



**HAL**  
open science

# Etude du mécanisme de syndiorégulation de la polymérisation anionique de la 2-vinylpyridine en présence d'acides de Lewis organo-aluminiques

Philippe Hubert

► **To cite this version:**

Philippe Hubert. Etude du mécanisme de syndiorégulation de la polymérisation anionique de la 2-vinylpyridine en présence d'acides de Lewis organo-aluminiques. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : . tel-00006718

**HAL Id: tel-00006718**

**<https://theses.hal.science/tel-00006718>**

Submitted on 20 Aug 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1003

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX-I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

**Philippe HUBERT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

*Spécialité* : CHIMIE DES POLYMERES

---

**ETUDE DU MECANISME DE SYNDIOREGULATION  
DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DE LA 2-VINYLPYRIDINE  
EN PRESENCE D'ACIDES DE LEWIS ORGANO-ALUMINIQUES**

---

*Soutenu le 11 Octobre 1993*

*Après avis de :*

MM. T.E. HOGEN-ESCH  
P. REMPP

*Rapporteurs*

*Devant la Commission d'Examen formée de :*

MM. P. REMPP            Directeur de Recherche, CNRS-Strasbourg  
M. FONTANILLE        Professeur, Université Bordeaux-I  
T.E. HOGEN-ESCH      Professeur, University of Southern California (Los Angeles)  
A. SOUM                Professeur, ENSCPB Bordeaux

*Président*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Examineur*

*Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de l'Université de Bordeaux-I. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à son directeur, Monsieur le Professeur Michel FONTANILLE, de m'y avoir accueilli dans de très bonnes conditions, et de l'intérêt constant qu'il a manifesté à propos de ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur Paul REMPP, Directeur de Recherches au C.N.R.S.-I.C.S. de Strasbourg, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury et d'avoir par ailleurs, accepté de juger l'ensemble de mes travaux. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Théo E. HOGEN-ESCH, Professeur à l'Université du Sud de la Californie, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la charge de rapporteur, ainsi que de sa participation à ce jury. Je le remercie à cet égard pour sa grande disponibilité.*

*Je voudrais enfin remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Alain SOUM, pour m'avoir accordé toute sa confiance et guidé tout au long de cette étude grâce à de nombreux conseils avisés.*

*Tous mes remerciements s'adressent également d'une part, à toute l'équipe du L.C.P.O., au personnel de l'Institut du Pin et son directeur, Monsieur le Professeur Claude FILLIATRE, pour leur accueil chaleureux et la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignés durant ces quelques années et d'autre part, à Isabelle PIANET, Messieurs Bernard BARBE et Michel PETRAUD du C.E.S.A.M.O., qui m'ont fait partager leur compétence dans le domaine de la R.M.N., et qui ont toujours su faire preuve d'une grande disponibilité à mon égard. Je ne saurais oublier Messieurs Jean-Claude LARTIGUE et Jean PREMONT qui m'ont accompagné et soutenu sans faillir durant mon apprentissage de la technique du soufflage de verre.*

## SOMMAIRE

	page
<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>REFERENCES</b> .....	3

### CHAPITRE I

<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>
------------------------------

<b>I.1 - RAPPELS SUR LA POLYMERISATION ANIONIQUE DES MONOMERES VINyliques</b> .....	4
I.1.1 - Structure des organolithiens .....	5
I.1.2 - Réactivité des organolithiens .....	6
I.1.3 - Polymérisation de la 2-vinylpyridine .....	8
<b>I.2 - POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE DES MONOMERES VINyliques</b>	
I.2.1 - Généralités .....	13
I.2.2 - Polymérisation stéréospécifique des monomères vinyliques polaires .....	13
I.2.21 - Polymérisation stéréospécifique des acrylates .....	14
I.2.22 - Polymérisation stéréospécifique de l'o-méthoxystyrène .....	17
I.2.23 - Polymérisation stéréospécifique de la 2-vinylpyridine .....	17
I.2.24 - Polymérisation stéréospécifique de la 2-isopropénylpyridine.	20
<b>I.3 - POLYMERISATION SYNDIOSPECIFIQUE EN PRESENCE DE DERIVES ORGANO-ALUMINIQUES</b> .....	20
I.3.1 - Polymérisation syndiospécifique du méthacrylate de méthyle	22
I.3.2 - Polymérisation syndiospécifique de la 2-vinylpyridine .....	25
<b>REFERENCES</b> .....	26

II.1 - PURIFICATION DES REACTIFS .....	32
II.1.1 - Purification de la 2-vinylpyridine et autres pyridines substituées .....	32
II.1.2 - Purification des solvants aromatiques .....	33
II.1.3 - Purification des dérivés organo-aluminiques .....	33
II.2 - PREPARATION DES ORGANOLITHIENS .....	33
II.2.1 - Synthèse du diphenylhexyllithium .....	33
II.2.1 - Synthèse du 2-éthylpyridinylithium .....	34
II.3 - TECHNIQUES DE POLYMERISATION .....	34
II.3.1 - Description de l'appareil .....	34
II.3.2 - Mesures cinétiques .....	36
II.3.3 - Conduite d'une polymérisation .....	36
II.3.4 - Exploitation des thermogrammes .....	37
II.4 - TECHNIQUES D'ANALYSE STRUCTURALE .....	37
II.4.1 - Etudes spectrophotométriques .....	37
II.4.2 - Etudes par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) .....	37
II.4.3 - Mesures des masses molaires .....	39
<b>REFERENCES</b> .....	<b>42</b>

**CHAPITRE III**

**POLYMERISATION DE LA 2-VINYLPYRIDINE  
AMORCEE PAR LES ORGANOLITHIENS  
EN MILIEU APOLAIRE**

III.1 - AMORÇAGE DE LA POLYMERISATION .....	43
III.1.1 - Amorçage par le <i>ter</i> -butyllithium .....	44
III.1.2 - Amorçage par le diphenylhexyllithium .....	48
III.2 - NATURE DES ESPECES ACTIVES .....	50
III.2.1 - Détermination de l'ordre cinétique en monomère .....	52
III.2.2 - Détermination de l'ordre cinétique en centres actifs .....	54
III.2.3 - Détermination des paramètres thermodynamiques .....	58
III.3 - STRUCTURE DES ESPECES ACTIVES .....	60
III.3.1 - Etude par R.M.N. <sup>1</sup> H du 2-éthylpyridinylithium .....	61
III.3.1 - Etude par R.M.N. <sup>13</sup> C du 2-éthylpyridinylithium .....	62
REFERENCES .....	69

**CHAPITRE IV**

**POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE  
DE LA 2-VINYLPYRIDINE  
EN PRESENCE DE DERIVES ORGANO-ALUMINIQUES**

IV.1 - ETUDE DE L'AMORÇAGE PAR LE DIPHENYLHEXYLLITHIUM EN PRESENCE DE AlEt <sub>3</sub> .....	73
IV.2 - NATURE DES ESPECES ACTIVES EN PRESENCE DE AlEt <sub>3</sub> .....	78

IV.2.1 - Détermination de l'ordre cinétique en monomère .....	80
IV.2.2 - Détermination de l'ordre cinétique en centres actifs .....	82
IV.2.3 - Détermination des paramètres thermodynamiques .....	84
IV.3 - STRUCTURE DES ESPECES COMPLEXEES PAR $AlEt_3$ .....	88
IV.3.1 - Etude par R.M.N. $^{13}C$ du complexe "2-éthylpyridinylithium- $AlEt_3$ " .....	89
IV.3.2 - Etude de la complexation du monomère et du polymère par $AlEt_3$ .....	95
<b>REFERENCES</b> .....	99

**CHAPITRE V**

**ETUDE DU MECANISME SYNDIOREGULATEUR  
DE LA POLYMERISATION**

V.1 - ETUDE DE LA STEREOREGULARITE DES POLYMERES .....	100
V.1.1 - Stéréorégularité des polymères préparés en absence de $AlEt_3$ .....	100
V.1.2 - Stéréorégularité des polymères préparés en présence de $AlEt_3$ .....	105
V.2 - PROPOSITION D'UN MECANISME SYNDIOREGULATEUR .....	108
<b>REFERENCES</b> .....	115
<b>CONCLUSION</b> .....	116

## **INTRODUCTION**



## Introduction

A partir de la fin des années 1920, certains auteurs <sup>(1,2,3)</sup> ont tenté de maîtriser la stéréochimie des chaînes macromoléculaires et particulièrement celles obtenues par polymérisation de monomères vinyliques. Pendant longtemps, aucun moyen ne permettait de fixer la configuration du carbone asymétrique qui se forme lors de l'insertion de chaque unité monomère dans la chaîne en croissance. Ce n'est qu'en 1954 que NATTA et coll. ont réussi à préparer des enchaînements macromoléculaires stéréoréguliers à partir du propylène et de l' $\alpha$ -butène <sup>(4)</sup>. Ainsi, une nouvelle classe de polymères synthétiques allait permettre d'obtenir des propriétés encore inconnues (température de fusion élevée, cristallinité, faible solubilité, propriétés mécaniques).

Ces auteurs ont également étudié la polymérisation stéréospécifique de nombreux autres monomères et, en particulier, celle de la 2-vinylpyridine <sup>(5)</sup>. Néanmoins, pour ce dernier monomère, ce n'est qu'en 1980 que SOUM et FONTANILLE ont proposé un système anionique vivant donnant lieu à une polymérisation isospécifique et étudié le mécanisme stéréorégulateur de cette polymérisation, amorcée par les organomagnésiens, en milieu apolaire <sup>(6)</sup>. Ils ont proposé un mécanisme analogue pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle, dans les mêmes conditions <sup>(7)</sup>.

Plus récemment, HATADA <sup>(8,9)</sup> a montré que la polymérisation anionique de ce même monomère, amorcée par les organolithiens en présence d'acides de Lewis organo-aluminiques, conduit à des polymères hautement syndiotactiques. Un résultat semblable a été obtenu par HOGEN-ESCH et coll. avec la 2-vinylpyridine, en présence de triéthylaluminium, dans le toluène, à basse température <sup>(10)</sup>. Bien que la polymérisation syndiospécifique de ces deux monomères ait été réalisée dans une grande variété de conditions expérimentales, le mécanisme intime de la syndiorégulation était encore inconnu quand nous avons entrepris notre étude.

Etant donné l'intérêt industriel des polymères vinyliques stéréoréguliers, il nous est apparu important de rechercher les causes de cette syndiorégulation et d'en expliquer le mécanisme. En effet, une bonne connaissance des phénomènes est

## Introduction

nécessaire à une optimisation des conditions de ces polymérisations et peut éventuellement permettre d'appliquer la méthode à d'autres monomères, analogues à la 2-vinylpyridine et au méthacrylate de méthyle.

Connaissant les difficultés d'étude de la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle, en particulier en raison de la sensibilité de la fonction carbonyle aux attaques nucléophiles, nous avons choisi la polymérisation de la 2-vinylpyridine comme modèle ; en effet, plusieurs auteurs ont déjà montré que la polymérisation anionique de ce monomère s'effectue par l'intermédiaire de centres actifs stables <sup>(11, 12)</sup> conduisant à des systèmes "vivants" au sens défini par SZWARC <sup>(13)</sup>.

Jusqu'à ce jour, aucune étude cinétique de la polymérisation anionique de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens n'ayant été réalisée dans les solvants aromatiques apolaires, nous avons commencé nos recherches par une étude de la réactivité et de la structure des espèces actives responsables de l'étape de propagation dans un tel milieu.

Après avoir rappelé les caractères généraux de la polymérisation anionique stéréospécifique ainsi que les techniques expérimentales couramment utilisées dans ce domaine, nous exposerons et discuterons les résultats que nous avons obtenus à partir des études cinétiques et par R.M.N. des espèces actives lithiées, en absence et en présence de triéthylaluminium.

Nous présenterons également les résultats de l'étude de la stéréorégularité des polymères obtenus, laquelle nous a permis de prévoir, compte-tenu de la nature et de la structure des espèces actives déterminées précédemment, les probabilités de formation des différents types de diades.

En conclusion, nous proposerons et discuterons un mécanisme permettant de rendre compte de l'effet syndiorégulateur observé en présence de dérivés organo-aluminiques, sur la polymérisation anionique de la 2-vinylpyridine.

Références bibliographiques

- (1) H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. Bruson, S. Wehrli,  
*Helv. Chim. Acta*, 12, 934 (1929).
- (2) C. Marvel, R. Frank, E. Prill,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1647 (1943).
- (3) M. Huggins,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1991 (1944).
- (4) G. Natta,  
*J. Polym. Sci.*, 16, 143 (1955).
- (5) G. Natta, G. Mazzanti,  
*Makromol. Chem.*, 37, 160 (1960).
- (6) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 181, 799 (1980) ;  
*Makromol. Chem.*, 182, 1743 (1981) ;  
*Makromol. Chem.*, 183, 1145 (1982).
- (7) A. Soum, N. D'Accorso, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4, 471 (1983).
- (8) T. Kitayama, T. Shinozaki, E. Masuda, M. Yamamoto, K. Hatada,  
*Polym. Bull. (Berlin)*, 20, 505 (1988).
- (9) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, E. Masuda, T. Shinozaki, M. Yamamoto,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 54 (1988).
- (10) D. K. Dimov, T. E. Hogen-Esch,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 76 (1988).
- (11) M. Fontanille, P. Sigwalt,  
*C.r.hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 251, 2947 (1960).
- (12) G. Champetier, M. Fontanille, A. C. Korn, P. Sigwalt,  
*J. Polym. Sci.*, 58, 911 (1962).
- (13) M. Szwarc, M. Levy, S. Milkovich,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956).

**CHAPITRE I**

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

## HISTORIQUE

Au début du siècle, l'emploi des métaux alcalins dans la préparation de gommes et de résines à partir de diènes <sup>(1, 2, 3)</sup> marque le début des travaux sur ces nouvelles réactions, connues aujourd'hui sous le terme de polymérisation anionique. Cependant, il faut attendre les travaux de STAUDINGER, en 1920, sur la polymérisation du formaldéhyde amorcée par des dérivés organosodés <sup>(4)</sup>, pour que le concept de macromolécules linéaires apparaisse comme étant le produit d'une réaction d'addition en chaîne, conduisant à la formation de longues molécules constituées d'unités monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes et maintenant couramment appelées "polymères". Déjà en 1878, les premiers travaux sur la réactivité de l'oxyde d'éthylène en présence de métaux alcalins auraient pu être décrits en ces termes <sup>(5)</sup>.

A cette époque, davantage d'intérêt est porté sur les réactions radicalaires de poly-addition dont le mécanisme est découvert en premier vers 1930. Les recherches sur la polymérisation anionique restent marginales, et seuls ZIEGLER en Allemagne et LEBEDEV en Russie, s'intéressent à l'amorçage de la polymérisation du styrène et des diènes par le sodium métallique ; leurs études donnent lieu à la production industrielle du caoutchouc synthétique, appelé "Buna". Les notions de carbanions et de paires d'ions naissent alors, avec la mise en évidence de la formation d'une liaison ionique carbone-sodium, permettant l'insertion du monomère dans la chaîne polymère <sup>(6)</sup>.

Parallèlement, certains auteurs remarquent que les espèces responsables de la propagation de ces réactions possèdent une certaine durée de vie en fin de polymérisation <sup>(7)</sup>. En 1956, SZWARC démontre que les polymérisations du styrène et de l'isoprène peuvent s'effectuer par l'intermédiaire d'espèces actives stables, capables de propager la polymérisation en absence de réactions de transfert <sup>(8)</sup>. Dans le même temps, STAVELY et al. découvrent que la polymérisation de l'isoprène, amorcée par le méthyllithium, dans les solvants hydrocarbonés, donne un

polymère stéréorégulier comportant un taux d'enchaînements *cis* -1,4 (93,8%) proche de celui du caoutchouc naturel (97,8%)<sup>(9)</sup>.

De ce fait, la polymérisation anionique connaît un succès considérable pour la formation de polymères de structure, d'architecture et de fonctionnalité différentes et contrôlées. Encore à l'heure actuelle, cette méthode de polymérisation est celle pour laquelle la nature, la structure et la réactivité des espèces présentes dans le milieu réactionnel, sont les mieux connues.

Nous présenterons dans ce chapitre, une partie des connaissances générales acquises pendant ces trois dernières décennies sur la polymérisation anionique des monomères vinyliques polaires, puis nous développerons quelques aspects des polymérisations stéréospécifiques de ces monomères. Enfin, nous décrirons les récents travaux sur la polymérisation syndiospécifique du méthacrylate de méthyle et de la 2-vinylpyridine, en présence de dérivés organo-aluminiques.

Nous insisterons plus particulièrement sur les résultats obtenus dans les solvants non polaires, milieu que nous avons choisi afin de pouvoir négliger l'influence de celui-ci sur la réactivité et la structure des espèces susceptibles d'accepter une coordination. Par ailleurs, l'utilisation de tels solvants a permis l'emploi des organolithiens, composés organométalliques les plus accessibles pour l'amorçage des polymérisations anioniques, tant au laboratoire que pour la production industrielle.

### I.1 - RAPPELS SUR LA POLYMERISATION ANIONIQUE DES MONOMERES VINyliques

La polymérisation anionique concerne les systèmes pour lesquels l'extrémité de la chaîne en croissance est un atome possédant une charge ou une polarisation négative (carbanion, oxanion, thioanion...).



La caractéristique essentielle de ce type de polymérisation est de conduire à des polymères de haute masse molaire et de faible polymolécularité.

## Etude bibliographique

Les amorceurs de ces réactions sont généralement des composés issus de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Parmi le grand nombre de composés organométalliques utilisables, les organolithiens présentent l'avantage d'être solubles dans tous les milieux (particulièrement dans les solvants hydrocarbonés) et de posséder une réactivité satisfaisante pour l'étape d'amorçage.

Les monomères vinyliques étudiés en polymérisation anionique possèdent un substituant capable de stabiliser la charge du centre actif. Ces monomères peuvent être peu polaires comme les diènes et le styrène, ou polaires comme les acrylates, les acrylamides, les vinylpyridines et leurs dérivés  $\alpha$ -méthylés.

Les études détaillées sur la nature et la réactivité des espèces responsables de la propagation ont été réalisées, le plus souvent, sur le premier groupe de monomères, ceux-ci n'étant pas sensibles aux attaques nucléophiles secondaires sur leur substituant. Les résultats cinétiques et conductimétriques obtenus en polymérisation du styrène, ont conduit les auteurs à supposer l'existence d'espèces actives de nature et de structure différentes.

Selon le type de solvant utilisé (polaire ou apolaire), la nature du contre-ion, la présence d'éventuels additifs complexants, la constante diélectrique du milieu réactionnel et la température, ces espèces peuvent exister sous plusieurs formes : paires d'ions agrégées <sup>(10)</sup>, paires d'ions intimes solvatées extérieurement <sup>(11)</sup>, paires d'ions séparées par le solvant <sup>(12)</sup>, ions libres <sup>(13)</sup> et ions triples <sup>(14)</sup>.

Nous allons maintenant examiner le cas particulier de la structure et de la réactivité des espèces organolithiées, en fonction de la polarité du milieu.

### **I.1.1 - Structure des organolithiens**

En raison de sa faible taille ( $r_A = 0,155$  nm) et de son électronégativité (0,97), le lithium a un comportement différent de celui des autres éléments du groupe IA. Sa configuration électronique, avec un nombre de quatre orbitales vacantes ( $s$  et  $p$ ), lui permet de former de nombreux agrégats ; en solution dans les solvants hydrocarbonés, de nombreux organolithiens sont dimères, tétramères et même hexamères <sup>(15)</sup>.

Dans le cas des organolithiens macromoléculaires (polymères "vivants" du styrène, de l'isoprène et du butadiène), des mesures de viscosité et de diffusion de la lumière ont permis de démontrer l'existence de tels agrégats <sup>(16)</sup>. La présence de

liaisons partielles entre le lithium et certains atomes d'hydrogène ou de carbone permettant de stabiliser ces agrégats, a également été démontrée par CRAUBNER (17); il en est de même pour les complexes formés en présence d'acides de Lewis tels que  $\text{AlEt}_3$  et  $\text{BMe}_3$  (18).

#### ionicté de la liaison Carbone-Lithium dans les solvants apolaires

La liaison C-Li des organolithiens présente un fort degré de covalence, ce qui est à l'origine d'une forte solubilité de ces composés dans les solvants apolaires. En R.M.N., la faible différence des valeurs du déplacement chimique ainsi que de la constante de couplage  $^1\text{J}_{^{13}\text{C-H}}$  entre l'atome de carbone porteur de la charge et celui de l'hydrocarbure correspondant, indiquent une hybridation  $sp^3$  du carbanion, reflétant la faible ionicté de cette liaison (19).

Avec les composés à structure délocalisée, la nature du radical R joue un rôle important sur la polarité de la liaison C-Li, laquelle dépend de la stabilité de  $\text{R}^-$ . Ce degré de stabilité est reflété par la valeur du  $\text{p}k_a$  de l'hydrocarbure correspondant, mais aussi par les possibilités plus ou moins étendues du radical à délocaliser la charge électronique. Ainsi, dans le cas du benzylolithium, le  $\text{p}k_a$  de l'espèce protonée correspondante est égal à 41 induisant une ionicté beaucoup plus faible de la liaison C-Li par rapport au fluorényllithium ( $\text{p}k_a=27$ ). En effet, McKEEVER et al. (20) montrent, après une étude R.M.N. détaillée dans les solvants hydrocarbonés, que le benzylolithium est hybridé  $sp^3$ ; ceci est le signe d'une forte covalence de la liaison carbone-métal. Cependant, si nous comparons le cyclopentadiényllithium ( $\text{p}k_a=16$ ) avec le fluorényllithium, ce dernier est le composé le plus ionique en raison du nombre plus important de formes mésomères permettant de stabiliser le carbanion.

#### ionicté de la liaison Carbone-Lithium dans les solvants polaires

Les organolithiens ont été relativement peu étudiés dans les solvants polaires du fait de leur très grande réactivité et donc de leur instabilité; les composés à charge ponctuelle comme le méthyllithium, conservent dans le THF un caractère fortement covalent de leur liaison carbone-lithium (21), alors qu'il n'en est rien pour ceux à charge délocalisée (22). Les travaux de SMID et de HOGEN-ESCH (23) ont permis de mettre en évidence les différentes structures des paires d'ions organolithiées dans les solvants polaires :



## Etude bibliographique

- paires d'ions intimes, solvatées extérieurement ou non,
- paires d'ions distendues, séparées ou non par le solvant.

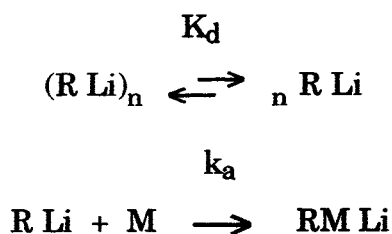
Par ailleurs, ces auteurs ont montré que la facilité de formation des paires d'ions distendues est favorisée par plusieurs facteurs <sup>(24)</sup> :

- abaissement de la température de polymérisation,
- augmentation de la constante diélectrique du milieu,
- délocalisation de la charge anionique.

Les phénomènes d'agrégation peuvent subsister, mais à un degré moindre, dans les solvants polaires <sup>(25)</sup>. Enfin, des mesures de conductivité ont permis de déceler la présence d'autres espèces, telles que les ions libres et les ions triples <sup>(13)</sup>.

### I.1.2 - Réactivité des organolithiens

Celle-ci a été considérablement plus étudiée dans les solvants apolaires que celle des autres organo-alcalins, en raison de leur solubilité dans un tel milieu. Cependant, peu d'amorceurs organolithiés remplissent simultanément toutes les conditions requises en polymérisation anionique et souvent, ces amorceurs ne réagissent que lentement (phénomènes d'agrégation moins importants pour les espèces macromoléculaires) provoquant ainsi un chevauchement des étapes d'amorçage et de propagation. Dans tous les cas, seule l'espèce non agrégée amorce la polymérisation à une vitesse décelable par les moyens existants. BYWATER <sup>(10)</sup> a étudié l'amorçage de la polymérisation du styrène et de l'isoprène par les trois isomères du butyllithium et en a déduit le schéma réactionnel ci-après :



où  $K_d$  est la constante de désagrégation et  $k_a$  la constante de vitesse d'amorçage sur l'espèce non agrégée.

$$\begin{array}{l}
 K_d = [R Li]^n / [(R Li)_n] \\
 \text{et} \quad V_a = k_a \cdot K_d^{1/n} \cdot [(R Li)_n]^{1/n}
 \end{array}$$

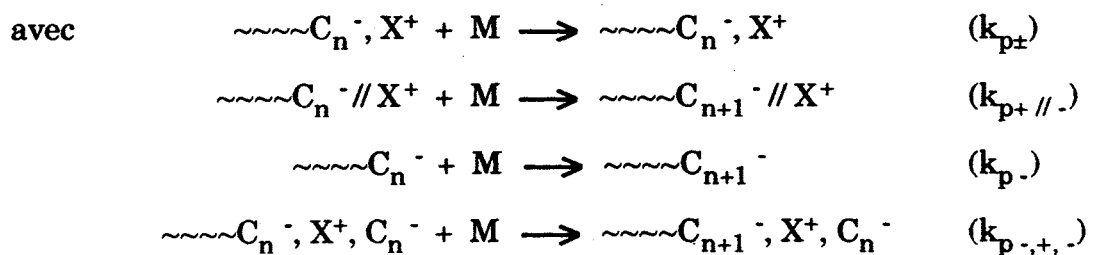
## Etude bibliographique

Dans les solvants aromatiques, aucune période d'induction n'est observée et la vitesse globale d'amorçage est beaucoup plus rapide que dans les solvants hydrocarbonés <sup>(26)</sup>.

L'étape de propagation peut, elle aussi, faire intervenir une agrégation des extrémités actives. D'après les travaux de cinétiques de BYWATER concernant le styrène <sup>(10, 27)</sup>, le schéma réactionnel proposé pour cette étape est identique à celui de l'étape d'amorçage. Là aussi, la différence de réactivité entre les espèces agrégées et non agrégées est telle que seule cette dernière est responsable de la propagation. Comme nous pouvons le voir dans le tableau I-1, l'ordre fractionnaire en espèces actives varie en fonction de la nature de l'extrémité réactive.

Dans les solvants polaires, la diminution du taux d'agrégation, conduisant à la formation de paires d'ions, d'ions libres et d'ions triples dans le milieu réactionnel, augmente fortement la réactivité des organolithiens <sup>(22)</sup>. SZWARC et coll. <sup>(38, 39)</sup> ont étudié de manière approfondie la polymérisation du styrène dans le THF. L'ordre cinétique unitaire par rapport à la concentration en espèces actives indique une absence d'agrégation ; la vitesse globale de polymérisation est alors beaucoup plus grande que celle mesurée dans les solvants hydrocarbonés. Ces auteurs ont pu mettre en évidence la présence de différentes espèces actives qui propagent la polymérisation avec différentes vitesses ; pour chacune de ces espèces  $i$  qui sont, entre elles, en équilibre thermodynamique, la vitesse de polymérisation peut s'écrire selon une loi cinétique du type :

$$V_{p_i} = k_{p_i} \cdot [C_i] \cdot [M]$$



La détermination des valeurs des constantes d'équilibres et des différentes constantes absolues de vitesse  $k_{p_i}$ , a permis de rendre compte, dans le cas du styrène et de la 2-vinylpyridine, de la part prise par chacune de ces espèces à la

## Etude bibliographique

Nature du système	Ordre cinétique	Degré d'agrégation	$k_{p\pm}$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
p(styryl)Li <sup>(10, 29)</sup>	1/2	2	0,006
p(isoprényl)Li <sup>(16, 30, 31)</sup>	1/2 -1/4	2 -4	5,15
p(butadiényl)Li <sup>(30, 31, 32)</sup>	1/2 -1/4	2 -4	-
p(OMe-styryl)Li <sup>(33)</sup>	1/2	2	0,017
p(2-IP)Li <sup>(34)</sup>	1	1	5,15
p(MMA)Li <sup>(35)</sup>	1	1	(*) 0,9

**Tableau I-1 :** Degré d'agrégation des espèces organolithiées macromoléculaires, dans le toluène, à 25°C.

(\*) : température de polymérisation égale à 0°C.

Nature du système	T (°C)	$k_{p\pm}$	$k_{p-}$	$k_{p+/-}$	$k_{p-,-,+,-}$	Références
p(styryl)Na	25	80	65 000	20 000	-	12
p(styryl)Na	0	90	16 000	-	-	12
p(styryl)Cs	25	21	63 000	-	-	12
p(styryl)Cs	0	9	22 000	-	-	12
p(2-VP)Na	25	2 100	100 000	-	-	36
p(2-VP)Na	0	1 450	15 000	-	-	37
p(2-VP)Na	0	720	14 000	-	-	36
p(2-VP)Cs	0	1080	105 000	-	-	37

**Tableau I-2 :** Constantes absolues de vitesse de propagation mesurées dans le THF

propagation [tableau I-2] ; la vitesse globale de la propagation est alors donnée par :

$$V_p = \sum V_{p_i} = [M] \cdot \sum (k_{p_i} \cdot [C_i])$$

La réactivité globale des organolithiens résulte donc de la nature du milieu, de la température, du contre-ion, des effets électroniques des groupes substituants, du degré d'agrégation des espèces actives ainsi que de la valeur des constantes d'agrégation  $K_d$  et des constantes de vitesse absolues  $k_i$  de chacune d'entre elles.

### ***I.1.3 - Polymérisation de la 2-vinylpyridine***

L'analogie de structure qui existe entre le styrène et la 2-vinylpyridine a conduit plusieurs auteurs à penser que ce dernier monomère pourrait se polymériser suivant un mécanisme semblable à celui de la polymérisation du styrène. En particulier, FONTANILLE et al. <sup>(40, 41)</sup> ont obtenu, pour la première fois, un polymère vivant isomoléculaire à partir de ce monomère, tandis que SZWARC et coll. <sup>(36, 37, 42)</sup> ont effectué les premières études cinétiques de sa polymérisation en milieu polaire.

Malgré les difficultés expérimentales liées aux réactions parasites sur le noyau pyridinique lors de l'étape d'amorçage, ces auteurs ont montré que les espèces actives, issues de la polymérisation de ce monomère, sont analogues à celles présentes dans le cas de la polymérisation du styrène, dans le THF [tableau I-2]. Néanmoins, malgré les valeurs des constantes absolues de propagation dans le cas de la 2-vinylpyridine, supérieures à celles mesurées dans le cas styrène, la réactivité globale des espèces  $p(2-VP)Li$  est plus faible. En effet, SIGWALT et FONTANILLE ont observé une vitesse d'addition des carbanions dérivés de la 2-vinylpyridine sur 1,1-diphényléthylène inférieure à celle des carbanions dérivés du styrène <sup>(43)</sup>. Ceci est expliqué par l'existence d'une solvatation intramoléculaire du contre-ion, même dans les solvants polaires, par les motifs ultime et pénultième de la chaîne polymère active [figure I-1], a été proposée pour expliquer les résultats cinétiques et conductimétriques obtenus lors de la polymérisation de la 2-vinylpyridine <sup>(36, 44)</sup> ; la position de l'atome d'azote dans le cycle pyridinique serait à l'origine de la solvatation du cation sous forme de paires d'ions intimes.

La complexation intramoléculaire du cation par le dernier motif de la chaîne poly(2-vinylpyridine), en particulier dans le cas du  $\text{Li}^+$  et du  $\text{Na}^+$ , a été confirmée par des études de conductimétrie et de spectrophotométrie U.V., menées par HOGEN-ESCH et al. <sup>(45)</sup>, sur un modèle simple de l'extrémité active de cette chaîne [figure I-2].

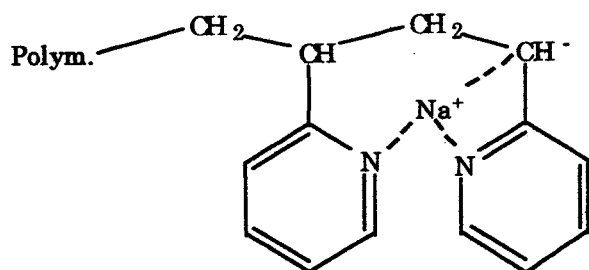


Figure I-1

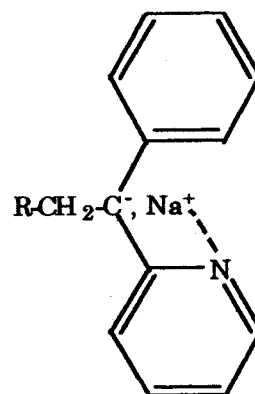


Figure I-2

Les études de la polymérisation de la 2-vinylpyridine en milieu non polaire sont beaucoup moins nombreuses en raison de l'existence de réactions secondaires importantes sur le noyau pyridinique <sup>(46)</sup>. Cependant, SOUM et al. <sup>(47)</sup> ont pu préparer, dans le toluène, des polymères "vivants" relativement isomoléculaires de la 2-vinylpyridine, en utilisant le benzyl-2-picolylmagnésium (BPMg) comme amorceur. Une étude cinétique complète ainsi qu'une étude viscosimétrique des solutions d'espèces actives, ont permis de montrer que celles-ci se présentent essentiellement sous forme de paires d'ions intimes non agrégées.

Cette absence d'agrégation en milieu non polaire, inhabituelle pour un composé organomagnésien <sup>(48)</sup>, a cependant déjà été observée par différents auteurs <sup>(33, 35, 49)</sup> dans les cas du polyméthacrylate de méthyle et du poly(o-méthoxystyrène). Ce comportement a été expliqué par une complexation du cation par le dernier motif de la chaîne macromoléculaire.

## **I.2 - POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE DES MONOMERES VINyliQUES**

### **I.2.1 - Généralités**

Toute réaction de poly-addition conduisant à une macromolécule dont les motifs constitutifs possèdent soit une double liaison (stéréoisomérisation éthylénique Z ou E), soit un centre chiral (carbone asymétrique R ou S), est désignée sous le terme de polymérisation stéréospécifique. Les configurations relatives des chaînes conduisent à des polymères appelés isoréguliers, syndioréguliers ou hétéroréguliers en fonction de la proportion relative des taux de triades isotactiques, syndiotactiques ou hétérotactiques mesurés expérimentalement.

La stéréorégularité d'un polymère, définie par le taux de tacticité, a une forte influence sur les propriétés physiques du matériau. Par exemple, les températures de transition vitreuse et de fusion des polyméthacrylates de méthyle augmentent sensiblement lorsque le taux de syndiotacticité croît <sup>(50)</sup> ; ceci permet d'envisager la synthèse de matériaux présentant de nouvelles propriétés physiques et mécaniques. Pour ces raisons, depuis longtemps un grand intérêt est porté à l'étude du mécanisme des polymérisations stéréospécifiques.

En polymérisation anionique, bien que les premiers polymères comportant un taux important d'enchaînements réguliers aient été obtenus à partir de monomères diéniques, ce sont principalement les monomères vinyliques, porteurs de substituants polaires susceptibles de se complexer aux espèces actives, qui conduisent à la formation de polymères stéréoréguliers.

### **I.2.2 - Polymérisation stéréospécifique des monomères vinyliques polaires**

Les études concernant les polymérisations stéréospécifiques des monomères vinyliques polaires (comportant généralement un hétéroatome sur leur substituant) ont débuté avec les travaux de FOX et al. <sup>(51)</sup> sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle amorcée par les organolithiens. NATTA et coll. <sup>(52)</sup> ont obtenu, pour la première fois, en phase homogène, un polymère stéréorégulier avec un monomère de structure proche du styrène, la 2-vinylpyridine.

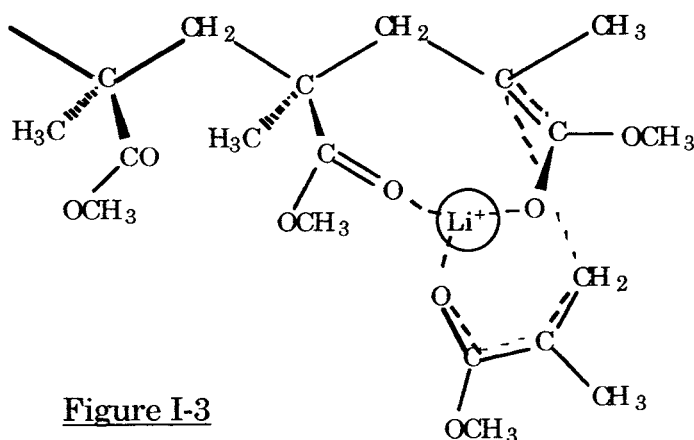
Les nombreuses études effectuées sur la polymérisation anionique stéréospécifique de ces deux monomères vinyliques ainsi que sur d'autres, tels que

l'o-méthoxystyrène et la 2-isopropénylpyridine, montrent qu'il n'est pas possible de proposer un mécanisme général pour ces polymérisations. Néanmoins, plusieurs auteurs ont montré la nécessité d'une extrémité carbanionique fortement associée à son contre-ion ; il est donc nécessaire d'opérer en milieu non polaire, avec un contre-ion de faible rayon ionique, tel que celui du lithium ou du magnésium (51, 53).

### I.2.21 - Polymérisation stéréospécifique des acrylates

De nombreux auteurs (51, 54-57) ont étudié la polymérisation anionique des acrylates amorcée par les métaux des groupes IA et IIA ; cependant, SCHUERCH et coll. (58) ont été les premiers à proposer un mécanisme dans le cas de la polymérisation stéréospécifique du méthacrylate d'éthyle amorcée par le fluorényllithium.

En milieu apolaire, ces auteurs supposent que la polymérisation se propage uniquement sur des paires d'ions intimes non agrégées, et proposent un blocage conformationnel des deux dernières unités monomères de la chaîne, par coordination du contre-ion lithium avec les fonctions carbonyle de ces unités [figure I-3]. A chaque nouvelle addition d'un monomère, une complexation de celui-ci, aux sites encore libres du cation, intervient par l'intermédiaire de son groupement ester ; ceci impose donc une approche cisoïde (du même côté du groupe ester par rapport au plan défini par la chaîne carbonée) par rapport à l'extrémité active de la chaîne. L'enchaînement résultant présente une structure isotactique [tableau I-3].



## Etude bibliographique

Amorceurs	Méthacrylates	I (mm)	H (mr)	S (rr)	$4(I)((S)/(H^2))$	Réf.
F1 Li	éthyle	0,79	0,16	0,04	4,9	58
(*) F1 Li	éthyle	0,05	0,21	0,74	3,4	58
DPH Li	éthyle	0,89	0,10	0,01	3,6	58
<i>n</i> -Bu Li	éthyle	0,91	0,08	0,01	5,7	58
<i>n</i> -Bu Li	méthyle	0,77	0,14	0,09	14,1	55
<i>n</i> -Bu Li	<i>t</i> -butyle	0,90	0,05	0,05	72,0	55

**Tableau I-3 :** Tacticités des polyméthacrylates d'alkyles obtenus à partir d'organolithiens, à -78°C, dans le toluène.

(\*) : solvant THF.



## Etude bibliographique

De même, en milieu polaire, ces auteurs supposent que les centres actifs sont principalement sous forme de paires d'ions séparées par le solvant, l'absence d'ions libres étant confirmée par des mesures de conductivité du milieu. Toute coordination avec le lithium est alors impossible. Dans ces conditions, les répulsions stériques et électrostatiques des groupes favorisent une structure syndiotactique [tableau I-3]. Dans ces deux cas, le calcul du rapport  $4(I)(S)/(H^2)$  indique un comportement statistique "non-bernouillien" du mécanisme de ces polymérisations.

D'autres auteurs <sup>(56, 59)</sup> ont suggéré un mécanisme différent de celui de SCHUERCH, faisant intervenir une cyclisation de l'extrémité active par attaque nucléophile sur la fonction carbonyle des motifs pénultième [figure I-4a] ou antépénultième [figure I-4b]. Les chaînes à structure isotactique se propagent à partir de la forme I-4a, le monomère s'insérant d'une seule façon après coordination au cation lithium, par l'intermédiaire du groupement ester.

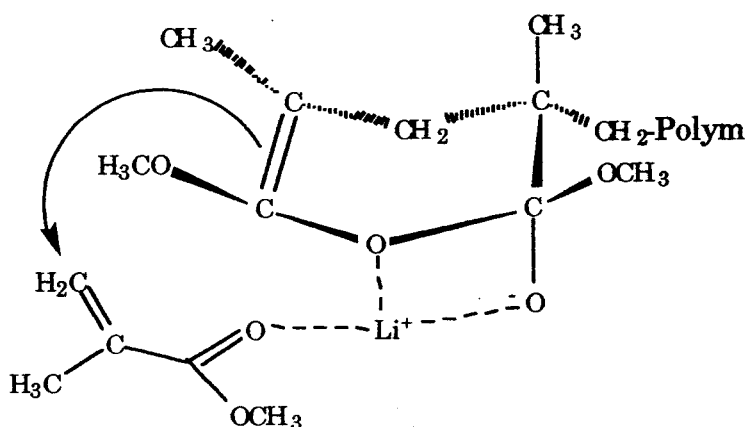


Figure I-4a

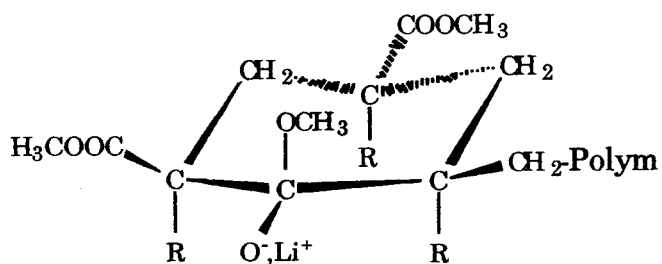


Figure I-4b

Il convient de souligner que les mécanismes proposés s'appuient uniquement sur l'étude de la tacticité des polymères obtenus. Plus récemment, des tentatives de confirmations expérimentales de ces mécanismes en milieu non polaire <sup>(60)</sup>, ainsi qu'en milieu polaire <sup>(61)</sup> ont été publiées.

#### I.2.22 - Polymérisation stéréospécifique de l'o-méthoxystyrène

HATADA et coll. <sup>(62)</sup> ont proposé, pour la polymérisation de l'o-méthoxystyrène, un mécanisme analogue à celui déjà décrit dans le cas des acrylates. En effet, la mesure de la tacticité des polymères par R.M.N. a amené ces auteurs à supposer l'existence d'une coordination "carbanion-cation-monomère" variable avec la nature du solvant utilisé. Dans le toluène, il existerait une solvation du contre-ion par les deux derniers motifs de la chaîne active ; dans ce cas, le mécanisme de polymérisation ne suit pas une loi statistique de type "bernouillien".

Au contraire, dans le THF, la coordination du contre-ion par le solvant devenant plus forte que celle des groupements méthoxy, la stéréochimie du motif pénultième n'intervient plus dans la détermination de la diade terminale formée. En conséquence, l'insertion du monomère s'effectue selon une probabilité analogue à celle d'une polymérisation radicalaire (statistique à la Bernouilli).

#### I.2.23 - Polymérisation stéréospécifique de la 2-vinylpyridine

En amorçant la polymérisation de la 2-vinylpyridine par différents organomagnésiens, NATTA et coll. <sup>(52, 63)</sup> ont obtenu, pour la première fois, en 1960, un polymère stéréorégulier dont la cristallinité, mesurée par diffraction des R.X. traduit un taux d'isotacticité élevé. Cependant, aucun caractère "vivant" des espèces macromoléculaires n'avait pu être mis en évidence <sup>(64)</sup>.

Par la suite, SOUM et al. <sup>(65)</sup> ont montré qu'il est possible d'obtenir une polymérisation stéréospécifique "vivante" de ce monomère, en phase homogène, en utilisant le benzyl-2-picolylmagnésium (BPMg) comme amorceur. En outre, ce composé, relativement stable à la température ambiante comme les centres actifs de la poly(2-vinylpyridine), a servi de modèle de la chaîne en cours de croissance.

L'étude de la tacticité des polymères préparés dans le benzène, à 25°C, montre une forte isospécificité du système [tableau I-4] ; la mesure précise des taux de triades indique de façon certaine que le mécanisme de polymérisation ne suit pas

une loi statistique de type "bernouillien". La probabilité de formation d'un type de triade donné (I, H ou S) n'est donc pas déterminée uniquement par la configuration du dernier motif inclus dans la chaîne, mais au minimum par les deux derniers motifs constitutifs (voir chapitre V).

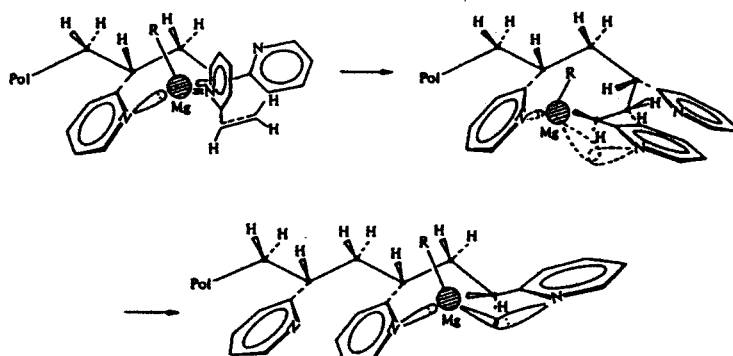
Une étude de la structure des espèces actives par R.M.N., réalisée sur le BPMg, dans le benzène, montre clairement une hybridation  $sp^3$  du carbanion ainsi qu'une coordination du contre-ion magnésium par les motifs ultime et pénultième ; ce type d'hybridation permet alors de définir la stéréochimie de la diade à l'extrémité de la chaîne en croissance. De plus, une coordination du monomère au centre actif, avant son insertion dans la chaîne active, a été mise en évidence <sup>(66)</sup>. Dans le THF, ces auteurs constatent un accroissement de la densité électronique sur les différents carbones par rapport aux densités calculées sur le BPMg dans le benzène, indiquant une augmentation de l'ionicité de la liaison C-Mg. L'hybridation du carbanion correspondant est alors intermédiaire entre celle d'un carbone  $sp^3$  et celle d'un carbone  $sp^2$ .

L'ensemble de ces observations a permis de proposer l'existence de deux états de transition conduisant, respectivement, à une addition transoïde (formation d'une diade racémique) et cisoïde (formation d'une diade méso). C'est cette dernière qui se forme de façon prépondérante, pour des raisons d'encombrement stérique entre le noyau pyridinique du dernier motif et le groupement méthylène du monomère [figure I-5]. Cette proposition de mécanisme permet de rendre compte de la tacticité des polymères obtenus.

Dans les solvants polaires (THF), la coordination du monomère n'existe plus ; des espèces autres que les paires d'ions peuvent propager la polymérisation (paires d'ions séparées, ions libres), mais n'offrent pas la possibilité de créer une coordination "carbanion-magnésium-monomère". Ceci permet d'expliquer l'absence de stéréospécificité dans un tel milieu [tableau I-4], contrairement à ce qui a été observé dans le cas du méthacrylate d'éthyle <sup>(58)</sup> [tableau I-3].

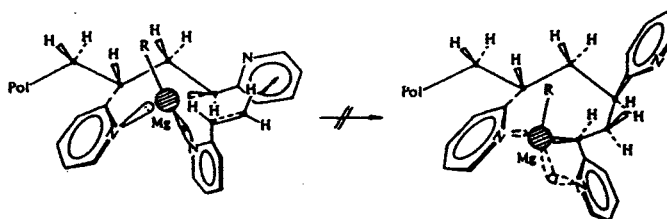
Plus récemment, HOGEN-ESCH et coll. <sup>(67)</sup> ont réalisé une étude de la stéréorégularité sur des polymères de la 2-vinylpyridine préparés à partir d'amorceurs organolithiés ; ils observent une isospécificité moindre de ce système par rapport à un amorçage par les organomagnésiens [tableau I-4]. Le caractère plus ionique de la liaison C-Li, comparé à celui de la liaison C-Mg, pourrait être à l'origine d'une coordination plus faible du cation par les deux derniers motifs de la chaîne et ainsi, l'effet stéréorégulateur serait moins efficient.

## Etude bibliographique



Addition au-dessous du plan formé par le zig-zag planaire de la chaîne carbonée → diade méso.

**Figure I-5**



Addition au-dessus du plan formé par le zig-zag planaire de la chaîne carbonée → diade racémique.

Amorceurs	Solvants	I mm	H mr+rm	S rr	4(I)((S)/(H <sup>2</sup> ))
BP Mg	benzène	0,92	0,07	0,01	7,5
Bz <sub>2</sub> Mg	benzène	0,88	0,11	0,01	2,9
<i>t</i> -BuLi	(*) toluène	0,70	0,24	0,06	2,9
BP Mg	THF	0,39	0,39	0,22	2,2
oligomères	THF	0,39	0,38	0,23	2,5

**Tableau I-4 :** Tacticité des poly(2-vinylpyridines) préparées à 25°C.

(\*) : T°C = -78°C.

### I.2.24 - Polymérisation stéréospécifique de la 2-isopropénylpyridine

FONTANILLE et SOUM se sont intéressés à la polymérisation stéréospécifique de la 2-isopropénylpyridine <sup>(68)</sup>, monomère de structure voisine à celle de l' $\alpha$ -méthylstyrène [figure I-6].

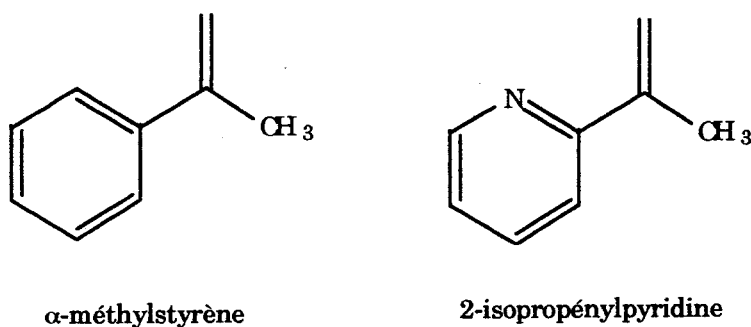


Figure I-6

Quelle que soit la polarité du milieu réactionnel, une haute syndiorégularité des polymères est obtenue [tableau I-5]. Les raisons d'une telle syndiospécificité de la polymérisation sont encore mal connues, mais les auteurs concluent à une possibilité d'interactions dipôle-dipôle dues à la présence de l'hétéroatome sur le cycle aromatique.

En outre, l'effet stérique du substituant méthyle doit intervenir pour une large part dans le mécanisme syndiorégulateur car la polymérisation de la 2-isopropénylpyridine ainsi que celle de l' $\alpha$ -méthylstyrène, reste syndiospécifique dans le toluène, comparée à celle de l'*o*-méthoxystyrène.

### **I.3 - POLYMERISATION SYNDIOSPECIFIQUE EN PRESENCE DE DERIVES ORGANO-ALUMINIQUES**

Les différents mécanismes de stéréorégulation proposés dans le cas de la polymérisation anionique des monomères vinyliques polaires, font généralement intervenir des phénomènes de coordination du contre-ion métallique avec les sites basiques des motifs ultime et pénultième de la chaîne polymère en croissance. De plus, comme nous venons de le voir, l'encombrement stérique des substituants présents sur le centre actif et sur les motifs unitaires proches, peut jouer un rôle

Monomères	Solvants	I mm	H mr+rm	S rr	4(I(S))/(H <sup>2</sup> )	Réf.
<b>2-IP</b>	<b>THF</b>	0,03	0,08	0,89	16,69	68
<b><math>\alpha</math>-MeSty</b>	<b>THF</b>	0,10	0,48	0,42	0,73	69
<b>o-MeSty</b>	<b>THF</b>	0,39	0,47	0,14	0,99	62
<b>2-IP</b>	toluène	0,01	0,15	0,84	1,49	68
<b><math>\alpha</math>-MeSty</b>	toluène	0,03	0,31	0,66	0,82	69
<b>o-MeSty</b>	toluène	0,67	0,25	0,08	3,43	62

**Tableau I-5 :** Tacticités de la poly(2-isopropénylpyridine) et du poly( $\alpha$ -méthylstyrène), obtenus par polymérisation anionique amorcée par les organolithiens.

important dans la stéréochimie des macromolécules, en intervenant sur la conformation de l'état de transition de la réaction d'insertion du monomère dans la chaîne.

Ainsi, la préparation de polymères industriels, de structure bien définie et de forte stéréorégularité, a pu être réalisée avec succès en polymérisation anionique. Cependant, le taux d'enchaînements syndiotactiques de certains polymères comme le polyméthacrylate de méthyle n'excède pas 85% de triades *rr* (70). Récemment, HATADA et al. ont montré l'effet considérable d'un acide de Lewis organo-aluminique sur la syndiospécificité de la polymérisation de ce monomère. Parallèlement, HOGEN-ESCH et coll. ont examiné l'influence de  $\text{AlEt}_3$  sur la stéréochimie des polymères issus de la 2-vinylpyridine obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites pour le méthacrylate de méthyle.

### ***1.3.1 - Polymérisation syndiospécifique du méthacrylate de méthyle***

Certains auteurs (71) ont déjà réalisé la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de dérivés acides tel le diéthylzinc, dans des solvants de polarité variable. L'étude de la tacticité des polymères obtenus n'a cependant pas permis de mettre en évidence un quelconque effet stéréorégulateur de ce composé organométallique.

D'autres auteurs ont, par la suite, obtenu une polymérisation hautement syndiospécifique de ce monomère (96,6% de triades *rr*), en réalisant un amorçage à très basse température (-110°C), par des chlorures d'alkylmagnésium, dans le THF ; la distribution des masses molaires est cependant bimodale (72).

Seul l'amorçage par les organolithiens en présence de composés organo-aluminiques, dans le toluène, a conduit à une polymérisation "vivante" du méthacrylate de méthyle et à un polymère présentant un taux de triades *rr* supérieur à 90% (73). Les auteurs ont également observé que la syndiospécificité de cette polymérisation dépend étroitement du rapport  $[\text{AlR}_3]/[\text{RLi}]$  [tableau I-6].

En effet, une valeur de ce rapport supérieure ou égale à 2 semble nécessaire pour laisser apparaître une syndiospécificité de la polymérisation. Pour un rapport égal à 1, HATADA et coll. supposent l'existence d'un stéréocomplexe formé par des chaînes isotactiques et syndiotactiques croissant de manière

## Etude bibliographique

[Al] / [Li]	Rendement %	I mm	H mr+rm	S rr
0	92,8	0,78	0,16	0,06
0,5	97,6	0,69	0,20	0,11
1	20,8	0,21	0,26	0,53
1,5	64	0,10	0,09	0,90
2	84,4	0,10	0,08	0,91
3	100	0,00	0,08	0,92
5	100	0,00	0,08	0,92

**Tableau I-6 :** Variation de la tacticité du polyméthacrylate de méthyle, en fonction du rapport [Al]/[Li] [*t*-BuLi-AlBu<sub>3</sub>, toluène, -78°C, 24h].

AlR <sub>3</sub>	T (°C)	Rendement %	I mm	H mr+rm	S rr
AlBu <sub>3</sub>	-78	99,1	0,00	0,10	0,90
AlBu <sub>3</sub>	0	100	0,01	0,10	0,89
AlBu <sub>3</sub>	20	87	0,01	0,09	0,90
AlOc <sub>3</sub>	-78	100	0,00	0,08	0,92
AlOc <sub>3</sub>	0	100	0,00	0,11	0,89
AlOc <sub>3</sub>	20	65,6	0,01	0,09	0,90

**Tableau I-7 :** Variation de la tacticité du polyméthacrylate de méthyle en fonction de la température [*t*-BuLi-AlR<sub>3</sub>, toluène, -78°C, 24h].



## Etude bibliographique

concomitante, et permettant d'expliquer dans ce cas, le faible rendement de la réaction.

Les valeurs de la tacticité des polymères obtenus à différentes températures restent sensiblement identiques [tableau I-7] ; la nature et la taille de l'acide de Lewis ne semblent pas non plus intervenir, de manière prépondérante, sur la stéréorégularité des polymères préparés [tableau I-8]. Enfin, les résultats expérimentaux montrent que ces acides de Lewis ne réagissent pas avec le méthacrylate de méthyle, dans les conditions opératoires présentées ci-dessus ; toute réaction parasite à l'amorçage peut donc être écartée.

$\text{AlR}_3$	Rendement %	I	H	S
		mm	mr+rm	rr
$\text{AlMe}_3$	20,6	0,01	0,09	0,90
$\text{AlEt}_3$	99,1	0,00	0,10	0,90
$\text{AlBu}_3$	100	0,00	0,08	0,92
$\text{AlOc}_3$	89,2	0,00	0,08	0,92
$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	100	0,01	0,13	0,86
$\text{AlEtCl}_2$	72,1	0,00	0,11	0,89
$\text{Et}_2\text{AlN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	100	0,01	0,09	0,90

**Tableau I-8 :** Variation de la tacticité du polyméthacrylate de méthyle, en fonction de la nature de  $\text{AlR}_3$  [ $t\text{-BuLi-AlR}_3$ , toluène,  $-78^\circ\text{C}$ , 24h].

Les auteurs suggèrent l'existence d'une forte coordination de  $\text{AlR}_3$  aux espèces macromoléculaires organolithiées, sans autres détails ; celle-ci serait responsable d'une répulsion électronique et/ou stérique dans l'approche du monomère vers le centre actif.

### I.3.2 - Polymérisation syndiospécifique de la 2-vinylpyridine

HOGEN-ESCH et coll. <sup>(67)</sup> ont montré que l'addition d'un acide de Lewis tel que  $\text{AlEt}_3$ , dans le milieu réactionnel, induit une syndiospécificité de la polymérisation de ce monomère, semblable à celle observée dans le cas du méthacrylate de méthyle [tableau I-9]. Le taux maximal de triades syndiotactiques est observé, dans ce cas, pour une valeur du rapport  $[\text{Al}]/[\text{Li}]$  égale à 7. En outre, la présence d'une fraction de solvant polaire (THF), diminue l'effet syndiospécifique de  $\text{AlEt}_3$ .

[Al] / [Li]	T (°C)	S
0	-78	0,14
1	-78	0,50
3	-78	0,62
7	-78	0,70
(*) 7	-78	0,48
8	-23	0,60

**Tableau I-9 :** Variation de la tacticité de la poly(2-vinylpyridine), en fonction du rapport  $[\text{Al}]/[\text{Li}]$  [ $t\text{-BuLi-AlEt}_3$ , toluène, 24h].

(\*) : solvant toluène-THF (70:30).

D'autre part, l'observation d'un changement de coloration de la solution d'espèces actives macromoléculaires (rouge profond  $\rightarrow$  orangé) après l'introduction du  $\text{AlEt}_3$  dans le milieu réactionnel, laisse supposer la formation d'un complexe "centre actif- $\text{AlEt}_3$ ".

L'ensemble des observations que nous venons de présenter, permet de penser à une complexation totale des espèces organométalliques lorsque le rapport  $[\text{Al}]/[\text{Li}]$  est égal ou supérieur à 1. Mais, compte-tenu de la polarité des monomères, l'existence des complexes "monomère- $\text{AlR}_3$ " et "chaîne polymère- $\text{AlR}_3$ " peut être également envisagée pour les valeurs du rapport supérieures à 1. Dans ce cas, la réactivité intrinsèque de chaque espèce, intervenant dans le mécanisme de propagation, devra être étudiée séparément.

Références bibliographiques

- (1) F.E. Matthews, E.H. Strange,  
*Bri. Pat.*, 24, 790 (1910).
- (2) G. Harries,  
*Liebigs Ann. Chem.*, 463, 1 (1928).
- (3) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal,  
*Chem. Ber.*, 47, 473 (1914).
- (4) H. Staudinger,  
*Chem. Ber.*, 53, 1073 (1920).
- (5) A. Wurz,  
*C.r.hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 86, 1176 (1878).
- (6) K. Ziegler, L. Jabov, H. Wollthan, A. Wenz,  
*Liebigs Ann. Chem.*, 511, 64 (1934).
- (7) A. Abkin, S. Medvedev,  
*Trans. Farad. Soc.*, 32, 286 (1936).
- (8) M. Szwarc, M. Levy, S. Milkovich,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956).
- (9) F.W. Stavely et al.,  
*Ind. Eng. Chem.*, 48, 778 (1956).
- (10) D.J. Worsfold, S. Bywater,  
*Can. J. Chem.*, 38, 1891 (1960).
- (11) C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1253 (1961).
- (12) T. Shimomura, K.J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 89, 796 (1967).
- (13) D.J. Worsfold, S. Bywater,  
*J. Chem. Soc. (Londres)*, 5234 (1960).

## Etude Bibliographique

- (14) D.N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5024 (1964).
- (15) T.L. Brown,  
*Adv. Organomet. Chem.*, 3, 365 (1965).
- (16) D.J. Worsfold, S. Bywater,  
*Macromolecules*, 5, 393 (1972).
- (17) I. Craubner,  
*Z. Phys. Chem.*, 51, 225 (1967).
- (18) R.L. Gerteis, R.E. Dickerson, T.L. Brown,  
*Inorg. Chem.*, 3, 872 (1964).
- (19) T.L. Brown, D.W. Dickerhoof, D.A. Bafus,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1371 (1962) ;  
L.D. McKeever, R. Waack,  
*Chem. Comm.*, 750 (1969).
- (20) R. Waack, L.D. McKeever, M.A. Doran,  
*Chem. Comm.*, 117 (1969).
- (21) L.D. McKeever, R. Waack, M.A. Doran, E.B. Baker,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1057 (1969).
- (22) S. Bywater, D.J. Worsfold,  
*J. Organomet. Chem.*, 33, 273 (1971).
- (23) T.E. Hogen-Esch, J. Smid,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 87, 669 (1965) ;  
*J. Am. Chem. Soc.*, 88, 318 (1966).
- (24) J. Smid dans "Ions and Ion pairs in Organic Reactions",  
*Ed. M. Szwarc, Wiley Interscience, New York*, 1, 86 (1972).
- (25) M.M. Exner, R. Waack, E.C. Steiner,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7009 (1973) ;  
J.J. Eisch,  
*J. Org. Chem.*, 28, 707 (1963).

## Etude bibliographique

- (26) J.E.L. Roovers, S. Bywater,  
*Macromolecules*, 8, 251 (1975).
- (27) D.J. Worsfold, S. Bywater,  
*Can. J. Chem.*, 42, 2884 (1964).
- (29) M. Morton, L.J. Fetters, E.E. Bostick,  
*J. Polym. Sci.*, C1, 311 (1963).
- (30) M. Morton, L.J. Fetters, R.A. Pett, J.F. Maier,  
*Macromolecules*, 3, 327 (1970) ;  
M. Morton, R.A. Pett, J.F. Fellers,  
*Preprint I.U.P.A.C. Macromolecular Symposium Tokyo*, 1, 69 (1966).
- (31) H.L. Hsieh,  
*J. Polym. Sci.*, A3, 153 (1965).
- (32) S. Bywater, D.J. Worsfold, G. Hollingworth,  
*Macromolecules*, 3, 389 (1972).
- (33) J. Geerts, M. Van Beylen, G. Smets,  
*J. Polym. Sci.*, 7, 2859 (1969).
- (34) A. Aboudalle, A. Soum, M. Fontanille, T.E. Hogen-Esch,  
*"Recent Advances in Anionic Polymerization"*, Ed. J. Smid, T.E. Hogen-Esch, Elsevier, 137 (1987).
- (35) D.M. Wiles, S. Bywater,  
*Trans. Farad. Soc.*, 61, 150 (1965).
- (36) M. Fisher, M. Szwarc,  
*Macromolecules*, 3, 23 (1970).
- (37) D. Honnoré, J.C. Favier, M. Fontanille, P. Sigwalt,  
*Eur. Polym. J.*, 10, 425 (1974).
- (38) M. Szwarc dans *"Carbanions, living polymers and electron transfert processes"*, Ed. M. Szwarc, Wiley Interscience, New York (1968).
- (39) M. Szwarc dans *"Ion and Ion pairs in Organic Reactions"*,  
Ed. M. Szwarc, Wiley Interscience, New York, 2, 389 (1972).

## Etude bibliographique

- (40) M. Fontanille, P. Sigwalt,  
*C.r.hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 251, 2947 (1960) ;  
*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4083 (1967).
- (41) G. Champetier, M. Fontanille, A.C. Korn, P. Sigwalt,  
*J. Polym. Sci.*, 58, 911 (1962).
- (42) C.L. Lee, J. Smid, M. Szwarc,  
*Trans. Farad. Soc.*, 59, 1192 (1963).
- (43) J.C. Favier, P. Sigwalt, M. Fontanille,  
*Eur. Polym. J.*, 10, 717 (1974).
- (44) M. Tardi, P. Sigwalt,  
*Eur. Polym. J.*, 8, 151 (1972).
- (45) C.J. Chang, R.F. Kiesel, T.E. Hogen-Esch,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2805 (1975) ;  
C.C. Meverden, T.E. Hogen-Esch,  
*Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4, 563 (1981).
- (46) M. Momenteau,  
*Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Paris* (1965).
- (47) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 182, 1743 (1981).
- (48) W. Slough, A.R. Ubbelohde,  
*J. Chem. Soc.*, 108 (1955).
- (49) M. Tardi, P. Sigwalt,  
*Eur. Polym. J.*, 8, 137 (1972).
- (50) E.V. Thompson,  
*J. Polym. Sci.*, 4, 199 (1966).
- (51) T.G. Fox, B.S. Garrett, W.E. Goode,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1768 (1958).
- (52) G. Natta, G. Mazzanti,  
*Makromol. Chem.*, 37, 160 (1960).

## Etude bibliographique

- (53) P. Pino, U.W. Suter,  
*Polymer*, 17, 977 (1976).
- (54) W.E. Goode, F.H. Owens,  
*J. Polym. Sci.*, 46, 317 (1960).
- (55) T. Tsuruta, T. Makimoto, Y. Nakayanna,  
*Makromol. Chem.*, 90, 12 (1966) ;  
T. Tsuruta, T. Makimoto, H. Kanai,  
*J. Macromol. Chem.*, 1, 31 (1966).
- (56) W.E. Goode, F.H. Owens, W.L. Myers,  
*J. Polym. Sci.*, 47, 75 (1960).
- (57) J. Furakawa, T. Tsuruta,  
*J. Polym. Sci.*, 35, 268 (1958).
- (58) W. Fowells, C. Schuerch, F.A. Bovey,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1396 (1967).
- (59) D.J. Cram,  
*J. Chem. Ed.*, 37, 317 (1960).
- (60) A. Soum, N. D'Accorso, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 4, 471 (1983).
- (61) J.L. Baumgarten, A.H.E. Müller, T.E. Hogen-Esch,  
*Macromolecules*, 24, 353 (1991).
- (62) H. Yuki, Y. Okamoto, Y. Kuwae, K. Hatada,  
*J. Polym. Sci.*, 7, 1933 (1969).
- (63) G. Natta,  
*J. Polym. Sci.*, 48, 219 (1960).
- (64) G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta, F. Bernardini,  
*J. Polym. Sci.*, 51, 487 (1961).
- (65) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 181, 799 (1980).
- (66) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 183, 1145 (1982).

## Etude bibliographique

- (67) D. K. Dimov, T. E. Hogen-Esch,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 76 (1988).
- (68) A. Soum, C.F. Tien, T.E. Hogen-Esch, N. D'Accorso, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4, 243 (1983).
- (69) T. Kawamura, T. Uryu, T. Seki, K. Matsuzaki,  
*Makromol. Chem.*, 183, 1647 (1982).
- (70) Z.K. Cao, Y. Okamoto, K. Hatada,  
*Kobunshi Ronbunshu*, 43, 857 (1986).
- (71) G. L'Abbé, G. Smets,  
*J. Polym. Sci.*, 5, 1359 (1967).
- (72) K. Hatada, H. Nakanishi, K. Ute, T. Kitayama,  
*Polym. J.*, 17, 581 (1986).
- (73) T. Kitayama, T. Shinozaki, E. Masuda, M. Yamamoto, K. Hatada,  
*Polym. Bull. (Berlin)*, 20, 505 (1988) ;  
K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, E. Masuda, T. Shinozaki, M. Yamamoto,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 54 (1988) ;  
T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada,  
*Makromol. Chem., Supplement*, 15, 167 (1989).



**CHAPITRE II**

***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

Les centres actifs anioniques sont extrêmement sensibles aux impuretés électrophiles (molécules protiques,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc...) susceptibles de les désactiver. Ainsi, pour que la polymérisation anionique puisse se produire en absence de toutes réactions de transfert et de terminaison et que les constantes de vitesses puissent être déterminées avec une assez bonne précision, il est nécessaire d'utiliser des techniques expérimentales analogues à celles mises au point par SIGWALT et FONTANILLE (1-3).

Toutes les opérations de purification, de polymérisation et les études sur les centres actifs sont donc effectuées sous haut vide ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mm de Hg), dans des appareils en pyrex entièrement scellés et dont on peut dégazer les parois par chauffage. Le transfert des réactifs est réalisé par transvasement ou par condensation sur paroi froide (cryodistillation), au moyen de joints fragiles en verre que l'on peut briser à l'aide d'une bille en acier inoxydable, manœuvrée par un aimant extérieur.

Nous allons maintenant décrire, succinctement, la purification des réactifs, la synthèse de l'amorceur organolithié, puis les techniques de polymérisation et de caractérisation que nous avons été amenés à utiliser.

## II.1 - PURIFICATION DES REACTIFS

### II.1.1 - *Purification de la 2-vinylpyridine et autres pyridines substituées*

Les produits commerciaux (ALDRICH), distillés sous pression réduite sur colonne à bande tournante, sont recueillis et conservés sur  $\text{CaH}_2$  pendant quelques jours. Ils sont à nouveau distillés, mis en solution dans  $\text{AlEt}_3$  (4), sous haut vide, pour ultime purification, et conservés dans des montages en verre, dépourvus de rodages et de robinets. Seuls des joints fragiles, en verre, permettent la communication entre appareils. Les produits sont ensuite séparés des impuretés résiduelles par condensation sur paroi froide, distribués en tubes gradués scellés, ou

en ampoules fragiles, et conservés à  $-30^{\circ}\text{C}$  jusqu'à leur utilisation.

### **II.1.2 - Purification des solvants aromatiques**

Les produits commerciaux (SDS) sont distillés sur sodium et recueillis sur  $\text{CaH}_2$ . Les purifications suivantes sont effectuées par passages successifs sur miroirs de sodium (2).

### **II.1.3 - Purification des dérivés organo-aluminiques**

Le produit commercial  $\text{AlEt}_3$  (ALDRICH) est annoncé à 93% de pureté et 7% d'autres composés trialkylaluminiques. Le produit commercial  $\text{AlHex}_3$  (SCHERING) est annoncé à environ 94% de pureté, avec 5% de tributylaluminium et 0,8% de  $\text{AlH}_3$ . Ces composés, connus pour leur possibilité d'association, s'avèrent délicats à purifier par distillation, compte-tenu de leur nature pyrophorique. Leur prélèvement du récipient métallique commercial est effectué au moyen de canules, sous atmosphère inerte, puis dégazés et conservés, sous haut vide, dans un montage entièrement scellé.

## **II.2 - PREPARATION DES ORGANOLITHIENS**

### **II.2.1 - Synthèse du diphénylhexyllithium**

Le diphénylhexyllithium a été préparé, à température ambiante, par attaque nucléophile du *ter*-butyllithium (*t*-BuLi) sur le 1,1-diphényléthylène (DPE), dans le benzène. Seule la réaction d'addition se produit, donnant lieu à la formation de l'amorceur DPHLi ; celle-ci peut être suivie par spectrophotométrie U.V. (5). La valeur du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  ( $\epsilon = 19000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à  $\lambda = 412 \text{ nm}$ ) a été vérifiée en mesurant l'absorption de solutions de titre connu en DPE dans le benzène, en présence d'un excès de *t*-BuLi. La densité optique mesurée est directement proportionnelle à la concentration en DPE introduite, ce dernier ne se polymérisant pas.

Le *t*-BuLi commercial (ALDRICH), initialement conservé dans le pentane ( $1,7 \text{ mol.l}^{-1}$ ), est sublimé sous haut vide et mis en solution dans du benzène sec. Le DPE (ALDRICH) est distillé sur  $\text{CaH}_2$ , sous pression réduite, dégazé et conservé, sous haut vide, dans un montage entièrement scellé.

### II.2.2 - Synthèse du 2-éthylpyridinylolithium

Ce composé est préparé sous vide par réaction du *n*-BuLi sur la 2-éthylpyridine, entre 0 et 5°C, dans le benzène. Afin d'éviter toute réaction parasite sur le noyau pyridinique (en position ortho ou para de l'atome d'azote), nous avons introduit lentement (par cryodistillation), deux à trois équivalents de 2-éthylpyridine dans une solution benzénique de *n*-BuLi ( $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ). Le milieu réactionnel est amené à température ambiante pendant quelques minutes, puis refroidi à nouveau afin de lyophiliser le solvant et de sublimer la 2-éthylpyridine n'ayant pas réagi. Le dérivé organométallique formé est mis à nouveau en solution dans le toluène- $d_8$  et conservé à - 80°C, dans un tube R.M.N. scellé jusqu'à son analyse.

## II.3 - TECHNIQUES DE POLYMERISATION

L'appareillage que nous avons utilisé permet d'effectuer des mesures cinétiques par la technique de calorimétrie, dans des conditions adiabatiques.

Son dispositif est dérivé de celui élaboré par BIDDULPH et PLESCH <sup>(6)</sup> mais en diffère par certains détails. Notamment, CHERADAME et VAIRON <sup>(7)</sup> ont transformé l'enceinte de cet appareil afin d'effectuer des polymérisations en vase clos (exempt de rodages et de robinets), dans des conditions d'extrême pureté. La technique calorimétrique utilisée par ces auteurs, en polymérisation cationique, a été adaptée par HONNORE et FONTANILLE <sup>(8, 9)</sup> aux polymérisations anioniques.

### II.3.1 - Description de l'appareil

L'appareil est schématisé sur la figure II-1. Le corps central (A) est muni d'une partie rodée sur laquelle vient s'adapter une cuve (B) en verre, permettant de faire un vide poussé entre les deux enceintes ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mm de Hg) et d'opérer ainsi dans des conditions suffisamment adiabatiques. La circulation d'un liquide thermostaté à l'intérieur de la cuve permet de fixer et de contrôler la température pour chaque expérience.

La tubulure latérale (C) permet d'introduire aisément une ampoule (D) de monomère (ou de tout autre réactif), qui sera ensuite disposée dans le système brise-ampoule (E). Ce dispositif est constitué d'un réceptacle en verre (F) et d'un

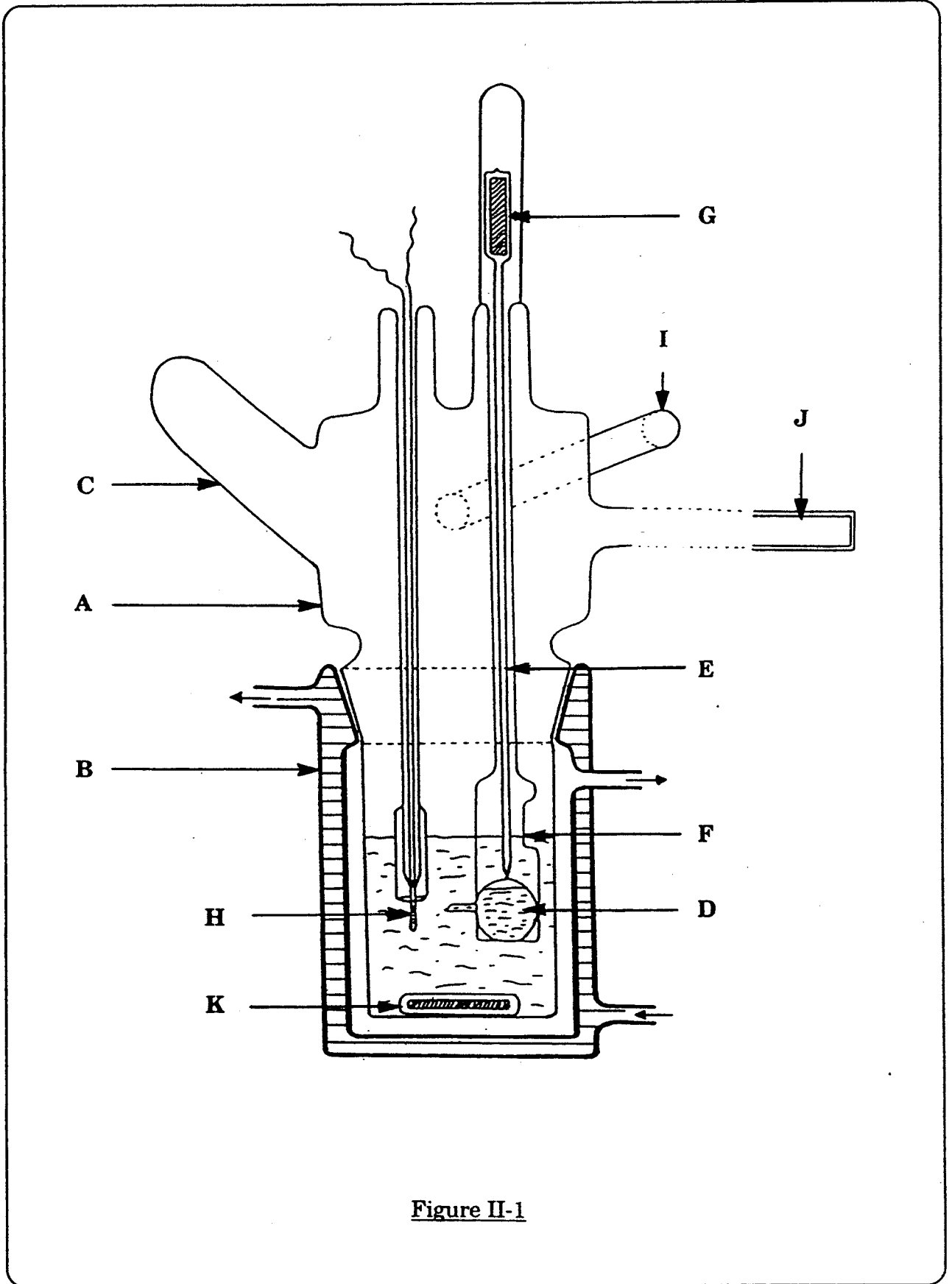


Figure II-1

marteau magnétique (G), manœuvré de l'extérieur par un aimant.

### **II.3.2 - Mesures cinétiques**

Les variations de température du milieu réactionnel sont mesurées à l'aide d'une sonde thermorésistante de  $100 \Omega$  à  $0^\circ\text{C}$ , en platine (LYON-ALEMAND), soudée de façon parfaitement étanche à la tige support (H). Cette sonde constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone (IFELEC) sur lequel est branché un dispositif galvanométrique (SEFRAM), permettant de tracer les thermogrammes.

HONNORE a montré que l'inertie d'un tel système (thermique, électrique, temps de mélange) ne permet pas l'étude de cinétiques dont les temps de demi-réaction sont inférieurs à 2 secondes. Par ailleurs, l'adiabaticité du système est limitée et n'autorise pas de suivre une réaction de propagation dont le temps de demi-réaction est supérieur à 30 secondes.

Le dégagement thermique correspondant à la chaleur de réaction de la polymérisation ne doit pas excéder environ  $0,8^\circ\text{C}$ , afin de ne pas modifier la valeur des constantes de vitesse. La concentration en monomère utilisée est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le rendement de la réaction étant quantitatif, la mesure de la masse de polymère formé permet de vérifier la concentration initiale en monomère.

### **II.3.3 - Conduite d'une polymérisation**

Après avoir introduit l'ampoule contenant le monomère, la tubulure latérale est scellée et le réacteur est raccordé à la ligne de vide. Un vase de stockage aura été préalablement raccordé au réacteur par l'intermédiaire d'une tubulure (I) munie d'un joint fragile. On dégaze l'ensemble du montage à la flamme jusqu'à stabilisation du vide ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mm de Hg). L'ensemble est ensuite isolé de la ligne de vide par scellement. L'introduction de la solution d'amorceur s'effectue par écoulement après le bris du joint fragile. La concentration en centres actifs est obtenue en mesurant la densité optique de la solution au moyen d'une cellule en quartz (J). Lorsque la solution a atteint la température désirée, le vide est réalisé dans l'enceinte intermédiaire, la circulation du liquide thermostaté est interrompue et l'ampoule de monomère est brisée sous une violente agitation, à l'aide d'un barreau aimanté (K).

### II.3.4 - Exploitation des thermogrammes

Le dégagement thermique est proportionnel à la masse de monomère polymérisé suivant la formule classique:

$$\Delta T = Q / (\sum m_i C_i + \mu)$$

$\mu$  : masse en eau du calorimètre

$m_i$  : masse du réactif  $i$

$C_i$  : chaleur spécifique du réactif  $i$  à la température moyenne entre  $T_0$  et  $T_f$

$Q$  : chaleur de réaction de la polymérisation

Le thermogramme obtenu donne donc la variation de la concentration en monomère dans le milieu réactionnel au cours du temps [figure II-2]. La pente initiale de la courbe  $[M] = f(t)$  permet de calculer la vitesse initiale de propagation  $V_{p_0}$  en  $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

## II.4 - TECHNIQUES D'ANALYSE STRUCTURALE

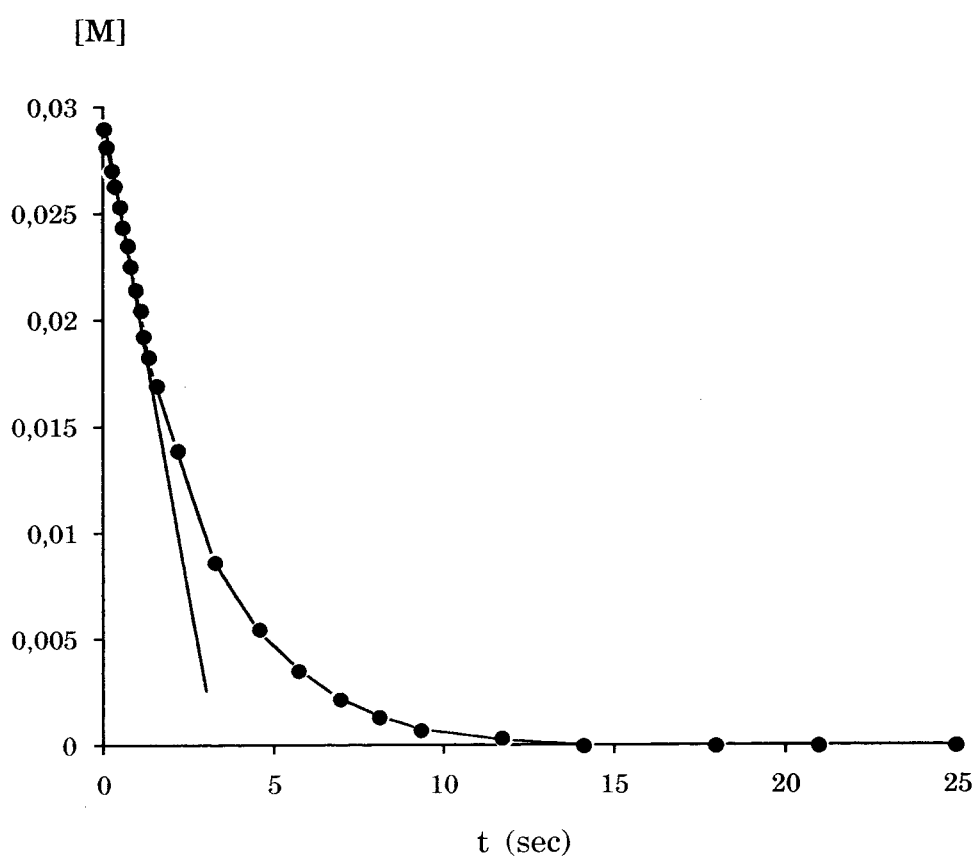
### II.4.1 - Etudes spectrophotométriques

Les mesures de densité optique sont effectuées sur un spectrophotomètre VARIAN (CARY 219), dans des cellules en quartz de trajet optique compris entre 0,01 et 0,50 cm.

Le coefficient d'extinction molaire du centre actif poly(2-vinylpyridinyl-lithium) dans le toluène, a été calculé à partir de concentrations connues en amorceur, la réaction d'amorçage étant complète. Ceci a été vérifié par la mesure des masses molaires par osmométrie et la détermination du coefficient de polymolécularité par S.E.C. ; la valeur de  $\epsilon$  est égale à  $10400 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 312 nm.

### II.4.2 - Etudes par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des différentes espèces



**Figure II-2 :** Evolution de la concentration en monomère au cours de la polymérisation de la 2-vinylpyridine, amorcée par DPHLi.



étudiées ont été effectués sur un appareil BRUKER AC 250, à 250,1 MHz pour le  $^1\text{H}$  et à 62,9 MHz pour le  $^{13}\text{C}$ , à 20°C. Les études sur les espèces carbanioniques ont été réalisées en solution dans le toluène- $d_8$ , dans des tubes de diamètre 10 mm scellés sous vide, pour des concentrations de l'ordre de 0,1 à 0,5 mol.l<sup>-1</sup>.

La stéréorégularité des polymères obtenus a été déterminée par R.M.N., méthode la plus sûre et la plus sensible pour la détermination des taux de tacticité. Dans le cas de la poly(2-vinylpyridine), l'étude de VAIRON et al. <sup>(10)</sup> ainsi que celle de MATSUSAKI et coll. <sup>(11)</sup> ont montré que le carbone quaternaire C<sub>2</sub> du noyau pyridinique est le plus stéréosensible. La mesure de la tacticité a été effectuée sur des échantillons en solution dans le méthanol- $d_4$  ou dans le dichlorométhane- $d_2$ , placés dans des tubes de diamètre 5 mm. Les mesures de surface des signaux de résonance de ce carbone permettent de déterminer avec précision le taux de triades isotactiques, syndiotactiques et hétérotactiques des chaînes polymères. Les calculs de surface ont été faits par pesée et par planimétrie (précision de l'ordre de 1%).

L'étude des phénomènes de complexation de la 2-vinylpyridine et du modèle de la chaîne polymère, avec AlEt<sub>3</sub>, a été effectuée, à 20°C, en solution dans le benzène- $d_6$  ou le toluène- $d_8$ , sous atmosphère inerte.

#### II.4.3 - Mesures des masses molaires

Les masses molaires moyennes en nombre  $\overline{M}_n$ , de 10<sup>4</sup> à 10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>, ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (S.E.C.), dans le THF, à 25°C, avec un appareil VARIAN 2510 équipé de 4 colonnes (TSK) de porosité variable (40 Å, 250 Å, 10<sup>3</sup> Å, et 10<sup>5</sup> Å), muni d'un détecteur U.V. ( $\lambda = 254$  nm) et d'un détecteur réfractométrique. Les valeurs des masses molaires sont calculées à partir d'une courbe de calibrage réalisée à partir d'étalons de polystyrène, de masse molaire connue et de faible polymolécularité.

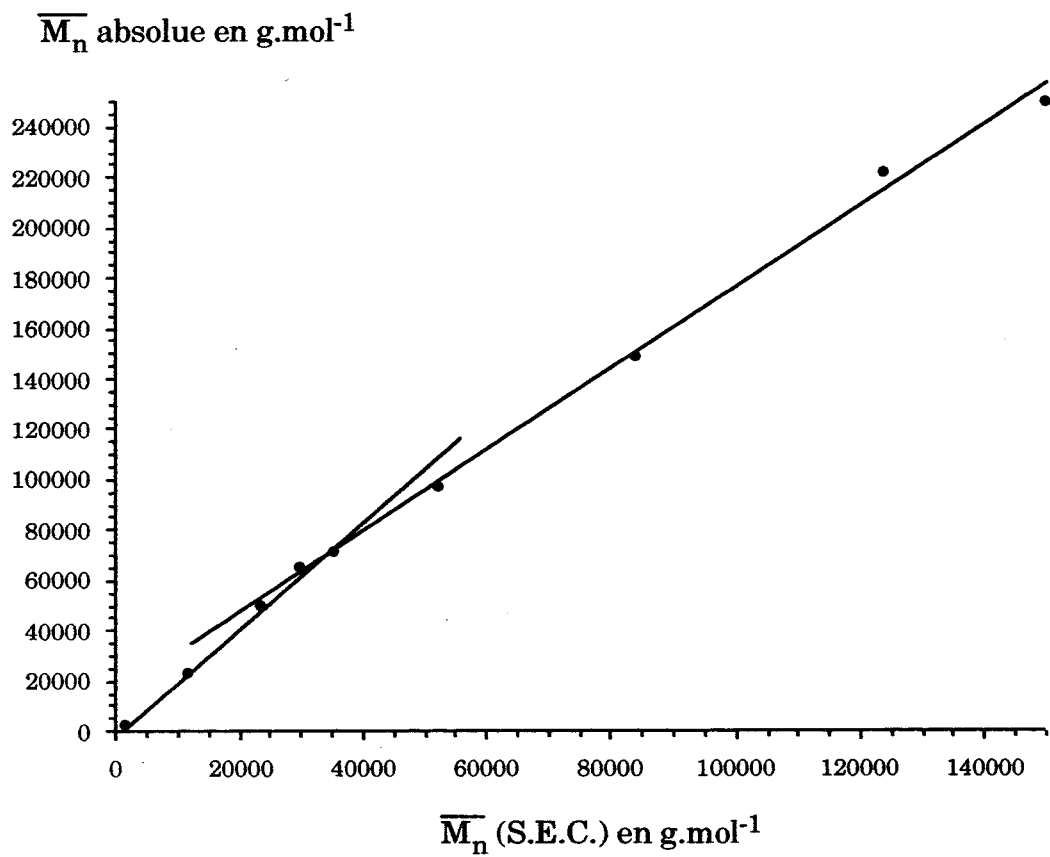
Une précédente étude sur la mesure des masses molaires moyennes d'échantillons de poly(2-vinylpyridine) <sup>(12)</sup>, montre que l'utilisation de phases stationnaires à base de gels de styrène ou de silice est incompatible avec ce type de polymère. Ce support serait à l'origine de fortes interactions dipolaires avec les chaînes polymères augmentant ainsi leurs temps de rétention sur les colonnes. Nous avons donc réalisé des mesures de masse molaire de nos échantillons avec d'autres techniques qui donnent les valeurs absolues de  $\overline{M}_n$ .

## Techniques expérimentales

La mesure des masses molaires moyennes en nombre  $\overline{M}_n$ , dans un domaine compris entre  $10^4$  et  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, a été effectuée, dans le dioxane, à 37°C, avec un osmomètre à membrane de type KNAUER. Les membranes, utilisées dans ce solvant et pour ce domaine de masses, sont en polytétrafluoroéthylène (PTFE), de porosité égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>.

Dans le cas des masses molaires moyennes en nombre  $\overline{M}_n$  inférieures à  $10^4$  g.mol<sup>-1</sup>, la mesure de leur masse a été effectuée avec un tonomètre de type KNAUER, à 45°C, dans le THF. La constante K de l'appareil a été déterminée à l'aide d'une molécule étalon, l'hexatriacontane (K = 14800).

Une courbe d'étalonnage a pu être réalisée à partir de la courbe de calibrage S.E.C. et des mesures de masse molaire absolue obtenues par osmométrie et tonométrie [figure II-3] et montre qu'un facteur correctif, égal à 2, doit être appliqué aux valeurs des masses mesurées par S.E.C., sur l'ensemble du domaine de mesures concerné.



**Figure II-3 :** Courbe d'étalonnage des valeurs absolues de  $\overline{M}_n$ , mesurées par tonométrie et osmométrie, par rapport aux valeurs calculées par S.E.C..

Références bibliographiques

- (1) M. Fontanille, P. Sigwalt,  
*C.r.hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 251, 2947 (1960).
- (2) G. Champetier, M. Fontanille, A.C. Korn, P. Sigwalt,  
*J. Polym. Sci.*, 58, 911 (1962).
- (3) M. Fontanille, P. Sigwalt,  
*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4083 (1967).
- (4) R.D. Allen, T.E. Long, J.E. McGrath,  
*Polym. Bull.*, 15, 127 (1986).
- (5) R.A.H. Casling, A.G. Evans, N.H. Rees,  
*J. Chem. Soc.*, 519 (1966).
- (6) R.H. Biddulph, P.H. Plesch,  
*Chem. Ind.*, 1482 (1959).
- (7) H. Cheradame, J.P. Vairon, P. Sigwalt,  
*Eur. Polym. J.*, 4, 13 (1968).
- (8) D. Honoré, J.C. Favier, P. Sigwalt, M. Fontanille,  
*Eur. Polym. J.*, 10, 425 (1974).
- (9) M. Fontanille, A.H.E. Müller,  
"Comprehensive Polymer Science", 3, 571 (1989).
- (10) M. Brigodiot, H. Cheradame, M. Fontanille, J.P. Vairon,  
*Polym.*, 17, 254 (1976).
- (11) K. Matsusaki, T. Kanai, T. Matsubara, S. Matsumoto,  
*J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 1475 (1976).
- (12) A. Gourdenne, N. Hoduc, H. Daoust,  
*J. Chromatogr.*, 74, 225 (1972).

**CHAPITRE III**

***POLYMERISATION DE LA 2-VINYLPYRIDINE  
AMORCEE PAR LES ORGANOLITHIENS  
EN MILIEU APOLAIRE***

Si de nombreuses études ont été effectuées sur la polymérisation de la 2-vinylpyridine (2-VP) en milieu polaire<sup>(1-5)</sup>, il n'en est pas de même dans les solvants apolaires<sup>(6)</sup>. En particulier, aucun résultat ne permet de prévoir la réactivité du système de polymérisation, avec le contre-ion lithium, dans les solvants aromatiques (toluène, benzène).

Avant d'étudier le comportement réactionnel de la 2-vinylpyridine en présence de dérivés organo-aluminiques, nous avons commencé nos travaux par une étude de la polymérisation de la 2-vinylpyridine dans le toluène, en absence de tout additif, afin de connaître d'une manière précise la nature et la structure des espèces responsables de la propagation.

### III.1 - AMORÇAGE DE LA POLYMERISATION

La réaction d'amorçage est une étape déterminante de la polymérisation pour l'obtention d'espèces actives bien définies, permettant une étude précise des phénomènes mis en jeu lors de la croissance des chaînes. Pour cela, le processus réactionnel doit être exempt de réactions de transfert et de terminaison, pour conduire à des centres actifs stables caractéristiques d'une polymérisation dite "vivante" au sens défini par SZWARC<sup>(7)</sup>.

FONTANILLE, SIGWALT<sup>(3, 8)</sup> et SOUM<sup>(6)</sup> ont montré, respectivement, que la polymérisation de la 2-vinylpyridine, amorcée par des dérivés organo-alcalins dans le THF et par les organomagnésiens dans le benzène, s'effectue par l'intermédiaire de centres actifs stables. Néanmoins, certains auteurs ont également montré l'existence de réactions secondaires dues à une réactivité du cycle pyridinique vis-à-vis des agents nucléophiles<sup>(9, 10)</sup>. Il convenait donc de trouver un amorceur dont la réactivité, en milieu apolaire, soit suffisamment élevée pour que son efficacité soit totale, mais pour lequel les réactions secondaires puissent être négligées.

Parmi les dérivés organométalliques couramment utilisés comme amorceurs de polymérisation anionique, seuls les organolithiens possèdent une solubilité relativement élevée dans les solvants non polaires.

### III.1.1 - Amorçage par le *ter*-butyllithium

Dans un premier temps, nous avons utilisé le *t*-BuLi, un amorceur dont la réactivité a déjà été étudiée par BYWATER et coll. (11, 12) dans le cas des monomères non polaires et qui permet une réaction d'amorçage rapide devant celle de propagation. Cet amorceur, également utilisé par HATADA et HOGEN-ESCH dans le cadre de leur étude respective sur la polymérisation syndiospécifique du méthacrylate de méthyle (13, 14) et de la 2-vinylpyridine (15) en présence de dérivés organo-aluminiques, semble peu favorable à une étude mécanistique, en raison des nombreuses réactions parasites à l'amorçage, ainsi qu'à l'absence du caractère "vivant" des espèces actives, en fin de polymérisation.

Le spectre d'absorption électronique U.V.-visible [figure III-1] montre que ces espèces actives possèdent un maximum d'absorption aux environs de 312 nm. Il existe également une large absorption dans la région 430-470 nm, que nous avons attribué à la formation de carbanions triényle, selon un mécanisme analogue à celui proposé dans le cas des composés organosodés (16, 17, 18). En effet, la réaction du *t*-BuLi avec une molécule de 2-vinylpyridine, peut conduire à la formation d'un triène (T). La cyclisation de ce triène ou l'addition d'un centre actif p(2-VP) conduit au nitranion, appelé "nitranion monomère" [figure III-2].

Les auteurs ont supposé que ces carbanions triényle, (A) et (B), n'amorcent que très lentement ou pas du tout la polymérisation de la 2-vinylpyridine, ce qui est en accord avec la stabilité de l'épaulement. Les espèces (A), formées au début de la polymérisation, possèdent des masses molaires très faibles qui n'interviennent pas dans la valeur du  $\overline{M}_n$  expérimental (leur taille ne permettant leur précipitation dans l'hexane, elles sont éliminées avant la mesure des masses molaires).

De plus, les résultats, rassemblés dans le tableau III-1, indiquent que les masses molaires mesurées sont supérieures (de 5 à 10%) aux masses molaires qui peuvent être calculées à partir de la concentration en amorceur. Cela pourrait être une erreur systématique due au fait qu'une partie des carbanions initiaux se transforme en carbanions triényle.

Le *t*-BuLi peut également réagir sur les noyaux pyridiniques de la chaîne polymère pour donner des "nitranions polymère". Ceux-ci peuvent aussi réagir avec les chaînes polymères selon un mécanisme représenté sur la figure [III-3], et conduire à la coupure des chaînes (17). Ceci pourrait être à l'origine de l'indice de

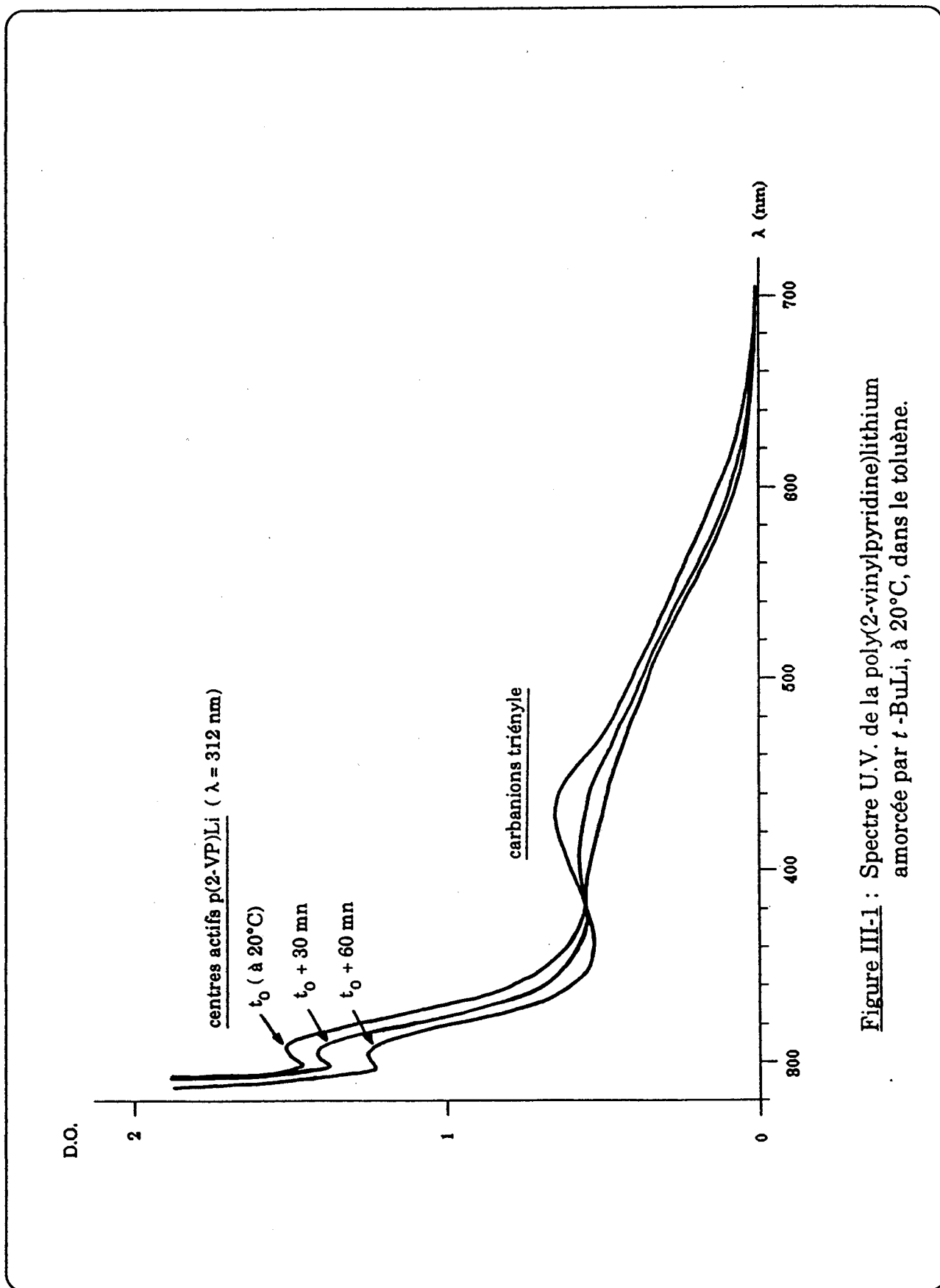


Figure III-1 : Spectre U.V. de la poly(2-vinylpyridine)lithium amorcée par *t*-BuLi, à 20°C, dans le toluène.



Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

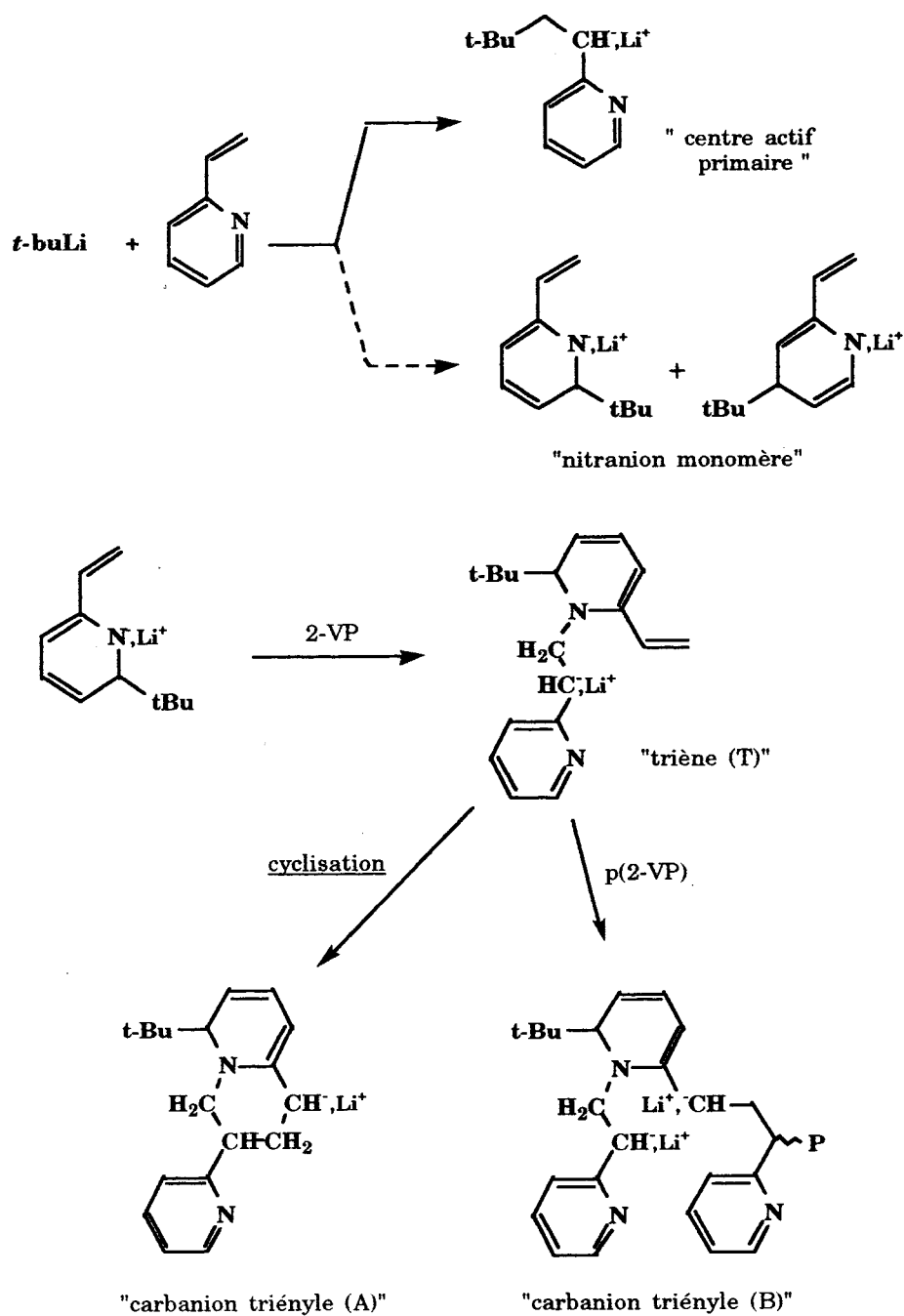


Figure III-2

## Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

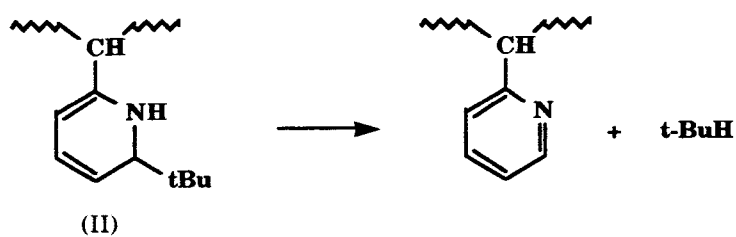
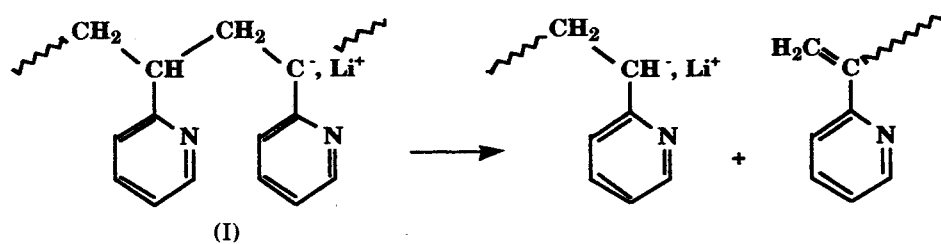
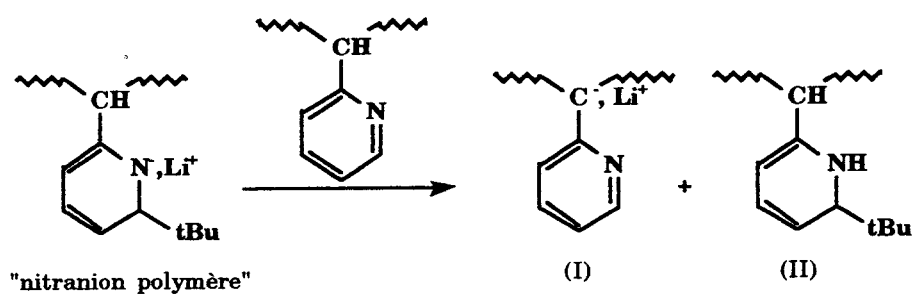


Figure III-3

polymolécularité élevée.

Nous avons donc préféré utiliser le diphénylhexyllithium (DPHLi), en raison de sa plus faible nucléophilie due à une stabilisation de sa charge négative sur les noyaux aromatiques et à son encombrement stérique.

Essai N°	[ <i>t</i> -BuLi]	[2-VP]	T	$\overline{M}_{n_{th}}$	$\overline{M}_{n_{exp}}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
	(mol.l <sup>-1</sup> )	(mol.l <sup>-1</sup> )	(°C)	(g.mol <sup>-1</sup> )	(g.mol <sup>-1</sup> )	
1	1,25.10 <sup>-3</sup>	0,062	20	5200	3100	2,6
2	1.10 <sup>-3</sup>	0,15	0	17200	21000	1,5

**Tableau III-1 :** Valeurs des masses molaires moyennes de la p(2-VP) obtenue par amorçage de la polymérisation par le *t*-BuLi.

### III.1.2 - Amorçage par le diphénylhexyllithium

Ce composé, parfaitement stable à température ambiante, présente un spectre d'absorption électronique ( $\epsilon_{DPHLi} = 19000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour  $\lambda_{max} = 412 \text{ nm}$  dans le toluène) permettant un contrôle précis de sa concentration dans le milieu réactionnel. BYWATER et coll. ont déjà utilisé le DPHLi pour l'amorçage de la polymérisation du méthacrylate de méthyle et obtenu des centres actifs stables sans observer d'attaque nucléophile parasite sur les fonctions carbonyle du monomère, ni sur les motifs monomères de la chaîne polymère (19, 20).

Le spectre U.V.-visible [figure III-4] montre une disparition totale de la bande d'absorption à 412 nm, après ajout du monomère dans le milieu. La présence des espèces actives, issues de l'amorçage de la 2-vinylpyridine, est confirmée par l'apparition d'un maximum d'absorption à 312 nm ( $\epsilon = 10400 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Une étude de la stabilité de ces espèces au cours du temps, montre une lente disparition de celles-ci à 20°C (12% en 15h). Aucun épaulement n'apparaissant vers 460 nm, le DPHLi semble ne donner lieu qu'à la réaction d'amorçage de la 2-vinylpyridine. En outre, les valeurs des masses molaires moyennes correspondantes ainsi que leur distribution [tableau III-2], indiquent que l'amorçage de la polymérisation est rapide et complet.

Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

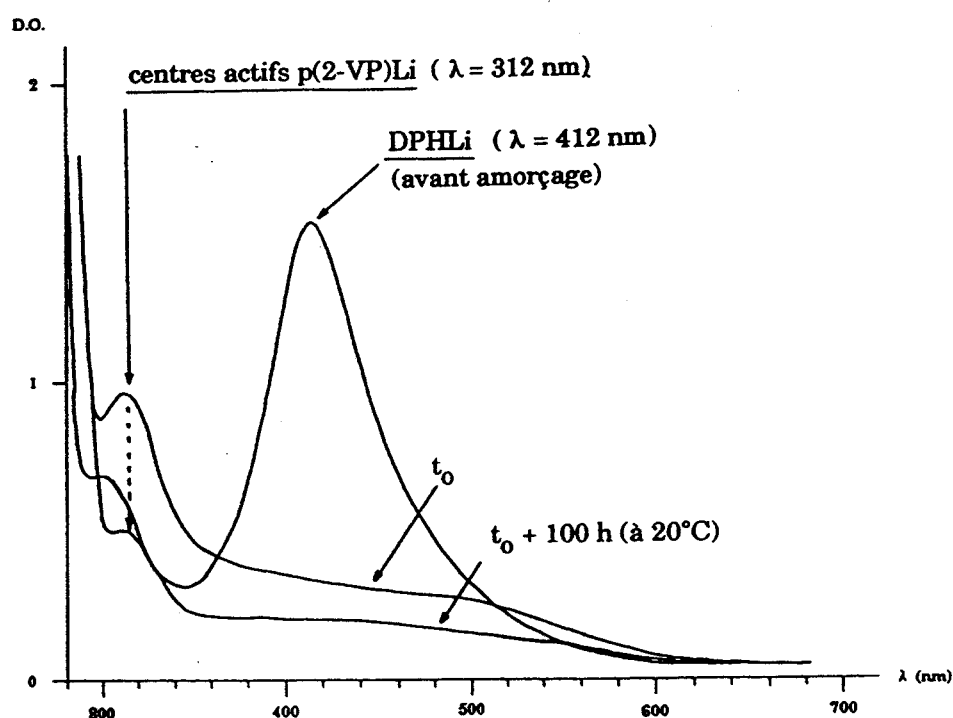


Figure III-4 : Spectre U.V. de la poly(2-vinylpyridine)lithium amorcée par DPHLi, à 20°C, dans le toluène.

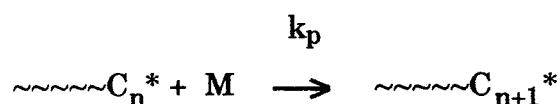
Essais	[DPHLi]	[2-VP]	T	$\overline{M}_{n_{th}}$	$\overline{M}_{n_{exp}}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
	(mol.l <sup>-1</sup> )	(mol.l <sup>-1</sup> )	(°C)	(g.mol <sup>-1</sup> )	(g.mol <sup>-1</sup> )	
1	6,9.10 <sup>-4</sup>	0,04	0	6000	6300	1,1
2	6,7.10 <sup>-4</sup>	0,03	20	5900	6400	1,1
3	1,1.10 <sup>-3</sup>	0,14	20	13400	14800	1,2
4	1,7.10 <sup>-4</sup>	0,11	20	69300	71800	1,1
5	3,5.10 <sup>-5</sup>	0,05	20	136000	149000	1,2
6	2,1.10 <sup>-4</sup>	0,04	-20	19200	19600	1,1

Tableau III-2 : Masses molaires moyennes de la p(2-VP) mesurées par S.E.C. après correction.

### III.2 - NATURE DES ESPECES ACTIVES

Nous avons abordé la détermination de la nature des espèces actives par la méthode cinétique, en utilisant la technique de calorimétrie adiabatique (voir §.II.3) qui permet de suivre le degré d'avancement de réactions dont le temps de demi-réaction est de l'ordre de quelques secondes [tableau III-3, p.56].

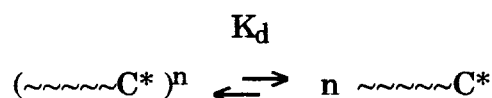
Le tracé d'un thermogramme [figure III-5], obtenu au cours d'une cinétique de polymérisation, ne présente pas de période d'induction notable. Ceci permet de supposer que la vitesse d'amorçage est bien supérieure à celle de propagation et donc d'écrire pour la réaction de propagation, la loi cinétique générale suivante :



$$V_p = -(d[M] / dt) = k_p \cdot [C^*]^\alpha \cdot [M]^\beta$$

Comme il existe une bonne correspondance entre la valeur des masses molaires moyennes mesurées expérimentalement et celles calculées, la concentration en centres actifs  $[C^*]$  est considérée égale à la concentration en DPHLi.

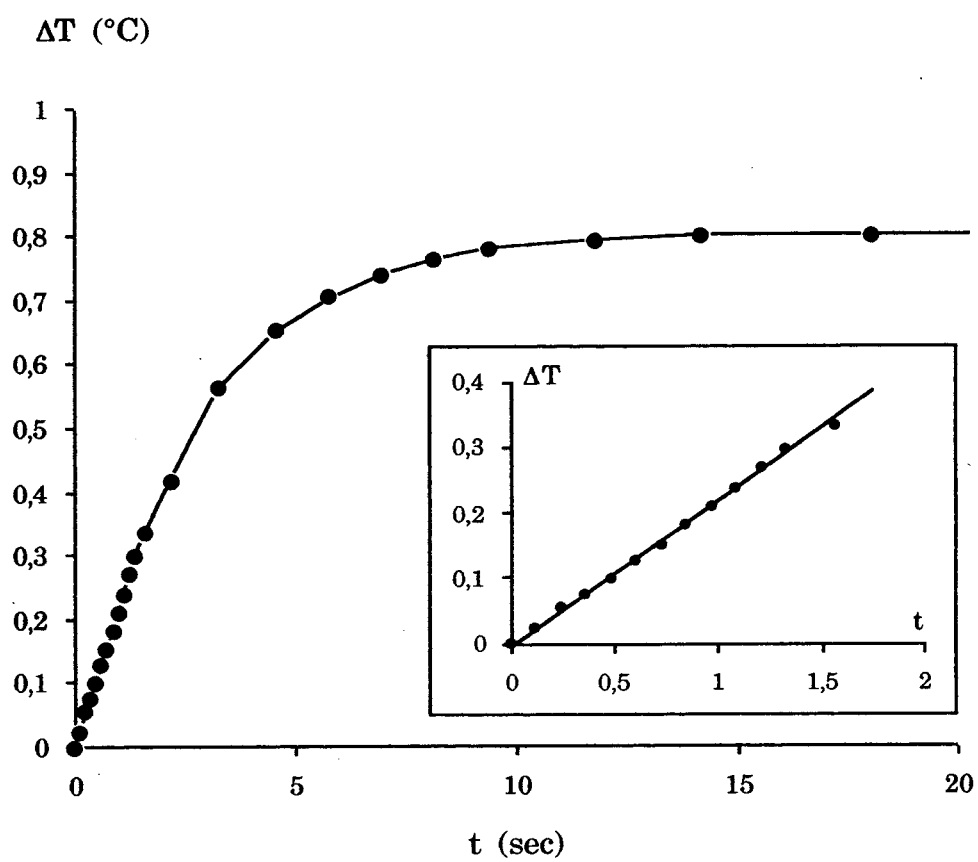
La polymérisation des monomères vinyliques, effectuée en milieu non polaire, fait généralement intervenir des centres actifs sous une forme agrégée <sup>(20, 21)</sup>. Nous devons alors tenir compte d'un équilibre possible entre les espèces macromoléculaires, agrégées et libres :



( $K_d$  : constante d'équilibre de désagrégation)

L'ordre cinétique en centres actifs s'exprime alors en fonction du degré d'agrégation  $n$  selon la loi cinétique suivante :

Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire



**Figure III-5 :** Thermogramme type de la polymérisation de la 2-vinylpyridine, amorcée par le DPHLi, dans le toluène.

$$V_p = k_p \cdot K_d^{1/n} \cdot [C^*]^{1/n} \cdot [M]^\beta$$

$$(\alpha = 1/n)$$

Dans le but de connaître la nature des espèces qui propagent la polymérisation et de détecter la présence éventuelle d'agrégats, nous avons procédé à la mesure des ordres cinétiques par rapport aux concentrations en centres actifs et en monomère.

Généralement, au cours d'une polymérisation supposée "vivante", la concentration en monomère représente la seule concentration variable dans le milieu réactionnel ; nous avons donc choisi de commencer cette étude en mesurant l'ordre cinétique en monomère, afin de pouvoir nous en affranchir lors de la détermination de l'ordre cinétique en centres actifs.

### III.2.1 - Détermination de l'ordre cinétique en monomère

La mesure de l'ordre cinétique en monomère a été réalisée pour des concentrations initiales en monomère comprises entre  $1,2 \cdot 10^{-2}$  et  $0,14 \text{ mol.l}^{-1}$ . Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II (p.36), la technique expérimentale utilisée ne permet pas de réaliser des expériences dans un intervalle de concentration plus étendu. Cependant, la précision des mesures est telle qu'elle ne permet aucun doute quant à la valeur de l'ordre cinétique en monomère.

Le tracé de la courbe  $\text{Log}_e (Vp_o / [C^*]) = f(\text{Log}_e [M]_o)$ , pour des concentrations constantes en espèces actives, indique nettement un ordre  $\beta$  unitaire en monomère [figure III-6]. Le tracé des variations de  $\text{Log}_e ([M]_o / [M]) = f(t)$ , pour des concentrations données en espèces actives, est en accord avec cette valeur unitaire [figure III-7] ; en outre, la linéarité de ces variations confirme la stabilité des espèces actives au cours de la polymérisation.

Le processus d'addition du monomère sur la chaîne en croissance, généralement proposé dans le cas des polymérisations des monomères vinyliques polaires, tient compte d'une complexation préalable de celui-ci au centre actif, avec une vitesse  $k_c$  :

Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

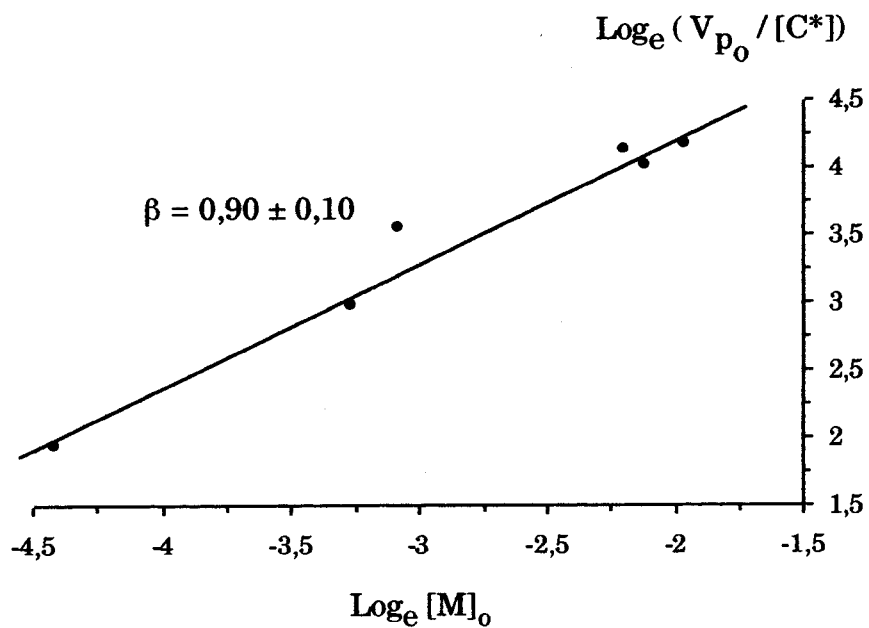


Figure III-6 : Détermination de l'ordre cinétique en monomère, à 20°C, dans le toluène.

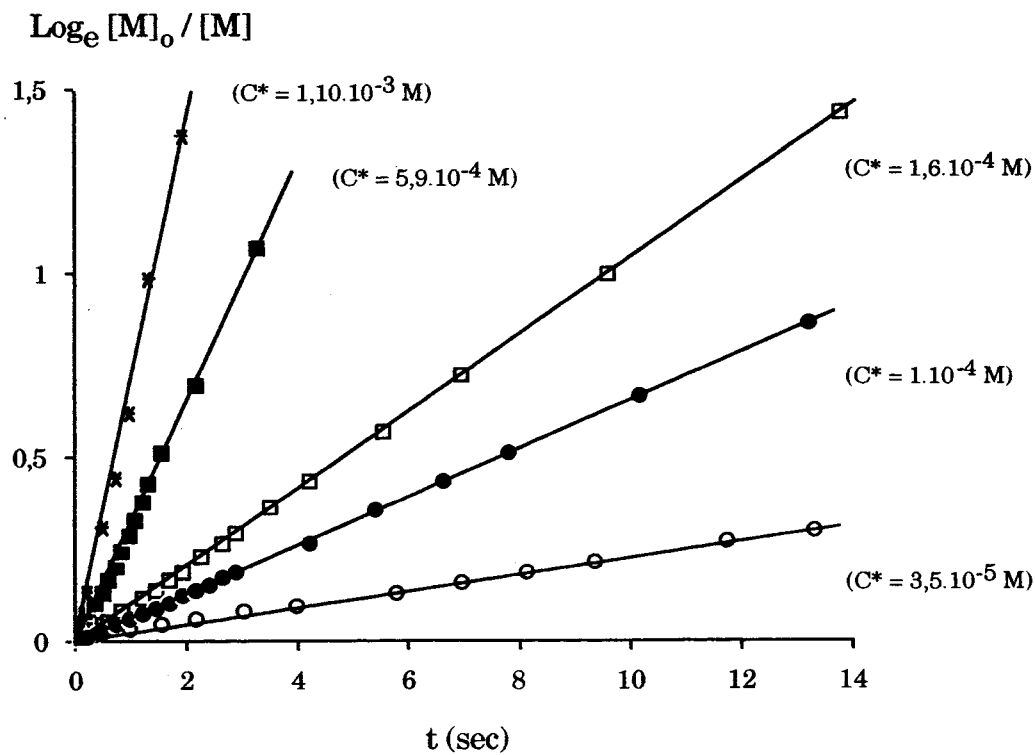
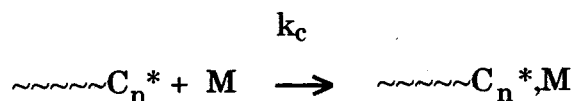
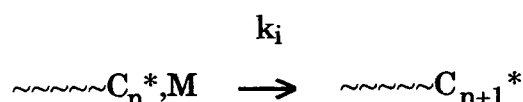


Figure III-7 : Variation de la concentration en monomère en fonction du temps, mesurée par calorimétrie, à 20°C.





Puis, l'insertion du monomère dans la chaîne se fait selon un processus monomoléculaire avec une vitesse  $k_i$  :



Si la première étape est déterminante ( $k_c \ll k_i$ ), l'équation cinétique globale est du premier ordre en monomère. Compte-tenu de nos résultats expérimentaux, ce mécanisme paraît vraisemblable. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs émis les mêmes hypothèses mécanistiques dans le cas des polymérisations du méthacrylate de méthyle <sup>(22)</sup> amorcées par les organolithiens et de la 2-vinylpyridine <sup>(6)</sup> amorcées par les organomagnésiens.

### III.2.2 - Détermination de l'ordre cinétique en centres actifs

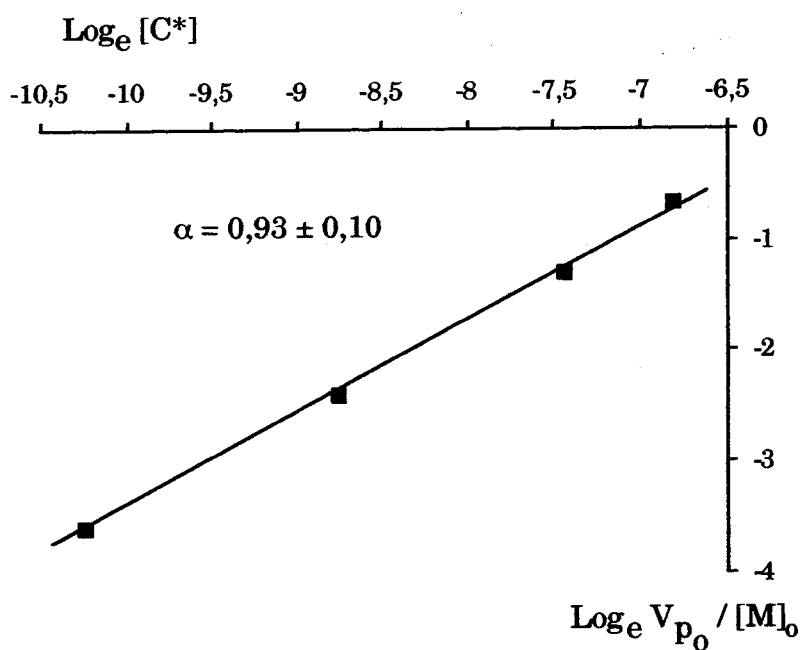
La mesure de l'ordre cinétique en centres actifs a été réalisée à 20°C, pour des concentrations en DPHLi comprises entre  $3,5 \cdot 10^{-5}$  et  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>.

Les variations de  $\text{Log}_e (V_{p_0} / [M]_0) = f(\text{Log}_e [C^*])$  et de  $k_{app} = f([C^*]^\alpha)$  [figures III-8 et III-9] ainsi que les résultats rassemblés dans le tableau [III-3], indiquent clairement une loi cinétique du premier ordre par rapport à la concentration en centres actifs. La valeur moyenne de la constante de vitesse  $k_{p\pm}$  de la réaction de propagation, à 20°C, est égale à :

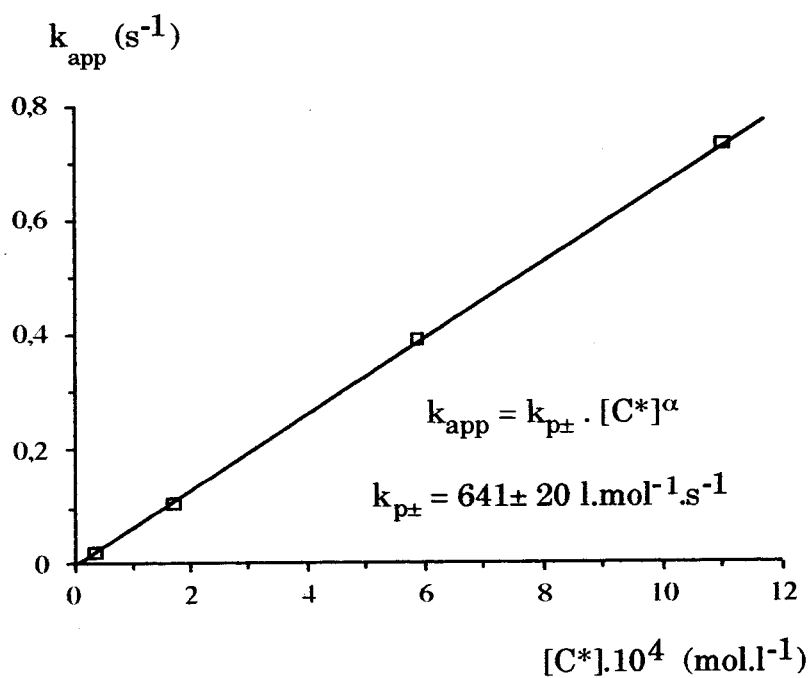
$$k_{p\pm} = 641 \pm 20 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Etant donnés les ordres cinétiques unitaires et la bonne correspondance entre les valeurs des masses molaires expérimentales et théoriques, cette constante de vitesse peut être considérée comme absolue et représentative de la réactivité intrinsèque du système.

Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire



**Figure III-8 :** Détermination de l'ordre cinétique en centres actifs, à 20°C, dans le toluène.



**Figure III-9 :** Variation de la constante apparente de propagation en fonction de la concentration en centres actifs.

Essais	[DPHLi] .10 <sup>4</sup>	[2-VP] .10 <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub>	k <sub>p±</sub>
	(mol.l <sup>-1</sup> )	(mol.l <sup>-1</sup> )	(sec)	(l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	11,0	14	1	664
<b>2</b>	6,7	4	2	643
<b>3</b>	5,9	12	2	668
<b>4</b>	1,6	11	7	606
<b>5</b>	1,0	1,2	11	650
<b>6</b>	0,35	4,6	32	615

**Tableau III-3** : Détermination de la constante de vitesse de propagation k<sub>p±</sub>, sur les paires d'ions p(2-VP)Li, dans le toluène, à 20°C.

Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

Il apparaît donc que les espèces actives existent de façon prépondérante soit sous une seule forme, soit sous plusieurs formes de réactivité identique. De plus, la valeur unitaire de l'ordre en centres actifs laisse supposer un degré d'agrégation égal à 1. Le milieu étant apolaire, nous pouvons raisonnablement penser que ces espèces sont presque exclusivement des paires d'ions non agrégées.

Ce résultat est analogue à celui observé dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle amorcée par le DPHLi dans le toluène <sup>(23)</sup> et celle de la 2-vinylpyridine, amorcée par les organomagnésiens dans le benzène <sup>(24)</sup>. FONTANILLE et SOUM ont montré, par une étude cinétique complète et une étude viscosimétrique sur les centres actifs  $p(2-VP)Mg$ , que les espèces qui propagent la polymérisation sont presque exclusivement des paires d'ions non agrégées dans les solvants apolaires. Dans les deux cas, cette absence d'agrégation, inhabituelle pour les organolithiens dans les solvants non polaires <sup>(21)</sup>, est expliquée par une complexation du contre-ion par les motifs ultime et pénultième de la chaîne en croissance [figure III-10].

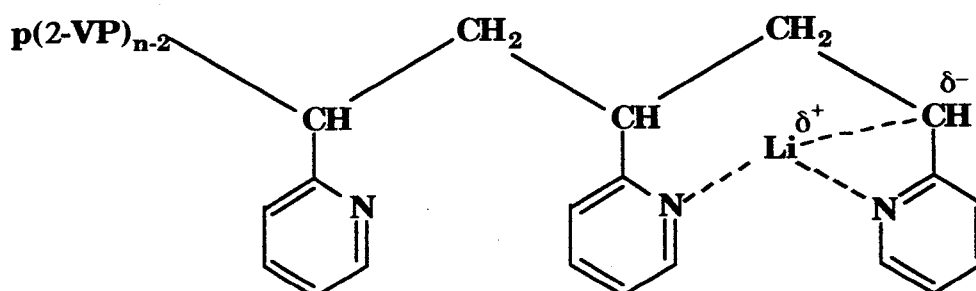


Figure III-10 : Structure du centre actif  $p(2-VP)Li$ , dans les solvants apolaires.

VAN BEYLEN et coll. <sup>(25)</sup> supposent le même type de complexation pour interpréter la différence importante des valeurs de la constante de désagrégation mesurée dans le cas des paires d'ions issues de la polymérisation de l'o-méthoxystyrène ( $K_d=10^{-3}$ ) amorcée par le butyllithium dans le toluène, par rapport à celle déterminée par MORTON, avec le styrène ( $K_d=1,56 \cdot 10^{-6}$ ) <sup>(26)</sup>, dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, SZWARC et coll. <sup>(4)</sup> ont observé que les constantes de vitesse de propagation sur les paires d'ions  $p(2-VP)Na$ , sont pratiquement les mêmes dans le THF, le dioxane et le THP. Ces auteurs expliquent cette similitude de réactivité des

centres actifs par la prédominance de cette complexation sur la solvation amenée par les molécules du solvant. En effet, ces solvants possèdent des constantes diélectriques différentes ; si ces paires d'ions étaient solvatées extérieurement, elles auraient alors des réactivités différentes vis-à-vis de la 2-vinylpyridine.

### III.2.3 - Détermination des paramètres thermodynamiques

A partir de la relation classique d'ARRHENIUS,  $k=A.exp(-E/RT)$ , EYRING<sup>(27)</sup> a relié la constante de vitesse  $k$  aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'équilibre entre l'état initial et l'état de transition :

$$k = B \cdot T \cdot \exp(\Delta S^\# / R) \cdot \exp(-\Delta H^\# / RT)$$

où,  $\Delta S^\#$  et  $\Delta H^\#$  désignent respectivement l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation de la réaction,  $B$  étant égal au rapport de la constante de BOLTZMANN et de la constante de PLANCK.

Essais	T (°C)	$k_{p \pm}$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	20	641
2	0	275
3	-20	91

**Tableau III-4** : Valeurs de la constante absolue de vitesse de propagation  $k_{p \pm}$ , mesurées sur les espèces  $p(2-VP)Li$ , dans le toluène, à différentes températures.

Des expériences cinétiques réalisées à différentes températures permettent d'exprimer la constante absolue de propagation en fonction de la température [tableau III-4] et de calculer l'enthalpie d'activation  $\Delta H^\#$  de la phase propagation [figure III-12]:

$$\Delta H^\# = 30 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

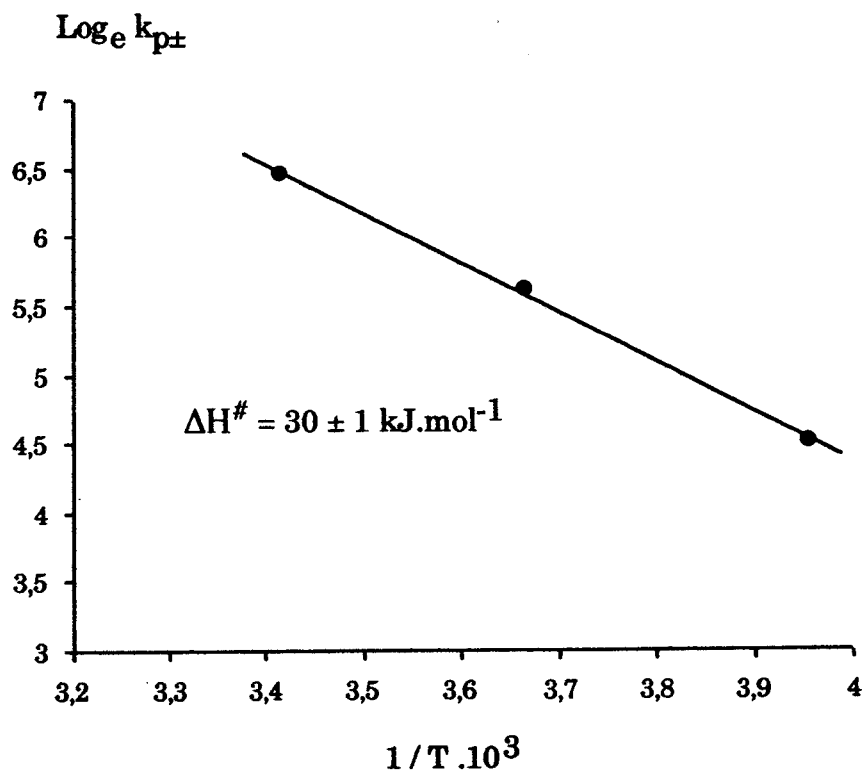


Figure III-12 : Variation de la constante absolue de la vitesse de propagation en fonction de la température

Monomères	solvant		T (°C)	$k_{p\pm}$ ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H^\#$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\#$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Références
		contre-ion					
styrène	Bz / Li <sup>+</sup>		20	0,006	60	- 48	11
2-VP	Bz / Mg <sup>++</sup>		20	3	71	- 58	24
2-VP	tol / Li <sup>+</sup>		20	641	30	- 88	nos travaux
o-(MeO)Sty	tol / Li <sup>+</sup>		20	0,017	50	- 75	25
2-IP	tol / Li <sup>+</sup>		25	5,15	27	- 143	29

Tableau III-5 : Paramètres thermodynamiques de la réaction de polymérisation anionique de différents monomères vinyliques, déterminés dans les solvants non polaires.

Cette valeur est sensiblement égale à celle calculée pour la 2-isopropénylpyridine, dans les mêmes conditions, mais reste inférieure à celle obtenue avec la 2-vinylpyridine, en présence de dérivés organomagnésiens [tableau III-5]. Ceci montre que l'encombrement stérique du carbanion ne semble pas intervenir sur la formation de l'état de transition. En outre, celle-ci paraît facilitée par une ionicité plus grande de la liaison carbone-métal.

A partir de l'équation d'EYRING, nous avons calculé l'entropie d'activation  $\Delta S^\ddagger$  de la propagation :

$$\Delta S^\ddagger = - 88 \pm 4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans le cadre de la théorie de l'état de transition <sup>(27)</sup>, cette valeur de  $\Delta S^\ddagger$  correspond à un état de transition rigide suggérant l'existence d'une coordination entre le centre actif, le métal et le monomère. En règle générale, les centres actifs issus de la polymérisation anionique des monomères vinyliques polaires, conduisent, en milieu non polaire, à un état de transition analogue [tableau III-5], en raison de la présence d'un hétéroatome pouvant donner lieu à des phénomènes de complexation lors de l'addition du monomère sur le centre actif, avant son insertion <sup>(22, 28)</sup>.

### III.3 - STRUCTURE DES ESPECES ACTIVES

En raison de la concentration relativement faible des centres actifs dans les systèmes macromoléculaires susceptibles d'être étudiés, nous avons choisi pour l'étude structurale, un modèle simple, le 2-éthylpyridinyllithium (2-EtpyLi), qui présente une étroite analogie de structure avec la chaîne en croissance, même s'il ne possède qu'un seul noyau pyridinique [figure III-13].

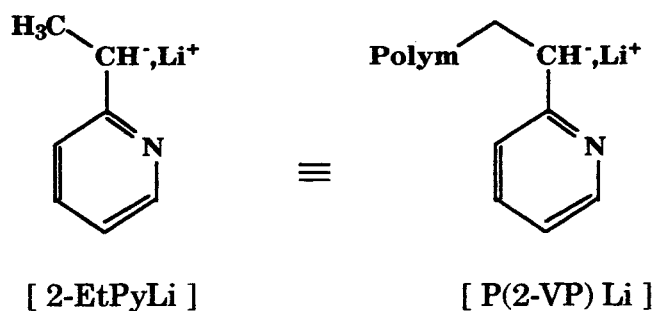


Figure III-13

Parmi les différentes méthodes spectroscopiques, la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) est la seule compatible avec la grande réactivité des paires d'ions carbanioniques, et elle permet d'accéder à des informations précises sur les effets électroniques à l'intérieur de la molécule.

### III.3.1 - Etude par R.M.N. $^1\text{H}$ du 2-éthylpyridinylithium

Le spectre R.M.N.  $^1\text{H}$ , réalisé à 18°C dans le toluène, montre un dédoublement de certains déplacements chimiques indiquant un mélange de l'espèce active avec la molécule protonée correspondante (2-éthylpyridine). L'existence de réactions parasites semble être écartée, car aucun déplacement chimique correspondant à l'addition d'agents nucléophiles sur le cycle pyridinique n'est observé. La présence de l'espèce protonée peut provenir d'une légère désactivation du 2-EtpyLi au cours du temps, ou plus vraisemblablement d'une élimination incomplète de la 2-éthylpyridine, présente en large excès lors de la préparation de l'organométallique (§.II.2.2, p. 34).

L'attribution des signaux des protons du 2-EtpyLi a été effectuée par soustraction du spectre observé, des signaux connus des protons de la 2-éthylpyridine<sup>(30)</sup>. Néanmoins, celle-ci est délicate et seuls les protons  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_6$  et le groupe méthyle ont été identifiés avec certitude [tableau III-6].

$^1\text{H}$	$\text{CH}_3$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\text{H}_3$	$\text{H}_4$	$\text{H}_5$	$\text{H}_6$
2-Etpy(H) $\delta$ ppm	1,2	2,72	6,85	7,28	6,77	8,47
2-Etpy Li $\delta$ ppm	1,76	-	-	7,21	-	8,44
$\Delta\delta$ ppm	+ 0,56	-	-	- 0,07	-	- 0,03
$\Delta d$ e <sup>-</sup>	+ 0,056	-	-	- 0,007	-	- 0,003

Tableau III-6 : Déplacements chimiques des protons du 2-EtpyLi (par rapport au TMS), mesurés par R.M.N. à 250,1 MHz, dans le toluène- $d_8$ , à 18°C.



La variation du déplacement chimique observée pour les protons, est caractéristique d'une modification de la charge portée par les carbones correspondants. Nous avons calculé les déplacements de charge à l'aide de la relation classique <sup>(31, 32)</sup> donnant l'accroissement de densité électronique en fonction de la différence de déplacement chimique entre le composé étudié et le dérivé protoné correspondant :

$$\Delta\delta = \delta_{A^-} - \delta_{AH} \quad (\text{ppm})$$

$$\Delta d = \Delta\delta / 10 \quad (e^-)$$

L'augmentation de la charge sur les carbones correspondant aux protons  $H_4$  et  $H_6$  est en accord avec la création de la liaison C-Li sur le carbone en  $\alpha$  du cycle pyridinique. En effet, les études menées par TAKAHASHI et coll. <sup>(33, 34)</sup> sur l' $\alpha$ -picolyllithium, ont permis de mettre en évidence le même effet sur les protons pyridiniques de cet organométallique.

Ces auteurs expliquent ce phénomène par un changement important de l'état d'hybridation du carbone correspondant, lorsqu'on passe de l'hydrocarbure au carbanion ; ce changement permet une stabilisation de la charge par délocalisation sur le système  $\pi$  et s'accompagne d'une conjugaison de l'orbitale de la liaison C-Li avec les orbitales  $\pi$  du cycle aromatique. Malheureusement, la R.M.N.  $^1\text{H}$  ne peut nous renseigner davantage sur l'état d'hybridation du 2-EtpyLi, compte-tenu de l'absence d'informations sur le déplacement chimique des protons qui lui sont directement liés.

En ce qui concerne le déplacement chimique du groupe  $\text{CH}_3$ , le glissement vers les champs faibles des protons méthyliques nous laisse supposer que cette délocalisation des électrons  $p$ , vers le système  $\pi$  du noyau pyridinique, intervient d'une manière importante.

### III.3.2 - Etude par RMN $^{13}\text{C}$ du 2-éthylpyridinylithium

Le spectre R.M.N.  $^{13}\text{C}$  représenté sur la figure III-14 permet de distinguer les signaux attribuables aux deux espèces présentes dans le milieu, l'espèce active et le dérivé protoné correspondant. Cette attribution a été réalisée selon la méthode utilisée précédemment pour le spectre R.M.N.  $^1\text{H}$ . Celle-ci est vérifiée, après désactivation totale des centres actifs en fin d'étude, par la

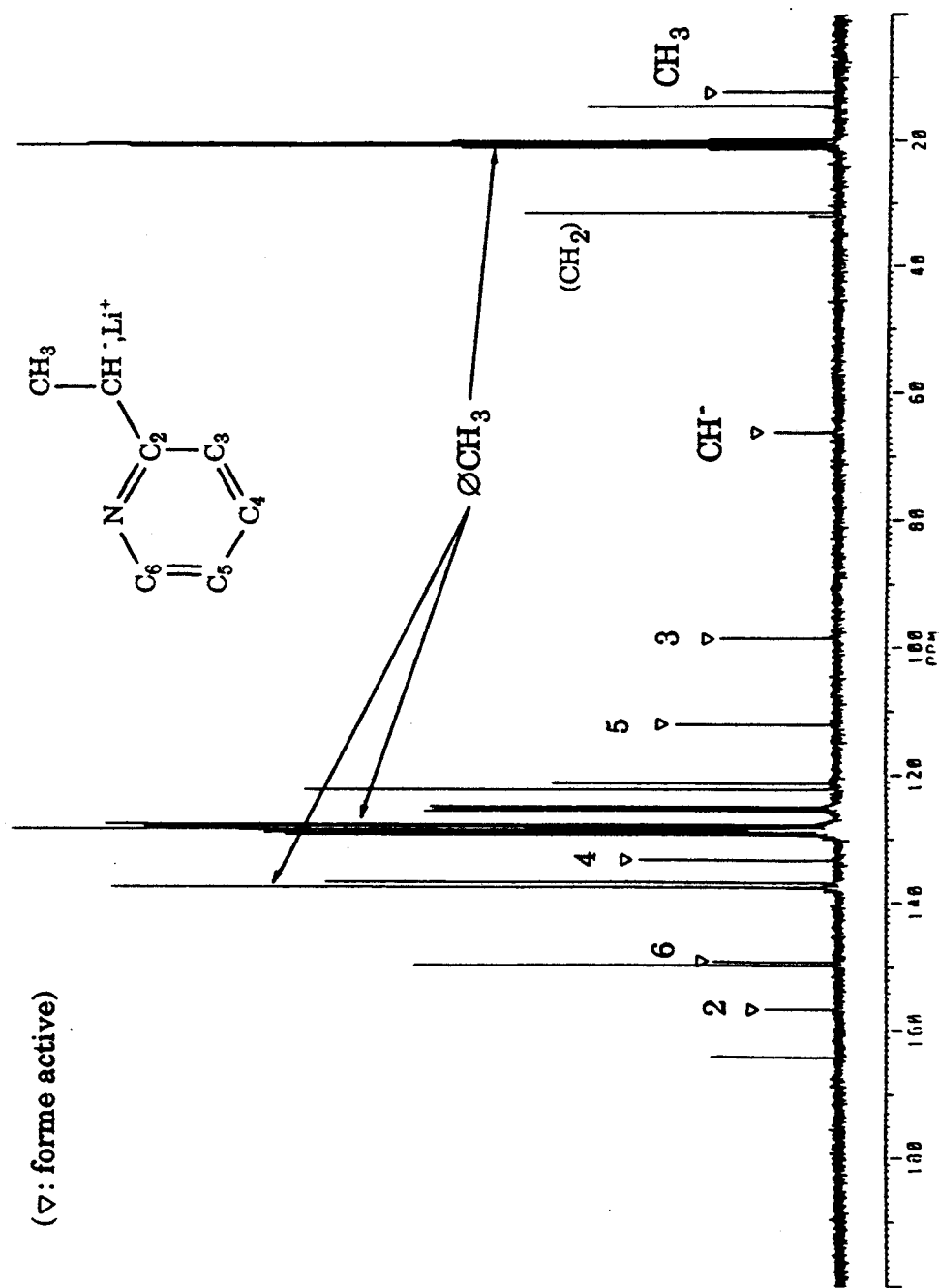


Figure III-14: Spectre R.M.N. <sup>13</sup>C du 2-éthylpyridinylithium (62,9 MHz, toluène-d<sub>8</sub>).

transformation de tous les signaux du carbanion en ceux de la 2-éthylpyridine.

L'examen des déplacements chimiques [tableau III-7] confirme notre hypothèse précédente sur un changement d'hybridation partiel du groupe  $\text{CH}_2$ . En effet, son déplacement chimique est déblindé de 34,5 ppm. Le calcul des variations de charge sur les différents carbones, à l'aide de la relation suivante (35, 36) :

$$\Delta d = \Delta \delta / 160 \quad (e^-)$$

montre un accroissement de la densité électronique sur tous les carbones aromatiques de la 2-EtpyLi. Au contraire, le calcul indique pour le carbanion, une diminution de cette densité par rapport à son homologue protoné ; ce résultat montre les limites de validité de cette relation, qui ne peut être utilisée que pour la détermination des variations de densité électroniques sur les carbones non chargés.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par TAKAHASHI (37) pour l' $\alpha$ -picollyllithium dans le DME et HOGEN-ESCH (38) pour le 2-éthylpyridinylolithium dans le THF ; ces auteurs proposent une hybridation intermédiaire entre celle d'un carbone  $sp^3$  et celle d'un carbone  $sp^2$  [tableau III-8]. Afin de confirmer le changement partiel d'hybridation du carbanion, nous avons mesuré les constantes de couplages  $^1J_{\text{C-H}}$  à l'aide d'une méthode R.M.N. appelée "Gate Decoupling Inverse" [figure III-15 et tableau III-9].

POPLE et SANTRY (39) ont montré que la constante de couplage scalaire  $^1J$ , existant entre deux atomes directement liés, de nature différente, varie étroitement avec l'hybridation des orbitales du carbone selon la relation suivante :

$$J_{\text{NK}} = \frac{4 e^2 h^2}{9 m^2 c^2} \gamma_{\text{N}} \cdot \gamma_{\text{K}} S_{\text{N}}^2(0) \cdot S_{\text{K}}^2(0) \frac{1}{\Delta E} P_{\text{S}_{\text{N}}\text{S}_{\text{K}}}^2$$

$\gamma_{\text{N}}, \gamma_{\text{K}}$  : rapports gyromagnétiques des noyaux N et K ;

$S_{\text{N}}, S_{\text{K}}$  : densités électroniques dans les orbitales de valence S des noyaux N et K ;

E : énergie d'excitation moyenne de la molécule ;

$P_{\text{S}_{\text{N}}\text{S}_{\text{K}}}$  : terme représentant la combinaison des orbitales de valence S dans la liaison  $\sigma$  entre les atomes N et K.

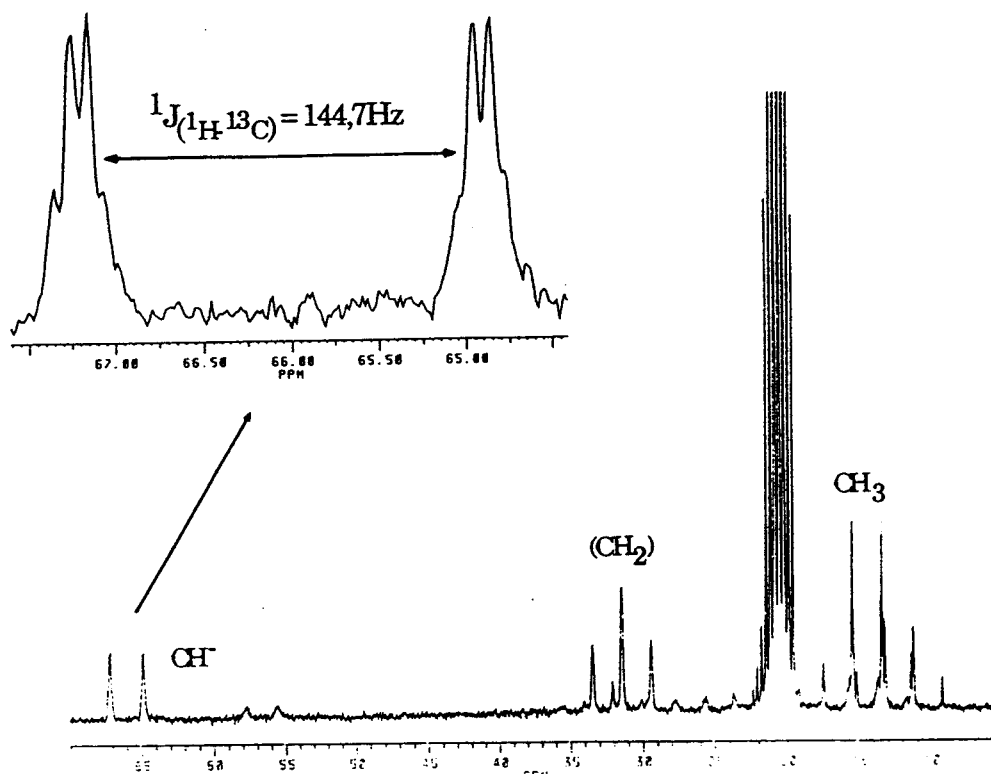
Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

$^{13}\text{C}$	$\text{C}(\text{H}_3)$	$\alpha\text{-C}(\text{H}_2)$	2	3	4	5	6
<b>2-Etpy(H)</b> $\delta$ ppm	13,9	31,6	163,6	120,9	136,0	121,6	149,5
<b>2-Etpy Li</b> $\delta$ ppm	12,2	66,1	156,5	98,4	133,2	111,9	149,1
$\Delta\delta$ ppm	-1,69	34,47	-7,08	-22,50	-2,76	-9,70	-0,40
$\Delta d_{e^-}$	-0,011	-	-0,044	-0,141	-0,017	-0,061	-0,003

**Tableau III-7 :** Déplacements chimiques des carbones du 2-EtpyLi, déterminés par R.M.N. à 62,9 MHz, dans le toluène- $d_8$ , à 18°C.

$^{13}\text{C}$	$\alpha\text{-C}(\text{H}_3)$	2	3	4	5	6
<b><math>\alpha</math>-Picoline</b> $\delta$ ppm	23,7	158,2	120,2	135,4	123,2	148,9
<b><math>\alpha</math>-Picolyli Li</b> $\delta$ ppm	56,7	163,4	96,5	131,0	115,4	147,9
$\Delta\delta$ ppm	33,0	5,2	-23,7	-4,4	-7,8	-1,0
$\Delta d_{e^-}$	-	0,033	-0,148	-0,028	-0,049	-0,006

**Tableau III-8 :** Déplacements chimiques des carbones de l' $\alpha$ -picolyllithium, déterminés par R.M.N., à 15,1 MHz, dans le DME (37).



**Figure III-15 :** Couplage hétéronucléaire  $^1J_{(1H-13C)}$ , mesuré sur le carbanion du 2-éthylpyridinylolithium par la méthode "Gate Decoupling Inverse".

$^1J_{(13C-H)}$ (Hz)	$\text{C}(\text{H}_3)$	$\alpha\text{-C}(\text{H}_2)$	3	4	5	6
<b>2-Etpy(H)</b>	126,7	126,7	160,2	160,5	162,6	176,4
<b>2-Etpy Li</b>	123,8	144,7	164,1	153,8	157,8	163,6

**Tableau III-9 :** Constantes de couplages  $^{13}\text{C-H}$  hétéronucléaires mesurées par R.M.N., à 62,9 MHz, dans le toluène, à 18°C.

L'équation qu'ils proposent montre une dépendance directe de  $^1J(^{13}\text{C-H})$  avec la probabilité de présence des électrons dans l'orbitale de valence  $S$  du carbone. La valeur de  $^1J(^{13}\text{C-H})$  est donc proportionnelle au caractère  $s$  de l'hybridation de l'atome de carbone dans la liaison C-H. NEWTON et al. (40) ont proposé, sur la base de calculs théoriques, une équation exprimant la valeur de la constante de couplage en fonction du pourcentage de caractère  $s$  de l'orbitale hybridée C-H :

$$^1J_{\text{C-H}} = 5,7 \cdot (\% s) - 18,4 \quad (\text{Hz})$$

Cette relation conduit aux valeurs théoriques suivantes :

$$^1J(sp^3) \approx 124,1 \text{ Hz}$$

$$^1J(sp^2) \approx 169,7 \text{ Hz}$$

$$^1J(sp) \approx 266,6 \text{ Hz}$$

Le fait le plus remarquable, à l'examen du tableau III-9, est la variation de la valeur de  $^1J(^{13}\text{C-H})$  pour le carbone  $C_\alpha$  du 2-EtpyLi. Une augmentation de cette constante de couplage, par rapport à l'hydrocarbure correspondant, corrobore l'hypothèse d'une hybridation partielle  $sp^2$  de l'orbitale C-Li du carbanion. Ce résultat correspond à une exaltation du caractère  $s$  de 3,2% pour ce carbone. Un fait analogue a déjà été observé par BYWATER et TAKAHASHI sur le benzylolithium, en fonction de la polarité du milieu (41, 42). Une augmentation du caractère ionique de la liaison carbone-métal, due à une solvatisation du contre-ion lithium par le THF, entraîne un accroissement de charge négative sur les carbones du cycle benzénique [tableau III-10]. Cette délocalisation des électrons vers le cycle pyridinique, n'est que la conséquence du changement partiel de l'hybridation du centre actif.

Nous devons signaler, en outre, que la valeur de la constante de couplage  $^1J(^{13}\text{C-H})$ , mesurée sur le carbone  $C_6$  de l'espèce active, en  $\alpha$  de l'atome d'azote, se trouve nettement diminuée (-12,8 Hz) par rapport aux autres valeurs obtenues sur les carbones du cycle pyridinique. Ce phénomène pourrait être dû à une coordination partielle azote-lithium, diminuant ainsi le caractère  $\pi$  de la liaison  $C_6\text{-N}$ . L'étude menée par JENKINS et al. (38) sur la structure de la paire d'ions du 2-éthylpyridinylithium dans le THF permet de prévoir, sur la base de calculs semi-

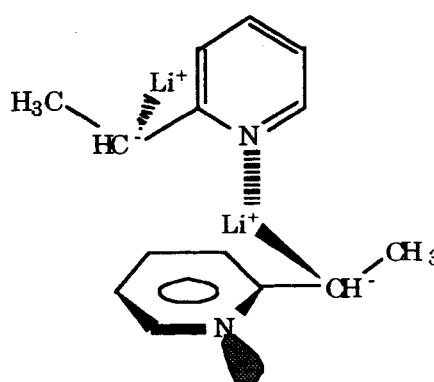
empiriques des orbitales moléculaires, une position du contre-ion lithium au-dessus du plan formé par le système aromatique, à une distance de 2 Å du carbanion. Cette observation indique qu'aucun recouvrement ne peut être envisagé entre les orbitales vides du lithium et l'orbitale  $p$  pleine de l'hétéroatome présent sur le cycle pyridinique du centre actif. Or, la faible différence de l'hybridation des centres actifs issus de la 2-éthylpyridine ou de la 2-picoline quelque soit la polarité du milieu, comparée à celle observée avec le benzylolithium [tableau III-10] ne peut être expliquée que par une solvataion particulière du métal.

	Solvant	ortho	méta	para	total	$^1J^* (^{13}C_{\alpha}-H)$
<b>Benzyl Li</b>	benzène	- 0,07	- 0,04	- 0,06	- 0,29	116
<b>Benzyl Li</b>	THF	- 0,10	- 0,08	- 0,16	- 0,54	132
<b>Benzyl K</b>	THF	- 0,15	- 0,10	- 0,23	- 0,75	-

(\*) : référence (43)

**Tableau III-10 :** Variation de la densité de charge mesurée par R.M.N.  $^1H$  à 60 MHz, sur les protons aromatiques du benzylolithium et du benzylpotassium (toluène :  $^1J(^{13}C_{\alpha}-H) = 126$  Hz).

Ainsi, nous pouvons supposer l'existence d'une solvataion intermoléculaire du contre-ion :



**Figure III-16**

Cette solvataion du lithium serait à l'origine d'une plus grande ionicité de la liaison carbone-métal pour ces composés par rapport aux espèces anioniques tel que le benzylolithium, modèle du polystyrène "vivant".

Références bibliographiques

- (1) G. Natta, G. Mazzanti, G. Dall' Asta, P. Longi,  
*Makromol. Chem.*, **37**, 160 (1960).
- (2) C.L. Lee, J. Smid, S. Szwarc,  
*Trans. Farad. Soc.*, **59**, 1192 (1963).
- (3) M. Fontanille, P. Sigwalt,  
*Bull. Soc. Chim. France*, 4083 (1967).
- (4) M. Fisher, M. Szwarc,  
*Macromolecules*, **3**, 23 (1970).
- (5) D. Honoré, J. C. Favier, P. Sigwalt, M. Fontanille,  
*Europ. Polym. J.*, **10**, 425 (1974).
- (6) A. Soum,  
*Thèse, Université Paris XIII* (1980).
- (7) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).
- (8) M. Tardi, D. Rougé, P. Sigwalt,  
*Eur. Polym. J.*, **3**, 85 (1967).
- (9) K. Ziegler, H. Zeiser,  
*Ann. Chem.*, **485**, 174 (1931).
- (10) A. Dondos, P. Rempp, G. Champetier,  
*C. R. Acad. Sc. Paris*, **264**, 869 (1967).
- (11) D.J. Worsfold, S. Bywater,  
*Can. J. Chem.*, **38**, 1891 (1960).
- (12) J.E.L. Roovers, S. Bywater,  
*Macromolecules*, **8**, 251 (1975).
- (13) T. Kitayama, T. Shinozaki, E. Masuda, M. Yamamoto, K. Hatada,  
*Polym. Bull. (Berlin)*, **20**, 505 (1988).
- (14) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, E. Masuda, T. Shinozaki, M. Yamamoto,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29**, 54 (1988).



## Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

- (15) D. K. Dimov, T. E. Hogen-Esch,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 76 (1988).
- (16) M. Tardi, P. Sigwalt,  
*Europ. Polym. J.*, 8, 137 (1972).
- (17) M. Fontanille, P. Sigwalt,  
*Bull. Soc. Chim. France*, 4087 (1967).
- (18) M. Tardi, P. Sigwalt,  
*Europ. Polym. J.*, 8, 151 (1972).
- (19) D.M. Wiles, S. Bywater,  
*J. Polym. Sci., Part B*, 2, 1175 (1964).
- (20) M. Morton, L.J. Fetters, R.A. Pett, J.F. Meier,  
*Macromolecules*, 3, 327 (1970).
- (21) D.J. Worsfold, S. Bywater,  
*Macromolecules*, 5, 393 (1972).
- (22) W. Fowells, C. Schuerch, F.A. Bovey,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1396 (1967).
- (23) S. Bywater, D.M. Miles,  
*Trans. Farad. Soc.*, 61, 150 (1965).
- (24) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 182, 1743 (1981).
- (25) J. Geerts, M. Van Beylen, G. Smets,  
*J. Polym. Sci.*, 7, 2859 (1969).
- (26) M. Morton,  
*Polym. Prepr.*, 5, 1092 (1964).
- (27) S. Glasstones, K.J. Laidler, H. Eyring,  
*"The Theorie of Rate Processes"* (New York), Mc Graw-Hill Book Company (1941).
- (28) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 183, 1145 (1982).

## Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

- (29) A. Aboudalle, A. Soum, M. Fontanille, T.E. Hogen-Esch,  
*"Recent Advances in Anionic Polymerization"*, Ed. J. Smid, T.E. Hogen-Esch, Elsevier, 137 (1987).
- (30) L.F. Johnson, W.C. Jankowski,  
*"Carbon-13 NMR Spectra"*, Wiley-Interscience, 255 (1972).
- (31) G. Fraenkel, R.E. Carter, A. Mc Lachlan, J.H.R. Richard,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1272 (1966).
- (32) V.R.S. Sandel, H.H. Freedman,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2328 (1963).
- (33) K. Konishi, K. Takahashi, R. Asami,  
*Bull. Chem. Soc., Japan*, 50, 2512 (1977).
- (34) K. Konishi, K. Takahashi,  
*Bull. Chem. Soc., Japan*, 44, 2281 (1971).
- (35) T. Yonesawa, I. Morishima, H. Kato,  
*Bull. Chem. Soc., Japan*, 39, 1398 (1966).
- (36) B.V. Cheney, D.M. Grant,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5319 (1967) ;  
T.D. Alger, D.M. Grant, E.G. Paul,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5397 (1966).
- (37) K. Takahashi, K. Konishi, M. Ushio, M. Takaki, R. Asami,  
*J. Organomet. Chem.*, 50, 1 (1973).
- (38) T.E. Hogen-Esch, W.L. Jenkins,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3666 (1981).
- (39) J.A. Pople, D.P. Santry,  
*Mol. Phys.*, 8, 1 (1964).
- (40) M.D. Newton, J.M. Schulman, M.M. Manus,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 96, 17 (1974).
- (41) S. Bywater, D.J. Worsfold,  
*J. Organomet. Chem.*, 33, 273 (1971).

## Polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par les organolithiens en milieu apolaire

- (42) K. Takahashi, M. Takaki, R. Asami,  
*Org. Magn. Res.*, **3**, 539 (1971).
- (43) R. Waack, L.D. Mc Keever, M.A. Doran,  
*J. Chem. Soc. (Chem. Commun.)*, 117 (1969).

**CHAPITRE IV**

***POLYMERISATION SYNDIOSPECIFIQUE  
DE LA 2-VINYLPYRIDINE  
EN PRESENCE DE DERIVES ORGANO-ALUMINIQUES***

Connaissant la réactivité et la structure des espèces lithiées responsables de la polymérisation de la 2-vinylpyridine en milieu apolaire, nous nous sommes intéressés, ensuite, au comportement réactionnel de ces espèces en présence de dérivés organo-aluminiques.

Les études menées par HATADA et coll. (1, 2, 3) sur la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle, en présence de dérivés trialkylaluminiques dans le toluène, montrent une syndiospécificité élevée de la réaction (90% de triades *rr*). Dans le même temps, HOGEN-ESCH et coll. (4) ont constaté un comportement analogue de la 2-vinylpyridine, dans les mêmes conditions (62% de triades *rr*). Le choix du dérivé aluminique a été fait en s'appuyant sur les résultats obtenus par ces auteurs ; en effet, seul le triéthylaluminium ( $\text{AlEt}_3$ ) semble conduire à une polymérisation syndiospécifique "vivante". Comme nous le verrons ultérieurement, il a été difficile de démontrer clairement le caractère "vivant" des espèces actives dans ce milieu, sans que cela soit gênant outre-mesure pour l'étude mécanistique de cette polymérisation stéréospécifique.

#### **IV.1 - ETUDE DE L'AMORCAGE PAR LE DIPHENYLHEXYLLITHIUM EN PRESENCE DE $\text{AlEt}_3$**

La solution d'amorceur est préparée par addition lente de  $\text{AlEt}_3$  sur  $\text{DPHLi}$ , dans le toluène, à  $0^\circ\text{C}$ , en raison de l'exothermicité de la réaction. Nous observons une décoloration totale du milieu pour un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Li}]$  égal à 1 ; la bande d'absorption à 412 nm a entièrement disparu pour laisser place à une nouvelle absorption à environ 300 nm. La formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1 peut être alors envisagée. En outre, cette réaction de complexation semble totale, supposition corroborée par la présence d'un point isosbestique caractéristique d'une transformation directe de l'espèce organométallique en son complexe, en présence de  $\text{AlEt}_3$  [figure IV-1a]. Le déplacement hypsochrome du maximum d'absorption indique un degré de covalence plus important de la liaison carbone-métal dû certainement à la création d'une liaison dative  $\text{C} \rightarrow \text{Al}$  (5).

## Polymérisation syndiospécifique de la 2-vinylpyridine en présence de dérivés organo-aluminiques

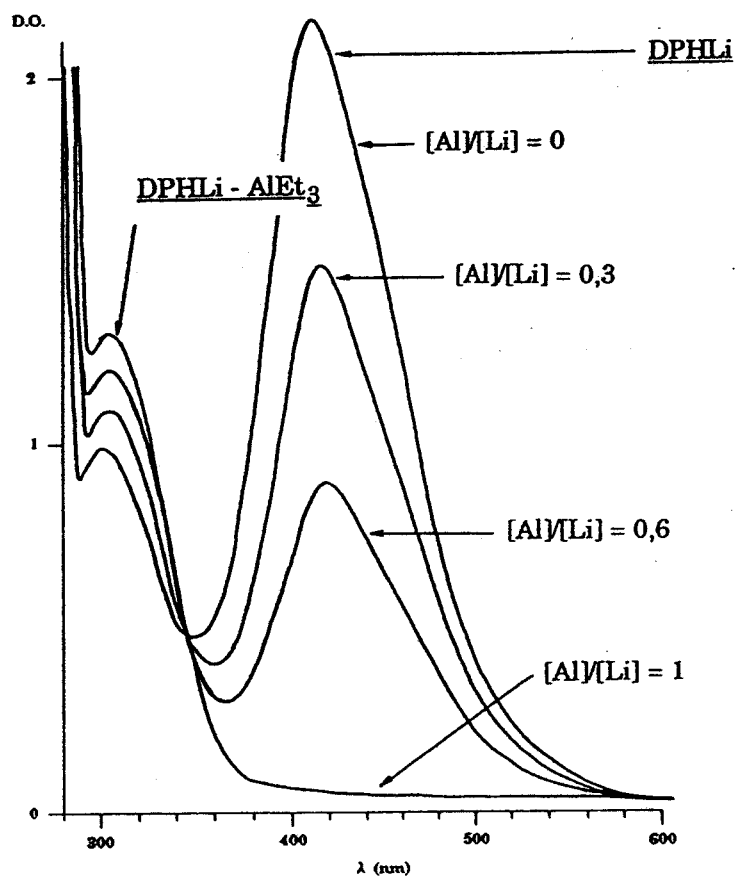


Figure IV-1a

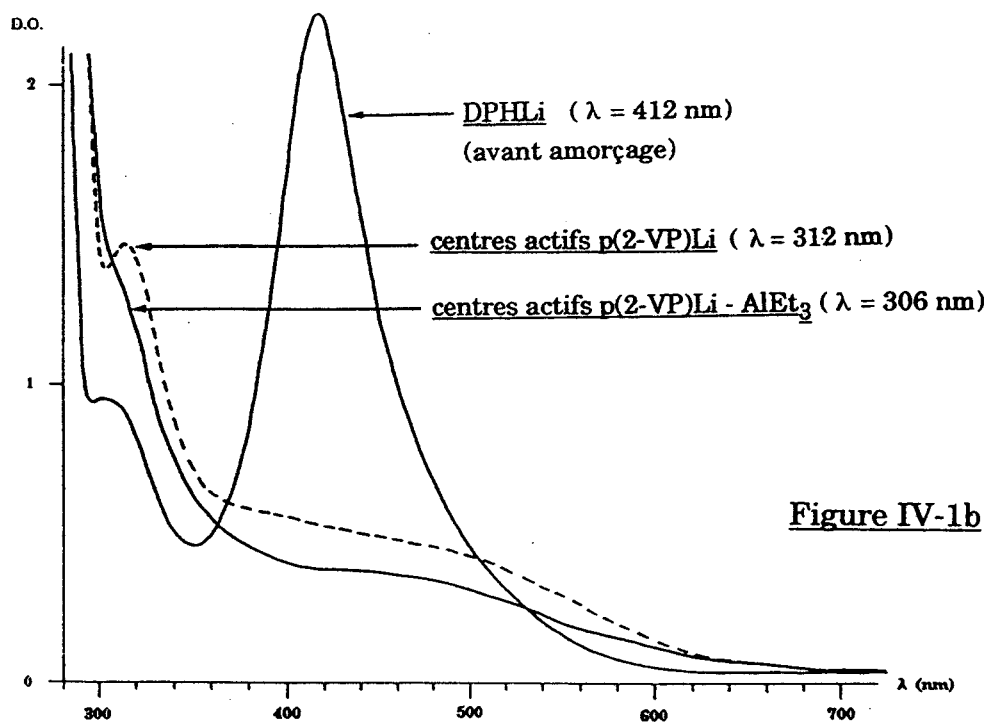


Figure IV-1b

L'addition du monomère sur ce complexe génère une coloration orangé-pâle du milieu, traduisant la présence de nouvelles espèces actives complexées par  $\text{AlEt}_3$ . L'étude par spectroscopie U.V. ne peut nous renseigner avec précision sur la nature exacte des espèces actives complexées, mais elle permet d'observer un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption ( $312 \rightarrow 306 \text{ nm}$ ) ; celui-ci se trouve maintenant masqué par un front d'absorption intense dû à la présence des noyaux pyridiniques des chaînes polymères ( $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$ ) [figure IV-1b].

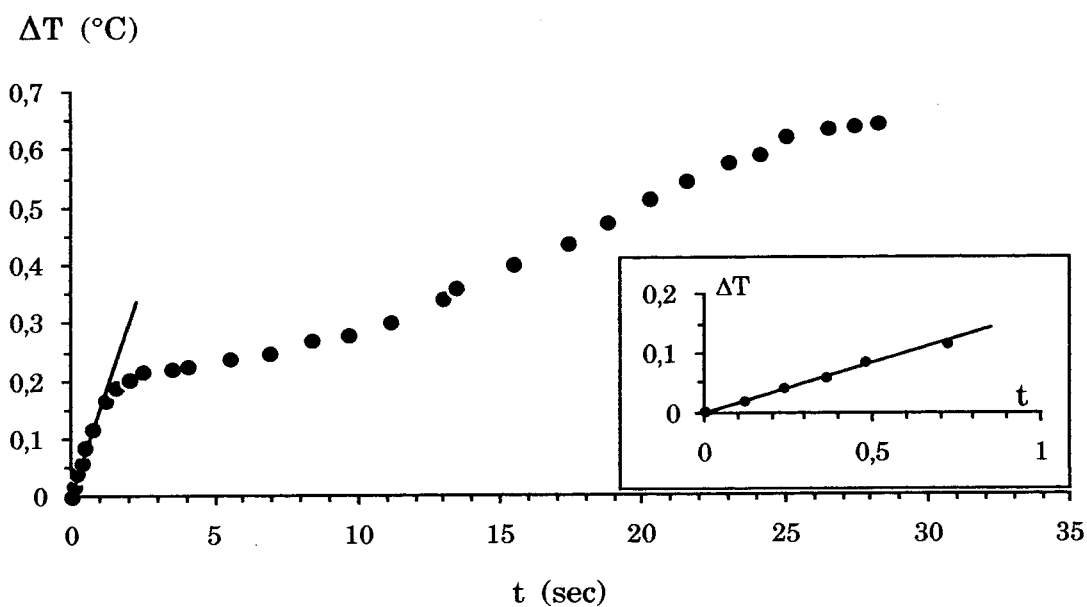
L'allure du thermogramme obtenu au cours de la polymérisation [figure IV-2] montre que la phase d'amorçage est toujours très rapide devant celle de la propagation, malgré la formation d'un complexe  $\mu$  entre l'amorceur  $\text{DPHLi}$  et  $\text{AlEt}_3$  [figure IV-3] <sup>(6)</sup>. En outre, une brusque variation de la vitesse de la réaction intervient au cours de l'étape de propagation, provoquée par une précipitation du système macromoléculaire actif, quelle que soit la valeur du rapport  $[\text{Al}]/[\text{Li}]$  comprise entre 0,6 et 5. Dès lors, en milieu hétérogène, aucune mesure cinétique ne peut être effectuée et seule la mesure du dégagement thermique global rend compte de la consommation totale du monomère.

Nous observons ce même phénomène de précipitation lorsque  $\text{AlEt}_3$  est additionné sur des centres actifs  $\text{p}(2\text{-VP})\text{Li}$  en fin de polymérisation. Dans les deux cas, la désactivation des centres actifs par un équivalent de méthanol provoque une redissolution complète et instantanée du polymère précipité.

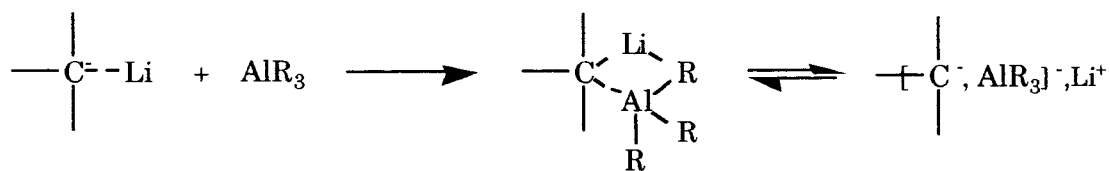
Plusieurs explications de ce phénomène peuvent être émises, compte-tenu de la réactivité de  $\text{AlEt}_3$  vis-à-vis des espèces présentes dans le milieu réactionnel :

- création de liaisons entre deux atomes d'azote et un atome d'aluminium créant des ponts (N-Al-N) intra- et inter-chaînes [figure IV-4a], conduisant ainsi à la formation d'un réseau ; cependant, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer l'insolubilité des chaînes polymères pour des rapports  $[\text{Al}]/[\text{Li}] \leq 1$  car ce sont les centres actifs, qui se trouvent complexés préférentiellement par  $\text{AlEt}_3$ . En effet, la redissolution du précipité est immédiate après une désactivation sélective des espèces actives par le méthanol.

Par ailleurs, la mise en solution d'un échantillon de  $\text{p}(2\text{-VP})$  dans le toluène, en présence de  $\text{AlEt}_3$  dans les conditions de la polymérisation ( $[\text{Al}]/[\text{Li}] \geq 1$ ), ne donne pas lieu à une insolubilité du polymère.



**Figure IV-2 :** Thermogramme de polymérisation de la 2-vinylpyridine, amorcée par (DPHLi-AlEt<sub>3</sub>), dans le toluène à 20°C.



**Figure IV-3 :** Complexe  $\mu$  formé entre un composé organométallique et un acide de Lewis



Polymérisation syndiospécifique de la 2-vinylpyridine en présence de dérivés organo-aluminiques

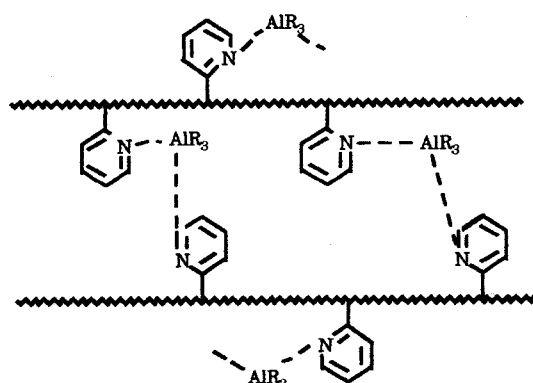


Figure IV-4a

• agrégation des espèces actives complexées par l'intermédiaire de  $\text{AlEt}_3$ , conduisant à des structures macromoléculaires en étoile [figure IV-4b], dont les masses molaires moyennes apparentes, beaucoup plus élevées que celles initialement prévues, entraînent leur insolubilité dans les solvants non polaires. Cependant, des polymères de masse molaire moyenne aussi élevée ( $\overline{M}_n = 250\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ont pu être obtenus, en absence de  $\text{AlEt}_3$ , sans qu'aucun phénomène de précipitation n'apparaisse dans le milieu.

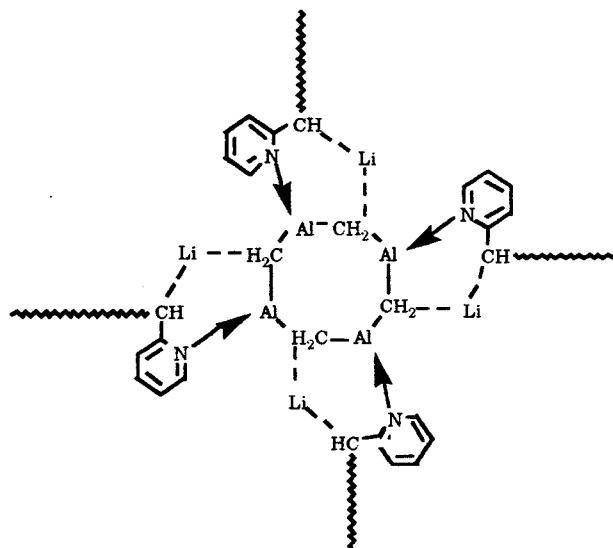


Figure IV-4b

• formation d'un réseau entre les espèces actives complexées par  $\text{AlEt}_3$  et quelques noyaux pyridiniques des chaînes polymères [figure IV-4c] ; cette hypothèse implique un degré de polymérisation moyen ( $\overline{DP}_n$ ) minimal, pour lequel

une précipitation du système macromoléculaire est observée. En effet, une valeur de  $\overline{DP}_n$ , dite "critique", a pu être déterminée à partir des courbes  $\overline{DP}_n = f(t)$  et est égale à environ 10 unités monomères polymérisées, pour des valeurs du rapport  $[Al]/[Li]$  comprises entre 1 et 5 [figure IV-5].

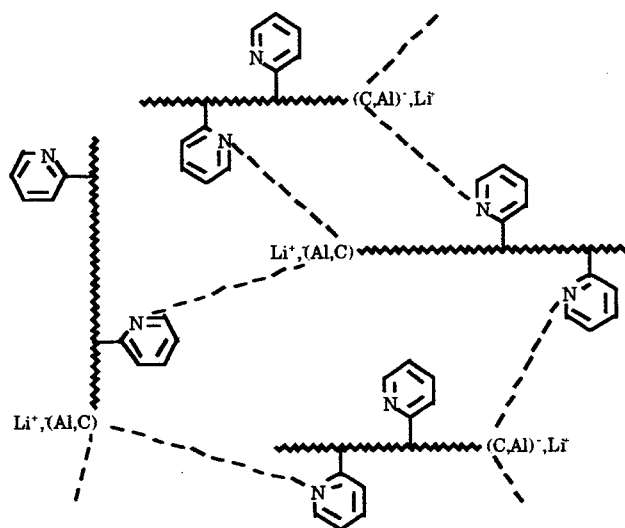


Figure IV-4c

Ce phénomène de précipitation est certainement la raison principale de la distribution large et bimodale des masses molaires des polymères préparés dans ces conditions [figure IV-6]. En effet, l'hétérogénéité du milieu limitant l'accessibilité des sites actifs, la croissance des chaînes est irrégulière. Ce même phénomène nous a empêchés d'étudier en détail la stabilité des centres actifs  $p(2\text{-VP})Li$  en présence de  $AlEt_3$ .

#### IV.2 - NATURE DES ESPECES ACTIVES EN PRESENCE DE $AlEt_3$

En raison des phénomènes de précipitation se produisant au cours de l'étape de propagation, nous avons dû nous limiter à la mesure de la vitesse initiale de polymérisation, laquelle nous a cependant permis de calculer les ordres cinétiques par rapport aux concentrations respectives en monomère et en centres actifs.

Dans le cadre de cette étude, le rapport  $[Al]/[Li]$  a été choisi égal à 3, valeur pour laquelle HATADA et HOGEN-ESCH ont obtenu, respectivement dans le cas du méthacrylate de méthyle <sup>(3)</sup> et de la 2-vinylpyridine <sup>(4)</sup>, une syndiospécificité maximale de la réaction.

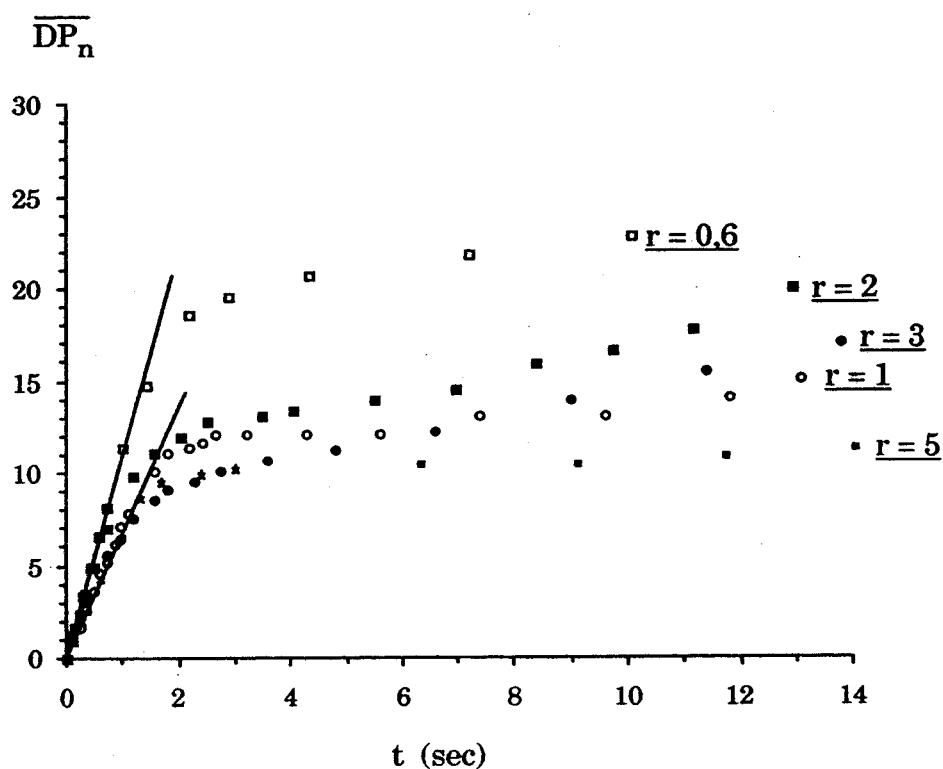


Figure IV-5 : Variation du degré de polymérisation moyen en fonction du temps ( $0,6 \leq (r = [Al]/[Li]) \leq 5$ ).

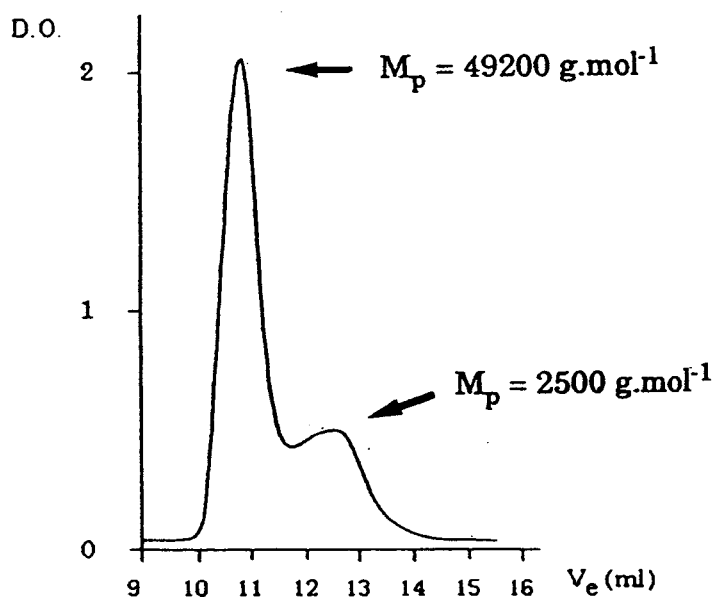


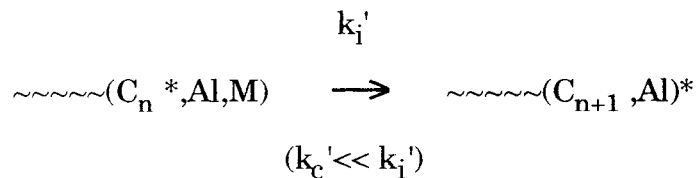
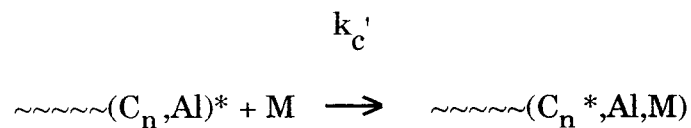
Figure IV-6 : Chromatogramme S.E.C. obtenu à partir d'un échantillon de poly(2-vinylpyridine), amorcé par  $[DPHLi-AlEt_3]$ , à  $20^\circ\text{C}$ , dans le toluène.

### IV.2.1 - Détermination de l'ordre cinétique en monomère

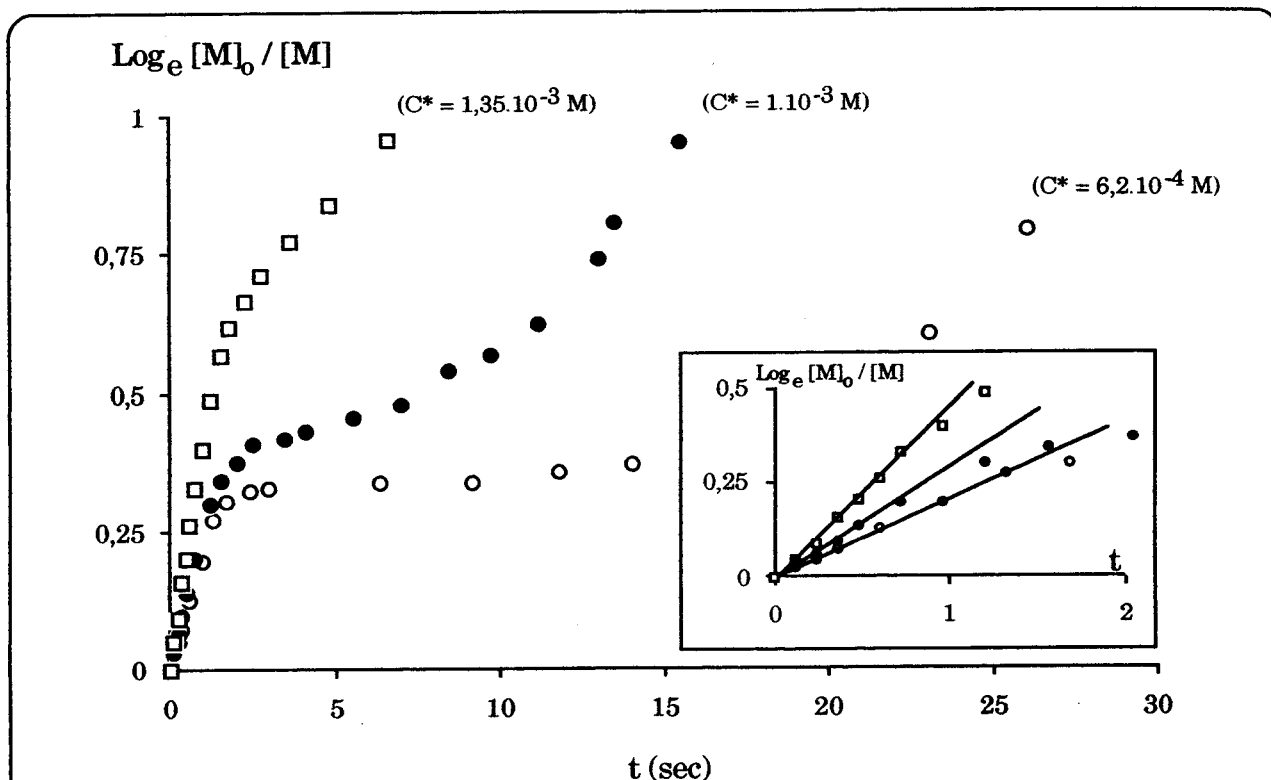
Le domaine de concentrations initiales en monomère étudié n'est pas très étendu ( $2 \cdot 10^{-2}$  à  $4 \cdot 10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup>), pour des raisons liées à l'hétérogénéité du milieu au-delà de la valeur critique du  $\overline{DP}_n$ .

Les variations de  $\text{Log}_e ([M]_0 / [M])$  en fonction du temps sont linéaires pour chaque expérience jusqu'à une valeur du rapport  $[M]_0 / [M]$  correspondant à environ 10 unités monomères polymérisées [figure IV-7]. Ainsi, nous pouvons considérer que l'ordre interne en monomère est unitaire au cours de la phase homogène du processus.

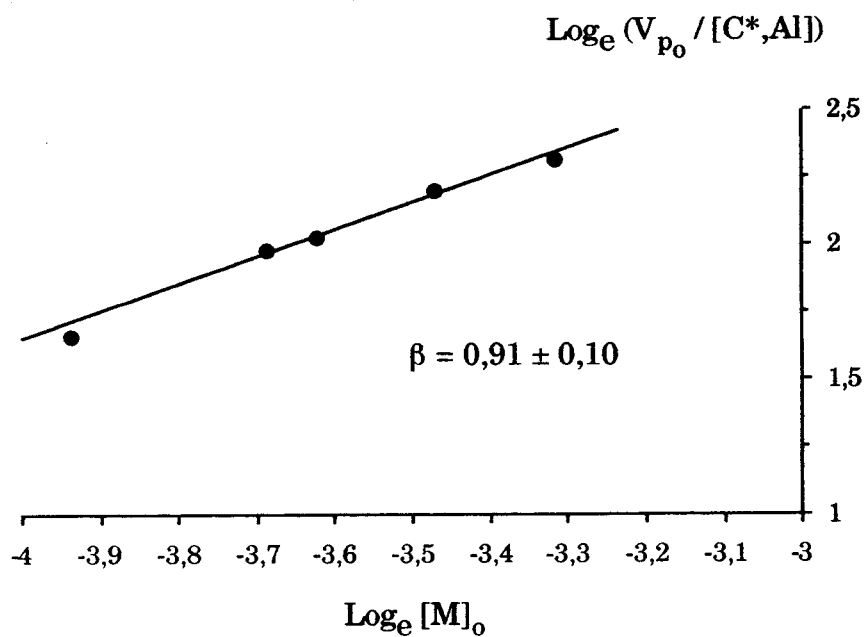
Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, l'ordre cinétique  $\underline{\alpha}$  en centres actifs étant lui-même unitaire, la variation de  $\text{Log}_e (V_{po} / [C^*, Al])$  en fonction de  $\text{Log}_e ([M]_0)$  [figure IV-8], pour des concentrations variables en centres actifs, permet de calculer un ordre  $\underline{\beta}$  unitaire par rapport à la concentration en 2-vinylpyridine ; cet ordre ne devrait pas être modifié par les phénomènes de précipitation intervenant au cours de la polymérisation, les centres actifs se trouvant uniquement solvatés extérieurement par un ou plusieurs motifs pyridiniques [figure IV-4c]. Nous pouvons donc envisager un processus d'addition du monomère sur la chaîne en croissance, semblable à celui déjà proposé en l'absence de AlEt<sub>3</sub> :



Cette coordination du monomère au centre actif peut s'effectuer maintenant soit par l'intermédiaire du contre-ion lithium, soit par l'atome d'aluminium complexé au motif pyridinique ultime de la chaîne en croissance.



**Figure IV.7 :** Variation de la concentration en monomère en fonction du temps, mesurée par calorimétrie adiabatique, en présence de  $\text{AlEt}_3$ , à  $20^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.8 :** Détermination de l'ordre cinétique en monomère, à  $20^\circ\text{C}$ , dans le toluène.

#### IV.2.2 - Détermination de l'ordre cinétique en centres actifs

Celle-ci a été réalisée, à 20°C, avec un rapport  $r = [Al]/[Li]$  égal à 3, afin de se placer dans les conditions optimales pour lesquelles la syndiospécificité de la réaction est observée. Les concentrations en DPHLi utilisées sont comprises entre  $6.10^{-4}$  et  $1,35.10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>.

Ce domaine de concentration est peu étendu pour les raisons suivantes :

- aux concentrations inférieures à  $5.10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>, la précision sur le rapport  $[Al]/[Li]$  devient très faible en raison de la difficulté de contrôle des quantités de dérivés aluminiques introduites ;
- aux concentrations supérieures à  $1,5.10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, la précipitation du système macromoléculaire intervient pour un taux de conversion trop faible pour permettre l'exploitation des thermogrammes.

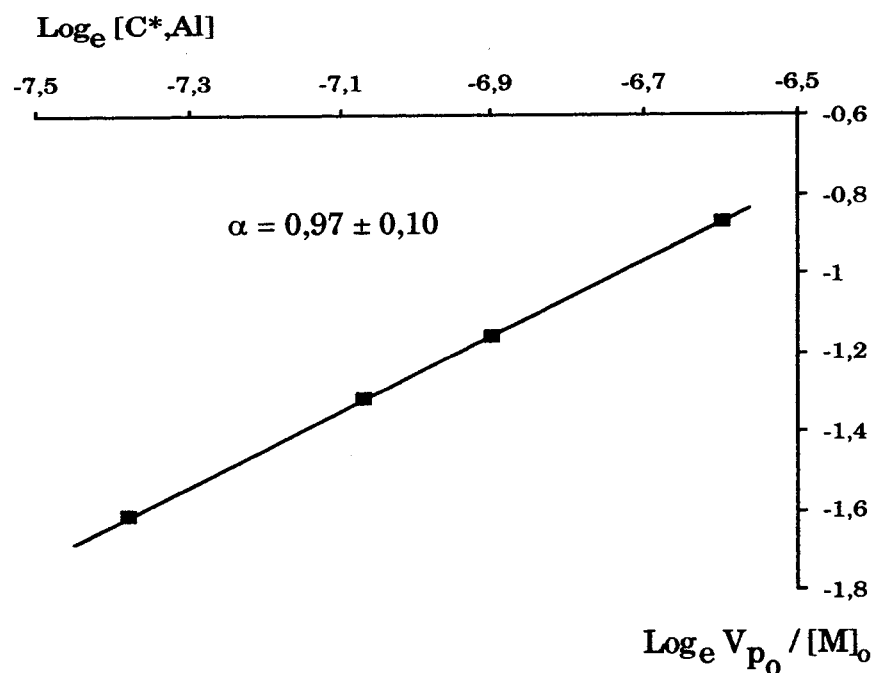
Dans cette gamme de concentration, le tracé de la variation de  $\text{Log}_e (V_{p0} / [M]_0)$  en fonction de  $\text{Log}_e ([C^*, Al])$  est linéaire et de pente égale à 0,97, indiquant un ordre  $\alpha$  unitaire par rapport à la concentration de DPHLi [figure IV-9]. De plus, la variation de la constante de vitesse initiale apparente  $k_{app}$  en fonction de la concentration en espèces actives complexées, est linéaire et confirme ainsi la valeur unitaire de l'ordre cinétique  $\alpha$  en centres actifs [figure IV-10].

La nouvelle constante de vitesse de propagation  $k_{p+,-} (Al)$ , mesurée à 20°C, dans le toluène, est égale à :

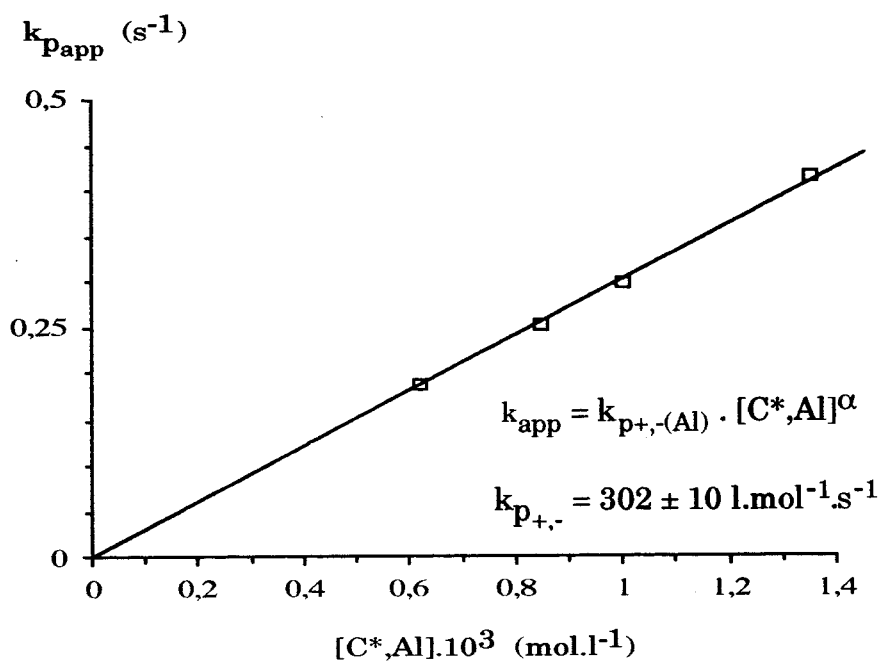
$$k_{p+,-} (Al) = 302 \pm 10 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ce résultat traduit donc une diminution de la polymérisabilité du système en présence de dérivés organo-aluminiques, pour des raisons qui peuvent être d'ordre électronique ou/et stérique :

- création d'une liaison C-Al (voir figure IV-3, p.76) diminuant le caractère ionique du centre actif ;
- stabilisation de la charge anionique par une délocalisation des électrons sur le cycle aromatique, en raison de l'effet électro-attracteur du  $AlEt_3$  complexé sur le noyau pyridinique (voir §.IV.3.1) ;



**Figure IV-9 :** Détermination de l'ordre cinétique en centres actifs complexés par  $AlEt_3$ , à  $20^\circ C$ , dans le toluène.



**Figure IV-10 :** Variation de la constante apparente initiale de vitesse de propagation, en fonction de la concentration en centres actifs complexés par  $AlEt_3$ .

- encombrement stérique du centre actif, du à la présence d'un tel agent complexant, limitant ainsi de l'approche du monomère vers celui-ci ;

Par ailleurs, nous avons effectué une mesure de la constante de vitesse pour différents rapports  $[Al]/[Li]$  [tableau IV-1 et figure IV-11]. Il est surprenant de constater que cette constante de vitesse est invariante quel que soit le rapport  $r$  compris entre 1 et 5, aux erreurs de mesures expérimentales près. Les mesures de tacticité des polymères obtenus dans ces conditions indiquent un taux de triades syndiotactiques voisin (voir §.V.1.2).

L'ensemble de ces résultats montre que le système de polymérisation ne semble pas être influencé par un excès d'aluminique par rapport à la concentration en lithien, ce qui nous amène à penser que seule la complexation du dérivé organo-aluminique avec le centre actif, formant un complexe [1:1], intervient dans le mécanisme stéréorégulateur.

En outre, pour des valeurs du rapport  $[Al]/[Li]$  inférieures à 1, nous constatons une augmentation de la valeur du  $k_{p+,-(Al)}$  indiquant la présence d'espèces non complexées par  $AlEt_3$  qui propagent librement la polymérisation, avec une constante de vitesse égale à celle mesurée en absence de  $AlEt_3$ . La constante de vitesse de propagation, mesurée dans ces conditions, serait donc égale à la combinaison linéaire des constantes absolues de vitesse  $k_{p+,-}$  et  $k_{p+,-(Al)}$  en fonction du rapport  $[Al]/[Li]$ . La seule mesure de  $k_p$  effectuée pour  $0 < r < 1$  [tableau IV-1] est en accord avec l'expression de la vitesse globale de propagation ci-dessous :

$$V_p = (k_{p+,-} (1-r) + r \cdot k_{p+,-(Al)}) \cdot [C^*]^\alpha \cdot [M]^\beta$$

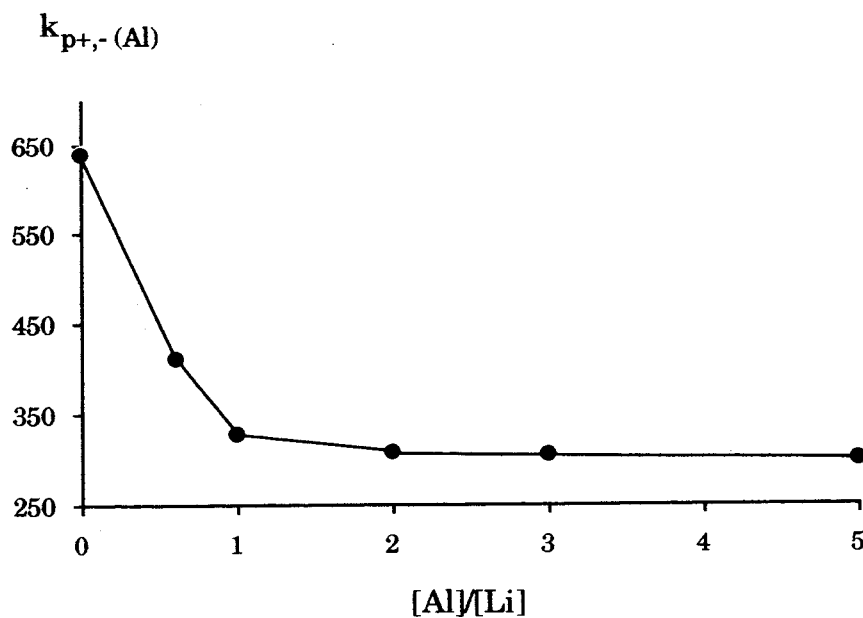
#### IV.2.3 - Détermination des paramètres thermodynamiques

La mesure des constantes absolues  $k_{p+,-(Al)}$ , à différentes températures, nous a permis de déterminer l'enthalpie d'activation de la réaction pour un rapport  $[Al]/[Li] = 3$  [tableau IV-2].



Essais	[DPHLi] .10 <sup>3</sup>	[2-VP] .10 <sup>2</sup>	[Al] / [Li]	k <sub>p+,-(Al)</sub>
	(mol.l <sup>-1</sup> )	(mol.l <sup>-1</sup> )		(l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	0,38	3,5	0,6	413
2	0,7	2,5	1	329
3	0,95	3,6	2	307
4	0,62	2,5	3	305
5	0,73	3,6	3	310
6	0,85	2,7	3	293
7	1	3,1	3	298
8	1,35	2,5	3	305
9	0,68	2,5	5	301

**Tableau IV-1 :** Constante de vitesse absolue de propagation,  $k_{p+,-(Al)}$ , pour la polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par [DPHLi-AlEt<sub>3</sub>], dans le toluène à 20°C.



**Figure IV-11 :** Variation de la constante absolue de vitesse de propagation en fonction du rapport [Al]/[Li].

Essais	T (°C)	$k_{p+,-(Al)}$ ( $l.mol^{-1}.s^{-1}$ )
1	20	302
2	0	220
3	-15	170

**Tableau IV-2 :** Variations de la constante absolue de vitesse de propagation  $k_{p+,-(Al)}$  en fonction de la température.

A partir de la droite représentative de la variation de  $\text{Log}_e k_{p+,-(Al)} = f(1/T)$  [figure IV-12], nous avons calculé une valeur de  $\Delta H^\#$  :

$$\Delta H^\# = 10,2 \pm 0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

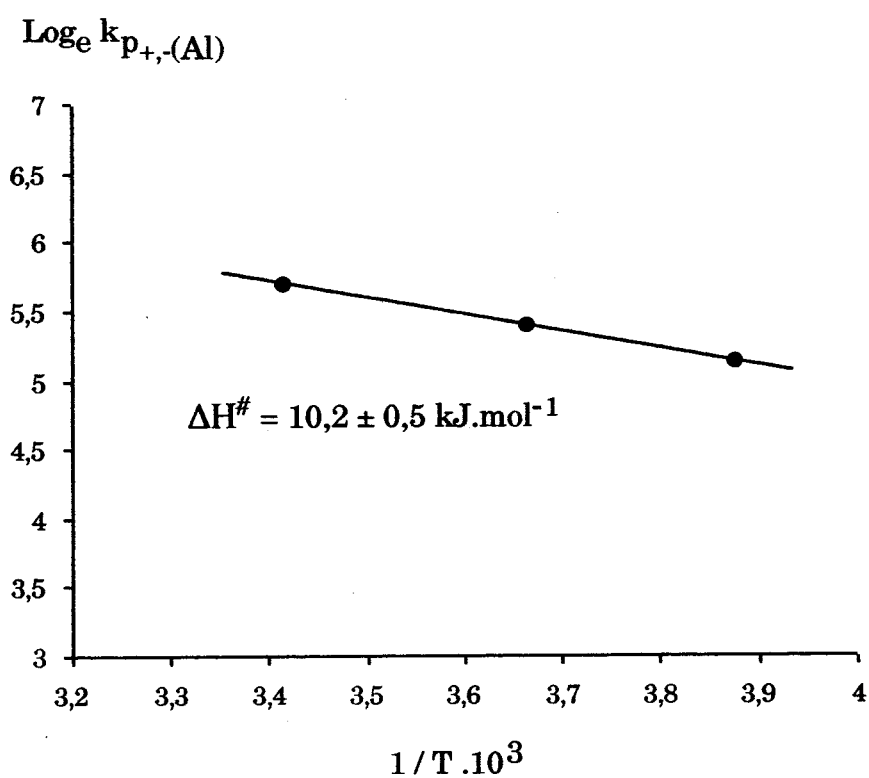
Une telle valeur révèle que le processus de formation de l'état de transition serait plus aisé lorsque les extrémités des chaînes actives sont complexées par  $AlEt_3$ . Ainsi, nous pouvons admettre d'après le schéma réactionnel d'addition du monomère sur le centre actif proposé au §.IV.2.1, que la coordination du monomère au centre actif est favorisée par la présence de l'acide de Lewis.

A l'aide de l'expression de la constante de vitesse donnée par la théorie de EYRING (voir Chapitre III, page 58), nous avons calculé l'entropie d'activation de la réaction :

$$\Delta S^\# = -162,5 \pm 10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

La forte diminution de cette valeur de  $\Delta S^\#$  par rapport à celle calculée en absence de  $AlEt_3$ , traduit une réduction importante des degrés de liberté pour la formation de l'état de transition, limitant ainsi le nombre de possibilités de coordination du monomère sur le centre actif complexé.

L'ordre cinétique en centres actifs complexés unitaire et la variation linéaire de  $\text{Log}_e k_{p+,-(Al)} = f(1/T)$  dans le domaine de température exploré, sont donc en faveur de l'existence d'un seul type d'espèces actives propageant la polymérisation; celles-ci seraient des paires d'ions intimes, non agrégées, complexées par  $AlEt_3$  et solvatées extérieurement par les chaînes macromoléculaires.



**Figure IV-12 :** Valeurs de la constante absolue de vitesse de propagation de la 2-vinylpyridine, dans le toluène, en présence de  $\text{AlEt}_3$ , à différentes températures.

Parmi les composés susceptibles de réagir avec  $\text{AlEt}_3$  dans le milieu réactionnel, les espèces actives, le monomère et les chaînes polymères offrent plusieurs possibilités de complexation. Chacune de ces possibilités a été étudiée par R.M.N.  $^{13}\text{C}$ , afin d'établir le rôle exact de l'acide de Lewis dans le processus syndiorégulateur.

#### IV.3 - STRUCTURE DES ESPECES COMPLEXEES PAR $\text{AlEt}_3$

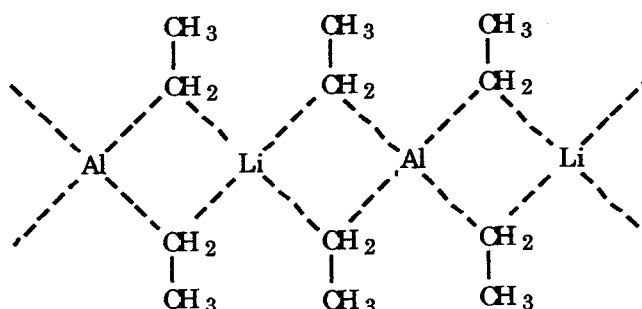
L'ensemble des observations et des résultats expérimentaux précédemment décrits nous ont amenés à supposer l'existence d'un complexe "centre actif- $\text{AlEt}_3$ " de stoechiométrie 1:1. De même, l'étude de la tacticité des polymères préparés en présence de  $\text{AlEt}_3$  (voir chapitre V), indique que le taux de syndiotacticité des polymères obtenus semble être maximal pour un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Li}] = 1$ .

Par ailleurs, nous avons remarqué que le milieu réactionnel reste coloré (orangé vif) en présence de  $\text{AlEt}_3$  alors qu'une solution de l'amorceur  $\text{DPHLi}$ , qui ne possède pas d'autre site basique que le carbanion, est totalement décolorée. Cette observation laisse supposer une complexation de l'acide de Lewis vis-à-vis du centre actif, sans intervention directe de la paire d'ions C-Li.

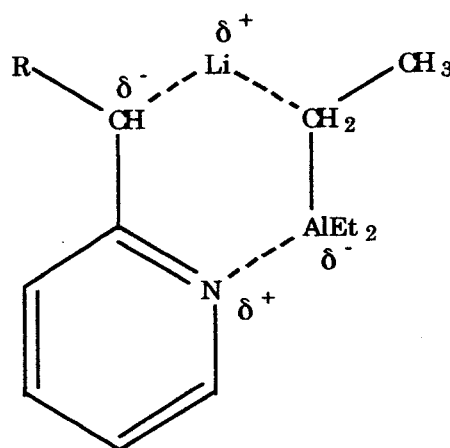
En effet, d'après les travaux de PEARSON <sup>(7)</sup>, la classification des acides et des bases sur des critères de nucléophilie et de polarisabilité, indique que l'ion lithium serait plus acide que l'aluminium, tous deux appartenant à la même famille des acides de Lewis. Ainsi, en prenant en compte la force relative des sites basiques de Lewis présents sur le centre actif  $\text{p}(2\text{-VP})\text{Li}$  (carbanion > base azotée neutre), le dérivé aluminique se complexera préférentiellement à l'atome d'azote du motif ultime de la chaîne macromoléculaire active.

Les travaux de BROWN et coll. <sup>(8)</sup> nous renseignent davantage sur la structure du complexe se formant entre un organolithien et un dérivé organo-aluminique en milieu non polaire. Selon ces auteurs, une interaction faiblement covalente entre les atomes métalliques et les groupements alkyle, conduit à une agrégation de ces deux composés [figure IV-13]. Par analogie, nous proposons une interaction similaire entre un groupe éthyle de l'aluminique et la paire d'ions, formant à l'extrémité active de la chaîne macromoléculaire, un complexe stable à 6 centres [figure IV-14].

Polymérisation syndiospécifique de la 2-vinylpyridine en présence de dérivés organo-aluminiques



**Figure IV-13**



**Figure IV-14**

Afin de vérifier l'hypothèse de la complexation sur l'azote, nous avons réalisé une étude par R.M.N. du modèle du centre actif, en présence de  $\text{AlEt}_3$  ; celle-ci nous a permis d'étudier en détail les effets électroniques de l'acide de Lewis sur la réactivité et la structure du centre propagateur.

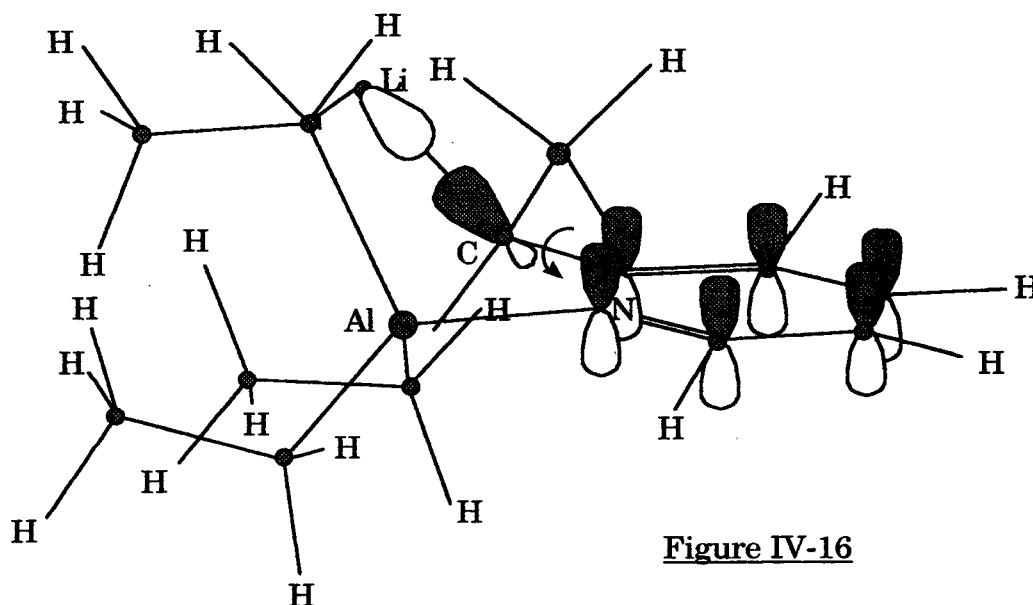
#### **IV.3.1 - Etude par RMN $^{13}\text{C}$ du complexe "2-éthylpyridinyl lithium - $\text{AlEt}_3$ "**

Une étude comparative des déplacements chimiques des carbones de la 2-éthylpyridine (2-Etpy) et du 2-éthylpyridinyl lithium (2-EtpyLi), avec leur complexe respectif, en présence de  $\text{AlEt}_3$ , montre un déplacement vers les champs faibles de l'ensemble des carbones, sauf pour le carbanion ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) et le carbone  $\text{C}_6$  [tableau IV-3 et figure IV-15].

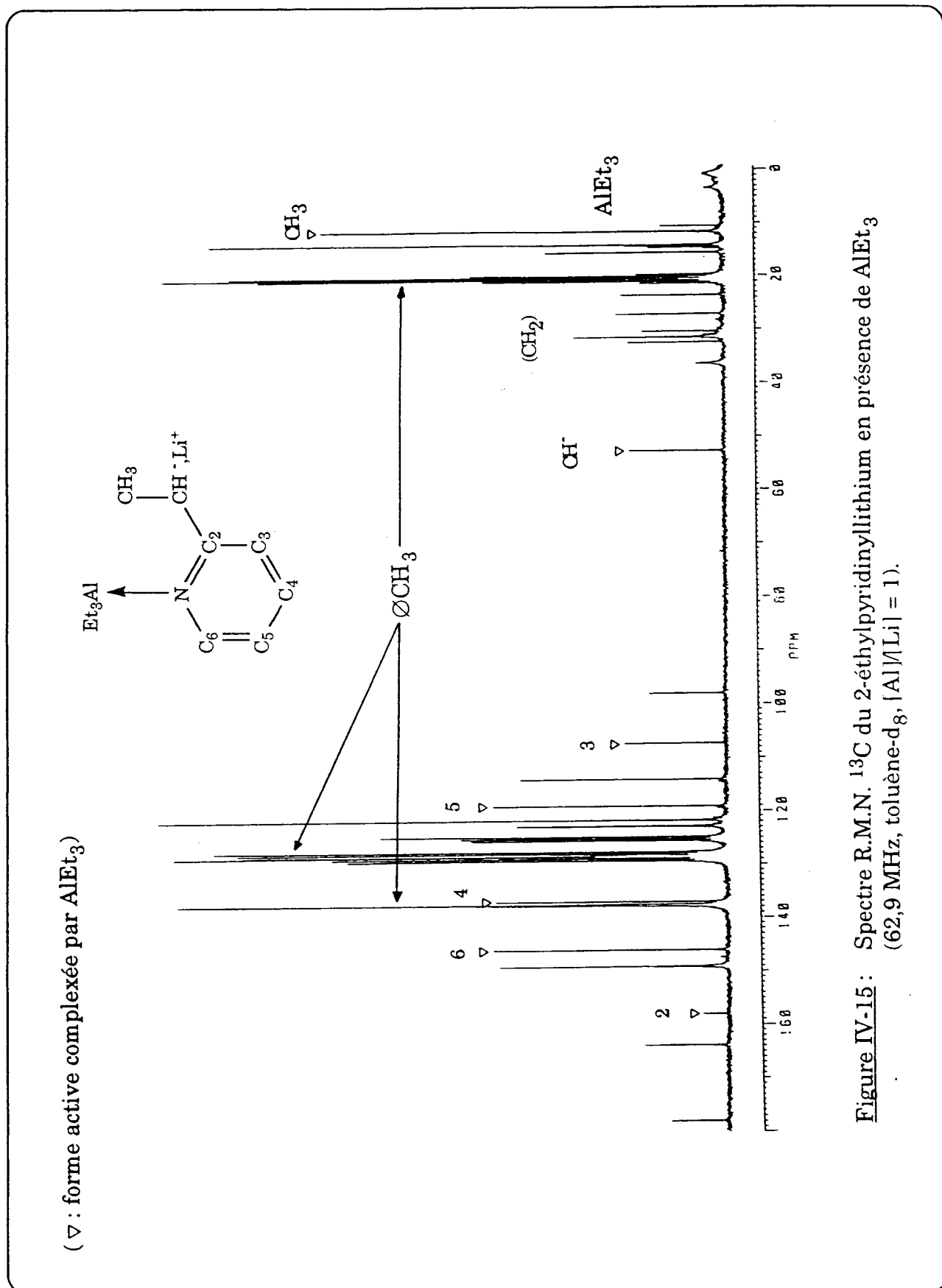
Le déplacement du signal de résonance du carbanion vers les champs forts ainsi que la diminution de la valeur de la constante de couplage  $^1J_{(^{13}\text{C-H})}$  [tableau IV-4], indiquent un caractère  $sp^3$  plus marqué de l'hybridation du centre actif.

Ce premier résultat est en désaccord avec l'effet attendu d'une complexation de  $\text{AlEt}_3$  sur le cycle pyridinique. En effet, la création de la liaison N-Al devrait entraîner une délocalisation plus importante de la charge anionique sur le noyau aromatique, provoquant ainsi une augmentation du caractère  $\pi$  de la liaison  $\text{C}_\alpha\text{-C}_2$ ; l'hybridation du carbanion serait alors proche de celle d'un carbone  $sp^2$ .

Cependant, la représentation du complexe "centre actif- $\text{AlEt}_3$ " au moyen de modèles moléculaires, montre clairement que la conjugaison de l'orbitale  $p$  du carbanion avec les orbitales  $\pi$  du noyau aromatique n'est plus respectée [figure IV-16]. La délocalisation de la charge négative devenant plus faible, le caractère  $s$  de l'orbitale hybridée (C-Li) diminue et conduit à une hybridation du carbanion proche de celle d'un carbone  $sp^3$ . Ainsi, la diminution de la réactivité du système serait due à un degré de covalence plus important des paires d'ions.



Par ailleurs, le calcul de la variation de densité électronique sur les carbones du cycle pyridinique de l'espèce active et de son homologue protoné, permet de constater un comportement semblable de ces deux espèces vis-à-vis de  $\text{AlEt}_3$



$^{13}\text{C}$ ( $\delta$ ppm)	C(H <sub>3</sub> )	$\alpha$ -C(H <sub>2</sub> )	2	3	4	5	6
<b>2-Etpy(H)</b>	13,9	31,6	163,6	120,9	136,0	121,6	149,5
<b>2-Etpy(H)</b> / <b>AlEt<sub>3</sub></b>	13,8	28,8	164,1	122,2	140,2	124,6	147,6
<b>2-Etpy Li</b>	12,2	66,1	156,5	98,4	133,2	111,9	149,1
<b>2-Etpy Li</b> / <b>AlEt<sub>3</sub></b>	-	52,6	157,9	107,3	136,9	119,0	145,9

**Tableau IV-3 :** Déplacements chimiques des carbones de la 2-éthylpyridine et du 2-EtpyLi en présence de AlEt<sub>3</sub>, déterminés par R.M.N. à 62,9 MHz, dans le toluène-d<sub>8</sub> à 18°C.

$^1\text{J}_{^{13}\text{C-H}}$ (Hz)	C(H <sub>3</sub> )	$\alpha$ -C(H <sub>2</sub> )	3	4	5	6
<b>2-Etpy(H)</b>	126,7	126,7	162,6	160,5	160,2	176,4
<b>2-Etpy(H)</b> / <b>AlEt<sub>3</sub></b>	127,4	-	163,9	161,4	-	177,4
<b>2-Etpy Li</b>	123,8	144,7	164,1	153,8	157,8	163,7
<b>2-Etpy Li</b> / <b>AlEt<sub>3</sub></b>	124,7	141,2	166,9	159,2	160,5	170,8

**Tableau IV-4 :** Constantes de couplages hétéronucléaires  $^1\text{J}_{(^{13}\text{C-H})}$  mesurées par R.M.N. à 65,9 MHz, dans le toluène-d<sub>8</sub>.



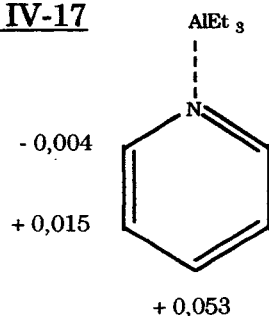
[tableau IV-5]. Un excès de charges positives est noté sur les carbones C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> contrairement au carbone C<sub>6</sub>, placé en ortho de l'atome d'azote, qui voit sa densité électronique augmenter (la variation sur le carbone C<sub>2</sub>, substitué par un groupe alkyle, étant très faible).

<sup>13</sup> C (Δd <sub>e</sub> <sup>-</sup> )	C(H <sub>3</sub> )	2	3	4	5	6
<b>2-Etpy(H) / AlEt<sub>3</sub></b>	-0,001	0,003	0,008	0,027	0,019	-0,012
<b>2-Etpy Li / AlEt<sub>3</sub></b>	-	0,009	0,055	0,023	0,045	-0,020

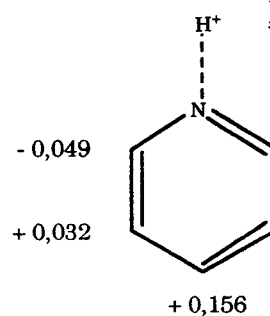
**Tableau IV-5 :** Variation de densité électronique calculée sur les espèces complexées par AlEt<sub>3</sub> par rapport aux espèces libres.

L'étude de la pyridine par R.M.N. <sup>13</sup>C, dans des conditions identiques, confirme les résultats précédents [figure IV-17]. GRANT et coll. <sup>(9)</sup>, ayant observé le même phénomène sur les sels de pyridinium [figure IV-18], ont utilisé les théories de SAÏKA et POPLÉ pour expliquer l'accroissement de charge sur ces carbones, résultat de l'engagement du doublet libre de l'azote dans une liaison N-X <sup>(10, 11)</sup>.

**Figure IV-17**



**Figure IV-18**



Ces auteurs montrent que le terme d'écran paramagnétique  $(\sigma_A)_{\text{para}}$  est l'élément déterminant de l'équation générale de la constante d'écran d'un atome A quelconque :

$$\sigma_A = (\sigma_A)_{\text{para}} + (\sigma_A)_{\text{dia}} + \sigma_{AB}$$

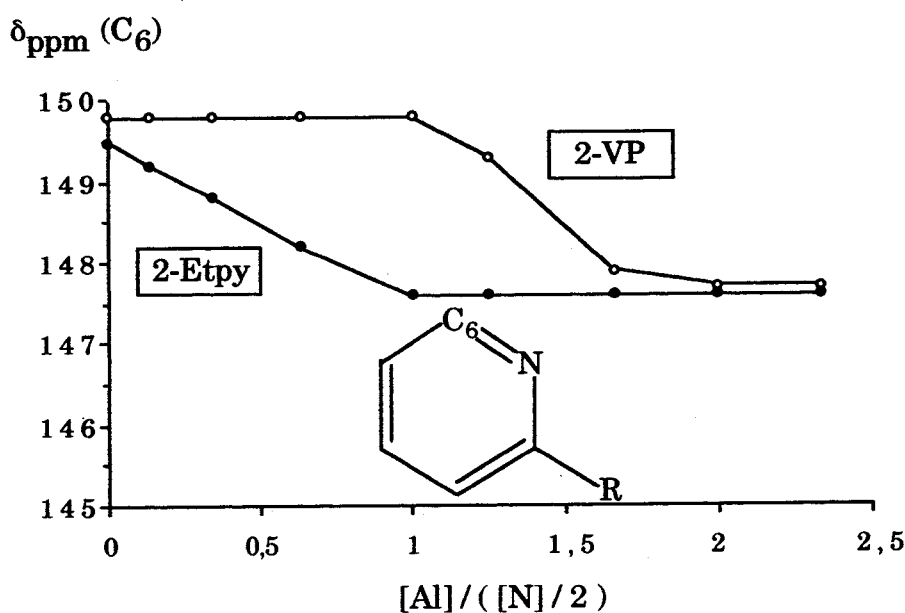
- $\sigma_A$  : constante d'écran globale de l'atome A considéré ;
- $(\sigma_A)_{\text{para}}$  : contribution paramagnétique due aux électrons impliqués dans les liaisons de l'atome A avec le reste de la molécule (effet de déblindage) ;
- $(\sigma_A)_{\text{dia}}$  : contribution diamagnétique due à l'anisotropie de la circulation des électrons dans les couches extérieures de l'atome A (effet de blindage) ;
- $\sigma_{AB}$  : contribution des atomes environnants B.

Cette contribution paramagnétique  $(\sigma_A)_{\text{para}}$  est fortement diminuée par la modification de la délocalisation des électrons  $\pi$  du système et par les énergies de transition  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ , laissant la contribution diamagnétique devenir le terme prépondérant de cette équation. Nous pouvons donc conclure à une complexation de l'acide de Lewis sur le centre actif  $p(2\text{-VP})\text{Li}$ , par l'intermédiaire de l'atome d'azote du cycle pyridinique ; la géométrie du complexe ainsi formé amènerait une hybridation  $sp^3$  légèrement plus marquée du centre actif.

Pour des rapports  $[\text{Al}]/[\text{Li}] > 1$ , la 2-vinylpyridine non polymérisée et les unités monomères de la chaîne en croissance, sont susceptibles de réagir avec le dérivé aluminique ; les concentrations en  $\text{AlEt}_3$  étant généralement 10 à 50 fois plus faibles que celles en monomère, il est donc nécessaire de connaître les sites de complexation de cet acide de Lewis, hormis celui du centre actif. Pour cela, nous avons comparé la réactivité de ces deux bases de Lewis vis-à-vis de  $\text{AlEt}_3$ , par R.M.N.  $^{13}\text{C}$ .

### IV.3.2 - Etude de la complexation du monomère et du polymère par $AlEt_3$

L'acide de Lewis est ajouté au mélange équimolaire de la 2-vinylpyridine avec la 2-éthylpyridine (considérée ici comme un modèle de la chaîne polymère), dans le toluène, jusqu'à l'obtention d'une complexation totale de ces deux bases ; les valeurs respectives des déplacements chimiques du carbone  $C_6$  pour ces deux monomères, en fonction du rapport  $[Al] / ([N]/2)$ , montrent que la 2-éthylpyridine est préférentiellement complexée par  $AlEt_3$  [tableau IV-6, tableau IV-7 et figure IV-19]. Ce résultat indique que pour le rapport  $[Al]/[Li] > 1$  utilisé en polymérisation, le dérivé aluminique, en excès par rapport à la concentration en espèces actives, est uniquement complexé par la chaîne polymère, laissant le monomère libre dans le milieu réactionnel.



**Figure IV-19 :** Variation du déplacement chimique du carbone  $C_6$  de la 2-vinylpyridine et de la 2-éthylpyridine en fonction du rapport  $[Al] / ([N] / 2)$ , mesurée par R.M.N.  $^{13}C$  (62,9 MHz), à 18°C, dans le toluène.

[Al] / [2-VP]	2	3	4	5	6	a	b
0	156,03	121,30	135,98	122,31	149,88	137,44	118,03
0,25	156,06	121,38	136,87	122,53	149,36	136,59	118,92
0,45	156,10	121,51	138,16	122,84	148,62	135,28	120,26
0,67	156,14	121,62	139,42	123,13	147,93	134,05	121,62
1	156,17	121,65	139,82	123,22	147,69	133,62	121,97

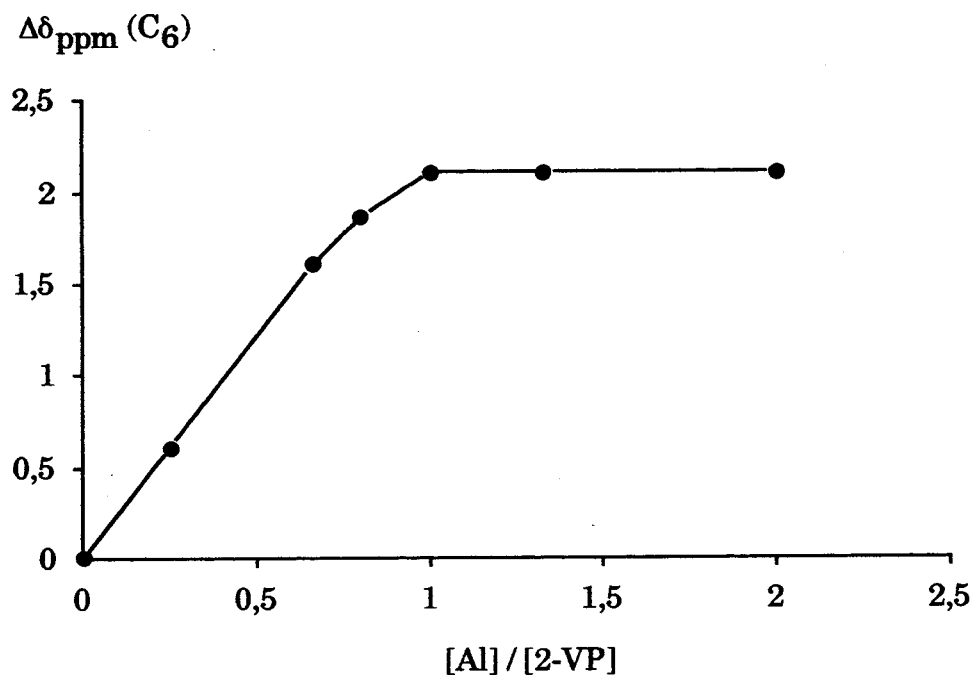
**Tableau IV-6 :** Déplacements chimiques de la 2-vinylpyridine en fonction du rapport [Al] / [2-VP], mesurés par R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz), à 18°C, dans le toluène.  
([2-VP] = 0,5 mol.l $^{-1}$ )

[Al] / [2-Etpy]	2	3	4	5	6	a	b
0	163,58	120,89	135,96	121,56	149,50	31,58	13,89
0,13	163,54	121,08	136,54	122,33	149,20	31,22	13,88
0,34	163,79	121,34	137,44	122,89	148,79	30,61	13,88
0,63	163,93	121,72	138,67	123,63	148,24	29,76	13,85
1	164,12	122,22	140,24	124,58	147,55	28,75	13,80

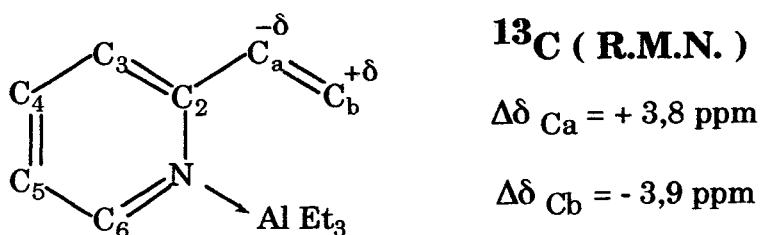
**Tableau IV-7 :** Déplacements chimiques de la 2-éthylpyridine en fonction du rapport [Al] / [2-Etpy], mesurés par R.M.N.  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz), à 18°C, dans le toluène.  
([2-Etpy] = 0,5 mol.l $^{-1}$ )

Cependant, comme nous l'avons proposé précédemment (voir p. 80), la réaction d'insertion du monomère dans la chaîne en croissance fait intervenir une coordination de celui-ci sur le centre actif. Deux sites de complexation peuvent être maintenant envisagés sur le complexe "centre actif - AlEt<sub>3</sub>" : le contre-ion lithium et l'atome d'aluminium.

Après avoir étudié la réaction de complexation de la 2-vinylpyridine avec AlEt<sub>3</sub>, nous constatons d'une part, que seul le site basique de l'atome d'azote est à l'origine du complexe de stoechiométrie 1:1 [figure IV-20], et, d'autre part, nous devons supposer une augmentation de la réactivité intrinsèque du monomère vis-à-vis des réactifs nucléophiles, compte-tenu de la variation des déplacements chimiques observée sur les carbones vinyliques [figure IV-21].



**Figure IV-20 :** Variation du déplacement chimique du carbone C<sub>6</sub> de la 2-vinylpyridine en fonction du rapport [Al] / [2-VP], mesurée par R.M.N. <sup>13</sup>C (62,9 MHz), à 18°C, dans le toluène.

Figure IV-21

Or, comme nous venons de le voir, la 2-vinylpyridine ne possédant pas un pouvoir coordinant suffisant pour déplacer le complexe "2-Etpy-AlEt<sub>3</sub>", nous pouvons admettre que cette base de Lewis ne peut déplacer le complexe "centre actif-AlEt<sub>3</sub>", avant son addition dans la chaîne polymère. En outre, si on admet l'hypothèse de la solvataion du centre actif par les noyaux pyridiniques des chaînes polymères [figure IV-4c], ce phénomène n'est pas en faveur d'une complexation supplémentaire du monomère avec l'atome d'aluminium, présent sur le motif ultime de la chaîne en croissance. Enfin, la diminution de la réactivité globale du système de polymérisation, en présence de AlEt<sub>3</sub>, ne semble indiquer aucune activation particulière du monomère au cours de son insertion.

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons considérer que l'addition d'un acide de Lewis sur les centres actifs p(2-VP)Li, en milieu apolaire, contribue à diminuer légèrement le caractère  $sp^2$  de l'hybridation du carbanion, ceci étant sûrement dû à la formation du complexe "centre actif-AlEt<sub>3</sub>"; ce complexe serait aussi à l'origine de la diminution de la polymérisabilité du système, sans donner lieu à une quelconque activation du monomère avant son insertion dans la chaîne polymère.

Références bibliographiques

- (1) T. Kitayama, T. Shinozaki, E. Masuda, M. Yamamoto, K. Hatada,  
*Polym. Bull. (Berlin)*, 20, 505 (1988).
- (2) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, E. Masuda, T. Shinozaki, M. Yamamoto,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 54 (1988).
- (3) T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada,  
*Makromol. Chem., Supplement*, 15, 167 (1989).
- (4) D.K. Dimov, T.E. Hogen-Esch,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 76 (1988).
- (5) R. Waack, M.A. Doran,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2861 (1963).
- (6) D.T. Hurd,  
*J. Org. Chem.*, 13, 711 (1948).
- (7) R.G. Pearson,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533 (1963).
- (8) R.L. Gerteis, R.E. Dickerson, T.L. Brown,  
*Inorg. Chem.*, 3, 872 (1964).
- (9) R.J. Pugmire, D.M. Grant,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 90, 697 (1968).
- (10) A. Saika, C.P. Schilchter,  
*J. Chem. Phys.*, 22, 26 (1954).
- (11) M. Karplus, J.A. Pople,  
*J. Chem. Phys.*, 38, 2803 (1963).

**CHAPITRE V**

***ETUDE DU MECANISME SYNDIOREGULATEUR  
DE LA POLYMERISATION***



HOGEN-ESCH et coll. <sup>(1)</sup> ont montré que la polymérisation anionique de la 2-vinylpyridine en présence de  $\text{AlEt}_3$ , à  $-78^\circ\text{C}$ , conduit à des enchaînements syndioréguliers avec un taux voisin de 70%, pour un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Li}] \geq 3$ . Il était donc important de vérifier si le même résultat est obtenu aux températures auxquelles, pour des raisons techniques, nous avons effectué les études de la nature et la structure des espèces actives, responsables de la propagation. De plus, la connaissance de la stéréorégularité des polymères, obtenus en présence de  $\text{AlEt}_3$ , est nécessaire pour une bonne compréhension du mécanisme stéréorégulateur de cette polymérisation.

## V.1 - ETUDE DE LA STEREOREGULARITE DES POLYMERES

La mesure de tacticité de la p(2-VP) est généralement effectuée par R.M.N.  $^{13}\text{C}$  à partir du signal du carbone quaternaire  $\text{C}_2$  des noyaux pyridiniques de la chaîne polymère <sup>(2, 3)</sup>. L'intensité relative des signaux de résonance de ce carbone stéréosensible permet de mesurer les différents taux de triades isotactiques (I), hétérotactiques (H) et syndiotactiques (S).

### V.1.1 - *Stéréorégularité des polymères préparés en absence de $\text{AlEt}_3$*

Les valeurs présentées dans le tableau V-1, indiquent une certaine tendance à l'isotacticité des chaînes polymères obtenues dans les solvants non polaires, en absence de  $\text{AlEt}_3$ . Les polymérisations effectuées à différentes températures, ainsi que les masses molaires des polymères préparés ne conduisent pas à une modification notable de la stéréorégularité des chaînes.

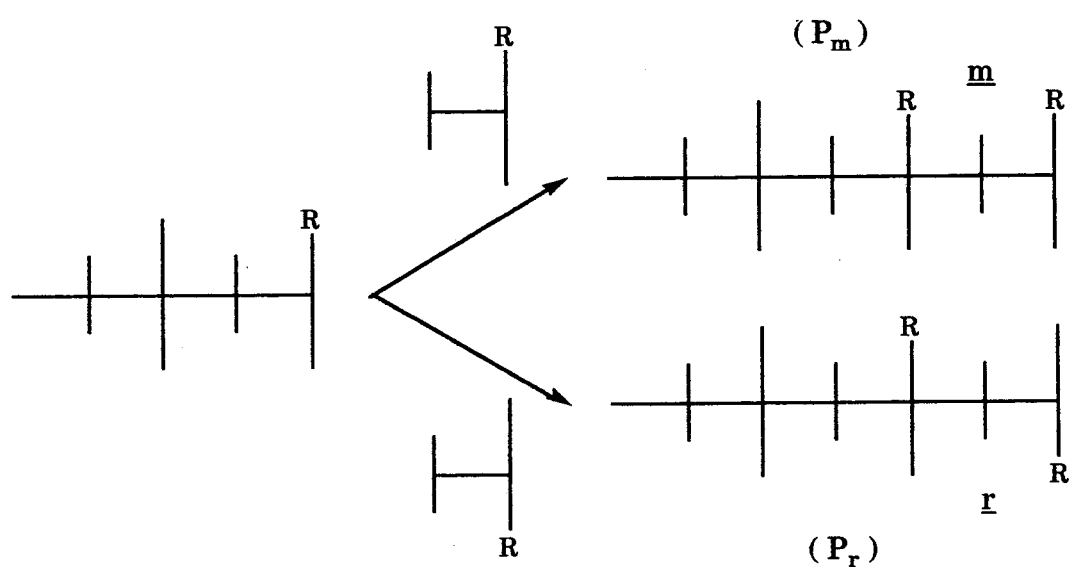
Le calcul du rapport  $4(\text{I})(\text{S})/(\text{H})^2$ , qui permet de tester la statistique d'un mécanisme d'enchaînement des unités successives <sup>(4)</sup>, est toujours égal ou supérieur à 2. Cette valeur exclut donc un mécanisme de type "bernouillien", pour lequel la

## Etude du mécanisme syndiorégulateur de la polymérisation

<b>Echantillons</b>	<b>I</b> <b>mm</b>	<b>H</b> <b>mr+rm</b>	<b>S</b> <b>rr</b>	<b>4(I)(S) / (H)<sup>2</sup></b>
<b>*1<sup>a</sup></b>	0,47	0,37	0,16	2,2
<b>*2</b>	0,45	0,37	0,18	2,4
<b>*3</b>	0,43	0,39	0,18	2,0
<b>*4</b>	0,49	0,35	0,16	2,6
<b>*5</b>	0,46	0,37	0,17	2,3
<b>*6<sup>b</sup></b>	0,48	0,36	0,16	2,4
<b>7<sup>c</sup></b>	0,92	0,07	0,01	7,5

**a**: température de polymérisation égale à 0°C ; **b**: température de polymérisation égale à -20°C ; **c**: amorçage par les organomagnésiens à 25°C ;  
 (\*) : échantillons du tableau III-2.

**Tableau V-1** : Mesure du taux de triades sur le carbone quaternaire C<sub>2</sub> du noyau pyridinique, réalisée par R.M.N. <sup>13</sup>C (62,9 MHz) dans le méthanol-d<sub>4</sub>, à partir d'échantillons de p(2-VP) préparés à 20°C.

Mécanisme "bernouillien"

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} (I) = P_m^2 \\ (S) = P_r^2 = (1-P_m)^2 \\ (H) = 2P_m(1-P_m) \end{array} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} (m) = P_m \\ (r) = P_r = 1-P_m \end{array} \right.$$

Figure V-1

valeur théorique de ce rapport est égale à 1 <sup>(5)</sup> [figure V-1].

Nous pouvons donc supposer que la configuration du dernier motif inclus dans la chaîne est déterminée au minimum par la configuration des motifs pénultièmes et antépénultièmes [figure V-2]. Ceci est confirmé par le calcul des probabilités d'addition, selon une loi statistique de type Markov-1<sup>er</sup> ordre, à partir de la mesure des taux de chaque type de triade [tableau V-2].

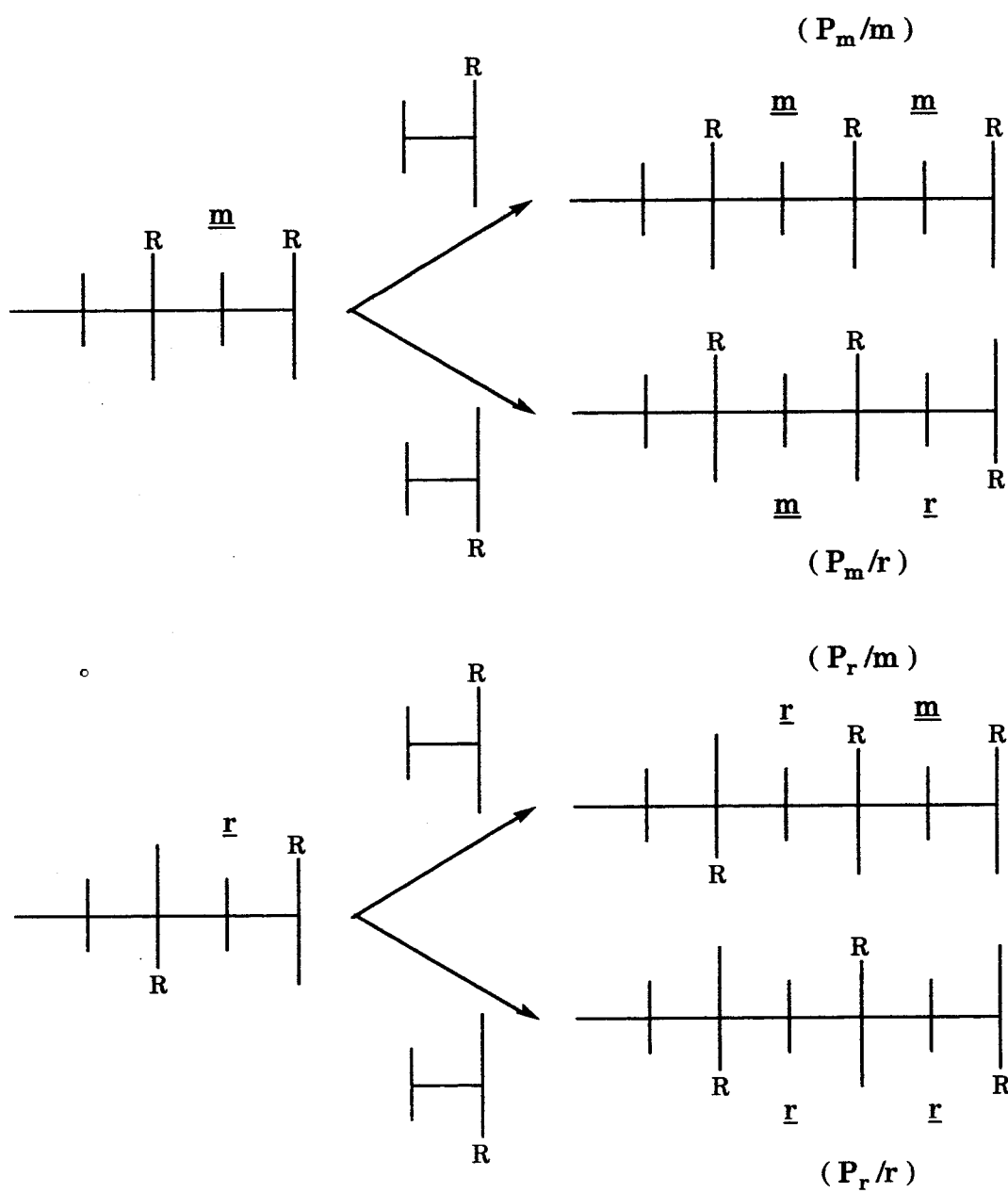
Echantillons	Amorceurs	$P_m/m$	$P_m/r$	$P_r/r$	$P_r/m$
<b>1</b>	DPhLi	0,718	0,282	0,464	0,536
<b>2</b>	DPhLi	0,688	0,312	0,48	0,52
<b>3</b>	DPhLi	0,72	0,28	0,478	0,522
* <b>4</b>	<i>s</i> -Bu <sub>2</sub> Mg	0,963	0,037	0,222	0,778
* <b>5</b>	Bz <sub>2</sub> Mg	0,952	0,048	0,308	0,692

(\*) : référence (7).

**Tableau V-2 :** Valeurs des probabilités de formation des diades *m* et *r* selon une loi statistique de type Markov-1<sup>er</sup> ordre.

En effet, les résultats indiquent que les probabilités de formation d'une diade méso, à partir d'une diade méso ( $P_m/m \approx 0,72$ ) et, même à partir d'une diade racémique ( $P_r/m \approx 0,52$ ), sont supérieures à celles de formation d'une diade racémique.

Néanmoins, l'isospécificité de la réaction est notablement plus faible que celle observée dans le cas d'un amorçage par les organomagnésiens. Il est vraisemblable que cela soit dû à un état d'hybridation différent du centre actif en raison de la nature différente du contre-ion métallique. En effet, nous avons montré que l'hybridation du carbanion 2-éthylpyridinylolithium (2-EtpyLi) dans le toluène est intermédiaire entre celle d'un carbone  $sp^2$  et celle d'un carbone  $sp^3$  (§.III.3.2) alors qu'une hybridation  $sp^3$  a été montrée dans le cas du benzylpicolylmagnésium <sup>(6, 7)</sup>. Cette différence d'hybridation, qui implique une différence d'ionicité de la liaison carbone-métal, est bien en accord avec l'augmentation de réactivité observée pour les paires d'ions correspondantes [tableau V-3].

Mécanisme "Markov-1<sup>er</sup> ordre"

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} P_m/m = (I) / (I + 0,5H) \\ P_m/r = (H) / (2I + H) \\ P_r/r = (S) / (S + 0,5H) \\ P_r/m = (H) / (2S + H) \end{array} \right.$$

Figure V-2

Amorceurs	Solvants	$k_{p\pm}$
*BPMg	benzène	3
DPHLi	toluène	641

(\*) : référence (8).

**Tableau V-3 :** Constantes absolues de vitesse de propagation de la polymérisation de la 2-vinylpyridine, dans les solvants aromatiques apolaires, à 20°C.

### V.1.2 - Stéréorégularité des polymères préparés en présence de $AlEt_3$

L'analyse de la stéréorégularité des polymères issus d'un amorçage par le complexe "DPHLi- $AlEt_3$ ", montre un taux de triades syndiotactiques supérieur à celui des triades isotactiques [tableau V-4]. Le calcul de la probabilité d'existence d'une diade racémique  $P_{(r)}$ , dans le cas des systèmes de polymérisation en présence de  $AlEt_3$ , indique que la formation de celle-ci n'est que très faiblement favorisée par rapport à celle d'une diade méso  $P_{(m)}$ . En outre, ces valeurs varient peu avec le rapport  $[Al]/[Li]$  et, semble-t-il, avec la température de polymérisation. Il apparaît que l'effet syndiorégulateur de  $AlEt_3$  dans les conditions de la polymérisation, est faible ; ce résultat est différent de celui publié par HOGEN-ESCH et coll. (1) et cela indépendamment de la température du milieu réactionnel. Cette différence pourrait être expliquée par une imprécision dans la détermination des intensités de résonance des différentes pentades constitutives des triades (H) et (S). En effet, ces deux types de triades possèdent des fréquences moyennes de résonance voisines, provoquant le recouvrement de certaines pentades [figure V-3 et tableau V-5]. De plus, contrairement aux signaux de résonance R.M.N. correspondant à une p(2-VP) hautement isotactique, la position exacte de ceux d'une p(2-VP) fortement syndiotactique ne sont pas connus. Pour notre part, l'attribution du déplacement chimique de chacune des pentades de la p(2-VP) que nous avons retenue a été déjà proposée par différents auteurs (2, 6).

## Etude du mécanisme syndiorégulateur de la polymérisation

Echantillons	[Al]/[Li]	T (°C)	I	H	S	<sup>(b)</sup> P <sub>(r)</sub>	4(I)(S)/(H) <sup>2</sup>
<sup>(a)</sup> A	-	60	0,28	0,49	0,23	0,48	1,1
B	0	20	0,47	0,36	0,17	-	2,5
C	0	-20	0,47	0,35	0,18	-	2,8
D	0,6	20	0,26	0,47	0,27	-	1,3
E	1	20	0,22	0,49	0,29	0,54	1,1
F	2	20	0,19	0,49	0,32	0,57	1,0
G	3	20	0,22	0,50	0,28	0,53	1,0
H	3	-15	0,19	0,48	0,33	0,57	1,1
I	5	20	0,18	0,50	0,32	0,57	0,9
<sup>(c)</sup> J	8	-23	-	-	0,60	-	-

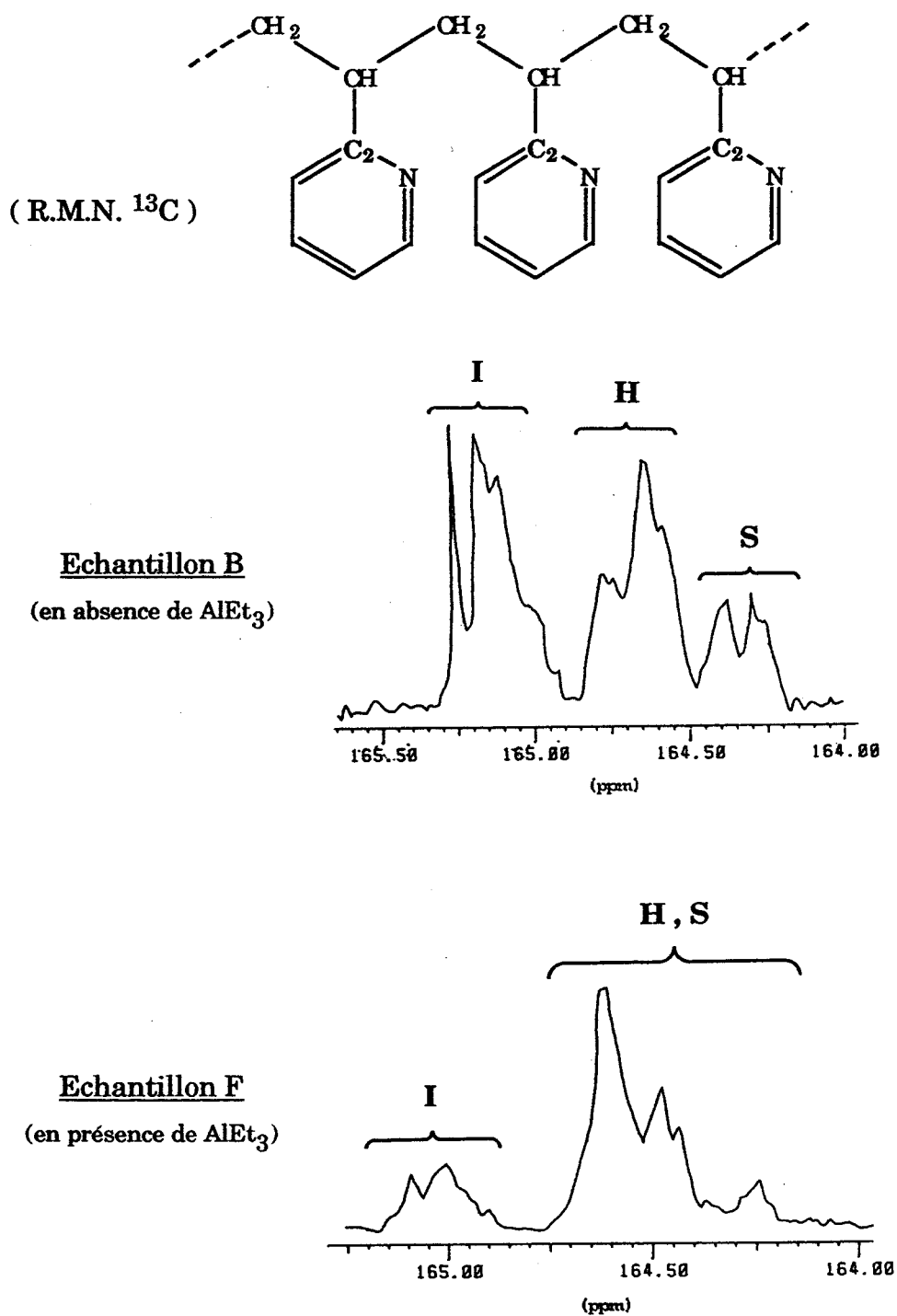
(a) : polymérisation radicalaire (2) ; (b) : probabilité calculée pour une loi statistique de type "Bernouilli" -  $P(r) = (S) + 0,5(H)$  ; (c) : référence (1).

**Tableau V-4 :** Mesure des taux de triades de la p(2-VP), par R.M.N. <sup>13</sup>C (62,9 MHz) sur le carbone quaternaire C<sub>2</sub> du noyau pyridinique, à 18°C, dans le méthanol-d<sub>4</sub>.

TRIADES		
I	H	S
(mm)	(mr + rm)	(rr)
165,17	164,71	164,36
PENTADES		
(mmmm)	(mmrm)	(rrrr)
165,26	164,8	164,43
(mmmr)	(rmrm)	(rrrm)
165,17	164,76	164,36
(rmmr)	(mmrr)	(mrrm)
165,1	164,67	164,31
	(rmrr)	
	164,62	

**Tableau V-5 :** Déplacements chimiques exprimés en ppm, mesurés par R.M.N. <sup>13</sup>C sur le carbone quaternaire C<sub>2</sub>, à 18°C, dans le méthanol-d<sub>4</sub>.

## Etude du mécanisme syndiorégulateur de la polymérisation



**Figure V-3 :** Multiplicités du signal de résonance du carbone quaternaire  $\text{C}_2$ , à 62,9 MHz, dans le méthanol- $\text{d}_4$ .



Malgré la faible précision de la mesure de l'intensité de chaque signal de résonance, le calcul du rapport  $4(I(S)/(H))^2$  conduit à une valeur très proche de 1, quel que soit le rapport  $[Al]/[Li] \geq 1$  [tableau V-4]. Un mécanisme de type "bernouillien", généralement admis en polymérisation radicalaire, peut donc être envisagé pour notre système. La détermination de la configuration du motif terminal de la chaîne en croissance est alors indépendante de la configuration des motifs précédemment inclus.

## V.2 - PROPOSITION D'UN MECANISME SYNDIOREGULATEUR

L'ensemble des observations expérimentales que nous avons présentées nous permettent de proposer un mécanisme de syndiorégulation de la polymérisation anionique de la 2-vinylpyridine.

Avant d'exposer ce mécanisme, il nous semble cependant nécessaire de rappeler les principaux faits expérimentaux sur lesquels il repose :

- la polymérisation se propage uniquement sur des paires d'ions intimes, non agrégées, complexées par  $AlEt_3$  et éventuellement solvatées extérieurement par les motifs pyridiniques de la chaîne polymère ;
- $AlEt_3$  se complexe au centre actif par l'intermédiaire de l'hétéroatome présent sur le noyau pyridinique du motif terminal ;
- quel que soit le rapport  $[Al]/[Li] \geq 1$  utilisé en polymérisation, le monomère, en raison de son faible pouvoir complexant par rapport à celui du centre actif et à celui de la chaîne polymère en croissance, ne semble pas se complexer au dérivé aluminique lors de son approche sur le centre actif ;
- l'hybridation du centre actif est de type "proche  $sp^2$ " lorsque celui-ci se trouve complexé par  $AlEt_3$  ;
- la statistique d'insertion des unités monomères successives est de type "bernouillien".

La première étape du mécanisme fait intervenir une coordination du monomère au contre-ion lithium, lequel est susceptible de se complexer plusieurs fois en raison de ses orbitales  $p$  vides. Ainsi, une fois complexé, le monomère s'insérerait dans la chaîne en passant par un état de transition plan, à quatre centres, selon un transfert

électronique concerté entre la liaison carbone-métal et la liaison vinylique. Dans ce cas, l'insertion du monomère se fait généralement avec rétention de la configuration du carbone nucléophile initial <sup>(9)</sup>. Dans notre cas, l'existence du complexe "centre actif-AlEt<sub>3</sub>" serait d'autant plus favorable à cette rétention de configuration.

La diminution de l'énergie d'activation de la réaction de propagation, en présence de AlEt<sub>3</sub>, indique une formation plus aisée de cet état de transition ; le lithium ne serait plus complexé par les motifs pénultième et antépénultième de la chaîne polymère et serait alors disponible pour une coordination avec le monomère.

Par ailleurs, l'abaissement de la valeur de l'entropie d'activation de la réaction est en accord avec l'accroissement de la rigidité de l'état de transition correspondant. Plusieurs auteurs ayant montré que la conformation *cis* de la 2-vinylpyridine est la plus stable <sup>(10, 11)</sup> [figure V-3], les possibilités de placement du groupe vinyle par rapport à la paire d'ions C-Li, seraient ainsi limitées du fait d'une coordination du monomère au centre actif.

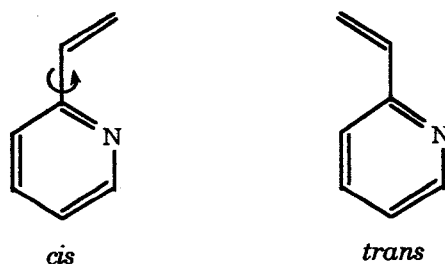


Figure V-3

La coordination proposée peut s'effectuer selon seulement deux possibilités par rapport à un plan P défini par le système "chaîne polymère-carbanion-lithium" [figure V-4] :

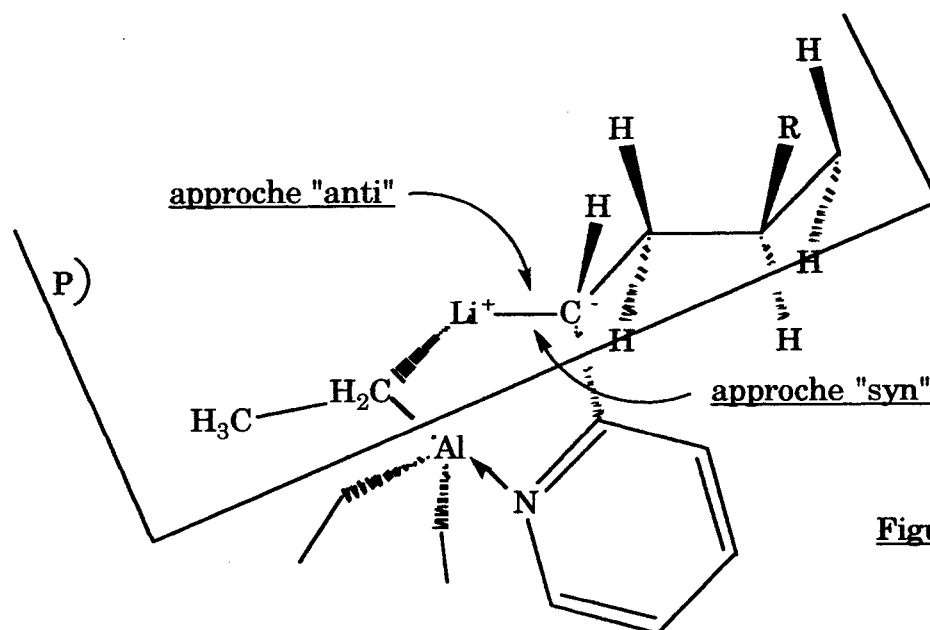
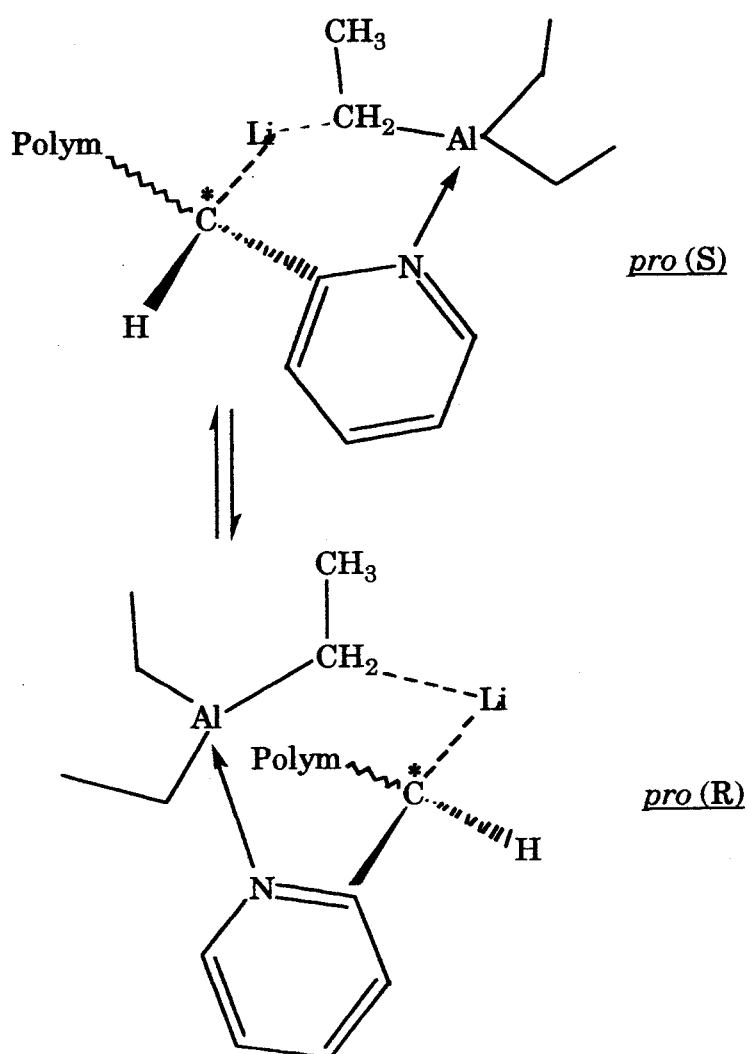


Figure V-4

La face d'approche au-dessous du plan P, appelée syn, est défavorisée pour des raisons stériques, par la présence de l'acide de Lewis complexé au noyau pyridinique. En revanche, l'approche au-dessus du plan P (anti) ne laisse apparaître aucune gêne stérique.

De plus, une pro-configuration du carbanion, *pro* (S) ou *pro* (R), peut être définie en fonction de la présence du complexe "centre actif-AlEt<sub>3</sub>" par rapport au zig-zag planaire inscrit dans le plan P<sup>(12)</sup> [figure V-5], ces deux pro-configurations étant en interconversion.



**Figure V-5:** Pro-configurations du carbanion dans le complexe "centre actif-AlEt<sub>3</sub>".

## Etude du mécanisme syndiorégulateur de la polymérisation

L'addition du monomère se faisant avec rétention de configuration du carbanion initial, la nouvelle diade terminale, formée par le dernier motif de la chaîne active et le motif monomère entrant, sera pro -racémique [*pro* (r)] si l'insertion se produit en anti [figure V-6], avec une nouvelle stéréochimie [*S-pro* (R)] ou [*R-pro* (S)].

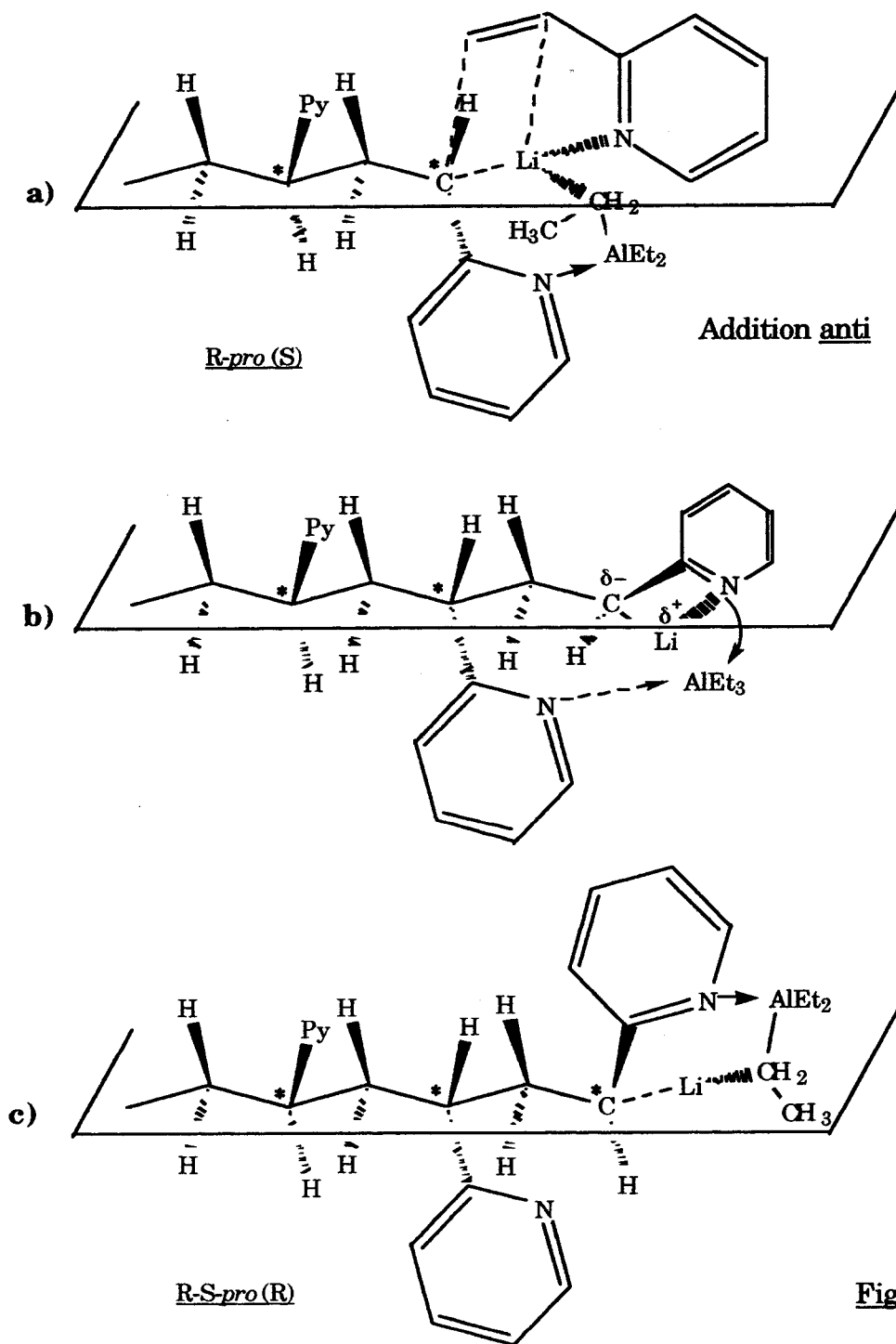


Figure V-6

## Etude du mécanisme syndiorégulateur de la polymérisation

Au contraire, une insertion du monomère en syn conduit à la formation d'une diade pro-méso [pro (m)], avec une configuration [R-pro (R)] ou [S-pro (S)] [figure V-7]. Cette dernière ne devrait pas se produire de façon prépondérante compte-tenu de la difficulté qu'a le monomère pour atteindre et se complexer au contre-ion lithium en raison de la présence des groupes éthyle de l'aluminique.

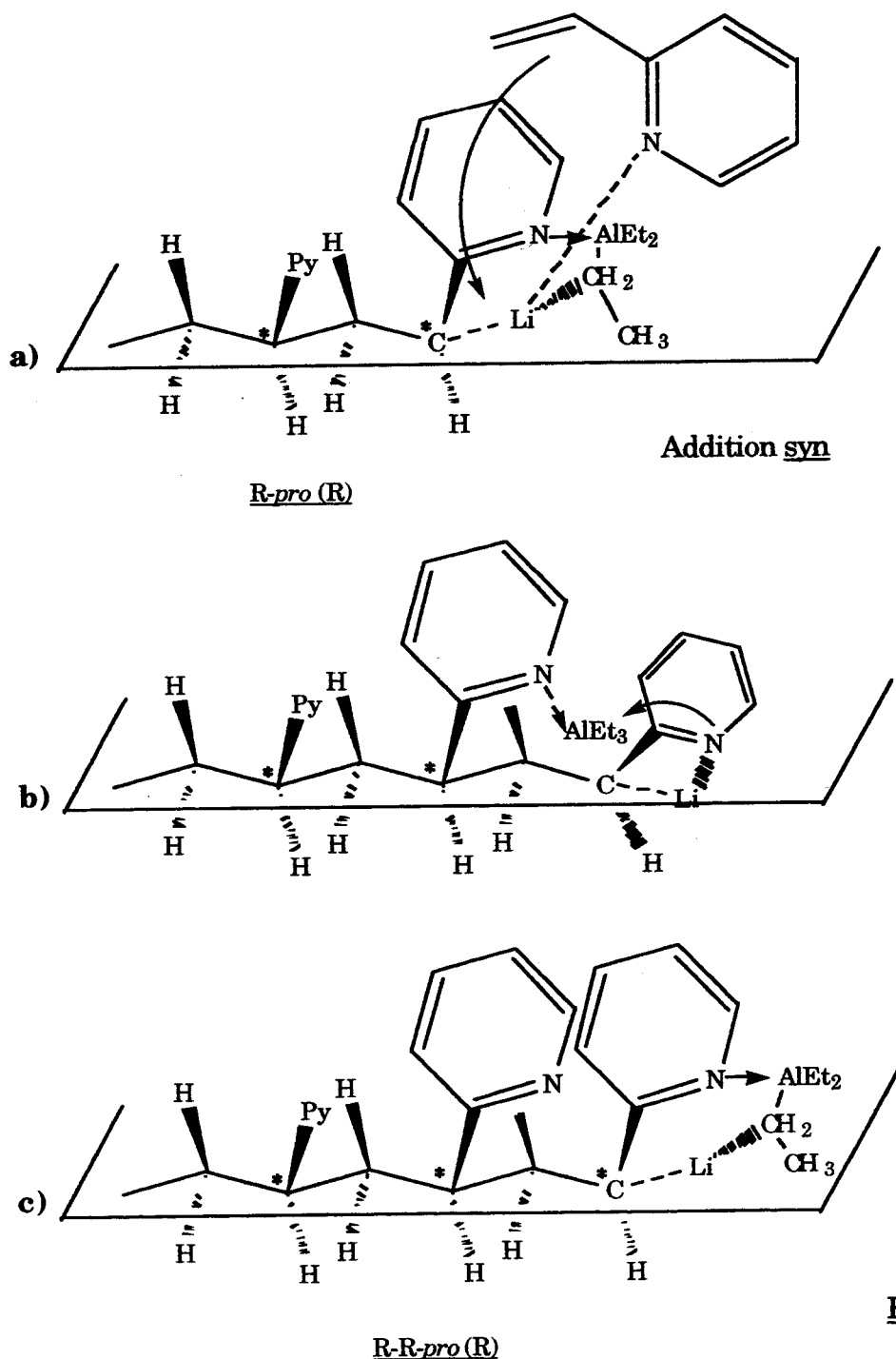
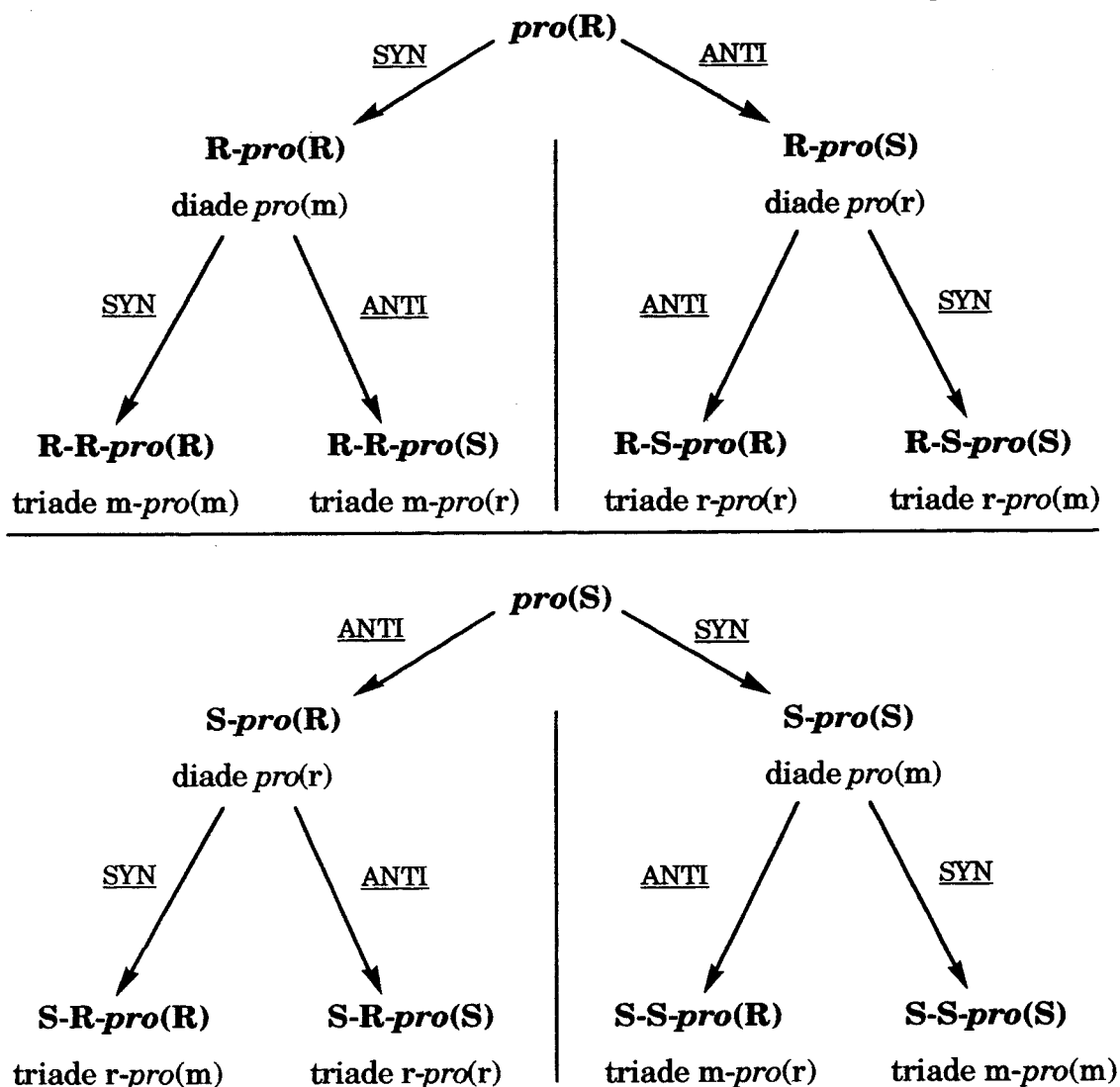


Figure V-7

Nous avons représenté sur les figures V-6 et V-7 uniquement les mécanismes d'insertion du monomère sur les isomères *R-pro* (S) et *R-pro* (R) ; ce mécanisme est similaire pour les stéréoisomères *S-pro* (R) et *S-pro* (S).

En accord avec une loi statistique de type "bernouillien", la stéréochimie de la diade terminale est uniquement déterminée par le type d'approche du monomère sur le centre actif [figure V-8]. Ainsi, quelle que soit la probabilité d'existence d'un carbanion de *pro*-configuration *pro* (S) ou *pro* (R), en fonction de la vitesse du phénomène d'interconversion, la formation d'une diade terminale *pro*-racémique serait favorisée, due à l'effet stérique du complexe "centre actif-AlEt<sub>3</sub>" [tableau V-4, p. 106].

Figure V-8



Or, le calcul de la probabilité d'existence des différentes diades, à partir des valeurs expérimentales des taux de triades pour un rapport  $1 \leq [Al]/[Li] \leq 5$ , montre que l'approche anti du monomère n'est que très légèrement favorisée par rapport à l'approche syn [tableau V-4].

Cette faible syndiospécificité de la polymérisation de la 2-vinylpyridine (~ 30% de triades *rr* ) pourrait être expliqué par une approche syn du monomère, rendue possible par une rupture des liaisons  $Li \cdots CH_2R-AlEt_2$  qui diminuerait ainsi la gêne stérique du dérivé aluminique au cours de l'étape d'insertion.

Enfin, nous pouvons remarquer que, contrairement à ce qui a été observé pour le méthacrylate de méthyle dans les mêmes conditions, le taux d'enchaînement syndiotactique des chaînes de poly(2-vinylpyridine) reste faible en présence de  $AlEt_3$ . La haute syndiospécificité des chaînes de polyméthacrylate de méthyle pourrait être due à une complexation des espèces actives avec  $AlEt_3$ , de nature et de structure différentes en raison de la formation éventuelle de composés énoliques (13, 14).

Pour conclure, nos résultats expérimentaux nous ont permis de proposer un mécanisme rendant compte du faible effet syndiorégulateur du système de polymérisation choisi. Seul un effet stérique, dû au complexe "centre actif- $AlEt_3$ ", serait à l'origine d'une approche privilégiée du monomère et conduirait à une inversion de la configuration du nouveau centre actif, chaque insertion se faisant avec une rétention de la configuration du centre actif précédent.

Ce mécanisme peut être adapté à toute étude de la polymérisation anionique des monomères vinyliques, susceptibles de donner lieu à un complexe avec un dérivé organo-aluminique, dans les solvants non polaires. La stéréospécificité de ces polymérisations sera néanmoins dépendante de la nature et de la structure des espèces actives ainsi formées.

Références bibliographiques

- (1) D.K. Dimov, T.E. Hogen-Esch,  
*Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29, 76 (1988).
- (2) M. Brigodiot, H. Cheradame, M. Fontanille, J.P. Vairon,  
*Polymer*, 17, 254 (1976).
- (3) K. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, S. Matsumoto,  
*Polym. Chem.*, 14, 1475 (1976).
- (4) F.A. Bovey, "*High Resolution N.M.R. of Macromolecules*",  
*Academic Press*, 151 (1972).
- (5) P. Pino, U.W. Suter,  
*Polymer*, 17, 977 (1976).
- (6) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 183, 1145 (1982).
- (7) A. Soum,  
*Thèse, Université Paris XIII* (1980).
- (8) A. Soum, M. Fontanille,  
*Makromol. Chem.*, 182, 1743 (1981).
- (9) E.A. Hill,  
*Advances in Organometallic Chemistry*, 16, 131 (1977).
- (10) V. Barone, N. Bianchi, F. Lelj, G. Abbate, N. Russo,  
*J. Mol. Struct.*, 108, 35 (1984).
- (11) A.V. Afonin, V.K. Voronov, M.A. Andriyankov,  
*Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 11, 1273 (1986).
- (12) A.H.E. Müller, T.E. Hogen-Esch,  
*Macromolecules*, 21, 2336 (1988).
- (13) C.B. Tsvetanov, D.T. Petrova, P.H. Li, I.M. Panayotov,  
*Eur. Polym. J.*, 14, 25 (1978).
- (14) J.L. Baumgarten, A.H.E. Müller, T.E. Hogen-Esch,  
*Macromolecules*, 24, 353 (1991).



**CONCLUSION**

## Conclusion

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire avaient pour objectif principal de déterminer le rôle exact d'un acide de Lewis tel que  $\text{AlEt}_3$ , dans le mécanisme syndiorégulateur de la polymérisation anionique des monomères vinyliques polaires.

La polymérisation de la 2-vinylpyridine, amorcée par le diphenylhexyllithium, dans le toluène, a lieu par l'intermédiaire de centres actifs stables conduisant à un système "vivant" au sens défini par SZWARC. Nous avons pu identifier la nature et mesurer la réactivité des espèces actives présentes dans ce milieu, au moyen d'une étude cinétique détaillée. Ces espèces sont des paires d'ions intimes, non agrégées, dont nous avons confirmé la structure au moyen d'une étude par R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  d'un modèle simple de la chaîne en croissance : le 2-éthylpyridinylithium. L'hybridation du centre carbanionique est proche de celle d'un carbone  $sp^2$ .

Une étude analogue a été réalisée en présence de quantités variables de  $\text{AlEt}_3$ . La phase d'amorçage de la polymérisation reste toujours rapide et complète devant celle de propagation. En outre, les résultats cinétiques indiquent l'absence de changement important de la nature des espèces actives, en présence de cet additif organo-aluminique. De brusques phénomènes de précipitation des espèces macromoléculaires actives, intervenant au cours de la phase de propagation, nous ont empêché d'étudier en détail leur stabilité. Nous avons attribué cette précipitation à une complexation des centres actifs avec quelques noyaux pyridiniques des chaînes polymères en croissance, par l'intermédiaire de l'acide de Lewis.

La diminution de la réactivité du système, observée en présence de  $\text{AlEt}_3$ , est expliquée par la formation d'un complexe "centre actif- $\text{AlEt}_3$ ", de stœchiométrie 1:1.

L'étude du 2-éthylpyridinylithium par R.M.N.  $^{13}\text{C}$ , en présence de  $\text{AlEt}_3$ , confirme une modification de la structure des extrémités actives.

Par ailleurs, nous avons montré qu'aucune activation du monomère ne semble intervenir, toute fraction excédentaire de l'acide de Lewis par rapport à la

## Conclusion

concentration en espèces actives étant préférentiellement complexée par les motifs pyridiniques des chaînes polymères.

La syndiospécificité de la polymérisation anionique de ce monomère demeure faible, quel que soit le rapport  $[Al]/[Li] \geq 1$ . Néanmoins, nous avons pu proposer un mécanisme de syndiorégulation de la polymérisation. Ce mécanisme fait intervenir la configuration du motif terminal de la chaîne et l'approche du monomère vers le carbanion, en fonction de la gêne stérique imposée par le complexe "centre actif- $AlEt_3$ ".

Ce mécanisme peut être généralisé en polymérisation anionique aux différents monomères vinyliques polaires. Cependant, la structure et la taille du monomère ainsi que celle de l'agent complexant, doivent être prises en compte dans le mécanisme stéréorégulateur, notamment dans le cas des acrylates.

Nous sommes conscients que certains points de notre étude restent à éclaircir (interprétation du phénomène de précipitation, influence de la température sur la stéréospécificité,...). Il nous aurait fallu encore beaucoup d'expériences pour éclairer le comportement des monomères polaires en présence de tels additifs. Ceux qui connaissent les difficultés expérimentales liées à ce type d'étude, comprendront pourquoi d'autres chercheurs devront s'intéresser à ces systèmes.