

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Alex Duréault**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : **POLYMÈRES**

\*\*\*\*\*

**UTILISATION DE DÉRIVÉS THIOPHOSPHORÉS POUR LA  
POLYMÉRISATION RADICALAIRE**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 29/01/2003

Après avis de :

<b>MM. B. Boutevin</b>	Professeur, ENSCM	<b>Rapporteur</b>
<b>P. Hemery</b>	Professeur, Université Paris-6	<b>Rapporteur</b>

Devant la commission d'examen formée de :

<b>MM. J. B. Verlhac</b>	Professeur, Université Bordeaux-1	<b>Président</b>
<b>B. Boutevin</b>	Professeur, ENSCM	<b>Rapporteur</b>
<b>P. Hemery</b>	Professeur, Université Paris-6	<b>Rapporteur</b>
<b>J. P. Majoral</b>	Directeur de recherche CNRS, Toulouse	<b>Examineur</b>
<b>Y. Gnanou</b>	Directeur de recherche CNRS, Bordeaux	<b>Examineur</b>
<b>D. Taton</b>	Maitre de conférence, Université Bordeaux-1	<b>Examineur</b>
<b>M. Destarac</b>	Ingénieur, Rhodia	<b>Invité</b>
<b>F. Leising</b>	Ingénieur, Rhodia	<b>Invité</b>



## Remerciements

*J'ai été accueilli en novembre 1999 au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques situé dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux à Pessac, par Monsieur Yves Gnanou (Directeur de Recherche au CNRS, Directeur du laboratoire). Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir permis de bénéficier d'excellentes conditions de travail.*

*Outre ses fonctions de directeur, il a également dirigé mes recherches durant ces trois années de thèse. Malgré sa charge de travail, il a toujours été présent pour m'encourager et me prodiguer ses conseils au quotidien, tout en me laissant une réelle autonomie tant au niveau des idées que de leurs réalisations.*

*Je tiens également à le remercier pour les nombreux mots de la langue française qu'il a pu m'enseigner et plus particulièrement pour m'avoir appris le sens de « procrastination ». Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma sympathie.*

*Je tiens bien évidemment à remercier Daniel Taton (Maître de conférence à l'université Bordeaux 1), qui a également très sérieusement dirigé mon travail. Je le remercie pour m'avoir apporté une certaine rigueur tant au niveau scientifique que de l'expression écrite ou orale. Plus particulièrement, qu'il trouve ici toute ma gratitude pour avoir eu la patience de lire et corriger ce manuscrit ainsi que pour tous les rapports qui ont précédé. Merci pour tout...*

*Mes remerciements vont également aux Ingénieurs de recherche de RHODIA (Centre de Recherche d'Aubervilliers) qui ont suivi mon travail : Monsieur F. Leising et Monsieur M. Destarac. Je les remercie de nous avoir permis de réaliser ce travail exploratoire et d'y avoir porté un vif intérêt. Leurs grandes connaissances de la chimie et leurs nombreuses idées ont toujours rendu nos réunions de travail fécondes.*

*Je remercie les rapporteurs de ce travail, Monsieur Bernard Boutevin, Professeur à l'Ecole Nationale de Chimie de Montpellier et Monsieur Patrick Hemery, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie à Paris, d'avoir eu l'amabilité de participer au jury,*

*d'avoir accepté de juger ce travail et d'y avoir apporté leurs points de vue critiques et pertinents sur son contenu.*

*Je remercie Monsieur J. B. Verlhac, Professeur à l'université Bordeaux 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie également Monsieur J. P. Majoral, Directeur de recherches au CNRS à Toulouse pour avoir examiné ce travail de thèse et y avoir apporté sa grande connaissance de la chimie du phosphore. J'ai également beaucoup appris lors de nos réunions de groupe avec son équipe (A. M. Caminade et P. Marchand).*

*Tous mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du LCPO (les permanents, Post-Docs, les thésards, et les stagiaires DEA, maîtrise, etc.) qui ont rendu ces trois années agréables au quotidien.*

*Plus particulièrement merci à tous ceux avec qui j'ai pu travailler dans la salle N1-05 et qui ont du supporter quelques fois des odeurs pas très agréables.....*

*Tout d'abord, merci à Sophie (ma première concurrente) pour m'avoir initié (amorcé) et surtout pour les très bons moments que nous avons pu également passer hors laboratoire.*

*Ma deuxième concurrente (Célinette comme dirait une de nos connaissances communes), bien évidemment, un très grand merci pour toutes les démarches administratives et autres. Elle possède déjà le titre de Docteur es Pot. Je la remercie pour sa perpétuelle bonne humeur et tous les très bons moments.*

*Merci également à Sii-Jian (Pogay), Bénédicte, Thomas, Sandrine, Vincent, Annick.*

*Un merci « spécial » adressé à la fondation Bergeot et à son président Claude pour m'avoir recueilli lors de la fin (au sens large...).*

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>1</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>11</b>
<b>A. Généralités sur la polymérisation radicalaire contrôlée.....</b>	<b>12</b>
I. La Polymérisation Radicalaire conventionnelle.....	12
II. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée .....	14
1. Principes.....	14
2. Critères de contrôle d'une polymérisation radicalaire : vérification expérimentale	15
2.1. Les principaux systèmes.....	16
2.2. SFRP.....	17
2.3. L'ATRP .....	18
2.4. Le transfert dégénératif : transfert à l'iode, aux macromonomères	
méthacryliques et aux composés thiocarbonyle thio (RAFT et MADIX) .....	19
2.5. Autres systèmes.....	20
<b>B. Polymérisation Radicalaire Contrôlée par addition-fragmentation réversible par</b>	
<b>transfert de chaîne.....</b>	<b>22</b>
I. Prémisses de la méthodologie RAFT/MADIX .....	22
II. Mécanisme réactionnel de la méthodologie RAFT/MADIX .....	24
1. Rôle des différents constituants.....	26
1.1. L'amorçage.....	26
1.1.1. Activation thermique.....	26
1.1.2. Activation photochimique .....	27
1.2. Monomères.....	28
1.3. Solvant.....	28
III. Les familles d'agents de transfert.....	29
1. Les dithioesters.....	29
1.1. Synthèse .....	30

1.2. Application .....	32
2. Les dithiocarbamates .....	32
2.1. Synthèse .....	33
2.2. Application .....	34
3. Les xanthates .....	34
3.1. Synthèse .....	34
3.2. Application .....	35
4. Trithiocarbonate .....	36
4.1. Synthèse .....	36
4.2. Application .....	37
5. Autres agents .....	37
5.1. Synthèse .....	37
5.2. Application .....	38
IV. Cinétique du transfert .....	38
1. Consommation de l'agent de transfert : $C_{tr}(X)$ .....	39
2. Mesure de constante de transfert .....	42
2.1. Influence des Paramètres structuraux des composés dithiocarbonés sur la qualité du contrôle $C_{tr}(X)$ .....	43
2.1.1. Addition .....	43
2.1.2. Fragmentation .....	45
2.2. Mesure de la constante de transfert d'échange interchaîne $C_{tr}(P_nX)$ .....	47
3. Retardement, Inhibition .....	49
V. Application de la polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation par transfert de chaîne à l'ingénierie macromoléculaire .....	51
1. Fonctionnalisation du polymère .....	52
1.1. fonctionnalisation .....	52
1.2. Post-fonctionnalisation, modification chimique .....	53
2. Composition du polymère .....	54
2.1. Copolymères à blocs .....	54
2.2. Copolymères statistiques .....	55
2.3. Copolymères alternés .....	56
3. Polymères à topologie variable par la méthodologie RAFT .....	57
3.1. Polymère en étoile .....	57

3.1.1. Un groupement R plurifonctionnel .....	58
3.1.2. Un groupement Z plurifonctionnel.....	59
3.2. Matériaux hybrides organique/inorganique .....	60
VI. Mise en œuvre des procédés RAFT et MADIX.....	62
1. Polymérisation en milieu aqueux .....	62
2. Polymérisation en milieu dispersé.....	63
2.1. Emulsion.....	64
2.2. Mini-émulsion .....	65
3. Polymérisation sous haute pression.....	66
VII. Conclusion.....	67

## **CHAPITRE II. GENERATION DE DITHIOESTERS A PARTIR DE TETRATHIOPHOSPHATES CYCLIQUES ET APPLICATION A L'INGENIERIE MACROMOLECULAIRE..... 69**

<b>A. Amélioration du procédé RAFT par génération de dithioesters in situ.....</b>	<b>70</b>
I. Rappels Bibliographiques .....	70
II. Objectifs .....	72
<b>B. Polymérisation radicalaire contrôlée via la formation de dithioesters in situ .....</b>	<b>73</b>
I. (Di)thionation de l'acide benzoïque par l'utilisation du réactif de Davy.....	73
1. Synthèse et caractérisation de dithioesters .....	73
2. Formation de dithioester et polymérisation <i>in situ</i> .....	75
2.1. Polymérisation du styrène .....	76
2.2. Synthèse de copolymères à blocs .....	80
II. (di)thionation de l'acide benzoïque par l'utilisation de P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> .....	81
1. Réaction entre P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> et l'acide benzoïque avec ou sans AIBN : isolation des agents intermédiaires .....	86
1.1. Réaction entre l'acide benzoïque, P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> et le 2-bromopropionate de méthyle (voie A) .....	86
1.2. Réaction entre l'acide benzoïque, P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> et l'AIBN (voie B, schéma 62).....	87
2. Formation <i>in situ</i> du dithiobenzoate de cyanoisopropyle et polymérisation radicalaire du MMA .....	89
2.1. Synthèse du PMMA .....	89

III. Conclusion.....	92
<b>C. Application à l'Ingénierie Macromoléculaire.....</b>	<b>94</b>
I. Polymérisation en présence de dithioesters multifonctionnels .....	94
1. Synthèse .....	94
2. Polymérisation en présence des dithioesters multifonctionnels.....	95
2.1. Polymérisation du styrène en masse.....	96
2.2. Polymérisation du styrène en solution .....	99
2.3. Polymérisation en solution de l'acrylate de butyle .....	102
II. Ingénierie Macromoléculaire à partir de dendrimères phosphorés porteurs de groupements dithioesters.....	107
1. Synthèse .....	107
2. Polymérisation.....	110
3. Conclusion.....	113
III. Conclusions, Perspectives .....	114
<b>CHAPITRE III. UTILISATION DE DERIVES THIOPHOSPHORES COMME NOUVEAUX ADDITIFS POUR LE CONTROLE DES POLYMERISATIONS RADICALAIRES .....</b>	<b>115</b>
<b>A. Polymérisation en présence de composés thiophosphorés cycliques .....</b>	<b>121</b>
I. Contexte Bibliographique .....	121
II. Polymérisation du styrène en masse.....	124
1. P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> .....	124
2. Réactif de Lawesson.....	125
3. Réactif de Davy-Méthyle .....	126
4. Conclusion.....	128
III. Etude des réactifs de Davy .....	128
1. Comparaison de l'effet sur la polymérisation du styrène avec différents réactifs de Davy .....	129
2. Synthèse de copolymère à blocs.....	131
3. Conclusion.....	133



<b>B. Polymérisation radicalaire en présence de composés thiophosphorés acycliques..</b>	<b>134</b>
I. Composés porteurs de groupements phényle en $\alpha$ du phosphore .....	135
II. Composés porteurs de groupements alkoxy en $\alpha$ du phosphore .....	137
III. Les composés tétrathiophosphates acycliques .....	141
1. Polymérisation du styrène .....	142
2. Polymérisation de l'acétate de vinyle.....	143
IV. Composés dithiophosphorés porteurs de groupements azotés .....	146
1.1. Polymérisation du styrène .....	147
1.2. Polymérisation de l'acétate de vinyle.....	152
V. Conclusion.....	154
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>155</b>
<b>CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>157</b>
<b>A. Techniques analytiques.....</b>	<b>158</b>
I. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	158
II. Spectroscopie de masse .....	158
III. Chromatographie d'exclusion stérique.....	158
<b>B. Généralités .....</b>	<b>159</b>
I. Réactifs.....	159
II. Procédures générales pour les réactions de polymérisation .....	159
<b>C. Synthèse organique .....</b>	<b>160</b>
I. Synthèse des molécules thiophosphorées.....	160
1. Synthèse du réactif de Davy (dithiaphosphétanes) .....	160
2. Synthèse des molécules thiophosphorées acycliques.....	160
2.1. Synthèse de $(C_2H_5O)_2PSSR$ .....	160
2.2. Synthèse de $\Phi_2PSSCH(CO_2C_2H_5)_2$ .....	161
2.3. Synthèse du tétrathiophosphate de benzyle.....	161
II. Synthèse de composés dithiocarbonés .....	162
1. Synthèse du Dithiobenzoate de Benzyle .....	162
2. Synthèse du Dithiobenzoate de 2-cyanopropan-2-yle.....	163

3.	Synthèse du Dithiobenzoate de Propionyle.....	163
4.	Synthèse du dithioester difonctionnel .....	164
5.	Synthèse du dithioester trifonctionnel.....	165
<b>D.</b>	<b>Polymérisations.....</b>	<b>165</b>
I.	Polymérisation via formation de dithioester in situ .....	165
1.	Polymérisation du styrène avec l'acide benzoïque et réactif de Davy .....	165
1.1.	Polymérisation du styrène .....	165
1.2.	Copolymérisation à blocs .....	165
2.	Polymérisation du méthacrylate de méthyle à 60°C en solution avec P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> , l'acide benzoïque et l'AIBN .....	166
II.	Polymérisation du styrène en présence des dithioesters di ou du trifonctionnel ou des dendrimères porteurs de groupements dithioesters. ....	166
1.	Polymérisation.....	166
2.	Synthèse du polymère triblocs en deux étapes à partir du dithioester difonctionnel. 166	
3.	Clivage des fonctions dithioester .....	167
III.	Mesure des constantes de transfert.....	167

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

- PRC (CRP) Polymérisation radicalaire contrôlée
- PRTA (ATRP) Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
- ATRA Addition radicalaire par transfert d'atome
- RAFT « reversible addition fragmentation chain transfer » : Polymérisation par addition fragmentation réversible
- MADIX « macromolecular design by interchange of xanthates » : design macromoléculaire par échange de xanthates.
- SFRP « stable free radical polymerization » : polymérisation radicalaire contrôlée en présence des radicaux stables

### **Composés chimiques**

#### Amorceur, additifs

- AIBN  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile
- CuBr bromure de cuivre
- TEMPO 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridin-1-oxyle
- DEPN (SG1) *N*-ter-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde
- DTBA Acide dithiobenzoïque

#### Solvant

- THF tétrahydrofurane
- CDCl<sub>3</sub> chlorforme deutérié

#### Monomères

- S styrène
- ABu acrylate de *n*-butyle
- AM acrylate de méthyle
- AtBu acrylate de tertibutyle
- MMA méthacrylate de méthyle

### Polymères

- PABu poly(acrylate de *n*-butyle)
- PAtBu poly(acrylate de *tert*-butyle)
- PAM poly(acrylate de méthyle)
- PS polystyrène
- PMMA poly(méthacrylate de méthyle)

### Analyses des polymères

#### Techniques analytiques

- SEC (CES) chromatographie d'exclusion stérique
- DDL diffusion de la lumière
- RMN résonance magnétique nucléaire
- UV ultraviolet
- IR infrarouge

#### Caractérisation des polymères

- $dn/dc$  variation d'indice de réfraction  $[n]$  avec la concentration  $[c]$
- $f$  efficacité de l'amorceur
- $\overline{DP}_n$  degré de polymérisation moyen en nombre
- $\overline{M}_n$  (Mn) masse molaire moyenne en nombre
- $\overline{M}_p$  (Mp) masse molaire au sommet du pic d'élution
- $\overline{M}_w$  (Mw) masse molaire moyenne en masse
- $I_p$  indice de polymolécularité ( $I_p = M_w/M_n$ )
- $A_t$  Agent de transfert
- $C_{tr}$  constante de transfert =  $k_{tr}/k_p$

## *Introduction Générale*

Depuis quelques années de nombreuses compagnies, tirant avantage des travaux des chercheurs du monde académique et de l'avènement de la polymérisation radicalaire dite « contrôlée » (PRC), ont consacré une part de leurs efforts en recherche et développement à la valorisation de nouvelles méthodes de polymérisation, avec comme objectif de mettre sur le marché des matériaux polymères dans le secteur des produits de spécialité. Les efforts consentis tiennent à la grande facilité de mise en œuvre de ces méthodes et à leur potentiel démontré pour l'ingénierie macromoléculaire.

En effet, la PRC associe les atouts que procurent des systèmes réellement « vivants » concernant la qualité des structures polymères formées et la facilité des protocoles expérimentaux qui caractérisent les polymérisations radicalaires.

La problématique sur laquelle est centrée cette étude, porte sur l'amélioration d'une des méthodes de polymérisation radicalaire, à savoir celle désignée par RAFT ou MADIX. Par amélioration nous entendons aussi bien l'optimisation des systèmes de contrôle déjà décrits que la mise au point de nouveaux agents de contrôle fonctionnant sur le même principe.

Dans la première partie de ce manuscrit, les principales méthodologies de contrôle des polymérisations radicalaires sont présentées dans le cadre d'une étude bibliographique. L'accent est mis sur la dernière de ces méthodologies (RAFT / MADIX) mise au point il y a environ cinq ans.

Dans le deuxième chapitre, nous proposons une amélioration de cette méthode et décrivons comment nous avons su éviter la synthèse fastidieuse préalable des agents de transfert réversible. A la suite, nous avons élaboré et utilisé de nouveaux agents multifonctionnels de contrôle par transfert réversible pour la polymérisation radicalaire, ce qui permet d'accéder en quelques étapes à des polymères de structure en étoile contenant un nombre précis de branches polymères.

La troisième partie est radicalement novatrice, elle est consacrée à l'utilisation de nouveaux composés thiophosphorés pour le contrôle des polymérisations radicalaires. Cette partie de l'étude à caractère exploratoire a été initiée dans l'optique d'essayer de transposer les résultats obtenus avec les systèmes RAFT/MADIX.



**CHAPITRE I.    *ÉTUDE***  
***BIBLIOGRAPHIQUE***

## **A. Généralités sur la polymérisation radicalaire contrôlée**

### **I. La Polymérisation Radicalaire conventionnelle**

La polymérisation radicalaire est le mode de polymérisation le plus utilisé industriellement avec plus de 50% des matériaux polymères obtenus par cette voie. La production annuelle de polymères et copolymères vinyliques par voie radicalaire atteint des dizaines de millions de tonnes (Polystyrène : En 1993, Production Mondiale annuelle, en milliers de tonnes : 12050). Entre autres avantages liés aux polymérisations radicalaires, on peut citer leur applicabilité à la plupart des monomères vinyliques et leur grande facilité de mise en œuvre, par rapport notamment, aux polymérisations procédant par voie ionique.

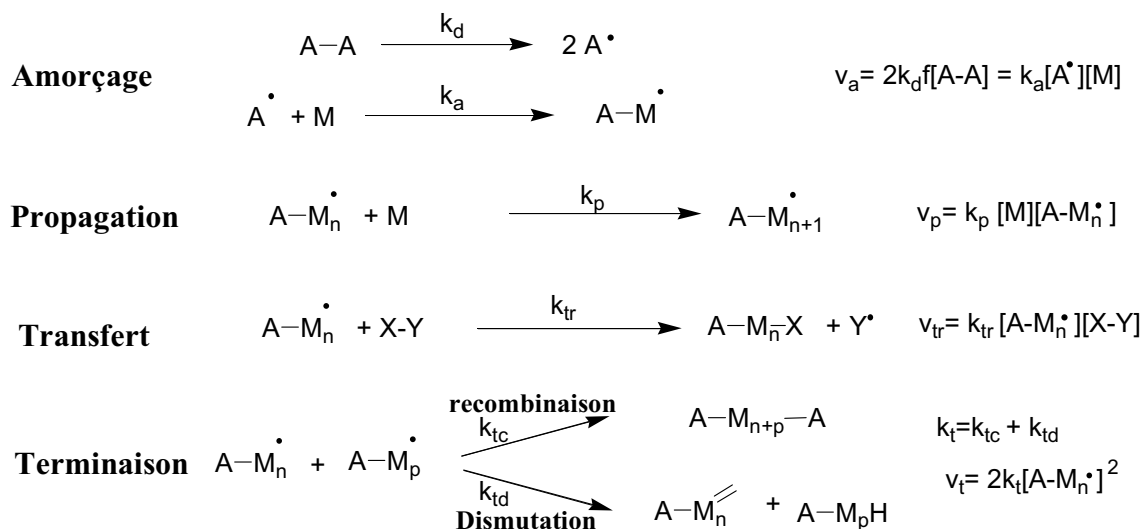
En polymérisation radicalaire, les espèces propagatrices ne sont pas sensibles vis à vis de l'eau ou des solvants protiques organiques. Ainsi, les réactions peuvent-elles être conduites en masse, en solution, en suspension ou en émulsion à des températures modérées, généralement comprises entre 40 et 150°C. En revanche, il vaut mieux éviter la présence de l'oxygène moléculaire, connu pour provoquer des réactions de transfert, voire une inhibition de la polymérisation.

A l'instar de tout processus en chaîne, une polymérisation radicalaire implique les étapes d'amorçage et de propagation. La croissance des chaînes est interrompue (la durée de vie des macroradicaux est en effet de  $10^{-1}$  à 10 secondes) au cours des réactions de terminaison qui interviennent par recombinaison et/ou par dismutation et ce, de manière irréversible, avec des constantes de vitesse très élevées ( $k_t \approx 10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Une chaîne peut également être stoppée dans sa croissance par une réaction de transfert, dont le produit est un nouveau radical, capable lui-même d'amorcer une nouvelle chaîne. Ce transfert peut se produire sur une espèce volontairement introduite dans le milieu réactionnel (agent de transfert) ou sur l'une des espèces déjà présentes (amorceur, solvant, monomère, polymère).



Les différentes étapes d'une polymérisation radicalaire sont décrites dans le schéma 1 suivant.



**schéma 1 : schéma réactionnel d'une polymérisation radicalaire conventionnelle**

La faible durée des radicaux, en d'autres termes leur fugacité, se reflète dans des constantes de vitesse de terminaison très élevées ( $k_t \approx 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Pour favoriser la propagation, dont les constantes de vitesse sont de l'ordre de  $10^2$ - $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , au détriment de la terminaison ( $v_p/v_t = k_p[M^\bullet][M]/2k_t[M^\bullet]^2$ ), on conçoit aisément que l'expérimentateur se doit de trouver les conditions d'une concentration instantanée en radicaux de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8} \text{ M}$ . Pratiquement, cela revient à choisir un couple système d'amorçage/température donnant lieu à une production lente de radicaux ( $k_d \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Pour produire  $10^{-2}$  à  $10^{-3} \text{ M}$  de chaînes, ce qui est généralement l'objectif visé, l'expérimentateur n'a dès lors d'autres ressources qu'amorçage propagation terminaison interviennent de façon concomitante. C'est pourquoi il est inenvisageable de préparer des architectures complexes (copolymères à blocs, copolymères greffés, étoiles polymères, etc.) par polymérisation radicalaire, en raison du manque de pérennité des sites actifs.

Quant à l'homogénéité des masses molaires au cours du temps, elle n'est pas assurée non plus *a priori* : deux chaînes obtenues à 2% et à 80% de conversion du monomère auront la même masse molaire, dans la mesure où la longueur de la chaîne cinétique  $\lambda$  est restée constante, c'est à dire que le rapport  $[M]/[A-A]^{1/2}$  n'a pas varié (pour cela il faudrait effectuer une addition continue de monomère).

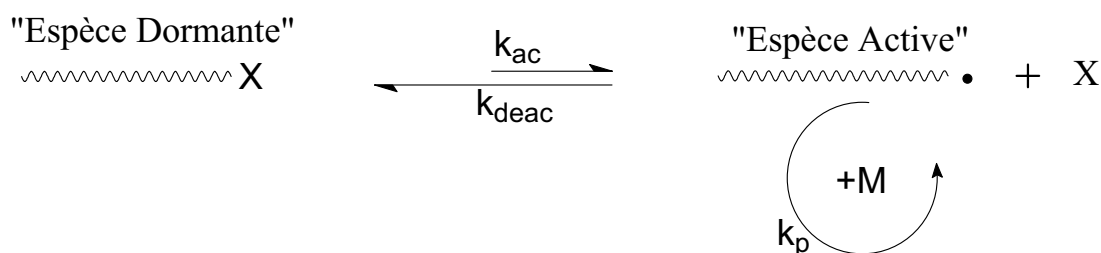
( $\lambda = V_p/V_t = k_p[M]/2k_t[A-M_n^\bullet]$  or d'après l'approximation de l'état quasi stationnaire  $V_t = V_a$  donc  $[A-M_n^\bullet] = (fk_d/k_t)^{1/2}([A-A]^{1/2})$  donc  $\lambda = k_p[M]/2(k_tfk_d[A-A])^{1/2}$ ).

## II. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée

### 1. Principes

Au cours d'une polymérisation radicalaire, dans son acception classique, le temps de vie d'un radical est très court en raison de sa fugacité ainsi que nous l'avons dit précédemment. En vue de conférer un caractère « pérenne » aux chaînes en croissance, un certain nombre de solutions ont été proposées pour aboutir au concept de « polymérisation radicalaire contrôlée ». Dans tous les cas, il s'agit d'introduire dans le milieu réactionnel une entité capable, dans un cas idéal, de réagir avec les radicaux par terminaison réversible. Il s'établit alors un équilibre entre espèces actives et espèces dites « dormantes » (non propageantes).

La paternité d'un tel concept revient à Otsu<sup>1,2</sup> et à Braun<sup>3,4</sup>, qui dès le début des années 80 ont suggéré un tel piégeage des espèces actives.



**schéma 2 : Terminaison réversible garantissant le contrôle de la polymérisation radicalaire**

L'existence de cet équilibre permet d'une part de « protéger » le radical et de le soustraire -au moins pendant un temps qui peut varier de quelques secondes à l'infini- à son inéluctable destin qu'est la terminaison ou le transfert. Un tel équilibre donne, d'autre part, l'assurance que toutes les chaînes pourront être créées dans un court laps de temps -et non pas tout au long de la polymérisation comme dans le cas classique- dans la mesure où l'efficacité du piégeage est avérée. Pour que toutes les chaînes propagent à la même vitesse, il est enfin indispensable que les échanges entre espèces dormantes et espèces actives soient suffisamment rapides.

<sup>1</sup> Otsu, T. ; Yoshida, M. Tazaki, T. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1982**, 3,133

<sup>2</sup> Otsu, T. ; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1982**, 3,127

<sup>3</sup> Bledski, A. ; Braun, D. *Makromol. Chem.* **1981**, 195, 1047

<sup>4</sup> Bledski, A. ; Braun, D. ; Titzschau, K. *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 745

Il est bien évident que les réactions de terminaison sont impossibles à éliminer totalement pour les raisons indiquées auparavant : on ne peut qualifier dès lors une telle polymérisation de « vivante » mais on doit lui préférer le terme de « polymérisation radicalaire contrôlée ».

La réactivation des espèces dormantes permet souvent d'envisager des extensions des chaînes du polymère précurseur et la synthèse de copolymères à blocs, en respectant toutefois certaines règles.

En d'autres termes, on pourra considérer qu'une polymérisation contrôlée est synonyme d'une proportion faible des réactions de terminaison pour ne pas affecter les caractéristiques moléculaires des polymères résultants et d'une consommation rapide de l'agent de contrôle par rapport à l'étape de propagation, afin que les radicaux en croissance créés puissent être rapidement piégés dans leur majorité sous forme dormante.

Dans ce cas, les polymères obtenus possèdent les caractéristiques suivantes :

- Les masses molaires sont prédéterminées par le rapport ( $DP_n = [M]/[A]_0$ ) où  $[M]$  et  $[A]_0$  représentent, respectivement, la concentration en monomère consommé et la concentration en agent de contrôle ou amorceur selon les systèmes.
- Les chaînes sont encore sous forme dormante dans leur grande majorité en fin de polymérisation.
- La topologie et la composition des polymères résultants sont bien définies

## **2. Critères de contrôle d'une polymérisation radicalaire : vérification expérimentale**

Les conséquences du contrôle d'une polymérisation radicalaire sont donc :

- Croissance linéaire des masses molaires avec la conversion du monomère.
- Concordance des masses molaires moyennes en nombre, théoriques et expérimentales :  $M_{n_{théorique}} = ((M_0) - (M_t)) / (A)$  où  $(M_0)$  est la concentration initiale en monomère,  $(M_t)$  la concentration en monomère à l'instant  $t$  et  $(A)$  la concentration en agent de contrôle.
- Un nouvel ajout de monomère sur un polymère synthétisé préalablement de manière contrôlée donne lieu à l'extension des chaînes polymères.
- L'évolution linéaire de  $\ln [M_0]/[M] = f(t)$  témoigne de la stabilité des centres actifs tout au long de la polymérisation (dans la mesure où l'évolution des masses molaires avec la conversion du monomère est également linéaire).

- L'indice de polymolécularité est souvent faible ( $I_p < 1,5$ ), mais ce n'est pas une condition *sine qua non* comme on le verra plus loin. L'évolution de  $I_p$  dépend souvent de la vitesse de consommation de l'agent de contrôle.

### 2.1. Les principaux systèmes

Trois méthodes<sup>5</sup> de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) se sont réellement imposées au cours de la dernière décennie. Toutes sont fondées sur l'équilibre dynamique entre espèces dormantes et radicaux en croissance décrit précédemment.

- Une première approche (« stable free radical polymerization », SFRP) est fondée sur l'aptitude des radicaux stables du type nitroxy ou triazolinyne à piéger les radicaux carbonés de façon réversible. Elle permet aujourd'hui de maîtriser la polymérisation radicalaire des monomères styréniques, acryliques (acrylate d'alkyle et acide acrylique), diènes et des monomères de type acrylamide (DMA,...).
- La seconde fait appel à l'utilisation de complexes organométalliques pour créer et désactiver les radicaux, suivant le principe de la réaction de Kharasch<sup>6</sup>. Matyjaszewski<sup>7</sup> a proposé les termes « atom transfer radical polymerization » (ATRP) pour décrire ces systèmes. Les travaux correspondant ont abouti au contrôle de la polymérisation radicalaire de la plupart des monomères vinyliques à l'exception notable de l'acétate de vinyle, des diènes, de l'acide acrylique et de certains monomères azotés.
- La dernière méthode est plus récente et constitue le cœur de cette étude bibliographique. Son principe repose sur l'utilisation de composés porteurs de groupement thiocarbonylthio ( $S=C-S$ ) comme agent de contrôle de la polymérisation. Suivant la nature chimique de l'agent de contrôle, deux terminologies ont été proposées : RAFT pour « reversible addition fragmentation chain transfer » et MADIX pour « macromolecular design by interchange of xanthates », respectivement, par les chercheurs du CSIRO en Australie et ceux de Rhodia en France.

---

<sup>5</sup> Matyjaszewski, K. *Handbook of radical polymerization*, Wiley interscience, edited by K. Matyjaszewski and T. Davis **2002**, 8, 361

<sup>6</sup> Kharasch, M.S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *Science*, **1945**, 102, 128.

<sup>7</sup> Wang, J. S. ; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.

## 2.2.SFRP

Rizzardo<sup>8</sup> et son équipe ont démontré dès 1982 la possibilité de préparer des oligomères bien définis de styrène par ajout de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO), mais c'est en 1993 que George et coll.<sup>9,10</sup> ont su synthétiser un échantillon polystyrène bien défini de masse molaire élevée.

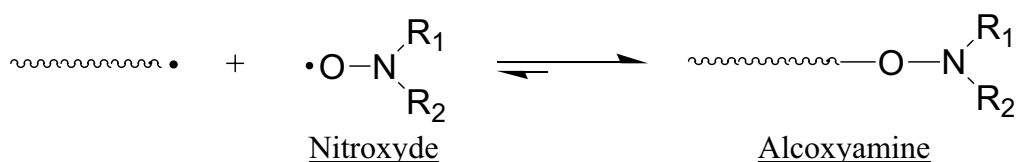


schéma 3 : Réaction de piégeage d'un radical carboné par un nitroxyde

Hawker<sup>11</sup> a récemment rédigé un article de revue décrivant les dernières avancées qu'apporte cette méthodologie avec notamment une nouvelle génération de nitroxydes plus efficaces que le TEMPO, comme ceux décrit ci-dessous<sup>12</sup>.

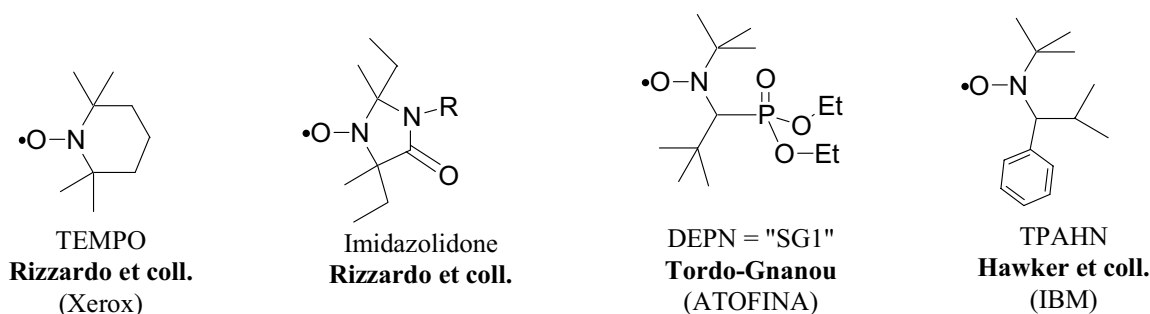


schéma 4 : Radicaux persistants centré sur l'oxygène (nitroxydes)

Les derniers nitroxydes utilisés (DEPN, TPAHN) ont notamment permis le contrôle de la polymérisation de monomères comme les acrylates d'alkyle, les monomères de type acrylamide, les diènes (isoprène, butadiène) et l'acrylonitrile.

D'autres méthodes de contrôle de la polymérisation radicalaire (SFRP) ont été développées avec plus ou moins de succès. Parmi celles-ci, on peut citer l'utilisation par Druliner et coll.<sup>13</sup> et par Gnanou et coll.<sup>14</sup> des radicaux arylazooxyle et cyanoxyle,

<sup>8</sup> Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. *Macromolecules*, **1982**, 15, 909

<sup>9</sup> Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. *Polym. MAT. Sci. Eng.*, **1993**, 68, 6

<sup>10</sup> Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. *Macromolecules*, **1993**, 26, 2987

<sup>11</sup> Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661.

<sup>12</sup> Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5929

<sup>13</sup> Druliner, J. D. *Macromolecules* **1991**, 24, 6079.

<sup>14</sup> Gnanou, Y.; Grande, D.; Guerrero, R. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Poly. Chem.)* **1999**, 40 (2), 99.

respectivement, comme contre-radicaux persistant pouvant se recombinaer avec une chaîne en croissance.

### 2.3.L'ATRP

L'idée de transposer le principe de l'addition radicalaire procédant par transfert d'atome (ATRA) à un processus de polymérisation a été proposée indépendamment par deux équipes, celle de Sawamoto<sup>15,16</sup> en 1994 avec des complexes au ruthénium et celle de Matyjaszewski<sup>7</sup> en 1995 avec des systèmes catalytiques à base de cuivre. Les deux auteurs ont chacun publié, à deux mois d'intervalle, des revues<sup>17,18</sup> dans le journal « Chemical Reviews ». Le lecteur intéressé trouvera dans ces articles toutes les informations sur les études mécanistiques et cinétiques du procédé ATRP, ainsi que sur la nature et l'effet de chaque constituant (amorceur, solvant, ligand, métal,...) des différents systèmes employés au cours des huit ans écoulés.

En bref, le principe de ce système est la réduction par clivage homolytique d'un composé  $\omega$ -halogéné par un complexe métallique, ce qui donne lieu à la formation d'un radical et d'un nouveau complexe métallique oxydé et porteur de l'halogène. Cette réaction représentée au schéma 5 est réversible puisque le nouveau complexe métallique peut céder l'halogène et reprendre son degré d'oxydation initial : c'est une réaction d'oxydoréduction. L'équilibre dynamique entre les espèces actives (radicaux propageants) et les espèces dormantes (chaînes polymères halogénées) permet ainsi le contrôle de la polymérisation.

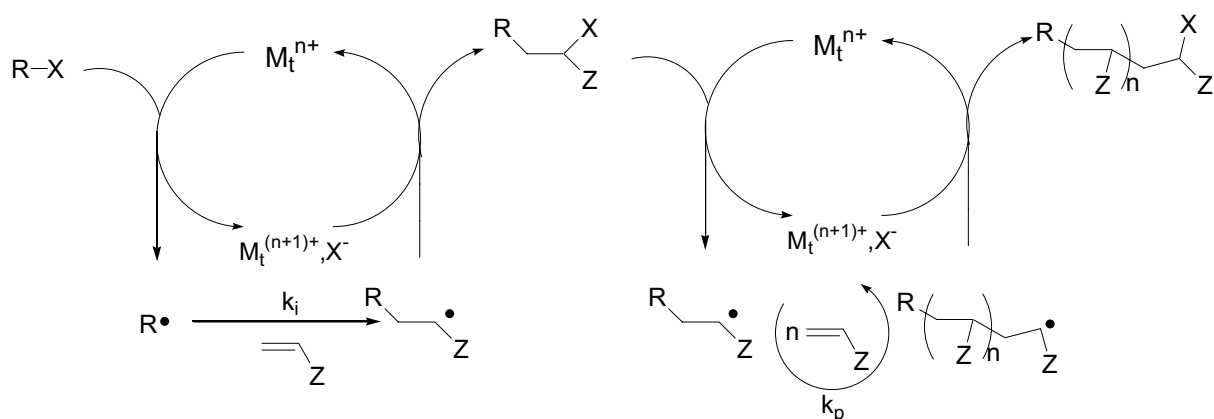


schéma 5 : Mécanisme de la polymérisation par ATRP<sup>18</sup>

<sup>15</sup> Kato, M. ; Kamigaito, M. ; Sawamoto, M. ; Higashimura, T. *Polym. Prepr. Jpn*, **1994**, 43, 1792.

<sup>16</sup> Kato, M. ; Kamigaito, M. ; Sawamoto, M. ; Higashimura, T. *Macromolecules*, **1995**, 28(5), 1721.

<sup>17</sup> Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.

<sup>18</sup> Matyjaszewsky, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.

L'ATRP permet la synthèse de précision d'une grande variété de polymères d'architecture contrôlée. Cependant, la présence résiduel de métaux en quantité catalytique dans le polymère pose un problème majeur pour des questions de toxicité et de coloration des polymères en vue du développement de ce système à l'échelle industrielle.

**2.4. Le transfert dégénératif: transfert à l'iode, aux macromonomères méthacryliques et aux composés thiocarbonyle thio (RAFT et MADIX)**

Le principe de cette méthode est de mettre à profit les réactions de transfert intervenant dans les réactions de polymérisation radicalaire. Au sens classique, une réaction de transfert produit une chaîne « morte » terminée à l'une de ses extrémités par le fragment issu de l'agent de transfert (schéma 6 ,(a)).

Dans le cas d'un transfert dégénératif, l'agent de transfert donne cette fois lieu à un clivage réversible et transfert sur l'espèce radicalaire en croissance. De ce fait, on crée des chaînes dormantes capables d'être réactivées. Le schéma 6 (b) représente le mécanisme général d'un tel processus.

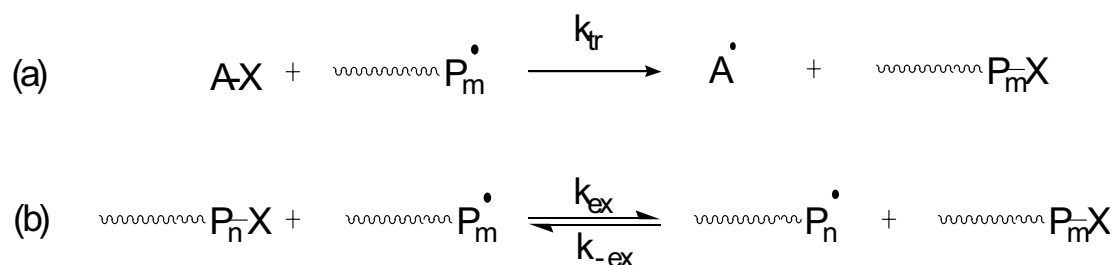


schéma 6 : Transfert au sens conventionnel (a) et dégénératif (b)

Un des tout premiers systèmes fondé sur un transfert dégénératif a été décrit par Tatemoto<sup>19,20</sup> et repris ultérieurement par Matyjaszewski<sup>21-22</sup>. Dans ce cas, le groupement X correspond à un atome d'iode et les agents de transferts correspondants sont des iodures d'alkyle. Un tel système se caractérise par l'obtention de polymères avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 2. Les masses molaires expérimentales sont toutefois comparables aux masses molaires théoriques. Ces résultats s'expliquent par le fait que les atomes d'iode au bout des chaînes s'échangent lentement par rapport aux étapes de propagation, mais la polymérisation

<sup>19</sup> Yutani, Y. ; Tatemoto, M. *EP Patent* **1992**, 489370,A1

<sup>20</sup> Tatemoto, M. *Kobunshi Rombunshu*, **1992**, 49, 765

<sup>21</sup> Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J.-S. *Macromolecules* **1995**, 28, 2093.

<sup>22</sup> Gaynor, S.; Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 8051.

est bel et bien contrôlée. En d'autres termes, la constante de transfert inter-chaînes est peu élevée dans le cas du transfert dégénératif à l'iode.

Dans la même période, Rizzardo et coll.<sup>23</sup> ont développé un système d'addition fragmentation réversible en utilisant des macromonomères non homopolymérisables à base de méthacrylate, pour la polymérisation du MMA (schéma 7). Le principal intérêt de cette approche est l'obtention de macromonomères polyméthacryliques. Là encore, les indices de polymolécularité sont relativement élevés.

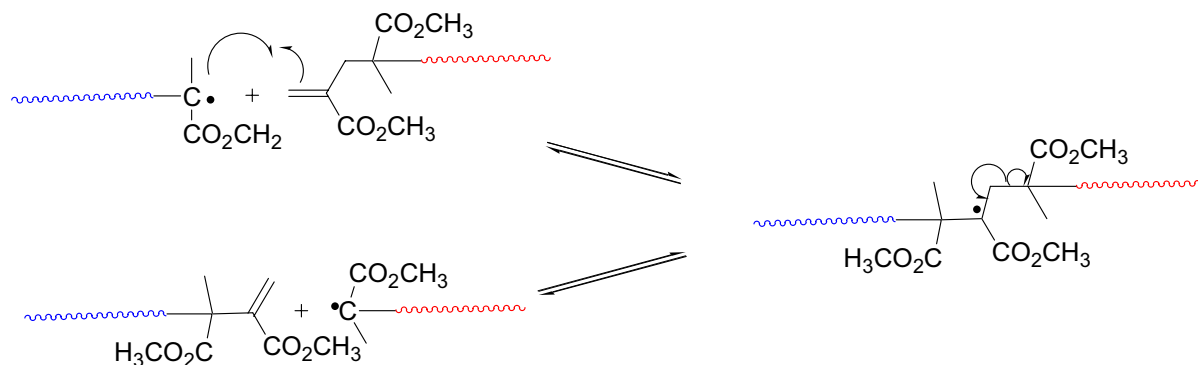


schéma 7 : Addition-fragmentation sur les macromonomère MMA<sup>23</sup>

Avec des composés porteurs de groupements thiocarbonyl thio ( $R-S(C=S)Z$ ), utilisés comme agents de transfert réversible dans des procédés désignés RAFT et MADIX, on peut aboutir, dans certaines conditions, à un contrôle optimal des polymérisations radicalaires : évolution croissante des masses molaires avec la conversion du monomère, obtention de  $I_p$  proche de 1, possibilité de synthétiser des copolymères à blocs, etc.. Les différents aspects de ces systèmes sont décrits dans le second chapitre de cette étude bibliographique.

### 2.5. Autres systèmes

En 1984, Otsu<sup>24</sup> a décrit l'utilisation du *N,N'*-diéthylthiocarbamate de benzyle comme iniferteur (**i**nitiator-**t**ransfer-**t**erminator) photochimique pour la polymérisation du styrène. Une augmentation de la masse molaire avec la conversion du monomère a été observée. La photolyse ( $\lambda = 282$  nm) du dithiocarbamate conduit à la formation du radical benzyle et d'un radical peu actif  $Et_2NC(S)S^\bullet$  (schéma 8). Le premier radical amorce alors la polymérisation et celle-ci est contrôlée par une terminaison réversible avec le radical dithiocarbamate. *A posteriori*, en connaissant les résultats obtenus avec le système RAFT, il

<sup>23</sup> Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C. L.; Berge, C. T.; Fryd, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5381.

<sup>24</sup> Otsu, T.; Matsunaga, T.; Kuriyama, A.; Yoshioka, M. *Eur. Polym. J.* **1989**, *25* (7/8), 643-650.



ne semble pas exclu que le processus d'addition-fragmentation réversible intervienne également dans un tel mécanisme de polymérisation.

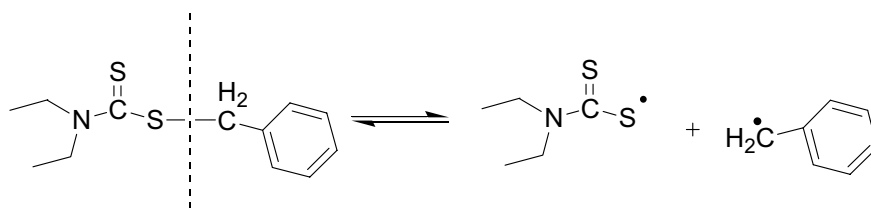


schéma 8 : coupure homolytique d'un dithiocarbamate<sup>24</sup>

Récemment Nuyken et coll.<sup>25-26</sup> ont décrit une nouvelle approche pour contrôler la polymérisation radicalaire du styrène. L'ajout d'une petite quantité de 1,1-diphényléthylène à une polymérisation conventionnelle fait apparaître un certain degré de contrôle après 5 % de conversion du monomère. L'astuce consiste ici à recourir à un monomère non homopolymérisable qui, après une mono-addition sur les chaînes polystyryles propageantes, conduit à un radical tertiaire capable de se recombinaison réversiblement (schéma 9) à l'instar du mécanisme proposé par Braun et coll.<sup>3,4</sup>.

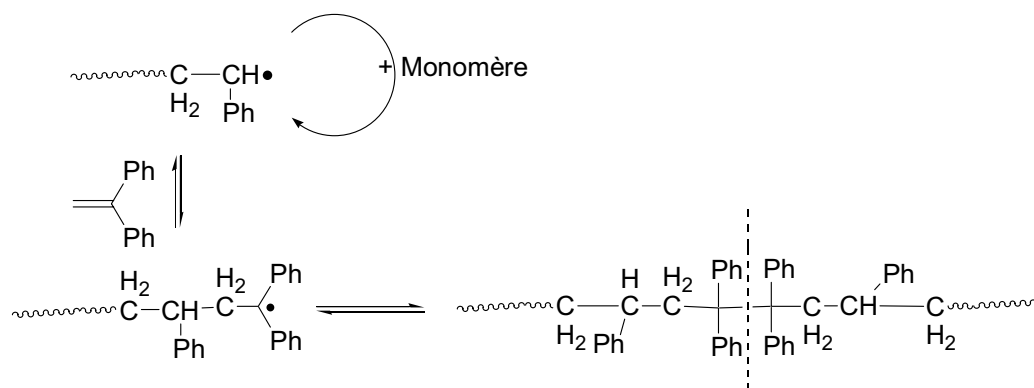
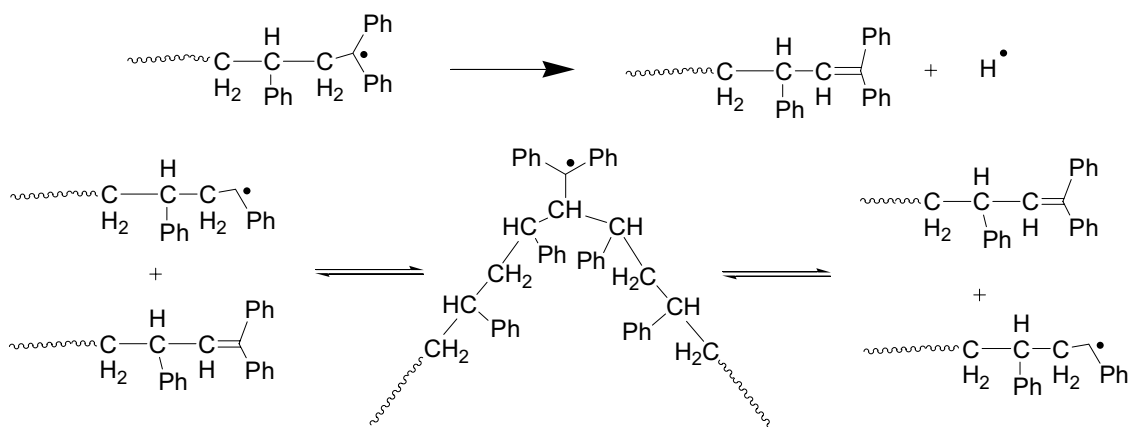


schéma 9 : mécanisme proposé pour le contrôle de la polymérisation par le DPE<sup>26</sup>

Les auteurs ont également proposé un autre mécanisme fondé sur le transfert d'un hydrogène pour créer une insaturation en bout de chaîne. Cette chaîne insaturée pourrait dès lors réagir suivant un mécanisme d'addition-fragmentation réversible (schéma 10), à l'instar des macro-monomères de PMMA décrits par Rizzardo et coll. et évoqués dans le paragraphe précédent.

<sup>25</sup> Wieland, P. C.; Raether, B.; Nuyken, O. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 700.

<sup>26</sup> Raether, B.; Nuyken, O.; Wieland, P. C.; Bremser, W. *Macromol. Symp.* **2002**, 177, 25.

schéma 10 :Mécanisme d'Addition-fragmentation avec le diphényléthylène<sup>26</sup>

## **B. Polymérisation Radicalaire Contrôlée par addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne**

C'est la méthode de contrôle des polymérisations radicalaires la plus récente et, contrairement à l'ATRP ou la SFRP ayant fait l'objet d'un nombre important d'articles de revue<sup>11,17,18</sup>, on ne trouve dans la littérature que peu de références<sup>27,28</sup> faisant le point sur le procédé RAFT.

### **I. Prémisses de la méthodologie RAFT/MADIX**

Les premiers articles sur cette méthodologie remontent à 1998. Selon Rizzardo et coll., le procédé RAFT n'est rien d'autre qu'une extension du concept de la polymérisation radicalaire contrôlée avec les macromonomères méthacryliques où l'agent de contrôle est remplacé par un dithioester ou un dithiocarbamate.

Un examen plus approfondi de la littérature permet néanmoins d'affirmer que les méthodologies MADIX et RAFT trouvent leurs origines dans les travaux de Barton<sup>29</sup>, puis dans ceux de Zard<sup>30</sup> relatifs aux réactions de monoaddition radicalaire par transfert de xanthate.

<sup>27</sup> Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym Int* **2000**, 49, 993.

<sup>28</sup> Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **1998**, 143, 291.

<sup>29</sup> Barton, D. H. R.; McCombie, S. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1975**, 1574.

<sup>30</sup> Zard, S. Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 672-685.

C'est, en effet, en reprenant la réaction de Barton-McCombie mettant en jeu le radical tributyl d'étain ( $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$ ) et le *O*-alkyl-*S*-méthyl xanthate que Zard<sup>30,31,32</sup> a mis au point un nouveau système de génération de radicaux. Les radicaux alkyles sont générés à partir du clivage homolytique du *O*-éthyl xanthate (1) au niveau de la liaison S-R (schéma 11), ces derniers composés étant sensibles à la lumière du visible ( $\lambda = 350 \text{ nm}$ ). Le radical alkyle réagit ensuite avec le xanthate précurseur suivant un mécanisme d'addition-fragmentation réversible. Le radical entrant est dans ce cas de structure identique à celle du radical expulsé, d'où les termes de transfert dégénératif ou « dégénéré ».

L'équipe de Zard a également montré que le radical alkyle peut être piégé par un alcène introduit en quantité stœchiométrique par rapport au xanthate à travers une réaction d'addition radicalaire. Une nouvelle espèce radicalaire est alors formée, celle-ci étant capable de réagir avec le xanthate précurseur par addition fragmentation en générant un nouveau xanthate (2).

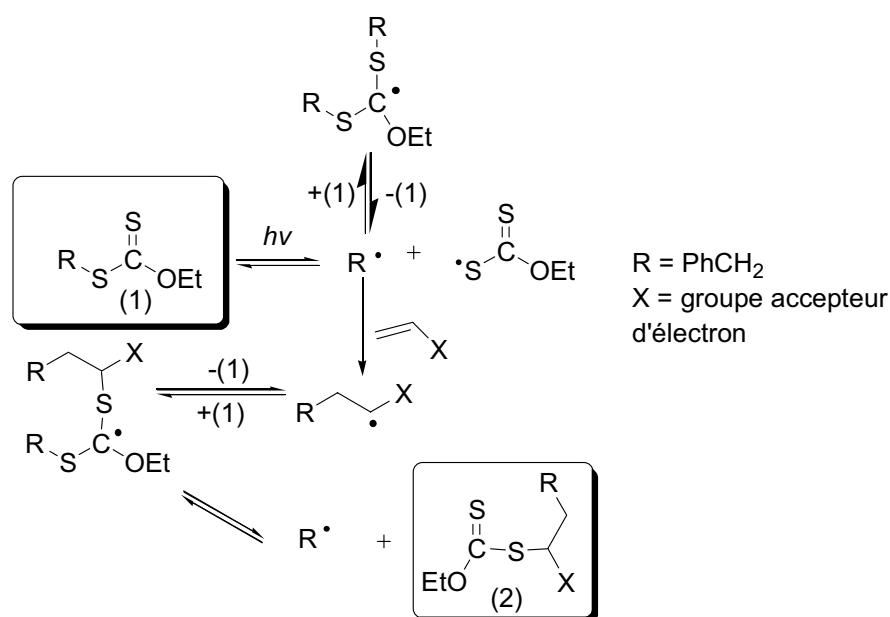


schéma 11 : génération et capture de radicaux par les xanthates<sup>30</sup>

C'est ce concept impliquant l'emploi de xanthates comme agents médiateurs que les chercheurs de Rhodia<sup>33</sup> ont transposé à la méthodologie désignée MADIX pour « Macromolecular Design by Interchange of Xanthates ».

<sup>31</sup> Delduc, P.; Tailhan, C.; Zard, S. Z. *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **1988**, 308.

<sup>32</sup> Forbes, J. E.; Tailhan, C.; Zard, S. Z. *Tetrahedron letters*, **1990**, 31 (18), 2565-2568.

<sup>33</sup> Charmot, D. ; Corpart, P. ; Michelet, D. ; Zard S. Z. ; Biadatti, T. *PCT Int. Appl. WO 9858974*

D'autres auteurs avaient également tiré profit des travaux de Zard. Ajayagosh et Francis<sup>34,35,36</sup> ont, en effet, élaboré des amorceurs « intelligents » à base xanthate pour la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle par activation photochimique. Ces travaux antérieurs à la découverte des procédés RAFT et MADIX sont décrits dans le schéma 12.

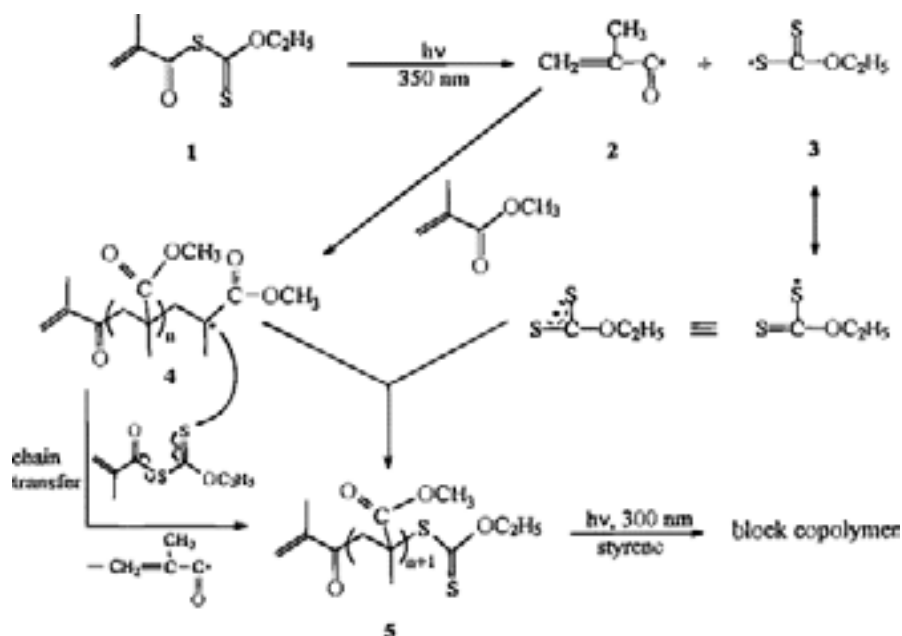


schéma 12 : polymérisation radicalaire du MMA en présence de Xanthate par activation photochimique<sup>35</sup>

Ce n'est que quelques temps plus tard, que les chercheurs de Rhodia<sup>33</sup> ont transposé le principe de transfert dégénératif des groupements xanthates à un processus de polymérisation contrôlée (MADIX) en utilisant cette fois une activation purement thermique.

## II. Mécanisme réactionnel de la méthodologie RAFT/MADIX

Le mécanisme réactionnel par lequel s'opère le contrôle de la polymérisation radicalaire a été proposé en premier par l'équipe du CSIRO<sup>37,38</sup> à partir de l'exemple d'agents de transfert réversible du type dithioesters (schéma 13). Selon ce schéma, les polymérisations radicalaires font intervenir des réactions d'addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne et sont simplement mises en œuvre par addition d'une quantité connue d'un composé dithiocarboné à un mélange standard de polymérisation.

<sup>34</sup> Ajayagosh, A.; Francis, R. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1436-1438

<sup>35</sup> Ajayagosh, A.; Francis, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6599-6606

<sup>36</sup> Francis, R.; Ajayagosh, A. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4699-4704

<sup>37</sup> Le, T. P. ; Moad, G. ; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *PCT Int. Appl. WO 9801478 A1 980115*

<sup>38</sup> Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F. ; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E. ; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.

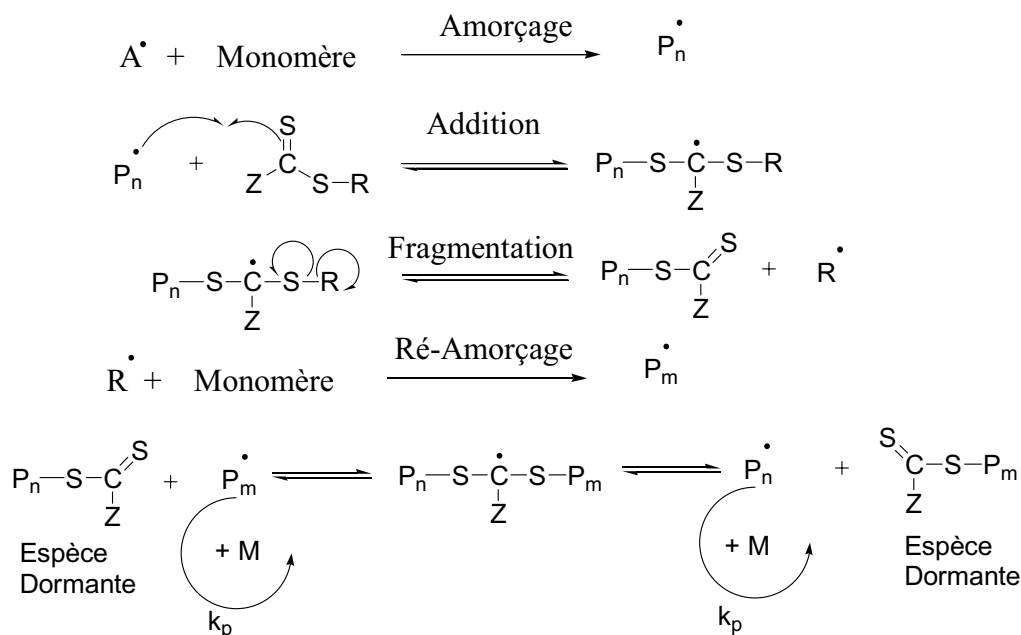


schéma 13 : mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne procédant par une addition-fragmentation réversible (procédé RAFT)<sup>38</sup>

Dans un premier temps, l'oligoradical ( $P_n^\bullet$ ) formé par réaction entre l'amorceur et le monomère s'additionne sur la double liaison C=S de l'agent de transfert, en générant un intermédiaire radicalaire<sup>39</sup> dont le devenir (réactivité/stabilité) dépend de la nature chimique des substituants R et Z. Dans le cas idéal, cette espèce donne lieu à une réaction de  $\beta$  scission (fragmentation) en formant un oligomère dithiocarboné et un nouveau radical ( $R^\bullet$ ) capable de réamorcer la polymérisation (formation de nouvelles chaînes  $P_m^\bullet$ ).

Après consommation totale de l'agent de transfert Z(S=S)SR (appelé At), il s'établit un équilibre dynamique entre les chaînes actives et les polymères dithiocarbonés sous forme dormante. Avec des taux en amorceur suffisamment faibles ( $[A] \ll [At]$ ), la très grande majorité des chaînes porte le groupement dithiocarboné à l'une de leurs extrémités et le polymère isolé est réactivable en vue d'une extension de chaîne.

Le nombre maximum de chaînes mortes issues de l'amorceur est, en effet, égal à la quantité de radicaux issus de l'amorceur.

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]}{[At] + [2f[A]]} \text{ avec } [2f[A]] \text{ négligeable si } [A] \ll [At]$$

Pour obtenir dès le début de la polymérisation des masses molaires expérimentales coïncidant avec les masses molaires théoriques prédéterminées par le rapport molaire entre le monomère et l'agent de transfert, il est nécessaire que les échanges du fragment thiocarbonylthio entre

<sup>39</sup> Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, 32, 5457.

les chaînes soient suffisamment rapides ( $\text{Ctr}(\text{PnX})$  élevée). Dans ces conditions, on peut aussi synthétiser des polymères avec une distribution étroite des masses molaires. Cela peut être satisfait en choisissant judicieusement les groupements Z et R. Ces aspects seront développés un peu plus loin. Considérons tout d'abord la nature des différents constituants dans un tel procédé.

## 1. Rôle des différents constituants

### 1.1. L'amorçage

#### 1.1.1. Activation thermique

Tous les amorceurs conventionnels peuvent être utilisés dans les procédés RAFT ou MADIX. Les températures de réaction mises en jeu oscillent le plus souvent entre 60 et 110°C. L'amorceur le plus souvent utilisé est l'azobis-isobutyro-nitrile (AIBN) de 60 à 80°C. A ces températures, la formation des radicaux est suffisamment lente pour garantir un bon déroulement de la polymérisation.

La polymérisation radicalaire du styrène peut, quant à elle, être effectuée en l'absence d'amorceur. En effet, le styrène produit des radicaux à des températures supérieures à 100°C (schéma 14)<sup>40</sup> par réaction de Diels-Alder. L'adduit formé réagit avec une troisième molécule de styrène par transfert d'hydrogène pour conduire à deux radicaux. De ce fait, la polymérisation radicalaire de ce monomère est souvent effectuée sans amorceur ajouté, à 110°C (polymérisation thermique), avec comme avantage une production lente de radicaux tout au long de la polymérisation.

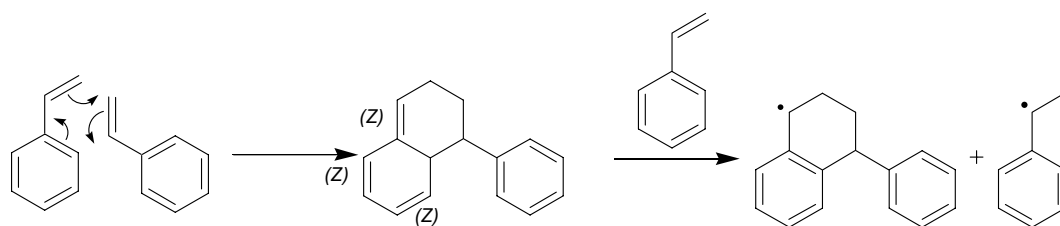


schéma 14 : autoamorçage du styrène<sup>40</sup>

Récemment, Rizzardo et coll.<sup>41</sup> ont montré la possibilité de contrôler la polymérisation radicalaire *via* RAFT à température ambiante avec un agent de transfert comme le

<sup>40</sup> Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289

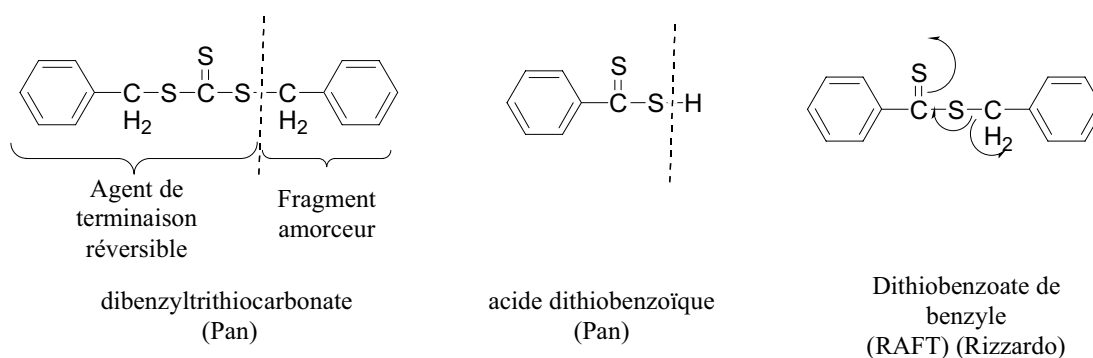
<sup>41</sup> Quinn, J. F.; Rizzardo, E.; Davis, T. P. *Chem. Commun.* **2001**, 1044.

dithiobenzoate de cyanoisopropyle en présence d'AIBN utilisé en très grande quantité pour compenser le très long temps de demi-vie de l'AIBN à 25°C.

### 1.1.2. Activation photochimique

L'activation photochimique a également été envisagée comme source de radicaux. Entre autres avantages, on a ainsi la possibilité de travailler à des températures modérées (proche de l'ambiante) et en l'absence de solvant.

Pan et coll.<sup>42,43,44,45</sup> ont, les premiers, utilisé les irradiations  $\gamma$  ( $\text{Co}^{60}$ ) à température ambiante pour conduire la polymérisation radicalaire, en présence de dibenzyltrithiocarbonate ou d'acide dithiobenzoïque (schéma 15).



**schéma 15 : Agent de transfert utilisé par activation photochimique**

L'efficacité de ces deux composés comme agents de transfert du type RAFT dans une polymérisation activée thermiquement (voir plus loin) est établie ; mais pour expliquer le contrôle de la polymérisation dans un processus activé photochimiquement, Pan et coll. ont proposé un mécanisme de polymérisation fondé plutôt sur un principe de terminaison réversible que sur le procédé de type RAFT. La coupure homolytique de la liaison carbone-soufre, à l'instar de ce qui a été observé par Otsu<sup>24</sup> avec les dithiocarbamates, permettrait la formation de radicaux benzyle. Ceux-ci seraient capables d'amorcer la polymérisation des monomères vinyliques tandis que le radical benzyltrithiocarbonate jouerait le rôle de contre-radical persistant piégeant les espèces radicalaires en croissance. Les auteurs ont ainsi exclu la possibilité d'un mécanisme par addition-fragmentation réversible avec leur système d'amorçage.

<sup>42</sup> Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Pan, C. Y. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 315-319

<sup>43</sup> Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Pan, C. Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1970-1973

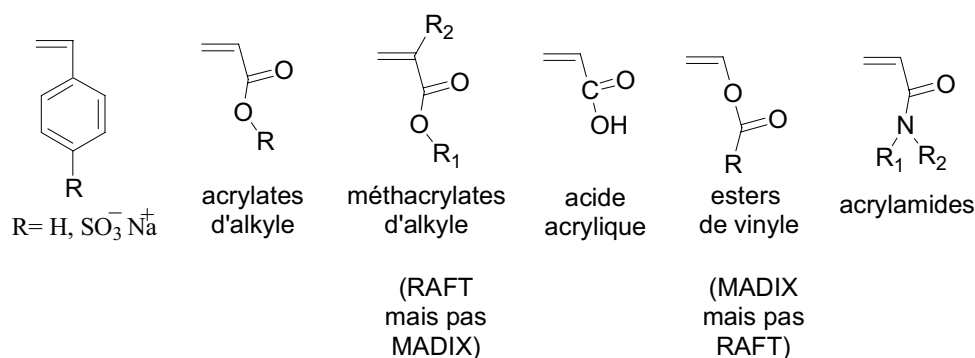
<sup>44</sup> Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Hong, C. Y. ; Pan, C. Y. ; Borjihan, G. *J. Polym. Sci. : Part A, Polym. Chem.* **2001**, 39, 3934

<sup>45</sup> Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Pan, C. Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1980-1985

Par la suite, les équipes australiennes de Rizzardo<sup>46</sup> et de Davis<sup>47</sup> ont également eu recours au système d'amorçage de la polymérisation par radiation  $\gamma$  ( $\text{Co}^{60}$ ), en présence de dithioesters. A l'inverse du constat de Pan à propos des trithiocarbonates, le contrôle s'effectuerait par un mécanisme du type RAFT : ces auteurs ont ainsi revendiqué à avoir été les premiers à utiliser les radiations  $\gamma$  ( $\text{Co}^{60}$ ) comme source d'espèces actives, en omettant de citer les travaux de Pan et coll.

### 1.2. Monomères

Un des principaux avantages des procédés RAFT et MADIX vient de la possibilité de polymériser des monomères porteurs de substituants électroattracteurs comme électrodonneurs ou encore d'un groupement fonctionnel (e. g. acide acrylique, acrylamide,...). Plus généralement, la plupart des monomères vinyliques y compris l'acétate de vinyle (schéma 16) peuvent être polymérisés de façon contrôlée en présence d'agents de transfert  $\text{RSC(=S)Z}$  appropriés.



**schéma 16 : Monomères utilisés pour la polymérisation par transfert de chaîne par addition fragmentation réversible**

Les diènes (ex : butadiène), le chlorure de vinyle et l'éthylène n'ont pas encore été testés pour des questions de difficulté de mise en œuvre de la polymérisation pour ces monomères gazeux.

### 1.3. Solvant

Les polymérisations peuvent se dérouler en masse ou en solution. Ainsi utilise-t-on couramment l'eau, le benzène, le toluène, le DMF, le THF, le dioxane ou l'acétate d'éthyle comme solvant de polymérisation dans les méthodologies RAFT ou MADIX. Le choix du

<sup>46</sup> Quinn, J. F. C. ; Barner, L. ; Rizzardo, E. ; Davis, T. P. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **2002**, *40*, 19-25

<sup>47</sup> Barner-Kowollik, C. ; Vana, P. ; Quinn, J. F. ; Davis, T. P. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1058-1063.



solvant dépend essentiellement de la solubilité du monomère et du polymère formé, l'homogénéité du milieu réactionnel étant souhaitée pour favoriser les échanges interchaînes. Les polymérisations en milieu dispersé sont également possibles et font l'objet d'un chapitre présenté un peu plus loin.

### III. Les familles d'agents de transfert

Les méthodologies RAFT/MADIX se caractérisent par l'emploi d'un agent de transfert réversible porteur de groupement thiocarbonylthio ((C=S)S). Dans ces composés les groupements Z et R sont susceptibles de varier comme indiqué dans le schéma 17. L'effet du choix de ces groupements sur la cinétique du transfert dégénératif sera évoquée plus loin dans ce chapitre. Ces agents de transfert ne sont donc pas équivalents quant à leur efficacité pour le contrôle de la polymérisation.

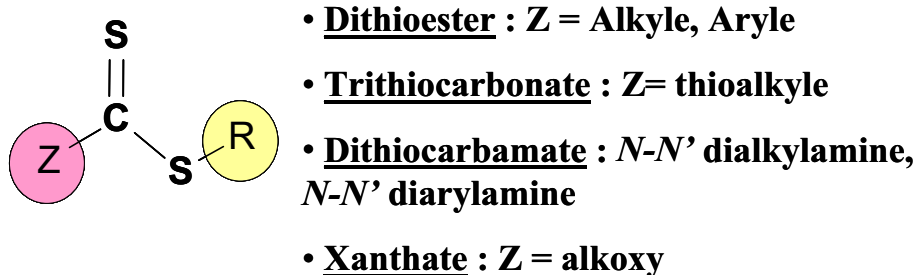


schéma 17 : Les différents agents thiocarbonylthio

Les composés thiocarbonylthio sont répertoriés par famille selon la nature chimique du groupement Z activant : dithioesters, dithiocarbamates, xanthates, trithiocarbonates sont les quatre grandes familles d'agents de transfert utilisés dans les procédés RAFT ou MADIX.

#### 1. Les dithioesters

Les dithioesters possèdent un atome de carbone en  $\alpha$  du groupement thiocarbonyle C=S (schéma 18).

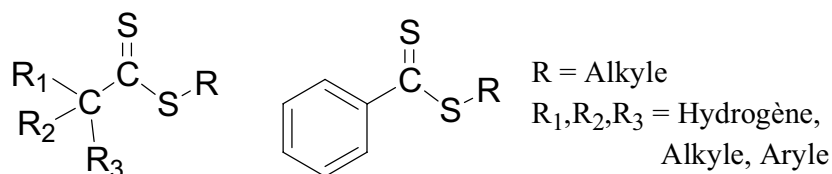


schéma 18 : dithioester

### 1.1.Synthèse

Plusieurs voies de synthèse des dithioesters ont été décrites dans la littérature. La plus courante<sup>48</sup> décrite dans le schéma 19 consiste à utiliser un réactif bromé (RBr : R étant un groupement alkyle ou aryle) et le magnésium pour d'abord former le réactif de Grignard dont le traitement par le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) en milieu basique produit un sel (de dithioacétate ou dithiobenzoate). L'addition d'un deuxième réactif bromé, R'Br, permet d'obtenir un dithioester R(C=S)-SR'.

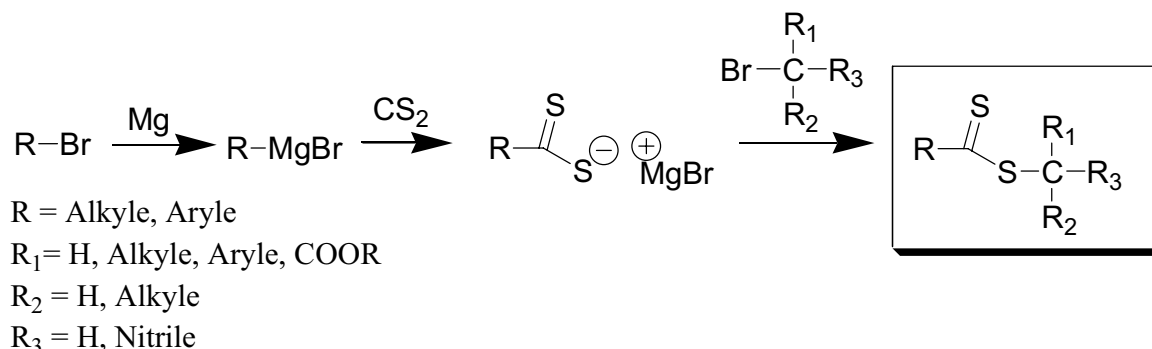


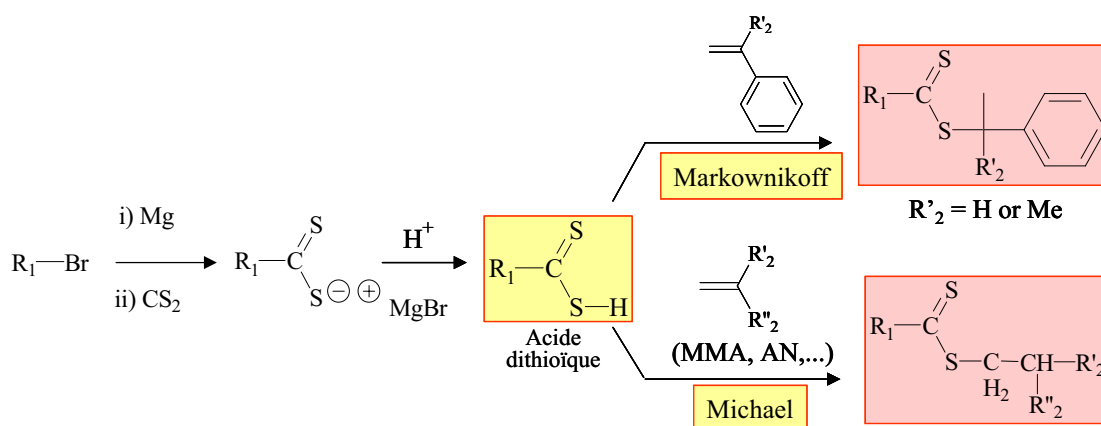
schéma 19 : synthèse de dithioester primaire ou secondaire<sup>48</sup>

Ce schéma de synthèse est approprié à la préparation des dithioesters porteurs de substituants alkyles R<sub>2</sub> primaires ou secondaires, mais s'avère inefficace pour l'obtention de dithioesters incorporant des groupements tertiaires. Ces derniers sont pourtant les plus performants pour la méthodologie RAFT et sont accessibles en ayant recours à la méthode suivante.

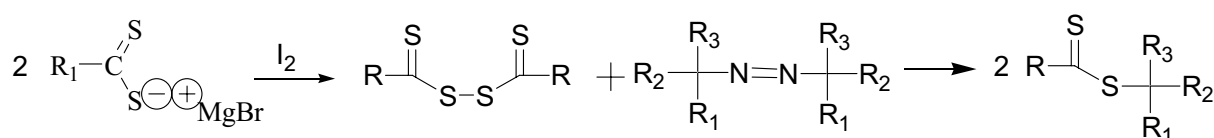
La réaction<sup>49</sup> d'un acide dithioïque R(C=S)-SH avec un alcène conduit à la formation d'un dithioester. Suivant la densité électronique du dérivé vinylique, l'addition ionique est de type Markovnikoff (e.g. l' $\alpha$ -méthylstyrène) en produisant un dithioester porteur du groupe partant tertiaire ou bien de type Michael (e.g. avec l'acrylonitrile ou le MMA), auquel cas on obtient un dithioester doté d'un groupement partant primaire (alors moins efficace pour le procédé RAFT)

<sup>48</sup> Ramadas, S. R.; Srinivasan, P. S.; Ramachandran, J.; Sastry, V. V. S. K. *Synthesis* **1983**, 605.

<sup>49</sup> Oae, S.; Yagihara, T.; Okabe, T. *Tetrahedron* **1972**, 28, 3203.



Dans le but d'obtenir un dithioester porteur de groupements R tertiaires fonctionnels les équipes de Zard<sup>50</sup> et de Rizzardo<sup>51</sup> ont mis en oeuvre un procédé radicalaire mettant en jeu un dithionodisulfure (schéma 21) avec un générateur de radicaux diazoïques.

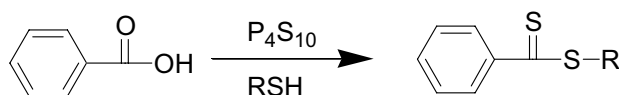


R = Alkyle, Aryle, OR<sub>4</sub>, N(R<sub>5</sub>)(R<sub>4</sub>), SR<sub>4</sub>

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Alkyl, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, CN

**schéma 21 : synthèse de dithiocarbonates tertiaires<sup>50,51</sup>**

Dans les années 80, une équipe française<sup>52,53</sup> a rendu compte de la synthèse de dithioester en utilisant le décasulfure de tétraphosphore (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) comme agent de thionation des groupements carbonyles. Plus tard, Lévesque et coll.<sup>54</sup> ont également employé cette technique. Aussi, le traitement de l'acide benzoïque en présence de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> et d'un thiol conduit-il à des dithiobenzoates d'alkyle (schéma 22).



**schéma 22 : synthèse de dithioester à partir de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>53,54</sup>**

<sup>50</sup> Bouhadir, G.; Legrand, N.; Quiclet-Sire, B.; Zard, S. Z. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 277-280.

<sup>51</sup> Thang, S. H.; Chong, B. Y. K.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E. *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 2435-2438.

<sup>52</sup> Davy, H. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 457.

<sup>53</sup> Davy, H.; Metzner, P. *Chemistry and Industry* **1985**, 824.

<sup>54</sup> Tabak, G.; Pham, T. N.; Levesque, G. *Polymer* **1998**, 39, 5561.

Plus récemment, Benicewicz et coll.<sup>55</sup> se sont inspirés de ces travaux et ont même déposé un brevet<sup>56</sup> revendiquant une méthode de synthèse de dithioesters fonctionnels à partir de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>. Ces auteurs ont d'ailleurs proposé un mécanisme dans lequel P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> jouerait le rôle de catalyseur, ce qui semble étonnant étant donné la sensibilité de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> aux impuretés protiques (schéma 23).

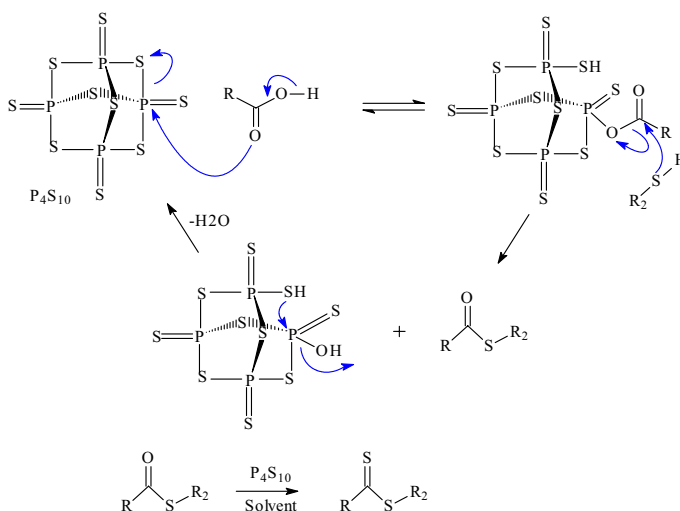


schéma 23 : Synthèse d'un dithioester à partir d'un tétrathiophosphate et d'un thiol<sup>55</sup>

### 1.2.Application

Les dithioesters ont été les premiers agents de transfert réversibles de type RAFT utilisés<sup>37-38</sup>. Ils ont permis de contrôler la polymérisation radicalaire du styrène, des acrylates d'alkyle, des acrylamides et des méthacrylates d'alkyle (si Z= Ph ou CH<sub>3</sub> et avec R groupement partant homolytique de type benzyle, cumyle, cyanoisopropyle, etc.). Les dithioesters sont cependant inefficaces pour la polymérisation de l'acétate de vinyle ; la polymérisation de ce monomère est, en effet, totalement inhibée en présence de ces agents.

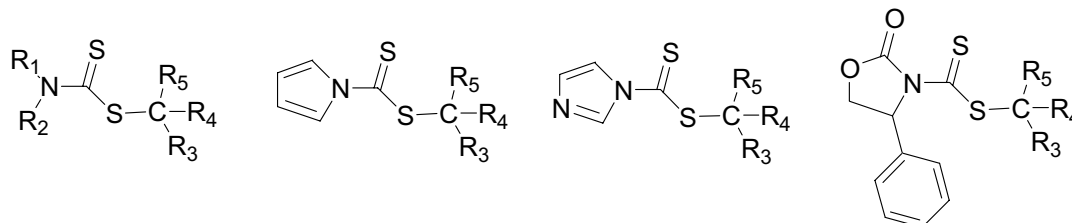
## 2. Les dithiocarbamates

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les *N,N'*-dialkyldithiocarbamates avant la découverte de la méthode RAFT étaient employés en tant que photo-iniferters en donnant lieu à un clivage homolytique de la liaison (S=C)-S-C sous radiation UV induisant ainsi un contrôle de la polymérisation radicalaire du styrène. Ces mêmes composés utilisés dans un procédé RAFT s'avèrent, en revanche, peu performants.

<sup>55</sup> Sudalai, A.; Kanagasabapathy, S.; Benicewicz, B. C. *Organic Letters* **2000**, 2, 3213.

<sup>56</sup> Sudalai, A.; Kanagasabapathy, S.; Benicewicz, B. C. *US Patent* **2002**, 0019554.

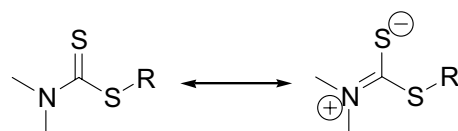
Récemment Rizzardo et coll.<sup>57</sup> d'une part, et Destarac et coll.<sup>58</sup> d'autre part, ont montré que les dithiocarbamates porteurs de groupements activants idoines (schéma 24) peuvent induire un excellent contrôle de la polymérisation radicalaire pour la plupart des monomères vinyliques, y compris l'acétate de vinyle.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Alkyle, Aryle  
 R<sub>3</sub> = proton, Alkyle, Aryle, COOR  
 R<sub>4</sub> = proton, Alkyle  
 R<sub>5</sub> = proton, Nitrile

**schéma 24 : dithiocarbamates**

Dans ces études, les groupements activants doivent être choisis de manière à empêcher la stabilisation par effet de conjugaison entre le doublet de l'azote et la double liaison C=S (schéma 25) et ainsi favoriser l'étape d'addition des radicaux propageants. Ainsi, en impliquant le doublet de l'azote dans un mécanisme de délocalisation au sein d'un noyau aromatique ou bien en introduisant des groupements électroattracteurs en α de l'azote, on peut augmenter la réactivité des dithiocarbamates et obtenir des agents réellement performants pour le procédé RAFT.



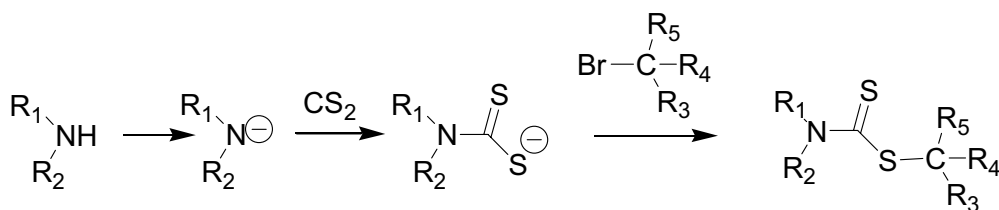
**schéma 25 : forme canonique des dithiocarbamates**

## 2.1.Synthèse

Les voies de synthèse<sup>33</sup> des dithiocarbamates sont similaires à celles décrites pour les dithioesters (voir schéma 26). L'obtention de dithiocarbamates porteurs d'un groupement partant tertiaire nécessite néanmoins de passer par la voie décrite au schéma 21 où un composé diazoïque tertiaire réagit avec un dithionodisulfure.

<sup>57</sup> Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.

<sup>58</sup> Destarac, M.; Charlot, D.; Zard, S. Z. *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 1035.



$R_1, R_2 =$  Alkyle, Aryle  
 $R_3 =$  proton, Alkyle, Aryle, COOR  
 $R_4 =$  proton, Alkyle  
 $R_5 =$  proton, Nitrile

schéma 26 : synthèse de dithiocarbamate<sup>58</sup>

## 2.2. Application

Lorsque le groupement Z est bien choisi (azote inclus dans un cycle aromatique ou introduction de groupements électroattracteurs), il est possible de contrôler la polymérisation du styrène, des (méth)acrylates d'alkyle, mais également des esters de vinyle.

## 3. Les xanthates

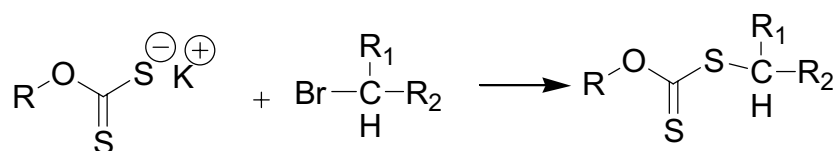
Ces agents de transfert possèdent un groupement activant Z du type alkoxy ou aryloxy. Leur utilisation pour le contrôle des polymérisations radicalaires a été décrite par les chercheurs de Rhodia<sup>33</sup>. Les premiers brevets déposés par le CSIRO<sup>37</sup> à propos de l'utilisation des dithioesters excluaient les xanthates comme agents de contrôle. C'est à ce moment que Charmot et coll.<sup>59</sup> ont proposé le terme de MADIX (« Macromolecular Design by the Interchange of Xanthate ») pour se distinguer des chercheurs du CSIRO et promouvoir cette nouvelle classe d'agents de transfert/contrôle.

### 3.1. Synthèse

Les méthodes de synthèse<sup>60</sup> des xanthates sont similaires à celles développées pour les dithioesters (schéma 27). Il s'agit par exemple de faire réagir le sel de potassium de l'acide xanthique, réactif commercial, avec un dérivé bromé secondaire. Quant aux xanthates incorporant des groupements partants tertiaires, leur synthèse requiert la présence d'un réactif diazoïque et d'un disulfure d'alkyle (schéma 21).

<sup>59</sup> Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* **2000**, *38*, 3864.

<sup>60</sup> Destarac, M.; Taton, D.; Zard, S. Z. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)* **2002**, *43* (2), 116.



R<sub>1</sub> = proton, Alkyle, Aryle, COOR

R<sub>2</sub> = proton, Alkyle

schéma 27 : synthèse de Xanthate

### 3.2. Application

Considérés à l'origine comme « relativement inefficaces », les xanthates permettent en réalité de contrôler la polymérisation de la plupart des monomères vinyliques y compris l'acétate de vinyle, ou l'acide acrylique, à l'exception notable cependant des monomères méthacryliques.

Les premiers travaux relatifs à la polymérisation radicalaire du styrène, effectuée en présence de *O*-éthyl xanthate (EtO-(C=S)-SR'), ont montré que les masses molaires n'évoluent pas linéairement avec la conversion du monomère. Les polystyrènes ainsi obtenus présentent un indice de polymolécularité aux environs de 2. Des résultats similaires ont été observés dans le cas de la polymérisation des acrylates d'alkyles. En revanche, la polymérisation de l'acétate de vinyle donne lieu à un excellent contrôle ( $I_p < 1,2$  et évolution linéaire des masses molaires avec la conversion du monomère).

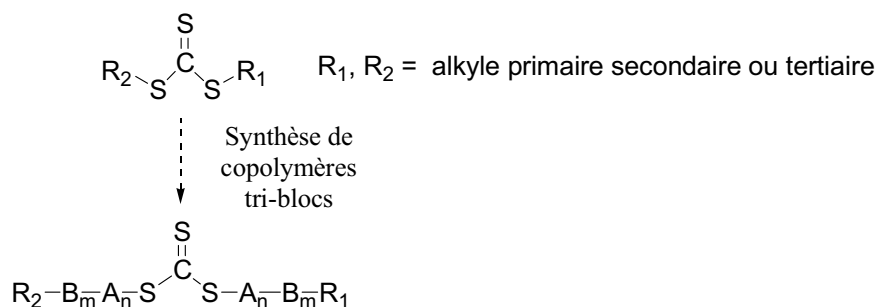
Ces résultats s'expliquent par le fait que le procédé MADIX implique des échanges lents des groupements dithiocarbonates (EtO(C=S)-S-) entre les chaînes, lorsque les *O*-éthyl xanthates sont utilisés comme agents modérateurs pour la polymérisation du styrène et des monomères acryliques. En d'autres termes les constantes de transfert de tels agents sont peu élevées par rapport à celles déterminées avec des dithioesters homologues ( $Z = \text{Ph}$  ou  $\text{CH}_3$  et même groupement partant).

En résumé, les polymérisations MADIX mettant en jeu les *O*-éthyl xanthates présentent les mêmes caractéristiques que le transfert dégénératif à l'iode : la polymérisation est contrôlée (possibilité notamment de préparer des copolymères à blocs) mais les polymères obtenus présentent une distribution large de leurs masses molaires.

Par analogie avec les études menées avec les dithiocarbamates, les chercheurs de Rhodia ont su augmenter la réactivité des xanthates vis à vis des chaînes polystyryle ou polyacryloyle en jouant sur la nature des groupements Z et R' (voir paragraphe IV.2.1).

## 4. Trithiocarbonate

L'utilisation des trithiocarbonates comme agents de transfert réversible a été décrite pour la première fois dans le brevet du CSIRO<sup>37</sup>. Rizzardo et coll.<sup>61</sup> ont ensuite décrit leur utilisation pour la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène et des (méth)acrylates d'alkyle par le procédé RAFT. De tels agents possèdent en réalité deux sites d'addition fragmentation. L'intérêt majeur d'utiliser des structures symétriques ( $R_1=R_2$ ) vient de la possibilité de faire croître des chaînes polymères de part et d'autre des atomes de soufre et de préparer ultérieurement des copolymères triblocs de type ABA en seulement deux étapes (schéma 28).

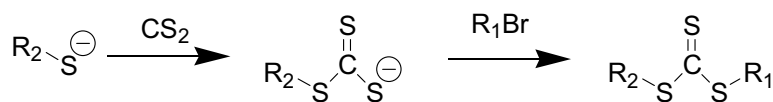


**schéma 28 : Utilisation de trithiocarbonate dans le procédé RAFT et synthèse de copolymères triblocs de type ABA<sup>61</sup>**

### 4.1.Synthèse

Les trithiocarbonates porteurs de groupements dialkyles primaires et secondaires sont synthétisés par traitement en milieu basique (KOH) du disulfure de carbone avec un bromure d'alkyle, en présence d'un catalyseur de transfert de phase<sup>62,63</sup>. Les trithiocarbonates comportant deux groupements partant tertiaires peuvent, quant à eux, être synthétisés selon le schéma 21 qui requiert l'utilisation d'un dérivé diazoïque et d'un disulfure de dialkyle.

Pour obtenir un trithiocarbonate de structure asymétrique, il suffit de faire réagir un thiolate  $\text{R}_2\text{S}^-$  avec le disulfure de carbone pour former, dans un premier temps, un sel qui est traité ensuite avec un dérivé bromé  $\text{R}_1\text{Br}$  (schéma 29).



**schéma 29 : synthèse de trithiocarbonate**

<sup>61</sup> Mayadunne, R. T. A. ; Rizzardo, E. ; Chiefari, J. ; Krstina, J. ; Moad, G. ; Postma, A. ; Thang, S. H. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 243-245

<sup>62</sup> Lee, A. W. M. ; Chan, W. H. ; Wong, H. C. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1531-1536

<sup>63</sup> Tamami B., Kiasat A. R., *J. Chem. Res. (S)*, **1998**, 454



## 4.2. Application

Du point de vue de leur réactivité, ces agents de transfert s'apparentent à la famille des dithioesters. Ils permettent en particulier de contrôler la polymérisation des (méth)acrylates d'alkyle et des dérivés styréniques, mais restent cependant inefficaces pour la polymérisation de l'acétate de vinyle.

## 5. Autres agents

- En 2000, Pan et Coll.<sup>64</sup> ont montré qu'un réactif comme l'acide dithiobenzoïque (PhCSSH), après avoir été isolé, peut servir à contrôler la polymérisation des (méth)acrylates d'alkyle et du styrène. En réalité, l'acide dithiobenzoïque réagit d'abord *in situ* avec le monomère en formant un dithioester, en suivant un mécanisme d'addition de type Markovnikov ou de type Michael comme nous l'avons déjà mentionné précédemment (schéma 20).
- En introduisant des groupements Z activants de type phosphoryle ou thiophosphoryle en position  $\alpha$  du groupement thiocarbonylthio, Laus et coll.<sup>65</sup> ont développé de nouveaux agents de transfert réversible de type RAFT (schéma 30).

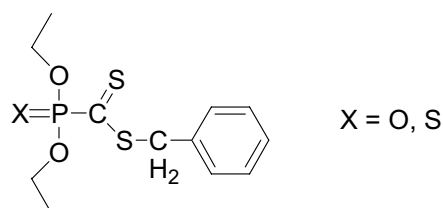


schéma 30 : dithioformates

### 5.1. Synthèse

La méthode de synthèse de ces dithioformates de phosphoryle (ou de thiophosphoryle) montrée dans le schéma 31, repose sur le même principe que celui déjà décrit pour obtenir les dithiocarbamates. Le précurseur est ici une phosphite dont le traitement successif par NaH, CS<sub>2</sub> et le bromure de benzyle conduit au composé désiré. Le dérivé thiophosphoryle (P=S) est, quant à lui, obtenu en faisant réagir le composé précédent (P=O) avec un agent de thionation comme le réactif de Lawesson.

<sup>64</sup> Bai, R. U.; You, Y. Z.; Pan, C. Y. *Polymer International* **2000**, *49*, 898.

<sup>65</sup> Laus, M. ; Papa, R. ; Sparnacci, K.; Alberti, A. ; Benaglia, M. ; Maccientelli, D. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7269-7275

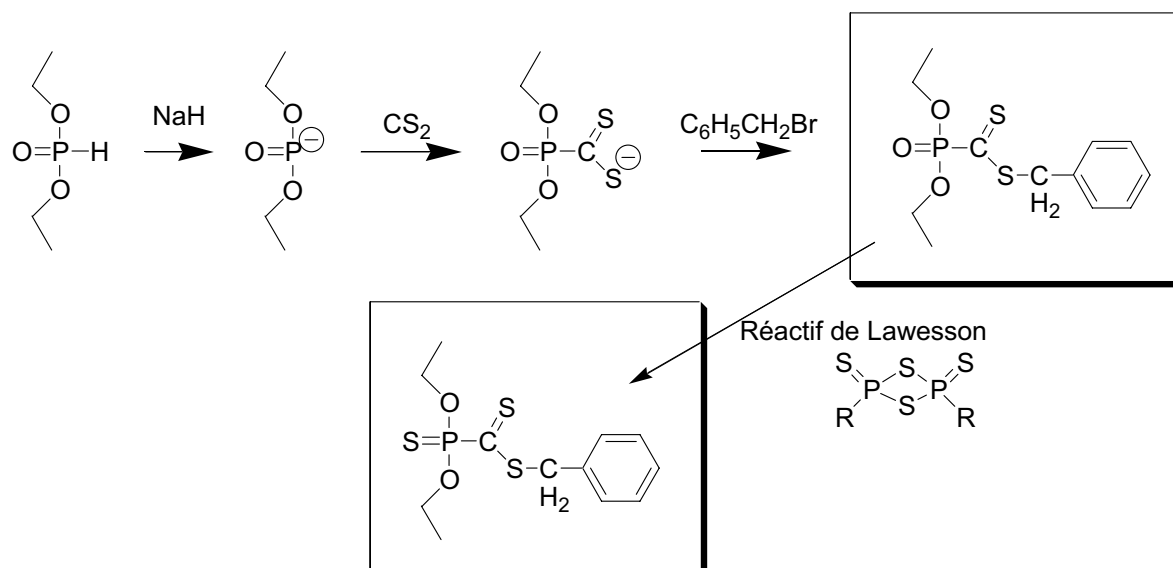


schéma 31 : synthèse des (thiophosphoryle)dithioformates

### 5.2. Application

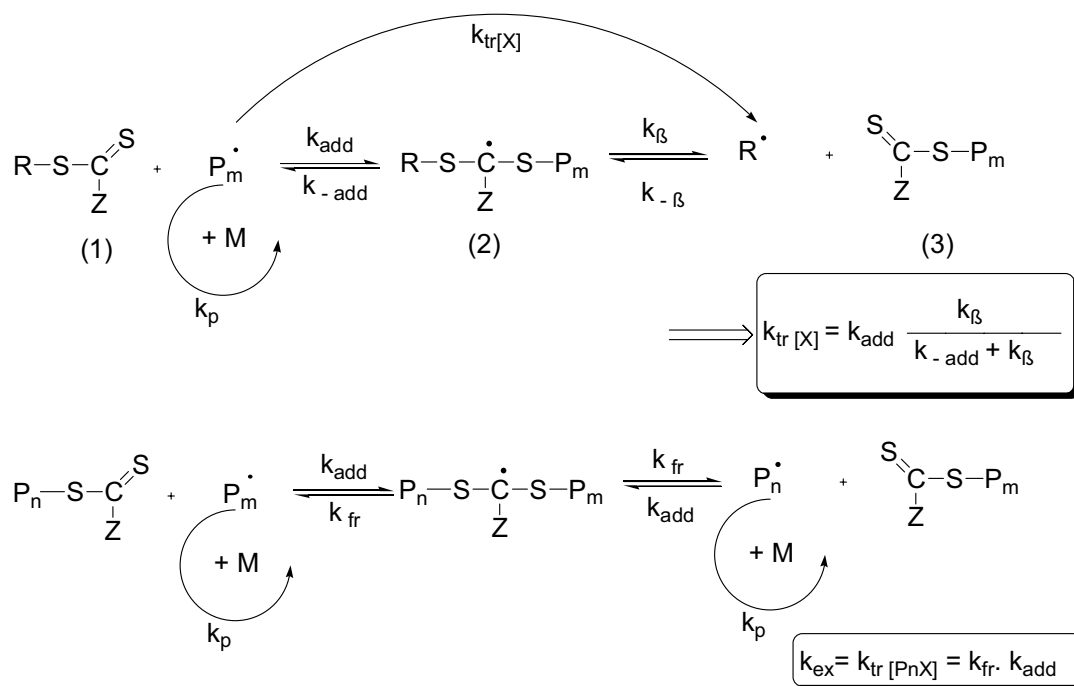
Les auteurs n'ont pas mentionné d'essai de polymérisation avec d'autres monomères que le styrène. Dans ce cas, le contrôle de la polymérisation s'apparente à celui observé lors de la polymérisation du styrène ou des acrylates d'alkyle effectuée en présence des *O*-éthyl xanthates. En effet, les masses molaires augmentent avec la conversion du monomère et les indices de polymolécularité prennent une valeur supérieure à 2 en fin de polymérisation. Les polystyrènes ainsi préparés peuvent néanmoins servir d'agents de transfert macromoléculaire dans des réactions d'extension de chaîne, preuve que les précurseurs sont en majorité dotés d'une extrémité dithiocarbonée.

## IV. Cinétique du transfert

La constante de transfert est donnée par le rapport de la constante de vitesse de transfert ( $k_{tr}$ ) sur la constante de vitesse de propagation ( $k_p$ ) :  $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ . Avec des composés réagissant avec un radical en croissance par addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne, le terme  $k_{tr}$  est dépendant de plusieurs composantes comme la constante de vitesse d'addition du radical propageant sur le groupement thiocarbonyle ( $k_{add}$ ) ainsi que de la propension du radical intermédiaire (2) à se cliver pour reformer un nouveau composé thiocarbonyl thio (3) (étape de fragmentation (schéma 32)).

Ainsi, la constante de vitesse de transfert de l'agent dithiocarboné s'écrit-elle :

$$k_{tr}(X) = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$



**schéma 32 : transfert par addition-fragmentation réversible**

En réalité, les constantes de transfert des composés dithiocarbonés varient énormément suivant la nature des groupements Z et R et selon le monomère polymérisé. La constante de transfert de l'agent thiocarbonylthio, notée  $C_{tr[X]}$ , va donc rendre compte de la consommation de cet agent en même temps que s'établit l'équilibre entre chaînes actives et formes dormantes donnant lieu à l'existence d'une constante de transfert interchaînes  $C_{tr[P_nX]} = k_{ex}/k_p$ .

### 1. Consommation de l'agent de transfert : $C_{tr}(X)$

Müller et coll.<sup>66</sup> ont décrit le traitement cinétique des polymérisations « vivantes/contrôlées » impliquant des échanges lents entre les espèces actives ; c'est le cas, par exemple, de la polymérisation procédant par transfert de groupe (GTP). Ce traitement peut également s'appliquer à la polymérisation radicalaire procédant par transfert dégénératif à l'iode, voire aux méthodologies RAFT/MADIX dans la mesure où la réaction reste sous le contrôle de l'étape d'addition et non celle de fragmentation (addition : étape limitante). Pour des systèmes présentant un équilibre lent entre les chaînes actives et dormantes, ils ont montré que la valeur des constantes de transfert dicte le niveau de contrôle de la polymérisation. La Figure 1 représente, par exemple, la conversion de l'agent de transfert en fonction de la

<sup>66</sup> Müller, A. H. E. ; Zhuang, R. ; Yan, D. ; Litvinenko, G. *Macromolecules*, **1995**, 28, 4326

conversion du monomère pour différentes valeurs de constante de transfert. On constate que lorsque  $C_{tr}(X)$  est supérieure à l'unité, l'agent de transfert est consommé plus rapidement que le monomère, auquel cas, le degré de polymérisation après consommation totale du monomère s'exprime ainsi :  $DP_n = [M]_0/[I]_0$ . Dans le cas contraire (c.a.d. si  $C_{tr}(X) < 1$ ) alors  $DP_n > [M]_0/[I]_0$

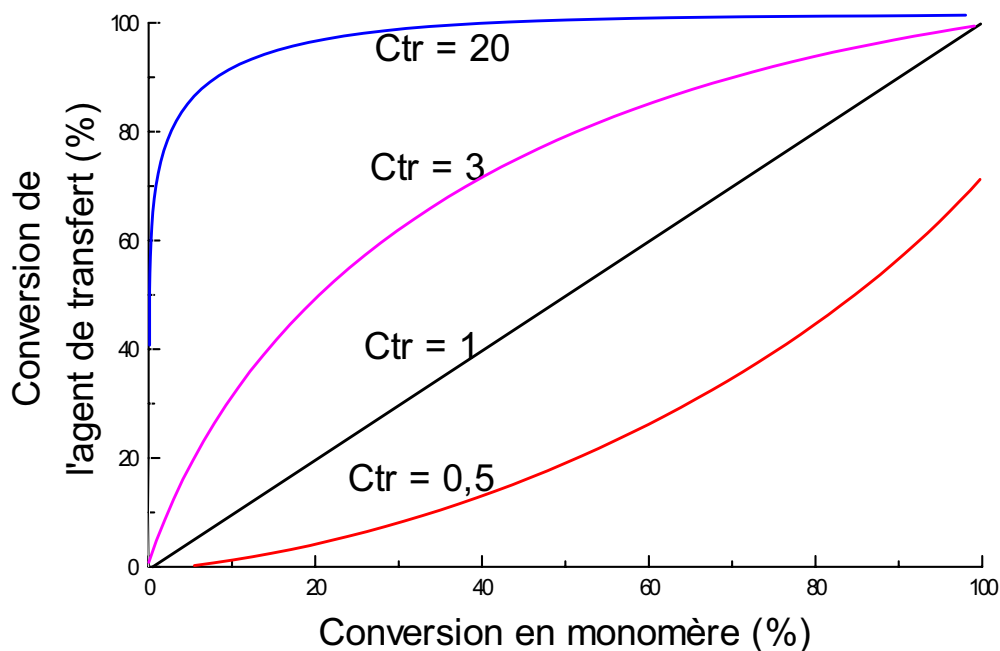


Figure 1 : conversion en agent de transfert en fonction de la conversion en monomère pour différentes valeurs de  $C_{tr}$  (cas des  $C_{tr}$  faibles)

La Figure 2 représente l'évolution de  $DP_n$  en fonction de la conversion du monomère pour différentes valeurs de  $C_{tr}(X)$ . On s'aperçoit que les masses molaires  $M_n$  croissent linéairement avec la conversion du monomère dès que l'agent dithiocarboné est totalement consommé. Dans la période précédente, l'évolution n'est pas linéaire et  $DP_{n_{exp}} > DP_{n_{théorique}} = conv(\%) \times [M]/[At]$ .

Ainsi, plus  $C_{tr}$  est élevée, plus on améliore la qualité du contrôle comme le suggère également l'évolution de l'indice de polymolécularité avec la conversion du monomère montrée Figure 3.

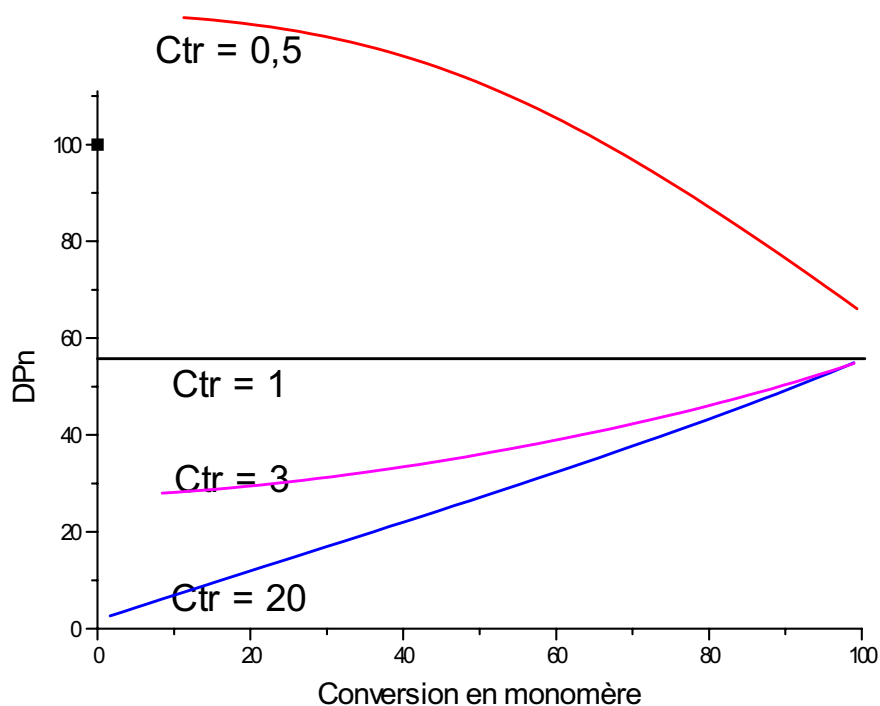


Figure 2 :  $DP_n$  en fonction de la conversion du monomère pour différentes valeurs de  $C_{tr}$  (cas de  $C_{tr}$  faibles)

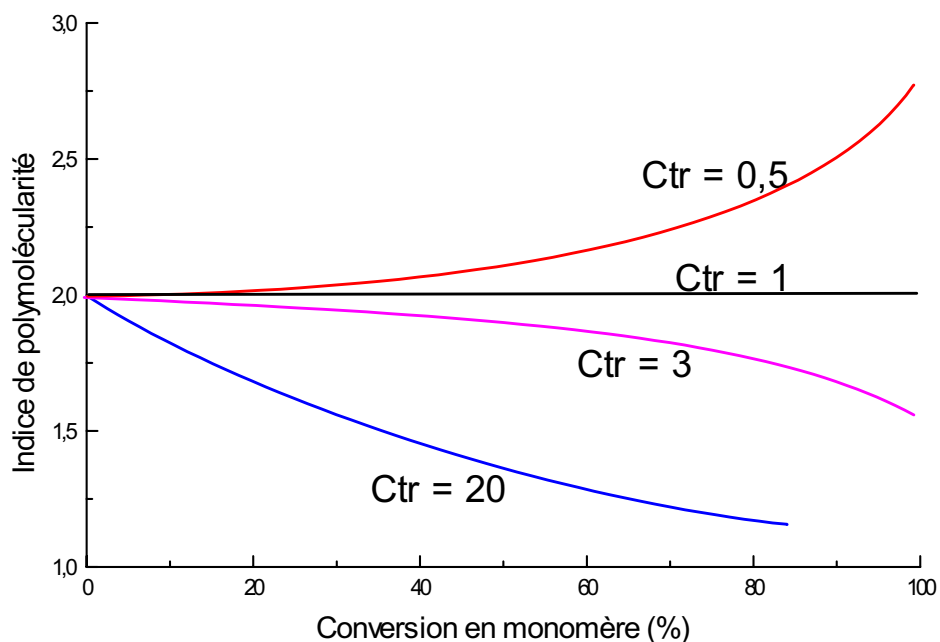


Figure 3 : évolution de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion du monomère pour différentes constante de transfert.

Dans des méthodologies du type RAFT ou MADIX, les masses molaires des échantillons formés peuvent être contrôlées et répondre à la relation  $DP_n = [M]/[At]$  dans la mesure où la

constante de transfert de l'agent dithiocarboné est au moins égal à 1. Pour de faibles valeurs (1 à 3) de  $C_{tr}$  (cas des *O*-éthyl xanthates ou de certains dithioesters), l'indice de polymolécularité des polymères obtenus est relativement élevé ( $I_p = 2$ ) car l'agent est consommé tout au long de la polymérisation. Cela n'empêche pas cependant de synthétiser des copolymères à blocs à partir d'un précurseur dithiocarboné.

Rizzardo<sup>27</sup> a, quant à lui, suggéré de considérer la polymérisation comme étant contrôlée pour des constantes  $C_{tr}$  supérieures à 2, valeur à partir de laquelle l'indice de polymolécularité devient inférieur à 1,5.

## 2. Mesure de constante de transfert

Il n'est pas rigoureux de calculer la constante de transfert  $C_{tr[X]}$  par les méthodes propre à la polymérisation radicalaire classique, en l'occurrence la méthode de Mayo-Lewis<sup>67</sup> ou en traçant  $\ln[At]$  en fonction de  $\ln[M]$ <sup>68</sup>. Utiliser dans le contexte d'une méthodologie de type RAFT qui implique du transfert multiple fois répété, ces manières de déterminer  $C_{tr[X]}$ , qui ne « comptent » qu'une seule possibilité de transfert par agent présent dans le milieu, peuvent aisément perdre tout leur sens. En effet, même en stoppant les réactions de polymérisation à des conversions du monomère inférieures à 5%, il est difficile de garantir que l'agent de transfert proprement dit n'ait transféré qu'une seule fois. C'est pourquoi ces méthodes ne peuvent s'appliquer que pour des agents de transfert ayant des constantes inférieures à 5. Dans ce cas, ces agents n'ont subi qu'un seul transfert à très faible conversion. Rizzardo et coll.<sup>69</sup> ont proposé un calcul cinétique plus complet (schéma 33) prenant en compte cette réversibilité et ont ainsi défini une constante de transfert réversible ( $k_{-tr}$ ) et une constante de réamorçage de la polymérisation ( $k_i$ ). Ces auteurs avaient, en effet, noté que les constantes de transfert mesurées dépendaient étroitement de la concentration de l'agent considéré.

---

<sup>67</sup> Odian, G. *La polymérisation, principes et applications, polytechnica*, **1994**, 267.

<sup>68</sup> Moad, G. ; Solomon, D. H. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, 238

<sup>69</sup> Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, T. A.; Moad, K.; Postma, A.; Rizzardo, E. Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 65-80.

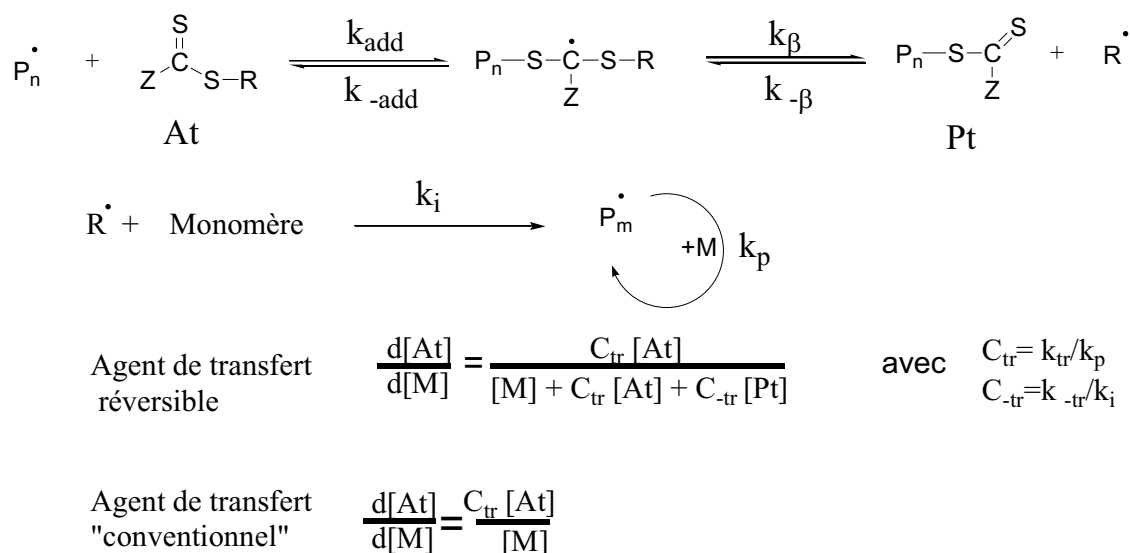


schéma 33 : Modèle cinétique de consommation de l'agent de transfert

Ainsi la vitesse de consommation de l'agent de transfert initial dépend de deux constantes de transfert ( $C_{tr}$  et  $C_{-tr}$ ) distinctes. Pourtant les techniques de mesure des constantes de transfert ne permettent pas de dissocier ces deux valeurs et seule la mesure d'une constante apparente est possible :  $C_{tr}(X)$ .

### 2.1. Influence des Paramètres structuraux des composés dithiocarbonés sur la qualité du contrôle $C_{tr}(X)$

Nous avons déjà insisté sur le fait que les différents agents dithiocarbonés ne sont pas équivalents. En particulier, les constantes de transfert  $C_{tr}(X)$  peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur suivant la nature chimique des groupements Z et R.

La valeur de la constante de transfert est gouvernée par deux événements, le premier étant l'addition du radical sur la liaison C=S et le second la fragmentation de l'intermédiaire radical formé après cette addition.

#### 2.1.1. Addition

En première approximation, on peut considérer que le groupe R n'affecte pas la vitesse d'addition des chaînes propageantes sur la double liaison thiocarbonyle ( $k_{add}$ ). Le groupement Z, appelé groupement activant, des composés dithiocarbonés exerce quant à lui un effet capital sur cette addition.

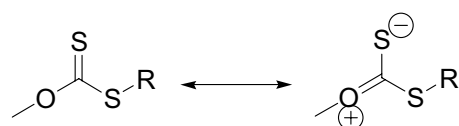
Rizzardo et coll.<sup>27</sup> ont par exemple calculé les constantes de transfert d'une série de composés de formule générale Z-(C=S)SCH<sub>2</sub>Ph c'est à dire porteurs du même groupement partant benzyle, pour la polymérisation thermique du styrène à 110°C (Tableau 1).

**Tableau 1 : Constantes de transfert des composés dithiocarbonates de benzyle de formule générale (Z-(C=S)SCH<sub>2</sub>Ph) pour la polymérisation du styrène à 110°C**

Groupement Z	C <sub>tr</sub>
Ph	26
SCH <sub>2</sub> Ph	18
CH <sub>3</sub>	10
Pyrrole	9
OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	2,3
Lactame	1,6
OPh	0,72
NEt <sub>2</sub>	0,01

Les groupements R et les chaînes propageantes étant identiques, l'écart existant entre les agents de transfert peut être attribué à la différence de réactivité de la liaison thiocarbonyle (C=S) induite par le groupement Z, vis à vis des radicaux polystyryles, mais également à la stabilité du radical intermédiaire et donc de sa capacité à se fragmenter.

Ces résultats témoignent de la réactivité très élevée des dithioesters. Les xanthates et les dithiocarbamates, en revanche, laissent apparaître une réactivité beaucoup plus modérée dans ces conditions. Celle-ci est expliquée par la nature même de la liaison C=S (polarité), par effet de délocalisation avec l'hétéroatome (O ou N). Ainsi peut-on écrire une forme canonique zwitterionique pour ces agents (schéma 34).



**schéma 34 : formes canoniques pour les xanthates**

L'addition radicalaire est alors défavorisée :  $k_{\text{add}}$  est faible, par conséquent la constante de transfert  $C_{\text{tr}}(\text{X}) = k_{\text{tr}}/k_{\text{p}}$  est également faible puisque

$$k_{\text{tr}} = k_{\text{add}} \frac{k_{\beta}}{k_{-\text{add}} + k_{\beta}}$$

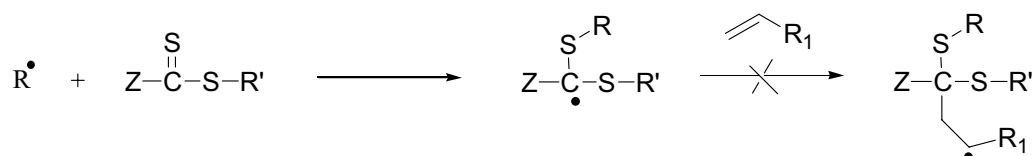
Comme il a été mentionné précédemment, la réactivité des dithiocarbamates peut être nettement augmentée en impliquant le doublet de l'azote en  $\alpha$  de la double liaison C=S dans un cycle aromatique de type pyrrole<sup>57</sup>. Une alternative consiste également à introduire des groupements électroattracteurs (lactames etc.) en  $\alpha$  de cet atome d'azote de manière à minimiser la délocalisation du doublet de l'azote<sup>58</sup>.

Quant aux xanthates, la comparaison des deux groupements alkoxy proposés par Rizzardo (OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> et OPh) montre que la modulation du caractère électrodonneur en faveur de celui électroattracteur favorise nettement l'étape d'addition sur la double liaison thiocarbonyle, en atténuant l'effet de délocalisation. Une étude récente de Destarac et coll.<sup>60</sup> comparant l'effet



structural du groupement  $Z = \text{O-alkyle}$  a confirmé cette tendance. Ainsi l'utilisation du xanthate  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CF}_3)\text{-C}(\text{=S})\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$  a-t-elle permis d'obtenir un contrôle optimal de la polymérisation du styrène et de l'acrylate de méthyle. Les polymères obtenus présentent, en effet, des indices de polymolécularité inférieurs à 1,2 et les masses molaires croissent linéairement avec la conversion du monomère.

Aucun auteur n'a jamais mentionné que l'intermédiaire formé après l'addition radicalaire sur la liaison  $\text{C}=\text{S}$  pourrait éventuellement réamorcer la polymérisation. En effet, il est envisageable que les composés thiocarbonés puissent se comporter simplement comme des comonomères classiques.



Toutefois, l'encombrement stérique du radical formé ne semble pas lui permettre de propager la polymérisation à l'instar des résultats obtenus avec le diphényléthylène<sup>26</sup> ou les macromonomères méthacrylique<sup>23</sup>.

Éventuellement ce radical peut persister, se recombiner avec d'autres radicaux présents dans le milieu, ou fragmenter. C'est cette dernière option qui est favorisée dans les méthodologies RAFT/MADIX.

Dans la partie suivante, nous décrivons comment influencer sur les groupements partants (R) et activants (Z) pour favoriser cette fragmentation.

### 2.1.2. Fragmentation

La fragmentation est globalement gouvernée par le groupement R, ce dernier doit être choisi de telle sorte qu'il favorise le clivage homolytique.

Par ailleurs, le radical R' formé après fragmentation doit également être capable de réamorcer la polymérisation.

Rizzardo et coll.<sup>27</sup> ont mesuré les constantes de transfert ( $C_{tr}$ ) pour la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle amorcée à 60°C avec de l'AIBN pour une série de dithiobenzoates d'alkyle  $\Phi(\text{C}=\text{S})\text{SR}$  (Tableau 2).

**Tableau 2 : Constantes de transfert apparente des dérivés dithiobenzoate pour la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle**

Groupement R	$C_{tr}$
$C(CH_3)_2CN$	13
$C(CH_3)_2Ph$	10
$C(CH_3)_2CO_2Et$	2
$C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$	0,4
$CH(CH_3)Ph$	0,16
$C(CH_3)_3$	0,003
$CH_2Ph$	0,003

Il ressort de ces résultats que le contrôle s'améliore avec le degré de substitution de R (tertiaire>secondaire>primaire). Avec des groupements partants stériquement comparables,  $C(CH_3)_3$  et  $C(CH_3)_2CN$ , la stabilité du radical formé après clivage est également décisive ; celle du groupement cyanoisopropyle s'avère très nettement supérieure à celle du groupement tertio-butyle. Les groupements cyanoisopropyle et cumyle sont donc en général recherchés pour leur performance.

La constante de transfert d'un agent donné peut également varier de manière spectaculaire d'un monomère à l'autre. Ainsi, la valeur de  $C_{tr}$  du dithiobenzoate de benzyle varie-t-elle de 0,03 pour le MMA à 26 pour le styrène. En effet, une espèce propageante tertiaire du type polyméthacrylyle (facilement clivable :  $k_{-add}$  élevée) requiert l'utilisation d'un dithioester porteur d'un groupement R tertiaire de  $k_{\beta}$  très élevée pour contrôler la polymérisation. En revanche, un radical propageant secondaire du type polystyryle ( $k_{-add}$  peu élevé) fonctionne relativement bien avec un agent de transfert porteur d'un groupement primaire benzyle pour lequel  $k_{\beta}$  n'est pas trop grand.

S'agissant des xanthates, Destarac et coll.<sup>60</sup> ont mesuré les constantes de transfert pour une série de *O*-éthyl xanthates pour la polymérisation thermique du styrène à 110°C. La tendance des résultats est identique à celle obtenue par Rizzardo, à savoir que les xanthates incorporant les groupements cyanoisopropyle et cumyle conduisent aux  $C_{tr}$  les plus élevées.

Le groupement activant Z intervient également sur la capacité de l'intermédiaire radical à fragmenter. En effet, les xanthates comme les dithiocarbamates sont aptes à contrôler la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle alors que les dithioesters, les trithiocarbonates et certains dithiocarbamates aromatiques sont totalement inefficaces avec ce monomère. En effet, la chaîne radicalaire propageante poly(acétate de vinyle) est à la fois peu stabilisée et faiblement encombrée et dès lors peu encline à se cliver après l'étape d'addition

sur un dithioester. L'espèce radicalaire intermédiaire (schéma 35) est alors trop stable et la polymérisation de l'acétate de vinyle est finalement inhibée en présence des dithioesters<sup>70</sup>. Dans le cas des xanthates et des dithiocarbamates, en revanche, le radical représenté schéma 35 est cette fois déstabilisé, facilitant ainsi la fragmentation.

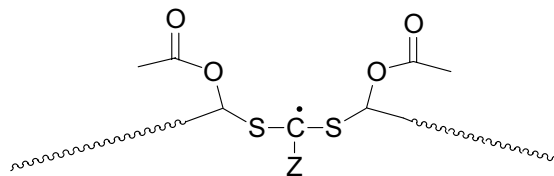


schéma 35

### 2.2. Mesure de la constante de transfert d'échange interchaîne $C_{tr}(P_nX)$

L'équipe de Fukuda<sup>71</sup> s'est intéressée au calcul de la constante de transfert  $C_{tr}(P_nX)$  au cours de la polymérisation, c'est à dire quand tous les radicaux  $R^\circ$  ont été générés et transformés en radicaux  $P_n^\circ$ . Pour ce faire, un macro-agent de transfert mimant une chaîne de polystyrène en croissance et repérable par SEC, a été utilisé en présence de styrène et d'une très grande quantité d'amorceur. Dans ces conditions, il est aisé de déterminer par SEC la quantité d'agent de transfert consommée afin d'évaluer la vitesse de polymérisation. Après avoir montré que le système est dans un état stationnaire, les auteurs ont tracé la variation de  $\ln(A_t/A_0)$  en fonction du temps dans plusieurs conditions d'amorçage et ont à chaque fois obtenu des droites dont la pente correspond au produit  $k_{ex} \cdot [P^\circ]$ .

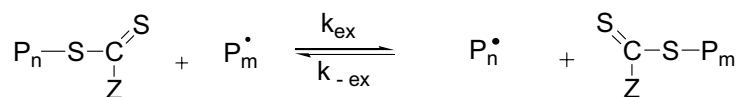
$$\begin{aligned} -\frac{d[M]}{dt} &= k_p[M] \cdot [P^\circ] = V_p \\ \ln [M]_0/[M] &= k_p \cdot [P^\circ] \cdot t = f(t) \text{ linéaire} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_p}{[M]} = \frac{([M]_0 - [M])}{[M] \cdot t} = k_p \cdot [P^\circ]$$

schéma 36

En traçant ensuite l'évolution de  $k_{ex} \cdot [P^\circ]$  en fonction de  $V_p/[M]$ , ils en ont déduit la constante de transfert ou ici constante d'échange interchaîne notée:  $C_{tr}(P_nX)$ . Ces équations sont données dans le schéma 37.

<sup>70</sup> Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A. ; Moad, G.; Thang, S. H. *ACS Symp; Series 768 Matyjaszewski, Ed., American Chemical Society, Washington DC 2000*, 20, 278.

<sup>71</sup> Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2001**, 34, 402.



$$V_p = -d[M]/dt = k_p[M] \cdot [P^\circ]$$

$$\ln(A_t/A_0) = k_{ex} [P^\circ] \cdot t$$

$$C_{tr}(P_nX) = \frac{k_{ex}}{k_p} \implies \boxed{k_{ex} [P^\circ] = C_{tr}(P_nX) \frac{V_p}{[M]}}$$

schéma 37

Fukuda et coll. ont ainsi déterminé les valeurs de constantes de transfert ( $C_{tr}(P_nX)$ ) pour trois systèmes RAFT. Celles ci sont reportées sur le Tableau 3 et comparées aux valeurs obtenues dans le cas du transfert dégénératif à l'iode ou aux entités méthacryliques (cf. paragraphe A.II.2.4).

Tableau 3 : Comparaison de constantes de transfert à 60°C

P-X	$C_{tr}(P_nX)$
PSt-S(C=S)CH <sub>3</sub>	180
PSt-S(C=S)Ph <sup>a</sup>	6000 ± 2000
PMMA-S(C=S)Ph	140
PSt-I	4
PMMA-macromonomère	0,2

(a) : résultat préliminaire à 40°C

Il apparaît que la constante d'échange  $C_{tr}(P_nX)$  dépend non seulement de la structure du groupement thiocarbonylthio en bout de chaîne mais aussi du polymère. Dans le cas particulier du couple polystyryle-dithiobenzoate/styrène, le transfert dégénératif est tellement efficace qu'il est difficile d'extraire une valeur de  $C_{tr}(P_nX)$ . Cependant, il est mentionné que la constante d'addition de la chaîne radical polystyryle sur le groupement thiocarbonyle est proche des limites de la diffusion. Si on se place par exemple dans des conditions de polymérisation où la masse molaire visée du polymère est de 100000 g.mol<sup>-1</sup> c'est à dire pour un le rapport  $[At]/[M] = 1/1000$ , la vitesse de propagation est six fois plus faible que la vitesse de transfert, la constante de transfert étant de 6000.

La comparaison des valeurs obtenues pour le transfert d'iode ou bien pour le système macromonomères-PMMA avec celle du procédé RAFT montre bien l'efficacité du dernier système.

### 3. Retardement, Inhibition

Les phénomènes d'inhibition ou de retardement sont repérables dans un processus de polymérisation en chaîne en observant l'évolution de  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  en fonction du temps.

Une période d'inhibition se traduit par le fait que cette évolution n'est pas linéaire dès le début de la réaction (Figure 4). Cette période qui précède la linéarité correspond à la durée d'inhibition. Le phénomène de retardement est, quant à lui, observé quand on varie le rapport molaire entre le monomère et l'agent de contrôle. On note, en effet, un abaissement de la vitesse de polymérisation avec la diminution du rapport  $[M]/[At]$  (en maintenant  $[M]$  constant).

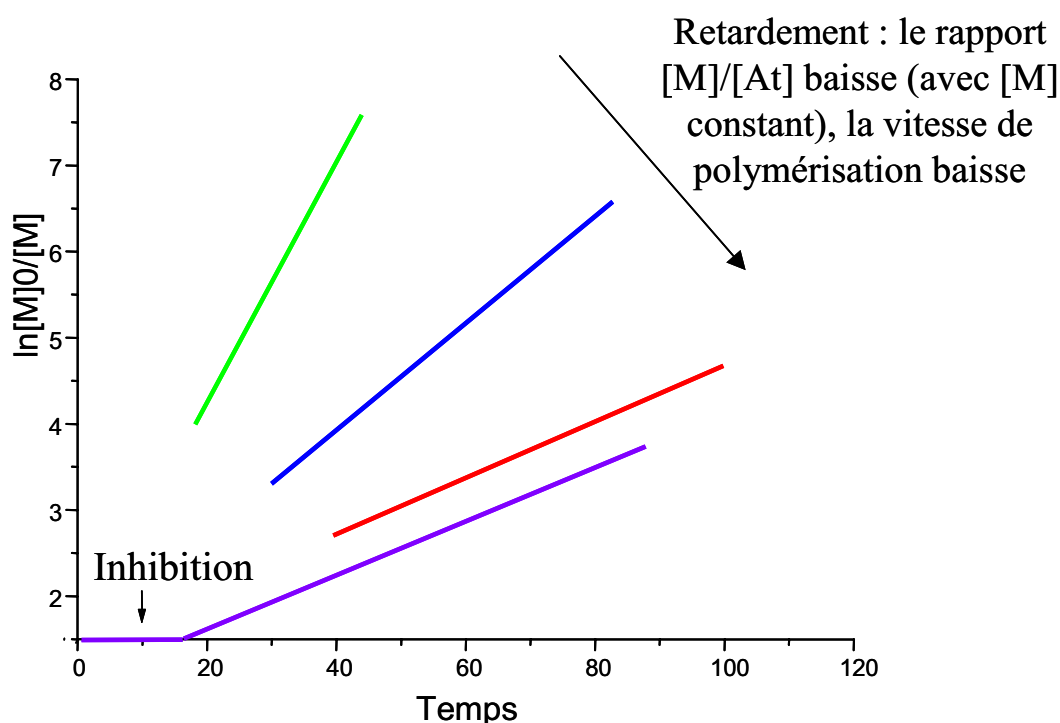


Figure 4 : Evolution de  $\ln[M]_0/[M]$  en fonction de la conversion (inhibition, retardement)

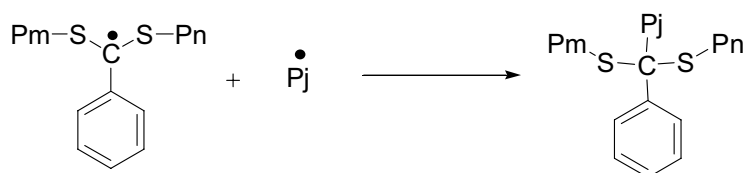
Dans leurs premiers travaux, Rizzardo et coll. avaient noté un phénomène de retardement de la polymérisation avec un agent de transfert comme le dithiobenzoate de cumyle. Ce phénomène a été ensuite discuté par plusieurs auteurs et fait actuellement l'objet d'un débat dans la littérature. Ainsi, Davis et coll.<sup>72,73,74</sup> en ayant recours à des outils de simulation ont

<sup>72</sup> Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Morsley, D. R. Davis, T. P. *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* ; **2001**, 39, 1353.

<sup>73</sup> Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Nguyen, T. L. U.; Heuts, J. P. A.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2001**, 34, 7849.

expliqué ce phénomène de retardement par le fait que le radical intermédiaire  $Z-C^{\circ}(-SP_m)(-SP_n)$  subit une fragmentation lente pour former le polymère dithiocarboné ( $k_{fr} = 10^{-2} s^{-1}$ ). En résumé, le retardement serait dû à la stabilité du radical intermédiaire, les agents dithiocarbonés seraient en quelque sorte des « pompes à radicaux » et réduiraient ainsi la vitesse de polymérisation .

Monteiro et coll.<sup>75</sup>, quant à eux, ont proposé une consommation des intermédiaires radicaux dithiocarbonés. Ces derniers pourraient, en effet, se recombiner irréversiblement avec les chaînes en croissance dans des réactions de terminaison irréversible (schéma 38), formant une étoile à 3 branches. La simulation effectuée par Monteiro lui a fourni une valeur de la constante de fragmentation,  $k_{fr} = 10^5 s^{-1}$ , soit un résultat en désaccord total avec celui de Davis (on note une différence d'un facteur  $10^7$  entre les deux valeurs).



**schéma 38 : Mécanisme de terminaison expliquant le retard**

Fukuda<sup>76</sup> a récemment pris position sur ce sujet et s'est rangé du côté de Monteiro. Son équipe a montré qu'il était, en effet, possible de produire une étoile à trois branches en chauffant un polystyrène dithiocarboné en présence de CuBr et d'un polystyrène terminé par un brome (obtenu par ATRP). Le radical polystyryle ainsi formé par ATRA peut alors réagir avec le polymère dithiocarboné. Les analyses SEC montrent bien la formation de l'étoile à trois branches. Les auteurs ont pu mesurer une constante de fragmentation  $k_{fr} = 10^4 s^{-1}$ , c'est à dire, proche de celle mesurée par Monteiro. La constante de terminaison pour former l'étoile serait du même ordre de grandeur que les constantes de terminaison bimoléculaire conventionnelles ( $k_t = 10^8 L.mol^{-1}.s^{-1}$ ).

Le phénomène d'inhibition a également été discuté et les raisons invoquées par Davis sont similaires à celles liées au phénomène de retardement<sup>74</sup>, c'est à dire une lente fragmentation du premier radical intermédiaire  $Z-C^{\circ}(-SP_m)(-SR)$ . Rizzardo et coll.<sup>69</sup> aboutissent aux mêmes conclusions, ils ont effectué des mesures de consommation de l'agent de transfert lorsque ce

<sup>74</sup> Perrier, S. ; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Vana, P.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8300

<sup>75</sup> Monteiro, M. J.; de Brouwer, H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 349.

<sup>76</sup> Kwak, Y.; Goto, A.; Tsujii, Y.;Murata, Y.; Komatsu, K.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3026.

dernier est présent à forte concentration (pour de faibles masses molaires visées). Ils ont montré que le dithiobenzoate de cumyle est consommé beaucoup plus lentement que le dithiobenzoate de cyanoisopropyle. Ils ont par ailleurs souligné que les valeurs données par Fischer<sup>77</sup> pour l'amorçage du styrène ou du MMA à 60°C par un radical cumyle ( $k_i \sim 3800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_i \sim 7800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement) montrent bien que ce radical peut réamorcer la polymérisation au même titre que le radical cyanoisopropyle ( $k_i \sim 4900$  et  $3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le styrène et le MMA respectivement). Il est donc clair le phénomène de retardement n'est pas dû à un problème de réamorçage de la polymérisation par le fragment radicalaire R<sup>•</sup>. Une autre possibilité évoquée par Rizzardo et coll. serait que le radical cumyle préfère s'additionner sur l'agent RAFT plutôt que sur le monomère.

### ***V. Application de la polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation par transfert de chaîne à l'ingénierie macromoléculaire***

Le fait que les méthodologies RAFT/MADIX permettent de contrôler la polymérisation d'une très grande majorité des monomères vinyliques a été mis à profit au plan de l'ingénierie macromoléculaire<sup>78</sup>.

L'objet des paragraphes suivant est d'illustrer les possibilités offertes par ces méthodologies utilisées comme outils de synthèse/d'assemblage d'édifices polymères et copolymères de structures linéaires et ramifiées.

Selon une classification souvent proposée, on distingue trois catégories de matériaux polymères obtenus par ingénierie macromoléculaire, en prenant compte les caractéristiques moléculaires suivantes (schéma 39) :

- La fonctionnalisation des extrémités de chaîne
- La composition du système (synthèse de copolymère)
- La topologie des chaînes macromoléculaires

---

<sup>77</sup> Fischer, H; Radom, L.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1340.

<sup>78</sup> Gnanou, Y. ; Taton, D. *Handbook of radical polymerization*, Wiley interscience, edited by K. Matyjaszewski and T. Davis, **2002**, *8*, 775.

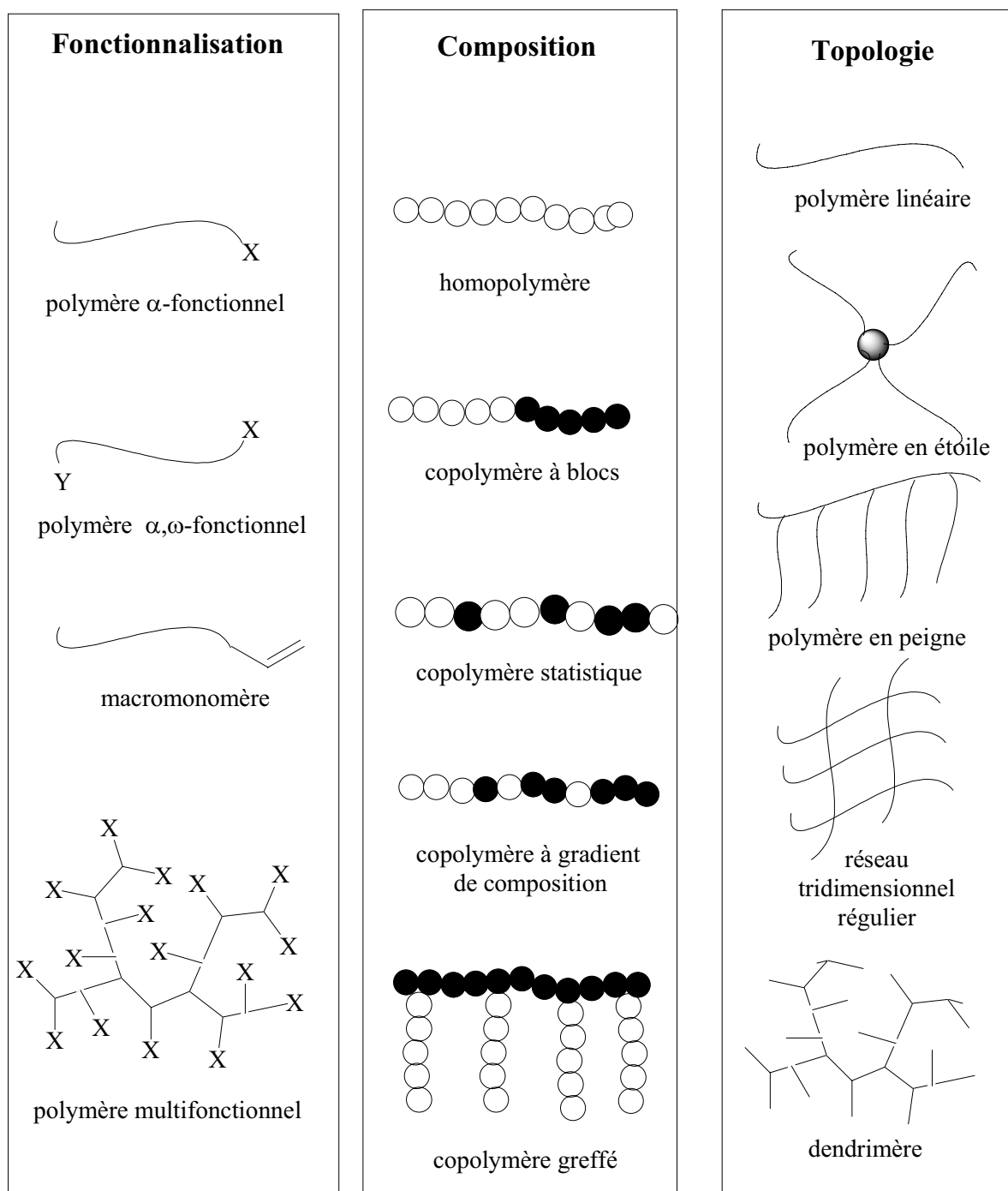


schéma 39 : Composition, Topologie, Fonctionnalité de matériaux polymères

## 1. Fonctionnalisation du polymère

### 1.1. fonctionnalisation

Un polymère bien défini issu de la méthodologie RAFT/MADIX est censé comporter le groupement thiocarbonyl thio  $ZC(=S)S$  et le groupement R à l'une et l'autre de ses extrémités (schéma 40).



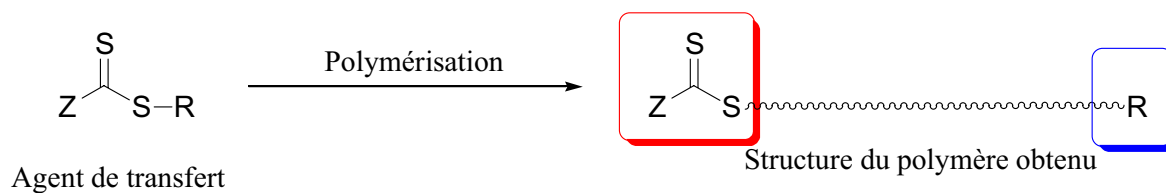


schéma 40 : structure d'un polymère obtenu par RAFT

En utilisant un agent de transfert porteur d'un groupement fonctionnel ( $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , etc.), on peut espérer retrouver le-dit groupement fonctionnel au bout du polymère obtenu par MADIX ou RAFT<sup>79,80</sup>.

Par ailleurs la synthèse de polymères à partir de monomères fonctionnels comme l'acide acrylique, le diméthylaminoéthyl méthacrylate, la *N,N'*-diméthylacrylamide ou l'acide parastyrènesulfonique permet ainsi d'obtenir des polymères porteurs de groupements fonctionnels.

### 1.2. Post-fonctionnalisation, modification chimique

Le traitement par une amine<sup>81</sup> ou par l'hydrazine des groupements thiocarbonyl thio permet de générer une fonction thiol (SH). C'est ce principe que Rizzardo et coll.<sup>82</sup> ont utilisé pour modifier le bout de chaîne dithiocarboné de leurs polymères obtenus via RAFT et ainsi introduire une fonction SH en bout de chaîne (schéma 41). Un avantage de cette transformation est la décoloration du polymère, ce qui se traduit également par la disparition du chromophore dithiocarboné en spectroscopie UV. Les dithioesters sont rouges et présentent un pic d'absorption caractéristique à 310 nm tandis que les xanthates sont jaunes et absorbent à une longueur d'onde de 290 nm.

L'exposition du polymère à la lumière Ultra-Violette comme les traitements par NaOCl ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont également décrits<sup>82</sup> comme détruisant la fonction dithioester.

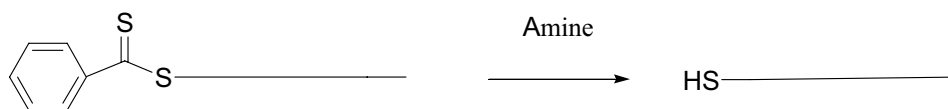


schéma 41 : destruction d'une chaîne dithiocarbonée par une amine

<sup>79</sup> de Brouwer, H. ; Schellekens, M. A. J. ; Klumperman, B. ; Monteiro, M. J. German A. L. *J. Polym. Sci. , Part A : Polym. Chem.* **2000**, 38, 3596-3603.

<sup>80</sup> Chong, B. Y. K.; Le, T. P. T.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E. ; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, 32, 2071.

<sup>81</sup> Kato, S.; Ishida, M. *Sulfur Reports* **1988**, 8, 155.

<sup>82</sup> Rizzardo, E; Chiefari, J.; Chong, Y; Ercole, F.; Krstina, J; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, T. A.; Meijs, F.; Moad, K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **1999**, 143, 291.

En vue de la synthèse de polymère en étoile dont les différentes branches sont de nature chimique différente (« miktoarm »), l'équipe de Pan<sup>83</sup> a su incorporer une unité anhydride maléique au bout d'un polymère généré par RAFT. L'anhydride maléique est en fait incapable de s'homopolymériser et l'introduction de ce composé à un pré-polymère obtenu par RAFT permet d'obtenir le mono-adduit fonctionnel.

De Brouwer et coll.<sup>79</sup> ont, quant à eux, façonné un agent de transfert macromoléculaire (macro-agent de transfert à base de poly(éthylène co-butylène)(schéma 42). Ces auteurs ont en fait repris l'idée de Rizzardo et coll.<sup>80</sup> qui avaient déjà décrits la préparation d'un macro-agent de transfert à base de poly(oxyde d'éthylène).

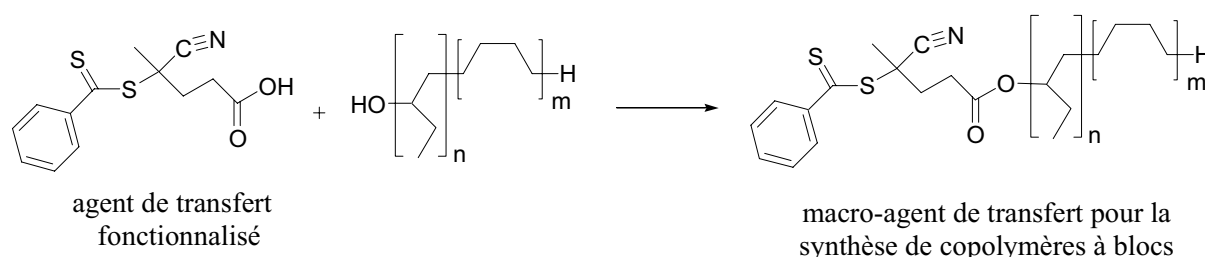


schéma 42 : modification chimique d'un agent de transfert

## 2. Composition du polymère

### 2.1. Copolymères à blocs

Le principe de la synthèse de copolymères à blocs *via* RAFT est illustré dans le schéma 43. Un polymère obtenu après polymérisation effectuée en présence d'un agent RS(C=S)Z peut être réutilisé en tant que macro-agent de transfert pour la polymérisation d'un second monomère.

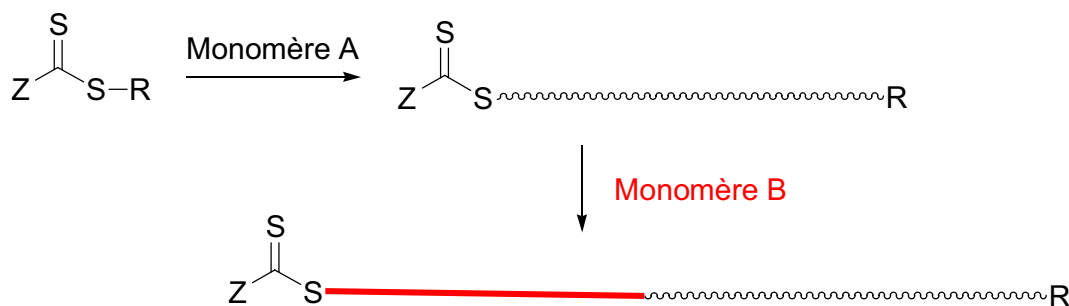


schéma 43 : synthèse de copolymère à blocs

<sup>83</sup> Feng, X. S.; Pan, C. Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4888.

Certaines « règles d'or » sont toutefois à respecter pour l'obtention de copolymères à blocs de structure bien définie. Nous avons déjà montré, par exemple, que le choix de Z peut limiter le nombre de monomères polymérisables de manière contrôlée (un dithiobenzoate inhibe la polymérisation de l'acétate de vinyle et un xanthate est totalement inefficace pour contrôler la polymérisation des méthacrylates d'alkyle).

Par ailleurs, comme pour toutes les autres techniques de polymérisation « vivante/contrôlée », il est important de respecter l'ordre séquentiel des monomères à polymériser pour préparer un copolymère à blocs. En effet, les rapports de réactivité croisés ( $r_1=k_{11}/k_{12}$  et  $r_2=k_{22}/k_{21}$ ) des deux monomères utilisés vont déterminer si le réamorçage avec le macroradical issu du premier bloc ( $k_{12}$ ) est suffisamment rapide par rapport à la propagation du second monomère ( $k_{22}$ ). Dans le cas contraire toutes les chaînes du premier bloc ne seront pas réamorçées et le polymère résultant ne sera pas bien défini.

Par exemple, la polymérisation du méthacrylate de méthyle nécessite l'utilisation d'un agent possédant un groupe partant tertiaire. Par conséquent, un macro-agent de transfert à base de polystyrène ne permettra pas de générer des blocs PS-PMMA. En revanche, un macro-agent de transfert à base de PMMA sera lui capable d'induire la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène. En d'autres termes, la synthèse d'un copolymère à blocs *via* RAFT/MADIX implique de préparer en premier le bloc dont la fragmentation de l'extrémité de la chaîne sera la plus aisée.

Par ailleurs, la synthèse de copolymères à blocs à partir d'un agent de transfert difonctionnel permet d'accéder à un copolymère triblocs, en deux étapes, par l'addition séquentielle de deux monomères.

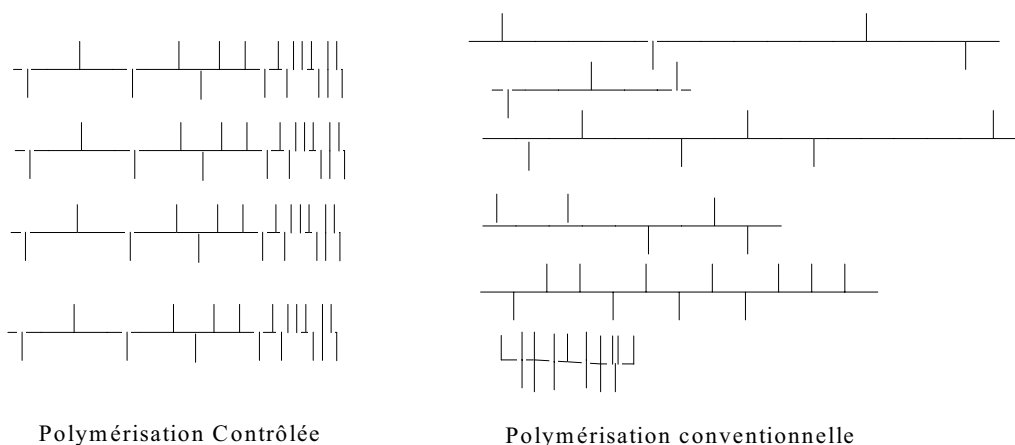


schéma 44 : synthèse d'un copolymère triblocs à partir d'un dithioester difonctionnel

## 2.2. Copolymères statistiques

La préparation d'un copolymère statistique par copolymérisation radicalaire contrôlée permet de réguler la composition du copolymère. Dans un processus contrôlé, toutes les chaînes propagent simultanément et la dérive de composition due à la différence de réactivité entre les

deux monomères est du second ordre et se reflète sur toutes les chaînes, contrairement à ce qui se produit dans le cas d'une copolymérisation au sens conventionnel (schéma 45).



**schéma 45 : Comparaison de la composition dans un copolymérisation contrôlée ou conventionnelle**

Un exemple de synthèse de copolymères statistiques obtenu par RAFT a été décrit par Matyjaszewski et coll.<sup>84</sup>. Les auteurs ont copolymérisé le MMA et un macromonomère à base de poly(diméthylsiloxane) terminé par un groupement polymérisable de type méthacrylique. Au cours de la copolymérisation la réactivité du macromonomère est moindre que celle du MMA ; la détermination du rapport de réactivité  $r_{\text{MMA}} = k_{\text{MMA}^\circ/\text{MMA}}/k_{\text{MMA}^\circ/\text{macroM}} = 1,49$  indique que le radical méthacrylique s'additionnera préférentiellement sur le MMA plutôt que sur le macromonomère. Dans le cas du couple de comonomères choisis par Matyjaszewski, on obtient un copolymère de structure homogène d'une chaîne à l'autre (schéma 45)

### 2.3. Copolymères alternés

De Brouwer et coll.<sup>79</sup> ont montré que la copolymérisation du styrène et de l'anhydride maléique effectuée à 60°C avec de l'AIBN en présence de dithiobenzoate de cyanoisopropyle conduit à un copolymère alterné.

Plus récemment, Matyjaszewski et coll.<sup>85</sup> ont réussi à synthétiser un copolymère alterné d'unités de styrène et de méthacrylate de méthyle, en utilisant le dithiobenzoate de cumyle pour la copolymérisation de ces monomères. Pour induire la formation d'unités alternées, les auteurs ont introduit dans leur système un acide de Lewis ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) en reprenant d'anciens travaux de Sigwalt et coll.<sup>86</sup>. Ces derniers avaient, en effet, déjà démontré cette possibilité en copolymérisation conventionnelle. Sans acide de Lewis ajouté, on obtient *via*

<sup>84</sup> Shinoda, H. ; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1176-1181

<sup>85</sup> Kirci, B. ; Lutz, J. F. ; Matyjaszewsky, K. *Macromolecules* **2002**

<sup>86</sup> Afchar-Momtaz, J. ; Polton, A. ; Tardi, M. ; Sigwalt, P. *Eur. Polym. J.* **1985**, 21, 1067-1073

RAFT un copolymère de structure contrôlée mais de nature purement statistique. L'apport de Matyjaszewski a donc été d'obtenir un copolymère alterné de composition et de masse molaire contrôlée. L'auteur a en particulier mis en évidence que la polymérisation se déroule avec une vitesse 40 fois plus élevée que dans le cas d'une polymérisation contrôlée statistique. En effet, la constante d'addition d'un radical polystyryle sur le complexe MMA/Acide de Lewis est 40 fois plus élevée que sur le monomère MMA non complexé. De même, la vitesse d'addition sur le styrène du complexe radical PMMA/acide de Lewis est nettement supérieure à celle du radical PMMA seul sur le styrène. Ce système très efficace pourrait être utilisé avec d'autres acides de Lewis pour d'autres monomères.

### 3. Polymères à topologie variable par la méthodologie RAFT

#### 3.1. Polymère en étoile

Avec des agents de transfert multifonctionnels, la méthodologie RAFT permet de générer des structures polymères en étoile avec un nombre de branches bien défini. Deux cas peuvent alors se présenter (schéma 46).

- Avec un agent multifonctionnel du type  $Z((C=S)-SR)_n$ , on formera des étoiles par méthode convergente (arm-first) où le cœur de l'étoile est constitué du groupement « activant » Z de l'agent de transfert multifonctionnel.
- Avec un agent multifonctionnel du type  $R(-S(S=C)-Z)_n$ , ce sont cette fois les groupes « partants » R qui sont au cœur de l'objet étoilé et celui-ci est construit selon la méthode divergente (core-first).

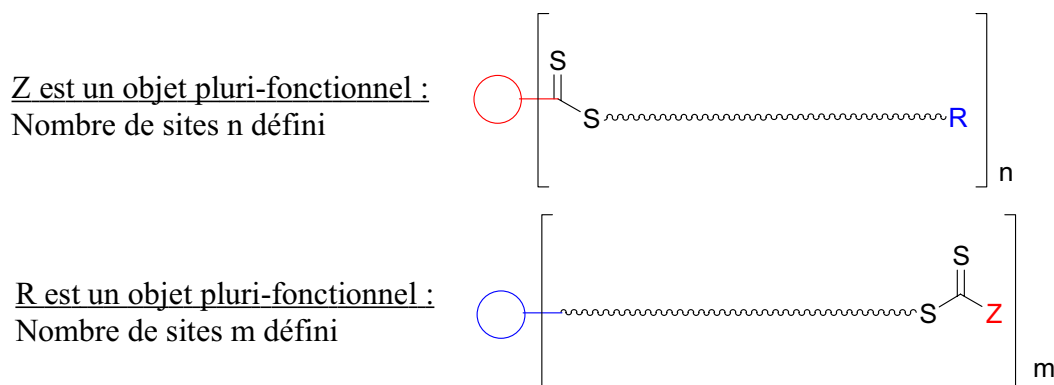
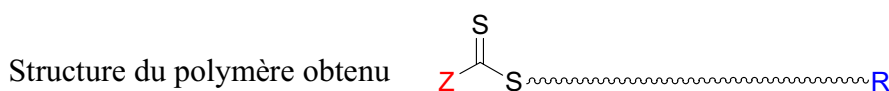
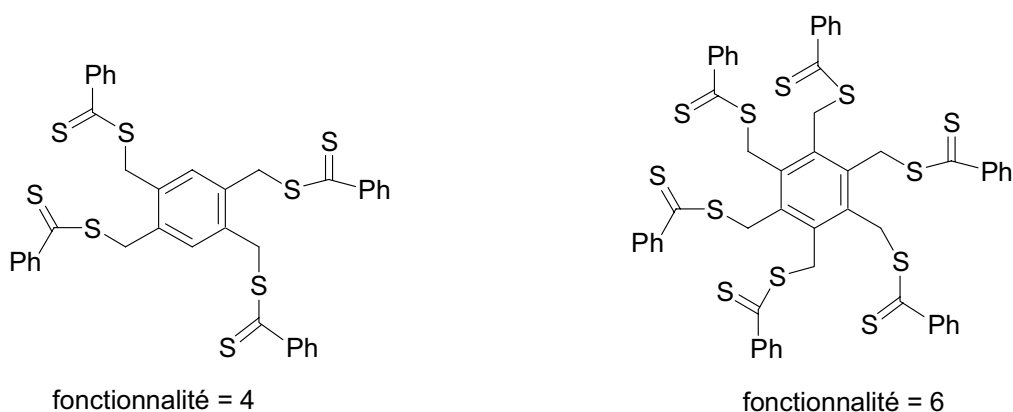


schéma 46 : Topologie envisageable pour un polymère synthétisé via RAFT

### 3.1.1. Un groupement R plurifonctionnel

L'équipe du CSIRO<sup>80,82</sup> a la première développé la synthèse de dithioesters multifonctionnels (schéma 47) et tiré avantage de leur efficacité pour la synthèse de polymères en étoile.

Les chaînes croissent à partir du centre, mais cette approche divergente présente l'inconvénient d'induire une probabilité de couplage intermoléculaire (schéma 48) non négligeable.



**schéma 47 : agents de transfert multifonctionnels pour la synthèse de polymère en étoile (méthode divergente)<sup>80,82</sup>**

Davis et coll.<sup>87-88</sup> ont repris par la suite l'étude sur la synthèse d'étoiles hexafonctionnelles à partir du précurseur utilisé par Rizzardo et coll. (schéma 47). Les auteurs ont montré que la polymérisation thermique du styrène génère des chaînes linéaires en parallèle à la croissance de l'objet étoilé. En plus des réactions de couplage entre étoiles, ces chaînes linéaires peuvent se coupler irréversiblement avec un objet étoilé. Par cette voie divergente, on obtient ainsi des étoiles de polystyrène de structure assez mal définie en particulier pour des conversions élevées en monomère (schéma 48).

<sup>87</sup> Stenzel-Rozenbaum, M. H.; Davis, T. P.; Chen, V.; Fane, A. G. *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* ; **2001**, 39, 2777-2783.

<sup>88</sup> Stenzel-Rozenbaum, M. H.; Davis, T. P.; Fane, A. G.; Chen, V.; *Angew. Chem. Int.* **2001**, 40, 18, 3428.

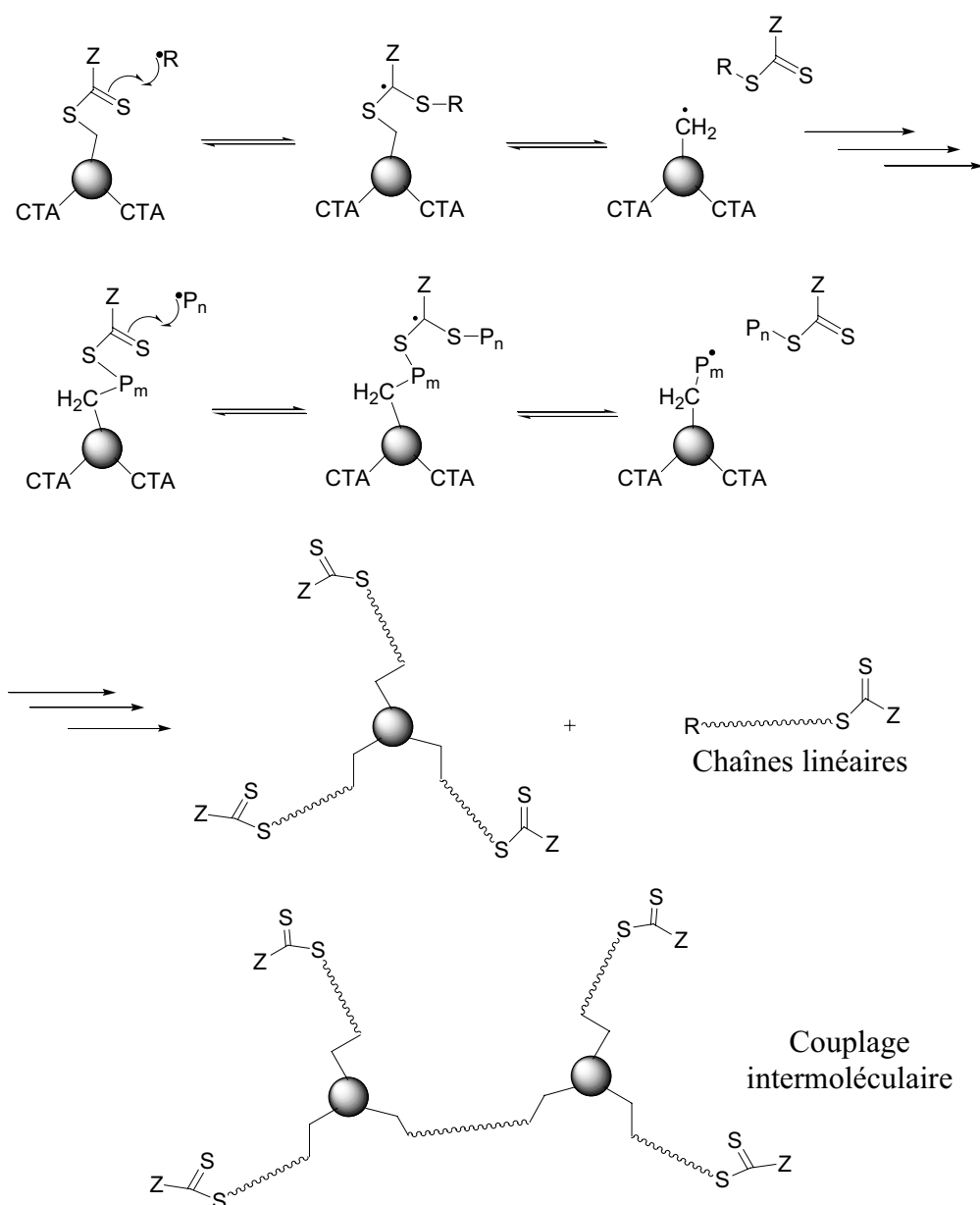


schéma 48 : Synthèse d'étoile polymère par la méthode « core first »

### 3.1.2. Un groupement Z plurifonctionnel

Un agent de transfert doté de quatre fonctions trithiocarbonates a été synthétisé par l'équipe de Rizzardo<sup>27,70</sup> (schéma 49). Avec un tel précurseur, la fragmentation a toujours lieu du côté du radical benzyle plus stable que le radical primaire. La croissance simultanée sur les quatre sites permet d'obtenir une étoile à quatre branches en suivant cette fois une approche convergente (arm-first). En effet, les branches propagent ici à l'extérieur du cœur avant d'être attachées sur celui-ci. Un avantage essentiel de cette méthodologie apparaît au regard du mécanisme (schéma 49) : les centres actifs sont toujours portés par des chaînes linéaires et de ce fait, on n'est plus confronté au problème de couplage irréversible entre les étoiles propre à la méthode divergente. Rizzardo et coll. ont montré, par exemple, qu'ils pouvaient obtenir des

étoiles polystyrène de faible polymolécularité. Cependant, les auteurs ont noté la présence de chaînes mortes linéaires issues du couplage bimoléculaire entre les chaînes propageantes linéaires pour des taux de conversion élevés du monomère.

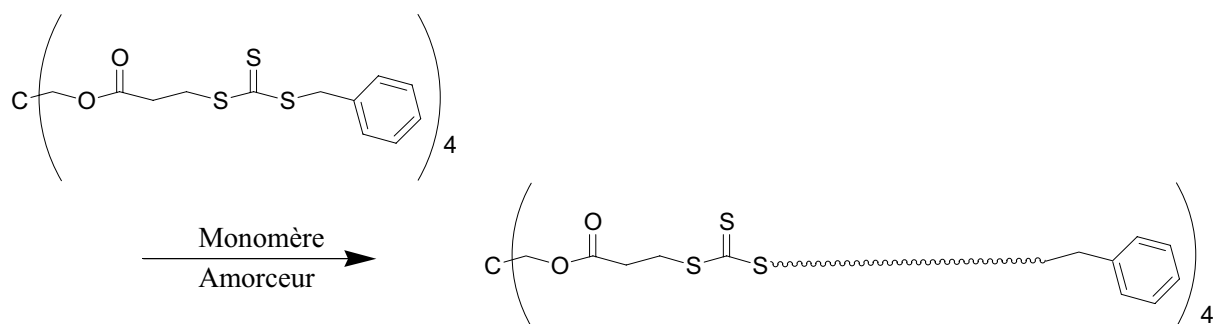


schéma 49 : synthèse d'un étoile polymère à 4 branches par la méthode « arm-first »

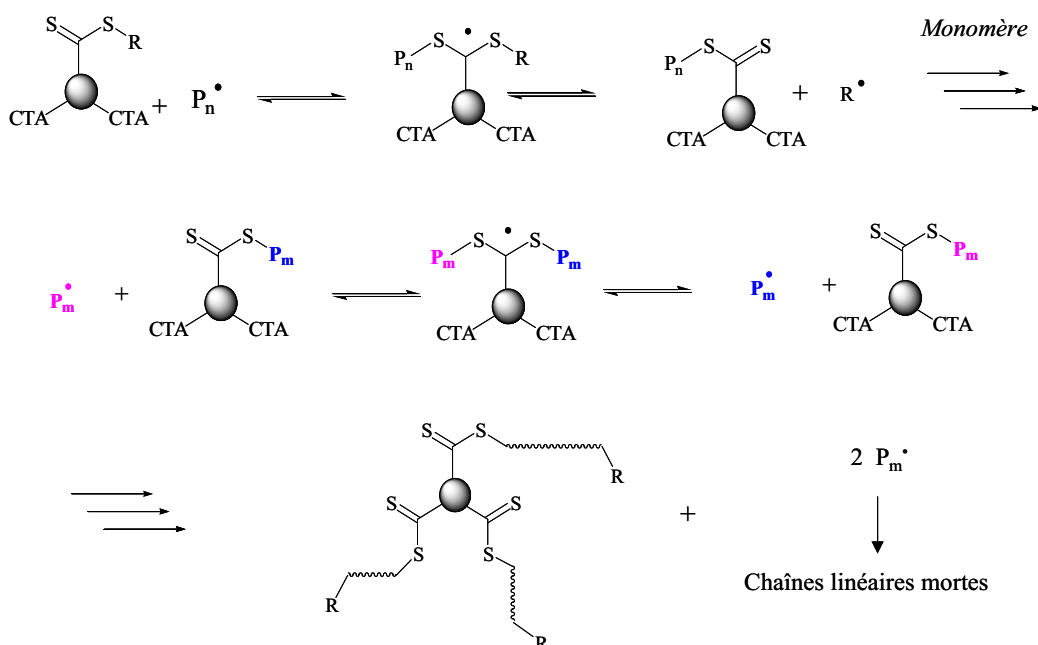


schéma 50 : mécanisme de formation d'une étoile polymère par le procédé RAFT par la méthode « arm first »

Dans le chapitre 2 de ce travail, nous montrerons comment nous sommes parvenus à développer de nouveaux agents de transfert multifonctionnels pour élaborer des étoiles de façons convergente.

### 3.2. Matériaux hybrides organique/inorganique

Les méthodologies de polymérisation radicalaire contrôlée ont été abondamment appliquées pour greffer des chaînes polymères à partir de surfaces inorganiques (silice) en vue de moduler les propriétés de surface des matériaux correspondants. La méthode ATRP<sup>78</sup> a, en particulier, été développée avec succès de même que celle utilisant des nitroxydes<sup>78</sup> et plus récemment, la RAFT.



C'est l'équipe de Fukuda<sup>89</sup> qui a proposé le premier exemple via RAFT (schéma 51). Les auteurs ont, en réalité, combiné les méthodes ATRP et RAFT pour décorer des billes de silice de chaînes polymères. Les chaînes polystyryles d'abord formées par ATRP réagissent avec un agent RAFT introduit en excès, en l'occurrence le dithiobenzoate de 1-phénylthyle, de manière à générer des chaînes terminées par des groupements dithioesters.

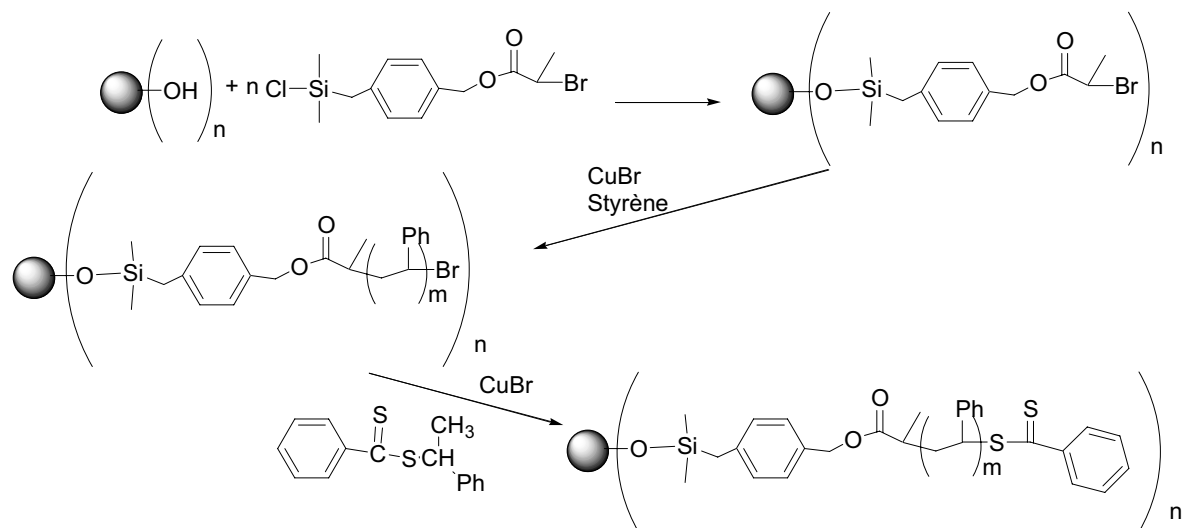


schéma 51 : synthèse d'un substrat silicié porteur de dithioester

De nouvelles chaînes de polystyrène ont ensuite été générées via RAFT. L'analyse par SEC du polymère obtenu après clivage des chaînes attachées à la silice a cependant révélé l'existence de chaînes mortes résultant de la terminaison bimoléculaire.

Dans le même temps, Brittain et coll.<sup>90</sup> ont synthétisé des brosses polymères à partir d'un substrat silicié utilisé comme site d'amorçage multifonctionnel de la copolymérisation séquencée du DMA et du MMA, par RAFT. La silice a dans un premier temps été modifiée chimiquement avec un dérivé diazoïque (schéma 52). Cependant, les auteurs ont noté la formation d'un grande majorité de chaînes libres dithiocarbonées provenant du groupement fragmentant de l'agent de transfert (amorceur/agent de transfert = 0,1).

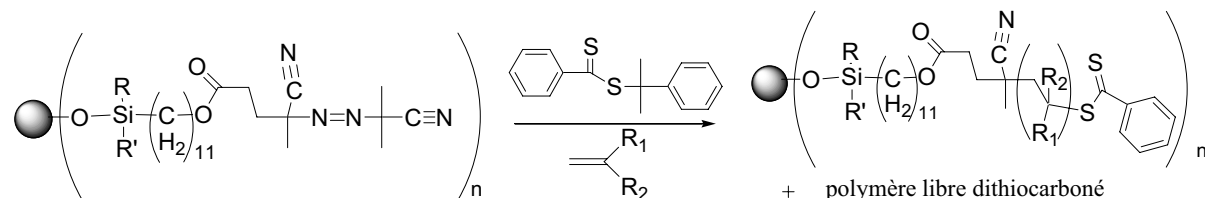


schéma 52 : synthèse d'un substrat silicié porteur de dithioester

<sup>89</sup> Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8872.

<sup>90</sup> Baum, M.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 610.

## **VI. Mise en œuvre des procédés RAFT et MADIX**

### **1. Polymérisation en milieu aqueux**

Dans les années récentes, beaucoup d'efforts ont été dévolus à la synthèse de (co)polymères hydrophiles solubles dans l'eau, capables de répondre à un stimulus externe en changeant de conformation ou induisant des transitions de phase<sup>91</sup>. Ces stimuli peuvent correspondre à un changement de température, de pH, de force ionique, etc.

Comme avantages par rapport aux autres approches de polymérisation radicalaire contrôlée, les méthodologies RAFT/MADIX permettent de polymériser des monomères porteurs de groupements fonctionnels sans qu'il soit nécessaire de protéger/déprotéger ces derniers.

Dans leurs premières publications<sup>37-38</sup>, Rizzardo et coll. avaient déjà revendiqué la possibilité de mener à bien la polymérisation du styrène sulfonate de sodium.

Au cours des deux dernières années, quelques équipes se sont intéressées à la possibilité de conduire les polymérisations RAFT ou MADIX en solution aqueuse homogène ainsi qu'à la préparation de systèmes à doubles blocs hydrophiles ou amphiphiles.

Par exemple l'équipe de McCormick<sup>92</sup>, en reprenant les travaux du CSIRO, a montré que la polymérisation du 4-styrènesulfonate de sodium peut être contrôlée directement dans l'eau en utilisant le dithiobenzoate de cyanopentanoïque comme agent de transfert réversible. Une extension de chaîne avec le 4-vinyl-benzoate de sodium a ensuite permis d'accéder aux copolymères à blocs correspondants. Les mêmes auteurs sont également parvenus à contrôler la polymérisation en milieu aqueux de monomères comme le *N,N*-diméthylacrylamide<sup>93</sup> et les acrylamides anioniques<sup>94</sup> en transposant les résultats de Ganachaud et coll.<sup>95</sup> qui avaient développé un système de polymérisation en solution dans le benzène ou le dioxane. Müller et coll.<sup>96</sup> ont également obtenu de bons résultats au cours de leur étude sur la polymérisation du *N,N'* isopropylacrylamide via RAFT.

---

<sup>91</sup> Bronstein, L. M. ; Sidorov, S. N. ; Berton, B. ; Sedlak, M. ; Colfen, H. ; Antonietti, M. *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 124

<sup>92</sup> Mitsukami, Y. ; Donovan, M. S. ; Lowe, A. B. ; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2248.

<sup>93</sup> Donovan, M. S. ; Sanford, T. A. ; Lowe, A. B. ; Sumerlin, B. S. ; Mitsukami, Y. ; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4570.

<sup>94</sup> Sumerlin, B. S. ; Donovan, M. S. ; Mitsukami, Y. ; Lowe, A. B. ; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6561.+

<sup>95</sup> Ganachaud, F. ; Monteiro, M. J. ; Gilbert, R. G. ; Dourges, M. A. ; Thang, S. H. ; Rizzardo, E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6738.

<sup>96</sup> Schilli, C. ; Lanzendorfer, M. G. ; Müller, A. E. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6819.

Taton et al.<sup>97</sup> ont, quant à eux, décrit la synthèse directe en milieu aqueux (sans protection des groupements fonctionnels) de copolymères à doubles blocs hydrophiles à base de polyacrylamide et de poly(acide acrylique) *via* le procédé MADIX. A cet effet des xanthates mono et difonctionnels ont été employés.

Sur le schéma 53, nous avons montré quelques exemples de copolymères à doubles blocs hydrophiles synthétisés par RAFT<sup>98</sup> ou MADIX<sup>97</sup>.

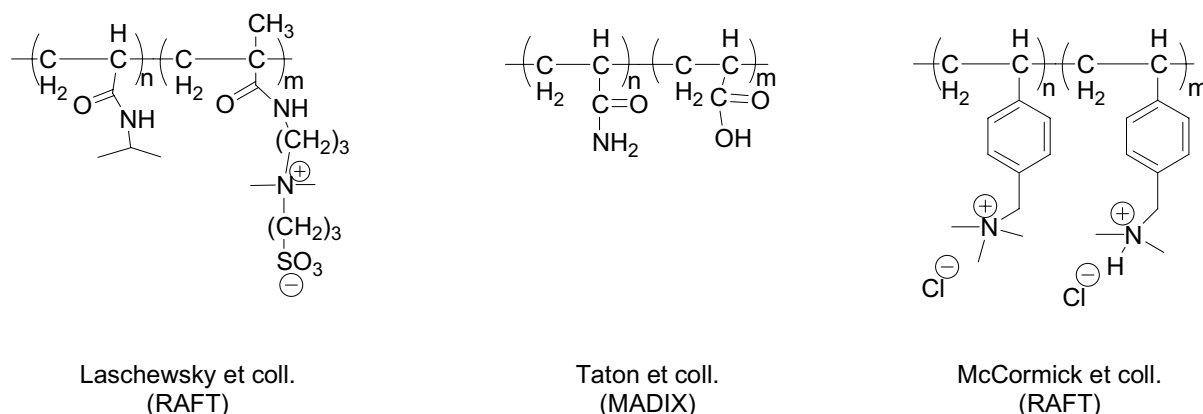


schéma 53 : synthèse de copolymères à blocs doubles hydrophiles *via* RAFT

## 2. Polymérisation en milieu dispersé

Plusieurs équipes ont tenté de transposer les méthodologies de polymérisation radicalaire contrôlée en milieu dispersé<sup>99-100</sup>. S'agissant de RAFT/MADIX, l'agent de transfert se répartit entre les 3 phases : gouttelettes de monomère, phase aqueuse et micelles. Un des obstacles majeurs au bon déroulement des polymérisations RAFT/MADIX en émulsion vient de la difficulté à transporter l'agent de transfert du monomère jusqu'aux particules, à travers la phase aqueuse. Des radicaux oligomères croissant dans la phase aqueuse peuvent, en effet, réagir avec l'agent de transfert pour former des chaînes dormantes dithiocarbonées. Celle-ci peuvent dès lors être maintenues solubles dans la phase aqueuse ou bien rentrer dans une micelle pour une longueur de chaîne suffisamment grande. Le destin d'un oligo-radical entrant dans une particule est de propager, de réagir avec l'agent de transfert ou bien de se terminer avec un autre radical.

<sup>97</sup> Taton, D. ; Wilczewska, A. Z. ; Destarac, M. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1497.

<sup>98</sup> Arotçaréna, M. ; Heise, B. ; Ishaya, S. ; Laschewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3787.

<sup>99</sup> Qiu, J. ; Charleux, B. ; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 2083.

<sup>100</sup> Cunningham, M. F. ; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1039.

Les coefficients de partition et la diffusibilité en phase aqueuse vont ainsi déterminer si l'agent de transfert peut atteindre les particules assez rapidement afin de maintenir sa concentration d'équilibre.

### 2.1.Emulsion

Les équipes de Rizzardo et de Charlot avaient fait mention dans leurs premiers articles de la possibilité de conduire, respectivement le procédé RAFT et le procédé MADIX, en émulsion ; il faut préciser que Charleux et coll.<sup>101</sup> avaient déjà montré la possibilité de mener le transfert dégénératif à l'iode en émulsion. Un certain nombre de publications sont depuis parues sur le sujet<sup>102-103-104-105-106-107-108</sup>.

Ainsi Monteiro<sup>102</sup> a rapporté que la polymérisation en émulsion en présence d'agent RAFT ne se comportait pas de manière usuelle : alors que pour une émulsion conventionnelle, l'entrée d'un oligoradical dans une particule contenant déjà une chaîne en croissance provoque une terminaison instantanée, en présence d'un agent RAFT, l'oligo-radical entrant peut d'abord transmettre son activité à un autre radical de masse molaire plus élevée. La probabilité de recombinaison entre deux radicaux polymères est plus faible que celle existant entre un radical polymère et un oligoradical, induisant alors un retard pour la terminaison.

Monteiro et coll.<sup>102</sup> ont par exemple étudié la vitesse de sortie des radicaux de la particule après fragmentation du radical intermédiaire dans le cas de la polymérisation du styrène en émulsion. Deux agents du type dithiobenzoate dont les groupements fragmentant ( $C(CH_3)_2Ph$  et  $C(CH_3)_2CO_2Et$ ) n'ont pas la même solubilité en phase aqueuse ont été employés. Rappelons que pour de tels couples styrène/dithiobenzoate d'alkyle, les constantes de transfert mesurées en solution sont extrêmement élevées. Le phénomène de retardement observé a été attribué à la sortie des radicaux des particules, diminuant ainsi la concentration globale en centres actifs dans ces particules. Les auteurs ont ainsi observé que la probabilité de sortie du

---

<sup>101</sup> Lonsalot, M. ; Farcet, C. ; Charleux, B. ; Vairon, J. P. ; Pirri, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7354

<sup>102</sup> Monteiro, M. J.; Hodgson, M. ; de Brouwer, H. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3864.

<sup>103</sup> Monteiro, M. J.; Sjöberg, M. ; van der Vlist, J. ; Gottgens, C. M. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4206.

<sup>104</sup> Uzulina, I. ; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J. *Macromol.Symp.* **2000**, *150*, 33.

<sup>105</sup> Charlot, D. ; Corpart, P.; Adam, H. ; Zard, S. Z. ; Biadatti, T. ; Bouhadir, G. *Macromol.Symp.* **2000**, *150*, 23.

<sup>106</sup> Monteiro, M. J.; de Barbeyrac, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4416.

<sup>107</sup> Kanagasabapathy, S.; Sudalai, A.; Benicewicz, B., C. *Macromol.Rapid Commun* **2001**, *22*, 1076.

<sup>108</sup> Prescott, S. W. ; Ballard, J. ; Rizzardo, E. ; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5417.

radical est de 0,29 pour le groupement cumyle et de 0,56 pour le groupement propionate, différence due à leur solubilité différente en phase aqueuse. Le retard observé est donc moins important dans le cas de l'utilisation du groupement cumyle. Cet effet persiste jusqu'à la consommation totale de l'agent de transfert.

En utilisant par la suite un xanthate de plus faible constante de transfert ( $C_{tr} = 0,8$ ), la même équipe<sup>106</sup> a montré que la sortie du groupe fragmentant issu de l'agent de transfert est suivie d'une réentrée durant la phase de nucléation, c'est à dire quand il reste encore des micelles ; cela affecte par conséquent le nombre et la taille des particules. Charmot et coll.<sup>105</sup> n'avait pas mentionné que la polymérisation MADIX (en présence de xanthate) laissait apparaître de période d'inhibition ou de retardement dans le cas du styrène et de l'acrylate de butyle. Les masses molaires expérimentales étaient cohérentes avec les masses théoriques, mais l'indice de polymolécularité était généralement élevé ( $> 2,1$  pour le styrène).

Il a été démontré qu'il était intéressant d'utiliser un polymère dithiocarboné préalablement synthétisé en masse comme agent de transfert afin de garantir la formation d'une grande majorité de chaînes dormantes utilisées comme semences. Des copolymères à blocs<sup>103</sup> ont pu être ainsi obtenus dans un procédé émulsion.

## 2.2. *Mini-émulsion*

Dans un procédé en mini-émulsion, on utilise un co-tensioactif hydrophobe de manière à stabiliser les gouttelettes de monomère. Le tensioactif est alors utilisé en deçà de sa concentration micellaire critique, ce qui permet d'éviter la nucléation des micelles. Les radicaux formés en phase aqueuse pénètrent dans les gouttelettes de monomère ainsi stabilisées. Idéalement, toutes les gouttelettes de monomère sont nucléés et en devenant des particules, sont le siège de la polymérisation.

La polymérisation en mini-émulsion effectuée en présence de dithiobenzoate d'alkyle<sup>109,110</sup> a été étudiée pour le styrène et le méthacrylate de méthyle, avec des tensioactifs non-ioniques. Les auteurs ont notamment observé que la polymérisation est retardée, sans doute à cause de la sortie des radicaux en phase aqueuse après fragmentation de l'agent de transfert.

---

<sup>109</sup> de Brouwer, H. ; Tsavalas, J. G. ; Schork, F. J. ; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9239.

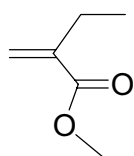
<sup>110</sup> Tsavalas, J. G. ; Schork, F. J. ; de Brouwer, H. ; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3938.

Butté et coll.<sup>111</sup> ont également noté l'influence du groupement fragmentant de l'agent de transfert sur la vitesse de polymérisation.

Pour pallier la difficulté à obtenir un latex stable, Sanderson et coll.<sup>112</sup> ont proposé de synthétiser au préalable des chaînes polymères à partir du disulfure de dithiobenzoate, de l'AIBN et du styrène en masse. En stoppant la réaction à 20 % de conversion, les chaînes sont en solution dans le monomère, laquelle solution est dispersée dans un mélange eau/émulsifiant/co-émulsifiant. En procédant de la sorte le groupement R porté par l'agent de transfert est une chaîne polymère trop encombrée stériquement, mais aussi trop hydrophobe pour retourner en phase aqueuse.

### 3. Polymérisation sous haute pression

Rzayev<sup>113</sup> décrit le premier exemple de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthacrylate de méthyle en présence de dithiobenzoate de cyanoisopropyle sous très haute pression. Précisons qu'un tel monomère est peu enclin à se polymériser efficacement à pression atmosphérique. Sa température plafond est, en effet, de 82°C sous pression atmosphérique en raison de l'encombrement stérique du groupement éthyle (schéma 54).



Ethacrylate de méthyle

schéma 54 : Ethacrylate de méthyle

Le caractère contrôlé de la polymérisation conduite à une pression de 5 bars à 65°C a été démontré : croissance des masses molaires avec la conversion du monomère et utilisation efficace du pré-polymère à 60°C pour obtenir un copolymère diblocs poly(MEA-b-styrène) sans dépropagation du poly(MEA).

---

<sup>111</sup> Butté, A. ; Storti, G. ; Morbidelli, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5885.

<sup>112</sup> Vosloo, J. J. ; de Wet-Roos, D. ; Tonge, M. P. ; Sanderson, R. D. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4894.

<sup>113</sup> Rzayev, J. ; Penelle, J. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1489.

## VII. Conclusion

Les méthodologies RAFT/MADIX permettent aujourd'hui d'accéder à des polymères de structure et de composition bien définies. La plupart des monomères vinyliques peuvent être polymérisés de manière contrôlée par cette nouvelle méthode de polymérisation : acrylate et méthacrylate d'alkyle, styrène, acide acrylique, acrylamide et même l'acétate de vinyle. La diversité dans la nature de l'agent de transfert permet d'adapter le système pour chaque monomère et d'obtenir des homo-polymères bien définis (Tableau 4).

**Tableau 4 : efficacité relative du contrôle de la polymérisation selon les familles d'agent de transfert et les monomères si l'on regarde globalement chaque famille**

	Xanthate	Dithioester	Trithiocarbonate	Dithiocarbamate
Acrylate d'alkyle	++	+++	+++	+++
Styrène	+	+++	+++	+++
Méthacrylate d'alkyle	0	+++	+++	+
Acétate de vinyle	+++	0	0	++

Les systèmes d'amorçage sont variés, la polymérisation peut être conduite à différentes températures par amorçage thermique ou par amorçage photochimique. L'application à l'ingénierie macromoléculaire a permis de préparer des copolymères à blocs et des (co)polymères à topologie particulière (copolymères greffés, polymères en étoile, brosses polymères, etc.). Par ailleurs, cette méthode de polymérisation est facilement mise en œuvre et est applicable en solution aqueuse, en milieu dispersé et résiste même à haute pression.

Cette approche semble soumise à un bel avenir industriel au regard des possibilités offertes par cette méthodologie.

Quelques inconvénients qui lui sont associés pourraient toutefois freiner un tel développement industriel. On peut par exemple rappeler que cette méthodologie RAFT/MADIX requiert souvent l'utilisation de réactifs dangereux et toxique tels que le disulfure de carbone ou les dérivés bromés (voir le schéma 19, page 30) pour synthétiser l'agent de transfert réversible. Un autre défi à relever concerne l'élimination de l'extrémité thiocarbonyl thio des chaînes qui colorent les matériaux (RAFT = rouge ; MADIX = jaune) et occasionnent souvent de mauvaises odeurs des produits obtenus. Même si la modification chimique de ce bout de chaîne en un groupement thiol est décrite, cette dernière fonction (-SH) reste réactive.





## **CHAPITRE II.**

# ***GENERATION DE DITHIOESTERS A PARTIR DE TETRATHIOPHOSPHATES CYCLIQUES ET APPLICATION A L'INGENIERIE MACROMOLECULAIRE***

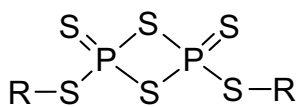
Dans la première partie de ce chapitre, nous évoquons quelques-uns des problèmes que pose la synthèse des dithioesters et proposons des solutions. Nous montrerons, en effet, comment générer, *in situ*, des dithioesters à partir de réactifs facilement accessibles et comment nous les avons utilisés pour contrôler la polymérisation radicalaire *via* le procédé RAFT.

La deuxième partie sera, quant à elle, consacrée à de nouvelles voies de synthèse d'agents de transfert multifonctionnels en vue de leur utilisation en ingénierie macromoléculaire, à travers la préparation de polymères en étoile par le procédé RAFT.

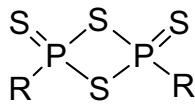
## **A. Amélioration du procédé RAFT par génération de dithioesters *in situ***

### **I. Rappels Bibliographiques**

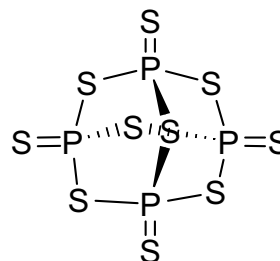
Dans l'étude bibliographique, nous avons présenté les différentes voies d'accès aux dithioesters. Pour la plupart, les méthodes mises en jeu utilisent des réactifs toxiques (CS<sub>2</sub> ou dérivés bromés) pouvant être rédhibitoires pour un développement industriel. De plus, elles nécessitent que les dithioesters soient isolés avant d'être utilisés en polymérisation radicalaire. Notre approche a consisté à recourir à des composés commerciaux tels que P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ou les réactifs de Davy pour générer l'agent de transfert *in situ*. Dans ce qui suit, nous décrivons l'intérêt que représentent de tels réactifs tétrathiophosphates cycliques en chimie organique « traditionnelle », avant de montrer comment nous avons tiré profit de cette chimie pour tenter d'améliorer le procédé RAFT.



Réactif de  
Davy



Réactif de  
Lawesson



P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>

Les composés thiophosphorés cycliques (réactifs de Lawesson, réactifs de Davy) sont souvent employés en chimie organique comme agents de sulfuration des groupements carbonylés pour la synthèse de thioamides, de thiopeptides, de thiolactames<sup>114,115</sup> et de dithioesters<sup>116,117</sup>. La structure de ces composés sera détaillée dans le chapitre 3 de cette thèse. La différence notable entre les réactifs de Lawesson et les réactifs de Davy tient à la capacité de ces derniers d'échanger leurs groupements thioalkyles avec les groupements hydroxyles d'une fonction acide carboxylique.

En d'autres termes, les réactifs de Davy permettent d'obtenir des dithioesters à partir d'acides carboxyliques, selon le schéma réactionnel proposé par Davy<sup>116</sup> dans le schéma 55. L'équipe de Davy a en particulier montré l'existence d'un intermédiaire de type thioester, identifié par RMN <sup>1</sup>H, résultat de l'échange entre le groupement hydroxyle et le groupement thioalkyle, sans proposer de véritable mécanisme.

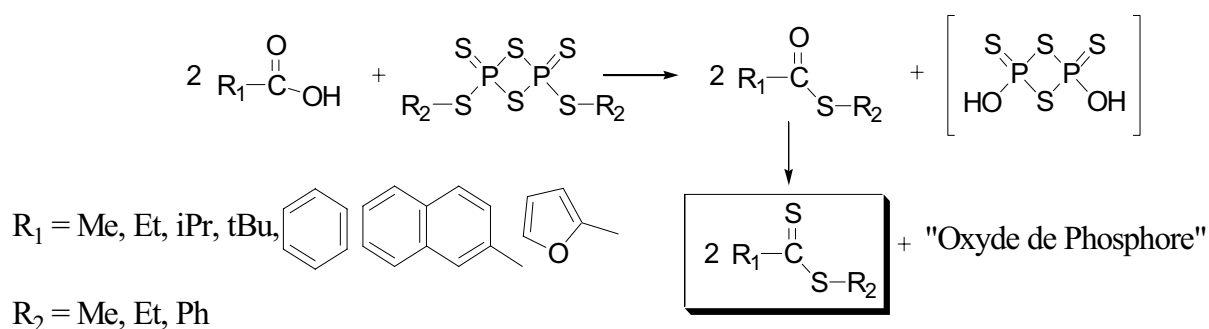


schéma 55 : Conversion d'un acide carboxylique en dithioester<sup>116,117</sup>

De manière générale, le mécanisme de thionation des groupements carbonylés en présence des réactifs de Davy est très peu discuté dans les articles publiés avant 2000. Paulussen<sup>118</sup> a récemment proposé l'existence d'un équilibre entre une forme monomère zwitterionique et dimère cyclique concernant les réactifs de type Lawesson (schéma 56). On peut dès lors suggérer que le mécanisme de thionation s'apparente à celui opérant dans la réaction de Wittig (intermédiaire oxaphosphétane) avec comme force motrice la formation de liaisons phosphore-oxygène (P=O), bien plus stables que les liaisons P=S.

<sup>114</sup> Pedersen, U.; Yde, B.; Youssif, N. M. ; Lawesson, S.-O. *Sulfur Letters* **1983**, *1*, 167.

<sup>115</sup> Yde, B.; Youssif, N. M. ; Pedersen, U.; Thomsen, I.; Lawesson, S.-O. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2047.

<sup>116</sup> Davy, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 457.

<sup>117</sup> Yokoyama, M.; Masegawa, Y.; Hatanaka, H.; Kawazoe, Y.; Imamoto, T. *Synthesis* **1984**, 827.

<sup>118</sup> Paulussen, H.; Vanderzande, D. *Polymer*, **2000**, *41*, 3121.

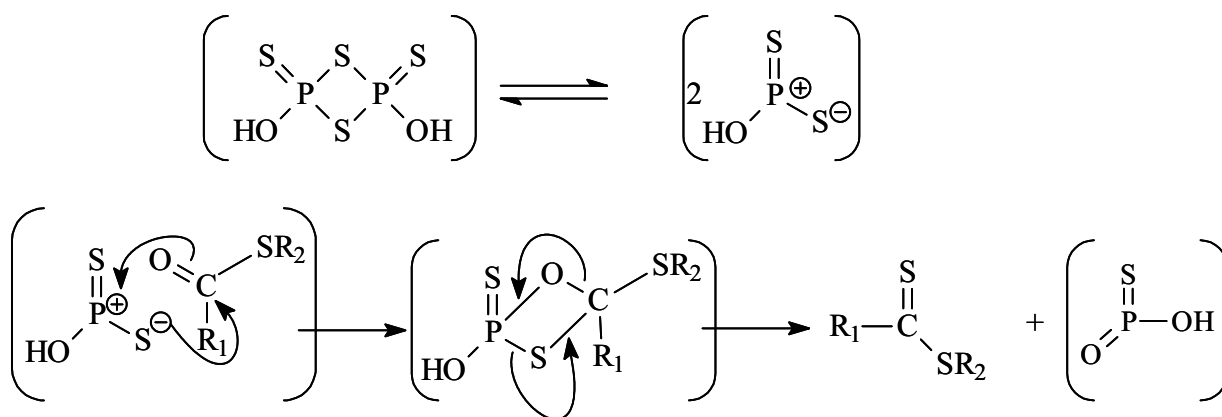


schéma 56 : Proposition de mécanisme pour la thionation des fonctions carbonyles

Davy et Metzner<sup>53</sup> ont rendu compte, il y a presque 20 ans, de l'utilisation d'un autre tétrathiophosphate cyclique, le P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, qui traité par un thiol (RSH) ou un alcool (ROH) et un acide carboxylique ZCOOH permet d'obtenir un dithioester ZC(=S)SR. Récemment Benicewicz et coll.<sup>55,56</sup> ont examiné cette réaction pour synthétiser toute une série de dithioesters porteurs de groupements fonctionnels et ont proposé un mécanisme dans lequel P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> jouerait un rôle « catalytique », mais ce mécanisme est discutable (cf. schéma 23, page 32). En effet, il faut garder à l'esprit, que la réaction entre P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> et le thiol conduit à la formation d'un réactif de Davy, comme l'ont montré plusieurs auteurs<sup>119,120</sup>. On peut donc penser que le mélange des trois réactifs (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, RSH, ZCOOH) induit d'abord la formation d'un réactif de Davy-R, capable ensuite de thioner l'acide carboxylique pour donner le dithioester, selon le schéma 55 montré précédemment.

## II. Objectifs

A notre connaissance aucune équipe n'a envisagé de conduire une polymérisation radicalaire en présence d'un mélange des réactifs tetrathiophosphates tels que les réactifs de Davy ou P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, avec un acide carboxylique comme nouveaux agents de contrôle. Un avantage majeur de cette approche serait l'obtention de polymères de structure bien définie par un procédé simple, en une seule étape, à partir de précurseurs bons marchés, *via* la formation *in situ* d'agent de transfert réversible. Ces aspects sont abordés dans la première partie de ce chapitre.

<sup>119</sup> Davy, H. *Sulfur Letters* **1985**, 3, 39.

<sup>120</sup> Ohms, G. ; Fleischer, U. ; Kaiser, V. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1995**, 1297.

## **B. Polymérisation radicalaire contrôlée via la formation de dithioesters in situ**

### **I. (Di)thionation de l'acide benzoïque par l'utilisation du réactif de Davy**

#### **1. Synthèse et caractérisation de dithioesters**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la synthèse de dithiobenzoate d'alkyle  $\text{PhC(=S)SR}$  par réaction entre les réactifs de Davy et l'acide benzoïque a déjà été décrite par Davy<sup>116</sup> d'une part et par Yokoyama<sup>117</sup> d'autre part. C'est en reprenant les conditions décrites par ces auteurs que nous avons effectivement pu isoler le dithiobenzoate de méthyle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(S)-S-CH}_3$  en faisant réagir le réactif de Davy-méthyle et l'acide benzoïque (tous deux commercialement disponibles) dans le toluène à 110°C. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du produit obtenu montre la présence de tous les pics attendus attestant de la bonne pureté chimique de ce dithioester (Chapitre IV ; Figure 43, page 162).

Un tel dithioester n'est cependant pas un candidat idéal pour une utilisation comme agent de contrôle par RAFT, le groupement méthyle partant étant peu enclin à fragmenter car le radical  $\text{CH}_3\cdot$  est peu stabilisé. L'introduction d'un groupement benzyle en  $\alpha$  du soufre est, *a priori*, mieux approprié pour polymériser le styrène par RAFT.

Ainsi, avons-nous préparé le dithiobenzoate de benzyle en faisant réagir l'acide benzoïque et le réactif de Davy-benzyle dans le toluène anhydre à 110°C, ce qui n'avait jamais été décrit dans la littérature. Notons que le réactif de Davy-benzyle n'est pas commercial et qu'il a dû être préparé au préalable à partir de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  et du thiol benzylique (schéma 57).

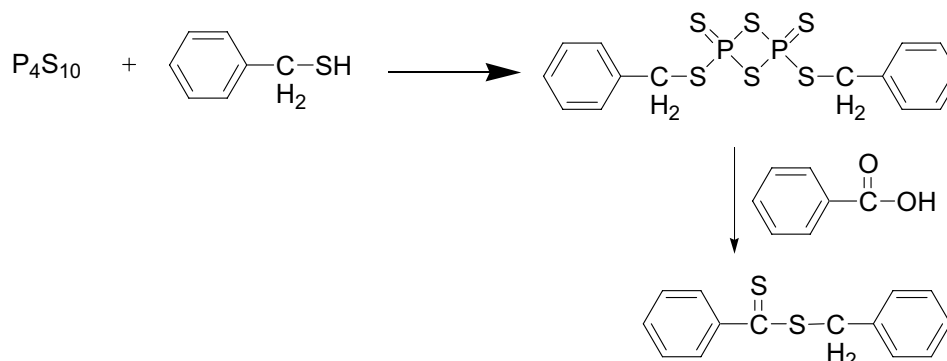


schéma 57 : synthèse de Davy-benzyle

A température élevée, le milieu réactionnel est homogène et prend une teinte rouge, coloration caractéristique du groupement dithiobenzoate. Après purification sur colonne

chromatographique (rendement = 70%), le produit est caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les attributions des différents signaux sont indiquées sur les Figure 5 et Figure 6. Une analyse par spectrométrie de masse a également confirmé la structure du produit attendu.

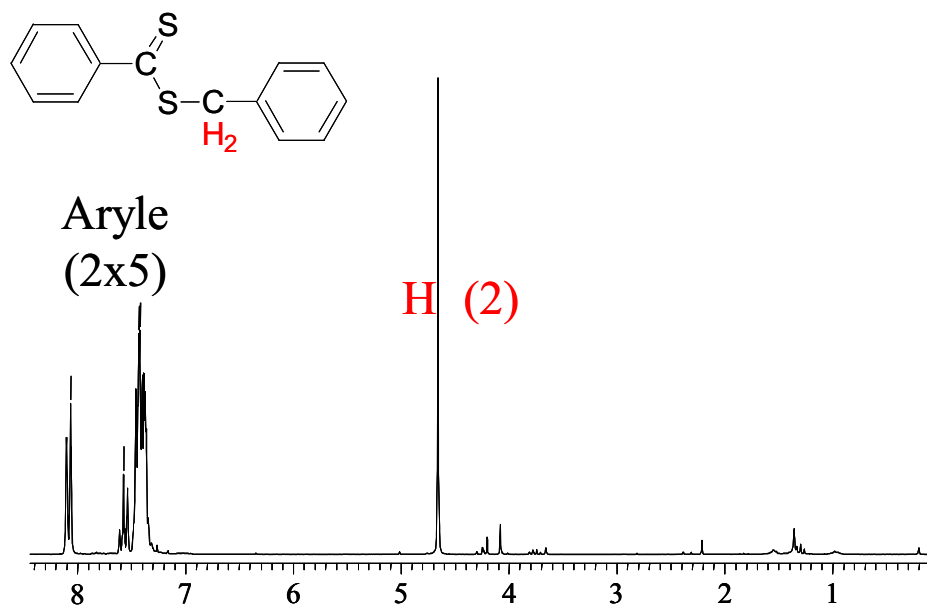


Figure 5 : RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{SCH}_2\text{Ph}$   
[ $\delta$  : 4,62 ppm (2H, s, C(S)S- $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 7,2-8,1 ppm (10H, m, Ph)]

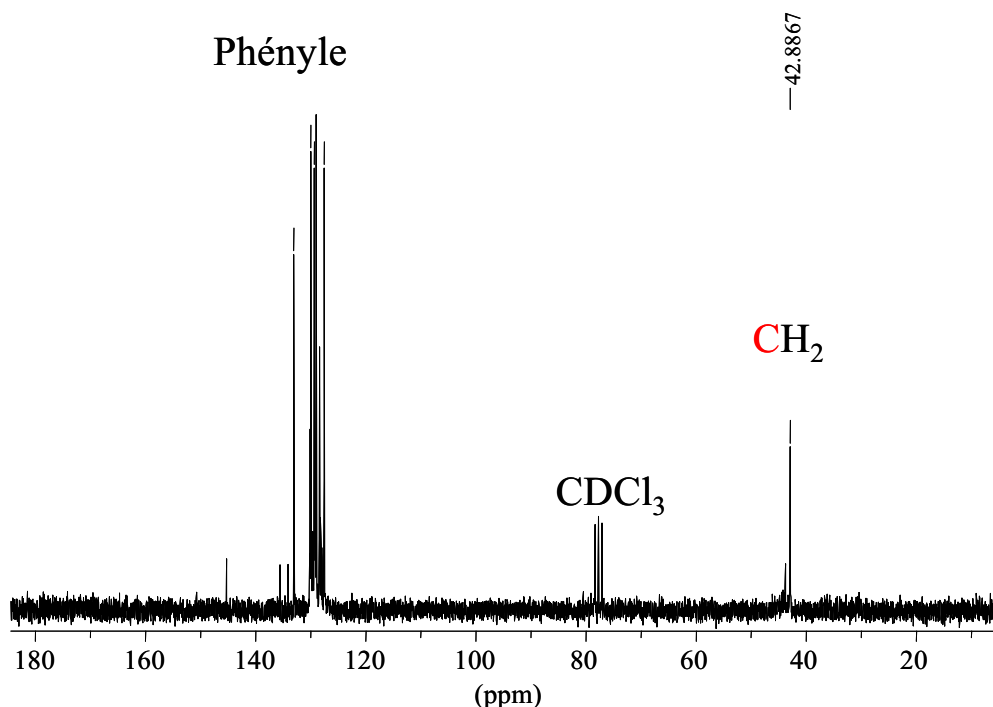


Figure 6 : RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph}$   
[ $\delta$  : 42,88 ppm ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ; 127-145 ppm (Ar) ; 224 ppm (C=S)]

## 2. Formation de dithioester et polymérisation *in situ*

Après avoir démontré que la réaction entre un réactif de Davy-R et un acide carboxylique ZCOOH conduit à la formation d'un dithioester ZC(=S)SR, des essais de polymérisation radicalaire du styrène ont été menés en introduisant ces deux réactifs *in situ*.

Comme le suggère le schéma 58, il est difficile de prédire ce qu'il advient des sous-produits de la réaction (oxyde de phosphore) notamment dans un contexte de polymérisation radicalaire.

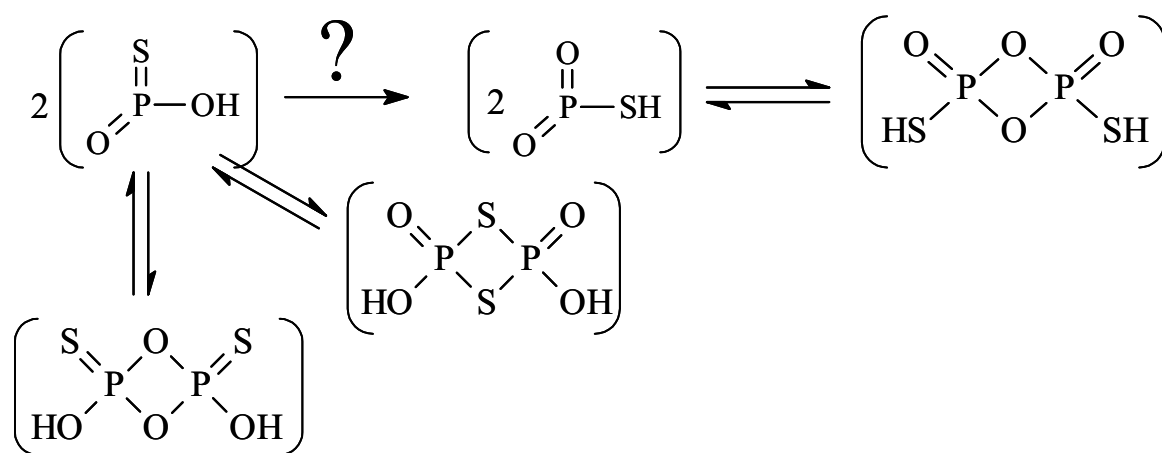


schéma 58 : Oxydes de phosphore putatifs

Une première série d'expériences a consisté à polymériser le styrène en masse à 110°C (amorçage thermique) en introduisant tous les réactifs (réactif de Davy, acide benzoïque, styrène) en début de réaction. Dans ces conditions, les prélèvements effectués au cours du temps ont montré une évolution croissante des masses molaires avec la conversion du styrène. Cependant, les chromatogrammes ont également révélé une distribution bimodale des masses molaires, probablement liée à l'excès de réactif de Davy utilisé. En effet, le réactif de Davy est lui-même capable d'interférer avec la polymérisation du styrène, ce qui sera discuté dans le chapitre 3 de cette thèse. Une partie des chaînes serait ainsi sous le « contrôle » du dithioester, l'autre sous celui du réactif de Davy.

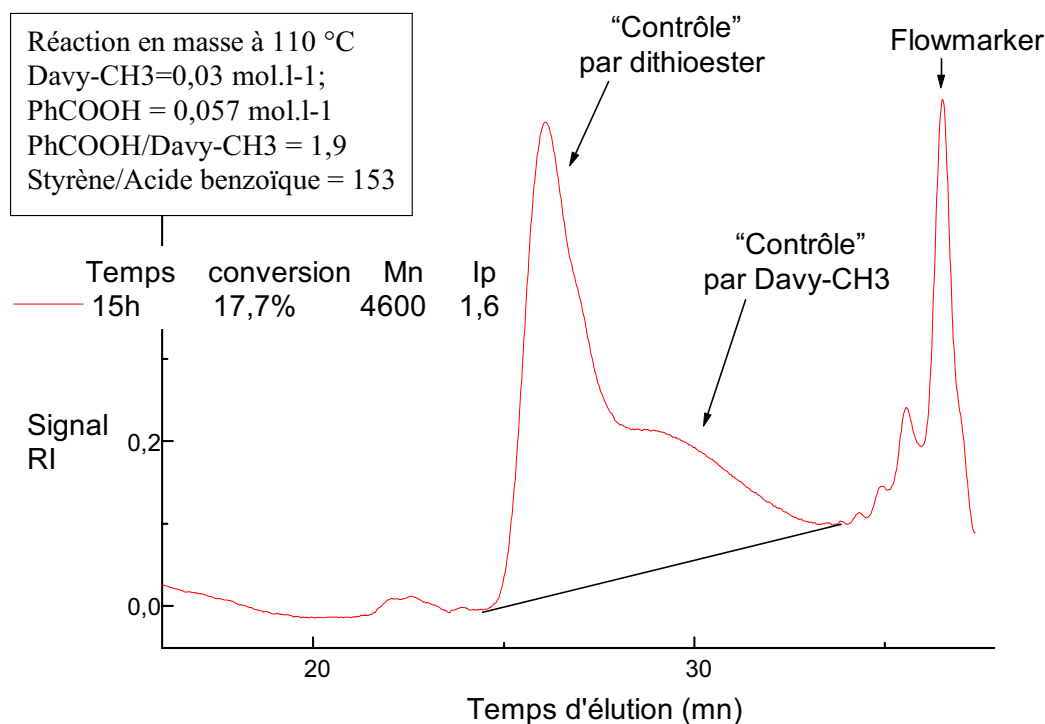


Figure 7 : Polymérisation du styrène à 110°C en présence de Davy-méthyle et de PhCOOH

Il s'est donc avéré nécessaire d'utiliser un excès d'acide carboxylique par rapport au réactif de Davy, afin d'éviter un contrôle « concurrent » de la polymérisation par ce dernier. Par la suite, un rapport molaire  $n\text{COOH}/\text{Davy}=2,1$  a été employé et les polymérisations ont été effectuées à 110°C sans amorceur ajouté.

Avec ces nouvelles conditions, les polymères obtenus sont néanmoins constitués d'une fraction non négligeable d'espèces oligomères ( $DP_n=3-4$ ) dont nous n'avons pas su expliquer la formation.

Nous avons alors opéré avec un générateur de radicaux libres, en l'occurrence l'AIBN, utilisé ici à 60°C pour polymériser le styrène. Au préalable l'acide carboxylique et le réactif de Davy ont été mis à réagir à 110°C (sans le monomère et l'amorceur) de manière à former le dithioester *in situ* par réaction entre l'acide carboxylique et le réactif de Davy.

### 2.1. Polymérisation du styrène

Dans ces conditions, les résultats obtenus pour la polymérisation du styrène avec les trois réactifs de Davy-R (R = CH<sub>3</sub>-, Ph- ou PhCH<sub>2</sub>-) ont été comparés. Le Tableau 5 résume les conditions expérimentales et les caractéristiques moléculaires des polymères obtenus pour les différents prélèvements.



**Tableau 5 : Polymérisation en solution à 60°C du styrène en présence d'acide benzoïque et de différents réactifs de Davy (R). Masse molaire visée = 10000 g.mol<sup>-1</sup>, AIBN= 20%/2Davy**

Entrée	R	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	I <sub>p</sub>
1	CH <sub>3</sub>	17.83	7	2600 (a)	1,14
2		118	50	15000	1,72
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.75	4	(b)	
4		44.5	17,5	2450	1,25
5		141.5	37,5	2740	1,53
6	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.25	5	400	1,06
7		4	15	500	1,1
8		7.5	22	1200	1,1
9		23	45	4000	1,05

(a) : distribution bi-modale ; (b) : domaine des faibles masses molaires

Une augmentation des masses molaires avec la conversion du styrène a été observée dans tous les cas. Les indices de polymolécularité décroissent dans l'ordre suivant Davy-Me < Davy-Ph < Davy-Bz. Le contrôle de ces polymérisations peut donc s'expliquer par la formation *in situ* des dithiobenzoates d'alkyle (méthyle, phényle, benzyle).

On peut cependant noter dans les deux premiers cas (entrées 1 à 5 du Tableau 5) que la réaction est particulièrement lente ce qui est probablement lié à la difficulté de fragmentation des groupements méthyle et phényle. Les conditions permettant de générer le dithiobenzoate de benzyle *in situ* s'avèrent, en effet, les mieux appropriées dans cette série (I<sub>p</sub><1,1). Cela s'explique par la plus grande capacité du groupement benzyle à fragmenter et à réamorcer la polymérisation du styrène.

On peut noter que les masses molaires moyennes en nombre expérimentales (M<sub>n</sub>) obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (CES) coïncident assez bien avec les masses

$$\overline{Mn} = \frac{[M]}{[PhCOOH]} \times Rdt \times 1,05$$

où [M] et [PhCOOH] sont, respectivement, les concentrations initiales en monomère et en acide benzoïque

Cela doit résulter du fait que la réaction entre le réactif de Davy et l'acide benzoïque produit le dithioester *in situ* avec un très bon rendement. En se référant au calcul du rapport entre M<sub>n</sub><sub>exp</sub> et M<sub>n</sub><sub>théo</sub>, nous pouvons estimer que le rendement de synthèse du dithioester est d'environ 90%, dans les conditions que nous avons employées. Il importe de préciser que ces expériences sont reproductibles.

Cependant, on observe qu'avec une quantité d'AIBN de 20% molaire par rapport à l'acide benzoïque, la polymérisation s'arrête après 45% de conversion. Nous avons alors augmenté les quantités initiales d'AIBN ; les résultats de ces expériences sont résumés dans le Tableau 6.

**Tableau 6 : Polymérisation du styrène en présence de Davy-Benzyle et d'acide benzoïque en faisant varier la quantité d'AIBN, Masse visée=10000 g.mol<sup>-1</sup>**

Entrée	AIBN	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	I <sub>p</sub>
1	20%	1.25	5	400	1,06
2		4	15	500	1,1
3		7.5	22	1200	1,1
4		23	45	4000	1,05
5		48	46	4100	1,08
6	40%	1	2	(a)	
7		3.25	6	550	1,14
8		5.17	10.5	850	1,33
9		20.17	45	3800	1,23
10		69		5800	1,27
11	60%	1.83	5	530	1,08
12		4.83	9	1340	1,2
13		8	20	2950	1,24
14		22	64	8100	1,41
15		32	76	8830	1,50

Si ces nouvelles expériences témoignent du fait que l'on peut atteindre des taux de conversion du monomère plus élevés avec des quantités croissantes d'AIBN (40% et 60%), on constate dans le même temps une augmentation de l'indice de polymolécularité. Cet élargissement de la distribution des masses molaires s'explique par une augmentation du nombre de chaînes mortes liée à l'utilisation croissante de l'amorceur.

La Figure 9 représente la superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des échantillons obtenus à l'issue de la réaction réalisée avec le réactif de Davy-benzyle et l'acide benzoïque (entrée 11-15, Tableau 6). L'évolution des masses molaires avec la conversion du monomère indique un degré de contrôle certain de la polymérisation du styrène dans ces conditions malgré un élargissement progressif de la distribution des masses molaires.

L'utilisation de proportions supérieures (> 20%) d'AIBN, introduit de manière progressive, aurait certainement permis de consommer, sinon totalement, une plus grande part de monomère.

Quoiqu'il en soit, nous avons tracé sur la Figure 8 l'évolution de  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  en fonction du temps et avons observé une période d'inhibition (au début de la réaction). Ce phénomène a déjà été constaté avec de tels dithioesters et fait actuellement l'objet d'un débat dans la littérature, ce qui a été discuté dans la partie bibliographique.

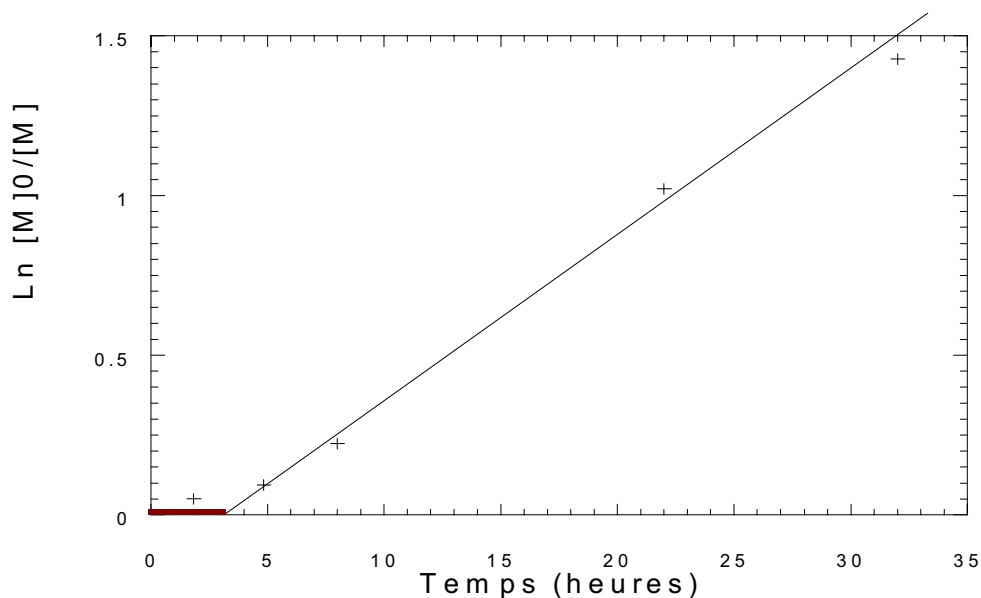


Figure 8 :  $\ln [M]_0/[M]$  en fonction du temps

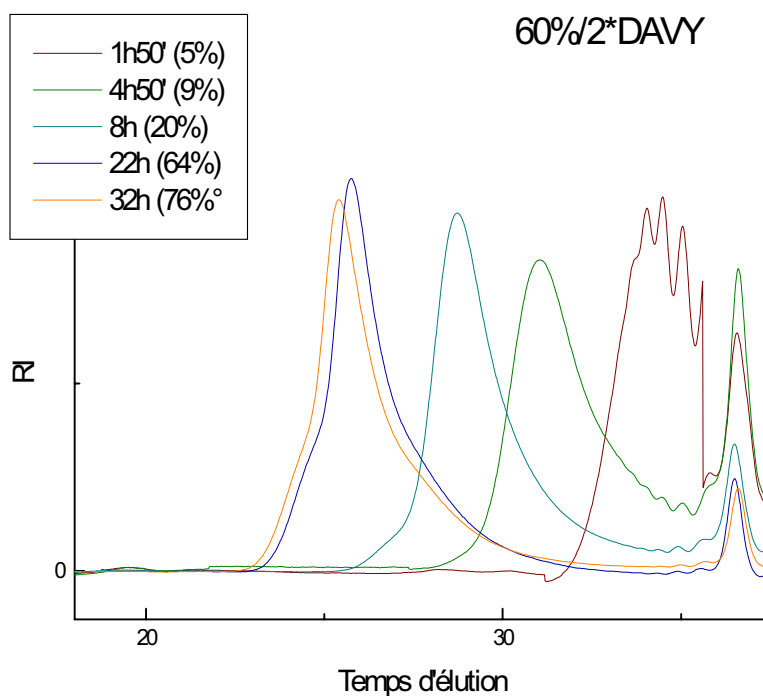


Figure 9 : Polymérisation du styrène en présence de Davy-Benzyle et d'acide benzoïque avec 60% D'AIBN/ [PhCOOH] ; (entrée 11-15, Tableau 6)

## 2.2.Synthèse de copolymères à blocs

En appliquant le même protocole au cas de la polymérisation des acrylates d'alkyle, des résultats similaires ont été obtenus. Des réactions d'extension de chaînes ont ensuite permis d'obtenir des copolymères à blocs.

La Figure 10 illustre en particulier la possibilité de préparer un copolymère à blocs du type poly[(acrylate de méthyle)-b-styrène], à partir du réactif de Davy benzyle et d'acide benzoïque. Le copolymère à blocs a été obtenu par polymérisation du styrène à partir du poly(acrylate de méthyle) précurseur, utilisé comme macro-agent de transfert. Après extension de chaîne, on note bien un déplacement du chromatogramme dans le domaine des fortes masses molaires, témoignant de la formation d'un copolymère diblocs avec un minimum de polymère précurseur résiduel.

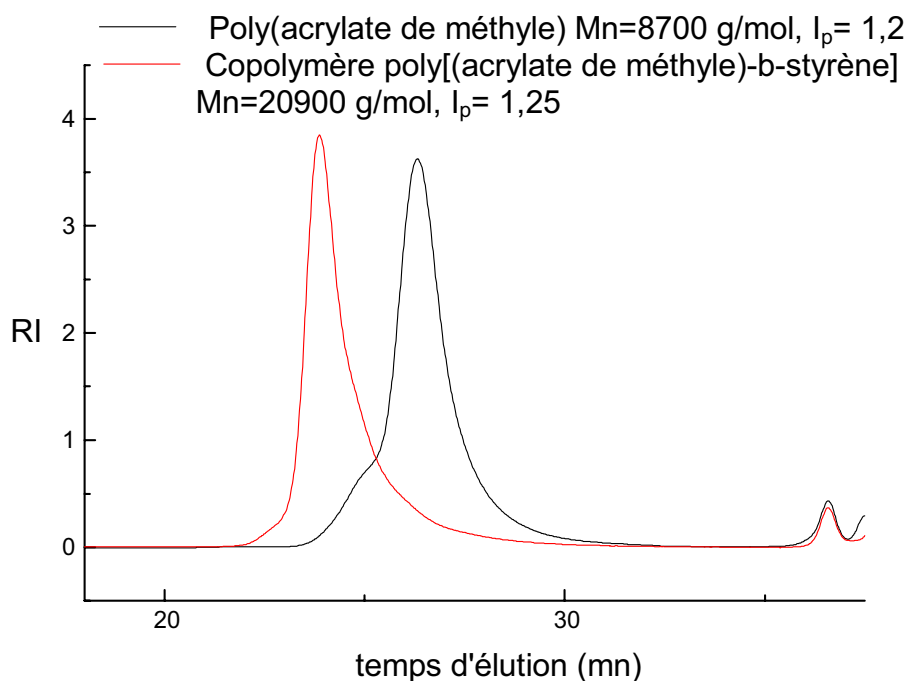


Figure 10 : superposition des chromatogrammes d'un bloc polyacrylate de méthyle et du copolymère à blocs poly[(acrylate de méthyle)-b-styrène]

En résumé, la polymérisation du styrène et des acrylates d'alkyle peut être contrôlée par la formation *in situ* de dithiobenzoate d'alkyle généré à partir de réactifs facilement accessibles, l'acide benzoïque et les réactifs de Davy-alkyle.

Il est bien sûr envisageable d'appliquer cette voie de synthèse à d'autres types d'acides dérivés de l'acide benzoïque portant, des groupements fonctionnels comme substituant du cycle phényle.

## **II. (di)thionation de l'acide benzoïque par l'utilisation de $P_4S_{10}$**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au produit de la réaction entre  $P_4S_{10}$  et un acide carboxylique, en l'absence de thiol. A notre connaissance, une telle réaction n'a jamais été décrite dans la littérature.

Quand les deux réactifs sont introduits avec un rapport molaire  $PhCOOH/P_4S_{10} = 2,1$  en présence de styrène dans un procédé en une seule étape effectué à  $110^\circ C$ , on provoque l'auto-amorçage thermique du monomère dans des conditions homogènes. On note au préalable que le mélange réactionnel devient immédiatement rouge. L'échantillon prélevé après 50 heures de réaction correspond à un polystyrène de masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 5800 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $I_p = 1,4$  pour une conversion de 34%. Ce résultat est à comparer avec celui d'une polymérisation conventionnelle ( $M_n = 317000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $I_p = 2$ ). Il semble bien que l'on induise le contrôle de la polymérisation en introduisant  $PhCOOH$  et  $P_4S_{10}$  comme additifs.

Une autre expérience conduite cette fois en présence d'AIBN a fourni des résultats totalement différents (Tableau 7, Figure 11). On note, en effet, qu'en faisant réagir à  $110^\circ C$  les trois réactifs, en l'occurrence  $P_4S_{10}$ , AIBN et  $PHCOOH$ , on améliore nettement la qualité du contrôle.

**Tableau 7 : Polymérisation du styrène à  $60^\circ C$  en présence de  $P_4S_{10}$  et d'acide benzoïque et d'AIBN**

Entrée	AIBN ( $110^\circ C$ )	Temps	Conversion	$M_n$	$I_p$
1	non	17h50'	9%	1600	1,78
2	<b>oui</b>	15h30'	19%	3300	1,11

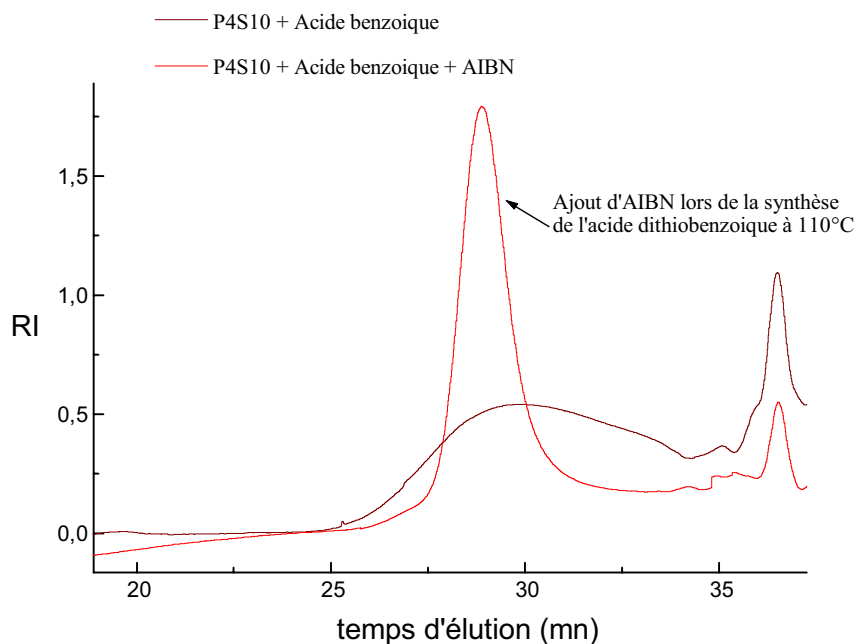


Figure 11 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des polystyrènes issus des réactions en présence de  $P_4S_{10}$  et d'acide benzoïque avec ou sans AIBN.

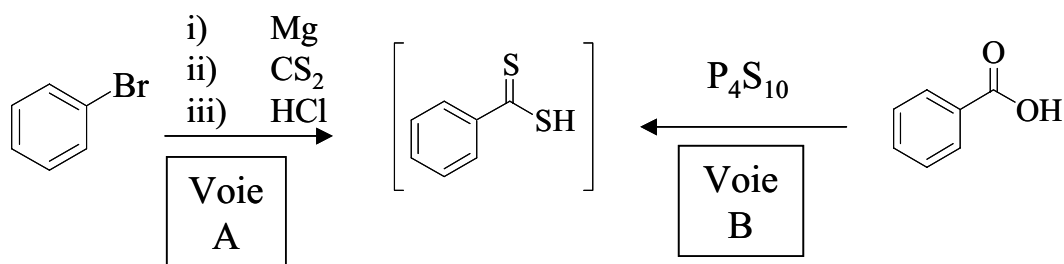
Il apparaît donc que l'introduction d'une source de radicaux exerce un effet bénéfique pour le contrôle de la polymérisation. Les questions qui découlent de ces observations sont donc les suivantes :

- Quel est l'agent de contrôle formé *in situ* lorsque l'on polymérise le styrène en présence de  $P_4S_{10}$  et d'acide benzoïque sans AIBN ajouté ?
- Génère-t-on ce même agent lorsque l'on ajoute de l'AIBN ? Pourquoi améliore-t-on encore le contrôle dans ce dernier cas ?

Pour répondre à la première question, nous avons émis l'hypothèse de la formation intermédiaire de l'acide dithiobenzoïque ( $PhC(=S)SH$ ), à partir de l'acide benzoïque et de  $P_4S_{10}$ , bien qu'une telle réaction n'ait jamais été décrite dans la littérature.

L'acide dithiobenzoïque est en fait un composé instable, généralement préparé à partir d'un réactif de Grignard lui-même obtenu à partir du bromobenzène et de magnésium. Le réactif de Grignard est ensuite condensé avec le disulfure de carbone ( $CS_2$ ), puis le mélange est traité par de l'acide chlorhydrique.

- Voie A : telle que décrite dans la référence 48
- Voie B : Nouvelle voie envisagée



On peut mentionner que Pan et coll.<sup>64</sup> ont récemment démontré que l'acide dithiobenzoïque peut être utilisé comme additif pour la polymérisation radicalaire puisqu'il conduit, *in situ*, à la formation de dithioester permettant le contrôle de la polymérisation du styrène, des acrylates et du méthacrylate de méthyle amorcé par l'AIBN. Pour expliquer leurs résultats, ces auteurs se sont référés aux travaux de Oae et coll.<sup>49</sup> et de Levesque et coll.<sup>121,122,123</sup> qui ont montré que l'addition d'un monomère sur l'acide dithiobenzoïque conduit à un dithioester. Ces auteurs avaient observé que selon la structure de l'oléfine, l'addition ionique s'effectue soit selon un mécanisme de type Michael, soit de type Markownikoff (voir partie bibliographique pour plus de détails page 31, schéma 20).

Dans notre cas, il est donc vraisemblable que nous ayons induit la formation *in situ* du dithiobenzoate de phényl-2-éthyle, à partir de l'acide dithiobenzoïque et du styrène ; un tel dithioester, avec son groupement fragmentant secondaire est, en effet, tout à fait capable de contrôler la polymérisation du styrène.

Dans leur étude, Pan et coll.<sup>64</sup> avaient justifié le contrôle de la polymérisation du MMA en masse à 100°C en présence d'AIBN et d'acide dithiobenzoïque en invoquant la formation d'un dithioester, qui d'après le schéma réactionnel proposé par Oae comporte un groupement primaire (schéma 59).

<sup>121</sup> Levesque, Tabak, *C R Hebd Seance Acad Sci Ser C*, **1975**, 280, 1289

<sup>122</sup> Levesque, *Bull Soc Chim Fr*, **1976**, 7-8, 1145

<sup>123</sup> Levesque, *Bull Soc Chim Fr*, **1976**, 7-8, 1156

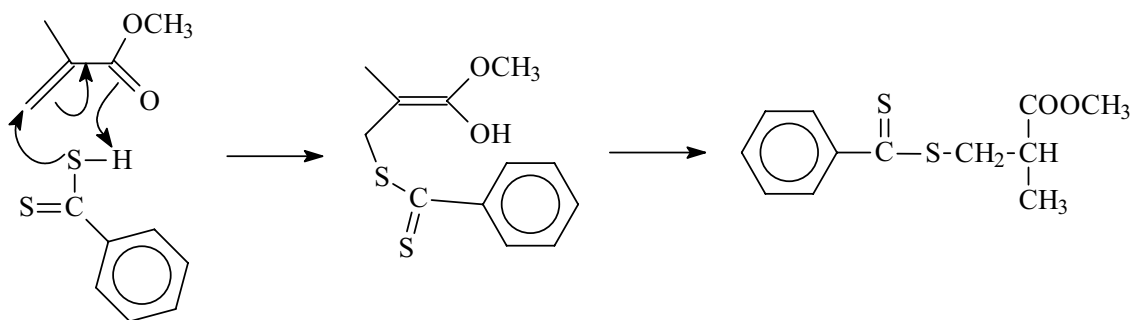


schéma 59 : formation d'un dithioester selon le schéma réactionnel décrit par Oae<sup>49</sup>.

Or, un tel dithioester ne peut pas garantir un bon contrôle de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle, le groupement primaire étant peu enclin à fragmenter, contrairement à un radical tertiaire (schéma 60). Il semble donc légitime de penser que le caractère contrôlé de leur réaction de polymérisation est lié à une réaction préalable entre l'acide dithiobenzoïque et l'AIBN.

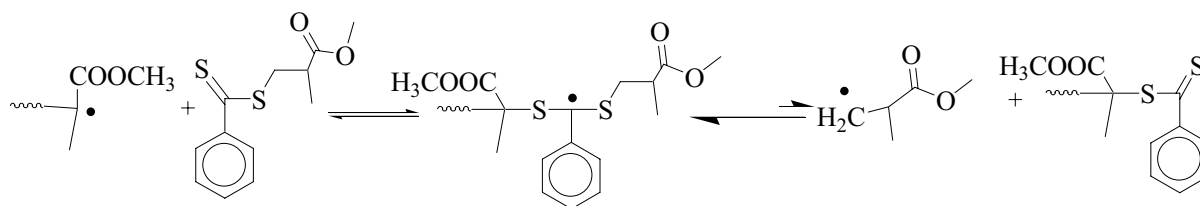
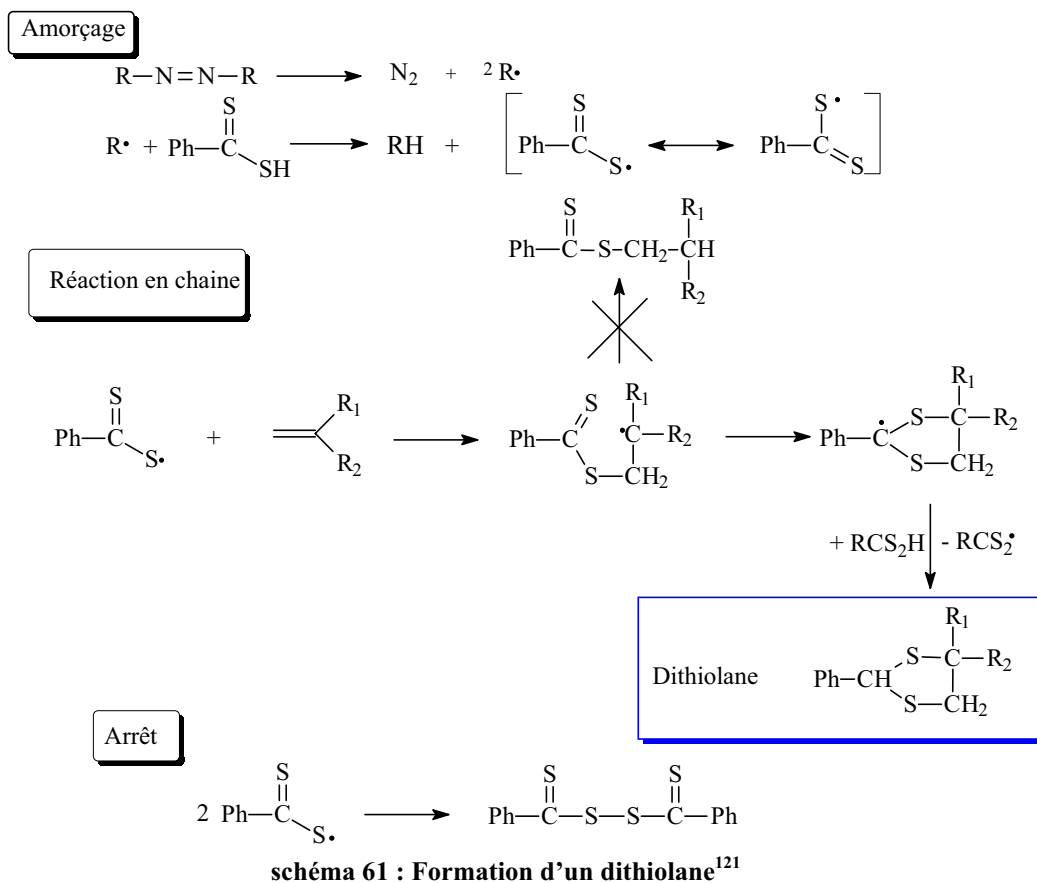


schéma 60 : Fragmentation d'un radical tertiaire favorisée par rapport à un radical primaire

Des travaux antérieurs décrits par l'équipe de Levesque<sup>121-123</sup> avaient bien fait état du fait que l'acide dithiobenzoïque agissait comme simple agent de transfert au cours de la polymérisation du styrène. Dans le cadre de cette étude, l'acide dithiobenzoïque utilisé en proportion équimolaire du styrène et en présence d'AIBN n'avait pas donné lieu dans ce cas à la formation d'un dithioester, mais à celle d'un dithiolane selon le mécanisme réactionnel représenté dans le schéma 61.





Afin de vérifier que l'acide dithiobenzoïque est bien l'intermédiaire issu de la réaction entre  $P_4S_{10}$  et l'acide benzoïque, nous avons entrepris différentes réactions qui nous ont permis d'isoler les dithioesters correspondants.

## 1. Réaction entre $P_4S_{10}$ et l'acide benzoïque avec ou sans AIBN : isolation des agents intermédiaires

Ces séquences de réactions sont résumées par le schéma 62

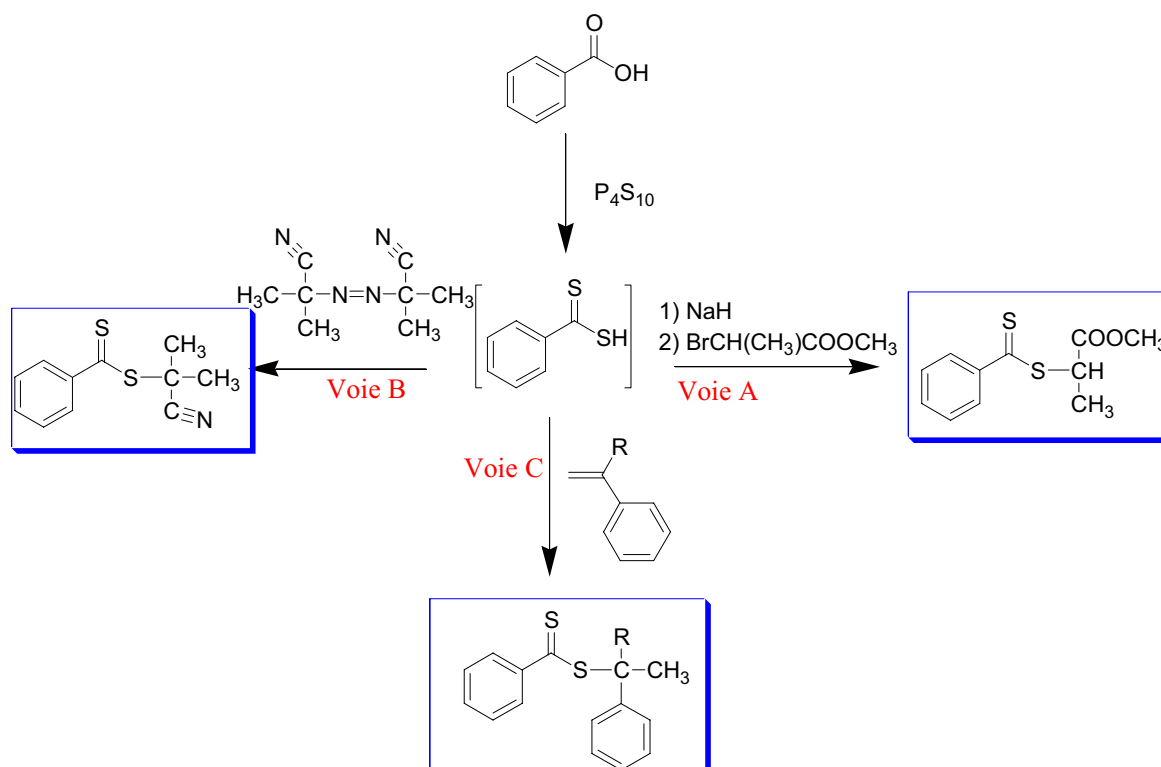


schéma 62 :trois voies de synthèse de dithioester à partir de l'acide dithiobenzoïque

### 1.1.Réaction entre l'acide benzoïque, $P_4S_{10}$ et le 2-bromopropionate de méthyle (voie A)

Nous n'avons pas tenté d'isoler l'acide dithiobenzoïque en raison de son instabilité. Un traitement chimique subséquent avec de l'hydrure de sodium conduit à la formation du dithiobenzoate de sodium. Bien que cette base soit plus stable que son acide conjugué, nous n'avons pas non plus cherché à l'isoler. Son transfert en milieu organique (voir partie expérimentale) a finalement permis de le faire réagir avec un dérivé bromé, le 2-bromopropionate de méthyle (schéma 62, Voie A) pour générer le dithioester correspondant. Il s'agit là de la technique la plus usuelle pour l'obtention d'un dithioester (voir partie bibliographique page 30).

Après purification, les caractérisations par RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  (Figure 12) et par spectrométrie de masse ont permis d'identifier sans ambiguïté le dithiobenzoate de propionyle, conformément au schéma réactionnel proposé.

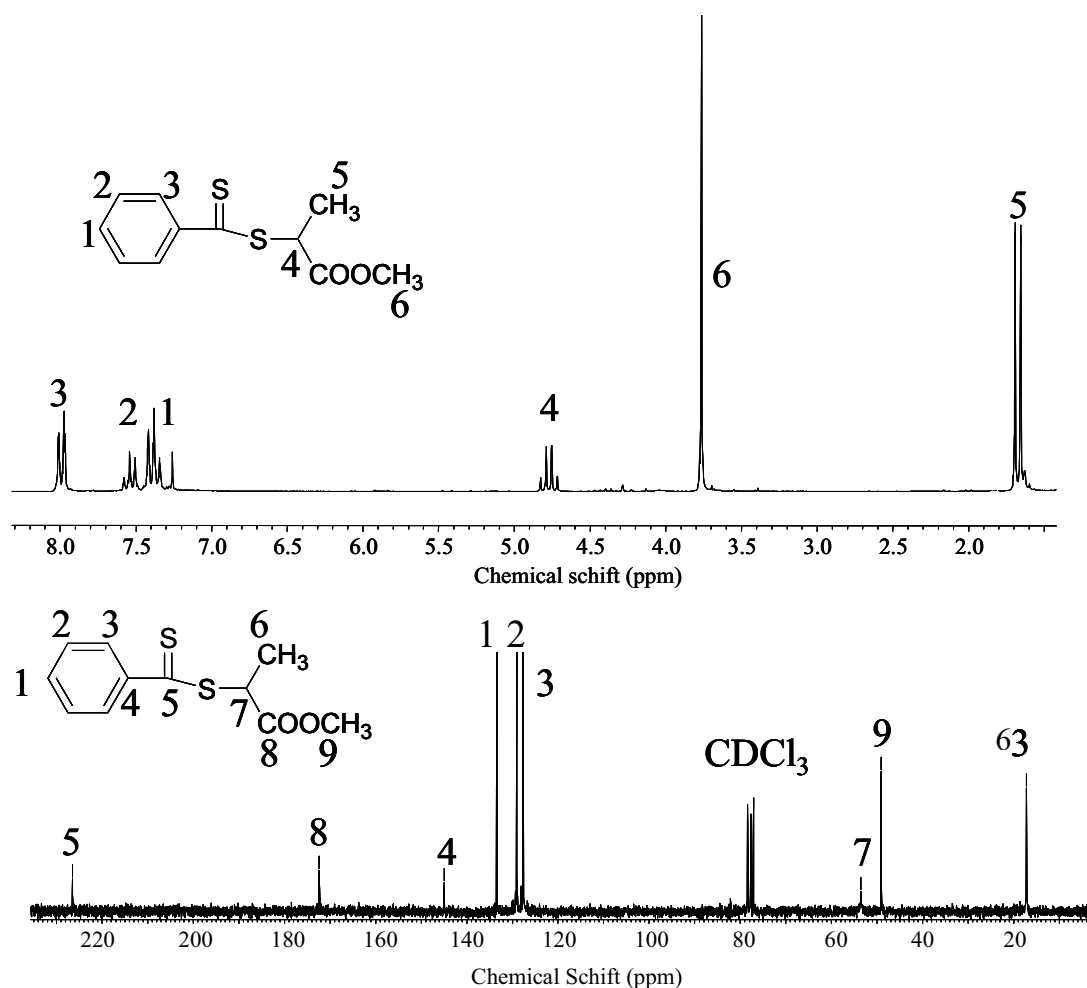


Figure 12 : spectre de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du dithiobenzoate de propionyle

L'obtention d'un tel dithioester est une bonne preuve que l'acide benzoïque réagit avec  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  en formant l'acide dithiobenzoïque.

### 1.2. Réaction entre l'acide benzoïque, $\text{P}_4\text{S}_{10}$ et l'AIBN (voie B, schéma 62)

En chauffant ces trois réactifs dans le toluène à  $110^\circ\text{C}$  (cf. partie expérimentale), on obtient un mélange homogène qui devient rouge après quelques minutes. Après purification (voir partie expérimentale), un composé se présentant comme une huile rouge est isolé et caractérisé par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (Figure 13) et par spectrométrie de masse. Tous les pics observés sur les spectres peuvent être attribués sans ambiguïté et on peut identifier le dithiobenzoate de cyanoisopropyle.

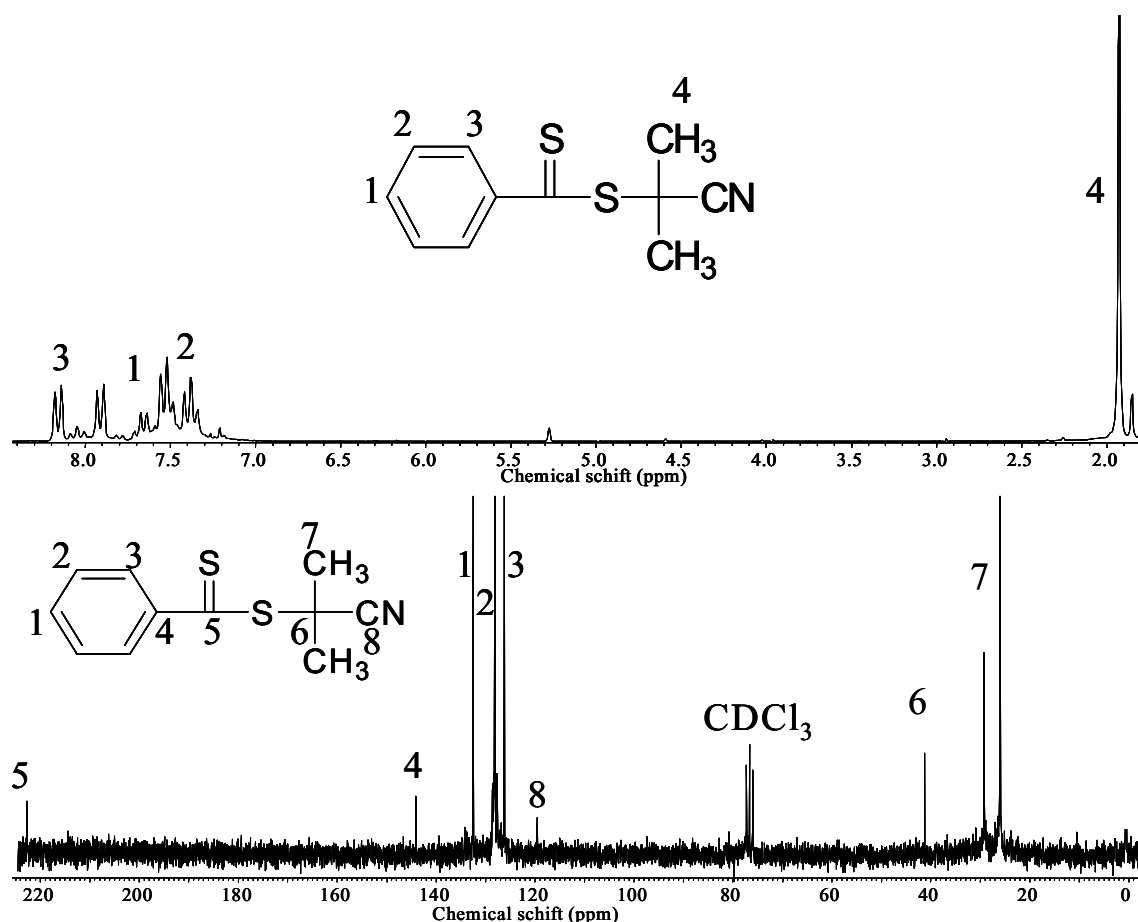


Figure 13 :RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{-S-C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$  [ $\delta$  : 1,9 ppm (6H, s, 2\* $\text{CH}_3$ ) 7,4 ppm (2H, dd, meta-ArH) ; 7,6 ppm (1H, dd, para-ArH) ; 7,9 ppm (2H, d, ortho-ArH)]

RMN  $^{13}\text{C}$  : [ $\delta$  : 27 ppm ( $\text{CH}_3$ ) ; 42,3 ppm ( $\text{C}(\text{CN})$ ) ; 120,6 ppm ( $\text{CN}$ ) ; 127,3 , 129,2 , 133,5 , 145,1 (ArC), 223,75 ppm ( $\text{C}=\text{S}$ )]

Pour expliquer la formation de ce dithioester, nous proposons la séquence réactionnelle décrite par la voie B du schéma 62 , fondée sur un mécanisme radicalaire.

L'équipe de Levesque avait déjà prouvé que l'acide dithiobenzoïque n'est pas inerte en présence d'une source de radicaux comme l'AIBN. Plus récemment, les groupes de Zard<sup>50</sup> et de Rizzardo<sup>51</sup> ont proposé une voie similaire pour la synthèse de dithioesters et de xanthates fonctionnels, à partir de disulfure de dialkyle et de réactif diazoïques fonctionnels (voir partie bibliographique, page 31).

Le mécanisme réactionnel de formation du dithiobenzoate de cyanoisopropyle est proposé schéma 63 et s'inspire des travaux cités précédemment.

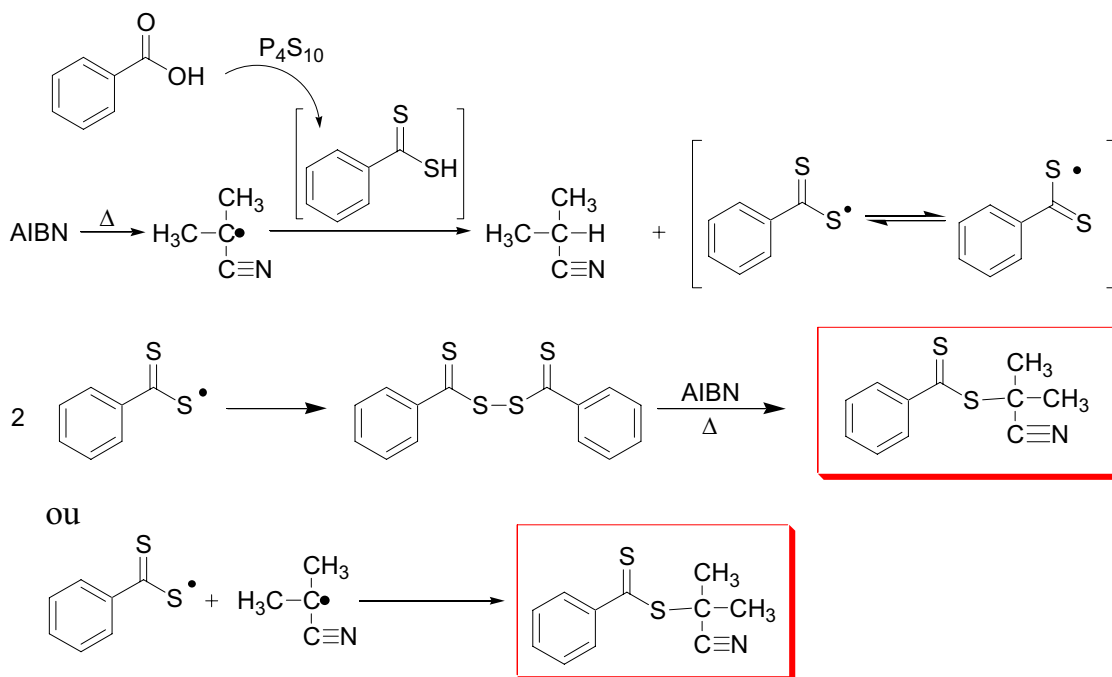


schéma 63 : Mécanisme de formation du dithiobenzoate de cyanoisopropyle

Fort de ces enseignements, nous avons par la suite envisagé de générer le dithiobenzoate de cyanoisopropyle *in situ*, préalablement à l'addition du monomère ; ceci est décrit dans la partie suivante.

Nous pouvons souligner que nous n'avons pas tenté de former un dithioester par la voie C (schéma 62), car les dithiobenzoates d'alkyle formés n'offriraient pas d'avantage en comparaison du dithiobenzoate de cyanoisopropyle pour la polymérisation *via* RAFT.

## 2. Formation *in situ* du dithiobenzoate de cyanoisopropyle et polymérisation radicalaire du MMA

Avec un tel dithioester formé *in situ* contenant l'un des meilleurs groupes partants radicalaires, en l'occurrence le groupement cyanoisopropyle, on pouvait envisager de polymériser le méthacrylate de méthyle de manière contrôlée *via* le procédé RAFT.

### 2.1.Synthèse du PMMA

D'un point de vue pratique, l'étape préliminaire consiste à mélanger  $P_4S_{10}$ , l'acide benzoïque et une première charge d'AIBN dans le toluène à  $110^\circ C$  durant 30 minutes. Après avoir refroidi le mélange à  $60^\circ C$ , on ajoute alors le monomère et une nouvelle quantité d'AIBN pour démarrer la polymérisation. Les résultats sont résumés dans le Tableau 8 et la

Figure 15 montre la réponse réfractométrique de la superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des échantillons de PMMA obtenus. On constate que les masses molaires augmentent linéairement avec la conversion du monomère avec des valeurs de l'indice de polymolécularité inférieures à 1,3. Ces données témoignent du bon contrôle de la polymérisation du méthacrylate de méthyle *via* la formation, *in situ*, du dithiobenzoate de 2-cyanopropan-2-yle.

On note néanmoins que les masses molaires moyennes en nombre expérimentales ( $M_n = 42700 \text{ g.mol}^{-1}$ ) sont supérieures à celles prévues théoriquement ( $M_n = 10000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), en faisant l'hypothèse d'une réaction quantitative entre l'acide benzoïque,  $P_4S_{10}$ , et l'AIBN pour former le dithioester. En d'autres termes, l'écart entre ces valeurs théoriques et expérimentales reflète probablement le rendement partiel (20%) d'une telle réaction que nous n'avons d'ailleurs pas cherché à optimiser. On peut néanmoins préciser qu'une autre série d'expériences effectuées dans les mêmes conditions aboutit aux mêmes résultats, attestant de la reproductibilité de notre approche.

**Tableau 8 : Polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle à 60°C en solution dans le toluène en présence de  $P_4S_{10}$ , d'acide benzoïque et d'AIBN.**

**Etape préliminaire :**  $[\Phi\text{COOH}] = 0,061 \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $\Phi\text{COOH}/P_4S_{10} = 4,2$  ;  $[\text{AIBN}]_0/\Phi\text{COOH} = 2,76$ .  
**Polymérisation :**  $[\text{AIBN}]_1 = 0,0135 \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $[\text{MMA}] = 5,82 \text{ mol.l}^{-1}$

Prélèvement	Temps (h:mn)	Conversion (%)	Masse moyenne en nombre (g/mol)	Indice de polymolécularité
1	0:37	11.2	6300	1.3
2	1:15	18.2	9200	1.25
3	2:15	32.3	14900	1.2
4	3:05	42.5	18700	1.19
5	17:05	100	42700	1.25

(a) : Pour une formation quantitative du dithioester  $DP_n^{\text{théorique}} = 100$

L'évolution de  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  en fonction du temps est par ailleurs montrée Figure 14. On n'observe pas dans ce cas de période d'inhibition avec le dithiobenzoate de cyanoisopropyle formé *in situ* pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle, conformément aux données récentes de la littérature<sup>69</sup> relatives à l'utilisation de ce même dithioester.

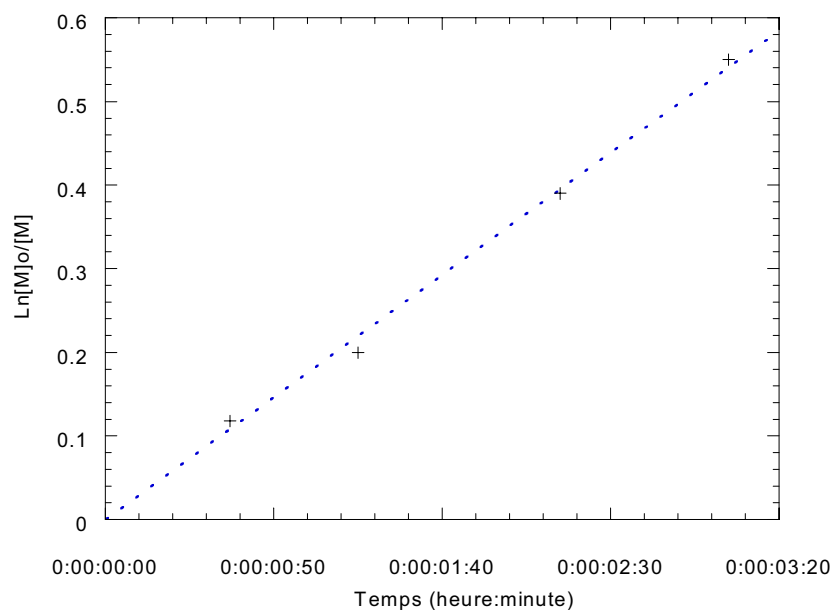


Figure 14 :  $\text{Ln } [M]_0/[M]$  en fonction du temps pour la réaction de polymérisation du MMA en présence de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , d'acide benzoïque et d'AIBN (voire Tableau 8)

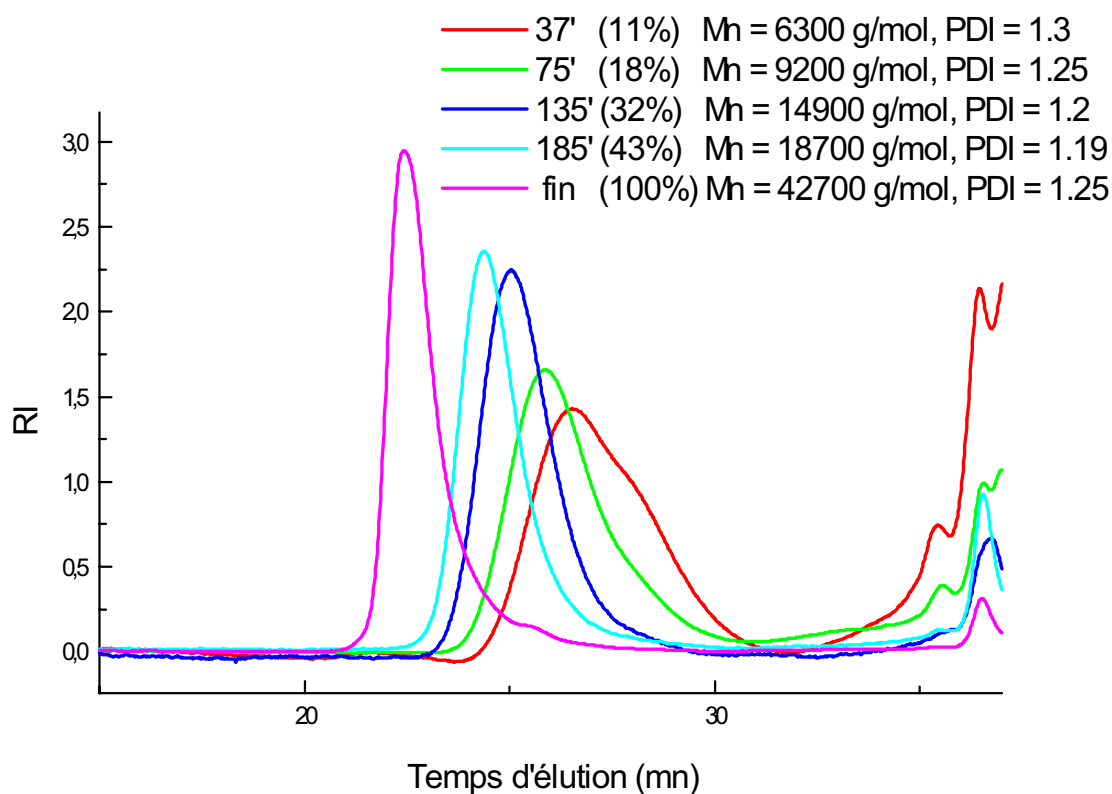


Figure 15 : Superposition des traces CES (signal réfractométrique) des échantillons PMMA obtenus par la réaction en présence de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , d'acide benzoïque et d'AIBN (voire Tableau 8)

L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  d'un poly(méthacrylate de méthyle) de faible masse molaire ( $M_n(\text{SEC}) = 1800 \text{ g/mol}$ ) issu d'une telle réaction est montré sur la Figure 16. Le spectre

montre bien la présence en bout de chaîne du groupement phényle du groupement dithiobenzoate.

De plus, l'analyse par UV permet de détecter un signal à 310 nm caractéristique de l'absorbance du chromophore dithiocarbonylé  $-S(C=S)-$  présent à l'extrémité de la chaîne polymère.

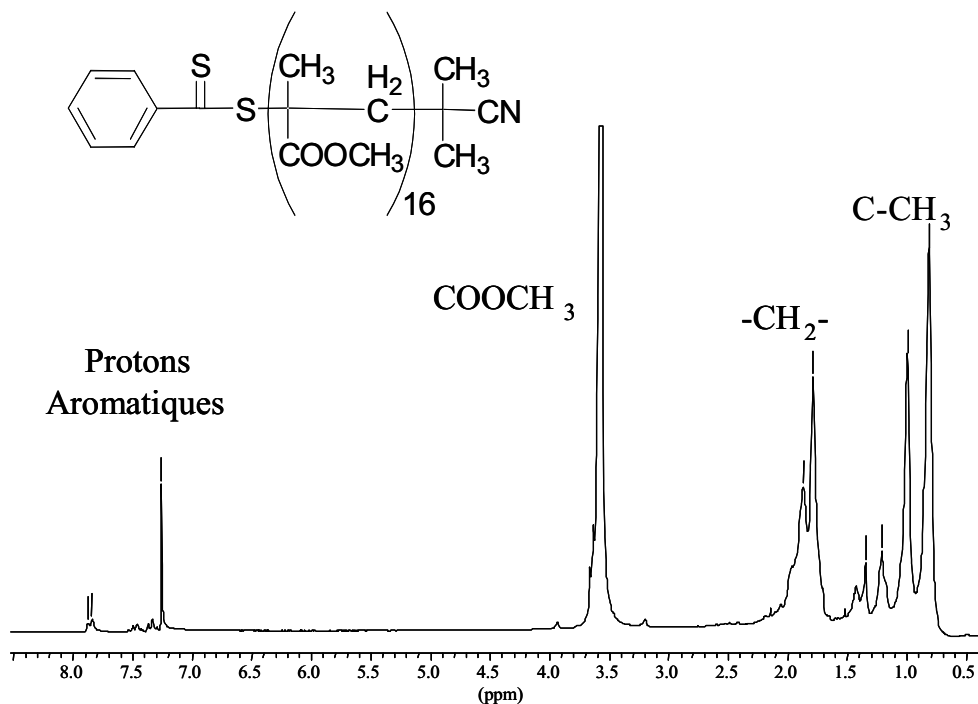


Figure 16 : RMN  $^1\text{H}$  d'un PMMA de masse  $1800 \text{ g.mol}^{-1}$  synthétisé en présence de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , acide benzoïque et d'AIBN

En résumé, la formation *in situ*, du dithiobenzoate de cyanoisopropyle à partir de l'acide benzoïque, de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  et de l'AIBN permet de contrôler la polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle. La formation intermédiaire de l'acide dithiobenzoïque à partir de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  et  $\text{PhCOOH}$  a été clairement démontrée. Reste cependant à optimiser ces synthèses de manière à obtenir une meilleure corrélation entre les masses molaires du polymère obtenu avec la quantité d'acide benzoïque incorporée au départ.

Nous renvoyons à nouveau le lecteur vers le schéma 62 (page 86) illustrant les possibilités de synthèse de dithioesters *via* la formation intermédiaire de l'acide dithiobenzoïque.

### III. Conclusion

La polymérisation radicalaire contrôlée *via* le procédé RAFT a été mise en œuvre à partir de la réaction entre un tétrathiophosphate cyclique facilement accessible ( $\text{P}_4\text{S}_{10}$  ou réactifs de Davy) suivie de l'addition du monomère et d'une source de radicaux. Entre autres



avantages de cette approche, on peut mentionner sa grande simplicité sur le plan expérimental et l'emploi de réactifs non toxiques.

Transposée à des précurseurs carboxyliques multifonctionnels pour la préparation ultérieure de polymères  $\alpha, \omega$  téléchéliques ou de polymères en étoile, notre approche s'est avérée peu efficace. La partie qui suit montre comment nous avons néanmoins pu préparer des agents de transfert multifonctionnels en modifiant quelque peu la méthode qui vient d'être décrite.

La synthèse de dithioesters par de nouvelles voies est déterminante pour le développement future et l'industrialisation de la polymérisation procédant par RAFT. Récemment l'équipe de Charreyre<sup>124,125</sup> a ainsi décrit la synthèse de deux dithiobenzoates (de ter-butyle et de 8-menthonyle) à partir d'un dithioester commercial (le dithiobenzoate de carboxyméthyle **1**)<sup>126</sup>, consistant à déplacer l'équilibre décrit schéma 64 vers le dithiobenzoate d'alkyle (**2**) en travaillant en milieu biphasique en présence de thiols commerciaux. Cette méthode, bien qu'originale, trouve ses limites dans la disponibilité commerciale des thiols R-SH.

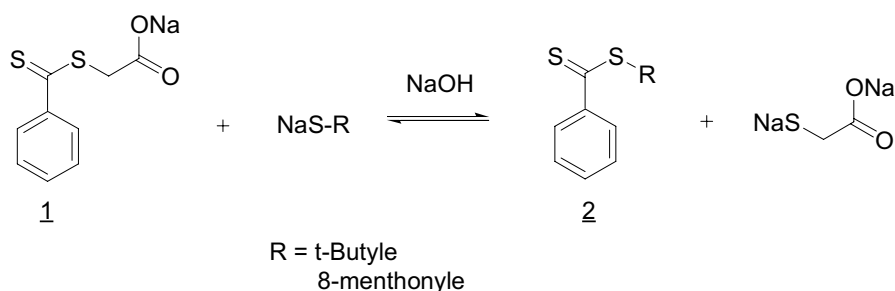


schéma 64 : thioacylation du dithiobenzoate de carboxyméthyle

---

<sup>124</sup> Favier, A. Charreyre, M. T. Chaumont, P. Pichot, C. *Macromolecules*, **2002**, sous presse

<sup>125</sup> Charreyre, M. T. D'Agosto, F. Favier, A. Pichot, C. Mandrand, B. *WO Patent*, **2001**, 01/92361 A1

<sup>126</sup> Leon, N. H., Asquith, R. S. *Tetrahedron*, **1970**, 26, 1719

## C. Application à l'Ingénierie Macromoléculaire

Sur la base des premiers travaux de Davy et Metzner<sup>53</sup> (schéma 22, page 31) appliqués ensuite par Levesque<sup>54</sup> puis, récemment, par Benicewicz<sup>55,56</sup>, nous nous sommes intéressés à la synthèse de dithioesters multifonctionnels générés à partir de  $P_4S_{10}$ , de thiol et de multiacides carboxyliques. L'utilisation de tels agents de transfert en polymérisation radicalaire devrait conduire à des polymères en forme d'étoile.

A partir d'une autre méthode consistant à attacher un dithioester porteur d'un groupement fonctionnel, nous avons également élaboré des systèmes dotés d'un nombre précis de sites d'addition-fragmentation réversible par modification de cœurs dendritiques phosphorés de différentes générations (Collaboration avec l'équipe de J.P. Majoral et A.M. Caminade). Cela a ensuite permis de faire croître des chaînes polymères autour de ces dendrimères.

### I. Polymérisation en présence de dithioesters multifonctionnels

#### 1. Synthèse

En vue de produire des agents efficaces pour la méthodologie RAFT, nous avons eu recours au thiol benzylique plutôt qu'au thiol méthylique ( $CH_3SH$ ) utilisé par Lévesque, les radicaux benzyliques présentant des qualités de groupe partant meilleures que les radicaux méthyle.

Le thiol benzylique est ainsi mis à réagir avec  $P_4S_{10}$  en présence d'un di- ou d'un triacide carboxylique, respectivement, l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique et l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (schéma 65).

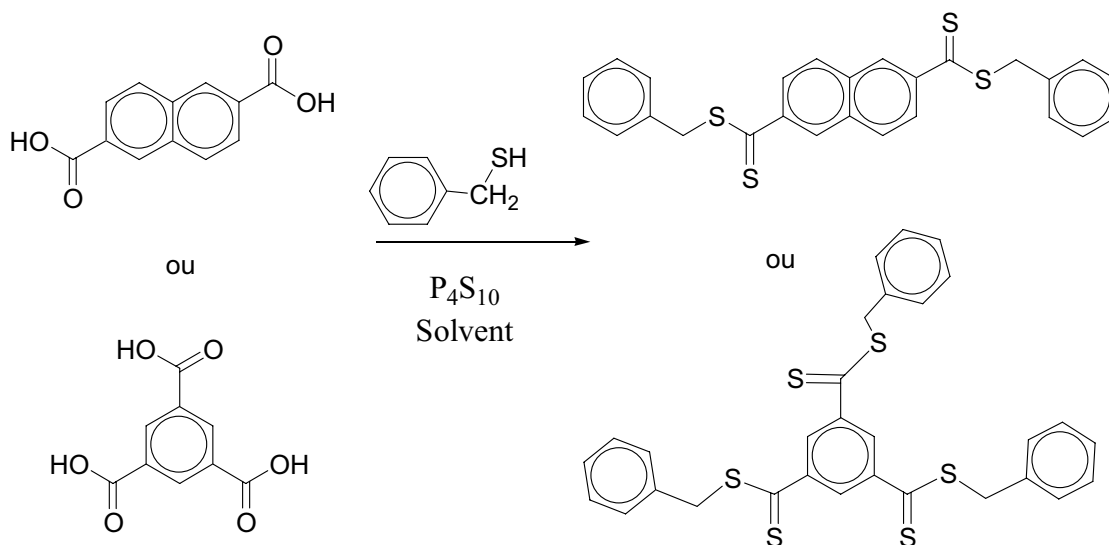


schéma 65 : Synthèse de dithioesters di- et trifonctionnels

Après purification par colonne de chromatographie, les différentes techniques analytiques (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , MS, UV) attestent de la formation de ces deux composés obtenus avec une bonne pureté chimique, mais avec des rendements faibles (<10% pour les composés purifiés). Comme illustration, les spectres de RMN  $^1\text{H}$  sont montrés sur la Figure 17.

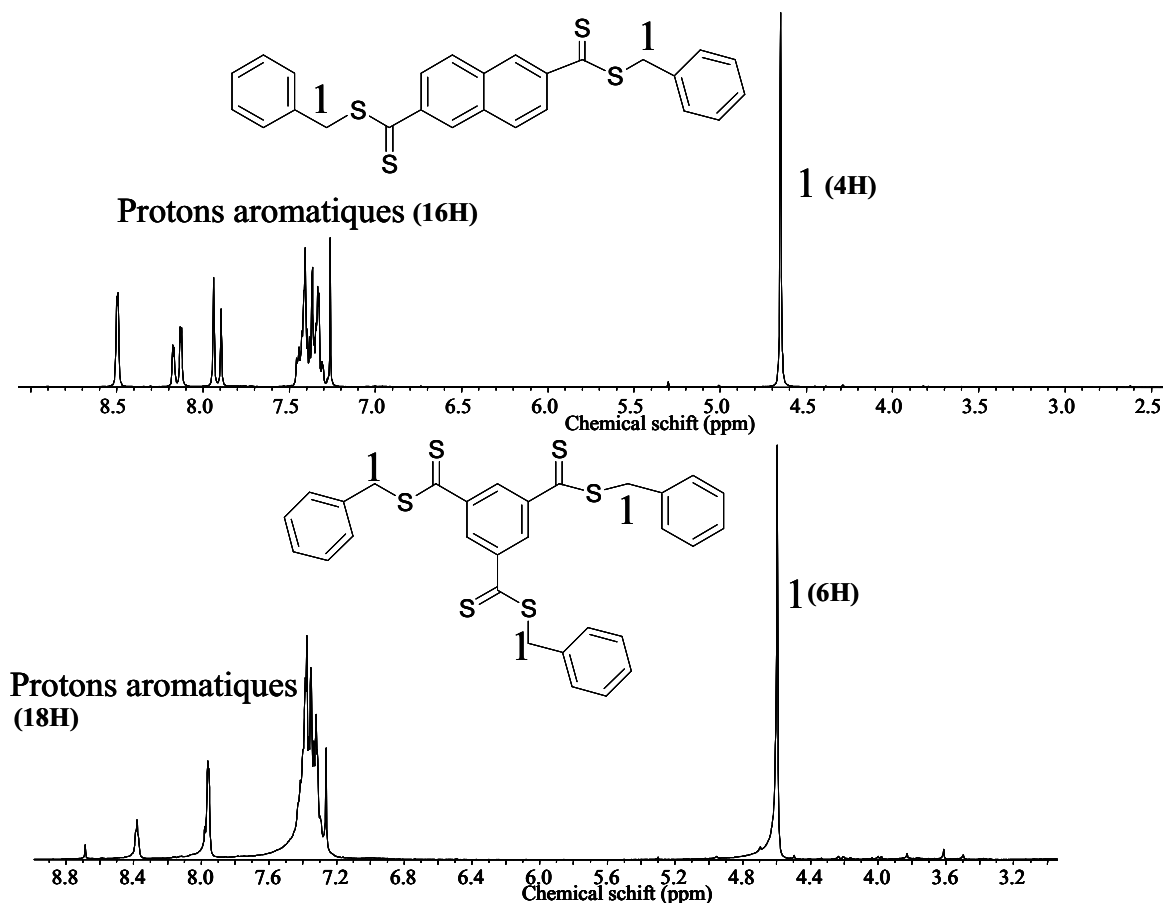


Figure 17 : RMN  $^1\text{H}$  des dithioesters di- et trifonctionnels

Ces produits isolés ont été ensuite testés pour la polymérisation radicalaire du styrène.

## 2. Polymérisation en présence des dithioesters multifonctionnels

En analysant la position des groupements dithioesters de ces agents, on comprend que leur utilisation en polymérisation générera des chaînes polymères par méthode « arm-first » (voir partie bibliographique), ce qui présente certains avantages. Au cours de la formation des branches polymères de l'étoile, les fonctions thiocarbonyl-thio  $\text{C}(=\text{S})\text{S}$  sont, en effet, positionnées au cœur de la structure et les chaînes linéaires croissent à l'écart des sites d'addition-fragmentation. Cette approche « arm-first » présente l'avantage d'éviter les

complications dues aux couplages irréversibles entre objets multifonctionnels intervenant lorsqu'on suit une voie divergente pour la synthèse de polymères en étoile.

Rizzardo<sup>70</sup> est le premier à avoir décrit ce type d'agents de transfert multifonctionnels en l'occurrence un tétrakis-(trithiocarbonate) pour la méthodologie RAFT. La désactivation de chaînes linéaires sur un cœur multifonctionnel est connue de longue date dans le contexte de la polymérisation ionique, mais avec les inconvénients associés à cette méthodologie de synthèse (nombre restreint de monomères polymérisables, conditions drastiques de purification des réactifs, etc.)

### 2.1. Polymérisation du styrène en masse

Les résultats de la polymérisation en masse du styrène à 110°C avec le précurseur difonctionnel sont indiqués dans le Tableau 9. On observe que les masses molaires augmentent avec la conversion du monomère que leur distribution est étroite et symétrique pour les premiers prélèvements (voir Figure 18).

L'indice de polymolécularité augmente cependant avec la conversion du monomère. Ceci est attribué à la difficulté des chaînes en croissance à accéder aux sites d'addition-fragmentation situés au cœur de la macromolécule, en particulier avec l'élévation de la viscosité du milieu réactionnel. Dans les conditions d'un processus en masse, on crée probablement une quantité croissante de chaînes mortes par recombinaison irréversible au fur et à mesure que l'on consomme le monomère.

**Tableau 9 : polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de précurseur difonctionnel**  
Styrène/At= 420 ; At = 2,08\*10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> ; 110°C ; Bulk

prélèvement	temps	conversion	Mn	Mp	Ip
1	3h10	9	3200	4500	1,25
2	8h30	27	7423	11100	1,29
3	21h50'	50	10800	20500	1,41
4	45h30	82	15600	24100	1,57

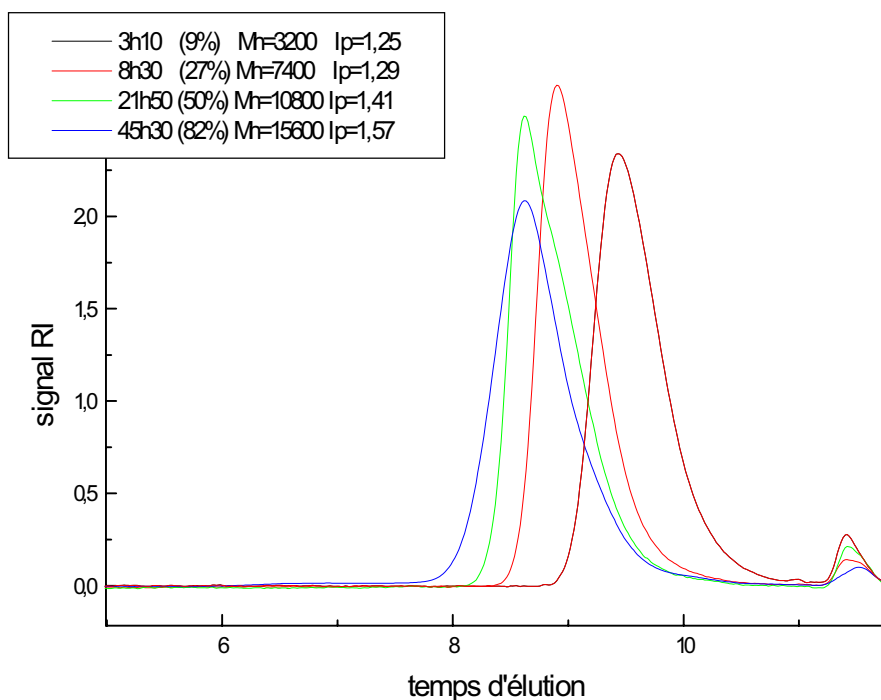
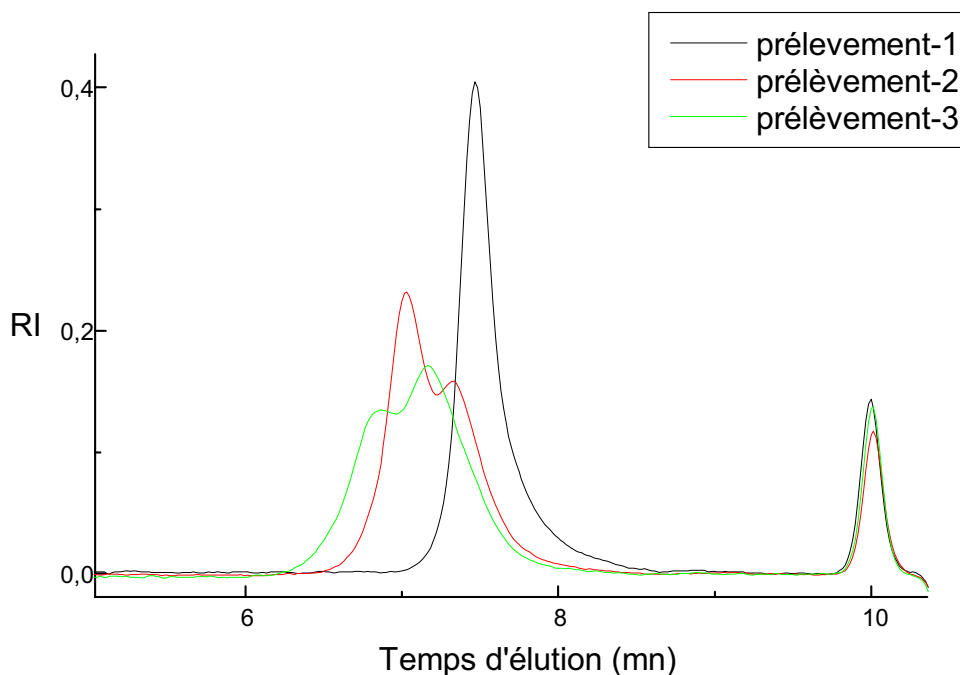


Figure 18 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience menée en masse à 110°C en présence du précurseur difonctionnel (Tableau 9)

En polymérisant le styrène en masse à 110°C en présence de l'agent de transfert trifonctionnel, on obtient les résultats indiqués dans le Tableau 10. Comme dans le cas précédent, les deux derniers prélèvements montrent une distribution plus large des masses molaires (Figure 19), en raison des problèmes d'accessibilité des sites d'addition-fragmentation en milieu de plus en plus visqueux et de la formation de chaînes linéaires mortes qui en résulte.

Tableau 10 : Polymérisation radicalaire du styrène en masse effectuée en présence de l'agent de transfert tri-fonctionnel (110°C, amorçage thermique) ; Agent de transfert =  $2,08 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , Styrène =  $8,74 \text{ mol.l}^{-1}$

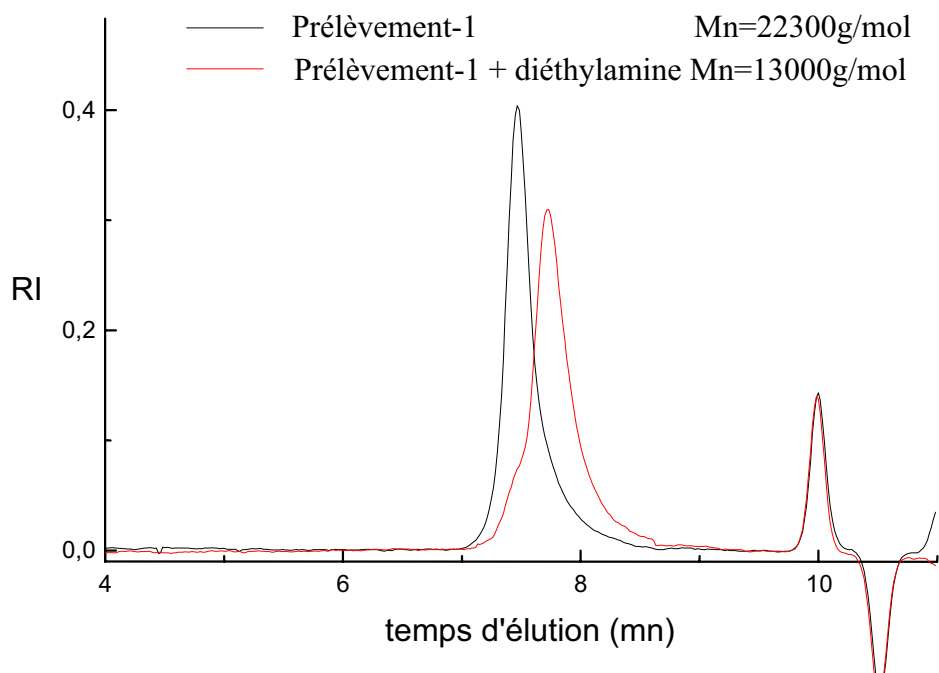
Prélèvement	Temps (h:mn)	Conversion (%)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
1	4h	30	22300	1,2
2	22h	61	42600	1,45
3	46h	93	53200	1,5



**Figure 19 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience de polymérisation radicalaire du styrène en masse effectuée en présence de l'agent de transfert tri-fonctionnel (Tableau 10)**

Par spectrométrie UV, on détecte nettement la présence à 310 nm des groupements dithioester. L'analyse SEC par détection UV à 310 nm conduit aux mêmes chromatogrammes que ceux obtenus avec la détection réfractométrique ; les deux derniers prélèvements révèlent la même distribution multimodale des masses molaires traduisant l'hétérogénéité de la fonctionnalité des échantillons correspondants.

Le premier prélèvement obtenu à faible conversion (viscosité et taille de l'objet réduites), montre quant à lui, une faible polymolécularité. Les groupements dithioester au cœur du polymère ont pu être clivés par traitement avec de la diéthylamine. Après clivage, le polymère récupéré ne présente plus de bande d'absorption à 310 nm, ce qui permet de conclure à l'efficacité de la réaction de transestérification des fonctions dithioester. Les masses molaires moyenne en nombre du précurseur et des branches restantes sont, respectivement, 22300 et 13000 g.mol<sup>-1</sup> (Figure 20). En considérant le fait que la masse molaire d'une étoile déterminée par SEC est sous-estimée, il est normal de ne pas obtenir un rapport des masses molaires moyennes en nombre égal à 3, comme attendu théoriquement dans le cas de la formation d'une étoile à trois branches. Le volume hydrodynamique d'une étoile polymère est, en effet, inférieur à celui d'un homologue linéaire de même masse molaire.



**Figure 20 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du polymère en étoile à trois branches (prélèvement 1, Tableau 10) et de ce même polymère traité par la diéthylamine**

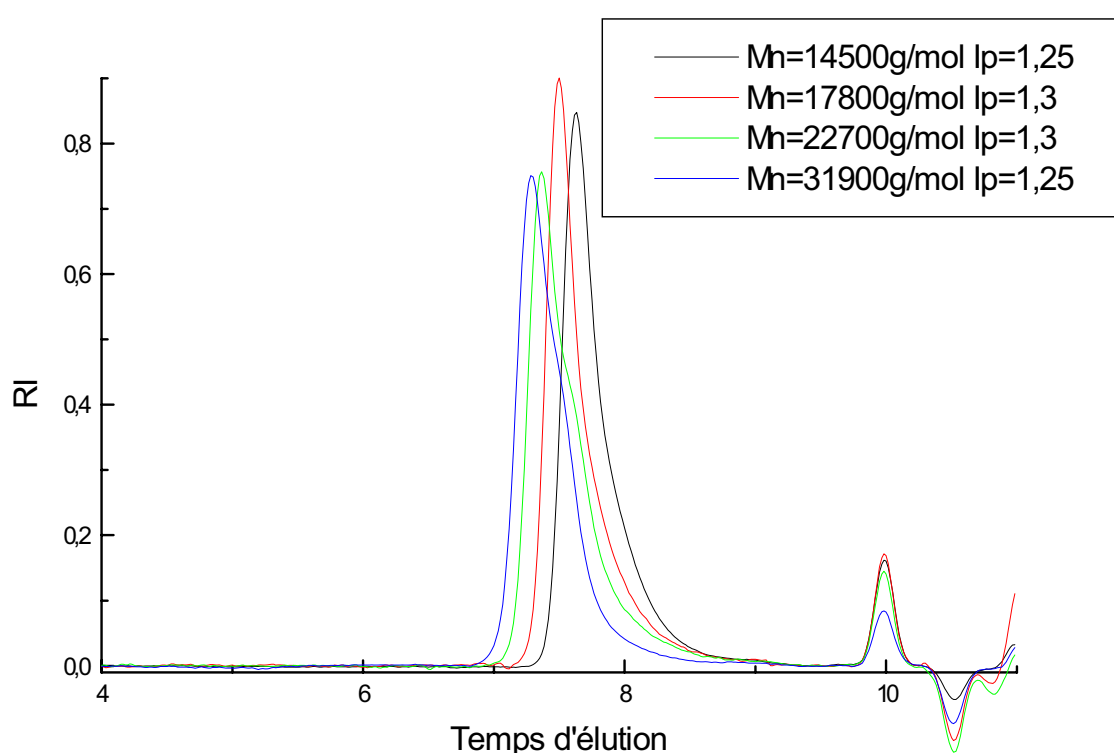
De nouvelles séries d'expériences ont été conduites en solution dans le toluène à 50% pour pallier l'augmentation de viscosité.

### ***2.2.Polymérisation du styrène en solution***

Les résultats obtenus avec le précurseur trifonctionnel (Tableau 11 et Figure 21) montrent une croissance linéaire des masses molaires avec la conversion. Le système est ainsi nettement plus efficace en solution qu'en masse, puisque l'on observe des chromatogrammes mono-modaux jusqu'à des conversions élevées, avec toutefois encore une légère traînée dans le domaine des faibles masses molaires, associée à la présence de chaînes linéaires. Celles-ci sont en réalité dépourvues de groupements dithioester et ne sont par conséquent pas prises en compte dans les chromatogrammes obtenus avec une détection UV à 310 nm. Les masses molaires moyennes en nombre correspondantes sont donc plus élevées que celles évaluées avec la détection réfractométrique. Pour la même raison, les indices de polymolécularité déterminés par UV sont plus faibles que ceux issus de la réfractométrie.

**Tableau 11 : Polymérisation radicalaire du styrène en solution dans le toluène effectuée en présence de l'agent de transfert trifonctionnel (amorçage thermique à 110°C) ; Styrène = 4,37 mol.l<sup>-1</sup> ; Agent de transfert = 5,2x10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>**

Prélèvement	Temps (h:mn)	Conversion (%)	Mn <sub>théo</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	Mn (RI) (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip (RI)	M <sub>n</sub> (UV à 310 nm) (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip (UV à 310 nm)
1	14h30'	24	21000	14500	1,2	16100	1,21
2	24h	38	33200	17800	1,3	28100	1,17
3	43h45'	63	55000	22700	1,3	38500	1,15
4	78h	97	84800	31900	1,2	48100	1,15



**Figure 21 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (signal réfractométrique) de l'expérience menée en solution à 110°C ; Tableau 11**

La représentation de l'évolution de  $\ln [M]_0/[M]$  en fonction du temps (Figure 22) montre qu'il existe, là aussi, une période d'inhibition conforme à celle observée lors de la polymérisation du styrène *via* la formation *in situ* du dithiobenzoate de benzyle. Ce phénomène a été expliqué par Davis et coll.<sup>74</sup> par une fragmentation lente du groupement benzyle.



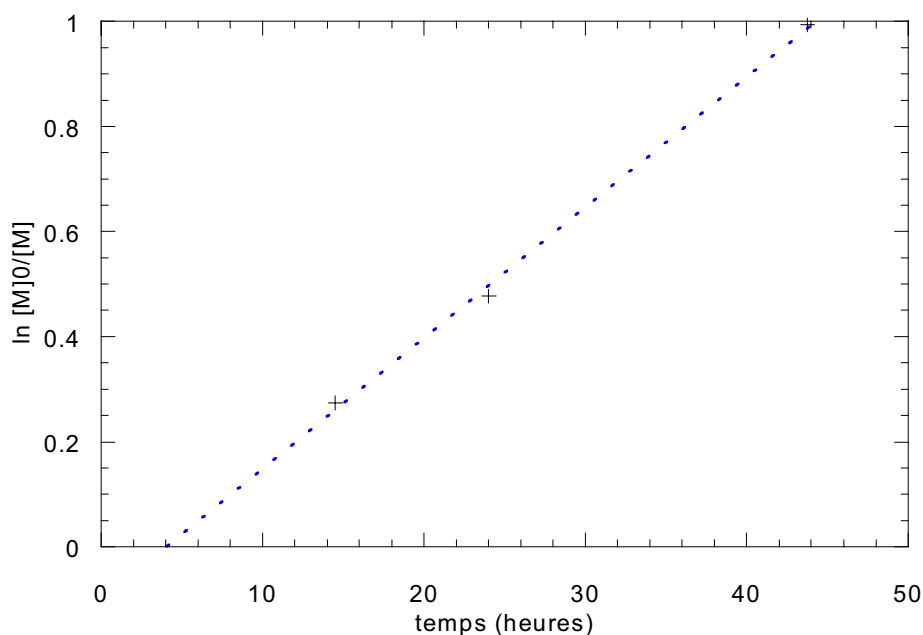


Figure 22 :  $\ln [M]_0/[M]$  en fonction du temps

Sur la Figure 23, on observe que les trois séries de masses molaires, celles tirées des détections RI ou UV à 310 nm et celles théoriques, diffèrent d'autant plus que la conversion en monomère croît, même si on peut constater dans les trois cas une évolution linéaire. Ces différences peuvent être expliquées : la différence de volume hydrodynamique entre un polymère en étoile et un polymère linéaire augmente en effet avec la masse du polymère formé. Ainsi les masses molaires obtenues par SEC s'écartent de plus en plus des valeurs « vraies » avec l'augmentation de la masse du polymère.

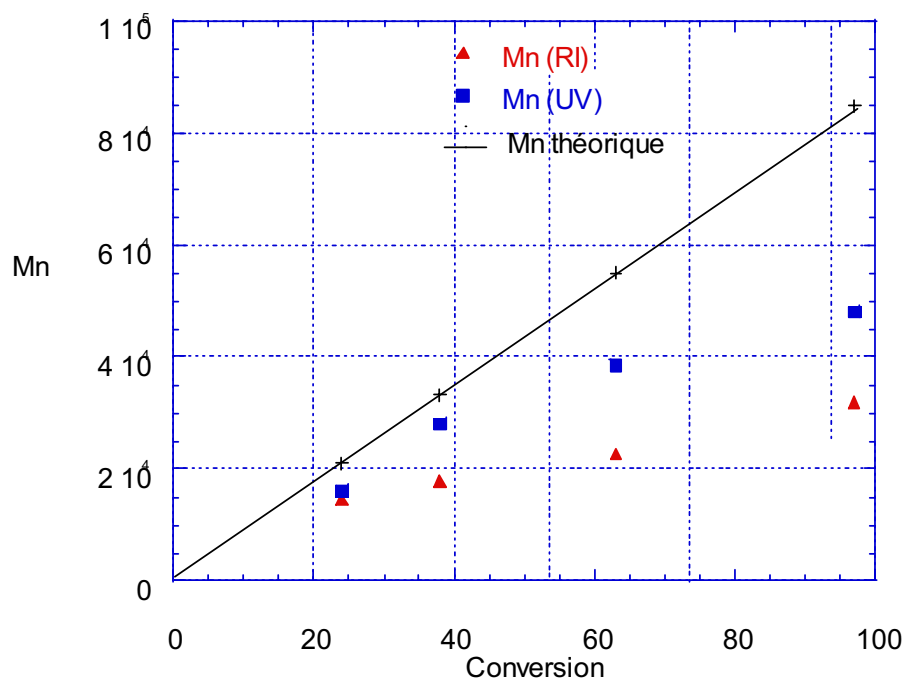


Figure 23 : Différentes masses molaires en fonction de la conversion

En résumé, grâce à la synthèse d'un dithioester trifonctionnel à partir d'un triacide carboxylique, nous sommes parvenus à synthétiser des polymères en étoile par la méthodologie RAFT *via* la méthode convergente. Afin de s'affranchir des problèmes de viscosité générant la formation de chaînes mortes linéaires, mieux vaut opérer en solution dans le toluène plutôt qu'en masse pour la polymérisation des monomères.

### 2.3. Polymérisation en solution de l'acrylate de butyle

Les résultats de la polymérisation radicalaire de l'acrylate de butyle effectuées (en solution dans le toluène) en présence du dithioester difonctionnel sont résumés dans le Tableau 12 et sur la Figure 25. On note qu'après une heure de réaction (prélèvement 1, Tableau 12), la réaction n'a pas encore démarré. Ce phénomène d'inhibition observé avec les acrylates a été récemment expliqué par Davis et coll.<sup>74</sup> : le réamorçage de la polymérisation n'est pas le facteur ralentissant et les auteurs suggèrent que l'espèce radicalaire intermédiaire subit une fragmentation lente.

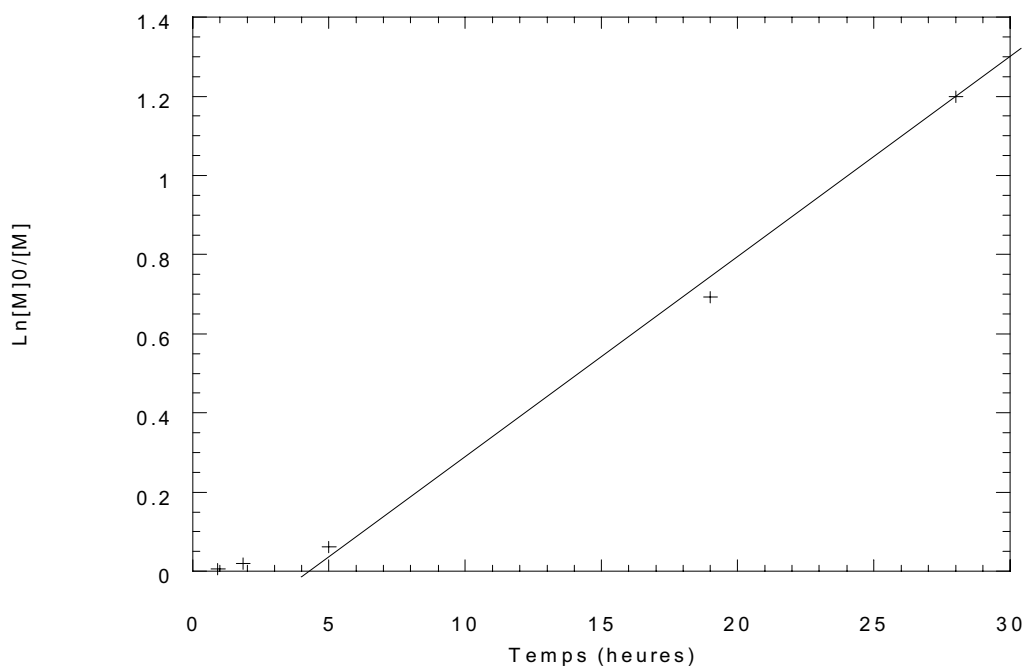
Quoiqu'il en soit, on observe après cette inhibition (cf. page 49), une croissance des masses molaires avec la conversion du monomère. Dans ce cas, les indices de

polymolécularité sont aux environs de 1,3 et n'augmentent pas avec la conversion. Notons que le groupement benzyle employé ici n'est pas un excellent groupe partant homolytique, les résultats obtenus avec le dithioester monofonctionnel ne permettent pas d'ailleurs d'obtenir des indices de polymolécularité plus faibles.

**Tableau 12 : Polymérisation de l'acrylate de butyle en solution à 60°C en présence du précurseur difonctionnel ; Monomère/At =1071 ; At = 4,07\*10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> ; (AIBN)=2,286\*10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> ; (Acrylate de butyle) = 4,359 mol.l<sup>-1</sup> ; réaction en solution (toluène) à 60°C**

prélèvement	temps	Conversion	Mn	Mp	Ip
1	55'	0,6%			
2	1h50	2%	1820	2600	1,36
3	5h	6%	6600	8400	1,21
4	19h	50%	41500	51800	1,28
5	28h	70%	54900	62514	1,31

Sur la Figure 24, la représentation de  $\ln [M]_0/[M]$  en fonction du temps montre également une période d'inhibition à l'instar du cas des polymérisations du styrène en présence de l'agent trifonctionnel ou *via* la formation *in situ* du dithiobenzoate de benzyle. Ce phénomène a donc également cours avec nos agents multifonctionnels dans le cas de la polymérisation des acrylates.



**Figure 24 :  $\ln [M]_0/[M]$  en fonction du temps**

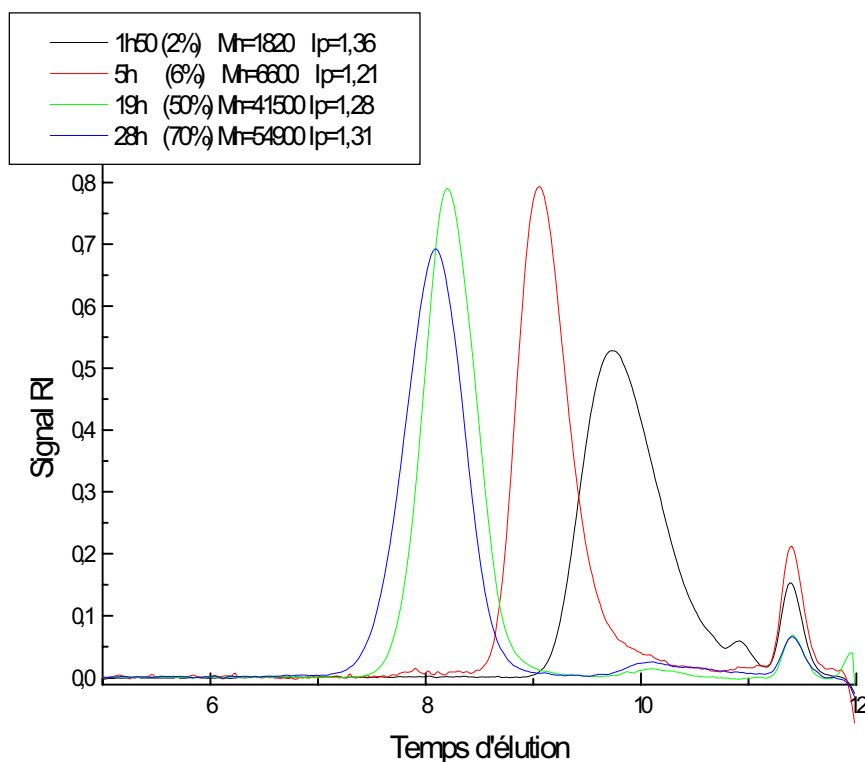


Figure 25 : superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience menée en solution à 60°C en présence du dithioesters difonctionnel (Tableau 12)

Afin de vérifier le caractère difonctionnel des polymères ainsi préparés, un échantillon de poly(acrylate de butyle) ( $M_n=33900 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $I_p=1,11$ ) a été traité en présence d'une amine secondaire (diéthylamine), dans le but de cliver les groupements dithioester<sup>61</sup>. Ce clivage conduit à un échantillon de masse molaire moyenne en nombre égale à  $20200 \text{ g.mol}^{-1}$  (Figure 26). Le rapport entre les masses molaires avant et après clivage est égal à 1,68 ; pour une valeur attendue de 2. Cette écart peut être expliqué par la présence d'une faible proportion de chaînes monofonctionnelles (observables sur le chromatogramme) diminuant la masse molaire moyenne en nombre de l'échantillon précurseur.

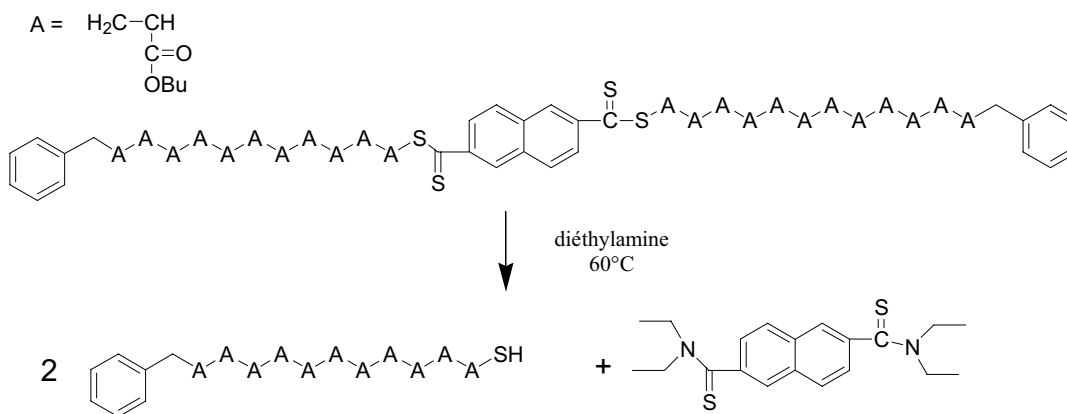


schéma 66 : traitement d'un polymère préparé en présence d'un dithioester difonctionnel avec la diéthylamine

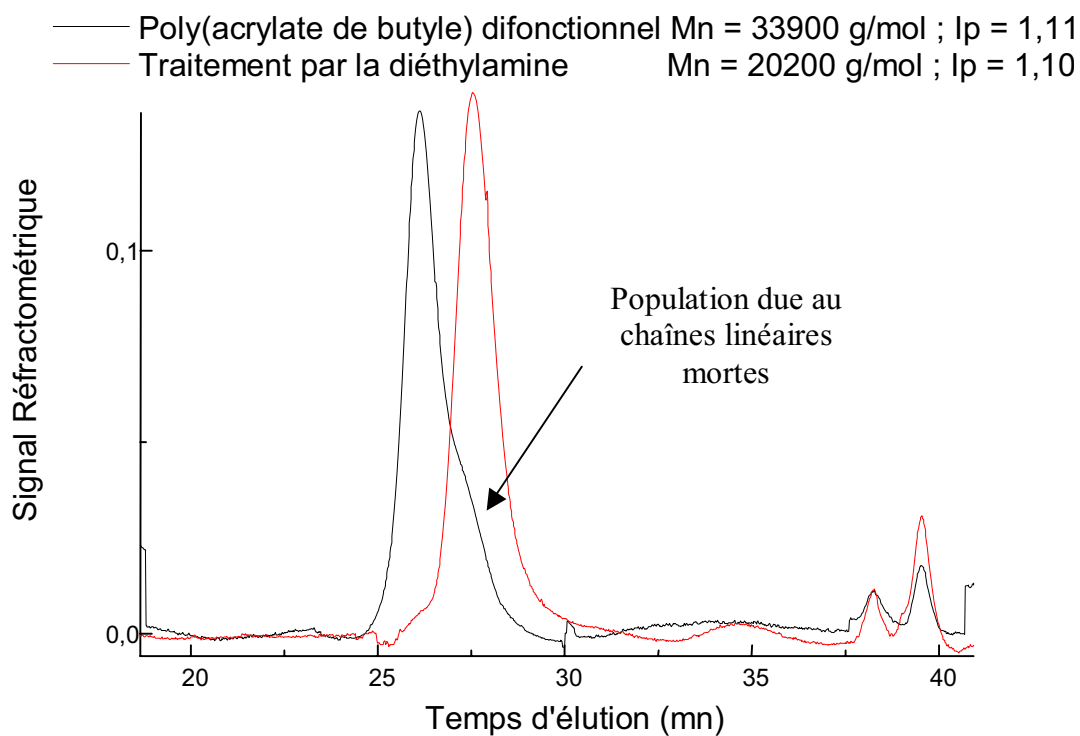


Figure 26 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique d'un échantillon polyacrylate de butyle préparé en présence du dithioester difonctionnel et de l'échantillon équivalent traité avec la diéthylamine

Sur la base de ces résultats, nous avons entrepris la synthèse de copolymères triblocs du type poly[(acrylate de tertiobutyle)-b-styrène-b-(acrylate de tertiobutyle)] en deux étapes (schéma 67) à partir de l'agent de transfert difonctionnel. Pour ce faire, l'acrylate de tertiobutyle est d'abord polymérisé avant l'incorporation des unités styrènes.

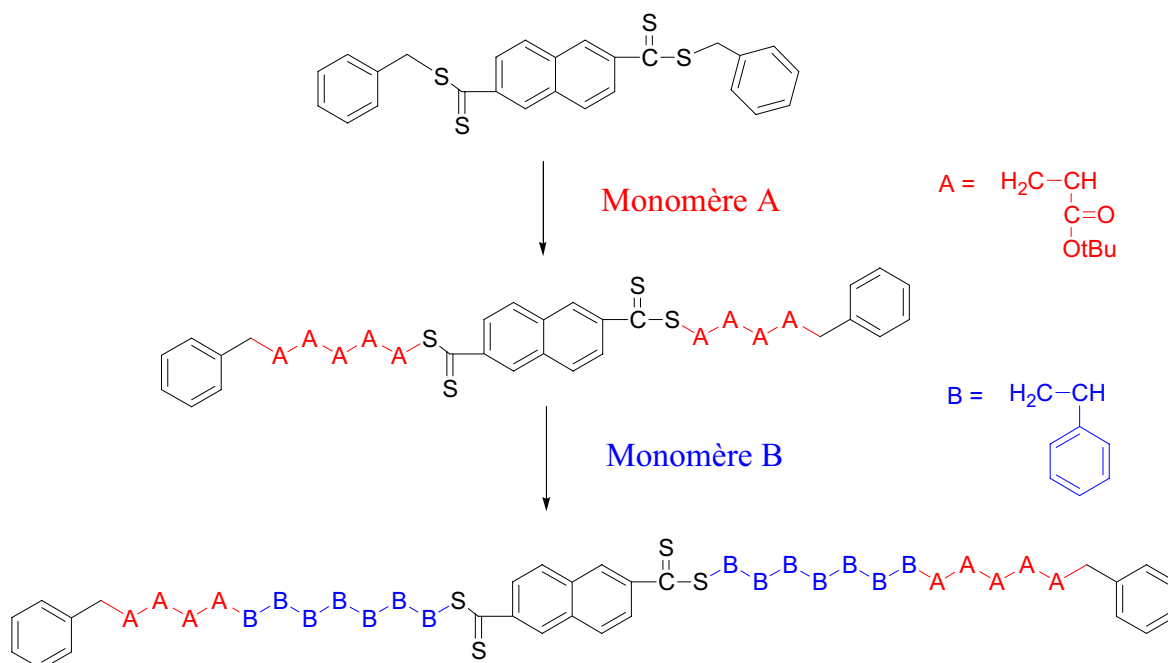


schéma 67 : synthèse d'un copolymère triblocs en deux étapes

Un poly(acrylate de tertiobutyle) est d'abord synthétisé à 60°C en présence d'AIBN et de l'agent de transfert difonctionnel. Sa masse molaire moyenne en nombre est égale à 10500 g/mol et l'indice de polymolécularité est égal à 1,12. Ce polymère est ensuite mis à réagir avec le styrène à 110°C en solution dans le toluène. Après polymérisation du styrène, on obtient un copolymère triblocs poly[(acrylate de tertiobutyle)-b-styrène-b-(acrylate de tertiobutyle)] de masse molaire moyenne en nombre égale à 20200 g/mol et d'indice de polymolécularité égal à 1,20 (Figure 27). On note cependant la présence d'une population dans le domaine des faibles masses molaires pour le copolymère triblocs, attribuée à la présence d'une faible proportion de chaînes mortes de polystyrène.

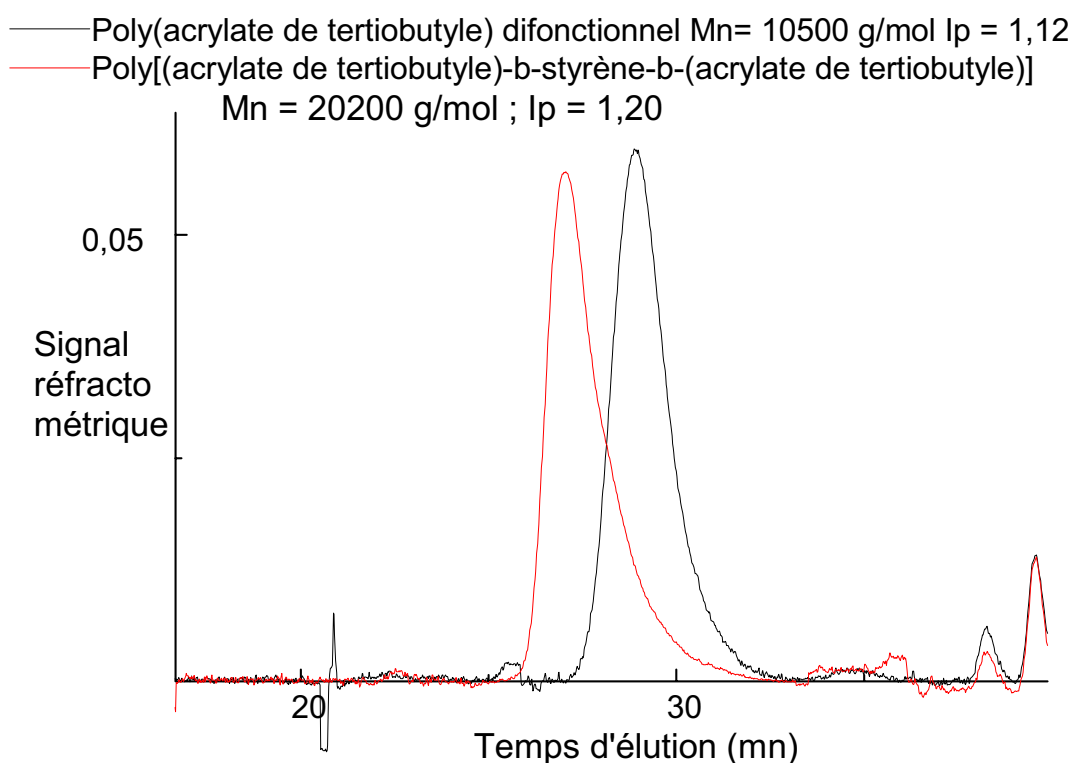


Figure 27 : Superposition des chromatogrammes du poly(acrylate de tertiobutyle) et du copolymère triblocs poly[(acrylate de tertiobutyle)-b-styrène-b-(acrylate de tertiobutyle)]

## II. Ingénierie Macromoléculaire à partir de dendrimères phosphorés porteurs de groupements dithioesters

Dans cette partie, nous avons greffé des groupements dithioesters sur un cœur dendritique phosphoré afin de synthétiser des étoiles polymères de fonctionnalité élevée. Des travaux comparables ont été publiés il y a quelques semaines par l'équipe de Davis<sup>127</sup>. Ces auteurs ont, en effet, greffé 7 groupements trithiocarbonates sur un cœur  $\beta$ -cyclodextrine (schéma 68).

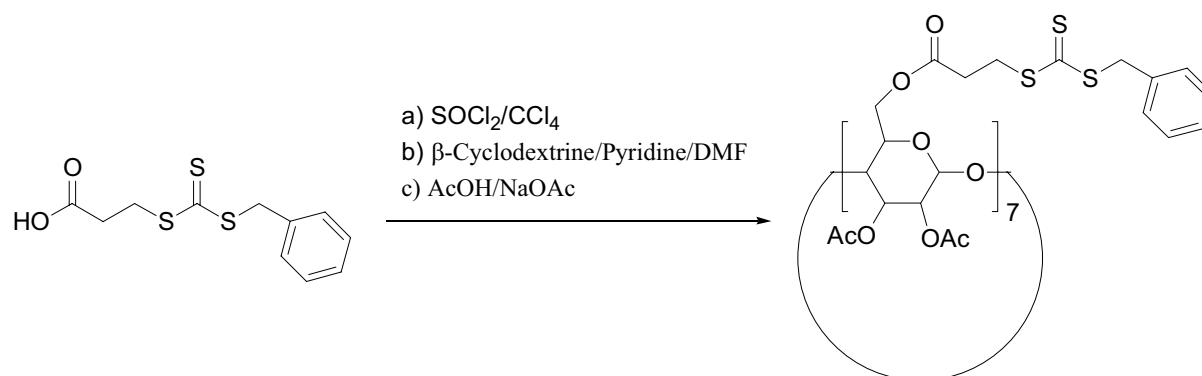


schéma 68 : synthèse d'un précurseur heptafunctionnel<sup>127</sup>

Cette partie de l'étude a été menée en collaboration avec l'équipe de Jean-Pierre Majoral et Anne-Marie Caminade au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse. La synthèse des dendrimères phosphorés porteurs des fonctions dithioester sur leur pourtour a été mise au point par Patrice Marchand, stagiaire post-doctoral dans cette équipe.

### 1. Synthèse

La synthèse des dendrimères proprement dit ne sera pas développée dans ce manuscrit. Le lecteur intéressé par ces architectures ramifiées à base de groupements phosphorés est invité à lire les articles de revue publiés sur ce sujet par Majoral et coll.<sup>128,129,130</sup>. Le point clé de l'approche suivie ici a consisté à modifier les fonctions P-Cl présentes sur le pourtour des dendrimères avec un dithioester porteur de groupement fonctionnel antagoniste, en l'occurrence un groupement phénol.

La synthèse d'un tel dithioester (4-hydroxydithiobenzoate de benzyle) est illustrée par le schéma 69. La première étape consiste à modifier l'acide p-éthoxybenzoïque avec  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  et

<sup>127</sup> Stenzel, M. H. ; Davis, T. J. *Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* **2002**, 40, 4498.

<sup>128</sup> Majoral, J.P. *Les Dendrimères. Club crin « hétérochimie »*, **1998**

<sup>129</sup> Majoral, J.P. ; Caminade, A. M. ; *Chem. Rev.* **1999**, 99(3), 845.

<sup>130</sup> Caminade, A. M. ; Majoral, J.P. ; Maraval, V. ; Sebastian, R. M. ; *Phosphorous.Sulfur and Silicone*, **2002**, 177(6-7), 1493.

le thiol benzylique de manière à introduire les groupements dithiobenzoate de benzyle. Au cours de la deuxième étape, il s'agit de déprotéger la fonction phénol par traitement du groupement méthoxy par  $\text{BBr}_3$ <sup>131</sup>.

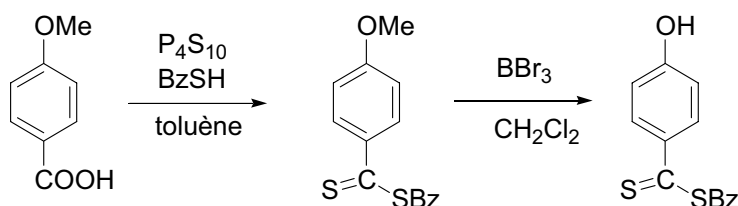


schéma 69 : Synthèse du 4-hydroxydithiobenzoate de benzyle

Le principe du greffage de ce dithioester sur les fonction  $\text{P}(=\text{S})\text{Cl}_2$  est illustré dans le schéma 70.

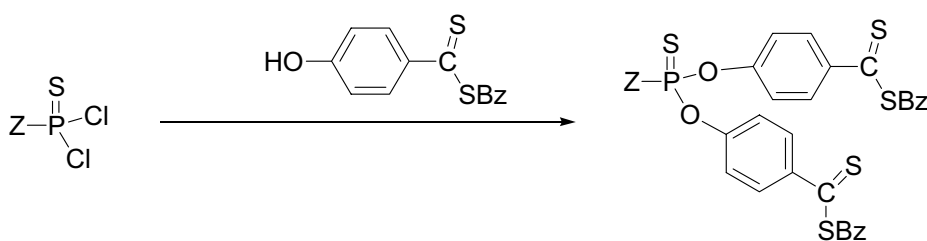


schéma 70 : fonctionnalisation des groupements dithioester

Suivant le nombre de générations et par conséquent suivant le nombre de fonctions  $\text{P}(=\text{S})\text{Cl}_2$ , deux types de dendrimères (schéma 71 et schéma 72) ont été préparés ; le premier possède 6 fonctions dithioesters, l'autre 12.

<sup>131</sup> Gressier, J. C. *Eur. Poly. J.*, **1989**, 25, 133



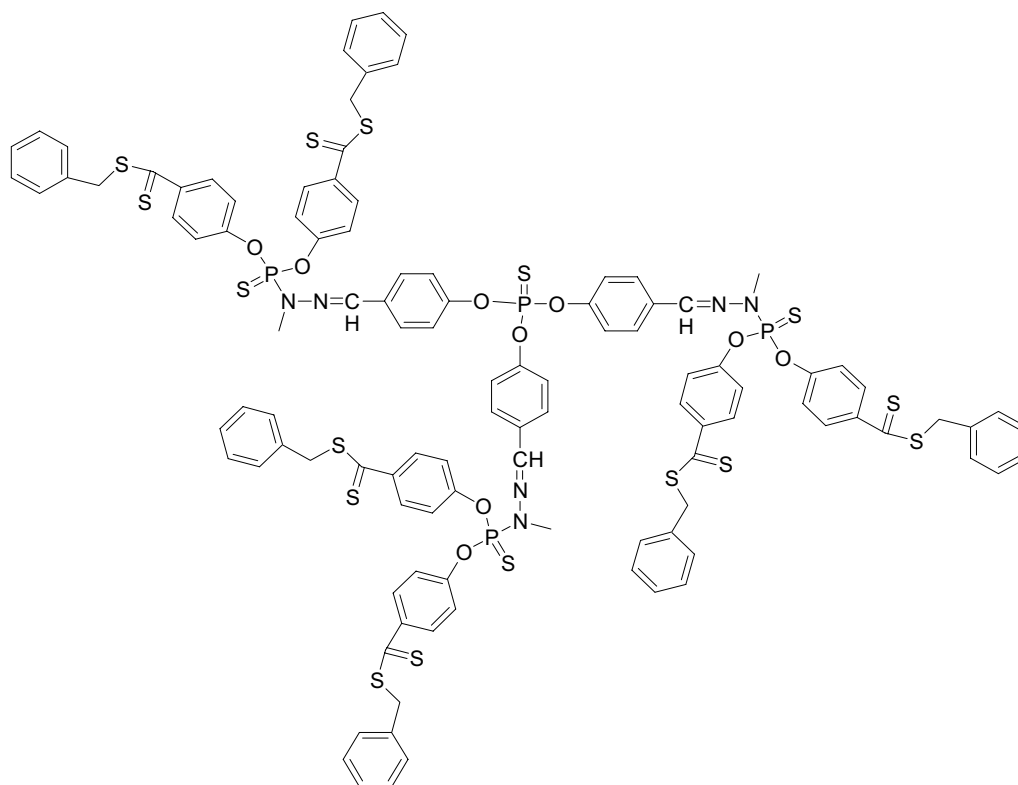


schéma 71 : Dend- G1-CS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph(F6) Masse molaire = 2253 g.mol<sup>-1</sup>

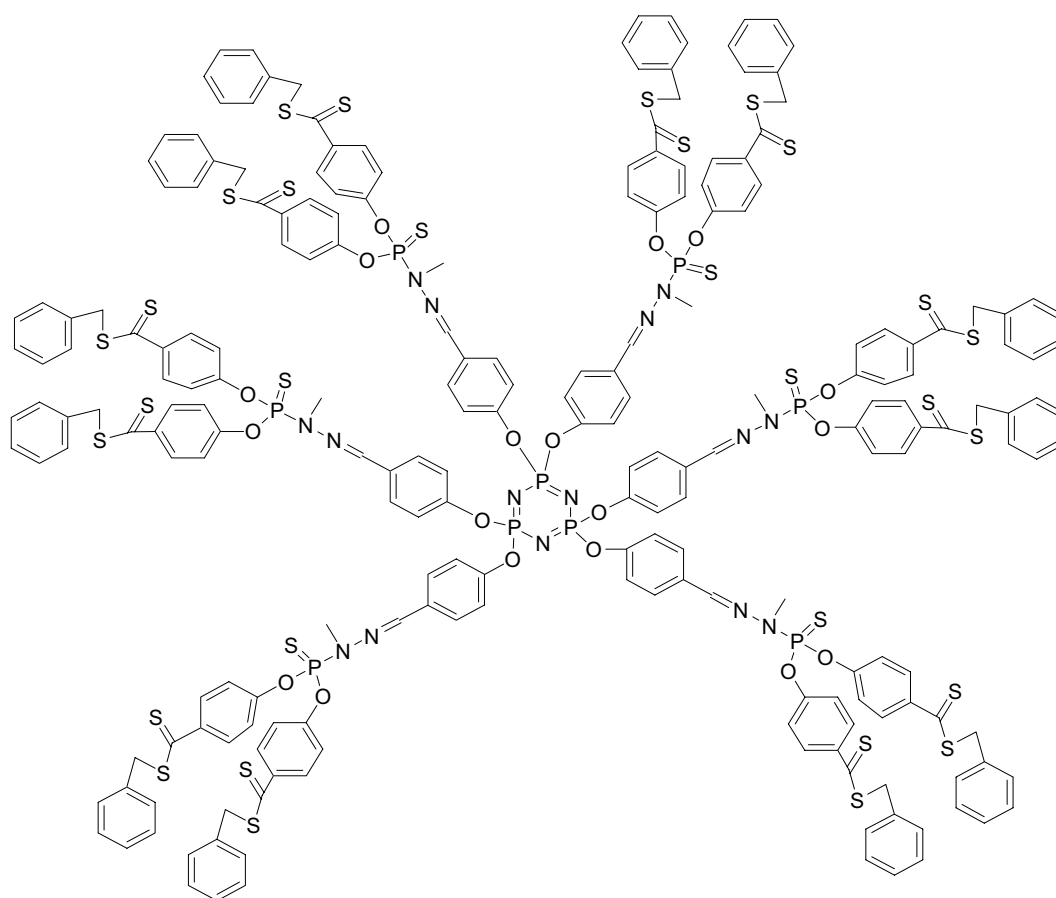


schéma 72 : Dend- G'1-CS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph(F12) Masse molaire = 4509 g.mol<sup>-1</sup>

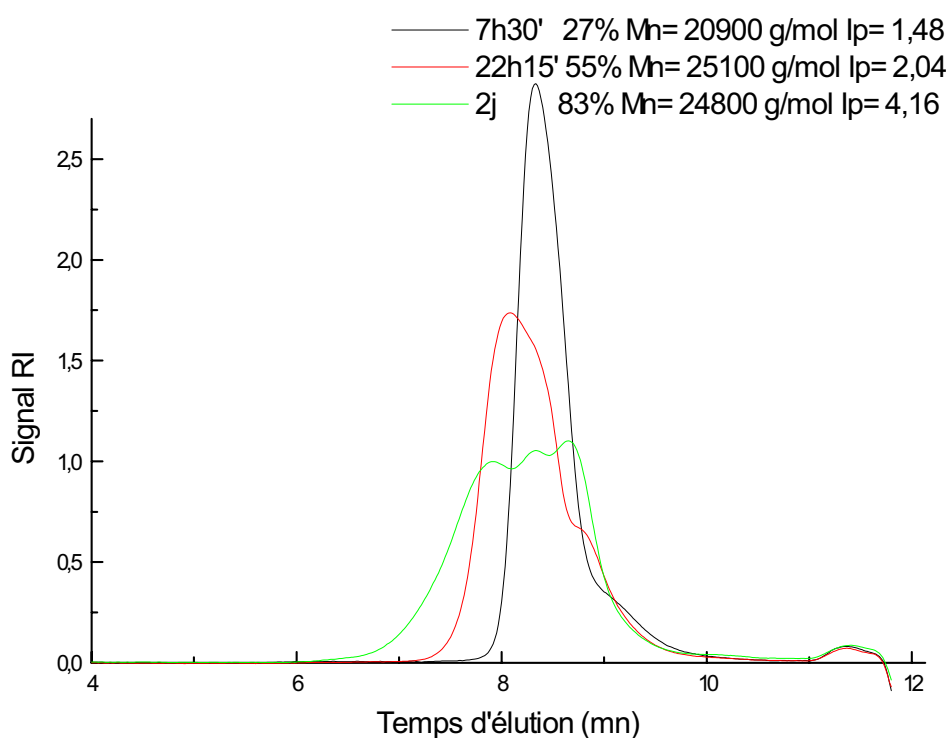
## 2. Polymérisation

Les résultats de la polymérisation du styrène effectuée en masse à 110°C en présence du dendrimère porteur des six groupements dithioester (Dend- G1-CS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph(F6)) sont présentés dans le Tableau 13 et illustré par la Figure 28.

**Tableau 13 : Polymérisation en masse du styrène en présence de Dend- G1-CS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph (F6); styrene/At = 2000 ; At = 2,62\*10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup> ; 110°C ; Bulk**

prélèvement	temps	conversion	Mn <sub>théo</sub>	Mn	Mp	Ip
1	7h30'	27 %	58360	20900	35200	1,48
2	22h15'	55 %	116600	25100	61700	2,04
3	2 jours	83 %	174840	24800	18500	4,16

Comme précédemment observé avec le dithioester trifonctionnel, l'évolution des chromatogrammes révèle une distribution multimodale des masses molaires, due à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel.



**Figure 28 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (THF) de l'expérience menée en masse à 110°C en présence de dend-G1-CSSCH<sub>2</sub>Ph(F6) (Tableau 13)**

L'analyse de l'échantillon N°1 (prélèvement 1 Tableau 13) par chromatographie d'exclusion stérique effectuée dans le DMF (Figure 29) montre la présence de deux populations, l'une correspondant à l'étoile à 6 branches ( $\overline{M}_n = 40900 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $I_p = 1,12$ ) et

l'autre attribuable, semble-t-il, à une impureté présente initialement dans le dendrimère ( $\overline{M}_n = 10200 \text{ g.mol}^{-1}$ ). A l'inverse du THF, le DMF semble provoquer un phénomène d'agrégation avec le support chromatographique, sans doute dû à la complexité de l'objet polymère. L'analyse de ce même échantillon par SEC muni d'un détecteur multiangulaire de diffusion de la lumière fournit une valeur  $\overline{M}_n = 39000 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le polystyrène. Pour cette analyse, nous avons considéré que l'objet était constitué de 100% de polystyrène et la valeur de l'indice de réfraction ( $dn/dc$ ) a été prise égale à  $0,183 \text{ ml/g}$  en première approximation c'est à dire en négligeant, pour ce calcul, le cœur phosphoré.

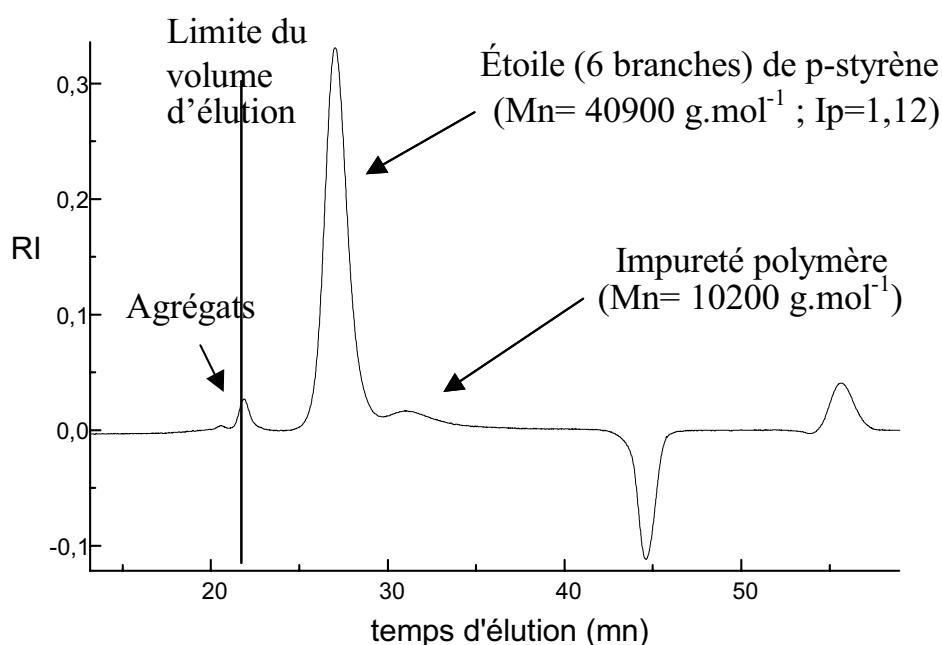


Figure 29 : Chromatogramme d'exclusion stérique dans le DMF du Prélèvement 1 (Tableau 13)

Ce même échantillon a ensuite été clivé par la diéthylamine et l'analyse SEC avant et après ce traitement en milieu basique est montrée Figure 30. On observe que le polymère résultant du clivage présente une double distribution des masses molaires. La population de plus faible masse molaire est associée au cœur dendritique régénéré, comme le suggère la superposition de ce chromatogramme avec celui du dendrimère hexafonctionnel précurseur. La deuxième population ( $\overline{M}_n = 10000 \text{ g/mol}$ ) représente les branches polystyrène de l'étoile. Le fait que le rapport entre les deux valeurs ne soit pas égale à 6 peut être dû à une sous estimation en SEC de la masse molaire du polymère en étoile précurseur.

Après trans-estérification du cœur de l'étoile par la diéthylamine, le chromatogramme du polymère récupéré ne montre aucun signal en UV à 310 nm, signe que les groupements dithioester ont bel et bien été clivés.

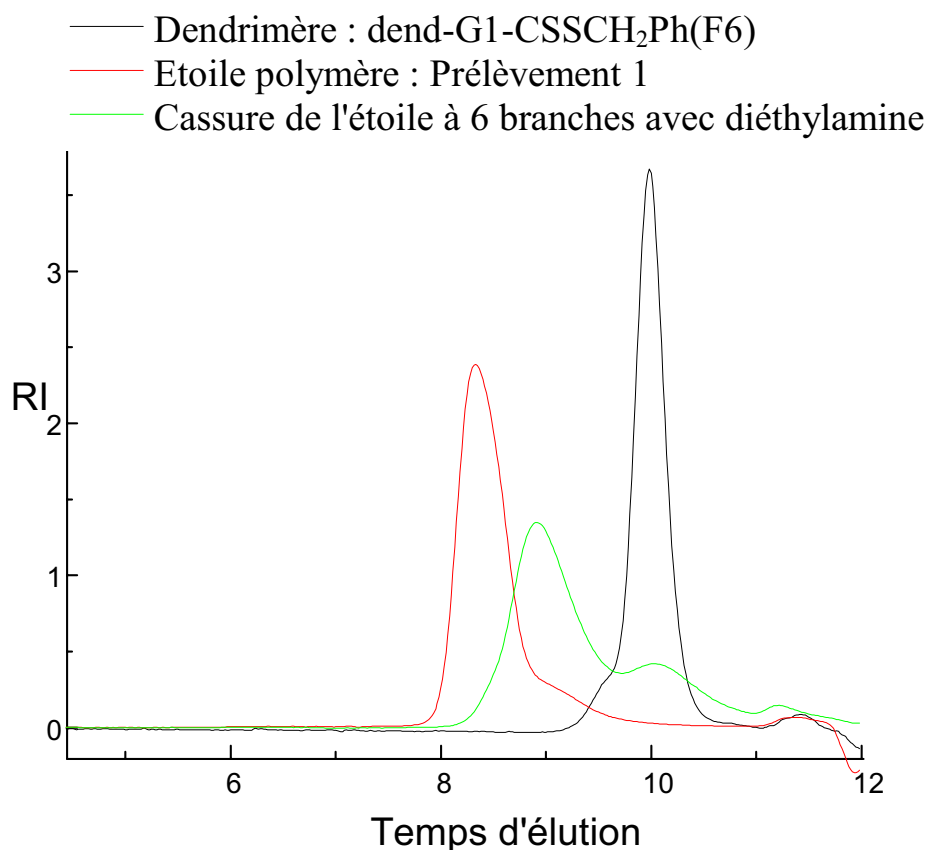


Figure 30 : Superposition de chromatogramme d'exclusion stérique (THF) du prélèvement 1 (Tableau 13) avant et après clivage

L'étude avec le premier dendrimère (Dend-G1-CS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph (F6)) ayant montré l'incidence de la viscosité du milieu réactionnel sur les résultats de la polymérisation, la croissance des chaînes de polystyrène sur le second dendrimère a été directement effectuée en solution. Les résultats témoignent du caractère bien défini d'une étoile à 12 branches (Figure 31), de masse molaire égale à 38800 g/mol.

Par la suite, l'obtention de structures étoilées de masses molaires plus élevées ou bien la synthèse de copolymères à blocs de structure bien définie s'est avérée plus délicate pour les mêmes raisons déjà évoquées d'encombrement stérique autour des sites d'addition fragmentation.

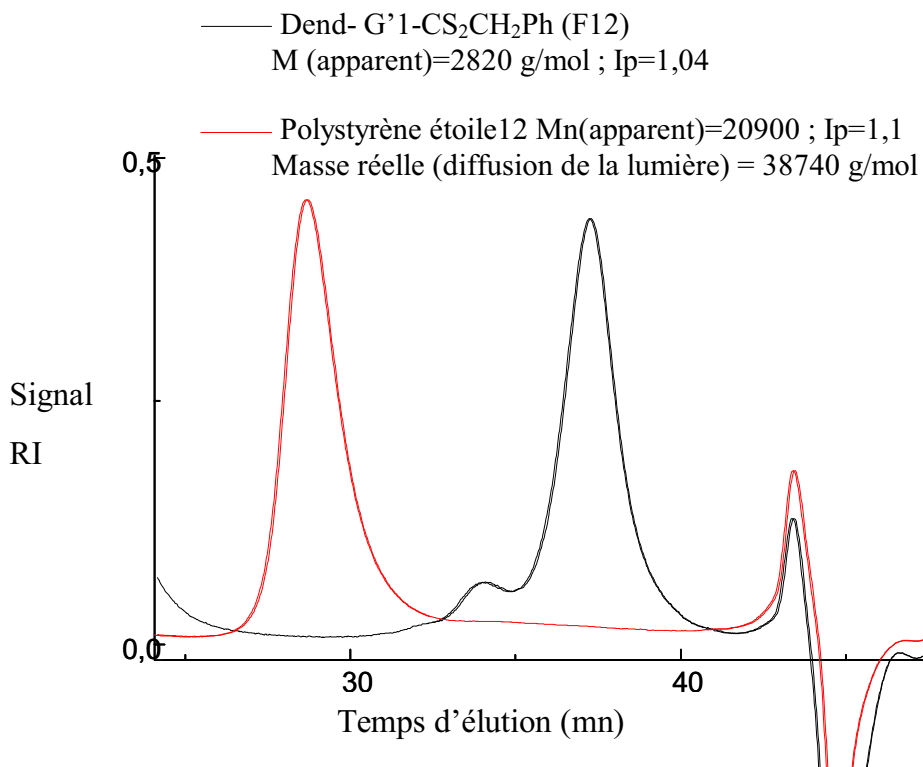


Figure 31 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (DMF) du dendrimère précurseur et du polystyrène issu de l'expérience menée en présence de dend-G'1-CSSCH<sub>2</sub>Ph(F12) en solution dans le toluène à 110°C  
styène/At = 3937 ; At = 1,1\*10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> ; Temps = 22 h ; Conversion = 10 %

### 3. Conclusion

Le greffage d'un dithioester para-hydroxylé sur des dendrimères porteurs de fonctions P(=S)Cl<sub>2</sub> périphériques est un bon moyen de décoration des dendrimères par des chaînes polymères par la voie RAFT. Cette méthode permet de générer des systèmes hybrides dendrimères/polymères dont les propriétés physico-chimiques restent à évaluer. L'utilisation de dendrimères à nombre de générations plus élevé devrait permettre, de la même manière, de synthétiser des étoiles polymères de fonctionnalité encore plus élevée.

La même approche pourrait aussi être appliquée à des supports multifonctionnels organiques ou inorganiques (e.g. poly(acide acrylique), poly(épichloridrine), silice, etc.) capables de réagir avec la fonction phénol du dithioester décrit précédemment. Dans ce cas, on peut espérer obtenir des copolymères greffés, des copolymères en peigne ou des brosses polymères, par la méthodologie RAFT avec les avantages qui lui sont associés.

### III. Conclusions, Perspectives

L'utilisation des réactifs dérivés tétrathiophosphates cycliques, de type  $P_4S_{10}$  et réactifs de Davy, représente une alternative attrayante pour la synthèse d'agents de transfert réversible mono et multifonctionnels comportant des groupements thiocarbonyle-thio, connus pour leurs performances dans la méthodologie RAFT. La première partie de ce chapitre a illustré l'avantage que présente l'utilisation de ces réactifs en conjonction avec un acide carboxylique, comme simples additifs pour contrôler la polymérisation radicalaire, sans qu'il soit nécessaire d'isoler le dithioester formé *in situ*.

La deuxième partie consacrée à l'ingénierie macromoléculaire a, quant à elle, montré les avantages du procédé RAFT pour la préparation de polymères en étoile et de matériaux hybrides organiques/inorganiques.

En guise de perspective, on peut anticiper sur le fait que l'emploi de ces réactifs comme agent de thionation devrait permettre de synthétiser des dithioesters originaux comme celui montré ci-dessous. Dans ce cas, l'agent porte en plus du groupement dithioester une fonction polymérisable. La polymérisation radicalaire d'un tel composé devrait conduire à un objet « hyper-ramifié », par analogie avec les composés porteurs à la fois d'une fonction styrénique ou (méth)acrylique et d'une fonction halogénée, polymérisés par ATRP<sup>78</sup>.

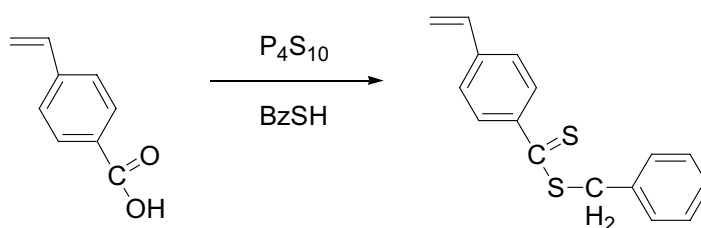


schéma 73 : Synthèse d'un monomère porteur d'une fonction dithioester

**CHAPITRE III.**

***UTILISATION DE DERIVES***

***THIOPHOSPHORES COMME***

***NOUVEAUX ADDITIFS POUR LE***

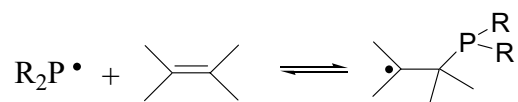
***CONTROLE DES POLYMERISATIONS***

***RADICALAIRES***

L'utilisation de tétrathiophosphates cycliques comme agent de thionation de fonctions acide carboxylique, la synthèse *in situ* de dithioesters qui en a résulté, puis le contrôle de la polymérisation qui a été observé nous ont fortement incités à tester l'aptitude des molécules (di)thiophosphorées à contrôler la polymérisation.

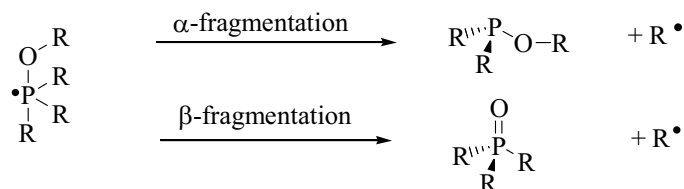
En dehors de la similitude formelle entre les composés dithiocarbonés  $-(C=S)-S-R$  et les composés dithiophosphorés  $-(P=S)-S-R$ , plusieurs raisons ont plaidé en la faveur de leur essai/emploi en polymérisation radicalaire :

1. Tout d'abord, ne lit-on pas dans les ouvrages généraux que les liaisons P-H –à l'instar de celle de type S-H – sont de faible énergie, ce qui procure aux radicaux centrés sur le phosphore une stabilité notable ? Les travaux sur le comportement des dithioesters en polymérisation radicalaire nous ont montré que c'est là un paramètre essentiel : le radical formé après addition sur C=S - ou sur P=S dans le cas qui nous intéresse- ne doit en aucune façon s'ajouter sur l'oléfine présente dans le milieu car au lieu d'une  $\beta$ -fragmentation on aurait en fait une simple copolymérisation. Malheureusement, peu de données sont connues à propos de l'influence des substituants sur la stabilité des radicaux centrés sur le phosphore. Le ralentissement de la vitesse globale de polymérisation peut être un des effets d'une telle copolymérisation et un moyen d'identifier ce scénario.
2. Une deuxième raison, liée d'ailleurs à la première, nous a convaincus d'utiliser les composés (di)thiophosphorés en polymérisation radicalaire. Si la réaction d'addition de  $R_2P^\bullet$  sur une oléfine sert couramment à préparer des composés phosphorés<sup>142</sup>, on sait aussi que cette addition est peu exothermique ( $\Delta H$  entre 0 et  $-5\text{kcal/mol}$ ) et qu'elle peut avoir de ce fait un caractère réversible.



3. Enfin, aussi bien les radicaux alkyle, alcoyle, ou thiyle sont connus pour provoquer des réactions de  $\beta$ -déplacements/fragmentation avec les phosphites. La fragmentation  $\beta$  mais aussi  $\alpha$  est en effet caractéristique des radicaux phosphoranyles.





L'existence de telles réaction de fragmentation constituent à l'évidence un espoir qu'elles se produisent également dans le cas des radicaux R-S-P<sup>•</sup> que nous cherchons à générer dans le cadre de ce travail.

Matyjaszewski et coll.<sup>132</sup> ont eu, il y a peu de temps, une intuition similaire. Ils ont utilisé des phosphites de tri-éthyle pour tenter de contrôler la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle avec l'espoir d'induire un processus d'addition-fragmentation. Ils ont en réalité montré que l'addition radicalaire avait bien lieu mais au lieu de la fragmentation  $\alpha$  espérée, c'est une fragmentation  $\beta$  qui intervient. Dans ces conditions, il n'y avait pas de contrôle possible de la polymérisation et la phosphite de tri-alkyle joue le rôle d'un simple « agent de transfert » (schéma 74).

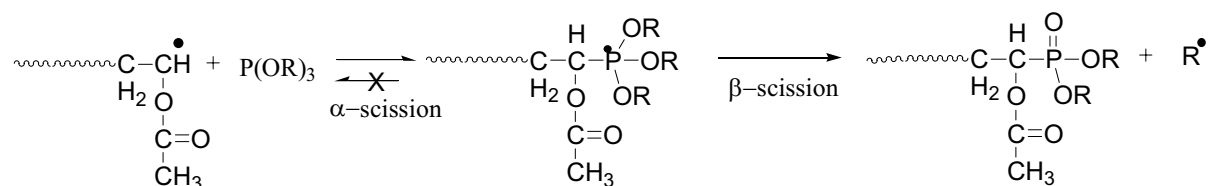


schéma 74 : fragmentation  $\beta$  de tri-éthyle phosphite après addition radicalaire<sup>132</sup>

Cet important résultat a, bien entendu, alimenté notre réflexion et orienté notre démarche. Le fait que les phosphites de tri-alkyle se prêtent à une  $\beta$ -fragmentation plutôt qu'à une  $\alpha$ -scission après addition d'un radical, le constat que les liaisons P=O sont énergétiquement très fortes et ne donnent pas lieu à addition radicalaire nous ont donc fait écarter aussi bien les phosphites que les phosphates d'alkyle (RO)<sub>3</sub>P=O pour une utilisation en polymérisation radicalaire. Nous tenions là une 4<sup>ième</sup> raison pour nous tourner plutôt vers les fonctions dithiophosphorées, *a priori* plus intéressantes si on raisonne par analogie et se réfère à l'addition radicalaire sur une liaison cétonique. Chacun sait, en effet, qu'une telle addition est très peu répandue car les énergies de rupture des doubles liaisons C=O sont plus élevées que celles d'une double liaison C=C ou C=S. De même, avons-nous postulé en démarrant ce travail que l'addition sur P=S

<sup>132</sup> Greszta, D. ; Mardare, D. ; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc, Div. Poly. Chem.)* **1994**, 35 (1), 466.

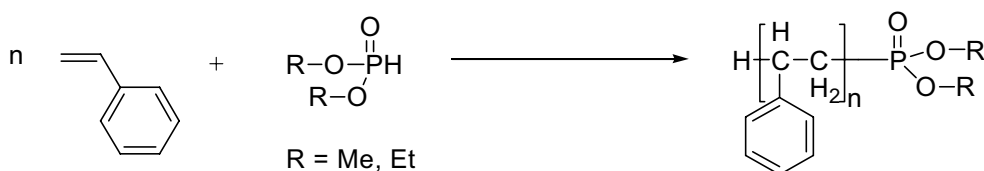
sera plus facile que sur une liaison P=O ; partant de cette hypothèse, nous nous sommes posés deux questions :

- Comment augmenter la « radicalophilie » d'une double liaison P=S pour qu'aussi bien des radicaux électrophiles ou nucléophiles des monomères correspondants puissent réagir avec elle ?
- Quel substituant doit on introduire en  $\alpha$  de la liaison P=S pour qu'après addition sur cette dernière il y ait fragmentation et départ d'un radical ?

Devant la faiblesse de la littérature dans ce domaine et l'absence de principes directeurs, nous avons choisi de tester plusieurs familles de molécules thiophosphorées, avec l'espoir, si ce n'est de découvrir l'agent de contrôle universel, d'au moins dégager de grandes tendances. La tâche n'est pas aisée car la fenêtre d'opportunité est, somme toute, assez étroite : il s'agit bien de générer un radical R-S-P' assez « stable » pour ne pas qu'il y ait copolymérisation et suffisamment « instable » pour qu'il provoque la  $\beta$ -fragmentation.

Avant de décrire en détail et dans la pratique nos résultats, revenons sur la littérature portant sur l'utilisation des dérivés phosphorés en polymérisation radicalaire.

Les composés phosphorés<sup>133</sup> porteurs de groupements du type P-H, P-Cl, P-Br sont principalement connus pour leur capacité à induire des réactions de transfert (au sens conventionnel) dans la télomérisation radicalaire des oléfines *via* la formation d'un radical centré sur le phosphore. Boutevin et coll.<sup>134,135</sup> ont, par exemple, étudié la télomérisation du styrène en présence de phosphonate d'hydrogène dialkylé et d'amorceur radicalaire. Leurs résultats ont montré que la limitation de longueur de chaîne n'était pas très importante, à cause de la faible valeur de la constante de transfert ( $C_{tr} = 9 \times 10^{-4}$ ).



**schéma 75 : télomérisation du styrène en présence de phosphonate d'hydrogène dialkylé<sup>134</sup>**

---

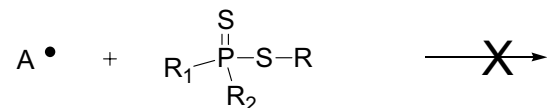
<sup>133</sup> Starks, C. M. ; *Free radical telomerization*, Acad. Press. New York, **1974**, 198

<sup>134</sup> Boutevin, B. ; Hervaud, Y. ; Boulahna, A. ; El Asri, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1949

<sup>135</sup> Duc, M. ; Boutevin, B. ; Améduri, B. *J. Fluor. Chem.* **2001**, 112, 3.

En débutant cette étude à caractère exploratoire sur la réaction entre un radical et un dérivé dithiophosphoré, nous avons en tête 4 scénarios possibles qui nous ont servi de « grille » de lecture et d'interprétation de nos résultats.

i) Le premier scénario est le plus simple :

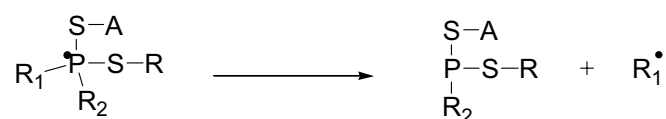


la double liaison P=S est inerte vis à vis du radical en croissance. Dans ce cas, les masses molaires de l'échantillon seront les mêmes que celui du témoin formé en l'absence de tout composé thiophosphoré.

ii) Le second scénario comporte une addition sur la double liaison P=S, mais le radical

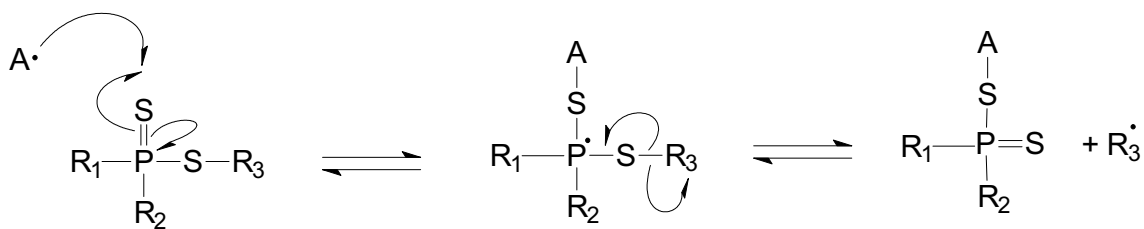
$\begin{array}{c} S-A \\ | \\ R_1 - P - S - R \\ | \\ R_2 \end{array}$  formé est trop instable et disparaît par addition sur le monomère présent dans le milieu. Dans ce cas il s'agirait d'une simple copolymérisation qui aurait tout son intérêt mais pas celui de contrôler les masses molaires selon un rapport  $[M]/[At]$ . La variation des masses molaires serait alors indépendante de la conversion. Quant à la vitesse de polymérisation, elle peut être affectée par une telle copolymérisation.

iii) Le troisième scénario implique aussi, une addition sur P=S, mais cette fois le radical formé, évolue dans le sens d'une  $\alpha$ -fragmentation.



Si le produit ainsi engendré (phosphite) est totalement inerte vis à vis des radicaux, on peut conclure à un transfert au sens conventionnel. Mais cette même phosphite peut elle-même être responsable d'un transfert (travaux de Matyjaszewski<sup>132</sup>), auquel cas on pourrait être confronté à une situation inédite. C'est assurément le cas de figure le plus difficile à interpréter.

iiii) Le quatrième scénario est celui espéré, c'est à dire qu'il se déroule selon une addition du radical A $\cdot$  sur la double liaison P=S, suivie d'une  $\beta$ -fragmentation (Schéma 76).



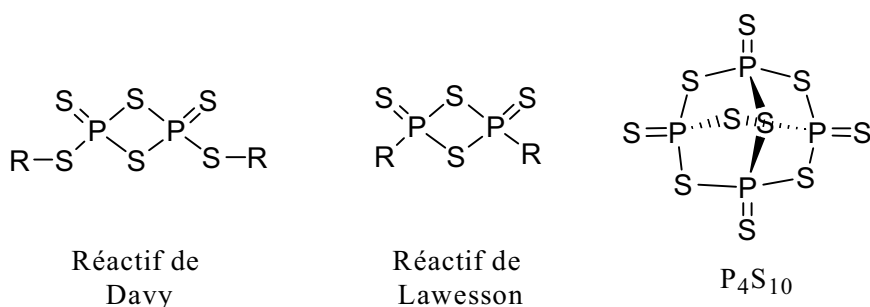
**Schéma 76 : Addition-fragmentation radicalaire sur un agent de transfert phosphoré : analogie avec les composés dithiocarbonés**

Dans la mesure où la constante de transfert est élevée (>1), on peut espérer une croissance linéaire des masses molaires avec la conversion. C'est le scénario idéal, mais il s'agira de déterminer, à chaque fois, la valeur que prend la constante de transfert.

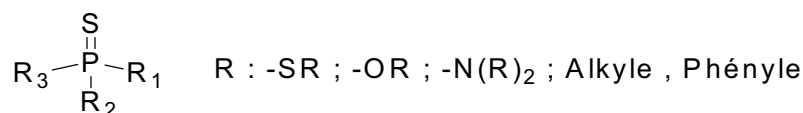
Telles sont, à notre sens et en première analyse, les scénarios les plus probables que nous sommes susceptibles de rencontrer dans nos essais à venir. Dans des situations plus complexes encore, on pourrait même envisager la coexistence de deux scénarios -2 et 4 par exemple- c'est dire la difficulté des interprétations à dégager à partir des résultats expérimentaux.

Devant une telle complexité, nous avons décidé de procéder de la manière la plus simple qui soit, à savoir, polymériser deux monomères types -styrène et acétate de vinyle- en présence de ces dérivés dithiophosphorés et tirer le maximum d'informations de l'analyse des masses molaires des différents prélèvements et de la vitesse de polymérisation (comparaison avec l'expérience témoin).

Les composés cycliques tri- et tétrathiophosphorés commerciaux, tels que les réactifs de Davy, les réactifs de Lawesson ou le P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ont été les premiers additifs que nous ayons testés en polymérisation radicalaire.



Dans la seconde partie de ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus avec toute une série d'agents thiophosphorés non cycliques.



## A. Polymérisation en présence de composés thiophosphorés cycliques

### I. Contexte Bibliographique

La chimie des composés hétérocycliques à liaisons phosphore soufre (P-S) est bien connue et a donné lieu à des publications nombreuses en chimie organique « traditionnelle ». Le décasulfure de tétraphosphore,  $P_4S_{10}$ , est un composé commercial bon marché, souvent utilisé non seulement comme agent de thionation, mais aussi pour la synthèse d'autres molécules thiophosphorées à structure cyclique, tels les réactifs de Lawesson et les réactifs de Davy, déjà évoqués dans le chapitre 2 de cette thèse. Plus généralement, ces agents interviennent comme réactifs dans la synthèse de pesticides. La structure de  $P_4S_{10}$  représentée en trois dimensions Figure 32 est de type adamantate. Il a la particularité d'être insoluble à température ambiante dans la plupart des solvants organiques.

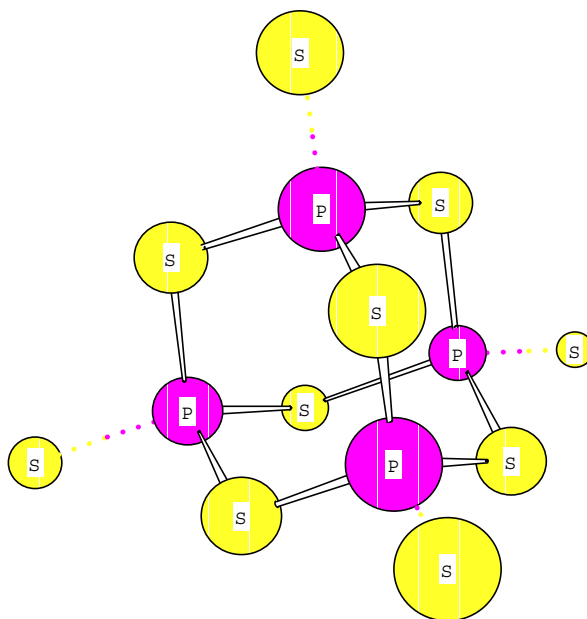


Figure 32 :  $P_4S_{10}$  représenté en trois dimensions

Quant aux réactifs de Lawesson, ils sont synthétisés à partir de  $P_4S_{10}$  et de l'anisole et selon la nature du substituant considéré certains de ces réactifs sont commerciaux. Ils sont également utilisés comme agents de thionation des fonctions carbonyle, plus particulièrement pour la transformation des amides en thioamides<sup>115</sup>.

L'utilisation des réactifs de Lawesson dans le contexte de la polymérisation a été rapportée par Kobayashi et coll.<sup>136,137,138</sup>. Ces auteurs ont, en effet, copolymérisé le réactif de Lawesson avec des éthers cycliques (oxyde d'éthylène ou oxétane). Le mécanisme proposé par les auteurs (schéma 77) est de type zwitterionique.

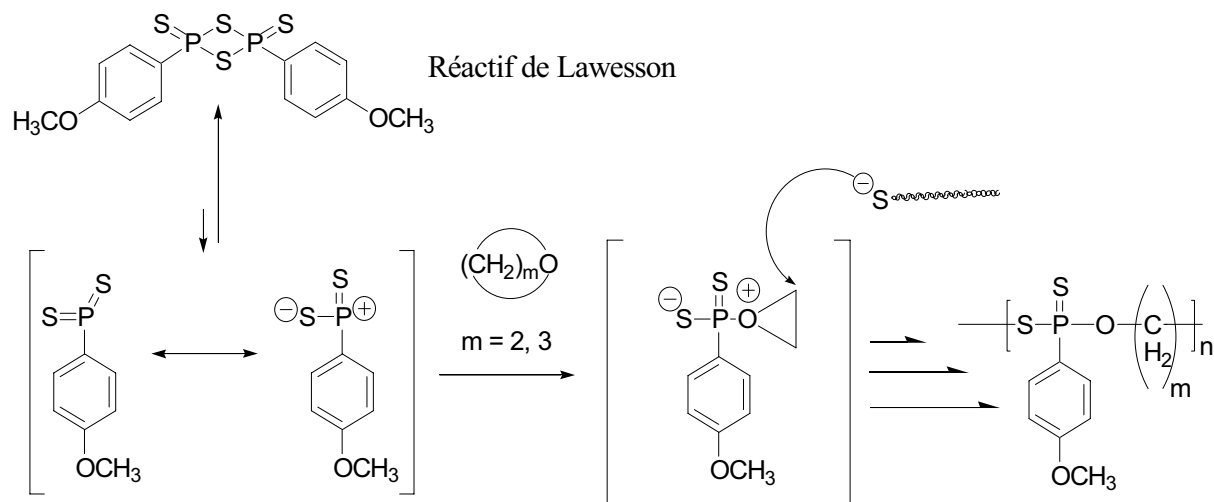


schéma 77 : Mécanisme Zwitterionique de copolymérisation du réactif de Lawesson<sup>138</sup>

Les réactifs de Davy sont issus de la réaction entre le  $P_4S_{10}$  et des alcools ou des thiols. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ils peuvent être utilisés pour la synthèse directe de dithioesters à partir d'acides carboxyliques<sup>116,117</sup>. Ces composés ont la capacité au même titre que  $P_4S_{10}$  et les réactifs de Lawesson, de thioner les groupements carbonyles. Mais les réactifs de Davy possèdent un groupement thioalkyle (-SR) en  $\alpha$  du phosphore. Une représentation en trois dimensions est montrée sur la Figure 33. En raison de leur structure originale, les réactifs de Davy ont fait l'objet d'études détaillées en RMN du phosphore<sup>120</sup>.

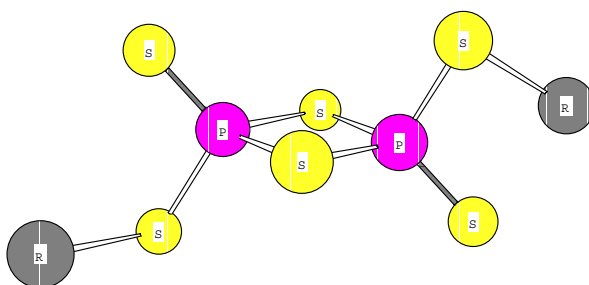


Figure 33 : réactif de Davy représenté en trois dimensions

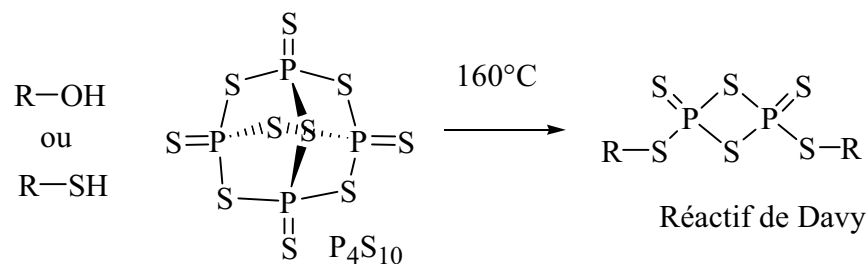
Bon nombre d'agents thiophosphorés cycliques sont commerciaux ( $P_4S_{10}$ , réactif de Lawesson avec  $R = -PhOCH_3$ , réactifs de Davy avec  $R = S$ -Méthyle,  $S$ -phényle,  $S$ -tolyle). Le

<sup>136</sup> Kobayashi, S. ; Chow, T. Y. ; Saegusa, T. *Polym. Bull.* **1983**, *10*, 491.

<sup>137</sup> Kobayashi, S. ; Chow, T. Y. ; Kawabata, H. ; Saegusa, T. *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 269.

<sup>138</sup> Kobayashi, S. ; Suzuki, M. ; Saegusa, T. *Macromolecules.* **1986**, *19*, 462.

réactif de Davy-benzyle n'est, en revanche, pas commercial. Nous avons donc d'abord vérifié que la réaction entre le thiol et  $P_4S_{10}$  conduit bien au réactif de Davy-benzyle (cf. partie expérimentale), en reprenant le protocole décrit par Davy<sup>119</sup>, mais également par Ohms<sup>120</sup> quelques années plus tard (schéma 78).



$R = CH_3, C_2H_5, \text{Cyclo}C_6H_{11}, C_6H_5, pMeC_6H_5, CH_2C_6H_5$

schéma 78 : Synthèse des réactif de Davy<sup>119,120</sup>

Le mécanisme d'action de  $P_4S_{10}$  sur l'alcool (ou le thiol) est rarement discuté dans la littérature. Paulussen et coll.<sup>118</sup> ont toutefois proposé l'existence d'un équilibre entre les formes monomère et dimère du  $P_4S_{10}$  (schéma 79). L'espèce monomère fait apparaître des charges, ce qui permet d'envisager un mécanisme tel que celui décrit dans le schéma 80 conduisant à la formation du réactif de Davy benzyle à partir du thiol benzylique.

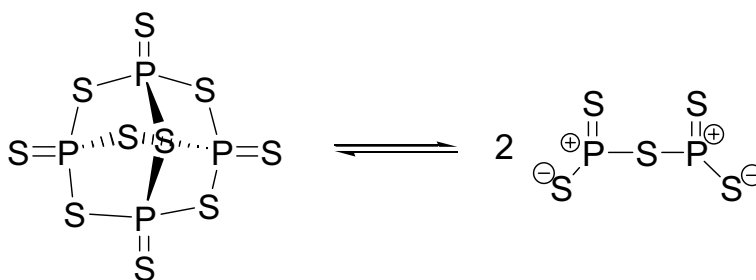


schéma 79 : Equilibre ionique du  $P_4S_{10}$ .

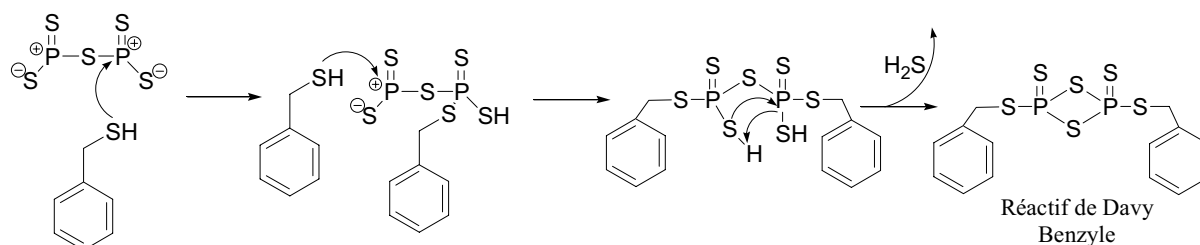


schéma 80 : Mécanisme putatif de formation du réactif Davy-benzyle

A notre connaissance, aucun de ces composés thiophosphorés cycliques ( $P_4S_{10}$ , réactif de Lawesson ou de Davy), n'a été utilisé en polymérisation radicalaire. L'objectif de cette partie de l'étude a donc été de tester les performances de ces dérivés soufrés, comme agents régulateurs de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques.

## **II. Polymérisation du styrène en masse**

Dans un premier temps, les trois réactifs commerciaux ( $P_4S_{10}$ , Réactif de Lawesson, Réactif de Davy-méthyle) ont été testés au cours de la polymérisation radicalaire du styrène, effectuée en masse et amorcée par l'AIBN à 60°C.

### **1. $P_4S_{10}$**

Les premiers essais effectués avec une faible quantité d'AIBN (10% par rapport à  $P_4S_{10}$ ) n'ont pas permis d'obtenir de polymère. Les conditions reportées dans le Tableau 14 ont donc été choisies en prenant une quantité d'AIBN relativement importante ( $[AIBN]/[P_4S_{10}]=1$ ) et un rapport molaire entre le monomère et  $P_4S_{10}$  élevé ( $[St]/[P_4S_{10}]=1313$ ). Les résultats montrent une croissance des masses molaires pour les premiers prélèvements (1-3, Tableau 14) avec la conversion du styrène. On note cependant une consommation très lente du monomère. Les masses molaires n'évoluent plus au-delà d'un taux de conversion de l'ordre de 15% (prélèvement 4-6, Tableau 14), mais cela peut être dû à la diminution progressive de la source en radicaux.

Le réactif  $P_4S_{10}$  exerce donc -si ce n'est un contrôle- tout au moins un effet sur la polymérisation radicalaire du styrène et il contribue à ralentir cette dernière. Etant donnée la structure bicyclique de  $P_4S_{10}$ , on peut penser que les radicaux polystyryles s'additionnent sur l'une des doubles liaisons P=S suivant une réaction de transfert mais il est difficile à ce stade de proposer un mécanisme détaillé. Par ailleurs il faut souligner que  $P_4S_{10}$  est peu soluble en milieu styrène, ce qui n'est pas favorable au contrôle de la polymérisation.

**Tableau 14 : Polymérisation en masse du styrène amorcé par l'AIBN en présence de  $P_4S_{10}$ .  
 $[St]/[P_4S_{10}]=1313$ ,  $[AIBN]/[P_4S_{10}]=1$ , T= 60 °C.**

<b>Prélèvement</b>	<b>Temps (hr)</b>	<b>Conversion (%)</b>	<b>Mn (g/mol)</b>	<b>Ip</b>
1	1	1	8000	1,69
2	3	3	14000	1,92
3	7	6	22000	2,09
4	21	15	43000	1,90
5	29	20	44000	1,81
6	48	28	50000	1,70



Une série de polymérisations en masse du styrène à 120°C a ensuite été envisagée en présence de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>. A cette température, le styrène génère des radicaux par auto-amorçage thermique.

On observe en premier lieu (Tableau 15) qu'à cette température P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> est soluble dans le milieu et que même présent en très faible quantité (Styrène/P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>=2362), il exerce un effet sur la polymérisation à 120°C. Les masses molaires sont, en effet, réduites (83600 g.mol<sup>-1</sup>) par rapport à une polymérisation témoin à 120°C, sans P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> ajouté (entrée 1, Tableau 15).

Pour un rapport Styrène/P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>=291, on observe la formation exclusive d'oligomères (97% de rendement). La spectrométrie de masse indique, en effet, que le produit de la réaction est constitué essentiellement de dimère et de trimère du styrène. La formation quantitative de ces produits de très faibles masses molaires est, en réalité, difficilement explicable. On peut insister sur le fait que les différences de solubilité peuvent être une explication aux différences observées entre 60°C et 120°C.

**Tableau 15 : Polymérisation du styrène en masse en présence de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> à 120°C**

Entrée	P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> mol.l <sup>-1</sup>	Temps	Rendement	Mn g.mol <sup>-1</sup>	Ip
1	0	15h	-	128000	1,7
2	0,0037	14h40'	62%	83600	2.1
3	0,03	14h	97%	460	1,1

## 2. Réactif de Lawesson

A l'instar de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, le réactif de Lawesson renferme des fonctions P=S mais chaque atome de phosphore est dans ce cas porteur d'un substituant -PhOMe.

Les résultats et les conditions des polymérisations radicalaires du styrène conduites en présence du réactif de Lawesson sont consignés dans le Tableau 16.

**Tableau 16 : Polymérisation du styrène en masse en présence de réactif de Lawesson ;  
[S]/[R-L]=100 ; [AIBN]/[R-L]=0,15 ; T=60°C**

Prélèvement	Temps	Rendement %	Mn g.mol <sup>-1</sup>	Ip
1	1h35'	13 %	8450	2,7
2	3h45'	25 %	8070	4,43
3	19h30'	90 %	33450 (double distribution)	5,13

Même si on observe une réduction des masses molaires par rapport à une polymérisation témoin effectuée sans réactif de Lawesson, les valeurs ne varient pas avec la conversion du monomère. L'utilisation du réactif de Lawesson contribue à diminuer les

masses molaires dans un premier temps, mais il semble qu'après consommation de cet additif elles croissent nettement. L'échantillon polymère obtenu en fin de réaction (prélèvement 3, Tableau 16) montre, la formation de deux populations, l'une correspondant au polymère après addition sur le réactif de Lawesson (prélèvement 1&2, Tableau 16), l'autre probablement formée après que le réactif de Lawesson ait été complètement consommé. En d'autres termes, le réactif de Lawesson se comporterait comme un agent de transfert « conventionnel », selon le troisième scénario que nous avons envisagé.

### 3. Réactif de Davy-Méthyle

Avec un substituant thiocarboné supplémentaire sur l'atome de phosphore et une solubilité légèrement améliorée par rapport à  $P_4S_{10}$ , les réactifs de Davy apparaissent comme de meilleurs candidats en vue de leur utilisation en polymérisation radicalaire procédant par addition-fragmentation réversible. Le groupement thioalkyle est, en effet, susceptible d'induire une étape de fragmentation après addition radicalaire des radicaux propageants sur la liaison P=S (schéma 81).

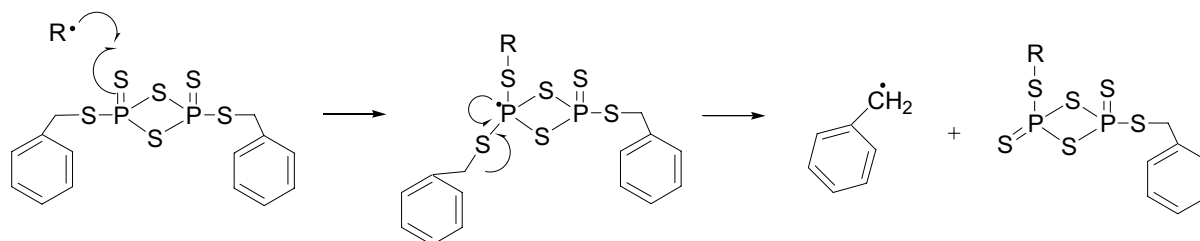


schéma 81 : Addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne sur le réactif de Davy-benzyle ?

Les résultats montrés dans le Tableau 17 montrent que le réactif « Davy-méthyle » offre un certain degré de contrôle de la polymérisation radicalaire du styrène. En particulier, on note une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion du styrène. Néanmoins il apparaît que les polymères obtenus n'ont pas la masse molaire prévue par l'expression théorique  $M_n = \text{Conversion} \times [M]/[\text{Davy}]$  ( $\sim 10000 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Tableau 17 : Polymérisation en masse du styrène amorcé par l'AIBN en présence du 2,4-dithioxo-2,4-bis(méthylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane (réactif de Davy méthyle)  
 $[S]/[R\text{-Davy}]=100$  ,  $[AIBN]/[R\text{-Davy}]=0,1$ ,  $T=60^\circ\text{C}$

Prélèvement	Temps	Rendement (%)	$M_n$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	$I_p$
1	2h15'	10	3900	3,8
2	4h36'	17	9000	3,9
3	22h51'	40	25000	4,29
4	44h	60	70000	

Nous avons ensuite évalué l'incidence des quantités d'amorceur et de réactif de Davy sur la qualité du contrôle. Un essai a, en particulier, été effectué sans amorceur ajouté, à 110°C, afin de générer lentement des radicaux par auto-amorçage du styrène. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 18

**Tableau 18 : Polymérisation en masse du styrène en présence du réactif de Davy-méthyle  
Styrène/ DavyCH<sub>3</sub>=83**

Entrée	AIBN/ DavyCH <sub>3</sub>	Température	Temps de réaction	Conversion (%)	Mn (g/mol)	Ip
1	0,035	60°C	3,7 jours	69	50000	2,2
2	0	110°C	6,3 jours	60	9200	1,8

Un meilleur contrôle est à première vue observé dans le cas de la réaction effectuée à 110°C (entrée 2, Tableau 18) même si, dans ces conditions, la réaction est plus lente. Cette expérience permet d'obtenir des masses molaires plus proches de celles attendues (8300 g/mol pour 100% de conversion du monomère) et un indice de polymolécularité plus faible, par rapport aux réactions précédentes. Pourtant, de telles conditions de polymérisation conduisent également à la formation d'oligomères à l'instar des réactions effectuées à 120°C avec P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, oligomères dont nous n'avons pas su expliquer la présence. C'est pourquoi, la synthèse de polystyrène en présence de dérivés thiophosphorés cycliques a été abandonnée à cette température.

Le réactif Davy étant peu soluble dans les solvants organiques usuels et dans le monomère, la non-homogénéité du milieu réactionnel n'est pas propice au bon contrôle de la polymérisation. Des essais ont donc été effectués en solution homogène dans le diméthoxyéthane (DME), bon solvant du réactif Davy-méthyle<sup>139</sup> (Tableau 19).

**Tableau 19 : Polymérisation du styrène en solution dans le DME à 60°C ;  
Styrène = 2,38 mol.l<sup>-1</sup> ; AIBN/DavyCH<sub>3</sub>=0,035 ; Styrène/DavyCH<sub>3</sub>=50**

Prélèvement	Temps	Conversion	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
1	3h	0		
2	13 h25	6%	4700	2
3	38 h25	18%	7500	2

---

<sup>139</sup> Lawesson, Yde, Youssif, *Tetrahedron* **1984**, 40, 11, 2052.

Là encore, on observe une croissance des masses molaires avec la conversion ; la polymolécularité des chaînes reste assez élevée ( $I_p=2$ ) et on constate à nouveau une double distribution des masses molaires.

Des essais avec un rapport Styène/Davy égal à 15 ont ensuite été entrepris. Des échantillons polymères de très faibles masses molaires ( $M_n = 2400 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $I_p=2$ ) ont ainsi pu être synthétisés. Cependant, leur analyse par RMN  $^1\text{H}$  ne nous a pas permis de tirer des conclusions s'agissant de la nature des extrémités de chaînes. La RMN  $^{31}\text{P}$  est également difficilement interprétable car il s'est avéré difficile de séparer les résidus phosphorés du polymère final.

#### **4. Conclusion**

Ces expériences préliminaires permettent de tirer les conclusion suivantes :

- le réactif de Lawesson n'est pas à même de contrôler la polymérisation radicalaire bien qu'il agisse, sans doute comme agent de transfert non réversible.
- Le réactif  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  semble bien jouer le rôle d'agent de transfert à  $120^\circ\text{C}$ , mais il est difficile d'en dire plus en raison de son insolubilité dans le milieu réactionnel.
- L'étude de la polymérisation du styrène en présence du réactif de Davy-méthyle a, quant à elle, montré une réelle évolution des masses molaires avec la conversion du monomère.

Ces résultats nous ont donc incité à poursuivre cette étude à  $60^\circ\text{C}$  avec une série de réactifs de « Davy-alkyle ».

#### **III. Etude des réactifs de Davy**

La question principale soulevée par l'étude préliminaire impliquant le réactif de Davy-méthyle pourrait être formulée ainsi. A-t-on réellement affaire à un mécanisme d'addition-fragmentation par transfert dégénératif (schéma 81), ou bien à un autre scénario ? Dans le premier cas de figure, les réactifs de Davy induiraient la formation d'un radical intermédiaire centré sur le phosphore.

## 1. Comparaison de l'effet sur la polymérisation du styrène avec différents réactifs de Davy

Dans le Tableau 20, sont consignés les résultats des trois polymérisations du styrène à 60°C effectuées avec trois réactifs de Davy alkylé (méthyle, phényle ou benzyle).

Tableau 20 : Polymérisation en masse à 60°C en présence des trois réactifs Davy (méthyle, phényle et benzyle) en présence d'AIBN (50%/Davy). Styrène/Davy =100

Davy	Temps	Rendement (%)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
CH <sub>3</sub>	50'	14%	6100	2,7
	2h	30%	8800	2,9
	5h10'	39%	14000	3,18
	8h20'	79%	19300	4,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50'	17%	6590	2,33
	2h	32%	11700	2,45
	5h10'	55%	19700	2,3
	8h20'	78%	30900	2,4
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50'	17%	10200	2,23
	2h	39%	14600	2,26
	5h10'	54%	21300	2,39
	8h20'	82%	29400	3,43

Sur la Figure 34, on constate que les masses molaires évoluent dans les mêmes proportions avec la conversion du monomère quel que soit le réactif de Davy utilisé, et que les vitesses de polymérisation sont comparables dans les trois cas.

Cependant, l'indice de polymolécularité est d'autant plus petit que le radical partant –putatif- est stabilisé. Ce phénomène pourrait être interprété par une étape de fragmentation plus rapide avec le réactif de Davy-benzyle. Ces éléments plaident en faveur d'un mécanisme procédant par addition-fragmentation/transfert réversible.

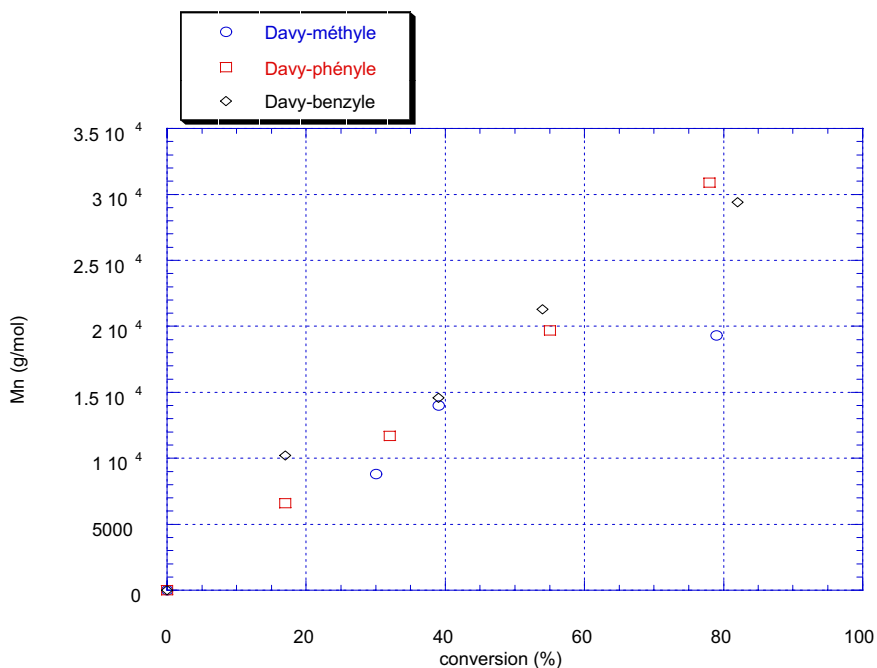


Figure 34 : Mn en fonction de la conversion pour les réactions avec les différents réactifs Davy

La superposition des chromatogrammes obtenus par SEC de la réaction en présence du réactif Davy-benzyle est représentée à la Figure 35 (les superpositions obtenues avec les deux autres réactifs conduisent aux mêmes observations).

L'existence de ces dérivés Davy-alkyle sous différentes formes en équilibre tel qu'il a été montré par Davy<sup>119</sup> lui-même peut être une explication aux phénomènes observés, à savoir une distribution des masses molaires assez large (schéma 82).

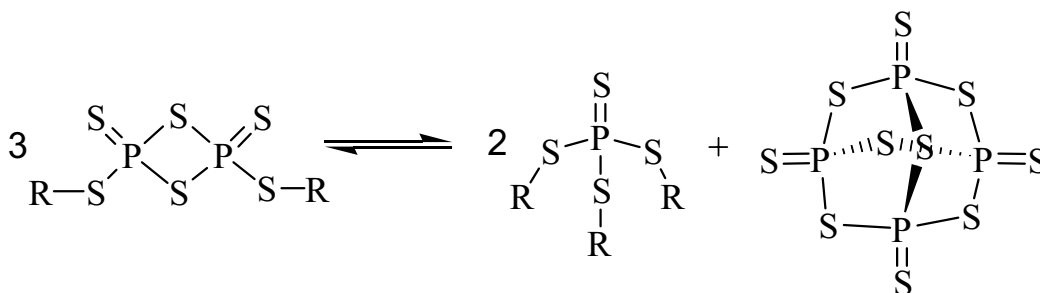


schéma 82 : Équilibre en milieu solvaté des réactifs de Davy<sup>119</sup>

Une autre hypothèse pourrait aussi être mise en avant ; elle est inspirée des travaux de Paulussen et coll.<sup>118</sup> qui ont démontré l'existence d'un équilibre entre espèces dimère et monomère (schéma 83), mettant en jeu les réactifs de Lawesson.

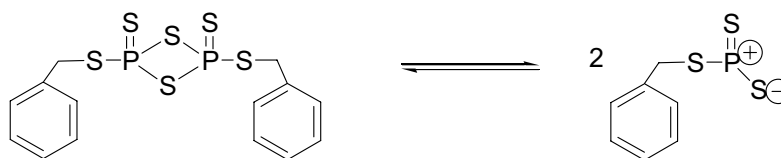


schéma 83 : Équilibre dans le cas des réactifs de Davy-benzyle.

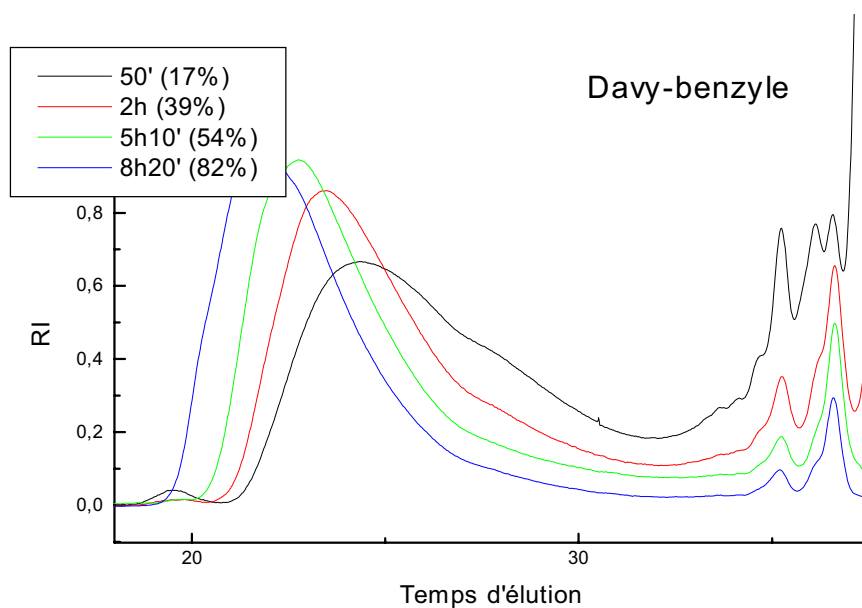


Figure 35 : Polymérisation en masse à 60°C en présence du réactif Davy-benzyle et d'AIBN (50%/Davy). Styène/Davy =100

En résumé, il existe peu de différences entre les trois réactifs de Davy utilisés. On peut, à partir de ces résultats penser que ces agents contrôlent la polymérisation radicalaire du styrène dans le sens espéré, à savoir par un mécanisme de type RAFT/MADIX.

## 2. Synthèse de copolymère à blocs

Afin d'établir sur des bases plus solides l'hypothèse d'un contrôle de la polymérisation par ces agents Davy-alkyle, nous avons tenté de préparer un copolymère à blocs, par extension de chaîne d'un polystyrène obtenu dans les conditions qui viennent d'être décrites.

La synthèse de poly(acrylate d'alkyle) en présence du réactif de Davy n'est pas envisageable, en raison de la possible réaction de thionation des fonctions carbonyle dont nous avons tiré profit dans le Chapitre II de cette thèse. Cette réaction de thionation se produit avec des composés thiophosphorés cycliques ( $P_4S_{10}$ , réactif de Lawesson, réactif de Davy). Dès lors, si le caractère cyclique du réactif de Davy est préservé après la polymérisation du styrène, l'échantillon correspondant obtenu avec le réactif Davy-benzyle devrait également thioner l'acrylate de butyle. En particulier, on devrait observer une coloration rouge du milieu réactionnel, caractéristique de la formation d'un dithioester (voir chapitre 2).

Un homopolystyrène de faible masse molaire a donc d'abord été synthétisé en présence du réactif de Davy-benzyle ( $M_n=3700$  g/mol,  $I_p= 2,6$ ). L'acrylate de tertio-butyle a ensuite été ajouté à un tel oligomère en présence d'AIBN à 60°C. Aucune coloration rouge n'est apparue,

signe de la perte probable du caractère cyclique du réactif de Davy au cours de la polymérisation du styrène.

La superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du précurseur polystyrène et du produit résultant de l'extension de chaînes après une heure de réaction (conversion = 38%) est montrée sur la Figure 36. On observe une proportion importante du précurseur, certainement liée à la difficulté de réamorçage des polyacrylates à partir des chaînes de polystyrène. On note néanmoins un déplacement d'une population dans le domaine des fortes masses molaires semblant indiquer la formation d'un copolymère à blocs.

Par ailleurs, la réaction témoin effectuée sans précurseur polystyrène donne lieu à un polyacrylate de tertiobutyle de masse molaire  $M_n = 16900$  g/mol et d'indice de polymolécularité  $I_p = 20$  pour une conversion quasi totale après seulement quelques minutes de réaction.

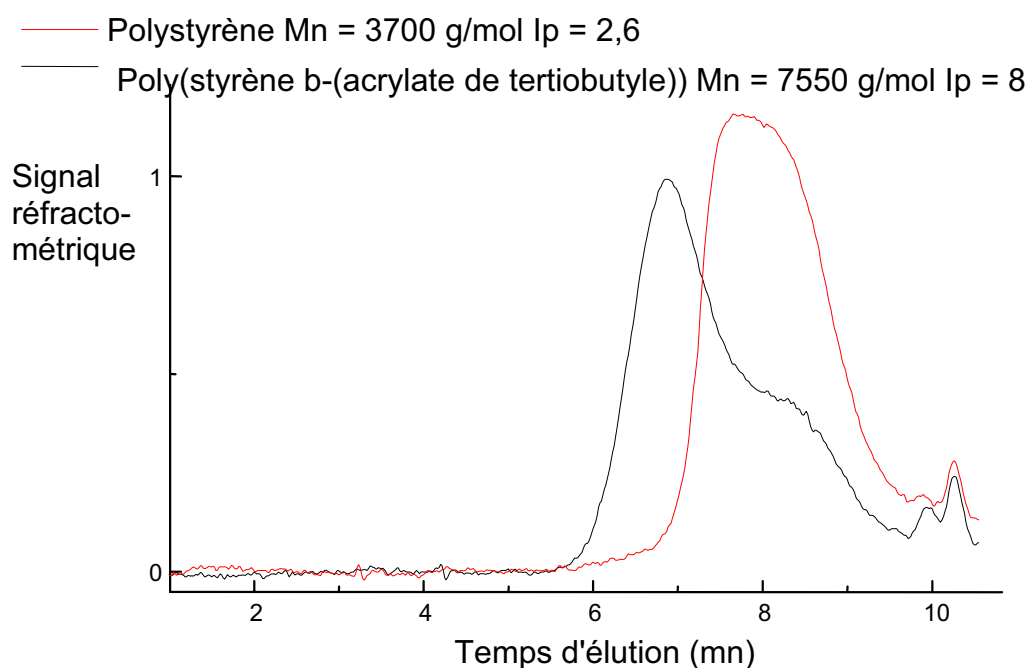


Figure 36 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique d'un polystyrène préparé en présence de réactif de Davy-benzyle et de l'extension de ce dernier par l'acrylate de tertiobutyle



### 3. Conclusion

La polymérisation du styrène conduite en présence des réactifs de Davy-alkyle montre une évolution des masses molaires avec la conversion. Dans les mêmes conditions, le contrôle des polymérisations des monomères carbonylés s'avère impossible, les réactifs de Davy réagissant avec ces monomères dans des réactions de thionation.

L'extension de chaîne de poly(acrylate de tertiobutyle) effectuée à partir d'un polystyrène synthétisé en présence d'un réactif de Davy semble indiquer la perte du caractère cyclique du réactif de Davy au cours de la polymérisation du styrène. Le mécanisme décrit dans la schéma 81 n'est certainement pas celui qui intervient le seul et il est fort probable que d'autres formes de ces composés contribuent à piéger les radicaux en croissance. L'obtention d'un copolymère à blocs poly[styrène-b-(acrylate de tertiobutyle)] et le fait que la thionation des groupements acrylates ait pu être évitée semblent être une preuve.

La coexistence de plusieurs espèces en solution qui a été proposée, permettrait d'expliquer la formation d'une distribution assez large des masses molaires au cours de la polymérisation.

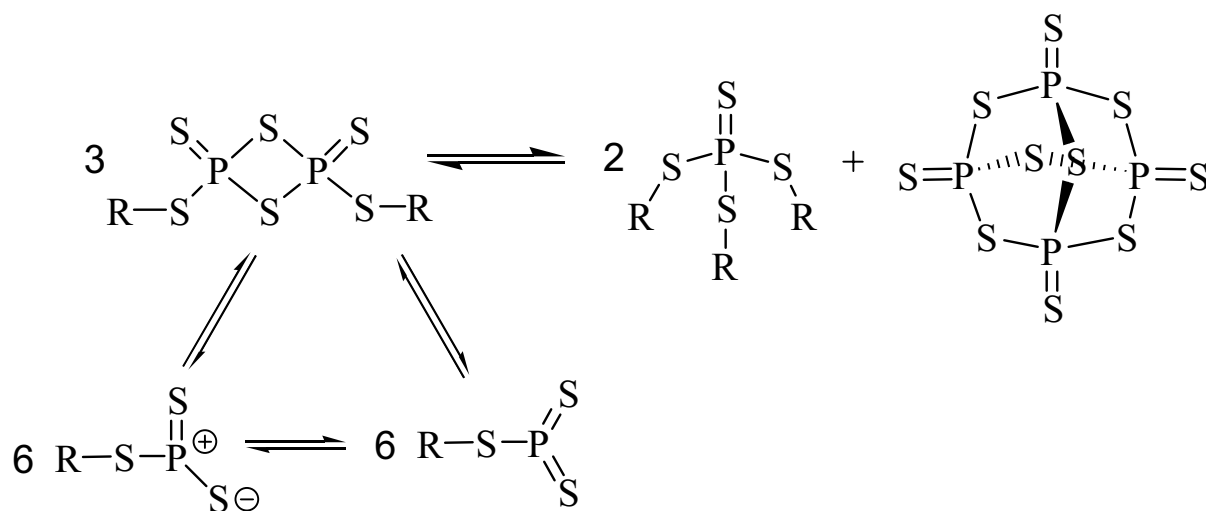
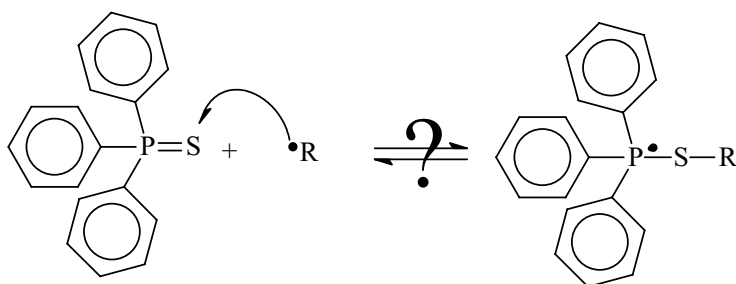


schéma 84 : Coexistence du réactif de Davy avec plusieurs espèces ?

Compte tenu de ces résultats encourageants, il nous a semblé opportun de tenter d'isoler des composés acycliques porteurs de groupements P=S. Nous avons alors envisagé de développer de tels agents de structure acyclique et moins complexe, inspirés des espèces « monomères » en équilibre avec le réactif de Davy, avant de tester leurs performances en polymérisation radicalaire des monomères vinyliques.

## **B. Polymérisation radicalaire en présence de composés thiophosphorés acycliques**

Nous avons tout d'abord songé à utiliser en polymérisation radicalaire un réactif monothiophosphoré commercial, en l'occurrence la triphénylthiophosphine. Notre idée était que dans l'éventualité d'une addition des radicaux propageants sur la liaison P=S, un radical intermédiaire phosphoré (schéma 85) pourrait se former et être susceptible d'induire le contrôle de la polymérisation radicalaire par terminaison réversible.



**schéma 85 : Addition réversible d'un radical sur la triphénylthiophosphine**

Les résultats (Tableau 21) montrent que la triphénylthiophosphine n'a aucun effet sur la polymérisation du styrène à 60°C : les masses molaires obtenus sont quasiment identiques, quelle que soit la quantité de  $\Phi_3\text{P=S}$  incorporée. Aucun indice ne permet de conclure à un effet quelconque sur la polymérisation. Quant aux essais visant à déterminer la constante de transfert de ce composé dans le cas de la polymérisation radicalaire du styrène en masse à 110°C, ils donnent une valeur égale à zéro.

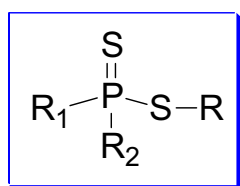
*A noter que les mesures des constantes de transfert ont été effectuées en utilisant la méthode de Mayo-Lewis, les détails de ces calculs sont décrits dans la partie expérimentale.*

**Tableau 21 : Polymérisation du styrène en masse à 60°C en présence de  $\Phi_3\text{P=S}$  et d'AIBN ( $9,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ )**

Expérience	$\Phi_3\text{P=S}$ $\text{mol.l}^{-1}$	Monomère/ $\Phi_3\text{PS}$	Temps	Conversion %	$M_n$ $\text{g.mol}^{-1}$	$I_p$
1	$9,5 \cdot 10^{-2}$	91	3h	18%	152000	2
2	0,356	38	3h	18,5%	174000	2
Blanc	0	$\infty$	3h	24%	164000	2

L'étude a alors été poursuivie avec des composés renfermant au moins deux atomes de soufre par phosphore, soit des agents di-, tri- et tétrathiophosphorés de structure acyclique. La pentavalence du phosphore ouvre ainsi la voie à de nouvelles familles de molécules (schéma 86). La possibilité d'introduire différents groupements  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  devrait, en effet,

permettre de modifier l'environnement électronique et l'encombrement stérique autour du groupement dithiophosphoré dans l'espoir d'orienter le mécanisme d'addition fragmentation/transfert réversible (Schéma 76).



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -SR  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -OR  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: -N(R)<sub>2</sub>  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: Phényle  
R : Alkyle

**schéma 86 : Éventail des composés thiophosphorés non cycliques**

De manière générale, de tels composés ne sont pas accessibles commercialement et leur synthèse n'est pas toujours aisée. Aussi, avons-nous bénéficié de l'aide de l'équipe de Jean-Pierre Majoral (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse) et plus particulièrement de la participation de Patrice Marchand, stagiaire post-doctoral chargé de la synthèse de la plupart des molécules décrites ci-après.

On peut distinguer quatre familles de composés dithiophosphorés suivant la nature des substituants sur l'atome de phosphore (schéma 86) : les composés oxygénés, les composés azotés, les composés exclusivement soufrés et les composés porteurs de groupements alkyle ou phényle.

L'utilisation du phosphore pentavalent permet également d'accéder à des composés mixtes, qui n'ont pas d'équivalents dithiocarbonés et c'est là toute la richesse de la chimie du phosphore.

### ***I. Composés porteurs de groupements phényle en α du phosphore***

Un dérivé dithiophosphoré porteur de groupements phényle en α du phosphore a pu être synthétisé. La substitution nucléophile du réactif halogéné BrCH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> par le sel de sodium de l'acide phosphodithioïque Φ<sub>2</sub>PSSH s'effectue selon le mode opératoire décrit par Mastryukova<sup>140</sup>. Après purification, le composé récupéré a été utilisé dans la polymérisation radicalaire du styrène effectuée à 110°C (Tableau 22).

---

<sup>140</sup> Mastryukova, Roslavtseva, Kagan, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci (engl transl)*, **1978**, 27, 1917

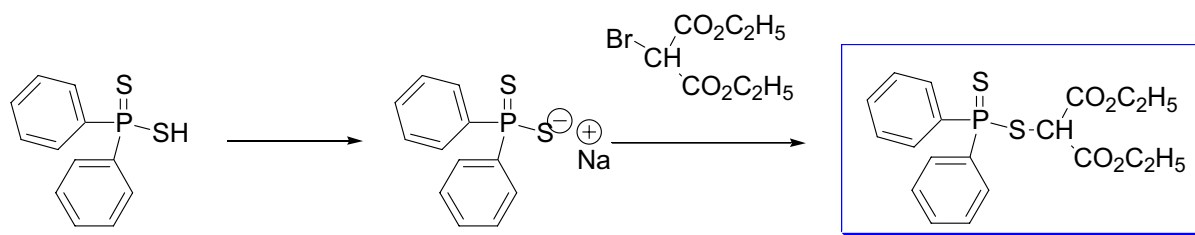


schéma 87 : synthèse

Tableau 22 : polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de  $\Phi_2$ PSSR

Expérience	$\Phi_2$ PSSR (mol.l <sup>-1</sup> )	Monomère/ $\Phi_2$ PSSR	Temps	Rendement %	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
1	$8,16 \cdot 10^{-2}$	107	5h	14%	69200 (double distribution)	2,37
Témoin	0	$\infty$	-	-	317000	2

On observe une distribution bimodale des masses molaires à de faibles taux de conversion (expérience 1, Tableau 22), avec une première population dans le domaine des faibles masses molaires qui s'est probablement formée par transfert non réversible avec l'agent dithiophosphoré. Après consommation de ce dernier, une seconde population apparaît avec des masses molaires analogues à celles obtenues en l'absence d'agent. On serait ici dans le cas de figure correspondant au scénario 3 (voir page 119)

Le composé trithiophosphoré représenté dans le schéma 88 a ensuite été employé (Tableau 23). On peut noter que ce composé, synthétisé à Toulouse, possède un groupement phényle et deux groupements thioalkyle en  $\alpha$  du phosphore.

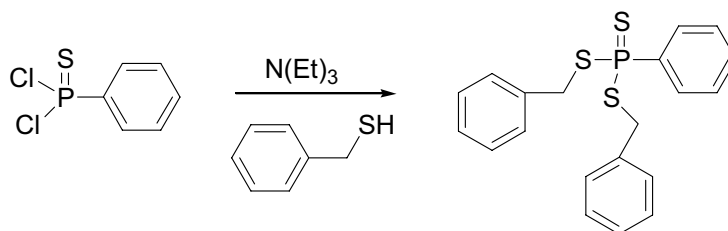


schéma 88 : phényl-trithiophosphore de benzyle<sup>141</sup>

Les masses molaires des échantillons recueillis sont inférieures à celles obtenues pour la polymérisation radicalaire témoin du styrène. On note même une légère diminution des masses molaires avec la conversion du monomère, ce qui pourrait s'interpréter par le fait que

<sup>141</sup> Marchand, P. ; Caminade, A. M. ; Majoral, J. P. ; *Rapport d'activité 1, Rhodia* ; 2001 , 10

les radicaux s'additionnent lentement sur la double liaison P=S. A l'évidence, nous pouvons écarter l'hypothèse d'un transfert réversible par addition fragmentation (scénario 4) et privilégié plutôt les scénario 2 ou 3. Que le phényl-trithiophosphonate de dibenzyle soit consommé par copolymérisation ou transfert importe peu à nos yeux. La détermination d'une constante de transfert putative -faisant l'hypothèse d'une consommation de l'additif par transfert- fait apparaître en tout état de cause une valeur assez faible ( $C_t=0,5$ ).

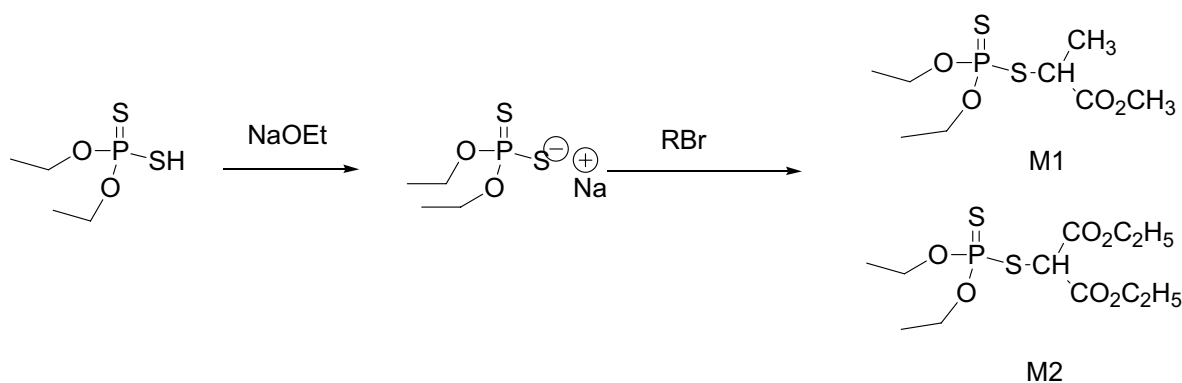
**Tableau 23 : Polymérisation du en masse à 110°C**  
Styrène/ $A_t=300$  ;  $A_t=2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Prélèvement	Temps	Conversion (%)	$M_n$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	$I_p$	Constante de transfert
1	13h15	46	195600	4,19	= 0,5
2	24h	66	168400	4,21	
3	38h	91	154700	4,48	

## II. Composés porteurs de groupements alkoxy en $\alpha$ du phosphore

La synthèse de dérivés dithiophosphorés comportant des groupement alkoxy, à partir de réactif commerciaux est relativement simple à réaliser.

A partir de  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSH}$  utilisé comme précurseur, on forme le sel de sodium correspondant, qui est ensuite mis à réagir avec des dérivés bromés. De tels agents peuvent *a priori* être vus comme les analogues phosphorés des xanthates.



Ces molécules ont d'abord été testées au cours de la polymérisation radicalaire du styrène. Il ressort des résultats reportés Tableau 24 que l'utilisation du composé M1 n'a que peu ou pas d'effet sur la polymérisation radicalaire du styrène. Les masses molaires obtenues sont très similaires de celles observées dans le cas d'une polymérisation témoin.

Les résultats des polymérisations effectuées en présence de M2 (Tableau 25) montre en revanche un effet plus marqué sur la polymérisation du styrène : les masses molaires sont nettement moins élevées que celles issues de l'expérience témoin sans additif ( $M_n = 317000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Cependant, les masses molaires ne croissent pas régulièrement avec la conversion et on observe deux populations en SEC. Là encore, il y a lieu de s'interroger sur le rôle exact joué par M2 : un mécanisme de contrôle RAFT/MADIX peut certes être rejeté mais on est en droit d'hésiter entre une copolymérisation de M2 ou une action en tant qu'agent de transfert.

**Tableau 24 : Polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de différentes quantités d'M1**

Expérience	M1 mol.l <sup>-1</sup>	Monomère /M1	Temps	Mn g.mol <sup>-1</sup>	Ip
1	0,388	23	14h20'	252000	1,7
2	0,1838	48	14h20'	308000	1,7
3	0	∞	19h15'	317000	2

**Tableau 25 : : Polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de M2  
Monomère/M2 = 19,6**

Prélèvement	Temps	Mp g.mol <sup>-1</sup>	Mn g.mol <sup>-1</sup>	Ip
1	17h	12800	6700	1,76
2	25h10	12000	6000	1,87
3	48h	Double distribution	10900	3

Le Tableau 26 montre par ailleurs que la polymérisation de l'acétate de vinyle est nettement ralentie, voire inhibée, en présence de M1. La quantité d'AIBN a alors été augmentée. Dans ce cas, on note une distribution bimodale des masses molaires. Le comportement de M2 avec l'acétate de vinyle (Tableau 27) est identique à celui de M1. Avec ce monomère il semble que la polymérisation débute après une période d'inhibition. Dans le cas où la quantité d'AIBN est faible (4,3% molaire /M2), la conversion est nulle. En augmentant la quantité d'AIBN (50% molaire/M2), la conversion est totale, mais les masses molaires évoluent peu avec la conversion.

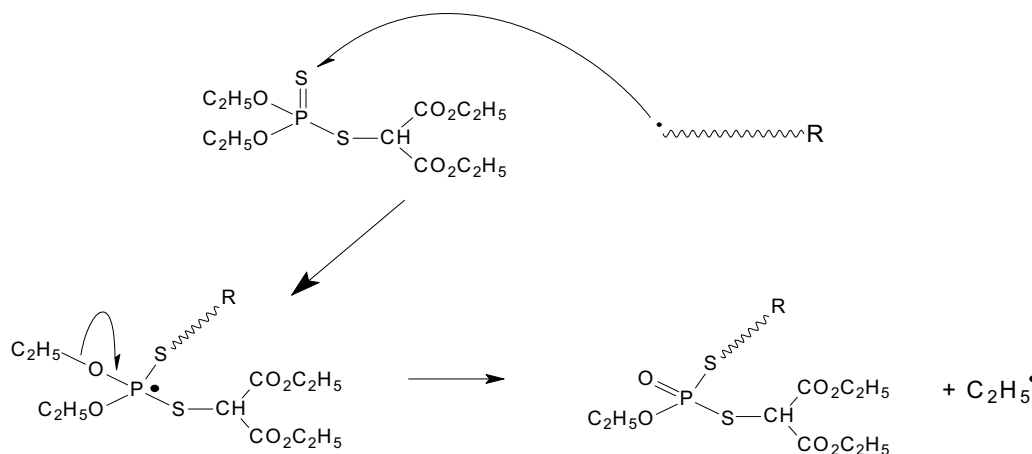
Tableau 26 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 60°C en présence de l'agent M1

Expérience	AIBN (mol.l <sup>-1</sup> )	M1 mol.l <sup>-1</sup>	Amorceur /M1 (x10 <sup>3</sup> )	Monomère /M1	Temps	Mp g.mol <sup>-1</sup>	Mn g.mol <sup>-1</sup>	Ip
1-1	4,57.10 <sup>-2</sup>	1,07	4,3	10	2h40'	141000	72000	1,9
1-2	4,57.10 <sup>-2</sup>	1,07	4,3	10	17h40'	140000	52000	2,4
2	8,5 .10 <sup>-2</sup>	0,107	80	101	2h30'	275000 83000	109000	2,7

Tableau 27 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 60°C en présence de M2

Expérience	AIBN (mol.l <sup>-1</sup> )	M2 mol.l <sup>-1</sup>	Amorceur /M2 (x10 <sup>3</sup> )	Monomère /M2	Temps	Rendement (%)	Mn g.mol <sup>-1</sup>	Ip
1	1,07.10 <sup>-2</sup>	1.07	4.27	12.6	3 jours	~ 2	887	1,3
2-1	5,34.10 <sup>-2</sup>	0.107	50	102	2h05	38	115000	1.8
2-2	5,34.10 <sup>-2</sup>	0.107	50	102	19h40	90	208000	7.16

Pour expliquer les résultats observés avec ces composés dithiophosphorés, on doit prendre en considération la possibilité du radical intermédiaire phosphoré à subir une réaction de fragmentation en  $\alpha$  du côté d'un des atomes d'oxygène plutôt qu'une fragmentation en  $\beta$  de l'atome de soufre (schéma 90). Une telle fragmentation en  $\alpha$  a déjà été décrite dans la littérature<sup>142</sup> ; la force motrice de la réaction est dans ce cas la formation d'une liaison P=O très stable.



<sup>142</sup> Fossey, J. ; Lefort, D. ; Sorba, J. *Les radicaux libres en chimie organique*, Masson édition 1993, 110.

Cette modification équivalente à un échange soufre oxygène est en accord avec le réarrangement de Pishchimuka (schéma 91), ainsi que le suggèrent Nizamov et coll.<sup>143</sup>. Dans ce cas, le produit formé ne peut plus agir comme un agent de transfert réversible.

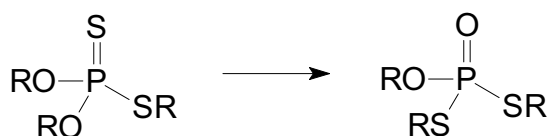


schéma 91 : Réarrangement de Pishchimuka

En dépit de ces données de la littérature, le fait qu'on assiste à un fort ralentissement de la polymérisation plaide plutôt en faveur d'une copolymérisation impliquant la formation d'un radical centré sur le phosphore qui s'ajouterait lentement sur le monomère présent dans le milieu.

Un composé porteur de substituants phénoxy sur l'atome de phosphore a ensuite été synthétisé à Toulouse puis testé au laboratoire (schéma 92).

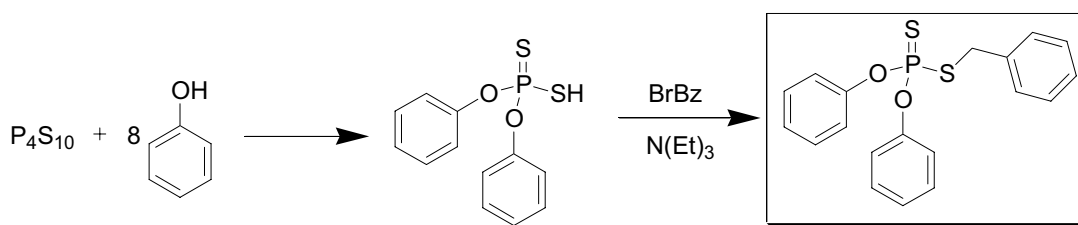


schéma 92 :synthèse de dithiophosphoroester (phénoxy)

Nous avons déterminé pour ce composé une constante de transfert putative de 0,05 dans la polymérisation radicalaire du styrène effectuée à 110°C. Une valeur si faible n'a bien évidemment pas permis le contrôle de la polymérisation du styrène.

De même, la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence soit de ce composé, soit de son précurseur (PhO)<sub>2</sub>P(=S)SH n'a pas abouti au résultat escompté d'un contrôle de type RAFT. Dans le second cas, on remarquera tout de même que la polymérisation est ralentie, en raison de la difficulté du radical formé à amorcer la polymérisation (schéma 93).

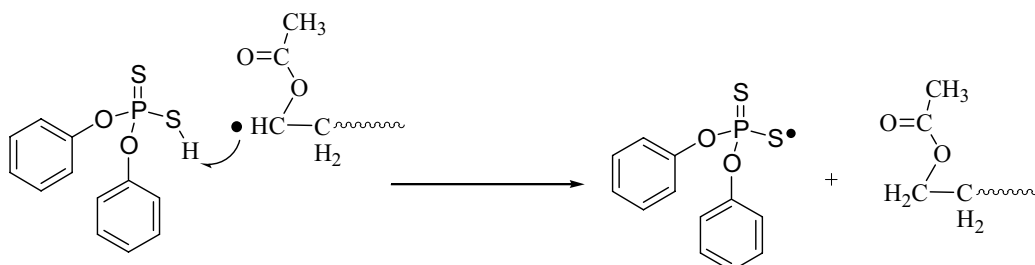


schéma 93 : transfert direct

<sup>143</sup> Nizamov, Sergeenko, Matseevskii, *Phosphorus Sulphur and Silicon*, **1998**, 132, 85-100.



### III. Les composés tétrathiophosphates acycliques

Les dérivés tétrathiophosphatés possèdent, quant à eux, trois atomes de soufre substitués en  $\alpha$  de l'atome phosphore en plus de la liaison P=S.

Notre but là était de voir si ces molécules peuvent se comporter comme des agents de transfert trifonctionnels et permettre l'accès à des polymères en étoile, toujours dans l'hypothèse où le contrôle de la polymérisation procéderait par transfert dégénératif.

Le premier composé testé correspond au tétrathiophosphate de benzyle dont la synthèse est décrite dans le schéma 94. Cette voie de synthèse est celle décrite par Nizamov et coll.<sup>143</sup> et utilise  $P_4S_{10}$  et un dérivé chloré.

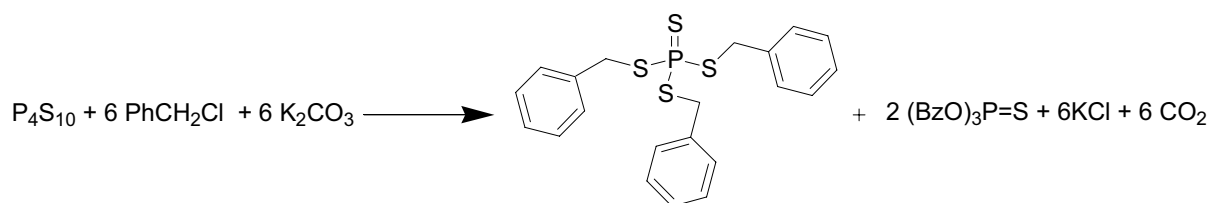


schéma 94 : Synthèse de tétrathiophosphate de Benzyle selon Nizamov

Suivant un tel protocole, nous avons récupéré un composé dont l'utilisation a conduit à un excellent contrôle de la polymérisation radicalaire du styrène et des acrylates. L'étude a cependant montré par la suite que le contrôle était en réalité assuré par une « impureté » : le dithioacétate de benzyle. Ce composé se formerait à partir de l'acétonitrile, de  $P_4S_{10}$ , du bromure de benzyle et de l'eau selon le schéma 95.

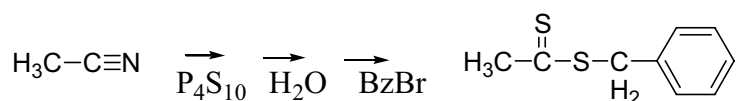


schéma 95 : Formation du dithioéthanoate de benzyle à partir de  $P_4S_{10}$

Les analyses spectroscopiques de MALDI TOF et de RMN ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ), d'un échantillon purifié de poly(acrylate de tertiobutyle) de faible masse molaire, synthétisé en présence de l'impureté de la réaction décrite par Nizamov et coll., ont confirmé que le contrôle était bien assuré par un tel dithioester.

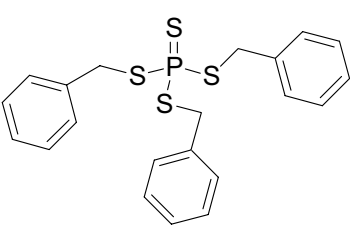
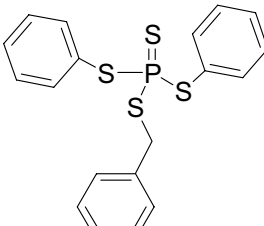
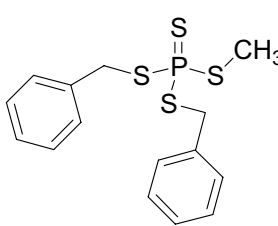
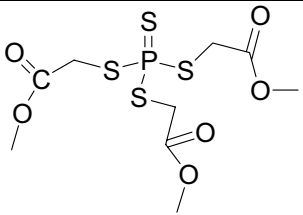
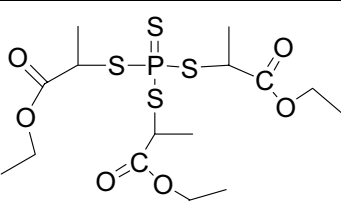
Une autre voie de synthèse a alors été envisagée en utilisant cette fois le  $Cl_3(P=S)$  et le thiolate benzylique, ce qui permet d'obtenir un tétrathiophosphate de benzyle parfaitement pur.

Employé en présence du styrène à  $110^\circ C$ , ce composé affecte peu le cours de la polymérisation, les masses molaires des échantillons prélevés n'évoluent pas avec la conversion du monomère.

D'autres dérivés tétrathiophosphorés acycliques (Tableau 28) ont pu être synthétisés au LCC avant d'être testés au laboratoire en polymérisation. Chacun de ces composés a d'abord été utilisé dans la polymérisation radicalaire du styrène puis dans celle de l'acétate de vinyle. A chaque fois une constante de transfert putative a été déterminée, comme si ces agents agissaient par transfert conventionnel.

**Tableau 28 : tétrathiophosphates testés et valeur de leur constante de transfert pour la polymérisation du styrène à 110°C**

(\* mesurée sur la seule base de deux points ; \*\* mesure non déterminée)

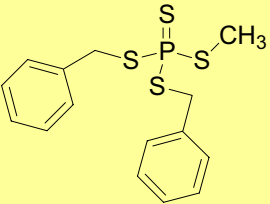
			
Constante de transfert	<u>T1</u> : 0,5	<u>T2</u> : 0,7*	<u>T3</u> : 1,5
			
Constante de transfert	<u>T4</u> : **	<u>T5</u> : 0,3	

## 1. Polymérisation du styrène

Analysons plus en détail les résultats obtenus avec le composé T3. Sa constante de transfert putative est de 1,5. Si son mode d'intervention dans la polymérisation radicalaire était effectué par transfert conventionnel<sup>144</sup>, on devrait assister à une légère augmentation des masses molaires avec la conversion en raison d'un accroissement du rapport [styrène]/[T3] résultant d'une consommation différente des deux réactifs. Or, il n'en est rien et c'est même la tendance inverse qui se produit (Tableau 29). Tout porte donc à croire que cette famille de composés se consomme par copolymérisation avec le radical en croissance.

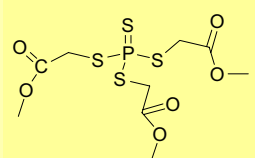
<sup>144</sup> Bechkok, A. ; Belbachir, M. ; Guyot, B. ; Boutevin, B. *Eur. Polym. J.* **1998**, 35, 413

**Tableau 29 : Polymérisation du styrène en masse à 110°C**  
 Styrène/T3=300 ; T3=2,91\*10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>

	Prélèvement	Temps	Conversion (%)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
	1	14h20	38	61800	1,74
	2	38h30	66	56900	1,82
	3	60h	98	51600	1,91

Faute de quantité suffisante nous n'avons pas opéré de la même manière avec T4 et déterminé une constante de transfert putative. Les résultats obtenus avec ce composé apparaissent dans le Tableau 30. Le fait que les masses molaires soient quasiment constantes en fonction de la conversion -qu'elles n'évoluent pas de manière croissante ou décroissante- laisse plutôt à penser qu'il s'agit là encore de réactions de copolymérisation et non de transfert dégénératif. Cependant, on ne peut qu'être intrigué par le fait que les masses molaires finales correspondent presque parfaitement avec celles attendues pour un mécanisme procédant par addition-fragmentation/transfert réversible. Est ce un pur hasard ou T4 agirait comme un agent de transfert réversible qui serait très lentement consommé ? Compte tenu de la quantité de matière disponible, nous n'avons pas pu procéder à plus d'analyse pour lever ce dilemme.

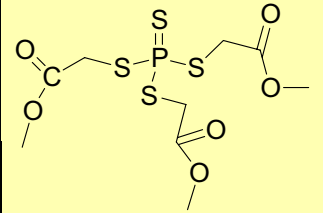
**Tableau 30 : Polymérisation du styrène en masse à 110°C**  
 Styrène/T4=300 ; T4=2,91\*10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>

	Prélèvement	Temps	Conversion	Mn	Ip
	1	2h	8,6%	12700	3,26
	2	6h40'	25,8%	25000	3,06
	3	23h	55%	25400	3,06
4	96h	98%	26200	2,95	

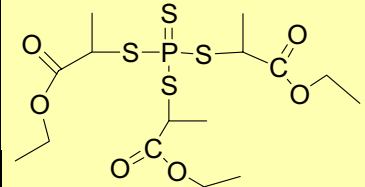
## 2. Polymérisation de l'acétate de vinyle

Les résultats de la polymérisation de l'acétate de vinyle effectuée en présence des composés T4 et T5, sont indiqués respectivement dans les Tableau 31 et Tableau 32. On constate que le composé T4 se comporte de manière similaire avec l'acétate de vinyle qu'avec le styrène. Les masses molaires évoluent avec la conversion du monomère, mais sont proches de celles prévues par l'hypothèse d'un mécanisme de type RAFT/MADIX. Là aussi, nous ne pouvons totalement écarter un contrôle de la polymérisation par ce dernier mécanisme.

**Tableau 31 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 60°C  
Monomère/T4=80 ; AIBN/T4=0,5**

	Prélèvement	Temps	Conversion (%)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
	1	1h40'	17	4700	1,96
2	6h15'	80	5050	2,12	

**Tableau 32 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 80°C  
Monomère/T5=80 ; AIBN/T5=0,5**

	Prélèvement	Temps	Conversion (%)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
	1	30'	25	6000	1,95
2	1h20'	59	7600	2,45	
3	3h25	100	9300	2,67	

Le contrôle de la polymérisation radicalaire avec de tels composés tétrathiophosphatés semble possible, mais il s'agirait de favoriser l'addition radicalaire sur P=S puis la fragmentation en β, en jouant notamment sur la nature des substituants en α du soufre.

L'effet électronique joue indéniablement un rôle important dans le processus d'addition-fragmentation. Dans le cas des xanthates (ZOC(=S)SR), nous savons que la présence de substituants électroattracteurs sur le groupement activant Z permet d'atténuer l'effet stabilisant mésomère donneur de l'oxygène. En transposant cette idée aux cas des tétrathiophosphates, il devrait être possible d'augmenter la propension des radicaux à s'additionner sur ces agents, d'accroître la capacité de l'adduit formé à fragmenter pour ainsi améliorer la qualité du contrôle de la polymérisation.

Une série d'agents tétrathiophosphates ioniques a été élaborée au LCC (schéma 96). De tels sels ont bien évidemment été testés en polymérisation radicalaire dans le cadre de cette thèse. Des constantes de transfert putatives très élevées ont tout d'abord été mesurées pour la polymérisation du styrène à 110°C. Pourtant, les masses molaires n'évoluent pas avec la conversion du monomère, même si elles sont fortement réduites par rapport à la polymérisation témoin.

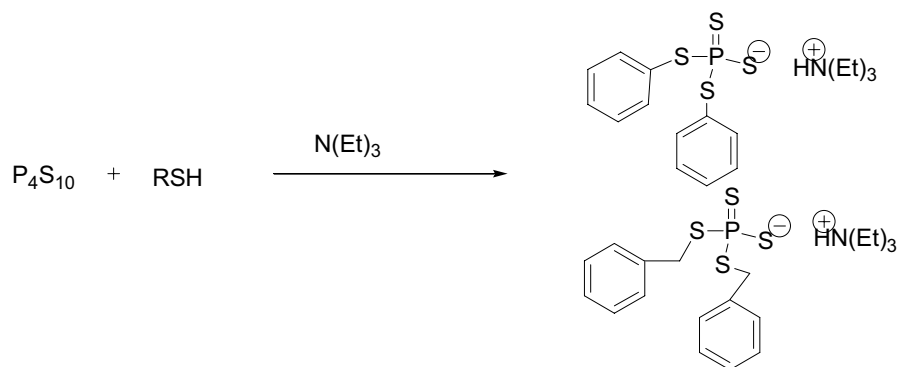


schéma 96 : synthèse des sels de tétrathiophosphate

Tableau 33 : constante de transfert des sels de tétrathiophosphate

Constante de transfert	34	6,7

Là encore, il nous faut recourir à un raisonnement par défaut : si le transfert conventionnel ou dégénératif était réel, il y aurait une tendance dans l'évolution des masses molaires avec la conversion du monomère. En l'absence de forte tendance, on peut penser à une copolymérisation avec le monomère présent dans le milieu.

#### IV. Composés dithiophosphorés porteurs de groupements azotés

Par analogie avec les dithiocarbamates employé dans la méthodologie RAFT, toute une série d'agents di et tri-thiophosphorés porteurs de groupements azotés ont été élaborés au LCC par P. Marchand (schéma 97). Un exemple de synthèse d'un de ces composés est illustré par le schéma 98. Dans ce cas, l'intermédiaire n'est pas isolé et est facilement oxydé par addition d'un équivalent de soufre moléculaire S<sub>8</sub> dans le THF<sup>145</sup>

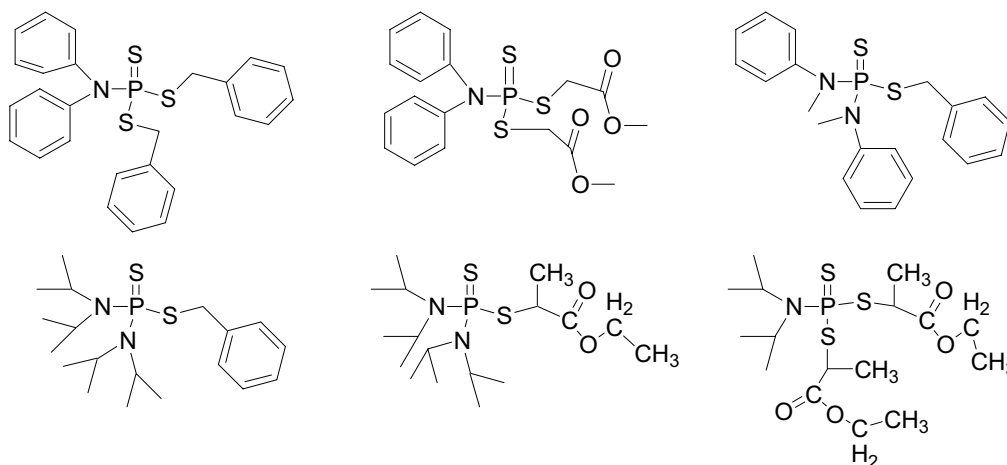


schéma 97 : Composés dithiophosphorés azotés et leur constante de transfert pour la polymérisation du styrène à 110°C

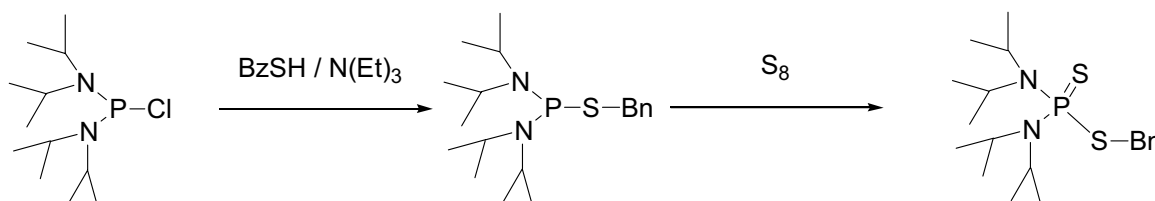


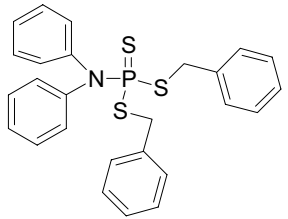
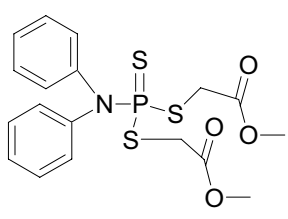
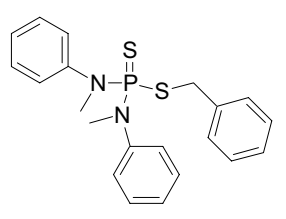
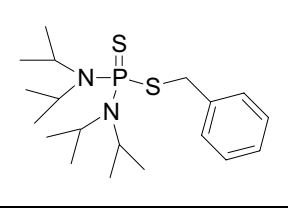
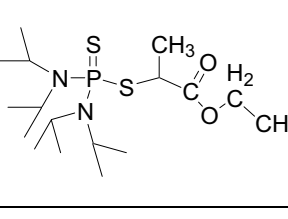
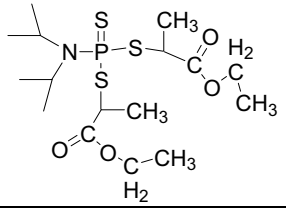
schéma 98 : synthèse d'un analogue phosphoré des dithiocarbamates

Comme précédemment, nous avons mesuré les constantes de transfert putatives de ces agents dans la polymérisation du styrène à 110°C, avant d'évaluer plus en détails leurs performances pour le contrôle des polymérisations radicalaires. Ces valeurs sont indiquées dans le Tableau 34.

Dans une seconde partie, nous avons également étudié le comportement de ces composés au cours de la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle.

<sup>145</sup> Burg, A. B. ;Slota, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1107.

Tableau 34 : constante de transfert des composé di ou tri-thiophosphorés porteurs de groupements azotés

			
Constante de transfert	<u>N1</u> : 0,7	<u>N2</u> : 0	<u>N3</u> : 0,0
			
Constante de transfert	<u>N4</u> : 2,3	<u>N5</u> : 1,2	<u>N6</u> : 1,7

### 1.1. Polymérisation du styrène

Les valeurs des constantes de transfert putatives varient de manière significative suivant la nature des substituants du phosphore, signe d'une différence d'efficacité entre les composés.

Les agents comportant un ou deux groupements phényle sur l'atome d'azote (N1-3) conduisent à une constante de transfert putative inférieure à 1. Ceux dotés de groupements isopropyles (N4-6) présentent, en revanche, une constante de transfert supérieure à 1.

Les raisons qui contribuent à faire de N4 un « meilleur » agent de transfert au sens conventionnel que N5 ne sont pas évidentes à établir ; en d'autres termes pourquoi la double liaison P=S capture-t-elle plus facilement les radicaux en croissance dans N4 que dans N5 ? C'est une question qui reste ouverte et que nous ne sommes pas en mesure de trancher à ce stade. Quant aux composés N2 et N3, les constantes de transfert putatives suggèrent que ces derniers ne peuvent pas contrôler la polymérisation radicalaire du styrène ; cela a été confirmé expérimentalement (pas d'évolution croissante des masses molaires avec la conversion).

En revanche, les résultats obtenus avec le composé N1 (Tableau 35, Figure 37 ; Tableau 36, Figure 38) révèlent une croissance des masses molaires avec la conversion. Par ailleurs, les masses molaires obtenues sont d'autant plus faibles que la part de N1 dans le milieu est élevée. Quant à la distribution des masses molaires, elle s'accroît avec la conversion. A partir de ces éléments, on peut écarter le scénario 2 c'est à dire celui de la copolymérisation avec les

radicaux en croissance. Il reste à trancher entre les scénarios 3 et 4. Compte tenu des constantes de transfert putatives mesurées, un transfert conventionnel devrait se traduire par une diminution des masses molaires avec la conversion. Or il en est rien : les masses molaires croissent même régulièrement ainsi que l'indique la Figure 39. On décèle en réalité deux pentes dans la courbe de variation de  $M_n$  en fonction de la conversion : une pente élevée en début de polymérisation qui laisse la place à une pente moins forte au-delà de 20% de conversion. On peut argumenter que la première phase correspond à la capacité de transfert propre à N1, tandis que la seconde reflète aussi bien le transfert du à N1 –lentement consommé– qu'à celui du polymère porteur du groupement terminal  $-P(=S)(NR_2)_2$ . Une telle interprétation des résultats obtenus aboutit à la conclusion qu'un transfert réversible de type RAFT/MADIX intervient dans ce cas.

**Tableau 35 : polymérisation en masse du styrène à 110°C**  
 Styrène/N1=300 ; N1= $2,91 \cdot 10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup>

Prélèvement	Temps	conversion	Mn	Ip
1	2h	11%	21700	2,63
2	6h40'	31,8%	42900	3,45
3	23h	93%	70600	3,23

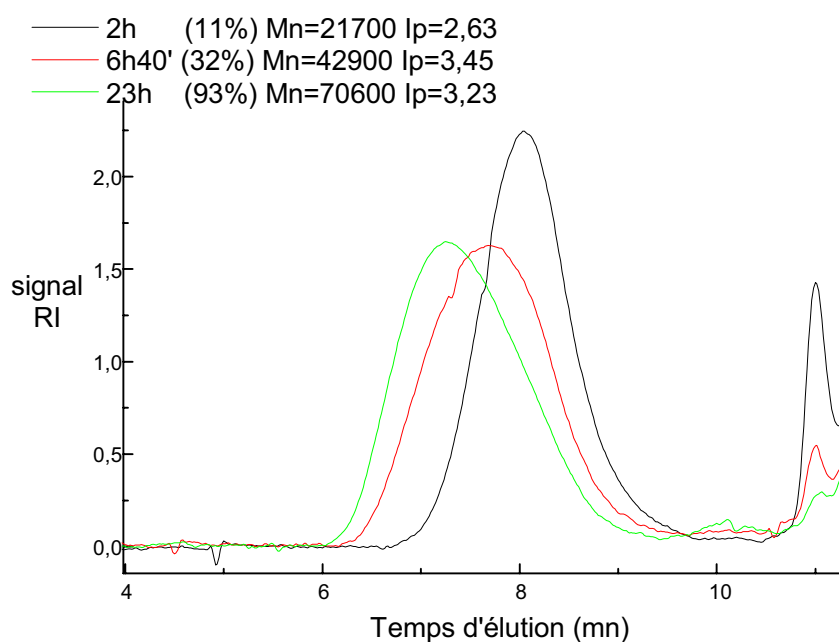
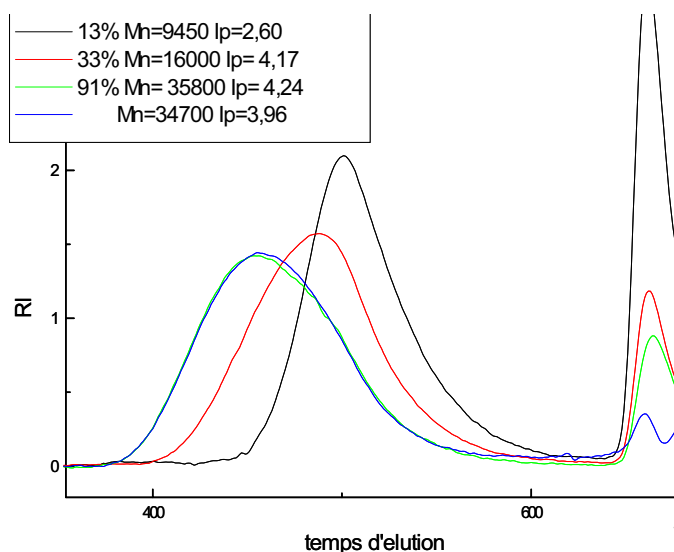


Figure 37 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience reportée Tableau 35



**Tableau 36 : Polymérisation en masse du styrène à 110°C**  
 Styrène/N1=100 ; N1=8,73\*10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>

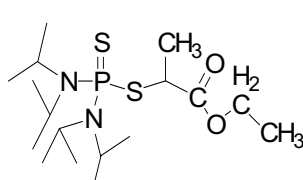
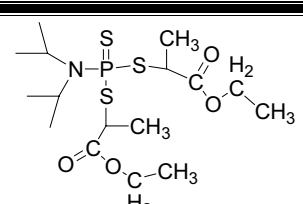
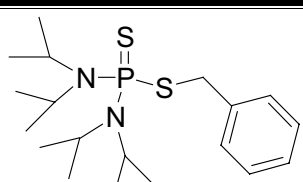
prélèvement	Temps	conversion	Mn	Ip
1	2h	11%	9450	2,60
2	5h45'	33%	16000	4,17
3	22h	91	35800	4,24
4	60h		34700	3,96



**Figure 38 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (Tableau 36)**

Les résultats, obtenus pour la polymérisation du styrène en présence des autres agents à savoir N4, N5 et N6 ayant une constante de transfert supérieure à 1, sont indiqués dans le Tableau 37. Ils suivent presque exactement les mêmes tendances que celles décrites et commentées pour N1 : croissance des masses molaires avec la conversion, deux pentes dans la variation de Mn avec la conversion, distribution des masses molaires s'élargissant avec la conversion. On peut remarquer, indépendamment des observations précédentes, que plus la constante de transfert putative est élevée plus les indices de polymolécularité sont réduits.

Tableau 37 : Polymérisation en masse du styrène à 110°C  
Styrène/N=100 ; N=8,73\*10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>

	Prélèvement	Temps	Conversion	Mn	I <sub>p</sub>	Constante de transfert
	1	1h45	8%	7900	2,25	N5 = 1,2
	2	4h30	25%	17500	2,75	
	3	9h20'	47%	31600	2,94	
	4	23h45'	86%	40200	2,90	
	1	1h45	8%	6000	1,77	N6 = 1,7
	2	4h30	18%	9200	2,28	
	3	9h20'	44%	14400	3,35	
	4	23h45'	83%	27800	2,78	
	1	1h45	5,5%	3700	1,51	N4 = 2,3
	2	4h40'	10,5%	4600	2,06	
	3	8h40'	27%	6700	2,53	
	4	22h	65%	8800	2,57	

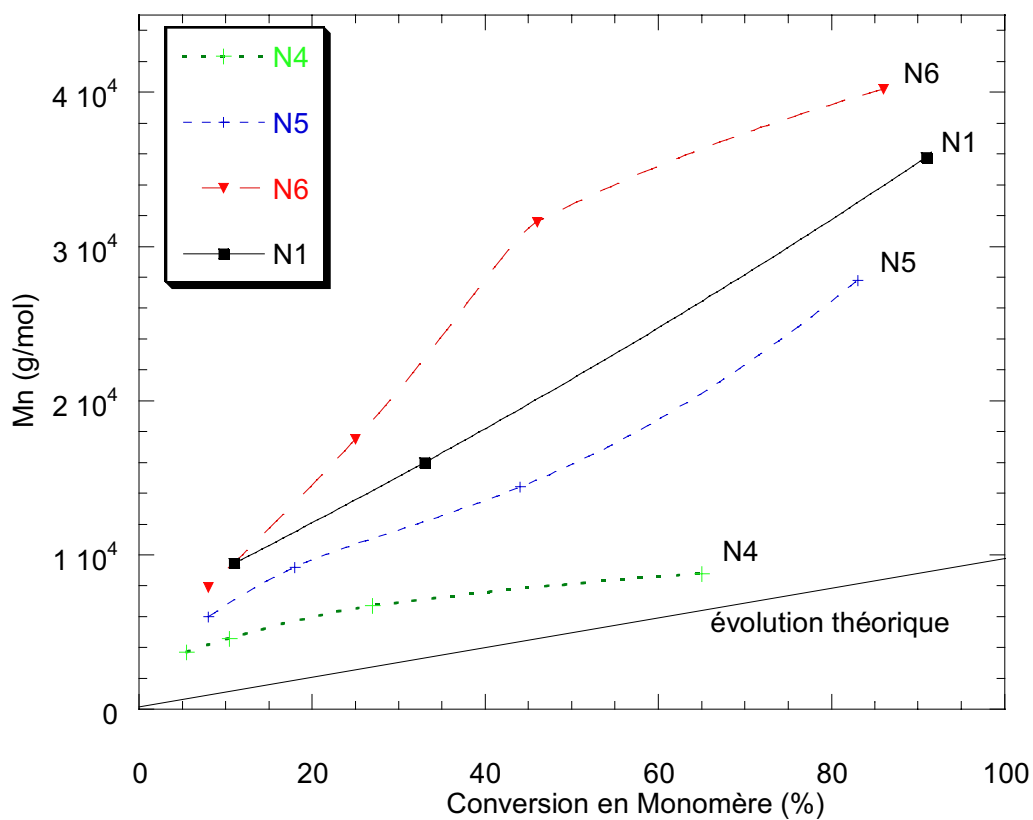


Figure 39 : évolution des masses molaires avec la conversion pour la polymérisation du styrène avec différents agents de transfert de type N

Comme illustré sur la Figure 40, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le composé N4, c'est à dire celui possédant la constante de transfert la plus élevée. Les masses molaires expérimentales obtenues en présence de N4 sont même comparables aux masses théoriques attendues (10000 g/mol). Dans les autres cas, l'écart avec les valeurs attendues des masses molaires est élevé, traduisant une consommation lente de ces agents de transfert.

Par ailleurs, la Figure 41, représentant l'évolution de  $\ln[M]_0/[M]$  en fonction du temps, montre l'existence d'une période d'inhibition. C'est une nouvelle raison pour affirmer qu'on tient avec cette famille d'agents de transfert des composés fonctionnant sur le mode RAFT/MADIX.

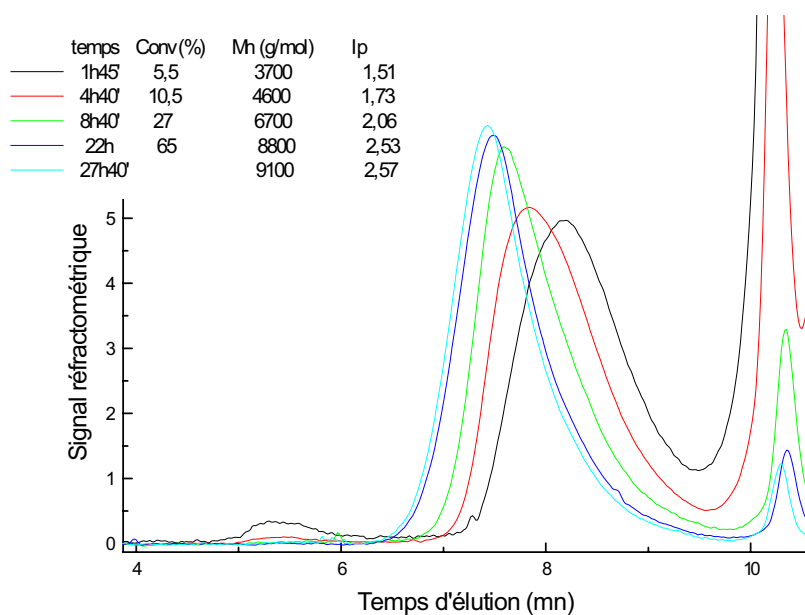


Figure 40 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience réalisée avec N4

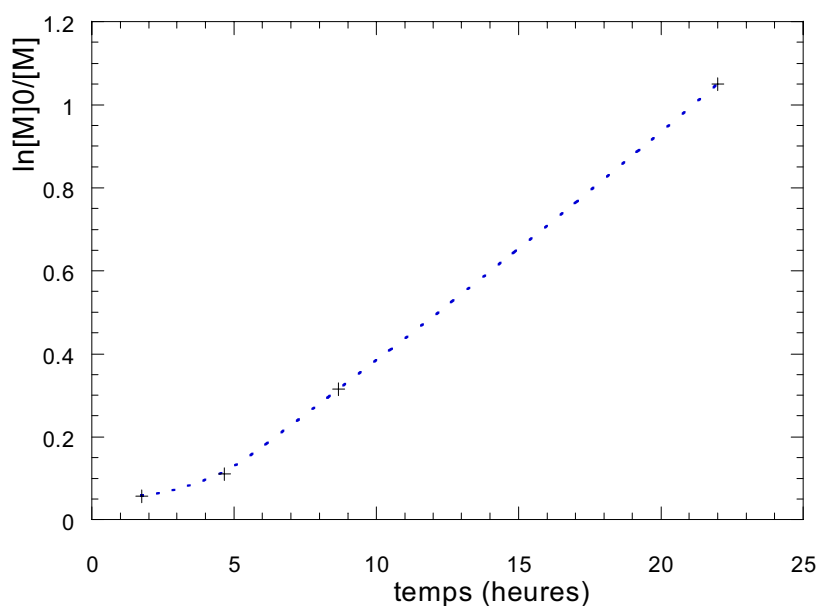


Figure 41 :  $\ln[M]_0/[M]$  en fonction du temps avec N4

La superposition des chromatogrammes SEC illustré Figure 42 pour les deux composés N5 et N6 montre aussi une très nette évolution des masses molaires. On remarquera tout de même l'élargissement des pics de chromatographie avec la conversion du monomère reflétant l'augmentation de l'indice de polymolécularité.

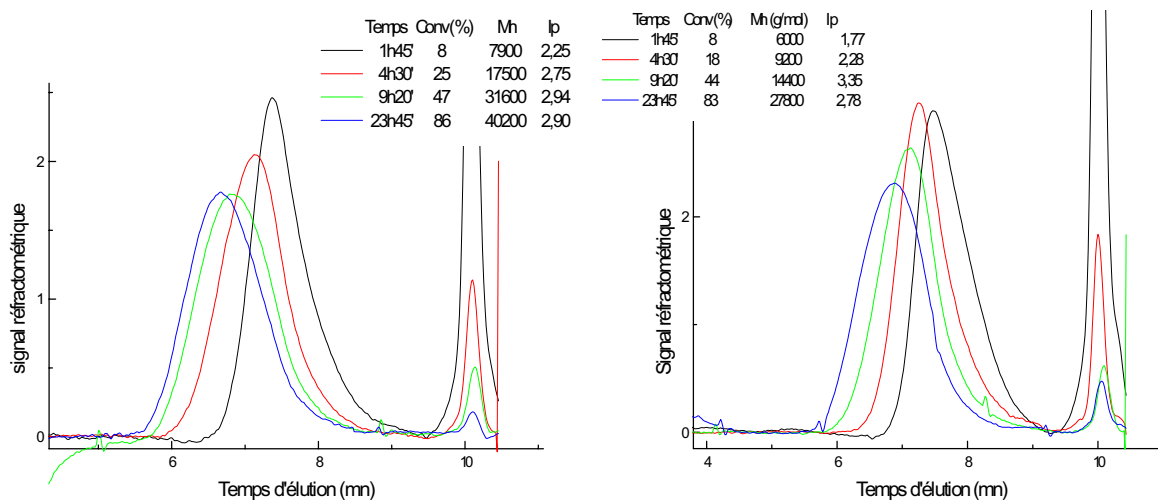


Figure 42 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience réalisée avec N5 et N6

### 1.2. Polymérisation de l'acétate de vinyle

Il est clairement établi que quatre des agents dithiophosphorés azotés permettent de contrôler la polymérisation du styrène, probablement selon un mécanisme de type RAFT/MADIX. Aussi, il était important de tester certains de ces agents (N4, N5, N6) dans la polymérisation de l'acétate de vinyle ; les résultats sont montrés dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 80°C  
Monomère/N=80 ; AIBN/N=0,5

	Prélèvement	Temps	Conversion (%)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
	1	35'	7	1100	1,17
	2	2h	12	1600	1,30
	3	5h10	21	2100	1,53
	4	10h50	24	2100	1,58
	1	55'	15	3300	1,64
	2	1h45'	48	8300	2,79
	3	5h15	86	11400	2,88
	1	55'	13	3400	1,67
	2	1h45'	85	9100	3,08

Cette fois encore, force est de constater que le composé N4 contribue à générer des masses molaires fortement réduites et celles-ci évoluent avec la conversion du monomère. Cependant, la réaction est fortement ralentie avec seulement 21% de conversion après 5 heures à 80°C.

En ce qui concerne les deux autres composés (N5 et N6), la réaction de polymérisation est à l'inverse plus rapide et produit des échantillons de masses molaires plus élevées. Même si les conditions de polymérisation n'ont pour l'heure pu être optimisées, il apparaît que ces composés induisent le contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle.

En résumé, nous sommes parvenus à contrôler la polymérisation du styrène, et dans une certaine mesure, celle de l'acétate de vinyle avec les composés porteurs de fonctions azotées en  $\alpha$  du phosphore. Pourtant, les indices de polymolécularité sont élevés et nous ne sommes pas encore en mesure de proposer une explication claire à ce fait expérimental. Des réactions d'extension de chaîne du même polymère, des synthèses de copolymères à blocs, programmées initialement, n'ont pu être menées à bien faute de temps et de matière. Elles auraient permis de confirmer le faisceau de preuves que nous avons maintenant quant à l'aptitude de ces composés dithiophosphorés azotés à contrôler la polymérisation radicalaire selon le mode RAFT/MADIX.

## **V. Conclusion**

Mise en place à partir de considérations sur la relative stabilité des radicaux centrés sur le phosphore et par analogie avec ce qui est connu sur les dithioesters, cette étude sur l'utilisation des composés thiophosphorés en polymérisation radicalaire s'est heurtée à une difficulté majeure, à savoir la faiblesse de la littérature consacrée à la réactivité des liaisons P=S en chimie radicalaire. Devant le peu d'informations disponibles, le choix a été fait de préparer différentes familles de composés dithiophosphorés comportant des substituants alkoyle, thiyle ou amino puis de les tester en polymérisation. Confronté à la diversité des scénarios réactionnels possibles et au véritable écheveau que constituent certains cas de figure, nous avons opté pour la simplicité en nous saisissant de l'évolution des masses molaires avec la conversion comme outil d'analyse. Certes, nous sommes conscients que cette méthodologie est sommaire et imparfaite et que certaines de nos conclusions hardies mériteraient d'être confortées par d'autres preuves. Mais cette méthodologie a un avantage indéniable : elle a permis de cerner, sans trop d'effort d'analyse, la ou les familles de composés dithiophosphorés fonctionnant selon le mécanisme RAFT/MADIX en polymérisation radicalaire.

Beaucoup reste encore à faire avant de parvenir au degré de contrôle que permettent les dithioesters ou les xanthates, mais une tendance se dégage clairement : les composés thiophosphorés les mieux adaptés à un fonctionnement par addition-fragmentation/transfert réversible sont ceux qui comportent à la fois des substituants donneurs et d'autres accepteurs, tels les dithiophosphorés di-azotés. C'est à cette condition que le radical centré sur le phosphore est suffisamment stabilisé pour permettre une  $\beta$ -fragmentation ultérieure.

## Conclusion générale

La conception de trois grandes méthodologies de contrôle des polymérisations radicalaire (ATRP, SFRP, Addition-fragmentation par transfert de chaîne réversible) est à la base de l'engouement et du développement que connaît actuellement ce thème de recherche. Ce travail de thèse se situe au cœur de cette problématique et son objectif était de tirer le meilleur avantage possible des molécules thiophosphorées en polymérisation radicalaire.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des dérivés thiophosphates cycliques, en l'occurrence les réactifs de Davy en présence d'acide benzoïque afin de générer *in situ* des dithioesters et contrôler ainsi la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques *via* le procédé RAFT. La synthèse de copolymères à blocs à base d'acrylate d'alkyle et de styrène s'est avérée possible par cette méthode. La réaction qui intervient entre les réactifs de Davy et l'acide benzoïque a, en effet, été mis à profit pour facilement mettre en oeuvre le procédé RAFT et ainsi éviter la synthèse préalable de composés dithioesters à partir de disulfure de carbone, de dérivés bromés ou d'iode.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que l'utilisation de  $P_4S_{10}$ , en présence d'acide benzoïque, permet de générer directement à l'acide dithiobenzoïque, ce qui n'avait jamais été décrit auparavant. Par la suite nous avons pu démontrer que les mêmes réactifs utilisés en présence d'AIBN permettent d'accéder directement au dithiobenzoate de cyanoisopropyle par un mécanisme original ; notons que ce dithioester est le plus efficace pour la méthodologie RAFT. Ainsi la formation *in situ* de ce produit nous a permis de réaliser le contrôle de la polymérisation du méthacrylate de méthyle par un mécanisme de type RAFT. Les réactifs commerciaux utilisés tels le  $P_4S_{10}$ , l'acide benzoïque et l'AIBN sont bons marchés, ce qui est un facteur additionnel en faveur de la méthode mise au point par nos soins. Une perspective de ce travail serait d'augmenter le rendement de la réaction de formation du dithioester en modifiant les conditions opératoires.

Afin de mettre à profit la méthode de synthèse consistant à générer des dithioesters à partir de dérivés thiophosphorés, nous avons synthétisé de nouveaux dithioesters difonctionnel et trifonctionnel. L'utilisation de ces agents de transfert réversible a permis de préparer des copolymères triblocs en deux étapes ainsi que des polymères en étoile.

La collaboration mise en place avec l'équipe de Jean-Pierre Majoral a d'abord porté sur la mise au point d'un dithioester parahydroxylé qui a pu être greffé sur un dendrimère phosphoré. De tels dithioesters de fonctionnalité bien définie (6 ou 12) ont servi de cœur pour la croissance de polymères en étoile.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes efforcés d'évaluer le potentiel de dérivés thiophosphorés à agir comme agents de transfert de type RAFT/MADIX en polymérisation radicalaire. En effet, les récents résultats positifs obtenus avec les composés thiocarbonés pour la polymérisation et leur aptitude à fonctionner par addition fragmentation réversible nous ont incités à mieux connaître la réponse des liaisons P=S face à une attaque radicalaire.

Dans un premier temps, nous avons testé l'effet de composés commerciaux cycliques (réactif de Davy, réactif de Lawesson et  $P_4S_{10}$ ) au cours de la polymérisation du styrène. Les résultats obtenus avec les réactifs de Davy ont montré une évolution des masses molaires avec la conversion mais il ne nous a pas été possible d'établir avec certitude le mécanisme de contrôle de cette polymérisation tant le système est complexe. L'utilisation de ces réactifs commerciaux pour la polymérisation n'avait jamais été décrite, et il est bien certain qu'ils présentent un intérêt réel pour le développement de la PRC.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de molécules thiophosphorées acycliques en polymérisation radicalaire. Grâce à une collaboration avec l'équipe de Jean-Pierre Majoral nous avons pu tester de nombreuses molécules thiophosphorées originales et de différents types. Certaines de ces molécules, en particulier les composés dithiophosphorés di-azotés se sont révélées aptes à contrôler la polymérisation radicalaire. Après cette phase exploratoire il est indéniable que suffisamment d'informations ont été réunies pour le « design » de nouvelles molécules thiophosphorées encore plus performantes dans le contexte de la polymérisation radicalaire contrôlée.



**CHAPITRE IV. PARTIE**  
***EXPERIMENTALE***

## **A. Techniques analytiques**

### **I. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés au moyen d'un appareil Bruker AC 200, en utilisant la fréquence de résonance de 200 MHz, les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ayant été réalisés, quant à eux, sur le même appareil mais à la fréquence de 50 MHz.

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ont été effectués au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse.

### **II. Spectroscopie de masse**

Les analyses de spectrométrie de masse des agents de transfert ont été réalisées au CESAMO à Talence (33-France) ; il en est de même pour les analyses de spectroscopie MALDI-TOF.

### **III. Chromatographie d'exclusion stérique**

Les masses molaires apparentes des homopolymères et des copolymères à blocs sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Les analyses CES sont généralement effectuées dans le THF (le DMF a également été utilisé comme éluant) à 25°C (débit = 1 ml/mn). L'appareil utilisé est de type Varian équipé de quatre colonnes TSK en série et de porosité variable (G3,000HXL, G4,000HXL, G2,000HXL) et d'une double détection par réfractomètre différentielle (Varian) et spectrométrie UV.

Les analyses ont également été effectuées dans le THF avec un appareil muni d'une colonne « fast SEC » (PSS SDV linear M 5 $\mu$  8x300mm).

La calibration, dans le cas de la détection par réfractométrie différentielle, est réalisée avec des polystyrènes linéaires parfaitement définis. Une trace d'hydroquinone est ajoutée aux échantillons comme référence interne (flow-marker).

Les masses molaires moyennes absolues des polymères en étoiles ont également été évaluées à l'aide d'un appareil (« Wyatt Technologie ») de détection multi-angles de diffusion de la lumière (« MALLS ») émise par un laser (photomètre laser DAWN-F) ; cet appareil est couplé à une installation CES classique de même type que celle décrite ci-dessus.

La valeur du  $dn/dc$  pour les étoiles polystyrène a été prise égale à 0,183.

## **B. Généralités**

### **I. Réactifs.**

Les monomères (Styrène (99%, Sigma-Aldrich) , Méthacrylate de Méthyle (99%, Sigma-Aldrich) , Acrylate de alkyle (99%, Sigma-Aldrich) ; acétate de vinyle (9%, Sigma-Aldrich)) et les solvants (toluène, dioxane) sont purifiés par distillation sur hydrure de calcium et gardés dans des burettes de verre sellées avec des rotaflows en PTFE (polytétrafluoroéthylène). Ils sont conservés au réfrigérateur.

L'AIBN est purifié par recristallisation à partir d'une solution de méthanol. Il est séché sous vide avant d'être stocké au réfrigérateur.

Tous les réactifs ( $P_4S_{10}$ , thiol de benzyle, thiol de phényle, réactif Davy-méthyle, acide benzoïque, acide 1,3,5-benzène tricarboxylique, acide 2,6-naphtalène dicarboxylique, méthyl 2-bromopropionate)(Aldrich) ont été utilisés telles qu'ils ont été reçus, sans purification supplémentaires.

### **II. Procédures générales pour les réactions de polymérisation**

Toutes les réactions de polymérisation sont effectuées dans un appareillage schlenk muni d'un barreau aimanté, d'un bouchon et d'une arrivée d'azote. L'amorceur éventuel et l'agent de contrôle préalablement pesés sont ajoutés et le volume de monomère choisi est introduit sous un léger courant d'azote. Le milieu réactionnel est bien homogénéisé et dégazé par trois cycles de congélation vide décongélation afin d'enlever toute trace d'oxygène. Le schlenk est ensuite placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température requise sous atmosphère d'azote. Lors d'un suivi cinétique, des prélèvements sont effectués périodiquement sous atmosphère d'azote à température ambiante pour suivre la conversion du monomère et mesurer les masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique. La conversion du monomère est mesurée par gravimétrie.

## C. Synthèse organique

### I. Synthèse des molécules thiophosphorées

#### 1. Synthèse du réactif de Davy (dithiaphosphétanes)

Un mélange de  $P_4S_{10}$  (0.0315 mol), du thiol approprié (0.15 mol) et de 1,2,4-trichlorobenzène (40ml) est porté à reflux durant 30 min. Après refroidissement jusqu'à  $80^\circ C$ , la poudre  $P_4S_{10}$ , s'il en reste, est éliminée par filtration. La solution jaune Claire est refroidie jusqu'à température ambiante.

Dans le cas du thiol de phényle, le produit cristallin est rincé avec du cyclohexane et séché.  
rendement : 60%

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 7,3-7,7 ppm (multiplet) : phényle

Dans le cas de du réactif Davy-benzyle, le produit est recristallisé dans un schlenk par lent refroidissement d'une solution chaude de 1,2-dichloroethane jusqu'à température ambiante.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) : 7,3-7,7 ppm (multiplet, 5) : phényle ; 4,6 ppm (doublet, 2),  $CH_2Ph$

RMN  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ) : 25,2 ppm (s)

#### 2. Synthèse des molécules thiophosphorées acycliques.

La plupart des molécules ont été synthétisées par Patrice Marchand stagiaire post-doctoral au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse dans l'équipe de Jean-Pierre Majoral. Ces synthèses sont décrites dans ses rapports d'activités Rhodia<sup>141</sup>.

Certaines d'entre elles ont été synthétisées au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, nous décrivons leurs synthèses ci-après.

##### 2.1. Synthèse de $(C_2H_5O)_2PSSR$

$(C_2H_5O)_2PSSH$  (7,449g ;  $4 \times 10^{-2}$  mole)  $NaOC_2H_5$  (2,72 ;  $4 \times 10^{-2}$  mole) et 25 ml d'éthanol sont mélangés durant 30'. Une solution de dérivé bromé  $RBr$  ( $4,1 \times 10^{-2}$  mole) dans le toluène (80ml) est ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel. Après cette addition le mélange est porté à  $70^\circ C$  sous agitation durant 5 heures, puis le mélange réactionnel est laissé sans agitation une nuit à température ambiante afin de permettre la décantation des produits inorganiques. le mélange est filtré ; le filtrat est évaporé sous vide et la phase organique est diluée dans l'éther, rincée avec une solution aqueuse saturée de  $K_2CO_3$ , puis une seconde fois à l'eau. Enfin la phase organique est séchée avec  $MgSO_4$  filtrée et évaporée. le produit est

purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = dichlorométhane). Le rendement est de 70%.

**RMN  $^1\text{H}$  de M1 ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 3,9-4,2 ppm (multiplet, 4H) :  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$  ; 3,6-3,9 ppm (1H) (quadruplet) :  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Me})$  ; 3,59 ppm (s, 3H) :  $\text{COOCH}_3$  ; 1,45 ppm (doublet, 3H) :  $\text{CHCH}_3$  ; 1,22 ppm (triplet, 6H) :  $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ .

**RMN  $^1\text{H}$  de M2 ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 4,6 ppm (doublet 1H) :  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$  ; 4-4,4 ppm (multiplet, 8H) :  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  ; 1,1 ppm (multiplet, 12H) :  $\text{CH}_2\text{CH}_3$

### 2.2. Synthèse de $\Phi_2\text{PSSCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Le procédé est issu de la référence 140.  $\Phi_2\text{PSSH}$  ( 1g,  $4 \times 10^{-3}$  mole) et  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (0,34 g ;  $5 \times 10^{-3}$  mole) sont mélangés dans 15 ml d'éthanol durant 30'. Le dérivé bromé  $\text{BrCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (1,076g ;  $4,5 \times 10^{-3}$  mole) et 30 ml de toluène sont introduits au goutte à goutte sur le mélange précédant porté à  $70^\circ\text{C}$ . Après cette addition, le mélange est laissé sous agitation durant une nuit.

Après décantation, le mélange est filtré ; le filtrat est évaporé sous vide et la phase organique est diluée dans l'éther, rincée avec une solution aqueuse saturée de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , puis une seconde fois à l'eau. Enfin la phase organique est séchée avec  $\text{MgSO}_4$  filtrée et évaporée. Le résidu éventuel de dérivé bromé est évaporé sous vide à  $120^\circ\text{C}$ . le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = hexane-acétone (4:1)). Le rendement est de 60%.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )** 7,2-8 ppm (multiplet, 10H) :  $\text{P}(\text{Ph})_2$  ; 5 ppm (1H) :  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$  ; 5 ppm (quadruplet, 4H) :  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  ; 1,1 ppm (triplet, 6H) :  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

### 2.3. Synthèse du tétrathiophosphate de benzyle

Le procédé est issu de la référence 143. Ainsi, 1 eq. de décasulfure tétraphosphoré ( $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ) est d'abord traité avec 6 eq. de carbonate de potassium dans l'acétonitrile, pendant 30 min. à  $100^\circ\text{C}$ . Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, on ajoute 12 eq. de chlorure de benzyle et le mélange est porté au reflux durant 2 heures. Après filtration des sous-produits de la réaction et lavage du filtrat, le produit est purifié par chromatographie sur gel d'alumine neutre (éluant : toluène). Le rendement est de 15%.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 7-7,4 ppm : groupement phényle ; 4,2 ppm (doublet : couplage avec le phosphore) :  $\text{CH}_2\text{Ph}$

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 128-130 ppm : groupement phényle ; 44 ppm :  $\text{CH}_2\text{Ph}$ .

Les résultats obtenus pour la polymérisation radicalaire ont permis de montrer la présence à l'état de trace d'un dithioester ; ce composé a donc été synthétisé à Toulouse par Patrice Marchand dans d'autres conditions à partir de  $P=SCl_3$  et de thiol benzylique.

## II. Synthèse de composés dithiocarbonés

L'acide benzoïque (2 eq ; 0,78 g ;  $6,39 \times 10^{-3}$  mol) et le réactif Davy- $CH_3$  (1,1 eq ; 1g ;  $3,5 \times 10^{-3}$  mol) sont mélangés dans  $100 \text{ cm}^3$  de chlorobenzène à  $130^\circ\text{C}$  durant 15'. Le solvant est par la suite évaporé sous vide à chaud ( $\sim 90^\circ\text{C}$ ). Le résidu est dissout dans  $CH_2Cl_2$ , la solution est filtrée (élimination des résidus phosphorés insolubles). Le dichlorométhane est évaporé, le produit brut obtenu n'a pas été purifié (rendement = 90 %). Son spectre RMN  $^1\text{H}$  est représenté ci-après.

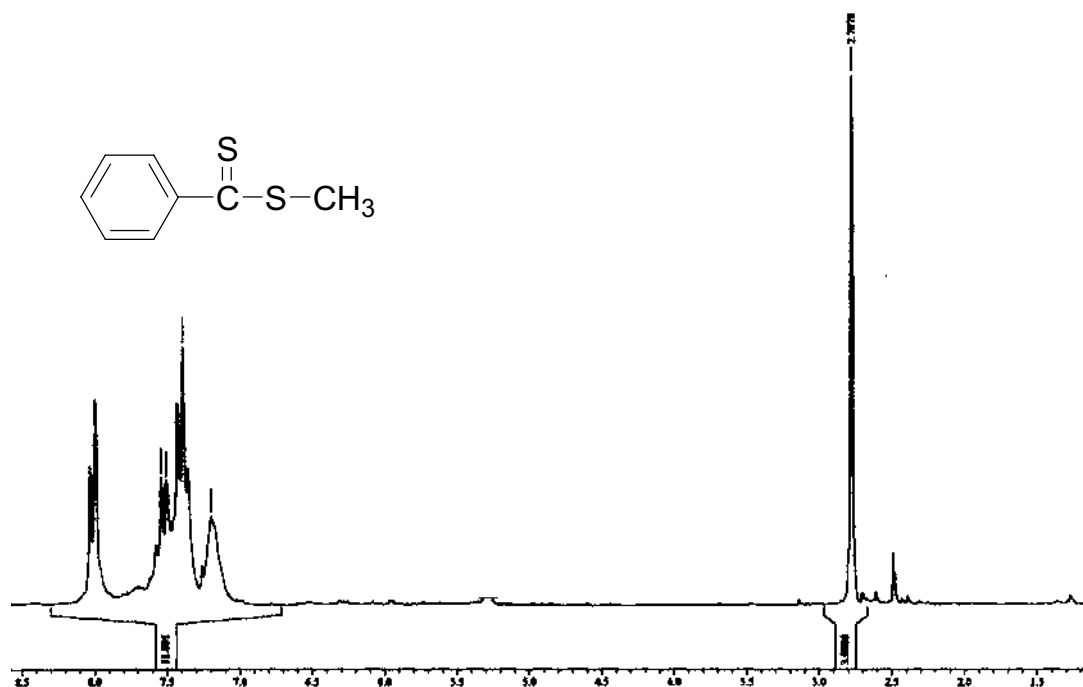


Figure 43 : RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ ) de  $C_6H_5C(S)-S-CH_3$  [ $\delta$  : 2,78 ppm (3H, s, C(S)S- $CH_3$ ) ; 7,2-8,1 ppm (5H, m, Ph)]

### 1. Synthèse du Dithiobenzoate de Benzyle

Le réactif Davy-benzyle (900 mg,  $2 \times 10^{-3}$  mol) et l'acide benzoïque (503mg,  $4 \times 10^{-3}$  mol) sont mélangés dans 15 ml de toluène distillé. Le mélange est alors porté à  $110^\circ\text{C}$  sous agitation durant une heure. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée et le toluène évaporé. Les composés phosphorés inorganiques sont précipités en versant le mélange

réactionnel dans un excès de cyclohexane (au moins 3 vol.), la partie solide est éliminée par filtration.

Après évaporation du solvant à pression réduite, le dithioester est purifié par chromatographie sur colonne de silice dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Rendement = 70 %

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  : 4,62 ppm (2H ; s ;  $\text{CSS-CH}_2\text{Ph}$ ) ; 7,2-8,1 ppm (10H ; m ; **Ph**).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  : 42,88 ppm ( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ) ; 127-145 ppm (**Ar**) ; 224 ppm (**C=S**).

**Spectroscopie de Masse**: 244(13%) ; 228 (25%) ; 121 (22%) ; 105 (100%) ; 91 (37%) ; 77 (38%).

## 2. Synthèse du Dithiobenzoate de 2-cyanopropan-2-yle

Le réactif  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (580 mg,  $1,3 \times 10^{-3}$  mol), l'acide benzoïque (670 mg,  $5,5 \times 10^{-3}$  mol) et l'AIBN (2,5g,  $1,5 \times 10^{-2}$  mol) sont mélangés dans 30 ml de toluène distillé. Le mélange est alors porté à  $110^\circ\text{C}$  sous agitation durant une heure. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée et le toluène évaporé. Les composés phosphorés inorganiques sont précipités en versant le mélange réactionnel dans un excès de cyclohexane (au moins 3 vol.), la partie solide est éliminée par filtration. Après concentration, le dithioester est purifié par deux colonnes chromatographie (une sur gel de silice dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comme éluant et la seconde sur alumine neutre avec un mélange d'hexane/éther (9/1) comme éluant).

Rendement = 9 %

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  : 1,9 ppm (6H ; s ;  $2 \times \text{CH}_3$ ) ; 7,4 ppm (2H ; dd ; meta-ArH) ; 7,6 ppm (1H ; dd ; para-ArH) ; 7,9 ppm (2H ; d ; ortho-ArH).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  : 27 ppm ( $\text{CH}_3$ ) ; 42,3 ppm (**C(CN)**) ; 120,6 ppm (**CN**) ; 127,3 , 129,2 , 133,5 , 145,1 (ArC), 223,75 ppm (**C=S**).

**Spectroscopie de Masse** : 221 (11%) ; 153 (16%) ; 121 (85%) ; 105(68%) ; 77(100%).

## 3. Synthèse du Dithiobenzoate de Propionyle

Un mélange de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (7,3 g,  $1,64 \times 10^{-2}$  mol) d'acide benzoïque (2 g,  $1,64 \times 10^{-2}$  mol), et de toluène (30 mL) est chauffé à  $110^\circ\text{C}$  durant 1 heure. Le mélange est rincé avec de l'eau et le pH est ajusté à 10 avec une solution aqueuse de NaOH, ainsi le produit rouge (vraisemblablement  $\text{PhCSSNa}$ ) migre dans la phase aqueuse. La phase aqueuse est lavée deux

fois avec l'éther éthylique. Le pH est alors ajusté jusqu'à 1 par addition d'une solution aqueuse d'HCl. Après évaporation du solvant, le produit est solubilisé dans l'acétonitrile, séché avec MgSO<sub>4</sub>. Cette solution est traitée avec NaH (60% dans l'huile) pour reformer PhCSSNa. La suspension est filtrée et le méthyl-2-bromopropionate (BrCH(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)) est ajouté. Le mélange est agité durant 20 heures à température ambiante. Le solvant est éliminé à pression réduite et le produit est solubilisé dans l'éther éthylique. La solution organique est lavée à l'eau et le produit est purifié par colonne chromatographie sur gel de silice avec un mélange de 90% de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de 10% d'heptane comme éluant.

Rendement = 7 %

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ : 1.67 ppm (3H, d, CH<sub>3</sub>) ; 3.76 ppm (3h, s, COOCH<sub>3</sub>) ; 4.77 ppm (1H, q, CSSCHCH<sub>3</sub>) ; 7,2-8,1 ppm (5H, m, Ph).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ : 17 ppm (CSSCHCH<sub>3</sub>) ; 49 ppm (COOCH<sub>3</sub>) ; 55 ppm (CSSCHCH<sub>3</sub>) ; 127-145 ppm (Ar) ; 172 ppm (C=O) ; 224 ppm (C=S).

**Spectroscopie de Masse** : 240(8%) ; 207(7%) ; 121 (100%) ; 77(31%).

#### 4. Synthèse du dithioester difonctionnel

Un mélange de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (2,05 g ; 4,63x10<sup>-3</sup> mol), l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique ( 2 g ; 9,25x10<sup>-3</sup> mol), le thiol de benzyle (2,29 g ; 1,85x10<sup>-2</sup> mol) et le toluène (100 mL) sont chauffés à 110°C pour 24 heures. Après filtration et concentration, le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est ajouté au composé brut. Le mélange est filtré puis purifié par deux colonnes chromatographie successives sur gel de silice (l'une avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme éluant, la seconde avec un mélange de 90% hexane et de 10% de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme système d'élution). Le produit cristallise lentement à température ambiante dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Rendement = 9 %

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ : 7,2-8,5 ppm (16H, m, Ar) ; 4,6 ppm (4H, s, 2xCSSCH<sub>2</sub>Ph).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ : 43,1 ppm (SCH<sub>2</sub>Ph) ; 126-143 ppm (Ar) ; 227,2 ppm (C=S).

**Spectroscopie de Masse** : 460(23%) ; 337 (32%) ; 214 (10%) ; 170 (64%) ; 126(20%) ; 91 (100%).



## 5. Synthèse du dithioester trifonctionnel

Une procédure similaire à celle utilisée pour la synthèse du dithioester difonctionnel est effectuée à l'exception de l'utilisation de l'acide benzène tri-carboxylique ( 3,5 g,  $1,67 \times 10^{-2}$  mol) et du dioxane comme solvant.

Rendement = 5 %

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  : 7,1-8,8 ppm (18H, m, **Ar**) ; 4,6 ppm (6H, s, 3x  $\text{CSSCH}_2\text{Ph}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  : 43,3 ppm ( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ) ; 123-145 ppm (**Ar**) ; 225 ppm (**C=S**)

**Spectroscopie de Masse** : 476 (18%) ; 453 (22%) ; 330 (30%) ; 207 (60%) ; 91 (75%) ; 75 (100%)

### **D. Polymérisations**

#### **I. Polymérisation via formation de dithioester in situ**

##### **1. Polymérisation du styrène avec l'acide benzoïque et réactif de Davy**

###### ***1.1. Polymérisation du styrène***

Dans une appareillage schlenk, l'acide benzoïque (67 mg,  $5,5 \times 10^{-4}$  mol) et le réactif de Davy-benzyle ( $2,62 \times 10^{-4}$  mol) sont mélangés à 110°C dans 3 ml de toluène durant une heure. Le mélange est refroidi jusqu'à 60°C avant l'addition de 6 mL ( $5,24 \times 10^{-2}$  mol) de styrène et 17.2 mg ( $1,05 \times 10^{-4}$  mol) d'AIBN. Après les temps définis de polymérisation, le styrène résiduel est évaporé sous vide et le polymère est directement analysé par SEC.

###### ***1.2. Copolymérisation à blocs***

Le protocole précédent est appliqué pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle (6ml) avec une quantité d'AIBN égale à 52,9 mg ; ainsi obtient-on un poly(acrylate de méthyle) ( $M_n=8700 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $I_p=1,2$ ) après 24h.

Le polymère précédent est utilisé (0,784 g ;  $9 \times 10^{-5}$  mole) comme macro-agent de transfert pour la polymérisation du styrène (2ml) à 110°C.

L'échantillon polymère après 40h est analysé par SEC ( $M_n=20900 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $I_p = 1,25$ ).

Conversion = 70%

## **2. Polymérisation du méthacrylate de méthyle à 60°C en solution avec P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, l'acide benzoïque et l'AIBN**

Dans une appareillage schlenk, l'acide benzoïque (67 mg,  $5.5 \times 10^{-4}$  mol), P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (58 mg,  $1.31 \times 10^{-4}$  mol) et l'AIBN (250 mg,  $1.52 \times 10^{-3}$  mol) sont mélangés à 110°C dans 3 ml de toluène durant une heure. Le mélange est refroidi jusqu'à 60°C avant l'addition de 6 mL ( $5.24 \times 10^{-2}$  mol) de méthacrylate de méthyle et 20 mg ( $1.22 \times 10^{-4}$  mol) d'AIBN.

Après les temps définis de polymérisation, le méthacrylate de méthyle résiduel est évaporé sous vide et le polymère est directement analysé par SEC.

## **II. Polymérisation du styrène en présence des dithioesters di ou du trifonctionnel ou des dendrimères porteurs de groupements dithioesters.**

### **1. Polymérisation**

Dans un appareillage schlenk, le monomère et le dithioester (di ou trifonctionnel ou le dendrimère) sont mélangés à 110°C. Dans certain cas, une certaine quantité de toluène est ajoutée afin d'effectuer les réactions en solution.

### **2. Synthèse du polymère triblocs en deux étapes à partir du dithioester difonctionnel.**

Le polyacrylate de tertiobutyle difonctionnel est synthétisé dans un premier temps : Le précurseur difonctionnel (10 mg,  $2.17 \times 10^{-5}$  mol) l'acrylate de tertiobutyle (3ml) l'AIBN (1,5 mg ;  $9.15 \times 10^{-6}$  mol) et le toluène (3ml) sont mélangés durant 7 heures à 60°C après les procédures standards de dégazage. ( $M_n = 10500 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $I_p = 1,12$ )

Le copolymère triblocs est synthétisé à partir du polymère précédemment synthétisé : Ce macro-agent de transfert (215 mg) et le styrène (1ml,  $8.74 \times 10^{-3}$  mol) sont mélangés dans 4 ml de toluène durant 17 heures à 110°C.

La conversion est de 20% ( $M_n = 20200 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $I_p = 1,2$ )

### 3. Clivage des fonctions dithioester

Afin de prouver la synthèse d'objets macromoléculaires plurifonctionnels, nous avons dégradé les fonctions dithioester présentes au cœur d'objets pour analyser les branches ainsi libérées.

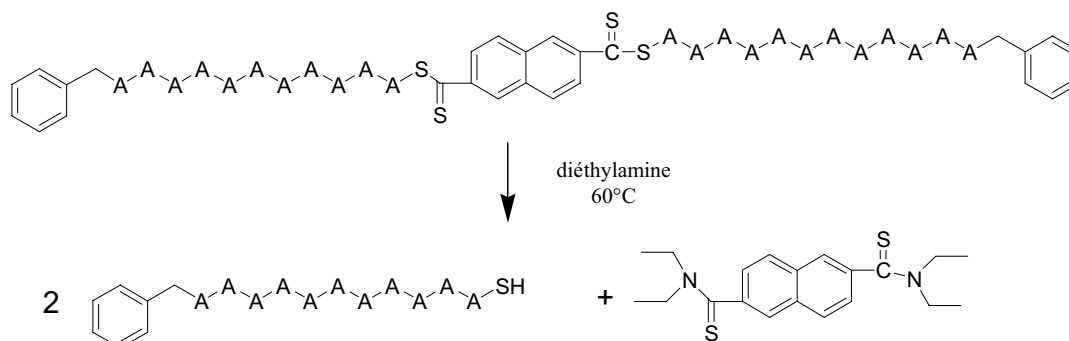


Figure 44 : clivage des fonctions dithioester

Le polymère est dissous dans le THF dans un ballon muni d'un barreau aimanté ; un large excès de diéthylamine est ajouté. Le mélange est mélangé et porté à 60°C durant une nuit. Le solvant est évaporé puis l'échantillon est analysé par chromatographie d'exclusion stérique.

### III. *Mesure des constantes de transfert*

Dans la plupart des cas, nous avons mesuré les constantes de transfert des composés thiophosphorés à 110°C pour la polymérisation du styrène par la technique des droites de Mayo-Lewis. Il s'agit de tracer la variation de  $1/DP_n$  en fonction du rapport  $[At]/[M]$  pour des conversions du monomère inférieures à 5%. En effet  $1/DP_n = 1/DP_{n0} + C_t [At]/[M]$ .

Il faut donc effectuer plusieurs réactions de polymérisation pour chaque agent avec des rapports  $[At]/[M]$  différents et les arrêter à conversion du monomère réduite (i.e. 15' pour la polymérisation du styrène à 110°C).

Une solution mère faite à partir de styrène et d'agent est effectuée et placée dans une burette graduée. Cette solution est répartie dans plusieurs tubes schlenk (5) et une quantité modulable de styrène est ajoutée à ces tubes de telle manière à faire varier le rapport  $[At]/[M]$  pour chaque tube. En général nous avons fait varier le rapport  $[M]/[At]$  de 100 à 500

Les réactions de polymérisation sont effectuées dans les conditions conventionnelles, et le polymère récupéré est analysé par SEC.

Nous pouvons alors tracer la variation de  $1/DP_n$  en fonction du rapport  $[At]/[M]$  à partir des valeurs obtenues. La pente de la droite nous permet d'obtenir la valeur de la constante de transfert.

Un exemple représenté ci-après montre bien l'obtention d'une droite dont la pente représente la valeur de la constante de transfert.

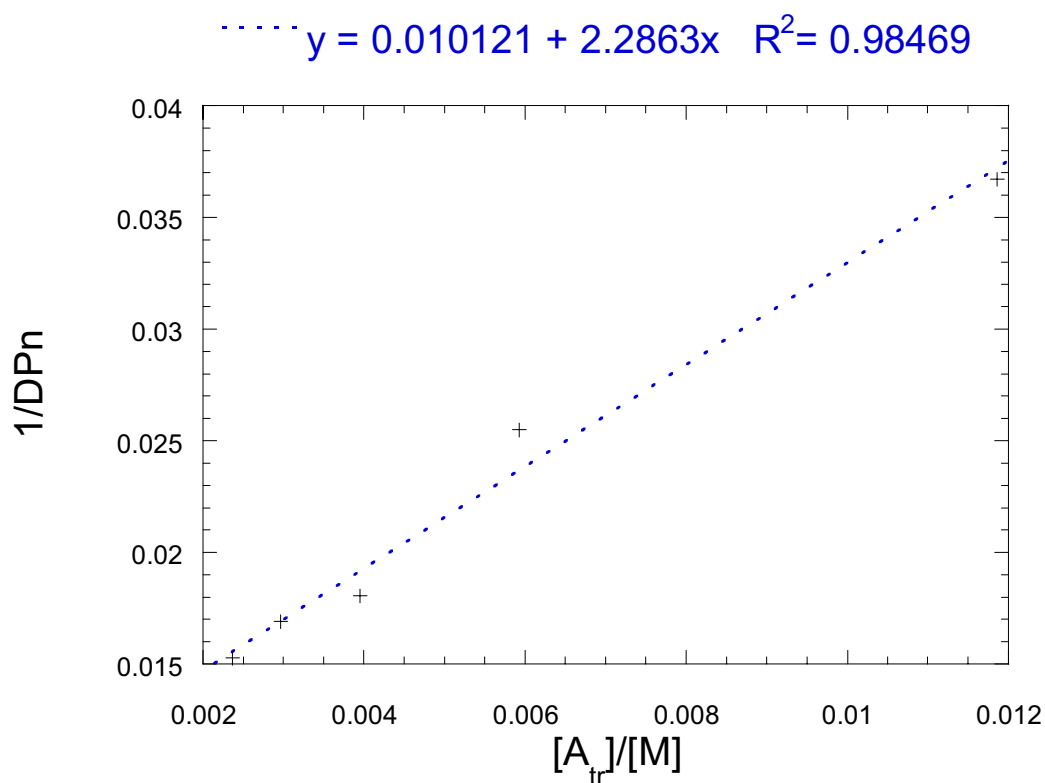


Figure 45 : Variation de  $1/DP_n$  en fonction des différents rapports  $[A_{tr}]/[M]$  dans le cas de N4

Figure 1 : conversion en agent de transfert en fonction de la conversion en monomère pour différentes valeurs de $C_{tr}$ (cas des $C_{tr}$ faibles) .....	40
Figure 2 : $DP_n$ en fonction de la conversion du monomère pour différentes valeurs de $C_{tr}$ (cas de $C_{tr}$ faibles).....	41
Figure 3 : évolution de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion du monomère pour différentes constante de transfert. ....	41
Figure 4 : Evolution de $\ln[M]_0/[M]$ en fonction de la conversion (inhibition, retardement) ...	49
Figure 5 : RMN $^1H$ de $C_6H_5C(S)SCH_2Ph$ [ $\delta$ : 4,62 ppm (2H, s, C(S)S-CH <sub>2</sub> Ph) ; 7,2-8,1 ppm (10H, m, Ph)].....	74
Figure 6 : RMN $^{13}C$ de $C_6H_5C(S)-S-CH_2-Ph$ [ $\delta$ : 42,88 ppm (CH <sub>2</sub> Ph) ; 127-145 ppm (Ar) ; 224 ppm (C=S)].....	74
Figure 7 : Polymérisation du styrène à 110°C en présence de Davy-méthyle et de PhCOOH	76
Figure 8 : $\ln [M]_0/[M]$ en fonction du temps .....	79
Figure 9 : Polymérisation du styrène en présence de Davy-Benzyle et d'acide benzoïque avec 60% D'AIBN/ [PhCOOH] ; (entrée 11-15, Tableau 6) .....	79
Figure 10 : superposition des chromatogrammes d'un bloc polyacrylate de méthyle et du copolymère à blocs poly[(acrylate de méthyle)-b-styrène].....	80
Figure 11 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des polystyrènes issus des réactions en présence de $P_4S_{10}$ et d'acide benzoïque avec ou sans AIBN. ....	82
Figure 12 : spectre de RMN $^1H$ et $^{13}C$ du dithiobenzoate de propionyle.....	87
Figure 13 :RMN $^1H$ de $C_6H_5C(S)-S-C(CH_3)_2CN$ [ $\delta$ : 1,9 ppm (6H, s, 2*CH <sub>3</sub> ) 7,4 ppm (2H, dd, meta-ArH) ; 7,6 ppm (1H, dd, para-ArH) ; 7,9 ppm (2H, d, ortho-ArH)] .....	88
Figure 14 : $\ln [M]_0/[M]$ en fonction du temps pour la réaction de polymérisation du MMA en présence de $P_4S_{10}$ , d'acide benzoïque et d'AIBN (voire Tableau 8).....	91
Figure 15 : Superposition des traces CES (signal réfractométrique) des échantillons PMMA obtenus par la réaction en présence de $P_4S_{10}$ , d'acide benzoïque et d'AIBN (voire Tableau 8).....	91
Figure 16 : RMN $^1H$ d'un PMMA de masse $1800 \text{ g.mol}^{-1}$ synthétisé en présence de $P_4S_{10}$ , acide benzoïque et d'AIBN .....	92
Figure 17 : RMN $^1H$ des dithioesters di- et trifonctionnels.....	95
Figure 18 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience menée en masse à 110°C en présence du précurseur difonctionnel (Tableau 9).....	97

Figure 19 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience de polymérisation radicalaire du styrène en masse effectuée en présence de l'agent de transfert tri-fonctionnel (Tableau 10).....	98
Figure 20 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du polymère en étoile à trois branches (prélèvement 1, Tableau 10) et de ce même polymère traité par la diéthylamine .....	99
Figure 21 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (signal réfractométrique) de l'expérience menée en solution à 110°C ; Tableau 11 .....	100
Figure 22 : Ln [M] <sub>0</sub> /[M] en fonction du temps .....	101
Figure 23 : Différentes masses molaires en fonction de la conversion.....	102
Figure 24 : Ln [M] <sub>0</sub> /[M] en fonction du temps .....	103
Figure 25 : superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience menée en solution à 60°C en présence du dithioesters difonctionnel (Tableau 12) .....	104
Figure 26 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique d'un échantillon polyacrylate de butyle préparé en présence du dithioester difonctionnel et de l'échantillon équivalent traité avec la diéthylamine.....	105
Figure 27 : Superposition des chromatogrammes du poly(acrylate de tertibutyle) et du copolymère triblocs poly[(acrylate de tertibutyle)-b-styrène-b-(acrylate de tertibutyle)] .....	106
Figure 28 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (THF) de l'expérience menée en masse à 110°C en présence de dend-G1-CSSCH <sub>2</sub> Ph(F6) (Tableau 13) .....	110
Figure 29 : Chromatogramme d'exclusion stérique dans le DMF du Prélèvement 1 (Tableau 13).....	111
Figure 30 : Superposition de chromatogramme d'exclusion stérique (THF) du prélèvement 1 (Tableau 13) avant et après clivage.....	112
Figure 31 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (DMF) du dendrimère précurseur et du polystyrène issu de l'expérience menée en présence de dend-G'1-CSSCH <sub>2</sub> Ph(F12) en solution dans le toluène à 110°C styrène/At = 3937 ; At = 1,1*10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup> ; Temps = 22 h ; Conversion = 10 % .....	113
Figure 32 : P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> représenté en trois dimensions .....	121
Figure 33 : réactif de Davy représenté en trois dimensions .....	122
Figure 34 : Mn en fonction de la conversion pour les réactions avec les différents réactifs Davy .....	130

Figure 35 : Polymérisation en masse à 60°C en présence du réactif Davy-benzyle et d'AIBN (50%/Davy). Styène/Davy =100.....	131
Figure 36 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique d'un polystyrène préparé en présence de réactif de Davy-benzyle et de l'extension de ce dernier par l'acrylate de tertiobutyle.....	132
Figure 37 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience reportée Tableau 35 .....	148
Figure 38 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (Tableau 36) .....	149
Figure 39 : évolution des masses molaires avec la conversion pour la polymérisation du styrène avec différents agents de transfert de type N.....	150
Figure 40 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience réalisée avec N4.....	151
Figure 41 : $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps avec N4 .....	151
Figure 42 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de l'expérience réalisée avec N5 et N6.....	152
Figure 43 : RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{-S-CH}_3$ [ $\delta$ : 2,78 ppm (3H, s, C(S)S-CH <sub>3</sub> ) ; 7,2-8,1 ppm (5H, m, Ph)]......	162
Figure 44 : clivage des fonctions dithioester.....	167
Figure 45 : Variation de $1/\text{DP}_n$ en fonction des différents rapports $[\text{A}_{\text{tr}}]/[\text{M}]$ dans le cas de N4 .....	168
schéma 1 : schéma réactionnel d'une polymérisation radicalaire conventionnelle .....	13
schéma 2 :Terminaison réversible garantissant le contrôle de la polymérisation radicalaire ..	14
schéma 3 :Réaction de piégeage d'un radical carboné par un nitroxyde .....	17
schéma 4 : Radicaux persistants centré sur l'oxygène (nitroxydes).....	17
schéma 5 : Mécanisme de la polymérisation par ATRP <sup>18</sup> .....	18
schéma 6 : Transfert au sens conventionnel (a) et dégénératif (b).....	19
schéma 7 : Addition-fragmentation sur les macromonomère MMA <sup>23</sup> .....	20
schéma 8 : coupure homolytique d'un dithiocarbamate <sup>24</sup> .....	21
schéma 9 : mécanisme proposé pour le contrôle de la polymérisation par le DPE <sup>26</sup> .....	21
schéma 10 :Mécanisme d'Addition-fragmentation avec le diphényléthylène <sup>26</sup> .....	22
schéma 11 : génération et capture de radicaux par les xanthates <sup>30</sup> .....	23
schéma 12 : polymérisation radicalaire du MMA en présence de Xanthate par activation photochimique <sup>35</sup> .....	24

schéma 13 : mécanisme général de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne procédant par une addition-fragmentation réversible (procédé RAFT) <sup>38</sup> .....	25
schéma 14 : autoamorçage du styrène <sup>40</sup> .....	26
schéma 15 : Agent de transfert utilisé par activation photochimique .....	27
schéma 16 : Monomères utilisés pour la polymérisation par transfert de chaîne par addition fragmentation réversible.....	28
schéma 17 : Les différents agents thiocarbonylthio .....	29
schéma 18 : dithioester.....	29
schéma 19 : synthèse de dithioester primaire ou secondaire <sup>48</sup> .....	30
schéma 20 : synthèse du dithioester par addition ionique <sup>49</sup> .....	31
schéma 21 : synthèse de dithiocarbonates tertiaires <sup>50,51</sup> .....	31
schéma 22 : synthèse de dithioester à partir de P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> <sup>53,54</sup> .....	31
schéma 23 : Synthèse d'un dithioester à partir d'un tétrathiophosphate et d'un thiol <sup>55</sup> .....	32
schéma 24 : dithiocarbamates .....	33
schéma 25 : forme canonique des dithiocarbamates .....	33
schéma 26 : synthèse de dithiocarbamate <sup>58</sup> .....	34
schéma 27 : synthèse de Xanthate.....	35
schéma 28 : Utilisation de trithiocarbonate dans le procédé RAFT et synthèse de copolymères triblocs de type ABA <sup>61</sup> .....	36
schéma 29 : synthèse de trithiocarbonate.....	36
schéma 30 : dithioformates .....	37
schéma 31 : synthèse des (thiophosphoryle)dithioformates.....	38
schéma 32 : transfert par addition-fragmentation réversible.....	39
schéma 33 : Modèle cinétique de consommation de l'agent de transfert.....	43
schéma 34 : formes canoniques pour les xanthates.....	44
schéma 35.....	47
schéma 36.....	47
schéma 37.....	48
schéma 38 : Mécanisme de terminaison expliquant le retard.....	50
schéma 39 : Composition, Topologie, Fonctionnalité de matériaux polymères .....	52
schéma 40 : structure d'un polymère obtenu par RAFT .....	53
schéma 41 : destruction d'une chaîne dithiocarbonée par une amine .....	53
schéma 42 : modification chimique d'un agent de transfert .....	54
schéma 43 : synthèse de copolymère à blocs .....	54



schéma 44 : synthèse d'un copolymère triblocs à partir d'un dithioester difonctionnel.....	55
schéma 45 : Comparaison de la composition dans un copolymérisation contrôlée ou conventionnelle .....	56
schéma 46 : Topologie envisageable pour un polymère synthétisé via RAFT .....	57
schéma 47 : agents de transfert multifonctionnels pour la synthèse de polymère en étoile (méthode divergente) <sup>80,82</sup> .....	58
schéma 48 : Synthèse d'étoile polymère par la méthode « core first » .....	59
schéma 49 : synthèse d'un étoile polymère à 4 branches par la méthode « arm-first » .....	60
schéma 50 : mécanisme de formation d'une étoile polymère par le procédé RAFT par la méthode « arm first » .....	60
schéma 51 : synthèse d'un substrat silicié porteur de dithioester .....	61
schéma 52 : synthèse d'un substrat silicié porteur de dithioester .....	61
schéma 53 : synthèse de copolymères à blocs doubles hydrophiles via RAFT .....	63
schéma 54 : Ethacrylate de méthyle .....	66
schéma 55 : Conversion d'un acide carboxylique en dithioester <sup>116,117</sup> .....	71
schéma 56 : Proposition de mécanisme pour la thionation des fonctions carbonyles.....	72
schéma 57 : synthèse de Davy-benzyle.....	73
schéma 58 : Oxydes de phosphore putatifs .....	75
schéma 59 : formation d'un dithioester selon le schéma réactionnel décrit par Oae <sup>49</sup> .....	84
schéma 60 : Fragmentation d'un radical tertiaire favorisée par rapport à un radical primaire	84
schéma 61 : Formation d'un dithiolane <sup>121</sup> .....	85
schéma 62 :trois voies de synthèse de dithioester à partir de l'acide dithiobenzoïque .....	86
schéma 63 : Mécanisme de formation du dithiobenzoate de cyanoisopropyle .....	89
schéma 64 : thioacylation du dithiobenzoate de carboxyméthyle.....	93
schéma 65 : Synthèse de dithioesters di- et trifonctionnels .....	94
schéma 66 : traitement d'un polymère préparé en présence d'un dithioester difonctionnel avec la diéthylamine .....	104
schéma 67 : synthèse d'un copolymère triblocs en deux étapes .....	105
schéma 68 : synthèse d'un précurseur heptafonctionnel <sup>127</sup> .....	107
schéma 69 : Synthèse du 4-hydroxydithiobenzoate de benzyle.....	108
schéma 70 : fonctionnalisation des groupements dithioester .....	108
schéma 71 : Dend- G1-CS <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph(F6) Masse molaire = 2253 g.mol <sup>-1</sup> .....	109
schéma 72 : Dend- G'1-CS <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph(F12) Masse molaire = 4509 g.mol <sup>-1</sup> .....	109
schéma 73 : Synthèse d'un monomère porteur d'une fonction dithioester .....	114

schéma 74 : fragmentation $\beta$ de tri-éthyle phosphite après addition radicalaire <sup>132</sup> .....	117
schéma 75 : télomérisation du styrène en présence de phosphonate d'hydrogène dialkylé <sup>134</sup> .....	118
Schéma 76 : Addition-fragmentation radicalaire sur un agent de transfert phosphoré : analogie avec les composés dithiocarbonés.....	120
schéma 77 : Mécanisme Zwitterionique de copolymérisation du réactif de Lawesson <sup>138</sup> .....	122
schéma 78 : Synthèse des réactif de Davy <sup>119,120</sup> .....	123
schéma 79 : Equilibre ionique du $P_4S_{10}$ . .....	123
schéma 80 : Mécanisme putatif de formation du réactif Davy-benzyle.....	123
schéma 81 : Addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne sur le réactif de Davy- benzyle ?.....	126
schéma 82 : Equilibre en milieu solvaté des réactifs de Davy <sup>119</sup> .....	130
schéma 83 : Equilibre dans le cas des réactifs de Davy-benzyle. ....	130
schéma 84 : Coexistence du réactif de Davy avec plusieurs espèces ?.....	133
schéma 85 : Addition réversible d'un radical sur la triphénylthiophosphine.....	134
schéma 86 : Éventail des composés thiophosphorés non cycliques.....	135
schéma 87 : synthèse .....	136
schéma 88 : phényl-trithiophosphore de benzyle .....	136
schéma 89 : Synthèse des dithiophosphoroesters.....	137
schéma 90 : Fragmentation irréversible .....	139
schéma 91 : Réarrangement de Pishchimuka .....	140
schéma 92 :synthèse de dithiophosphoroester (phénoxy) .....	140
schéma 93 : transfert direct .....	140
schéma 94 :Synthèse de tétrathiophosphate de Benzyle selon Nizamov .....	141
schéma 95 : Formation du dithioéthanoate de benzyle à partir de $P_4S_{10}$ .....	141
schéma 96 : synthèse des sels de tétrathiophosphate .....	145
schéma 97 : Composés dithiophosphorés azotés et leur constante de transfert pour la polymérisation du styrène à 110°C .....	146
schéma 98 : synthèse d'un analogue phosphoré des dithiocarbamates.....	146
Tableau 1 : Constantes de transfert des composés dithiocarbonates de benzyle de formule générale (Z-(C=S)SCH <sub>2</sub> Ph) pour la polymérisation du styrène à 110°C.....	44
Tableau 2 : Constantes de transfert apparente des dérivés dithiobenzoate pour la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle.....	46

Tableau 3 : Comparaison de constantes de transfert à 60°C .....	48
Tableau 4 : efficacité relative du contrôle de la polymérisation selon les familles d'agent de transfert et les monomères si l'on regarde globalement chaque famille .....	67
Tableau 5 : Polymérisation en solution à 60°C du styrène en présence d'acide benzoïque et de différents réactifs de Davy (R). Masse molaire visée = 10000 g.mol <sup>-1</sup> , AIBN= 20%/2Davy.....	77
Tableau 6 : Polymérisation du styrène en présence de Davy-Benzyle et d'acide benzoïque en faisant varier la quantité d'AIBN, Masse visée=10000 g.mol <sup>-1</sup> .....	78
Tableau 7 : Polymérisation du styrène à 60°C en présence de P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> et d'acide benzoïque et d'AIBN.....	81
Tableau 8 : Polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle à 60°C en solution dans le toluène en présence de P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> , d'acide benzoïque et d'AIBN.....	90
Tableau 9 : polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de précurseur difonctionnel Styrene/At= 420 ; At = 2,08*10 <sup>-2</sup> mol.l <sup>-1</sup> ; 110°C ; Bulk.....	96
Tableau 10 : Polymérisation radicalaire du styrène en masse effectuée en présence de l'agent de transfert tri-fonctionnel (110°C, amorçage thermique) ; Agent de transfert = 2,08x10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup> , Styrene = 8,74 mol.l <sup>-1</sup> .....	97
Tableau 11 : Polymérisation radicalaire du styrène en solution dans le toluène effectuée en présence de l'agent de transfert trifonctionnel (amorçage thermique à 110°C) ; Styrene = 4,37 mol.l <sup>-1</sup> ; Agent de transfert = 5,2x10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup> .....	100
Tableau 12 : Polymérisation de l'acrylate de butyle en solution à 60°C en présence du précurseur difonctionnel ; Monomère/At =1071 ; At = 4,07*10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup> ; (AIBN)=2,286*10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup> ; (Acrylate de butyle) = 4,359 mol.l <sup>-1</sup> ; réaction en solution (toluène) à 60°C .....	103
Tableau 13 : Polymérisation en masse du styrène en présence de Dend- G1-CS <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph (F6); styrene/At = 2000 ; At = 2,62*10 <sup>-5</sup> mol.l <sup>-1</sup> ; 110°C ; Bulk.....	110
Tableau 14 : Polymérisation en masse du styrène amorcé par l'AIBN en présence de P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> . [St]/[P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> ]=1313, [AIBN]/[P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> ]=1, T= 60 °C.....	124
Tableau 15 : Polymérisation du styrène en masse en présence de P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> à 120°C.....	125
Tableau 16 : Polymérisation du styrène en masse en présence de réactif de Lawesson ; [S]/[R-L]=100 ; [AIBN]/[R-L]=0,15 ; T=60°C .....	125
Tableau 17 : Polymérisation en masse du styrène amorcé par l'AIBN en présence du 2,4-dithioxo-2,4-bis(méthylthio)-1,3,2,4- dithiadiphosphétane (réactif de Davy méthyle) [S]/[R-Davy]=100 , [AIBN]/[R-Davy]=0,1, T=60°C .....	126

Tableau 18 : Polymérisation en masse du styrène en présence du réactif de Davy-méthyle Styrène/ DavyCH <sub>3</sub> = 83 .....	127
Tableau 19 : Polymérisation du styrène en solution dans le DME à 60°C ; Styrène = 2,38 mol.l <sup>-1</sup> ; AIBN/DavyCH <sub>3</sub> =0,035 ; Styrène/DavyCH <sub>3</sub> =50 .....	127
Tableau 20 : Polymérisation en masse à 60°C en présence des trois réactifs Davy (méthyle, phényle et benzyle) en présence d'AIBN (50%/Davy). Styrène/Davy =100.....	129
Tableau 21 : Polymérisation du styrène en masse à 60°C en présence de Φ <sub>3</sub> P=S et d'AIBN (9,38*10 <sup>-3</sup> mol.l <sup>-1</sup> ) .....	134
Tableau 22 : polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de Φ <sub>2</sub> PSSR.....	136
Tableau 23 : Polymérisation du en masse à 110°C Styrène/At=300 ; At=2,9*10 <sup>-2</sup> mol.l <sup>-1</sup> ...	137
Tableau 24 : Polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de différentes quantités d'M1 .....	138
Tableau 25 : : Polymérisation du styrène en masse à 110°C en présence de M2 Monomère/M2 = 19,6.....	138
Tableau 26 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 60°C en présence de l'agent M1 .....	139
Tableau 27 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 60°C en présence de M2.....	139
Tableau 28 : tétrathiophosphates testés et valeur de leur constante de transfert pour la polymérisation du styrène à 110°C (* mesurée sur la seule base de deux points ; **mesure non déterminée) .....	142
Tableau 29 : Polymérisation du styrène en masse à 110°C Styrène/T3=300 ; T3=2,91*10 <sup>-2</sup> mol.l <sup>-1</sup> .....	143
Tableau 30 : Polymérisation du styrène en masse à 110°C Styrène/T4=300 ; T4=2,91*10 <sup>-2</sup> mol.l <sup>-1</sup> .....	143
Tableau 31 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 60°C Monomère/T4=80 ; AIBN/T4=0,5 .....	144
Tableau 32 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 80°C Monomère/T5=80 ; AIBN/T5=0,5 .....	144
Tableau 33 : constante de transfert des sels de tétrathiophosphate .....	145
Tableau 34 : constante de transfert des composé di ou tri-thiophosphorés porteurs de groupements azotés .....	147
Tableau 35 : polymérisation en masse du styrène à 110°C Styrène/N1=300 ; N1=2,91*10 <sup>-2</sup> mol.l <sup>-1</sup> .....	148

Tableau 36 : Polymérisation en masse du styrène à 110°C Styrène/N1=100 ; N1=8,73*10 <sup>-2</sup> mol.l <sup>-1</sup> .....	149
Tableau 37 : Polymérisation en masse du styrène à 110°C Styrène/N=100 ; N=8,73*10 <sup>-2</sup> mol.l <sup>-1</sup> .....	150
Tableau 38 : Polymérisation de l'acétate de vinyle en masse à 80°C Monomère/N=80 ; AIBN/N=0,5 .....	152



1. Otsu, T. ; Yoshida, M. Tazaki, T. Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1982, 3,133
2. Otsu, T. ; Yoshida, M. Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1982, 3,127
3. Bledski, A. ; Braun, D. Makromol. Chem. 1981, 195, 1047
4. Bledski, A. ; Braun, D. ; Titzschau, K. Makromol. Chem. 1983, 184, 745
5. Matyjaszewski, K. Handbook of radical polymerization, Wyley interscience, edited by K. Matyjasweski and T. Davis 2002, 8, 361
6. Kharasch, M.S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. Science, 1945, 102, 128.
7. Wang, J. S. ; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614.
8. Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. Macromolecules, 1982, 15, 909
9. Georges, M.K. ; Veregin,, R.P.N. ; Kazmaier, P.M. ; Hamer, G.K. Polym. MAT. Sci. Eng. ,1993, 68, 6
10. Georges, M.K. ; Veregin,, R.P.N. ; Kazmaier, P.M. ; Hamer, G.K. Macromolecules, 1993, 26, 2987
11. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. Chem. Rev. 2001, 101, 3661.
12. Benoit, D. ; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P. ; Tordo, P.; Gnanou, Y. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5929
13. Druliner, J. D. Macromolecules 1991, 24, 6079.
14. Gnanou, Y. ; Grande, D. ; Guerrero, R. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc, Div. Poly. Chem.) 1999, 40 (2), 99.
15. Kato, M. ; Kamigaito, M. ; Sawamoto, M. ; Higashimura, T. Polym. Prepr. Jpn, 1994, 43, 1792.
16. Kato, M. ; Kamigaito, M. ; Sawamoto, M. ; Higashimura, T. Macromolecules, 1995, 28(5), 1721.
17. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Chem. Rev. 2001, 101, 3689.
18. Matyjaszewsky, K.; Xia, J. Chem. Rev. 2001, 101, 2921.
19. Yutani, Y. ; Tatemoto, M. EP Patent 1992, 489370,A1
20. Tatemoto, M. Kobunshi Rombunshu, 1992, 49, 765
21. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J.-S. Macromolecules 1995, 28, 2093.
22. Gaynor, S.; Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. Macromolecules 1995, 28, 8051.
23. Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C. L.; Berge, C. T.; Fryd, M. Macromolecules 1995, 28, 5381.
24. Otsu, T.; Matsunaga, T.; Kuriyama, A.; Yoshioka, M. Eur. Polym. J. 1989, 25 (7/8), 643-650.
25. Wieland, P. C.; Raether, B.; Nuyken, O. Macromol. Rapid. Commun. 2001, 22, 700.

26. Raether, B.; Nuyken, O.; Wieland, P. C.; Bremser, W. *Macromol. Symp.* 2002, 177, 25.
27. Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym Int* 2000, 49, 993.
28. Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* 1998, 143, 291.
29. Barton, D. H. R.; McCombie, S. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1975, 1574.
30. Zard, S. Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 672-685.
31. Delduc, P.; Tailhan, C.; Zard, S. Z. *J. Chem. Soc., Chem. Com.* 1988, 308.
32. Forbes, J. E.; Tailhan, C.; Zard, S. Z. *Tetrahedron letters*, 1990, 31 (18), 2565-2568.
33. Charmot, D. ; Corpart, P. ; Michelet, D. ; Zard S. Z. ; Biadatti, T. *PCT Int. Appl. WO* 9858974
34. Ajayagosh, A.; Francis, R. *Macromolecules*, 1998, 31, 1436-1438
35. Ajayagosh, A.; Francis, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 6599-6606
36. Francis, R.; Ajayagosh, A. *Macromolecules*, 2000, 33, 4699-4704
37. Le, T. P. ; Moad, G. ; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *PCT Int. Appl. WO* 9801478 A1 980115
38. Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F. ; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E. ; Thang, S. H. *Macromolecules* 1998, 31, 5559.
39. Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E. ; Thang, S. H. *Macromolecules* 1999, 32, 5457.
40. Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 1289
41. Quinn, J. F.; Rizzardo, E.; Davis, T. P. *Chem. Commun.* 2001, 1044.
42. Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Pan, C. Y. *Macromol. Rapid. Commun.* 2001, 22, 315-319
43. Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Pan, C. Y. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 1970-1973
44. Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Hong, C. Y. ; Pan, C. Y. ; Borjihan, G. J. *Polym. Sci. : Part A , Polym. Chem.* 2001, 39, 3934
45. Bai, R.K. ; You, Y. Z. ; Pan, C. Y. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 1980-1985
46. Quinn, J. F. C. ; Barner, L. ; Rizzardo, E. ; Davis, T. P. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* 2002, 40, 19-25
47. Barner-Kowollik, C. ; Vana, P. ; Quinn, J. F. ; Davis, T. P. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* 2002, 40, 1058-1063.
48. Ramadas, S. R.; Srinivasan, P. S.; Ramachandran, J.; Sastry, V. V. S. K. *Synthesis* 1983, 605.



49. Oae, S.; Yagihara, T.; Okabe, T. *Tetrahedron* 1972, 28, 3203.
50. Bouhadir, G.; Legrand, N.; Quiclet-Sire, B.; Zard, S. Z. *Tetrahedron Letters* 1999, 40, 277-280.
51. Thang, S. H.; Chong, B. Y. K.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E. *Tetrahedron Letters* 1999, 40, 2435-2438.
52. Davy, H. J. *Chem. Soc. , Chem. Commun.* 1982, 457.
53. Davy, H.; Metzner, P. *Chemistry and Industry* 1985, 824.
54. Tabak, G.; Pham, T. N.; Levesque, G. *Polymer* 1998, 39, 5561.
55. Sudalai, A.; Kanagasabapathy, S.; Benicewicz, B. C. *Organic Letters* 2000, 2, 3213.
56. Sudalai, A.; Kanagasabapathy, S.; Benicewicz, B. C. *US Patent* 2002, 0019554.
57. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* 1999, 32, 6977.
58. Destarac, M.; Charmot, D.; Zard, S. Z. *Macromol. Rapid. Commun.* 2000, 21, 1035.
59. Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* 2000, 38, 3864.
60. Destarac, M. ; Taton, D. ; Zard, S. Z. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc, Div. Poly. Chem.)* 2002, 43 (2), 116.
61. Mayadunne, R. T. A. ; Rizzardo, E. ; Chiefari, J. ; Krstina, J. ; Moad, G. ; Postma, A. ; Thang, S. H. *Macromolecules.* 2000, 33, 243-245
62. Lee, A. W. M. ; Chan, W. H. ; Wong, H. C. *Synth. Commun.* 1988, 18, 1531-1536
63. Tamami B., Kiasat A. R., *J. Chem. Res. (S)*, 1998, 454
64. Bai, R. U.; You, Y. Z.; Pan, C. Y. *Polymer International* 2000, 49, 898.
65. Laus, M. ; Papa, R. ; Sparnacci, K.; Alberti, A. ; Benaglia, M. ; Maccientelli, D. *Macromolecules*, 2001, 34, 7269-7275
66. Müller, A. H. E. ; Zhuang, R. ; Yan, D. ; Litvinenko, G. *Macromolecules*, 1995, 28, 4326
67. Odian, G. *La polymérisation, principes et applications, polytechnica*, 1994, 267.
68. Moad, G. ; Solomon, D. H. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, 238
69. Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, T. A.; Moad, K.; Postma, A.; Rizzardo, E. Thang, S. H. *Macromol. Symp.* 2002, 182, 65-80.
70. Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A. ; Moad, G.; Thang, S. H. *ACS Symp; Series 768 Matyjaszewski, Ed., American Chemical Society, Washington DC* 2000, 20, 278.
71. Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 2001, 34, 402.

72. Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Morsley, D. R. Davis, T. P. J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem. ; 2001, 39, 1353.
73. Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Nguyen, T. L. U.; Heuts, J. P. A.; Davis, T. P. Macromolecules 2001, 34, 7849.
74. Perrier, S. ; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Vana, P.; Davis, T. P. Macromolecules 2002, 35, 8300
75. Monteiro, M. J.; de Brouwer, H. Macromolecules 2001, 34, 349.
76. Kwak, Y.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Fukuda, T. Macromolecules 2002, 35, 3026.
77. Fischer, H; Radom, L.; Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1340.
78. Gnanou, Y. ; Taton, D. Handbook of radical polymerization, Wiley interscience, edited by K. Matyjaszewski and T. Davis, 2002, 8, 775.
79. de Brouwer, H. ; Schellekens, M. A. J. ; Klumperman, B. ; Monteiro, M. J. German A. L. J. Polym. Sci. , Part A : Polym. Chem.2000, 38, 3596-3603.
80. Chong, B. Y. K.; Le, T. P. T.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E. ; Thang, S. H. Macromolecules 1999, 32, 2071.
81. Kato, S.; Ishida, M. Sulfur Reports 1988, 8, 155.
82. Rizzardo, E; Chiefari, J.; Chong, Y; Ercole, F.; Krstina, J; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, T. A.; Meijs, F.; Moad, K.; Moad, G.; Thang, S. H. Macromol. Symp. 1999, 143, 291.
83. Feng, X. S.; Pan, C. Y. Macromolecules 2002, 35, 4888.
84. Shinoda, H. ; Matyjaszewski, K. Macromol. Rapid. Commun. 2001, 22, 1176-1181
85. Kirci, B. ; Lutz, J. F. ; Matyjaszewsky, K. Macromolecules 2002
86. Afchar-Momtaz, J. ; Polton, A. ; Tardi, M. ; Sigwalt, P. Eur. Polym. J. 1985, 21, 1067-1073
87. Stenzel-Rozenbaum, M. H.; Davis, T. P.; Chen, V.; Fane, A. G. J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem. ; 2001, 39, 2777-2783.
88. Stenzel-Rozenbaum, M. H.; Davis, T. P.; Fane, A. G.; Chen, V.; Angew. Chem. Int. 2001, 40, 18, 3428.
89. Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. Macromolecules 2001, 34, 8872.
90. Baum, M.; Brittain, W. J. Macromolecules 2002, 35, 610.
91. Bronstein, L. M. ; Sidorov, S. N. ; Berton, B. ; Sedlak, M. ; Colfen, H. ; Antonietti, M. Polym. Mat. Sci. Eng. 1999, 80, 124

92. Mitsukami, Y. ; Donovan, M. S. ; Lowe, A. B. ; McCormick, C. L. *Macromolecules* 2001, 34, 2248.
93. Donovan, M. S. ; Sanford, T. A. ; Lowe, A. B. ; Sumerlin, B. S. ; Mitsukami, Y. ; McCormick, C. L. *Macromolecules* 2002, 35, 4570.
94. Sumerlin, B. S. ; Donovan, M. S. ; Mitsukami, Y. ; Lowe, A. B. ; McCormick, C. L. *Macromolecules* 2001, 34, 6561.+
95. Ganachaud, F. ; Monteiro, M. J. ; Gilbert, R. G. ; Dourges, M. A. ; Thang, S. H. ; Rizzardo, E. *Macromolecules* 2000, 33, 6738.
96. Schilli, C. ; Lanzendorfer, M. G. ; Müller, A. E. H. *Macromolecules* 2002, 35, 6819.
97. Taton, D. ; Wilczewska, A. Z. ; Destarac, M. *Macromol. Rapid. Commun.* 2001, 22, 1497.
98. Arotçaréna, M. ; Heise, B. ; Ishaya, S. ; Laschewsky, A. J. *Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 3787.
99. Qiu, J. ; Charleux, B. ; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 2083.
100. Cunningham, M. F. ; *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1039.
101. Lonsalot, M. ; Farcet, C. ; Charleux, B. ; Vairon, J. P. ; Pirri, R. *Macromolecules* 1999, 32, 7354
102. Monteiro, M. J.; Hodgson, M. ; de Brouwer, H. J. *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2000, 38, 3864.
103. Monteiro, M. J.; Sjoberg, M. ; van der Vlist, J. ; Gottgens, C. M. J. *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2000, 38, 4206.
104. Uzulina, I. ; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J. *Macromol.Symp.* 2000, 150, 33.
105. Charmot, D. ; Corpart, P.; Adam, H. ; Zard, S. Z. ; Biadatti, T. ; Bouhadir, G. *Macromol.Symp.* 2000, 150, 23.
106. Monteiro, M. J.; de Barbeyrac, J. *Macromolecules* 2001, 34, 4416.
107. Kanagasabapathy, S.; Sudalai, A.; Benicewicz, B., C. *Macromol.Rapid Commun* 2001, 22, 1076.
108. Prescott, S. W. ; Ballard, J. ; Rizzardo, E. ; Gilbert, R. G. *Macromolecules* 2002, 35, 5417.
109. de Brouwer, H. ; Tsavalas, J. G. ; Schork, F. J. ; Monteiro, M. J. *Macromolecules* 2000, 33, 9239.
110. Tsavalas, J. G. ; Schork, F. J. ; de Brouwer, H. ; Monteiro, M. J. *Macromolecules* 2001, 34, 3938.
111. Butté, A. ; Storti, G. ; Morbidelli, M. *Macromolecules* 2001, 34, 5885.

112. Vosloo, J. J. ; de Wet-Roos, D. ; Tonge, M. P. ; Sanderson, R. D. *Macromolecules* 2002, 35, 4894.
113. Rzyayev, J. ; Penelle, J. *Macromolecules*, 2002, 35, 1489.
114. Pedersen, U.; Yde, B.; Youssif, N. M. ; Lawesson, S.-O. *Sulfur Letters* 1983, 1, 167.
115. Yde, B.; Youssif, N. M. ; Pedersen, U.; Thomsen, I.; Lawesson, S.-O. *Tetrahedron* 1984, 40, 2047.
116. Davy, H. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 457.
117. Yokoyama, M.; Masegawa, Y.; Hatanaka, H.; Kawazoe, Y.; Imamoto, T. *Synthesis* 1984, 827.
118. Paulussen, H.; Vanderzande, D. *Polymer*, 2000, 41, 3121.
119. Davy, H. *Sulfur Letters* 1985, 3, 39.
120. Ohms, G. ; Fleischer, U. ; Kaiser, V. J. *Chem. Soc., Dalton. Trans.* 1995, 1297.
121. Levesque, Tabak, C R *Hebd Seance Acad Sci Ser C*, 1975, 280, 1289
122. Levesque, *Bull Soc Chim Fr*, 1976, 7-8, 1145
123. Levesque, *Bull Soc Chim Fr*, 1976, 7-8, 1156
124. Favier, A. Charreyre, M. T. Chaumont, P. Pichot, C. *Macromolecules*, 2002, sous presse
125. Charreyre, M. T. D'Agosto, F. Favier, A. Pichot, C, Mandrand, B. *WO Patent*, 2001, 01/92361 A1
126. Leon, N. H., Asquith, R. S. *Tetrahedron*, 1970, 26, 1719
127. Stenzel, M. H. ; Davis, T. J. *Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* 2002, 40, 4498.
128. Majoral, J.P. *Les Dendrimères. Club crin « hétérochimie »*, 1998
129. Majoral, J.P. ; Caminade, A. M. ; *Chem. Rev.* 1999, 99(3), 845.
130. Caminade, A. M. ; Majoral, J.P. ; Maraval, V. ; Sebastian, R. M. ; *Phosphorous.Sulfur and Silicone*, 2002, 177(6-7), 1493.
131. Gressier, J. C. *Eur. Poly. J.*, 1989, 25, 133
132. Greszta, D. ; Mardare, D. ; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc, Div. Poly. Chem.)* 1994, 35 (1), 466.
133. Starks, C. M. ; *Free radical telomerization*, Acad. Press. New York, 1974, 198
134. Boutevin, B. ; Hervaud, Y. ; Boulahna, A. ; El Asri, M. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1949
135. Duc, M. ; Boutevin, B. ; Améduri, B. J. *Fluor. Chem.* 2001, 112, 3.
136. Kobayashi, S. ; Chow, T. Y. ; Saegusa, T. *Polym. Bull.* 1983, 10, 491.
137. Kobayashi, S. ; Chow, T. Y. ; Kawabata, H.; Saegusa, T. *Polym. Bull.* 1986, 16, 269.

138. Kobayashi, S. ; Suzuki, M. ; Saegusa, T. *Macromolecules*. 1986, 19, 462.
139. Lawesson, Yde, Youssif, *Tetrahedron* 1984, 40, 11, 2052.
140. Mastryukova, Roslavitseva, Kagan, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci (engl transl)*, 1978, 27, 1917
141. Marchand, P. ; Caminade, A. M. ; Majoral, J. P. ; *Rapport d'activité 1, Rhodia ;* 2001, 10
142. Fossey, J. ; Lefort, D. ; Sorba, J. *Les radicaux libres en chimie organique*, Masson édition 1993, 110.
143. Nizamov, Sergeenko, Matseevskii, *Phosphorus Sulphur and Silicon*, 1998, 132, 85-100.
144. Bechkok, A. ; Belbachir, M. ; Guyot, B. ; Boutevin, B. *Eur. Polym. J.* 1998, 35, 413
145. Burg, A. B. ; Slota, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1107.

## **Résumé :**

Ce travail décrit l'utilisation de dérivés thiophosphorés comme nouveaux additifs pour le contrôle de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques. Le premier chapitre aborde l'état de l'art du domaine de la « polymérisation radicalaire contrôlée » ; l'accent est mis particulièrement sur les procédés désignés « RAFT » et « MADIX ». Le deuxième chapitre est consacré à l'amélioration du procédé RAFT à travers l'utilisation de réactifs tétrathiophosphorés cycliques ( $P_4S_{10}$  et « réactifs de Davy ») en présence d'un acide carboxylique. Cette approche permet, en effet, de générer des dithioesters *in situ* dans le milieu de polymérisation. La synthèse d'agents de transfert réversible multifonctionnels, précurseurs de polymères de structure en étoile, est également proposée dans cette partie. Le dernier chapitre concerne l'utilisation directe de toute une série d'agents -cycliques et acycliques- renfermant le groupement P=S pour contrôler les polymérisations radicalaires. Certains de ces composés, en particulier ceux contenant des substituants azotés exercent sans conteste un effet sur les polymérisations radicalaires du styrène et de l'acétate de vinyle.

## **Summary :**

This study describes the use of thiophosphorous-based reagents as new additives for controlling the free radical polymerization of vinylic monomers. The first chapter is devoted to the “state of the art” in the domain of “controlled/living radical polymerizations” with special emphasis on the processes called “RAFT” and “MADIX”. The second chapter shows how the RAFT process could be improved. This has been achieved through the use of cyclic tetrathiophosphates such as  $P_4S_{10}$  and “Davy reagents” in conjunction with a carboxylic acid in order to generate dithioesters *in situ* in the polymerization batch. The synthesis of multifunctional chain transfer agents used as precursors for star-shaped polymers is also presented in this chapter. The last chapter deals with the use of a wide range of compounds incorporating a P=S double bond as controlling agents of the free radical polymerizations. It is shown that some of these compounds, especially those carrying nitrogen substituents, have a dramatic effect on the free radical polymerizations of styrene and vinyl acetate.

## **Mots clefs :**

Polymérisation radicalaire contrôlée ; RAFT ; MADIX ; Agent de transfert ; Constante de transfert ; dérivé thiophosphoré ; tétrathiophosphate ; Dithioester ; Ingénierie macromoléculaire ; Copolymère à blocs ; Styrène ; (méth)acrylate de méthyle ; Acétate de vinyle