm)	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃
¹ H	CH/Bz, 7,07-7,09, (m) CH ₂ Cl ₂ , 5.33, (t) CH, 1.50-1.53 ,(d) CH ₂ , 1.28 (s) CH ₃ , 0.85-0.90 (t)	CH/Bz, 7,09, (m) CH ₂ Cl ₂ , 5.33, (t) (OCH ₃) ₃ PO, 3.74-3.78, (d) CH, 1.74, (d) CH ₂ , 1.30 (s)	CH/Bz, 7,08, (m) CH ₂ Cl ₂ , 5.33, (t) (OCH ₃) ₃ PO, 3.74-3.77, (d) CH, 1.63, (d) CH ₂ , 1.29 (s)	CH/Bz, 7,08, (m) CH ₂ Cl ₂ , 5.33, (t) (OCH ₃) ₃ PO, 3.73-3.77, (d) CH, 1.48-1.63, (d) CH ₂ , 1.29 (s)
¹³ C	C-Bz, 145.4-145.7 C/Bz, 125.65 CH ₂ Cl ₂ , 52.6-54.1 CH, 44 CH ₂ , 40.39 CH ₃ , 29.67	C-Bz, 145.02-145.82 C/Bz, 125.49-128.04 CH ₂ Cl ₂ -(OCH ₃) ₃ PO, 52.6-54.1 CH, 46.15-46.53 CH ₂ , 40.37	C-Bz, 145-145.81 C/Bz, 125.37-128.28 CH ₂ Cl ₂ -(OCH ₃) ₃ PO, 52.68-54.13 CH, 46.10 CH ₂ , 40.40	C-Bz, 145-145.8 C/Bz, 125.66 CH ₂ Cl ₂ -(OCH ₃) ₃ PO, 52.6-54.1 CH, 46.1 CH ₂ , 40.37
³¹ P		(OCH ₃) ₃ PO 2.25	(OCH ₃) ₃ PO 2.25	(OCH ₃) ₃ PO 2.24

Tableau.3 : Masses moléculaires des films F₀, F₁, F₂ et F₃

Films en polystyrène	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃
Σ _m	190801.39	190314.52	199792.95	189259.12
Σ _z	18	18	19	18
Masse moyenne M	10600	10573	10515	10514

Tableau 4 : Rendements obtenus après 60 min d'utilisation des films catalyseurs

Réaction	Catalyseur	Temps (min)	Rendement (%)
1	--	60	8
2	F ₀	60	65
3	F₁	60	90
4	F ₂	60	77
5	F ₃	60	75

Tableau 5 : Effet du solvant sur la condensation pour le film catalyseur

Réaction	Solvant	Temps (min)	Rendement (%)
1	EtOH	60	90
2	MeOH	60	85
3	Butanol	60	80
4	Isopropanol	60	78
5	Sans solvant	60	80

Tableau 6 : Généralisation de la synthèse des alcènes 3a-f.

Composés	R	Temps (min)	Rendement%
3a	C ₆ H ₅	60	84
3b	4-ClC ₆ H ₄	6	94
3c	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	12	95
3d	4-MeC ₆ H ₄	9	96
3e	4-NO ₂ C ₆ H ₄	5	94
3f	2,3-(Ome) ₂ C ₆ H ₃	10	92

Liste des figures

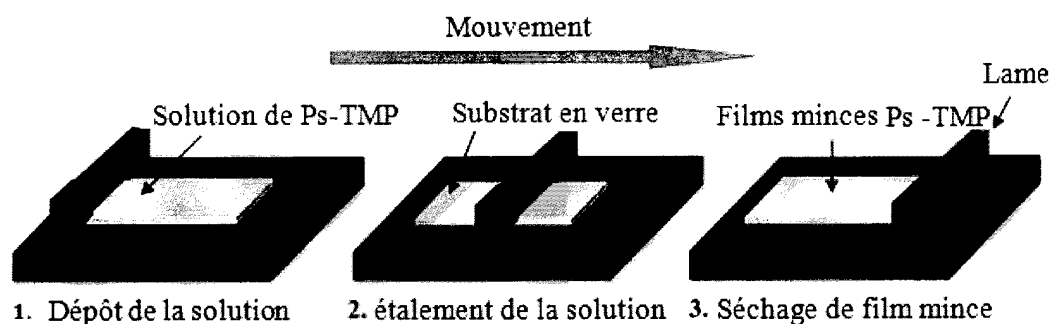


Figure.1 : Synthèse des films en Ps et Ps-TMP par la méthode de Doctor Blade

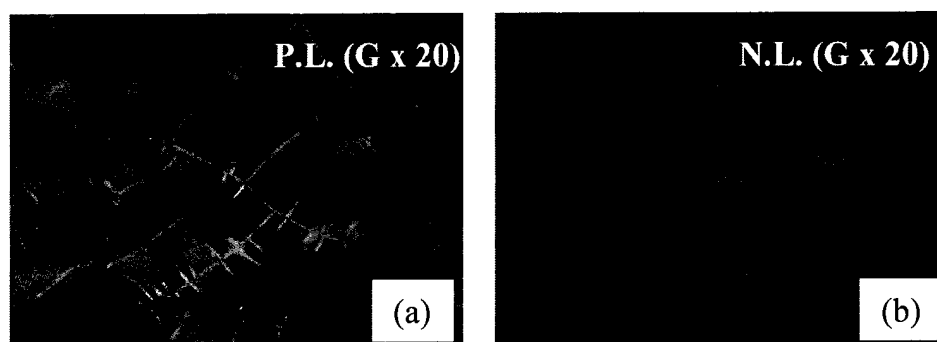


Figure.2 : Images des films en P_s prise par le microscope polarisant.
 (a) surface du film sur une lumière normale (x 20)
 (b) surface du film sur une lumière polarisée (x 20)

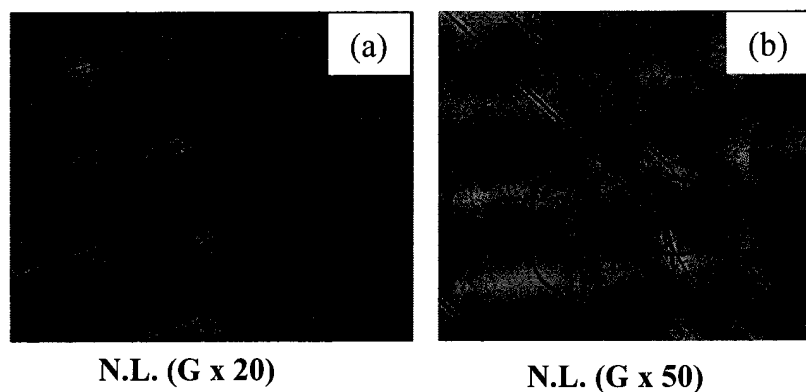


Figure.3 : Les images des films en P_s -TMP prises par le microscope polarisant.
 (a) surface de films sur une lumière normale (x 20)
 (b) surface des films sur une lumière normale (x 50)

N.L : lumière normale
 P.L : lumière polarisée

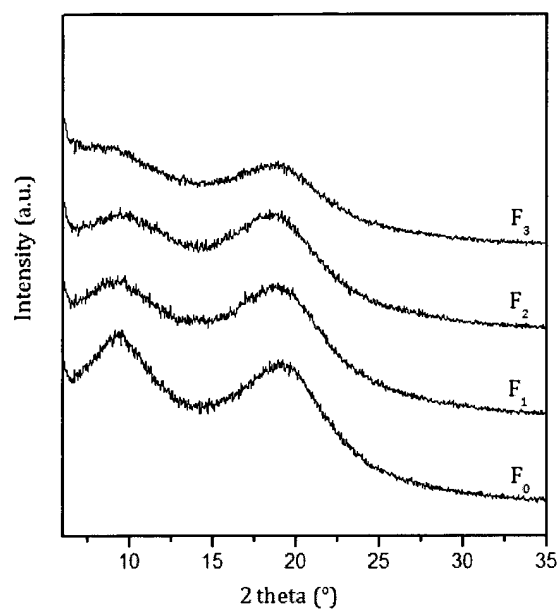


Figure.4 : Spectres de diffraction des rayons X sur des films en Ps 0 (F_0) et Ps-TMP : 0.6(F_1), 1.2 (F_2) et 2.4 (F_3).

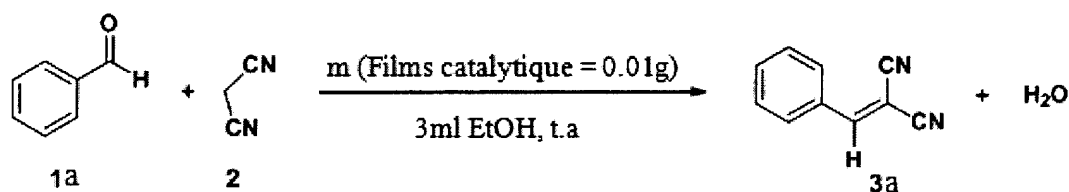


Figure.5 : Réaction de la condensation Knoevenagel en présence du film catalyseur

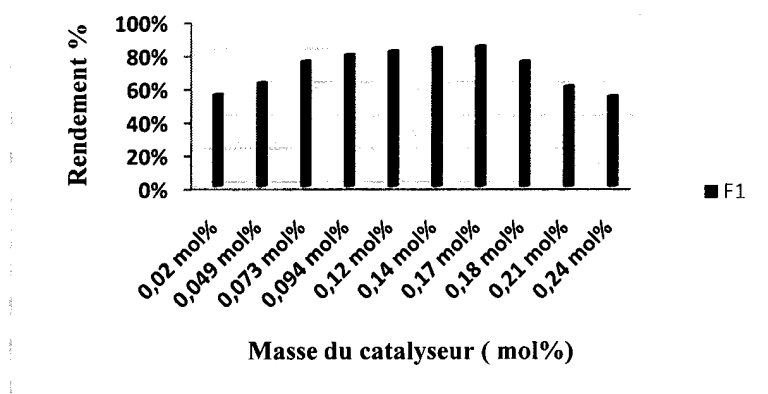


Figure.6 : Effet de la masse du catalyseur F_1

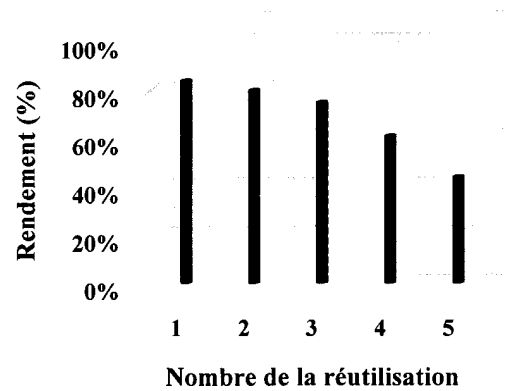


Figure.7 : Réutilisation du catalyseur F₁

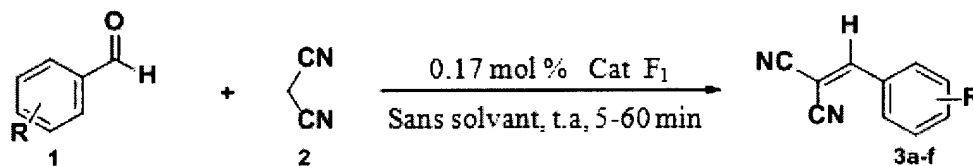


Figure.8 : Synthèse des alcènes 3a-f

Revendications :

1- Synthèse d'un film catalyseur hétérogène solide à base de polystyrène et du triméthyl phosphate.

2- Film catalyseur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que sa synthèse est réalisée en trois étapes seules :

- préparation d'une solution (F₁) mixte de polystyrène et de l'alcoxyde triméthyl phosphate avec un rapport massique TMP/Ps de 0.6, à la température ambiante, sous l'agitation et pour une durée de 20 min. La solution obtenue est claire, stable et homogène.
- la solution (F₁) est étalée sur un substrat en verre en utilisant la technique du Doctor Blade.
- les films sont séchés durant 15 mn à l'étuve à 60°C et stockés dans des conditions ambiantes.

3- Film catalyseur selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que :

- l'épaisseur du film obtenu est comprise entre 238 et 240 µm.
- la densité du film est de 1.5044.
- les analyses spectroscopiques (FTIR et RMN) et morphologiques (MP) indiquent l'incorporation du triméthyl phosphate dans la matrice de polystyrène.
- la masse moléculaire du film obtenu est de 10573 g/mol.
- le film catalyseur est amorphe selon le spectre de diffraction des rayons X.
- la dégradation du film catalyseur obtenu est effectuée avec une perte de masse totale de 96,7 % à 424,1°C.

4- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 3, caractérisé par le fait que son utilisation dans des réactions de catalyse : la condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde-**1a** (1 mmole) avec le malononitrile (1 mmole) donnant comme produit final l'alcène **3a**, offre des rendements de 8 % en absence du catalyseur et de 90 % en présence du film catalyseur (F₁) pour un temps de réactions de 60 mn.

5- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 4, caractérisé par le fait que la réaction de condensation du benzaldéhyde-**1a** (1mmole) avec le malononitrile, peut se faire avec ou sans solvant avec les performances suivantes :

- Solvant EtOH 90 %
- Solvant MeOH 85 %
- Solvant Butanol 80 %

- Solvant Isopropanol 78 %

- Sans solvant 80 %

6- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 5 caractérisé par le fait que la réaction de condensation du benzaldéhyde-1a (1mmole) avec le malononitrile, sans solvant, donne les meilleurs rendements pour les masses du film catalyseur **F₁** de 0.12 mol % (rendement de 81 %), 0.14 mol % (rendement de 83 %) et 0.17 mol % (rendement de 84% : rendement optimal).

7- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 6, caractérisé par le fait que la régénération du nouveau catalyseur, dans les conditions optimales (masse de 0.17 mol % et sans solvant) peut être réalisée jusqu'à cinq fois en gardant son efficacité et sa productivité.

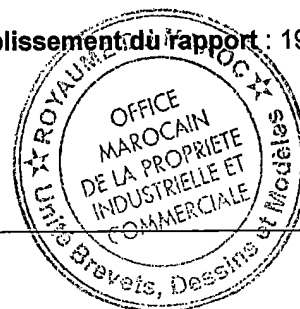
8- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 3, caractérisé par le fait que son utilisation dans d'autres réactions de condensation de Knoevenagel du méthylènes activés **2** (1 mmole) avec aldéhydes **1** (1 mmole) donne des rendements supérieurs à 84 % (84 % pour R=C₆H₅, 94 % pour R=4-ClC₆H₄, 95 % pour R=2,4-Cl₂C₆H₃, 96 % pour R=4-MeC₆H₄, 94 % pour R=4-NO₂C₆H₄ et 94 % pour R=2,3-(Ome)₂C₆H₃).

9- Film catalyseur selon les revendications de 1 à 8, caractérisé par le fait que la composition des films catalyseurs ne contient pas de produits toxiques. L'absence de solvant dans les réactions catalyse respecte l'environnement. Les caractéristiques du nouveau catalyseur (rendement, masse, temps de réaction, régénération, absence de solvant, facilité de l'isolement) le rend facilement utilisables dans l'industrie.



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39651	Date de dépôt : 30/12/2016
Déposant : UNIVERSITE IBN TOFAIL	
Intitulé de l'invention : NOUVEAU FILM CATALYSEUR HETEROGENE A BASE DE POLYSTYRENE-PHOSPHATE, UTILISABLE POUR LA REACTION DE KNOEVENAGEL	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 19/01/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
8 Pages
- Revendications
9
- Planches de dessin
5 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01J27/00, B01J27/14, B01J31/06

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US2015224491 A1; HYUNDAI MOTOR CO LTD [KR] et AL; 2015-08-13 Paragraphe [0061], [0068]	1-9
X	US6127301 A, SUMITOMO CHEMICAL CO [JP], 20001003 Colonne 5 Lignes 65-66, Colonne 8 Lignes 49-51	1-9
X	US2002102612 A1, HARVARD COLLEGE [US], 2002-08-01 Paragraphe [0094], [0122]	1-9
X	US6121182 A, JAPAN POLYOLEFINS CO LTD [JP], 2000-09-19 Colonne 19 Ligne 61-63, Colonne 20, Ligne 60-62	1-9
X	US2004030054 A1, DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST [CN], 2004-02-12 Paragraphe [0004], [0015]	1-9

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 4 : Remarques de clarté*

L'objet des revendications 2, 4-6 et 8 manque de clarté au sens de l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

la revendication 2 est une revendication produit caractérisé par son procédé d'obtention qui n'est pas admise dans le cas présent, et qui peut être reformulée comme suit : « procédé ou méthode d'élaboration d'un film catalyseur... ».

L'objet des revendications 4-6 et 8 concerne des revendications d'utilisation et non pas des revendications produits, cette catégorie de revendication peut être formulée comme suit : « utilisation d'un film catalyseur dans/pour... ».

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-9	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-9	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US2015224491 A1
D2 : US6127301 A
D3 : US2002102612 A1
D4 : US6121182 A
D5 : US2004030054 A1

1. Nouveauté (N) & Activité inventive (AI) :

Les documents D1-D5 (voir passages dans la partie 2 : rapport de recherche) divulguent séparément un catalyseur solide à base de polystyrène et du triméthyl phosphate.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-9 sont considérées comme des revendications de produits en tant que telles et par suite ne remplissent pas le critère de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-9 manque de nouveauté et n'implique pas une activité inventive conformément aux articles 26 & 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.